BERICHT DER LABORVERSUCHE ZUR BEHANDLUNG DES PFT-BELASTETEN GRUNDWASSERS IN HERBERTINGEN UNTER VERWENDUNG EINES INNOVATIVEN SANIERUNGSVERFAHRENS

HERBERTINGEN

18. September 2015
078621115:A - Freigegeben
B02022.000721.0100

ARCADIS

Inhalt

1 Einleitung ... 3

2 Grundlagen zu PFTs und dem Ionenaustausch ... 5
2.1 PFT ... 5
2.2 Gegenüberstellung von Aktivkohle und Ionenaustauscherharz ... 6
2.2.1 Einleitung ... 6
2.2.2 Ionenaustauscherharze ... 6
2.2.3 Wahl des Austauscherharzes ... 8
2.3 Beurteilungskriterien ... 8

3 Hypothesen der Laboruntersuchungen ... 10

4 Säulenversuch ... 11
4.1 Details zur Versuchsdurchführung ... 11
4.2 Chemische Charakterisierung der Grundwasserprobe ... 12
4.2.1 Geochemische Charakterisierung ... 12
4.2.2 Analyse und Interpretation der PFT-Ausgangssituation ... 12
4.3 Durchführung der Säulenversuche ... 14
4.3.1 Versuchsaufbau ... 14
4.3.2 Entwicklung des pH-Wertes im Säulenablauf ... 15
4.3.3 Reinigungsleistung des Austauscherharzes gegenüber PFT ... 15
4.3.4 Berechnung der Adsorptionskapazität des Austauscherharzes ... 17
4.4 Regeneration ... 18
4.5 Rückschau auf die Untersuchungshypothesen und Diskussion der Ergebnisse ... 20

5 Behandlung der Regenerationslösung mit ScisoR® ... 22
5.1 Einleitung ... 22
5.2 Versuchshypothese ... 23
5.3 Versuche mit ScisoR® und alkalischer Persulfatoxidation ... 23
5.3.1 Versuchsdurchführung ... 23
5.3.2 Ergebnisse ... 24

6 Zusammenfassung, Schlussfolgerungen und Handlungsempfehlungen ... 27
6.1 Zusammenfassung und Schlussfolgerungen ... 27
6.2 Handlungsempfehlungen ... 28

7 Literaturverzeichnis ... 30

Anlage 1 Erlass des LUBW vom 17.06.2015 ... 32

Anlage 2 Bericht Miontec ... 33

Anlage 3 Analysezertifikate ... 34

Anlage 4 AOF Analysezertifikat 35

1 Einleitung

Bei einem Brandfall [redacted] in Herbertingen wurden große Mengen an PFT-haltigen Löschschäumen eingesetzt. Als Folge des Löschschaumeinsatzes wurde das Grundwasser massiv mit PFT verunreinigt. Fünf Jahre nach dem Brandereignis musste im Jahr 2012 ein Trinkwasserbrunnen im Landkreis Biberach stillgelegt werden.

Bisher liegen noch wenige Erfahrungen im Umgang mit PFT-Grundwasserverunreinigungen und deren Sanierung vor. Das traditionell angewendete Verfahren für PFTs ist Pump-and-Treat (P & T) kombiniert mit der Adsorption der PFT an Aktivkohle. Allerdings ist diese Methode wegen der unspezifischen Adsorption der PFT an Aktivkohle und des schnellen Durchbruchs (geringer Adsorptionskapazität) teuer. Der Landkreis Sigmaringen hat drei Firmen eingeladen neue effiziente Sanierungsoptionen zu erproben, so dass diese gegebenenfalls für die praktische Anwendung empfohlen werden können.

Wegen ihrer Erfahrung mit der *in-situ* Behandlung von PFT mit Hilfe des ScisoR®-Verfahrens wurde auch ARCADIS gefragt, einen innovativen Ansatz zu präsentieren. Das ScisoR®-Verfahren beruht auf dem chemischen Abbau der PFT mit Hilfe verschiedener oxidativer und reduktiver Radikalreaktionen. Dieses Verfahren wurde erfolgreich in verschiedenen Labortests angewendet.

Zu Beginn des Projekts war es bereits offensichtlich, dass am Standort Herbertingen der Einsatz eines *in-situ* Verfahrens auf der Grundlage einer chemischen Behandlung der PFT sowohl unwirtschaftlich als auch ungewünscht wäre. Der Grundwasserfluss an diesem Standort ist so groß, dass Unmengen von Reagenzien in den Aquifer injiziert werden müssten, um die PFT-Bestandteile auf ein akzeptables Niveau zu reduzieren. Logischerweise wäre es sinnvoll, die PFT zunächst in einem kleineren Wasservolumen aufzukonzentrieren.

Vor diesem Hintergrund und nach intensiver Kommunikation mit Frau Dr. J. Barbier und Herr Dr. S. Neumann von der Lanxess[1]-Geschäftsabteilung Liquid Purification Technologies hat ARCADIS ein Sanierungskonzept auf Basis einer regulären Pump-and-Treat-Maßnahme vorgeschlagen, wobei zur PFT-Entfernung an Stelle von Aktivkohle ein Ionenaustauscherharz verwendet wird.

[1] Lanxess ist mit 16,300 Arbeitnehmern in 29 Ländern ein führendes Unternehmen im Bereich der. Hauptgeschäftszweige sind die Entwicklung, Produktion und Vermarktung von (elastischen) Kunststoffen, Zwischenprodukten und Spezialchemikalien. Der Geschäftszweig Liquid Purification Technologies (LPT) ist einer der weltweit führenden Anbieter von Produkten zur Behandlung von Wasser und anderen flüssigen Medien mit einer führenden Position in der Entwicklung und Produktion von Ionenaustauschern.

Die wichtigsten Vorteile dieses Verfahrens sind:

- Die Selektivität von Austauscherharzen gegenüber PFT ist signifikant höher im Vergleich mit Aktivkohle,
- Die Selektivität bleibt hoch auch bei sehr geringen PFT-Konzentrationen (an diesem Standort sind die Konzentrationen sehr gering: 4,8 µg/L für PFOS+PFOA, und ~9 µg/L für die Summe der PFT),
- Die Tatsache, dass ein Ionenaustauscherharz regeneriert werden kann erhöht die Lebensdauer des Harzes,
- Die hohe Adsorptionskapazität gegenüber PFTs (insbesondere im Vergleich zu Aktivkohle).

Lanxess schlug die Verwendung des schwach basischen Harzes Lewatit MP62 WS vor. Dieses Harz hat sehr gute Adsorptionseigenschaften gegenüber PFTs, auch unter pH-neutralen Bedingungen. Das Harz hat sogar gezeigt, sehr selektiv für die Entfernung von PFOS und PFOA in Cr(VI)-haltigen Prozessströmen bei pH-Werten zwischen 8 und 9 zu sein. Es muss aber auch festgestellt werden, dass die Selektivität für kurzkettige PFT kleiner ist. Das Harz kann gut regeneriert werden. Für die Regeneration wird eine starke Natronlauge verwendet. Während der Regenerierung werden die kurzkettigen PFT-Bestandteile aus dem Harz gespült und mit PFTs hochkonzentrierte alkalische Spüllösungen entstehen. Diese Spüllösungen müssen dann behandelt werden, um die darin enthaltenen PFT-Verbindungen zu zerstören. Die Spüllösungen werden mit Hilfe des durch ARCADIS in 2012 entwickelten ScisoR®-Verfahrens behandelt.

Es muss nochmals angegeben werden, dass dieser Ansatz sehr innovativ ist. Die Erfahrungen mit diesem Typ Ionenaustauscherharz bei Grundwasser-Behandlungen sind sehr begrenzt. Grundwasser hat andere geochemische Eigenschaften als reguläre definierte Prozessströme, mit denen dieses Harz bisher getestet wurde. Daneben wurde das ScisoR®-Verfahren noch nicht mit Spülrückständen getestet.

Der vorliegende Bericht ist wie folgt aufgebaut:
Eine ausführlichere Beschreibung der Eigenschaften von PFTs und die Verwendung von Ionenaustauscherharzen erfolgt in Kapitel 2. In Kapitel 3 werden die Hypothesen der Untersuchungen besprochen. In Kapitel 4 werden der Aufbau, die Durchführung und die Ergebnisse der Säulenversuche mit dem Austauscherharz präsentiert. Der zweite Teil der Laboruntersuchungen bezog sich auf die Behandlung der Spülrückstände mit u.a. dem ScisoR®-Verfahren. Diese Versuche und deren Ergebnisse werden in Kapitel 5 erläutert.

2 Grundlagen zu PFTs und dem Ionenaustausch

2.1 PFT

Per- und polyfluorierte oberflächenaktive Verbindungen (Tenside, abgekürzt PFT) sind Verbindungen bestehend aus einer hydrophoben Alkylkette mit einer Länge von 4-16 Kohlenstoffatomen, welche vollständig oder teilweise fluoriert sind, und einer "Kopfgruppe", die z. B. aus einem Sulfonat- oder Carboxylat-Ion bestehen kann. Von einer perfluorierten Verbindung spricht man bei einer vollständig fluorierten Alkylkette, polyfluoriert bedeutet teilweise fluoriert.

PFTs gliedern sich in verschiedene Stoffgruppen bestimmter gemeinschaftlicher Stoffeigenschaften, wie z.B. der Kopfgruppe und/oder dem Grad der Fluorierung. Zwei dieser PFT-Gruppen sind die perfluorierten Carbonsäuren (englisch: perfluoroalkyl carboxylic acids, PFCAs), bestehend aus einer vollständig fluorierten Alkylkette und einer Carboxy-Kopfgruppe (-COOH), sowie die perfluorierten Sulfonsäuren (perfluoroalkyl sulfonic acids, PFSAs), die ebenfalls aus einer vollständig fluorierten Alkylkette bestehen, deren Kopfgruppe jedoch aus einem Sulfonat-Ion besteht ($-SO_3H$).

Die Löslichkeit der verschiedenen PFTs kann sehr unterschiedliche sein, was nicht zuletzt auch von der chemischen Zusammensetzung des PFT-haltigen Wassers abhängt. Zwei der am besten untersuchten Verbindungen sind die perfluorierte Oktansäure (PFOA), die zur Gruppe der PFCAs gehört, und die perfluorierte Oktansulfonsäure (PFOS) aus der Gruppe der PFSAs. Die chemischen Strukturen dieser beiden Verbindungen sind in Abbildung 1 und Abbildung 2 dargestellt.

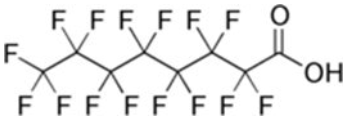

Abbildung 1 PFOA

Abbildung 2 PFOS

Sowohl PFOS als PFOA sind gut in Wasser löslich und starke Säuren, was bedeutet, dass diese in ein positiv geladenes H^+-Ionen und ein negativ geladenes Anion dissoziieren.

Einige PFTs haben bioakkumulierende und toxische Eigenschaften. Dies sind besorgniserregende Eigenschaften wodurch diese Verbindungen in den letzten Jahren mehr und mehr ins Scheinwerferlicht gerückt sind. Wegen ihrer persistenten Eigenschaften gibt aktuell sehr wenig Sanierungsverfahren für PFTs. Sie sind biologisch nicht abbaubar und die meisten konventionellen Sanierungsverfahren sind unwirksam.

2.2 GEGENÜBERSTELLUNG VON AKTIVKOHLE UND IONENAUSTAUSCHERHARZ

2.2.1 EINLEITUNG

Die Verwendung von Aktivkohle (AK) als ein Adsorbens zur PFT-Entfernung ist weitläufig bekannt. Ein Vorteil ist, dass AK für eine Vielzahl verschiedener Wassertypen (Grundwasser, Prozesswasser) verwendet werden kann. AK hat einige funktionelle Gruppen, ist im Allgemeinen aber unpolar und ist darum für hydrophobe Schadstoffe geeignet.

AK hat den Nachteil, dass sie im Regelfall nur unter enormem Aufwand regeneriert werden kann. PFT-beladene Aktivkohle kann nicht regeneriert werden. Diese muss zusammen mit den PFT bei sehr hohen Temperaturen verbrannt werden.

Eine andere für die PFT-Entfernung geeignete Art von Adsorbens sind Ionenaustauscherharze. Eine Vielzahl verschiedene Arten von Harzen sind verfügbar und werden von unterschiedlichen Herstellern produziert. Nichtionische Harze (Adsorberharze) sind Harze ohne funktionelle Gruppen. Diese haben das Potenzial, organische Materialien mit geringer Löslichkeit aus der Wasserphase zu entfernen. Der Adsorptionsmechanismus ist ähnlich dem von Aktivkohle.

Interessanter sind die AAT-Harze (Anionenaustauscherharze). Diese Harze sind gekennzeichnet durch funktionelle Gruppen, die speziell mit anionischen Tenside wie PFT Verbindungen bilden können.

2.2.2 IONENAUSTAUSCHERHARZE

Das Prinzip des Ionenaustausches ist folgendes: Die Ionen auf dem Harz (die funktionelle Gruppe) und die Ionen einer ionenhaltigen Lösung werden untereinander ausgetauscht. Beide Ionen können entweder positiv (Kationen) oder negativ (Anionen) geladen sein.

Da von den meisten PFTs das H^+-Ion der Kopfgruppe bei pH-Werten, wie sie im Grundwasser vorkommen, dissoziiert vorliegt, liegen die PFTs in Lösung als Anion vor, welches negativ geladene Ionen auf dem Harz ersetzen kann. Neben den elektrostatischen Anziehungskräften spielen auch Van-der-Waals-Kräfte eine Rolle, wodurch die Anziehungskraft des Harzes für PFTs noch größer wird.

Es gibt zwei Sorten AAT-Harze mit unterschiedlich starker Basizität. Stark basische AAT-Harze behalten ihre positive Ladung in einem weiten pH-Bereich. Da schwach basische Harze bei höheren pH-Werten deprotonieren, können diese ihre Ladung bei höheren pH-Werten nicht beibehalten. Jedoch bieten diese exzellente mechanische und chemische Stabilität. In Kombination mit einer hohen Austauschrate sind schwach basische AAT-Harze hervorragend geeignet für organische Salze.

In Abbildung 3 ist die Funktionsweise der PFOS-Adsorption auf einem Austauscherharz schematisch wiedergegeben.

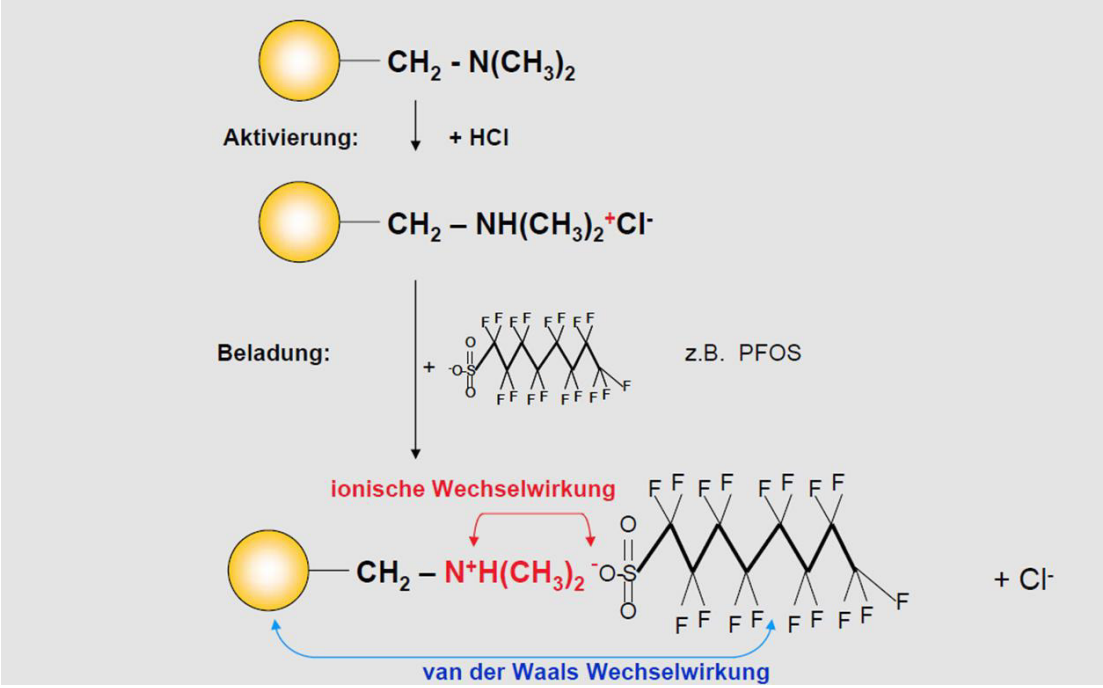

Abbildung 3 Funktionsweise des schwach basischen Harzes Lewatit MP62 WS (Lanxess, 2008).

Der Durchbruch eines bestimmten zu adsorbierenden Stoffes erfolgt, wenn der entsprechende Schwellenwert für diesen Stoff überschritten wird. Der Grund dafür ist die Überschreitung der Austausch- bzw. Betriebskapazität des Harzes. Verschmutzung des Harzes kann ein weiterer Grund sein.

Vor dem Durchbruch kann das Harz regeneriert werden, abhängig von der Art des Harzes und der Art der Kontamination. Durch Regeneration werden adsorbierte Schadstoffe und/oder bakterielle oder anorganische Verschmutzungen entfernt. Im Fall der Anionenaustauscherharze, beinhaltet die Regeneration typischerweise die Behandlung des Harzes mit einer stark basischen Lösung, z.B. einer wässrigen Natriumhydroxid-Lösung. Alternativen für die Regeneration können Lösungsmittel, wie Alkohole oder Ketone sein. Während der Regeneration wird die Regenerationslösung durch das Harz geleitet und adsorbierte Anionen werden ausgespült, wodurch die Austauschkapazität der Harze wiederhergestellt wird (Du, 2014).

Die Spüllösung enthält hohe Konzentrationen der zuvor adsorbierten Stoffe, die oftmals eine weitere Behandlung der Spüllösung erfordern.

Nach erfolgter Regenerierung muss das Harz erneut konditioniert werden. In den meisten Fällen wird die Säule mit einer starken Säurelösung gespült, um das Harz erneut mit dem ausgewählten Austauscheranion zu Beladen.

2.2.3 WAHL DES AUSTAUSCHERHARZES

LANXESS schlug die Verwendung des schwach basischen Harzes Lewatit MP62 WS vor. Dabei handelt es sich um ein makroporöses Anionenaustauscherharz mit tertiären Amingruppen (monofunktional). Das Harz hat demzufolge eine niedrige Basizität.

Frühere Untersuchungen von LANXESS mit Prozesswässern belastet mit PFT und sechswertigem Chrom zeigten sehr gute Sorptionseigenschaften für die PFT, sogar bei pH-Werten von 8 bis 9.

Diese Untersuchungen zeigten:

- Die Reinigungsrate für PFT war gut, auch bei pH 9 (in den meisten Fällen zeigt sich eine abnehmende Austauschkapazität bei zunehmendem pH),
- Das Harz war sehr selektiv gegenüber PFOS,
- Die Adsorption kurzkettiger PFTs war weniger effektiv als die Adsorption langkettiger PFTs,
- PFSAs, z.B. PFOS und PFBS (Perfluorbutansulfonsäure), zeigten eine höhere Reinigungseffizienz als PFCAs, z.B. PFOA und PFBA (Perfluorbutansäure),
- Die Betriebskapazität des Harzes umfasste bis zu 2 g PFT je Liter Harz.

LANXESS hat dieses Harz hiernach an verschiedenen Standorten, an denen PFT-haltiges (und Cr(VI)-haltiges) Prozesswasser anfiel, erfolgreich eingesetzt.

Den Aussagen von LANXESS zu Folge lässt sich dieses Harz gut mit einer Natriumhydroxidlösung regenerieren mit der Einschränkung, dass ausschließlich die kurzkettigen PFTs ausgespült werden, während die langkettigen PFTs selektiv adsorbiert auf dem Harz zurückbleiben. Nach Regeneration ist es wieder zur PFT-Adsorption nutzbar. Nach einigen Regenerations- und Konditionierungszyklen wird das Harz erschöpft sein und muss durch neues Harz ersetzt werden. Das erschöpfte Harz müsste dann in einer thermischen Behandlungsanlage verbrannt werden.

2.3 BEURTEILUNGSKRITERIEN

Der Wirkungsgrad des Anionenaustauscherharzes wird durch regelmäßige Messungen (nach unterschiedlicher Anzahl Bettvolumen) der PFT-Konzentrationen im Zu- und Ablauf der Harzsäule bestimmt. Hiermit wird bestimmt welche Menge PFT am Harz adsorbiert.

Eine Beurteilung der Ablaufproben erfolgt gemäß dem Erlass des Ministeriums für Umwelt, Klima und Energiewirtschaft Baden-Württemberg (UM) vom 17.06.2015 "Vorläufige GFS-Werte PFC für das Grundwasser und Sickerwasser aus schädlichen Bodenveränderungen und Altlasten“. In Tabelle 1 sowie in Anlage 1 sind die GFS-Werte wiedergegeben. Solange diese Werte nicht überschritten werden, ist das Harz per Definition nicht durchgebrochen.
Neben dem Vergleich der individuellen PFT-Verbindungen mit den jeweiligen GFS-Werten erfolgt auch eine Beurteilung der Quotientensumme der PFT entsprechend der Additionsregel. Die Anwendung der Additionsregel wird in Anlage 1 genauer beschrieben. Zusammenfassend bedeutet die Additionsregel, dass Quotienten aus gemessener Konzentration und zugehörigem, stoffspezifischem GFS-Wert gebildet werden. Es liegt keine Gefährdung für das Schutzgut Grundwasser vor (entsprechend dem für das

Trinkwasser geregelten gesundheitlichen Schutz aller Bevölkerungsgruppen für die lebenslange Exposition), wenn als Summe aller Quotienten der Bewertungsindex "kleiner oder gleich 1" ist.

Nr.	PFC (PFAS)	Vorläufiger GFS-Wert in µg/l	Begründung
	PFOS Perfluoroktansulfonsäure	0,23	Übernahme des aktuell vorliegenden GFS-Wert-Vorschlags der LAWA (2013); berücksichtigt auch ökotoxikologische Kriterien; **nicht** in die Quotientensumme einzurechnen
1	PFOS Perfluoroktansulfonsäure	0,3	Übernahme des LW der TW-Kommission am UBA (Lud et al., 2010; Wilhelm et al., 2010; UBA, 2011)
2	PFOA Perfluoroktansäure	0,3	
3	H_4PFOS 6:2 Fluortelomersulfonsäure	0,3	PFOS-Ersatzstoff; Übernahme des GOW aus UBA-Liste (UBA, 2015)
4	PFNoA Perfluornonansäure	0,3	Anlehnung an LW für PFOS und PFOA
5	PFDeA Perfluordekansäure	0,3	
6	PFHpS Perfluorheptansulfonsäure	0,3	Übernahme des GOW des UBA (Lud et al., 2010; Wilhelm et al., 2010; UBA, 2011; UBA, 2015)
7	PFHpA Perfluorheptansäure	0,3	
8	PFHxS Perfluorhexansulfonsäure	0,3	
9	PFHxA Perfluorhexansäure	1,0	
10	PFPeS Perfluorpentansulfonsäure	1,0	
11	PFPeA Perfluorpentansäure	3,0	
12	PFBS Perfluorbutansulfonsäure	3,0	
13	PFBA Perfluorbutansäure	7,0	Übernahme des LW der TW-Kommission am UBA (Lud et al., 2010; Wilhelm et al., 2010; UBA, 2011)
	weitere per- und polyfluorierte Substanzen	jeweils 1,0	aus dem GOW-Konzept der TW-Kommission am UBA abgeleiteter Screeningwert; **nicht** in die Quotientensumme einzurechnen

Die Additionsregel ist für die PFC (PFAS)-Substanzen Nr. 1 bis 13 anzuwenden, siehe 3. Additionsregel

Tabelle 1 Vorläufige Geringfügigkeitsschwellenwerten (GFS-Werte) gemäß UM-Erlass „Vorläufige GFS-Werte PFC für das Grundwasser und Sickerwasser aus schädlichen Bodenveränderungen und Altlasten“

3 Hypothesen der Laboruntersuchungen

Den Laboruntersuchungen lagen folgende Hypothesen zu Grunde:

1. Das schwach basische Anionenaustauscherharz ist wegen seiner Spezifität geeignet, die im Grundwasser vorhanden PFOS und PFOA unter nahezu pH-neutralen Bedingungen und unter den gegebenen geochemischen Bedingungen zu adsorbieren. Die GFS-Werte[2] für PFOS und PFOA werden im Säulenablauf nicht überschritten.
2. Eine Überschreitung des Bewertungsindex[2] von 1 bei Anwendung der Additionsregel für alle festgestellten PFTs wird auch nicht auftreten, aufgrund der hohen Kapazität des verwendeten Harzes (2 g PFT je Liter Harz), gegenüber der Masse der in den 900 L Grundwasser vorhanden PFT.
3. Nach der Ladephase wird das Harz regeneriert. Die kurzkettigen PFTs werden effizient aus dem Harzmaterial in die Regenerationslösung ausgespült.
4. Die PFTs in der Spüllösung sind unter den Bedingungen in der Spüllösung mit dem ScisoR®-Verfahren abbaubar.

[2]Erlass des Ministeriums für Umwelt, Klima und Energiewirtschaft Baden-Württemberg vom 17.06.2015 "Vorläufige GFS-Werte PFC für das Grundwasser und Sickerwasser aus schädlichen Bodenveränderungen und Altlasten“

4 Säulenversuch

4.1 DETAILS ZUR VERSUCHSDURCHFÜHRUNG

Mit der Durchführung der Ionenaustauschversuche wurde die deutsche Firma Miontec GmbH beauftragt. Miontec ist eines der bekanntesten Unternehmen in Europa im Bereich der Untersuchung von Ionenaustauschern.
Im Rahmen der Versuchsvorbereitungen wurde ein Treffen am Firmenstandort der Miontec organisiert. Auf der Grundlage dieser Besprechung wurden zur Verbesserung der Qualität des Testprogramms einzelne Anpassungen am ursprünglich geplanten Umfang vorgenommen. Nachfolgend ist der neue Versuchsansatz zusammenfassend wiedergegeben.

1. Verwendung einer einzelnen großen Harzsäule anstelle von zwei (parallelen) kleineren Säulen. Während der Besprechung wurde deutlich, dass die Verwendung einer einzelnen Säule und Erhöhung der Analysenanzahl verlässlichere Ergebnisse liefern würde, als der parallele Einsatz von zwei Säulen.
2. Durchflussrate von 15 Bettvolumen (BV) pro Stunde, die Regeneration nach 4500 BV (entspricht 900 L Grundwasser) mit 3 BV 4% NaOH-Lösung.
3. Installation eines inerten Kerzenfilters vor der Lewatit MP 62 WS Säule. Zweck des Kerzenfilters ist es, alle Feststoffe (zum Beispiel Eisenoxid-Teilchen) aus dem Grundwasser zu entfernen. Dies würde das Verstopfen und Verschmutzen des Harzes vermeiden.
4. Kontinuierliche Messungen von pH-Wert und elektrischer Leitfähigkeit.
5. Probenentnahme aus dem Zulaufwasser (vor dem Harz) und am Ablauf (nach der Lewatit MP62 WS Säule) bei 1000, 1500, 2000, 2500, 3500, 4000 und 4500 Bettvolumen.
6. Verwendung einer zweiten Säule (Lewatit AF5), in Reihe angeordnet nach der der Lewatit MP 62 WS Säule, um 100% sicher sein, dass das behandelte Wasser in die Kanalisation geleitet werden kann.
7. Regenerieren der Lewatit MP 62 WS Säule nach 4500 Bettvolumen und Senden der Spüllösung an ARCADIS in den Niederlanden für die weitere Untersuchung.

Schließlich wurden auch die zu verwendenden Materialien besprochen. Im Versuchsaufbau wurden keine Materialien gefunden, die die Analyseergebnisse der Wasserproben beeinflussen könnten (z.B. wurden keine Teflon-haltigen Materialien verwendet).

Das gesamte Versuchsaufbau und die Versuchsresultate sind im Bericht von Miontec in Anlage 12 zu finden.

4.2 CHEMISCHE CHARAKTERISIERUNG DER GRUNDWASSERPROBE

4.2.1 GEOCHEMISCHE CHARAKTERISIERUNG

Insgesamt wurden 900 L des kontaminierten Grundwassers einem IBC gesammelt. In der nachfolgenden Tabelle sind die Ergebnisse der geochemischen Charakterisierung des Grundwassers wiedergegeben (Tabelle 2).

Tabelle 2 Geochemische Charakterisierung des Grundwassers (mg/L)

Parameter	Probe 06-2015	Probe 10-2012
Gesamter organischer Kohlenstoff (TOC)	-	18
Gel. organ. Kohlenstoff) (DOC)	9	-
Bicarbonat HCO_3^-	-	415
Calcium (Ca^{2+})	141	170
Gesamt-Eisen	2,26	5,52
Eisen(II) (Fe^{2+})	2,26	4,83
pH	7	7

Aus den Ergebnissen der geochemischen Charakterisierung wird deutlich, dass das Grundwasser reich an organischem Kohlenstoff, Bicarbonat, Calcium und Eisen ist.

4.2.2 ANALYSE UND INTERPRETATION DER PFT-AUSGANGSSITUATION

Zu vier verschiedenen Zeitpunkten (bei 1081, 2194, 3330 und 4351 BVs) wurden Zulaufproben entnommen und zur Analyse von 22 PFT an das Eurofins Labor Institut Jäger in Tübingen gesendet. Anlage 3 enthält die entsprechenden Analysezertifikate, einschließlich der nicht detektierbaren PFTs.

Zweck dieser Analysen war die Beurteilung der zeitlichen Variation der PFT-Konzentrationen im IBC. Diese Ergebnisse dienten ebenfalls als Grundlage für die Beurteilung der Reinigungsleistung.

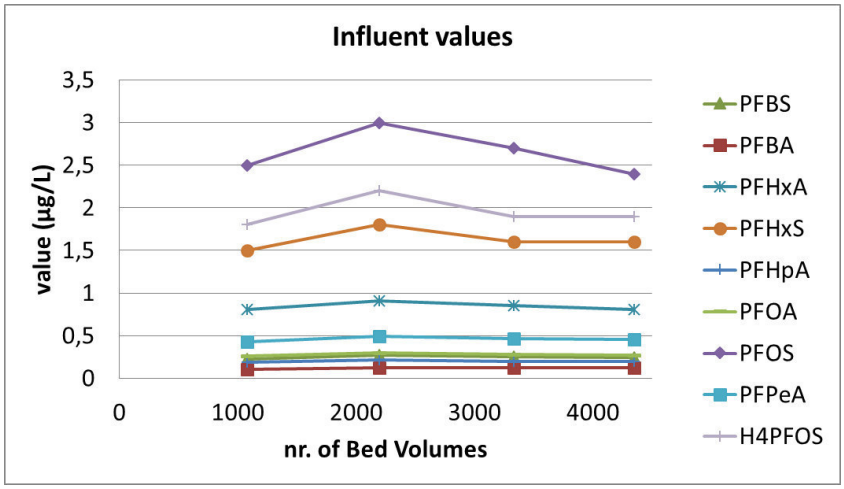

Abbildung 4 PFT-Konzentrationen des unbehandelten Grundwassers im Säulenzulauf in µg/L. Es wurde auf 22 PFT-Verbindungen analysiert, wiedergegeben sind jedoch nur die detektierten PFTs

Tabelle 3 PFT-Konzentrationen des unbehandelten Grundwassers im Säulenzulauf in µg/L. Es wurde auf 22 PFT-Verbindungen analysiert, wiedergegeben sind jedoch nur die detektierten PFTs. In der letzten Spalte sind die GFS-Werte entsprechend UM-Erlass (2015) wiedergegeben.

PFT Gruppe	PFT-Verbindung	Molekülformel	PFT-Konzentrationen im Säulenzulauf					GFS-Werte
			1081 BV	2194 BV	3330 BV	4351 BV	Mittel-wert	
Perfluoroalkyl Carboxylic Acids (PFCAs)	Perfluorobutanoic Acid (PFBA)	$F(CF_2)_3COOH$	0,11	0,12	0,12	0,12	0,12	7,0
	Perfluoropentanoic Acid (PFPeA)	$F(CF_2)_4COOH$	0,43	0,49	0,47	0,46	0,46	3,0
	Perfluorohexanoic Acid (PFHxA)	$F(CF_2)_5COOH$	0,81	0,91	0,85	0,81	0,85	1,0
	Perfluoroheptanoic Acid (PFHpA)	$F(CF_2)_6COOH$	0,19	0,22	0,20	0,20	0,20	0,3
	Perfluorooctanoic Acid (PFOA)	$F(CF_2)_7COOH$	0,26	0,30	0,28	0,27	0,28	0,3
Perfluoroalkyl Sulfonic Acids (PFSAs)	Perfluorobutane Sulfonate (PFBS)	$F(CF_2)_4SO_3H$	0,23	0,27	0,25	0,24	0,25	3,0
	Perfluorohexane Sulfonate (PFHxS)	$F(CF_2)_6SO_3H$	1,50	1,80	1,60	1,60	1,63	0,3
	Perfluorooctane Sulfonate (PFOS)	$F(CF_2)_8SO_3H$	2,50	3,00	2,70	2,40	2,65	0,3
Fluorotelomer sulfonic acids	1H, 1H, 2H, 2H-Perfluorooctanesulfonic Acid (H_4PFOS)	$F(CF_2)_6CH_2CH_2SO_3H$	1,80	2,20	1,90	1,90	1,95	0,3
	Summe		**7,83**	**9,31**	**8,37**	**8**	**8,38**	

Alle detektierten Verbindungen gehören zu den Gruppen der PFCAs oder PFSAs (vgl. Kapitel 2.1), mit Ausnahme von H_4PFOS. Diese Verbindung hat die gleiche Struktur wie PFOS, ist aber nicht vollständig fluoriert. An zwei der acht Kohlenstoffatome der Alkylkette sind Wasserstoff- statt Fluoratome gebunden. Die detektierten PFT-Konzentrationen in den Grundwasserproben sind relativ niedrig. PFOS ist (neben H_4PFOS) der häufigste Bestandteil in allen Proben.

Im Vergleich mit den vorläufigen Schwellenwerten gemäß UM-Erlass (2015) (siehe Anlage 1), überschreiten die Konzentrationen von PFOS, H_4PFOS und PFHxS die jeweiligen Grenzwerte von 0,23 µg/L für PFOS bzw. 0,3 µg/L für die übrigen Verbindungen signifikant. Die mittleren Konzentrationen von PFOA, PFHpA und PFHxA unterschreiten die Schwellenwerte geringfügig. Die Konzentrationen der übrigen Verbindungen bleiben deutlich unterhalb der jeweiligen Schwellenwerte.

Entsprechend der Additionsregel (UM-Erlass, 2015) überschreitet die Quotientensumme der PFT den Wert 1.

4.3 DURCHFÜHRUNG DER SÄULENVERSUCHE

4.3.1 VERSUCHSAUFBAU

Ein Kerzenfilter (10 µm) wurde zur Vorbehandlung des Grundwassers verwendet. Hiermit sollten Schwebstoffe entfernt werden.

Als Säulenmaterial wurde das Harz WBA Lewatit Monoplus MP 62 WS, geliefert durch die LANXESS Deutschland GmbH, eingesetzt.

Vor der Verwendung der Säule wurde diese mit Hilfe von Schwefelsäure konditioniert. Nach erfolgter Konditionierung wurde die Säule gespült (siehe Anlage 1).

Eine zweite mit Aktivkohle beladene Säule (Lewatit AF 5) war auch Teil des Versuchsaufbaus. Diese wurde jedoch nur als zusätzlicher Sicherheits-Reinigungsschritt eingesetzt und stellte keinen Teil der Untersuchung dar. Sowohl pH-Wert als auch die elektrische Leitfähigkeit wurden kontinuierlich gemessen. Zulaufproben (nach dem inerten Vorfilter) und Ablaufproben (nach der ersten Säule wurden in regelmäßigen Zeitabständen entnommen.

Ungefähr 900 Liter kontaminierten Grundwassers wurden von oben nach unten durch eine mit 200 Milliliter Austauscherharz gefüllte Säule geleitet. Die Durchflussrate betrug 15 Bettvolumen pro Stunde (BV/h), Insgesamt wurden etwa 4500 Bettvolumen (BV) über das Harz geleitet.

Der Versuchsaufbau ist schematisch in Abbildung 5 dargestellt. Die Aufbaudaten des Säulenversuchs sind in Tabelle 4 zusammengefasst wiedergegeben.

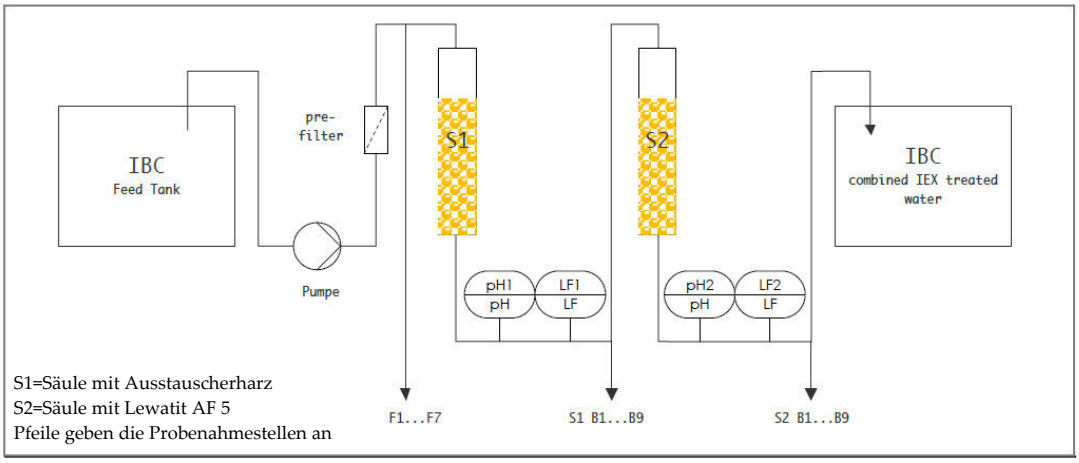

Abbildung 5 Versuchsaufbau des Säulenversuchs

Tabelle 4 Aufbaudaten des Säulenversuchs

Parameter	Wert
Bettvolumen	200 mL
Schütthöhe	940 mm
Innendiameter	170 mm
Spezifische Durchflussrate	15 BV/h bzw. 3,0 L/h
Kontaktzeit mit dem Austauscher harz	4 Minuten

4.3.2 ENTWICKLUNG DES PH-WERTES IM SÄULENABLAUF

In Abbildung 6 ist die Entwicklung des pH-Wertes im Säulenablauf grafisch wiedergegeben. Die Ergebnisse zeigen, dass bereits nach etwa 500 Bettvolumen der pH im Säulenablauf das Niveau des natürlichen pH im Grundwasser erreicht hat. Das bedeutet, dass die aktiven Stellen des Harzes durch das vorhandene Bicarbonat schnell neutralisiert werden.

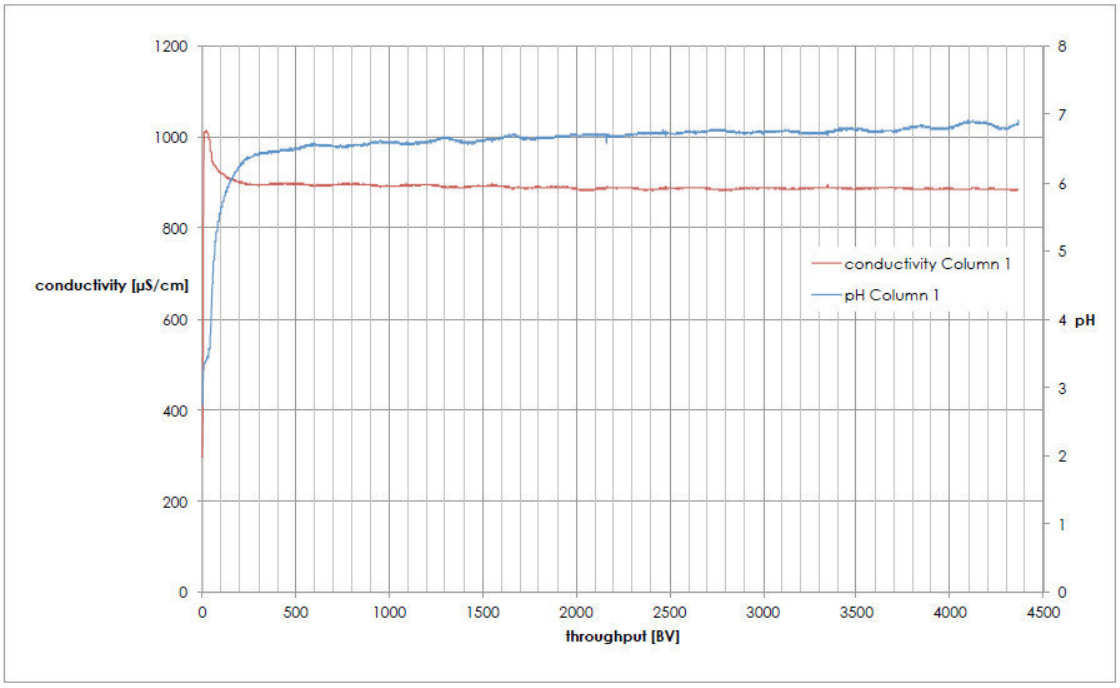

Abbildung 6 Entwicklung des pH-Wertes und der elektrischen Leitfähigkeit im Säulenablauf

4.3.3 REINIGUNGSLEISTUNG DES AUSTAUSCHERHARZES GEGENÜBER PFT

Während der Durchführung des Säulenversuchs wurden in regelmäßigen Zeitabständen Ablaufproben entnommen (nach 104, 472, 1077, 2189, 2512, 3325 und 4346 Bettvolumen (BV).
Entsprechend den Untersuchungshypothesen wurde erwartet, dass es während der gesamten Versuchsdurchführung nicht zum Durchbruch der PFT kommen würde, d.h., dass die vorläufigen Schwellenwerte aus dem UM-Erlass (2015) nicht überschritten werden (siehe Anlage 1 für die Schwellenwerte).

Der Vergleich der Ergebnisse für den Zu- und Ablauf gibt einen Einblick in die potentielle Betriebskapazität des verwendeten Austauscherharzes.

Zwei Parameter sind von Interesse: Zum einen die Konzentrationen der PFT im Säulenablauf, um zu überprüfen, ob die Anforderungen an die Zielwerte eingehalten werden. Daneben ist die Menge der PFT adsorbiert pro Gramm Harz interessant, um die Adsorptionskapazität des Harzes zu bestimmen.

In Abbildung 7 ist die zeitliche Entwicklung der PFT-Konzentrationen im Ablauf der mit Austauscherharz beladenen Säule grafisch dargestellt.

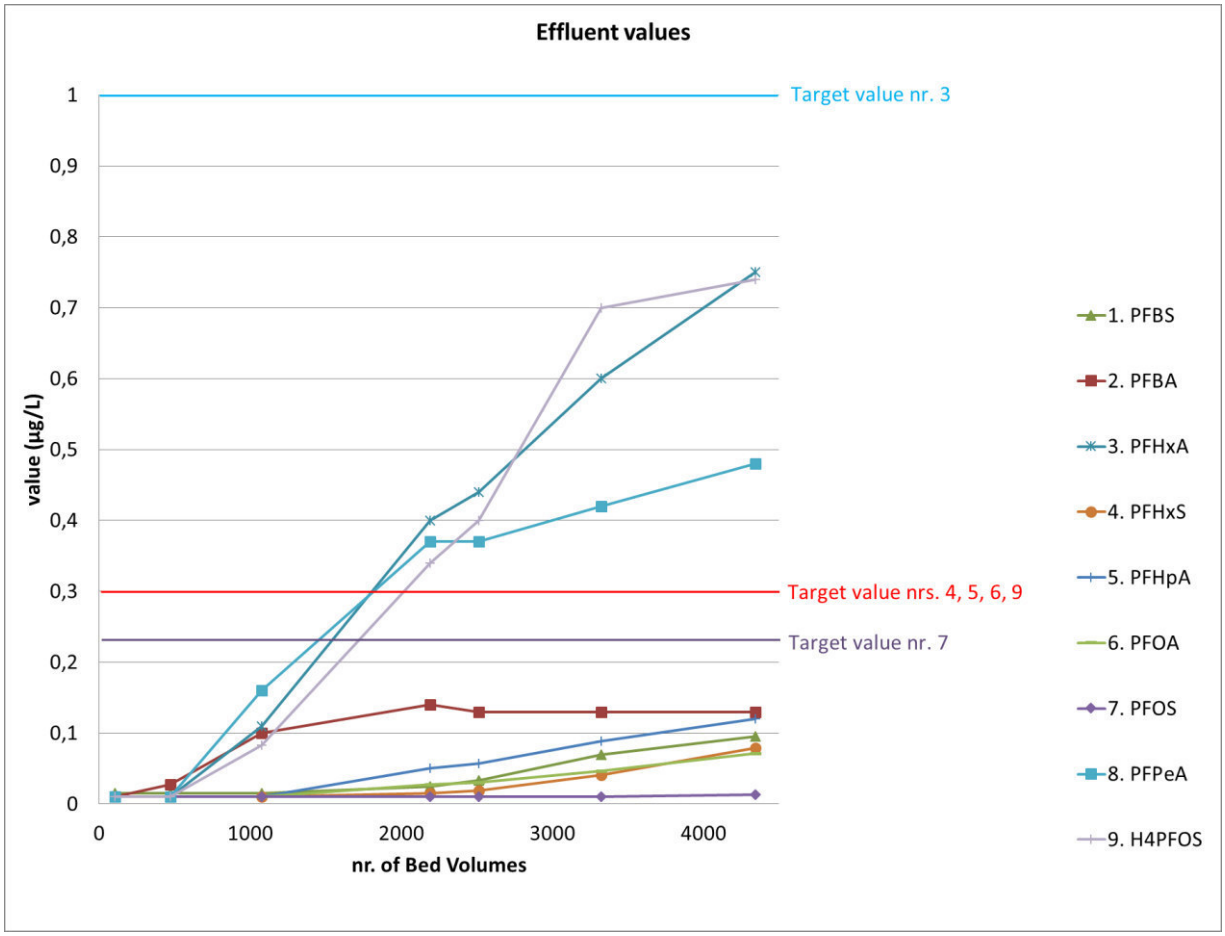

Abbildung 7: Zeitlicher Verlauf der PFT-Konzentrationen im Ablauf der mit Austauscherharz beladenen Säule. Die Schwellenwerte für PFBS, PFPeA (3,0 µg/L) und PFBA (7,0 µg/L) liegen außerhalb des dargestellten Messbereiches.

Wie erwartet, zeigte das Harz sehr selektive Eigenschaften für die Entfernung von PFOS. Die Reinigungsleistung von PFOS lag bei 100% während des gesamten Säulenversuchs; nur in der letzten Ablaufprobe konnte PFOS gering über der Nachweisgrenze nachgewiesen werden (0,013 µg/L). Das Konzentrationsniveau der PFOA im Ablauf bleibt während des Versuchs mit einem maximalen Wert von 0,071 µg/L bei 4346 BV ebenfalls gering. Für beide Verbindungen gilt, dass der jeweilige stoffspezifische Schwellenwert während der gesamten Versuchsdauer deutlich unterschritten wird.

Aus den Ergebnissen wird weiterhin ersichtlich, dass nach circa 500 Bettvolumen die Konzentrationen von PFBA, PFHxA, PFPeA und H_4PFOS zunehmen. Die PFBA-Konzentration steigt während des Säulenversuchs bis auf einen Wert von 0,13 µg/L bei 4346 BV, bleibt aber deutlich unterhalb des entsprechenden Schwellenwertes von 7,0 µg/L. Die Konzentration von PFPeA steigt bei 4346 BV bis auf

einen Wert von 0,48 µg/L, bleibt aber auch deutlich unterhalb des entsprechenden Schwellenwertes von 3,0 µg/L.

Die Konzentration von PFHxA steigt bei 4346 BV bis auf einen Wert von 0,079 µg/L. Auch hier wird der individuelle Schwellenwert von 1 µg/L nicht überschritten.
Die Konzentration von H_4PFOS steigt während des Versuches auf einen Wert von 0,74 µg/L nach 4346 BV, nach circa 2000 BV wird der entsprechende Schwellenwert von 0,3 µg/L überschritten.

Zwischen 1077 und 2189 Bettvolumen (wahrscheinlich nach etwa 1500 Bettvolumen) wird Kriterium für die Quotientensumme (Additionsregel) überschritten. Das ist deutlich schneller als erwartet.

4.3.4 BERECHNUNG DER ADSORPTIONSKAPAZITÄT DES AUSTAUSCHERHARZES

Mit Hilfe der Differenz zwischen den PFT-Konzentrationen am Zu- und Ablauf der Harzsäule wurde die Menge der adsorbierten PFTs mit zunehmenden Bettvolumen berechnet. Die Ergebnisse dieser Berechnungen sind für die einzelnen PFT in Abbildung 8 grafisch dargestellt.

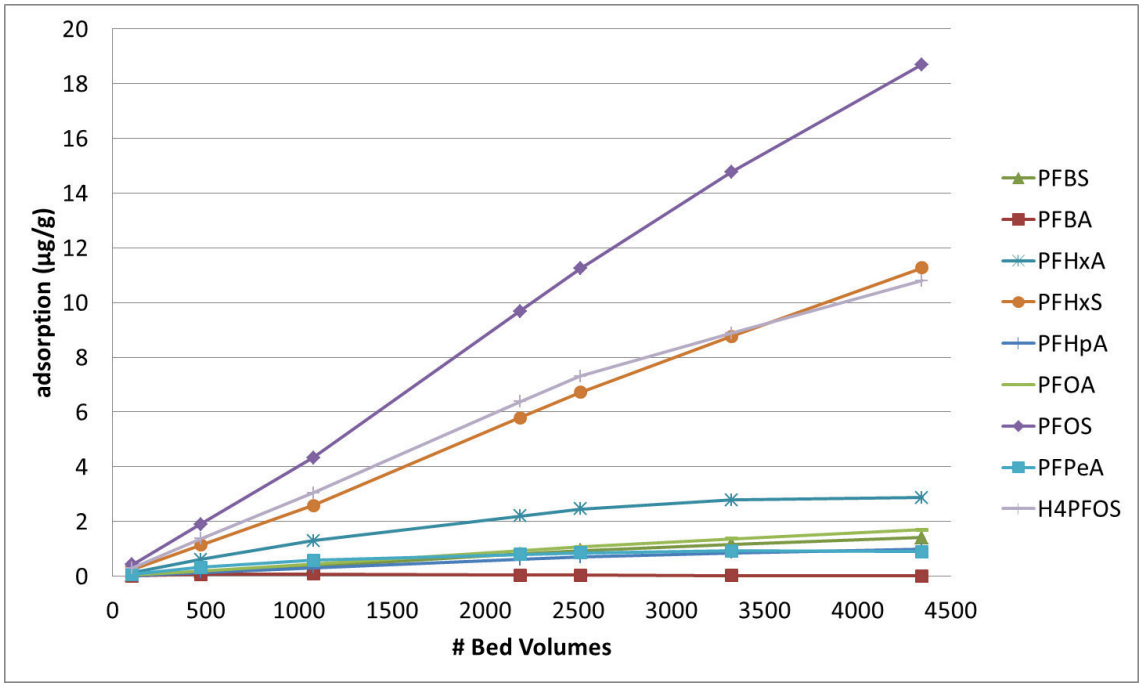

Abbildung 8 Berechnete Mengen am Austauscherharz adsorbierter PFTs.

Aus den Ergebnissen wird ersichtlich, dass PFOS, PFHxS und H_4PFOS mit der höchsten Rate am Harz adsorbieren. Die entsprechenden Zulaufkonzentrationen waren ebenfalls hoch im Vergleich mit den anderen PFT-Komponenten.

Neben den Zulaufkonzentrationen ist die Selektivität des Harzes als Grund für die stoffspezifisch erhöhte Adsorption zu nennen. So ist die adsorbierte Menge PFOA ebenfalls hoch, was der Selektivität des verwendeten Harzes für diese Verbindung zuzuschreiben ist.

Eine weitere interessante Beobachtung ist, dass alle detektierten PFTs zu einem gewissen Grad durch das Harz adsorbiert werden, mit Ausnahme von PFBA. Die Adsorption von PFPeA ist ebenfalls gering. Diese beiden Verbindungen sind die PFCAs mit den kürzesten Ketten, was die Selektivität des Harzes für längerkettige PFTs sowie PFSAs belegt.

Insgesamt wurden 0,049 mg PFT je g Austauschharz adsorbiert.

4.4 REGENERATION

Nach Abschluss des Säulenversuchs wurde ein Regenerationsversuch durchgeführt: Zunächst wurde die Harzsäule mit einer 4 prozentigen NaOH-Lösung gespült. Die resultierende Spüllösung wurde später für die Durchführung der ScisoR®-Versuche verwendet (siehe Kapitel 5 für Darstellung und Diskussion der ScisoR®-Versuche). Anschließend wurde mit demineralisiertem Wasser nachgespült.

In Tabelle 5 erfolgt der Vergleich der tatsächlich gemessenen PFT-Konzentrationen in der Spüllösung mit den entsprechenden theoretisch möglichen maximalen Konzentrationen (bei vollständiger Desorption). Diese theoretischen Konzentrationen wurden wie folgt berechnet: Die entfernte Menge an PFT wurde anhand von Zu- und Ablaufkonzentrationen des Säulenversuchs berechnet. Diese Menge wurde auf eine Konzentration in 600 ml Flüssigkeit umgerechnet, was dem Volumen der verwendeten NaOH-Regenerationslösung entspricht.

Tabelle 5 Vergleich der tatsächlich gemessenen PFT-Konzentrationen in der Spüllösung mit den entsprechenden theoretisch möglichen maximalen Konzentrationen

Group of PFTs	PFT-Verbindung	Struktur-formel	Entfernte Gesamtmenge (mg)	Theoretisch maximale Konzentration in der Spüllösung (mg/L)	Gemessene Konzentration in der Spüllösung (mg/L)	% der adsorbierten Menge in der Spüllösung
Perfluoroalkyl Carboxylic Acids	PFBA	$F(CF_2)_3COOH$	0,0006	0,00096	0,0078	813%
	PFPeA	$F(CF_2)_4COOH$	0,11	0,18	0,0038	2,08%
	PFHxA	$F(CF_2)_5COOH$	0,36	0,59	0,013	2,19%
	PFHpA	$F(CF_2)_6COOH$	0,12	0,20	0,0010	0,51%
	PFOA	$F(CF_2)_7COOH$	0,21	0,35	0,00060	0,17%
Perfluoroalkyl Sulfonic Acids	PFBS	$F(CF_2)_4SO_3H$	0,17	0,29	0,0019	0,65%
	PFHxS	$F(CF_2)_6SO_3H$	1,40	2,33	0,0015	0,07%
	PFOS	$F(CF_2)_8SO_3H$	2,32	3,87	0,000098	0,00%
Fluorotelomer sulfonic acids	H_4PFOS	$F(CF_2)_6CH_2CH_2SO_3H$	1,34	2,23	0,0068	0,30%
H-Perfluorun-decansäure	H4PFUnA		-	-	0,00029	-
H-Perfluor-decansäure	H_2PFDA		-	-	0,00004	-

Aus der obigen Tabelle wird ersichtlich, dass für die meisten Verbindungen nur ein sehr geringer Anteil der adsorbierten Menge vom Harz gespült wurde; für die meisten Verbindungen variiert dieser zwischen 0% und 2%.

Ein deutlicher Zusammenhang zwischen der Kettenlänge und der Desorption ist erkennbar. Je kürzer die Alkylkette, desto besser kann die jeweilige Verbindung vom Harz desorbieren. Es erscheint kein Unterschied in der Desorption zwischen den Gruppen der perfluorierten Carbonsäuren (PFCAs) und den perfluorierten Sulfonsäuren (PFSAs) zu bestehen.

Die Ergebnisse zeigen an, dass mehr PFBA aus dem Harz gespült , als zuvor in der Säule adsorbiert wurde. Der Grund hierfür ist nicht bekannt. Das gleiche gilt für H_4PFUnA und in viel geringerem Maße für H_2PFDA: Diese Bestandteile konnten weder im Zu- noch im Ablauf der Harzsäule detektiert werden. In der NaOH-Spüllösung wurden diesen Verbindungen aber sehr wohl nachgewiesen.

Es kann insgesamt festgestellt werden, dass die Rückgewinnung der kurzkettigen PFTs aus dem regenerierten Harz gering ist, obwohl nur für die längerkettigen PFTs eine irreversible Bindung an das Harz erwartet wurde, nicht aber für die kurzkettigen.

Die Ursache für die geringe Rückgewinnung der kurzkettigen PFTs liegt möglicherweise in der Zusammensetzung der Spüllösung.

4.5 RÜCKSCHAU AUF DIE UNTERSUCHUNGSHYPOTHESEN UND DISKUSSION DER ERGEBNISSE

In Kapitel 3 wurden die Hypothesen die den Laboruntersuchungen zu Grunde lagen formuliert.

Die erste Hypothese war: „Das schwach basische Anionenaustauscherharz ist geeignet die in 900 L Grundwasser vorhanden PFOS und PFOA unter nahezu neutralen Bedingungen und unter den gegebenen geochemischen Bedingungen zu adsorbieren."
Während der gesamten Versuchsdauer konnte für PFOS und PFOA kein Durchbruch festgestellt werden.

Im Ergebnis kann geschlussfolgert werden, dass die erste Hypothese sich bestätigte. Das verwendete Harz ist geeignet PFOS, PFOA (und PFHxS) zu entfernen.
Das verwendete Harz zeigte sich jedoch ungeeignet auch die anderen PFTs über die gesamte Versuchsdauer zu entfernen.. Damit wurde die zweite Hypothese nicht bestätigt.
Für PFBA, PFHxA en PFPeA werden die Schwellenwerte nicht überschritten, jedoch wird der Schwellenwert für H_4PFOS sehr schnell (nach ca. 2000 BV) überschritten.
Auch nach Beurteilung des Kriteriums für die Quotientensumme der PFTs (entsprechend der Additionsregel, siehe Anlage 1) wird der Schwellenwert überschritten und tritt Durchbruch auf.

Verschiedene mögliche Ursachen sind zu nennen:

1. Die rasche Abnahme der verfügbaren funktionellen Gruppen, die zur Bindung dieser PFTs nötig sind. Schwach basische Harze funktionieren besonders gut im sauren Bereich. Bei zunehmendem pH nimmt die Anzahl der verfügbaren funktionellen Gruppen ab insbesondere im pH-neutralen und alkalischen Bereich.

   Während in vorangegangenen Untersuchungen von LANXESS eine gute PFT-Absorption bei hohen pH-Werten nachgewiesen werden konnte, werden in der Fachliteratur auch gegenteilige Beobachtungen mit schwach basischen Harzen beschrieben. Es wurde gezeigt, dass die pH-Pufferkapazität der verwendeten Lösung einen signifikanten Einfluss auf die Adsorption von PFC-Anionen auf verschiedenen Adsorptionsmitteln hat, wobei die PFC-Adsorption normalerweise mit steigendem pH, ähnlich wie bei den meisten anderen anionischen Wasserinhaltsstoffen, abnimmt (Yu et al., 2009; Deng et al., 2010; Deng et al., 2008).
   In Anwesenheit bestimmter Konzentrationen gelöster zweiwertiger Kationen kann es allerdings sein, dass die Adsorptionskapazität weniger stark durch den pH der Lösung beeinflusst wird (You et al.,2010; Kwon et al., 2012., Zhou et al., 2013 und Kwadijk et al., 2013). Dieses Phänomen ist in Abbildung 9 schematisch dargestellt.
   In anderen Untersuchungen (Wang et al., 2011) wurde festgestellt, dass zweiwertige Kationen zur Brückenbindung zwischen PFT-Verbindungen beitragen, was eine verringerte Adsorption der PFT durch elektrostatische Anziehung zur Folge hat.

2. Der Einfluss von organischen Stoffen (englisch: natural organic matter, NOM) auf die Adsorptionskapazität des Harzes. Abbildung 9 enthält eine schematische Darstellung dieses Effektes, der die Adsorption von PFT sowohl positiv als auch negativ beeinflussen kann. Angenommen wird, dass in den durchgeführten Säulenversuchen der organische Stoffgehalt des Grundwassers die PFT-Adsorption netto negativ beeinflusst hat.

3. Das Vorhandensein unbekannter Verbindungen (z.B. anderer Tenside) im Grundwasser aufgrund der Verwendung PFT-haltiger Löschschäume (englisch: Aqueous Fire Fighting Foam, AFFF). Es ist bekannt, dass die PFT-Verbindungen nur einen kleinen Teil der in AFFF enthaltenen Verbindungen ausmachen. Auch nicht-fluorierte Tenside sind vorhanden.

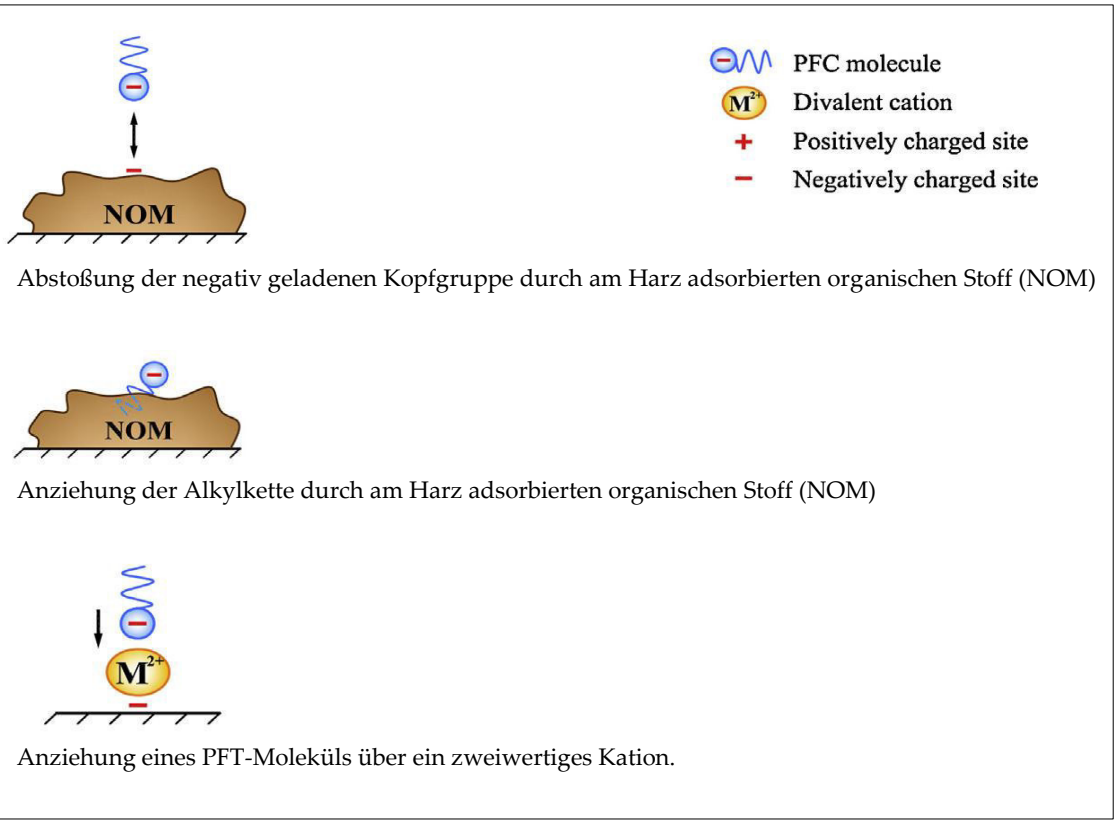

Abbildung 9 Einfluss von zweiwertigen Kationen und organischem Stoffgehalt auf die PFT-Adsorption an Anionenaustauscherharzen

Die Ergebnisse des Säulenversuchs zeigen, dass während des Versuchszeitraums insgesamt 0,049 mg PFT pro Gramm Austauscherharz adsorbiert wurden. Das ist deutlich weniger als erwartet.

Die 3. Hypothese bezog sich auf die Regeneration des Austauscherharzes. Es wurde angenommen, dass die kurzkettigen PFTs effizient aus dem Harzmaterial in die Regenerationslösung ausgespült werden. Diese Hypothese bestätigte sich nicht. LANXESS erklärte nach Beurteilung der Versuchsergebnisse, dass eine 8%ige NaOH-Lösung die Wiedergewinnungsrate verbessern sollte. Nachfolgende Literaturrecherche ergab (Deng et al., 2010 und Chularueangaksorn et al., 2013), dass Methanol oder ein Gemisch aus Methanol und Natriumchlorid die Effizienz der Regeneration für PFTs verbessern könnte.

5 Behandlung der Regenerationslösung mit ScisoR®

5.1 EINLEITUNG

Nach Vecitis (2009) ist die chemische Oxidation von PFOS und PFOA aufgrund der hohen Elektronegativität der Fluoratome um die Kohlenstoffkette langsam. Durch die vollständige Substitution der Wasserstoffatome (CH-Bindung) durch Fluor (CF-Bindung) sind diese Verbindungen sehr widerstandsfähig gegenüber Oxidation. Das perfluorierte Rückgrat von PFOS und PFOA verringert auch die Oxidierbarkeit der ionischen funktionellen Gruppe ($-SO_3^-$ für PFOS und $-CO_2^-$ für PFOA), da es induktiv die Elektronendichte der funktionellen Gruppe reduziert.

Auf diese Weise macht die Perfluorierung von PFOS und PFOA diese Verbindungen auch mit fortschrittlichen Oxidationsverfahren sehr schwer abbaubar. Darüber hinaus wird aufgrund der geringen Reaktionsgeschwindigkeit der oxidative Abbau von PFOS und PFOA durch das Vorhandensein anderer gelöster organischer Verbindungen durch kompetitiven Abbau gehemmt (Buxton, 1988).

Dennoch belegen mehrere Laborstudien - wenn auch mit unterschiedlicher Wirksamkeit - die Möglichkeit des Einsatzes von chemischer Oxidation für den Abbau von PFOS und PFOA (Hori et al, 2005, 2007; Ahmad 2012; Hao, 2014). Mehrere Varianten der chemischen Oxidation unter Verwendung von Persulfat zeigen vielversprechende Ergebnisse für den Abbau von PFOA (Hori et al., 2005, 2008). PFOA wurde auch effektiv durch UV-aktivierte Fenton-Oxidation abgebaut. Obwohl das Hydroxylradikal nicht geeignet ist PFOA abzubauen, können chemische Oxidationsverfahren über alternative Radikalspezies wirksam bei der Behandlung von PFOA sein (Ahmad 2012, Mitchell et al, 2014).

Eine Herausforderung kann die komplexe Zusammensetzung der kontaminierten Medien sein sowie die Anwesenheit von Vorläuferverbindungen mit großen organischen funktionellen Gruppen, die über herkömmliche oxidative Prozesse (z.B. Hydroxylradikal-vermittelte Oxidation) PFCAs oder PFSAs bilden können sein.

Im Jahr 2011 entwickelte ARCADIS eine neuartige Persulfat-Aktivierungsmethode für den Abbau von perfluorierten Verbindungen; das ScisoR®-Verfahren (Pancras 2012). Dieses Verfahren beinhaltet eine weniger invasive Aktivierung des Persulfats zur Generierung der Radikalspezies, die für den Abbau der perfluorierten Schadstoffe erforderlich sind.

5.2 VERSUCHSHYPOTHESE

In Kapitel 3 wurde die folgende Versuchshypothese formuliert: “Die PFTs in der Spüllösung sind unter den gegebenen alkalischen Bedingungen mit dem ScisoR®-Verfahren abbaubar.”

In Kapitel 4 wurde dargestellt, dass die Menge der in der Spüllösung enthaltenen PFT sehr gering ist. Unter den gegebenen Bedingungen konnten die kurzkettigen PFTs nur zu sehr geringen Anteilen vom Austauscherharz in die Spüllösung überführt werden.

Trotz der relativ geringen PFT-Konzentrationen in der Spüllösung, wurden die ScisoR®-Versuche weiterhin durchgeführt.

Während der Laborversuche wurde die Anwendbarkeit des ScisoR®-Verfahrens zum Abbau der Schadstoffe in der Spüllösung getestet. Da bisher keine Abbauversuche mit dem ScisoR®-Verfahren mit sehr alkalischen Regenerationslösungen erfolgten, wurde beschlossen zum Vergleich auch PFT-Abbautests mit Natriumpersulfat unter Verwendung einer stark alkalischen Aktivierung durchzuführen.

5.3 VERSUCHE MIT SCISOR® UND ALKALISCHER PERSULFATOXIDATION

5.3.1 VERSUCHSDURCHFÜHRUNG

Der Versuchsaufbau sah wie folgt aus: Zunächst wurde die 4% NaOH Spüllösung 4-fach verdünnt, weil das ursprüngliche Volumen dieser Lösung nicht für alle Experimente ausreichend gewesen wäre. Je Tests wurden 200 ml dieser (verdünnten) Lösung verwendet.

Die Abbauversuche wurden in abgedeckten Kunststoffflaschen durchgeführt, weil PFTs an Glas adsorbieren können. Persulfat wurde als Natriumpersulfat ($Na_2S_2O_8$) zugegeben. Weil der pH-Wert der Lösung bereits hoch genug war (pH 13), war die Zugabe von weiterer Lauge nicht erforderlich.

Die Reagenziendosierung ist in Tabelle 6 zusammengefasst.

Tabelle 6 Reagenziendosierung in den Versuchen mit aktiviertem Persulfat

Test	4-fach verdünnte NaOH (4%) Spüllösung (mL)	Zudosierte Reagenzienmengen
Kontrolle	200	-
Alkalisch aktiviertes Persulfat	200	10 g (50 g/L) NaS_2O_8
ScisoR®	200	*Proprietär*

Alle Versuche wurden im Doppelansatz ausgeführt, so dass insgesamt 6 Versuche durchgeführt wurden. Die Versuche dauerten jeweils 17 Tage. Während dieser Zeit wurde der pH regelmäßig kontrolliert, da der pH die Wirksamkeit der verwendeten Methoden beeinflusst. Um sicherzustellen, dass zu jeder Zeit Oxidationsmittel vorhanden war, wurde dies ebenfalls gemessen.

Nach Abschluss der Versuche wurden Proben zur Analyse der 22 PFT-Verbindungen an das Labor Eurofins Institut Jäger GmbH in Tübingen gesendet.

5.3.2 ERGEBNISSE

Die Ergebnisse der regelmäßigen pH und Oxidationsmittelmessungen sind in Tabelle 7 dargestellt.

Tabelle 7 Ergebnisse der pH- und Oxidationsmittelmessungen.

Ansatz	Du-plikat	pH					Reagenz vorhanden 1=oxidant present- = nicht gemessen			
		Tag 1	Tag 4	Tag 7	Tag 12	Tag 14	Tag 7	Tag 11	Tag 15	Tag 17
Kontrolle	1	13	13	-	13	13	-	-	-	-
	2	13	13	-	13	13	-	-	-	-
Alkalisch aktiviertes Persulfat	1	13	9	8	7	7	1	1	1	1
	2	13	9	8	7	7	1	1	1	1
ScisoR®	1	13	10	8	7	7	1	1	1	1
	2	13	10	8	7	7	1	1	1	1

Der pH-Wert der Kontrollansätze blieb wie erwartet während der gesamten Versuchsdauer konstant (pH 13). Bei den Ansätzen mit alkalisch aktiviertem Persulfat und ScisoR® betrug der pH-Wert zu Anfang ebenfalls 13, nahm aber nach einigen Tagen ab bis auf ein neutrales Niveau zu Versuchsende.

In der nachfolgenden Abbildung 10 sind die Konzentrationen der verschiedenen untersuchten PFTs am Ende der Versuche dargestellt und werden mit den Konzentrationen in den Kontrollansätzen verglichen. Die schwarzen Balken entsprechen der Standardabweichung im jeweiligen Doppelansatz.

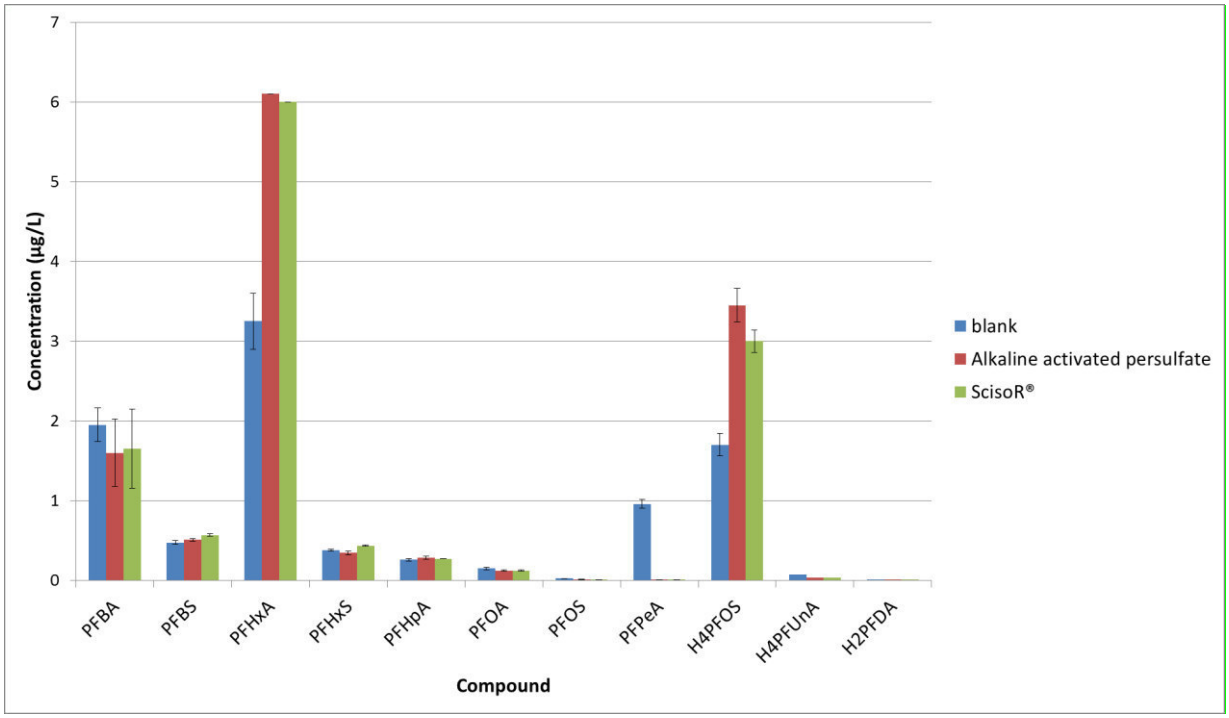

Abbildung 10 Ergebnisse des PFT-Abbaus mit ScisoR® und alkalisch aktiviertem Persulfat

Die Ergebnisse der Versuche sind bemerkenswert. Weder die ScisoR®-Versuche noch die Versuche mit alkalisch aktiviertem Persulfat zeigen einen signifikanten Abbau.
Zwar konnte vollständiger Abbau von PFOS und PFPeA erzielt werden, jedoch waren die Ausgangskonzentrationen gering.
Für die meisten anderen Verbindungen konnte kein signifikanter Abbau beobachtet werden.

Überraschenderweise nahmen die Konzentrationen einzelner Verbindungen (PFHxA, H4PFOS) im Verlauf der Behandlung mit ScisoR® und alkalisch aktiviertem Persulfat sogar zu. Der Grund hierfür ist bisher unklar. Mögliche Ursachen sind aber:

1. Vorläufersubstanzen in der Spüllösung, die teilweise oder gänzlich in PFHxA oder H4PFOS umgewandelt wurden.
2. Probleme bei der chemischen Analyse.

Nach oxidativer Behandlung überschreiten die PFT-Konzentration bisher noch den Bewertungsindex von 1 (Quotientensumme gemäß Additionsregel). Die genaue Ursache ist bisher unbekannt. Wahrscheinlich waren die Randbedingungen (chemische Zusammensetzung der Spüllösung), unter denen die Versuche durchgeführt wurden, ungeeignet. Eine weitere Ursache könnte aber auch die Anwesenheit von Bicarbonat sein. Bicarbonat ist als Radikalfänger bekannt (Radikale reagieren hiermit bevorzugt), was letztlich zu nicht-reaktiven Sauerstoffspezies führt.

Bei diversen in der jüngeren Vergangenheit durch ARCADIS durchgeführten Versuchen hatte sich herausgestellt, dass die Analyse von PFT in Lösungen mit hohen Gehalten an Natronlauge oder Persulfat sehr schwierig ist. Verschiedene Laboratorien haben angegeben entsprechende Analysen nicht ausführen zu können. Darum wurde mit der Kontrollprobe (also der unbehandelten alkalischen PFT-haltigen

Spüllösung) auch eine AOF-analyse[3] durchgeführt. Diese Analyse wurde zur Bestätigung der Ergebnisse der regulären PFT-Analysen durchgeführt. Leider erwies sich, dass eine AOF-Analyse mit der Spüllösung nicht möglich war, die bei den regulären PFT-Analysen festgestellten PFT-Konzentrationen konnten darum auch nicht verifiziert werden. Das Zertifikat der AOF-Analyse ist in Anlage 4 zu finden.

Die Hypothese, dass unter den vorhandenen chemischen Prozessbedingungen die PFTs in der Spüllösung mit dem ScisoR®-Verfahren abbaubar sind, bestätigte sich nicht.

[3] Viele Verbindungen, die vor allem in Feuerlöschschäumen aber auch in anderen Industriezweigen verwendet wurden, sind Derivate der PFCAs oder PFSAs. Da sich die Analyse vieler PFTs als schwierig erweist, ist es angebracht einen "Summenparameter" ähnlich der adsorbierbaren organischen Halogenverbindungen (AOX) zu verwenden. Um den Gesamtgehalt der PFTs zu bestimmen, wurde der Summenparameter AOF (adsorbierbare organische Fluorverbindungen) entwickelt. Diese Analysemethode basiert auf dem Verfahren der Verbrennungs-Ionenchromatographie. Wegen der relativ hohen Nachweisgrenze (1 µg / l Fluorid) und der Tatsache, dass die einzelnen PFTs nicht getrennt werden können, kann der AOF-Wert nur als Richtwert verwendet werden und kann die Analyse der Einzelverbindungen nicht ersetzen.

6 Zusammenfassung, Schlussfolgerungen und Handlungsempfehlungen

6.1 ZUSAMMENFASSUNG UND SCHLUSSFOLGERUNGEN

ARCADIS hat Laborversuche durchgeführt um das Potential eines innovativen Verfahrensansatzes zur Behandlung von PFT verunreinigtem Wasser zu ergründen. Dieser Verfahrensansatz besteht aus einer Pump&Treat-Maßnahme und anschließender Reinigung des Wassers über ein schwach basisches Anionenaustauscherharz (MP 62 WS, produziert und zur Verfügung gestellt durch LANXESS). LANXESS hatte zuvor mit diesem Harz gute Ergebnisse bei der Behandlung PFT-haltiger Abwasserströme, auch unter alkalischen Bedingungen, erzielt.

Das verwendete Austauscherharz erwies sich als sehr spezifisch für die Aufnahme von PFOS und PFOA und dabei weniger selektiv für die anderen (kurzkettigen) PFTs. Durch die Regeneration des Harzes mit einer Natriumhydroxid-Lösung sollten die kurzkettigen PFT zurückgewonnen werden.
Die resultierende Spüllösung sollte dann unter aggressiven oxidativen Bedingungen (ScisoR®-Verfahren oder alkalische Persulfatoxidation) abgebaut werden können.

Die Ergebnisse der Spülversuche bestätigen das, dass MP 62 WS-Harz sehr selektiv für die Entfernung von PFOS und in geringerem Maß für PFOA ist. Während der Versuche kam es nicht zum Durchbruch dieser Verbindungen. Die Aufnahmekapazität für die anderen PFTs war viel geringer als erwartet. Der Durchbruch dieser Verbindungen (bei einem Zielwert von 1 für den Bewertungsindex der Quotientensumme aller PFT gemäß Additionsregel) trat bereits nach etwa 1500 Bettvolumen (BV) auf. Für die individuellen PFTs findet nach circa 2000 BV Durchbruch von H_4PFOS statt (der individuelle Schwellenwert von H_4PFOS ist 0,3 µg/L).

Bei der anschließenden Regeneration der Austauschsäule konnten nur ein geringer Anteil der PFT zurückgewonnen werden. Dies war für PFOS und PFOA erwartet worden, nicht aber für die kurzkettigen PFTs. Aus bisher unbekannten Gründen scheint sich während des Regenerationsprozesses PFBA gebildet zu haben.

Sowie die eingeschränkte Beladung als auch die geringe Regenerationseffizienz wird einerseits der geringen PFT-Konzentrationen im Zulauf und andererseits dem vorhandenen natürlichen organischen Stoffgehalt (NOM), der hohen Pufferkapazität und/oder anderer Verbindungen (z.B. andere Tenside) in den verwendeten Löschschäumen zugeschrieben. Daneben könnte auch die Zusammensetzung der Regenerationslösung eine Ursache sein.

Die Oxidationsversuche mit der Spüllösung unter Verwendung des ScisoR®-Verfahrens und alkalischer Persulfatoxidation scheinen nur einen begrenzten Abbau zu zeigen. Dies ist bemerkenswert, da bei Versuchen in der jüngeren Vergangenheit in wässrigen Medien mit ScisoR® ein nahezu vollständiger Abbau erzielt werden konnte (Kapitel 3).

Nach oxidativer Behandlung überschreiten die PFT-Konzentration bisher noch den Zielwert von 1 für den Bewertungsindex der Quotientensumme aller PFT gemäß Additionsregel. Die genaue Ursache ist bisher unbekannt, eine mögliche Ursache könnte aber die Anwesenheit von Bicarbonat sein. Bicarbonat ist als Radikalfänger bekannt mit der Radikale bevorzugt reagieren, was letztlich zu nicht-reaktiven Sauerstoffspezies führt.

6.2 HANDLUNGSEMPFEHLUNGEN

ARCADIS wurde beauftragt, auf Basis der Ergebnisse der Laboruntersuchungen ein passendes Angebot für eine Pilotsanierung auszuarbeiten. Daneben sollte ARCADIS Empfehlungen für weitere Laboruntersuchungen für einen ähnlichen Standort in Baden Baden erarbeiten.

Leider muss festgestellt werden, dass es auf der Grundlage der vorliegenden Ergebnisse der Laboruntersuchungen es nicht möglich ist eine solide Pilotsanierung zu planen oder auszuführen. Aus verschiedenen Gründen war eine effiziente Adsorption und anschließende Rückgewinnung der PFTs vom Austauscherharz nicht möglich. Der vorhandene organische Stoffgehalt (NOM), die hohe Pufferkapazität, und die mögliche Anwesenheit anderer Tenside, die in den verwendeten Löschschäumen vorhanden waren, können als mögliche Ursachen für die fehlende Effizienz des Ionenaustausches bei Adsorption und Regeneration benannt werden.

Unter Anbetracht dieser Ergebnisse erscheint in der aktuellen Phase des Projekts die Ausführung einer Pilotsanierung verfrüht. Jedoch besteht aus unserer Sicht ein enormes Potential für ökonomische Vorteile, wenn die genannten Probleme und Störfaktoren gelöst werden können; nicht nur bei der Verwendung von Ionenaustauscherharzen, sondern auch bei der Anwendung aller anderen möglichen Sanierungsverfahren (ScisoR® eingeschlossen).
Die Betriebs- und Instandhaltungskosten jeder Grundwasserbehandlungsanlage können durch Effizienzsteigerungen bei der Adsorption maßgeblich reduziert werden.

Wir empfehlen daher eine zweite Untersuchsphase im Labormaßstab durchzuführen, um an der Verbesserung der Reinigungs- und Regenerationseffizienz des Harzes für die PFTs zu arbeiten. Im Fokus sollte dabei die Identifizierung und Beseitigung der negativen Auswirkungen der genannten Störfaktoren stehen.

Die genannte Untersuchung sollte wie folgt aufgebaut sein:

1. Zusätzliche Analysen der Grundwassereigenschaften: Das Grundwasser sollte auf die Anwesenheit anderer Verbindungen (insbesondere anderer Tenside) und deren Schicksal während des Behandlungsprozesses analysiert werden. Eine MBAS-Analyse (english: methylene blue active substances assay, MBAS-assay) zur Bestimmung der Anwesenheit anionischer Tenside wird empfohlen.
2. Vorbehandlung einer neuen Grundwasserprobe (2700 L) unter Verwendung von Schwefelsäure, um die Bicarbonatkonzentration zu senken, und eine anschließende Ozonbehandlung zur Beseitigung des organischen Stoffgehaltes.

3. Ein Batchversuch zur Bestimmung der Beladungskapazität des Harzes unter Verwendung von vorbehandeltem Wasser.
4. Durchführen eines zweiten Säulenversuchs mit dem vorbehandelten Wasser (1800 L) zur Beurteilung der Reinigungsleistung unter den neuen Bedingungen. Der Versuchsaufbau entspricht dem ersten Säulenversuch. Durchführung von 20 PFT-Analysen.
5. Durchführung einer dreistufigen Regeneration des Harzes mit 3 verschiedenen Regenerationslösungen. Die nachfolgend genannten Regenerationslösungen sind nach ihrer Aggressivität sortiert. Die Regenerationsstufen geben Einblick in die Effektivität der Regeneration und die Zusammensetzung der Spüllösung nach Verwendung einer jeweils aggressiveren Regenerationslösung. Die Regeneration erfolgt schrittweise mit anschließender Analyse des PFT-Gehaltes in den jeweiligen Spüllösungen:
   1. Schritt: Regeneration des Harzes unter Verwendung einer 4%igen NaOH-Lösung,
   2. Schritt: Regeneration des Harzes unter Verwendung einer 8%igen NaOH-Lösung,
   3. Schritt: Regeneration des Harzes mit einer Methanol-Lösung.
6. Rekonditionierung der Säule und erneute Beladung des regenerierten Harzes mit den verbliebenen 900 L des vorbehandelten PFT-haltigen Wassers. Beurteilen der Reinigungsleistung für die PFT-Verbindungen; hierzu Durchführen von ca. 10 PFT-Analysen.
7. Berichterstattung aller Ergebnisse der Laboruntersuchung.

Erst nach zufriedenstellenden Ergebnissen der vorgenannten Untersuchungen sollte in einem weiteren Untersuchungsschritt der Abbau der PFT mit Hilfe von Oxidationsverfahren erneut untersucht werden. ARCADIS ist bereit, in die zweite Versuchsphase zu investieren.

7 Literaturverzeichnis

- Ahmad, M. (2012). Innovative oxidation pathways for the treatment of traditional and emerging contaminants. Doctoral dissertation Washington State University, December 2012.
- Buxton, G. Greenstock CL, Helman WP and Ross AB. (1988). Critical review of rate constants of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals (OH/O-) in aqueous solution. J. Phys. Chem. Ref. Data, 17, 513-886.
- Carter, K.E. and Farrell, J. (2010). Removal of perfluorooctane and perfluorobutane sulfonatefrom water via carbon adsorption and ion exchange, Sep. Sci. Technol. 45 (2010) 762–767.
- Deng S., Yu Q., Huang J., Yu G. (2010). Removal of perfluorooctane sulfonate fromwastewater by anion exchange resins: effects of resin properties and solutionchemistry. Water Res. 44 (2010) 5188–5195.
- Du Z., Deng S., Beia Y., Huanga Q., Wanga B., Huang J., Yua G. (2014). Adsorption behavior and mechanism of perfluorinated compounds on various adsorbents—A review. Journal of Hazardous Materials 274 (2014) 443–454.
- Hori, H., Kutsuna,S. (2007). Rate constants for aqueous phase reactions of SO_4^- with perfluoroproprionate and perfluoroacetate at 298 K. Int. Journ. of Chem. Kinetics, 39, 276-288;
- Hori, H., Y. Nagaoka, M. Murayama, and Kutsuna, S. (2008). Efficient decomposition of perfluorocarboxylic acids and alternative fluorochemical surfactants in hot water. Environmental Science & Technology 42: 7438-7443.
- Hori, H., Yamamoto, A., Hayakawa, E., Taniyasu, S., Yamashita, N., and Kutsuna, S., (2005). Efficient decomposition of environmentally persistent perfluorocarboxylic acides by use of persulfate as a photochemical oxidant. Environmental Science & Technology 39 (7): 2383-2388
- Kingshott, L. (2008). Remedial approaches for perfluorooctane sulfonate. MSc thesis, Imperial College London, Centre for Environmental Policy, London, UK.
- Lanxess (2008). Working with ion exchangers - a practical guide. Edited by Dr. S. Neuman.
- Ochoa-Herrera, V. and Sierra-Alvarez, R. (2008). Removal of perfluorinated surfactants bysorption onto granular activated carbon, zeolite and sludge, Chemosphere 72(2008) 1588–1593
- Pancras, T., W. Plaisier, A. Barbier, E. Hawley, E. Gaiser, R. Deeb, J. Burdick, (2013). A giant leap forward for in-situ chemical oxidation of perfluorinated compounds. Presented at Remtec, Denver, Colorado, 4-6 March 2013.
- Punyapalakul, P. Suksomboon, K. Prarat, P. and Khaodhiar, S. (2013). Effects of surfacefunctional groups and porous structures on adsorption and recovery of per-fluorinated compounds by inorganic porous silicas, Sep. Sci. Technol. 48 (2013)775–788.
- Rattanaoudom, R. Visvanathan and C. Boontanon, S.K. (2012) Removal of concentratedPFOS and PFOA in synthetic industrial wastewater by powder activated carbonand hydrotalcite, J. Water Sustain. 2 (2012) 245–258.
- Senevirathna, S.T.M.L.D. (2010). Development of Effective Removal Methods of PFCs (perfluorinated compounds) in Water by Adsorption and Coagulation, Japan,School of Engineering, Kyoto University.

- Shannon, M. Mitchell, Ahmad, M., Amy L. Teel, and Richard J. Watts. (2014). Degradation of Perfluorooctanoic Acid by Reactive Species Generated through Catalyzed H_2O_2 Propagation Reactions. Environ. Sci. Technol. Lett., 2014, 1 (1), pp 117–121
- Vecitis, C.D., Park, H., Cheng, J., Mader, B.T. and Hoffmann, M.R. (2008). Enhancement of Perfluorooctanoate (PFOA) and Perfluorooctanesulfonate (PFOS) Activity at Acoustic Cavitation Bubble Interfaces. Chapter 4. Journal of Physical Chemistry 112: 111-142;
- Wang, F. and Shih, K. (2011). Adsorption of perfluorooctanesulfonate (PFOS) and perfluo-rooctanoate (PFOA) on alumina: influence of solution pH and cations. WaterRes. 45 (2011) 2925–2930.
- X. Liang, M.A. Gondal, X. Chang, Z.H. Yamani, N. Li, H. Lu and Ji, G. (2011). Facile preparation of magnetic separable powdered-activated-carbon/Ni adsorbent and its appli-cation in removal of perfluorooctane sulfonate (PFOS) from aqueous solution,J. Environ. Sci. Health, A 46 (2011) 1482–1490
- Yu Q., Deng S., Yu G. (2008). Selective removal of perfluorooctane sulfonate from aque-ous solution using chitosan-based molecularly imprinted polymer adsorbents. Water Res. 42 (2008) 3089–3097.
- Yu Q., Zhang R., Deng S., Huang J., Yu G. (2009). Sorption of perfluorooctane sulfonateand perfluorooctanoate on activated carbons and resin: Kinetic and isothermstudy. Water Res. 43 (2009) 1150–1158.
- C. You, C. Jia, G. Pan, Effect of salinity and sediment characteristics on the sorp-tion and desorption of perfluorooctane sulfonate at sediment-water interface,Environ. Pollut. 158 (2010) 1343–1347.
- Y.N. Kwon, K. Shih, C. Tang, J.O. Leckie, Adsorption of perfluorinated compoundson thin-film composite polyamide membranes, J. Appl. Polym. Sci. 124 (2012)1042–1049.[56]
- Q. Zhou, G. Pan, J. Zhang, Effective sorption of perfluorooctane sulfonate(PFOS) on hexadecyltrimethylammonium bromide immobilized mesoporousSiO2hollow sphere, Chemosphere 90 (2013) 2461–2466.[57]
- C.J. Kwadijk, I. Velzeboer, A.A. Koelmans, Sorption of perfluorooctane sul-fonate to carbon nanotubes in aquatic sediments, Chemosphere 90 (2013)1631–1636.
- LUBW (2015), Vorläufige GFS-Werte PFC für das Grundwasser und Sickerwasser aus schädlichen Bodenveränderungen und Altlasten, Erlass des Ministeriums für Umwelt, Klima und Energiewirtschaft Baden-Württemberg, 17.06.2015

Anlage 1 Erlass des LUBW vom 17.06.2015

**M I N I S T E R I U M F Ü R U M W E L T,
K L I M A U N D E N E R G I E W I R T S C H A F T
B A D E N – W Ü R T T E M B E R G**

Postfach 10 34 39, 70029 Stuttgart
E-Mail: poststelle@um.bwl.de
FAX: 0711 126-2881

Abteilung 5
Regierungspräsidien
Stuttgart
Karlsruhe
Freiburg
Tübingen

Stuttgart 17.06.2015
Name Jochen Stark
Durchwahl 0711 126-1542
Aktenzeichen 5-8932.52/4
(Bitte bei Antwort angeben!)

Landratsämter und
Bürgermeisterämter der Stadtkreise

Landesanstalt für Umwelt, Messungen und
Naturschutz Baden-Württemberg (LUBW)
76231 Karlsruhe

Vorläufige GFS-Werte PFC für das Grundwasser und Sickerwasser aus schädlichen Bodenveränderungen und Altlasten

Ausgelöst durch 2013 festgestellte großflächige Bodenbelastungen mit per- und polyfluorierten Chemikalien (PFC) im Raum Rastatt und Baden-Baden steht diese Schadstoffgruppe im verstärkten Blickpunkt der Bearbeitung von schädlichen Bodenveränderungen und Altlasten. Bei der Bearbeitung von schädlichen Bodenveränderungen und Altlasten ist das Bundes-Bodenschutz (BBodSchG) einschlägig. Ist das Grundwasser davon betroffen, sind die materiellen Anforderungen des Wasserhaushaltsgesetzes (WHG) anzuwenden.

Die Länderarbeitsgemeinschaft Wasser (LAWA) hat auf die Bitte der Länderarbeitsgemeinschaft Boden (LABO) 2013 eine Arbeitsgruppe zur Erarbeitung von Geringfügigkeitsschwellenwerten (GFS-Werte) von PFC-Substanzen zur Beurteilung einer nachtei-

ligen Veränderung der Wasserbeschaffenheit des Grundwassers (Grundwasserverunreinigung) entsprechend den materiellen Anforderungen des Wasserrechts eingerichtet. Da aufgrund der noch vorhandenen Datenlücken, insbesondere von Toxizitätsdaten (bis auf PFOS) in absehbarer Zeit nicht mit verbindlichen Ergebnissen von der LAWA zu rechnen ist, werden vorläufige GFS-Werte zur Anwendung für den Vollzug bekannt gegeben.

1. Grundsatz

Geringfügigkeitsschwellenwerte (GFS-Werte) für PFC (per- und polyfluorierte Chemikalien) mit der wissenschaftlichen Bezeichnung PFAS (per- und polyfluorierte Alkylsubstanzen) werden aktuell in einer Arbeitsgruppe aus Vertretern der Länderarbeitsgemeinschaften Wasser (LAWA) und Boden (LABO) nach human- und ökotoxikologischen Kriterien erarbeitet. Bei gleichem Wirkungsmechanismus der Substanzen wird die Ableitung von einem oder mehreren Summenwerten anstelle eines GFS-Wertes für jeden Einzelstoff der PFAS angestrebt.

Die Länderarbeitsgemeinschaft Wasser (LAWA, 2013) hat im Rahmen der Überarbeitung der Geringfügigkeitsschwellenwerte für das Grundwasser für PFOS einen GFS-Wert von 0,23 µg/l abgeleitet. Dieser Wert ist mit der PNEC (= *Predicted No Effect Concentration*) für das Schutzgut „Aquatische Lebensgemeinschaft“ begründet, d.h. berücksichtigt neben humantoxikologischen auch ökotoxikologische Kriterien. Dieser Wert ist von der LAWA noch nicht veröffentlicht worden. In Baden-Württemberg wird dieser Wert hiermit zur Beurteilung von Kontaminationen des Grund- und Sickerwassers vorläufig eingeführt. Falls der Einzelwert von 0,23 µg/l PFOS unterschritten wird, ist bei Auftreten weiterer PFC (PFAS)-Substanzen die Additionsregel (s. 3.) anzuwenden. Hierbei ist PFOS mit dem GOW von 0,3 µg/l (s. Nr. 1 Tabelle) zu berücksichtigen.

2. Anlehnung an Trinkwasserbewertungskonzept

In Anlehnung an das Trinkwasserbewertungskonzept der Trinkwasserkommission beim UBA (UBA, 2011; UBA, 2015; MLR BW, 2015) mit den Werten GOW (gesundheitlicher Orientierungswert für Trinkwasser) oder LW (gesundheitlich lebenslang duldbarer, toxikologisch abgeleiteter Leitwert) sowie den bisherigen Ableitungskriterien der LAWA für GFS im Grundwasser werden die in der Tabelle zusammengestellten vorläufigen Geringfügigkeitsschwellenwerte für die einzelnen PFC (PFAS) abgeleitet. Bei Überschreitung dieser Einzelwerte im Grundwasser liegt in der Regel eine nachteilige Veränderung der Grundwasserbeschaffenheit gemäß WHG vor.

3. Additionsregel

Zur Bewertung des gemeinsamen Auftretens mehrerer PFC (PFAS)-Substanzen ist die Quotientensumme anhand der Additionsregel analog den Technischen Regeln für Gefahrstoffe (TRGS 402) heranzuziehen (BAuA, 2010; EU, 2012; LAWA, 2010). Die Additionsregel bedeutet, dass Quotienten aus gemessener Konzentration und zugehörigem, stoffspezifischem GOW oder LW gebildet werden (s. Tabelle vorläufige GFS-Werte PFC (PFAS) Nr. 1 bis 13). Wenn als Summe aller Quotienten der Bewertungsindex "kleiner oder gleich 1" erhalten wird, liegt für das betreffende Grundwasser oder Sickerwasser – entsprechend dem für das Trinkwasser geregelten gesundheitlichen Schutz aller Bevölkerungsgruppen für die lebenslange Exposition – keine Gefährdung vor (LAWA, 2010; MLR, 2015).

Der früher empfohlene Summenwert für Gesamt-PFC mit 1,0 µg/l (ohne PFBA), der toxikologisch nicht begründbar ist, kann laut aktueller Bewertung des UBA nicht mehr herangezogen werden (MLR BW, 2015), da die jeweiligen GFS-Einzelwerte der in der Tabelle genannten Parameter einzuhalten sind.

4. Analytik

Die Analytik erfolgt nach DIN 38414-14 und 38407-42. Der Mindestumfang der Untersuchungsparameter auf PFC (PFAS) umfasst die in der Tabelle aufgeführten Substanzen Nr. 1 bis 13. Bei spezifischem Verdacht ist diese Liste um weitere erforderliche PFAS-Parameter zu ergänzen.

Die analytische Bestimmungsgrenze der PFC (PFAS)-Substanzen sollte ≤ 0,01 µg/l betragen. Bei Unterschreitung der Bestimmungsgrenze geht der jeweilige Parameter mit der halben Bestimmungsgrenze, bei Unterschreitung der Nachweisgrenze mit Null in die Summenbildung ein.

Für die Eluatuntersuchung von Bodenproben für die Beurteilung des Sickerwassers ist ein Wasser-Feststoff-Verhältnis von 2:1 gemäß Schüttelverfahren nach DIN 19527 oder Säulenkurztest nach DIN 19528 anzuwenden.

5. Vorläufige GFS-Werte für PFC (PFAS)

Nr.	PFC (PFAS)	Vorläufiger GFS-Wert in µg/l	Begründung
	PFOS Perfluoroktansulfonsäure	0,23	Übernahme des aktuell vorliegenden GFS-Wert-Vorschlags der LAWA (2013); berücksichtigt auch ökotoxikologische Kriterien; **nicht** in die Quotientensumme einzurechnen
1	PFOS Perfluoroktansulfonsäure	0,3	Übernahme des LW der TW-Kommission am UBA (Lud et al., 2010; Wilhelm et al., 2010; UBA, 2011)
2	PFOA Perfluoroktansäure	0,3	
3	H_4PFOS 6:2 Fluortelomersulfonsäure	0,3	PFOS-Ersatzstoff; Übernahme des GOW aus UBA-Liste (UBA, 2015)
4	PFNoA Perfluornonansäure	0,3	Anlehnung an LW für PFOS und PFOA
5	PFDeA Perfluordekansäure	0,3	
6	PFHpS Perfluorheptansulfonsäure	0,3	Übernahme des GOW des UBA (Lud et al., 2010; Wilhelm et al., 2010; UBA, 2011; UBA, 2015)
7	PFHpA Perfluorheptansäure	0,3	
8	PFHxS Perfluorhexansulfonsäure	0,3	
9	PFHxA Perfluorhexansäure	1,0	
10	PFPeS Perfluorpentansulfonsäure	1,0	
11	PFPeA Perfluorpentansäure	3,0	
12	PFBS Perfluorbutansulfonsäure	3,0	
13	PFBA Perfluorbutansäure	7,0	Übernahme des LW der TW-Kommission am UBA (Lud et al., 2010; Wilhelm et al., 2010; UBA, 2011)
	weitere per- und polyfluorierte Substanzen	jeweils 1,0	aus dem GOW-Konzept der TW-Kommission am UBA abgeleiteter Screeningwert; **nicht** in die Quotientensumme einzurechnen

Die Additionsregel ist für die PFC (PFAS)-Substanzen Nr. 1 bis 13 anzuwenden, siehe 3. Additionsregel

6. Literatur

BAuA (2010): Technische Regeln für Gefahrstoffe – Ermitteln und Beurteilen der Gefährdungen bei Tätigkeiten mit Gefahrstoffen: inhalative Exposition – TRGS 402, Seite 11. **Bundesanstalt für Arbeitsschutz und Arbeitsmedizin**, Dortmund; http://www.baua.de/de/Themen-von-A-Z/Gefahrstoffe/TRGS/TRGS-402.html

BfR (2014): Kurzkettige perfluorierte Verbindungen in Lebensmitteln. Anlage 84-3810-02-8114187 zum Zwischenbericht zur gesundheitlichen Bewertung der Untersuchungsergebnisse von kurzkettigen perfluorierten Verbindungen in Lebensmitteln des Bundesinstituts für Risikobewertung. **Stellungnahme an das** Ministerium für ländlichen Raum und Verbraucherschutz Baden-Württemberg (**MLR BW**) vom 11. 12. 2014

EU (2012): Toxicity and Assessment of Chemical Mixtures. Approved by the Scientific Committees on Health and Environmental Risks (SCHER), Emerging and Newly Identified Health Risks (SCENIHR), and Consumer Safety (SCCS). Directorate General for Health & Consumers, **European Union**;
http://ec.europa.eu/health/scientific_committees/environmental_risks/docs/scher_o_155.pdf

LAWA (2010): PFT-Belastung in Grundwasser und Oberflächengewässern sowie in Abwasser und Klärschlamm Deutschlands – Datenzusammenstellungen aus den Bundesländern. Erarbeitet von LAWA-AG (Federführung), LAWA-AO, BL-AK Abwasser, BLAK-UQN, LAGA zur Vorlage bei der 74. UMK, **Bund/Länder-Arbeitsgemeinschaft Wasse**r, Stand 19. 4. 2010

LAWA (2013): Ableitung von Geringfügigkeitsschwellenwerten für das Grundwasser. Aktualisierter und überarbeiteter Entwurf der **Länderarbeitsgemeinschaft Wasser**, erarbeitet vom Unterausschuss unter Vorsitz von B. Moll und Mitwirkung von H.H. Dieter, D. Frank, R. Gihr, R. Konietzka, R. Stockerl, K.T. v.d. Trenck, D. Schudoma, B. Zedler, Gast: J. Brodsky; Stand: 16. 1. 2013 mit Korrekturen vom 29. 5. 2013

Lud D, HP Thelen, HH Dieter (2010): Bewertung von Wasserbelastungen durch „kurzkettige" Perfluortenside anhand neuer Bewertungskriterien. **Altlastenspektrum 2010**(1), 5-9

MLR BW (2015): Trinkwasserüberwachung; Bewertung von PFC im Trinkwasser. **Erlass** des Ministeriums für ländlichen Raum und Verbraucherschutz Baden-Württemberg, Stuttgart, 17. 4. 2015

OECD (2015): OECD Portal on perfluorinated chemicals. **Organization for Economic Co-operation and Development**; http://www.oecd.org/ehs/pfc/; aufgesucht am 29. 5. 2015

UBA (2011): Grenzwerte, Leitwerte, Orientierungswerte, Maßnahmenwerte – Aktuelle Definitionen und Höchstwerte. Autor: H.H. Dieter, am 16. 12. 2011 **aktualisierte** Fassung des Textes aus **UBA (2009**);
http://www.umweltbundesamt.de/dokument/grenzwerte-leitwerte-orientierungswerte

UBA (2015): GOW-Liste, Stand: März 2015
http://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/374/dokumente/liste_der_nach_gow_bewerteten_stoffe_0.pdf

Wilhelm M, S Bergmann, HH Dieter (2010): Occurrence of perfluorinated compounds (PFCs) in drinking water of North Rhine-Westphalia, Germany and a new approach to assess drinking water contamination by shorter-chained C4-C7 PFCs. **International Journal of Hygiene and Environmental Health 213**(3), 224-232; online:
https://www.researchgate.net/publication/222887302_Occurrence_of_perfluorinated_compounds_%28PFCs%29_in_drinking_water_of_North_Rhine-Westphalia_Germany_and_new_approach_to_assess_drinking_water_contamination_by_shorter-chained_C4C7_PFCs

gez. Fuhrmann
Ministerialdirigent

Anlage 2 Bericht Miontec

Ion exchange

Pilot testing service

Laboratory service

MionTec

IEX Lab trials on removal of PFOS and PFOA from groundwater – Proof of principle (short report)

02.2015

P 1665

Gunda Lakaschus Lohrenz, Dieter Mauer

MionTec GmbH

for

Mr. Wim Plaisir

ARCADIS Nederland BV

Soil and Groundwater Remediation

Het Rietveld 59a

NL 7321 CT Apeldoorn

Contact:

MionTec GmbH
Altenberger Str. 147
D-51381 Leverkusen
phone +49 (0)2171-39563-0
fax +49 (0)2171-39563-28
eMail sales@miontec.de
web http://www.miontec.de

Table of contents

1 The Task 4
1.1 Feed solution 4
1.2 Experimental Set-up: 4
1.2.1 Materials used: 4
1.2.2 IEX column dimensions and equipment 5
1.3 In-process control 5
1.4 Experimental parameters 5
1.4.1 Load phase 5
1.4.2 Regeneration 5
1.5 Sampling matrix: 5
1.6 Conductivity and pH column 1 (WBA) 7
1.7 Conductivity and pH trends column 2 (Adsorber) 8
1.8 Results on PFOS and PFOA 9

Table of figures

Abb. 1 Experimental set-up P 1665 Z1 (experiment 1) 4
Abb. 2 Table 1: sampling matrix pre-filter 5
Abb. 3 Table 2: sampling matrix column 1 6
Abb. 4 Table 3: sampling matrix column 2 6
Abb. 5 Conductivity trend in the eluate of column 1 7
Abb. 6 pH trend in the eluate of column 1 7
Abb. 7 combined diagram ph/conductivity column 1 8
Abb. 8 Conductivity trend in the eluate of column 2 8
Abb. 9 pH trend in the eluate of column 2 9
Abb. 10 combined diagram ph/conductivity column 2 9

1 The Task

IEX Lab trials on removal of PFOS and PFOA from groundwater were performed on the behalf of Arcadis Netherlands, in cooperation with Lanxess Germany as proof of principle.

The principal experimental design was provided by the customer.

1.1 Feed solution

Approximately 1 m^3 of groundwater was delivered to MionTec, Technikum on 22.01.2015; Sampling, according to the accompanying letter, was performed on 13.01.2015; identification: Messstelle 7508/569-7 (GWM 2/2013); [redacted] Herbertingen; provided by Mr. Andreas Motzer;

A technical briefing took place on 27.01.2015 (at MionTec) with Mr. Plaisir, Dr. Barbier, Dr. Mauer, and Dr. Lakaschus Lohrenz. The following lab set-up was agreed by all participants within this meeting.

The IEX experiment was started on 2.2.2015

1.2 Experimental Set-up:

The experimental set-up is as follows:

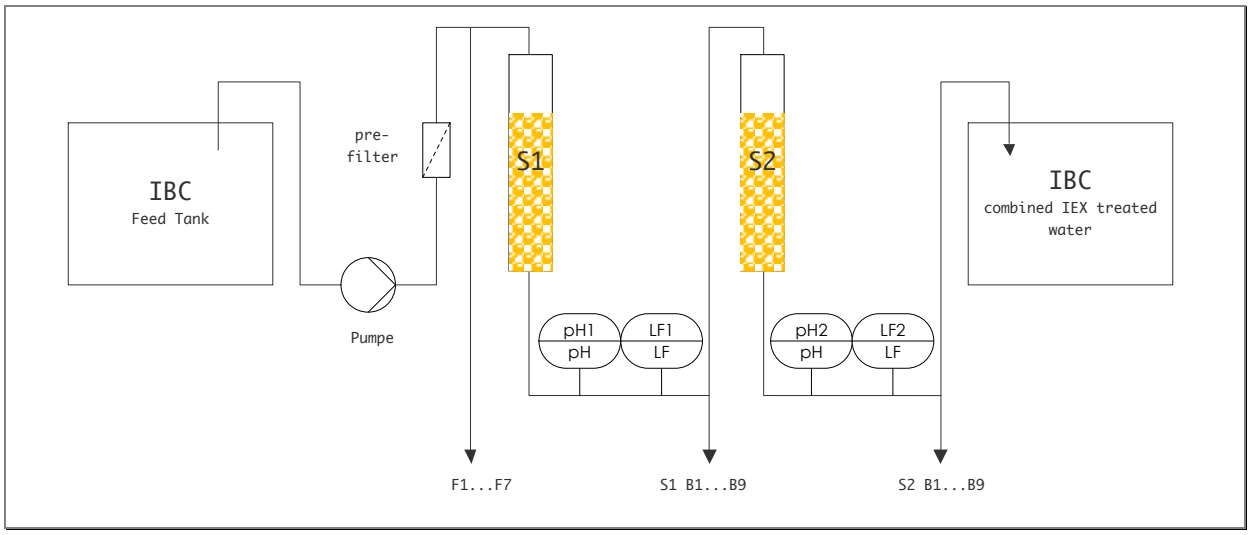

Abb. 1 *Experimental set-up P 1665 Z1 (experiment 1)*

The weak basic IEX MP62 was conditioned with 3BV of H_2SO_4 10%.

1.2.1 Materials used:

Column housing	PVC C
Tubing and connections	PE
Pumping tube	thermoplast, elastomer on base of polypropylen
Pre filter housing	head plastic polypropylen; housing plastic SAN transparent
Filter cartridge	wound polypropylen filtercartridge 10 µm
Resin (S1)	Lewatit Monoplus MP 62 WS
Resin (S2)	Lewatit AF 5

1.2.2 IEX column dimensions and equipment

Bed volume (S1)	200 ml
Bed height (S1)	940 mm → 760 mm
Inner Diameter (S1)	170 mm
Bed Volume (S2)	200 ml
Bed height (S2)	920 mm → 900 mm
Inner Diameter (S2)	170 mm

1.3 In-process control

A data logging system was applied to monitor continously the trend of pH and conductivity behind the anionic step (Column 1) and the adsorber step (column 2).

1.4 Experimental parameters

The following settings were applied

1.4.1 Load phase

Flow direction:	down gradient
Column arrangement	serial S1 -> S2
Specific flow rate	15 BV/h

1.4.2 Regeneration

Regeneration was performed for the anionic step (column 1) only.

Regenerating agent	NaOH 4%
Throughput	3 BV
Specific throughput	5 BV/h
Flow direction	down gradient , single column S1

1.5 Sampling matrix:

Samples were taken behind the anionic step (column 1), the adsorber step (column 2), and the pre filter as specified in the following tables:

Cycle	1				Throughput					
pre-filter	date / time (combined field)		break /run		**BV**	[ltr/h]	[BV/h]	dt [h]	t [h]	dBV
Event			1/≈0			1BV=	**0,20** ltr			
Start	02.02.2015	08:46	1		**0**	3,0	15	0,00	0,0	0,0
F1	05.02.2015	08:45	0		**1.081**	3,0	15	71,98	72,0	1081,2
F2	06.02.2015	15:45	0		**1.546**	3,0	15	31,00	103,0	465,0
F3	08.02.2015	10:55	0		**2.194**	3,0	15	43,17	146,2	647,5
F4	09.02.2015	09:05	0		**2.520**	2,9	14,7	22,17	168,3	325,8
F5	11.02.2015	15:41	0		**3.330**	3,0	14,9	54,60	222,9	810,8
F6	13.02.2015	11:45	0		**3.991**	3,0	15	44,07	267,0	661,0
F7	14.02.2015	11:43	0		**4.351**	3,0	15	23,97	291,0	359,5
Stop	14.02.2015	12:02	0		**4.356**	3,0	15	0,32	291,3	4,7

Abb. 2 *Table 1: sampling matrix pre-filter*

Cycle	1								
Column1	date / time		break		Throughput				
MP 62 WS	(combined field)		/run	BV			dt	t	dBV
Event			1/≈0		[ltr/h]	[BV/h]	[h]	[h]	
					1BV=	0,20 ltr			
Start	02.02.2015	08:46	1	**0**	3,0	15	0,00	0,0	0,0
S1B1	02.02.2015	15:30	0	**104**	3,1	15,5	6,73	6,7	104,4
S1B2	02.02.2015	22:53	0	**217**	3,0	15,2	7,38	14,1	112,2
S1B3	03.02.2015	16:10	0	**472**	3,0	14,8	17,28	31,4	255,8
S1B4	05.02.2015	08:30	0	**1.077**	3,0	15	40,33	71,7	605,0
S1B5	08.02.2015	10:35	0	**2.189**	3,0	15	74,08	145,8	1111,2
S1B6	09.02.2015	08:35	0	**2.512**	2,9	14,7	22,00	167,8	323,4
S1B7	11.02.2015	15:20	0	**3.325**	3,0	14,9	54,75	222,6	813,0
S1B8	13.02.2015	11:25	0	**3.986**	3,0	15	44,08	266,7	661,2
S1B9	14.02.2015	11:22	0	**4.346**	3,0	15	23,95	290,6	359,3
Stop	14.02.2015	12:02	0	**4.356**	3,0	15	0,67	291,3	10,0

Abb. 3 *Table 2: sampling matrix column 1*

Cycle	1								
Column2	date / time		break		Throughput				
AF 5	(combined field)		/run	BV			dt	t	dBV
Event			1/≈0		[ltr/h]	[BV/h]	[h]	[h]	
					1BV=	0,20 ltr			
Start	02.02.2015	08:46	1	**0**	3,0	15	0,00	0,0	0,0
S2B1	02.02.2015	15:30	0	**104**	3,1	15,5	6,73	6,7	104,4
S2B2	02.02.2015	22:53	0	**217**	3,0	15,2	7,38	14,1	112,2
S2B3	03.02.2015	16:10	0	**472**	3,0	14,8	17,28	31,4	255,8
S2B4	05.02.2015	08:10	0	**1.072**	3,0	15	40,00	71,4	600,0
S2B5	08.02.2015	10:15	0	**2.184**	3,0	15	74,08	145,5	1111,2
S2B6	09.02.2015	08:15	0	**2.507**	2,9	14,7	22,00	167,5	323,4
S2B7	11.02.2015	15:00	0	**3.320**	3,0	14,85	54,75	222,2	813,0
S2B8	13.02.2015	11:05	0	**3.981**	3,0	15	44,08	266,3	661,2
S2B9	14.02.2015	11:02	0	**4.341**	3,0	15	23,95	290,3	359,3

Abb. 4 *Table 3: sampling matrix column 2*

1.6 Conductivity and pH column 1 (WBA)

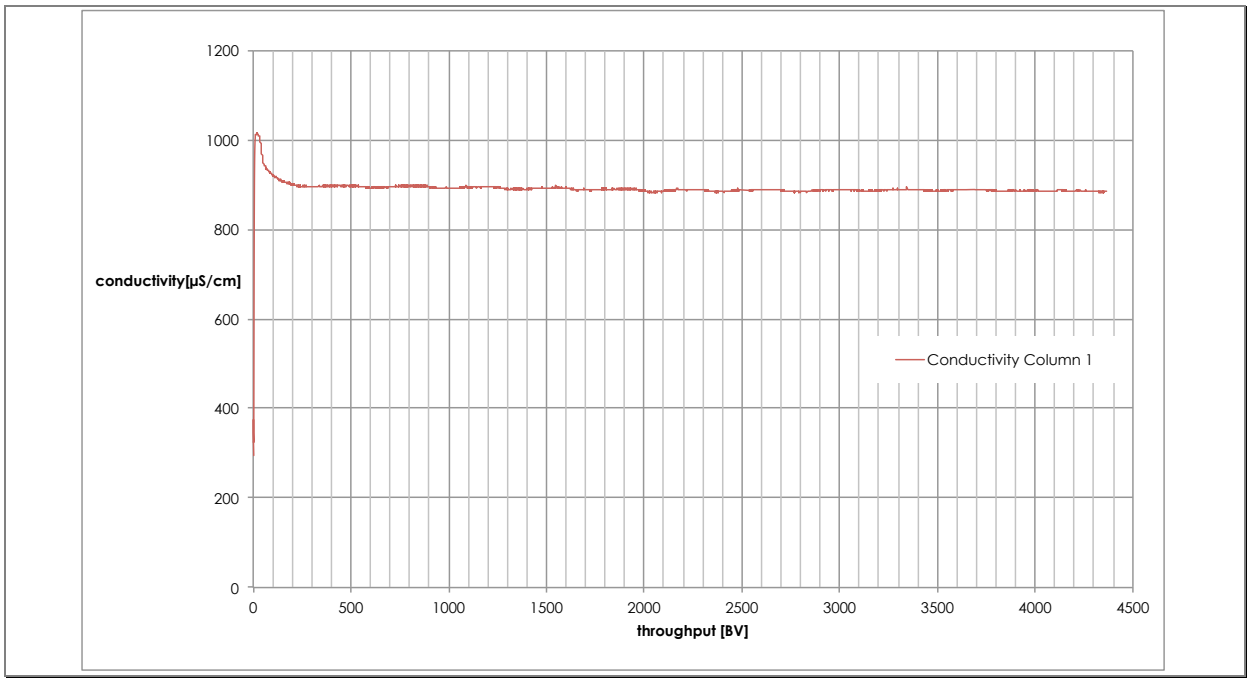

Abb. 5 *Conductivity trend in the eluate of column 1*

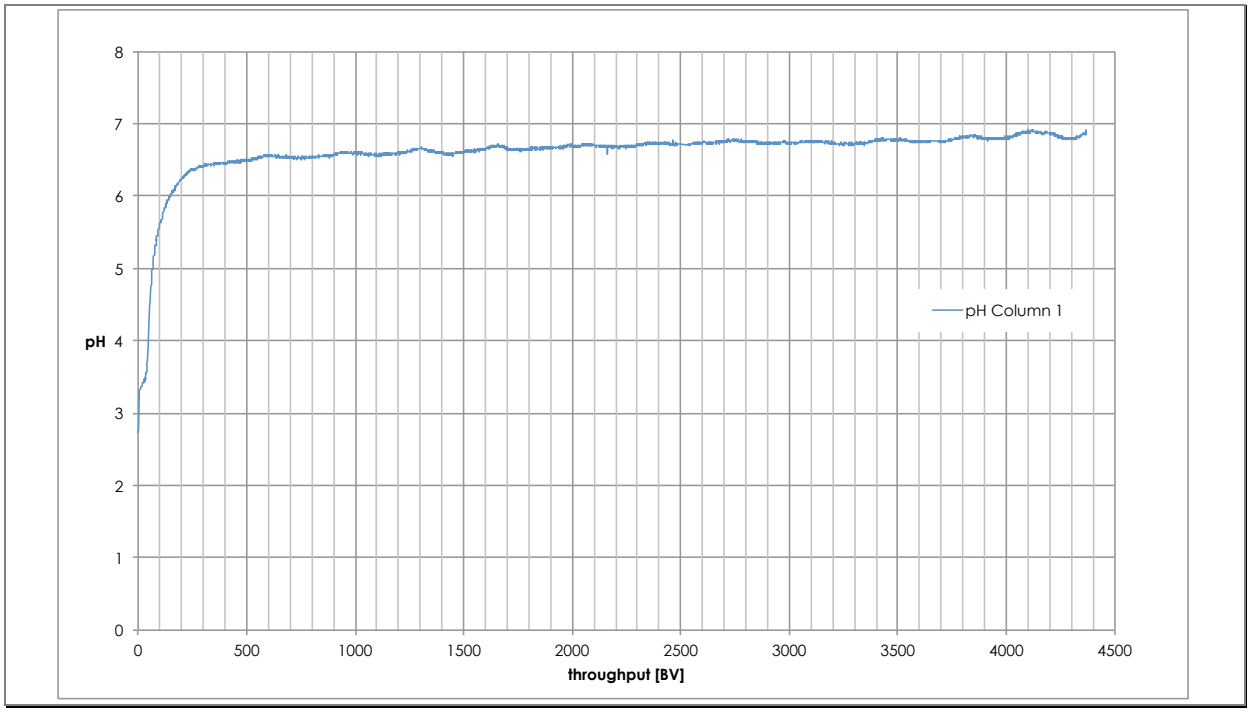

Abb. 6 *pH trend in the eluate of column 1*

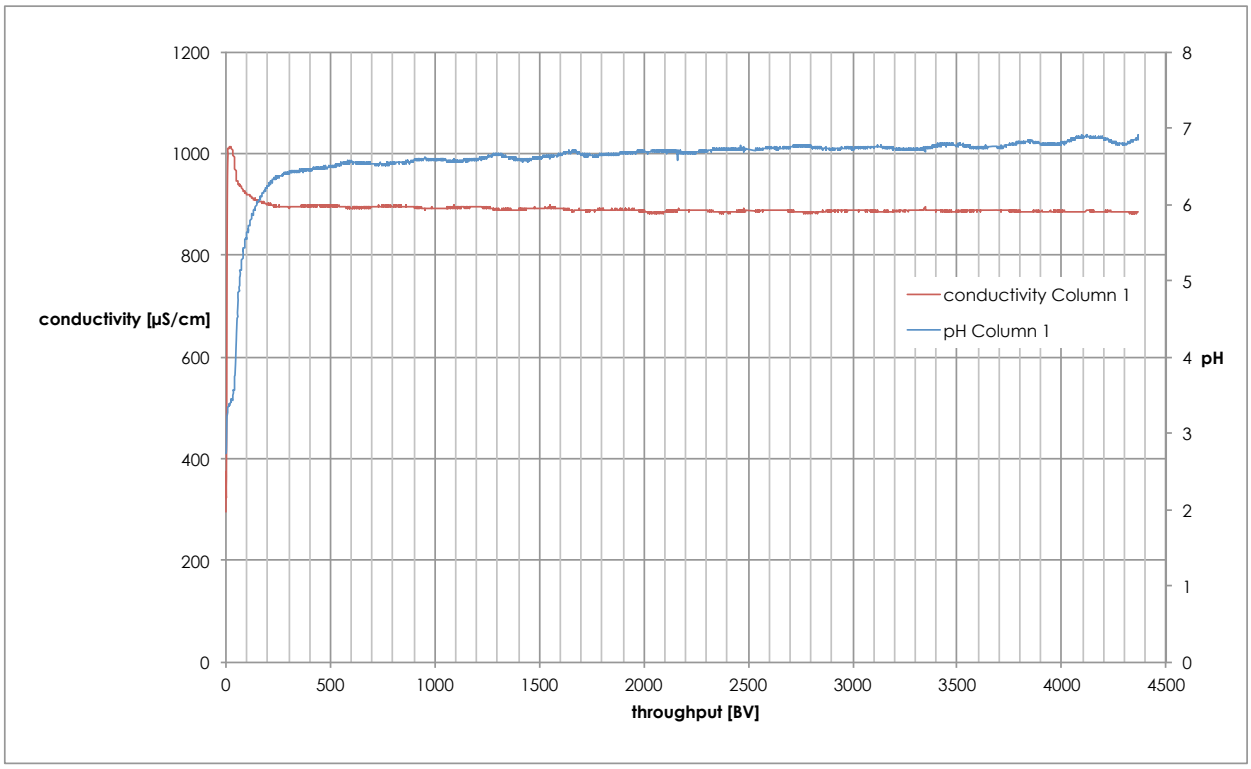

Abb. 7 *combined diagram ph/conductivity column 1*

1.7 Conductivity and pH trends column 2 (Adsorber)

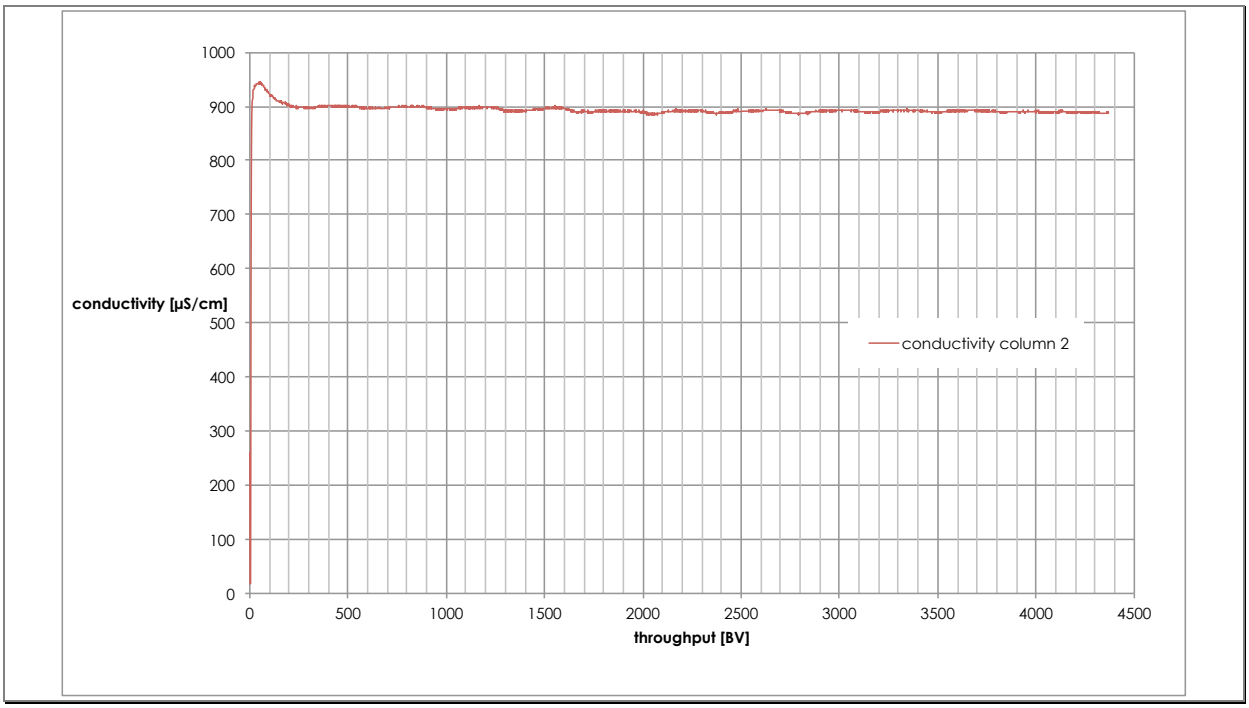

Abb. 8 *Conductivity trend in the eluate of column 2*

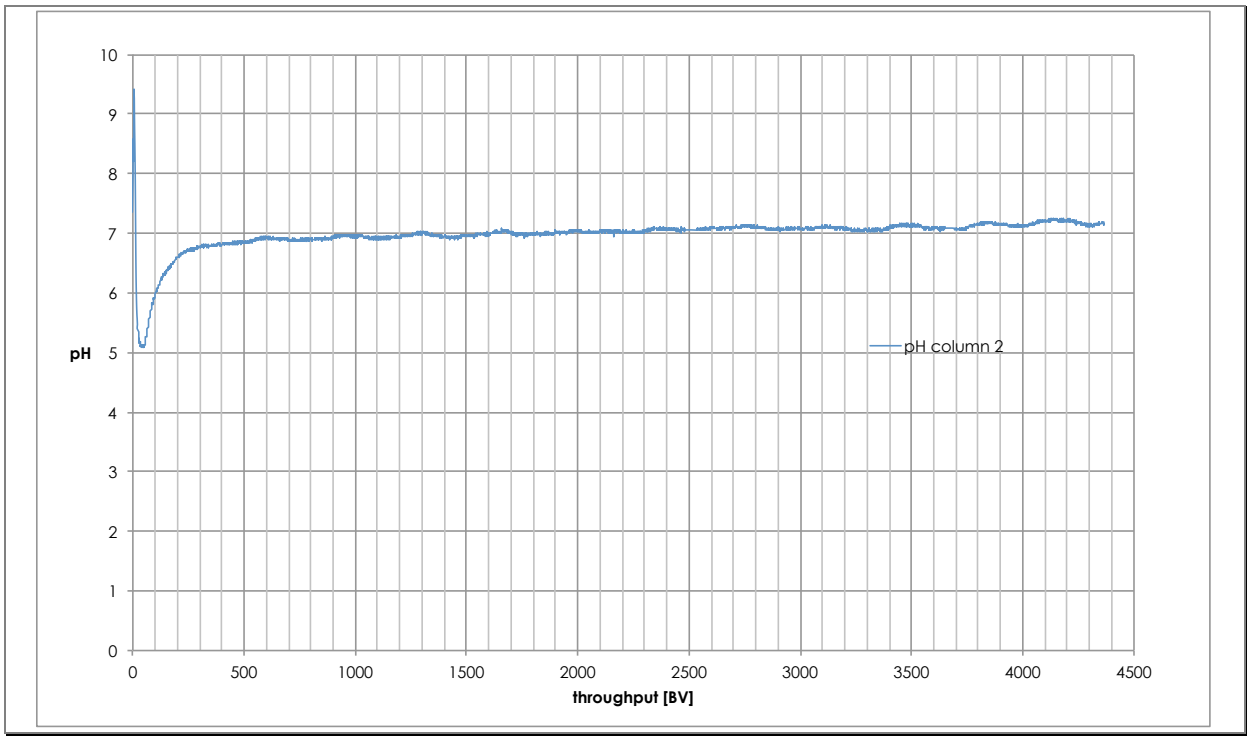

Abb. 9 *pH trend in the eluate of column 2*

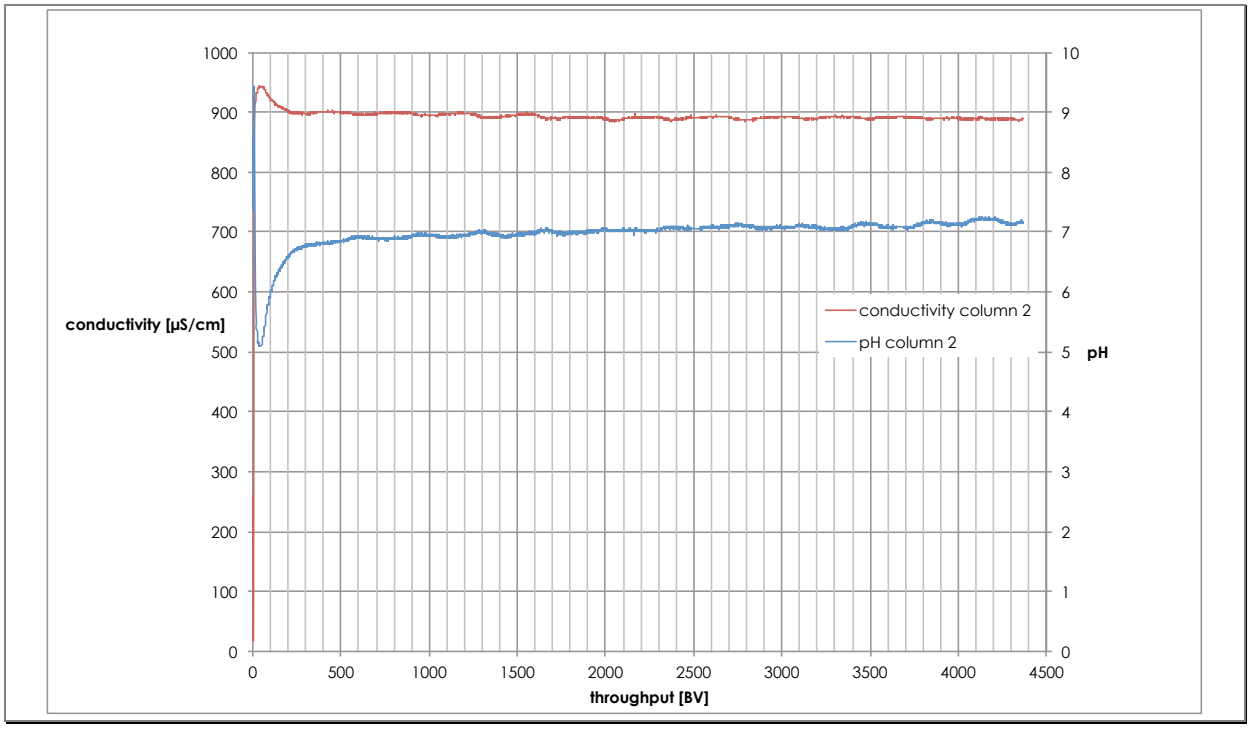

Abb. 10 *combined diagram ph/conductivity column 2*

1.8 Results on PFOS and PFOA

The complete sampling set was sent to Arcadis NL for further analysis.

Anlage 3 Analysezertifikate

Untersuchungsergebnisse der Stichtagsbeprobung vom 09.10.2012 Bereich Shredderwerk Herbertingen auf Zusatzparameter:

Im Rahmen der Stichtagsbeprobung vom 09.10.2012 erfolgte neben der Analyse auf den PFT-Gehalt eine zusätzliche Untersuchung des abgepumpten Grundwassers aus dem Löschwasserbrunnen „Saugstelle 2" (2051/569-3) sowie aus einem Zwischenspeichertank, um zu klären, ob bei einer ggf. erforderlichen Reinigung des zwischengespeicherten Wassers über Aktivkohlefilter mit entsprechenden Schwierigkeiten hinsichtlich der Adsorption der PFT durch andere „Störstoffe" zu rechnen ist.
Der Analysenbefund weist einen leicht erhöhten Gehalt an Eisen, Mangan und TOC auf.
Der leicht erhöhte TOC-Gehalt ist vermutlich auf Huminstoffanteile des Grundwassers infolge der im Zustrom befindlichen anmoorigen, stark organischen Sedimentablagerungen zurückzuführen.
Der in Wasserprobe aus dem Löschwasserbrunnen Saugstelle 2 (Br. 2051/569-3) ermittelte erhöhte Gehalt an gelöstem Eisen (ca. 5,5 mg/l) und Mangan (ca. 0,3 mg/l) sowie der Nachweis von zweiwertigem Eisen (ca. 4,8 mg/l) weist im Hinblick auf die Bewertung von Grundwasserbehandlungsmaßnahmen auf eine Verockerungsproblematik hin.

Herbertingen Stichtag: 09.10.2012

Bezeichnung:		Saugstelle 2 Br. 2051/569-3	Mischprobe Tanks
Labor-Nr.:		49654/930/02	49654/930/10
Probenart		Wasser	Wasser
Proben-Nr		12-20281	12-20288
Parameter	**Einheit**		
Eisen, gelöst	mg/l	5,52	
Mangan, gelöst	mg/l	0,28	
Eisen (II)	mg/l	4,83	
TOC (ges. org. Kohlenstoff)	mg/l		18
Summe BTEX-Aromaten	mg/l		< 0,001
Summe LCKW	mg/l		< 0,001
Summe PAK n. EPA	mg/l		< 0,00002
Kohlenwasserstoff-Index (MKW)	mg/l		< 0,1

→ relativ viel Fe^{2+}.

Prüfbericht

0061004-01_(AT) 24.06.2015

Berghof Analytik + Umweltengineering GmbH
Ob dem Himmelreich 9 • D-72074 Tübingen

Berghof Analytik + Umweltengineering GmbH
Herr Andreas Motzer

Lilli-Zapf-Straße 32

72072 Tübingen

DAkkS Deutsche Akkreditierungsstelle D-PL-14029-01-00

Nach DIN EN ISO/IEC 17025 akkreditiertes Prüflaboratorium. Die Akkreditierung gilt für die in der Urkunde aufgeführten Prüfverfahren.

Auftragsdaten			
Betreff:	Modellvorhaben PFC-Sanierung Herbertingen [redacted]		
Probenehmer:	Herr Motzer, Fa. Berghof		
Bearbeitungszeitraum:	03.06.2015-24.06.2015	Probeneingang:	03.06.2015

7508/569-7 - GWM 2/2013 02.06.2015 — **Grundwasser**

61004/930/01 — **Grenz-/ Anforderungswert**

Parameter	Einheit	Ergebnis	Methode
Eisen, gesamt	mg/L	2,26	EN ISO 17294-2 (E 29)
Eisen(II)	mg/L	2,26	DIN 38406-E1 (E 1) +
Mangan, gesamt	mg/L	0,26	EN ISO 17294-2 (E 29)
DOC (gel. organ. Kohlenstoff)	mg/L	19	DIN EN 1484 (H 3) 2
Calcium	mg/L	141	DIN EN ISO 11885 (E 22)
Magnesium	mg/L	19,0	DIN EN ISO 11885 (E 22)
Ammonium	mg/L	0,31	DIN 38406-E5-1 (E5) 2
CSB (Chem. Sauerstoffbedarf)	mg/L	51	DIN 38409-H41-1 (H 41) 2
AOX (ads.org.geb. Halogene)	mg/L	0,041	DIN EN ISO 9562 (H 14) 2
Fluorid	mg/L	0,21	DIN 38405-D4-1 (D 4)
Abfiltrierbare Stoffe (S&S-GF6)	mg/L	5	DIN 38409-H2-3 (H2)
Absetzbare Stoffe (0,5 h)	mL/L	< 0,1	DIN 38409-H9 (H 9)

Tübingen, den 24.06.2015

i.V. Wolfgang Steinbrecher
Laborleiter

Legende:

n.n.	nicht nachweisbar	(M)	Mittelwert
n.b.	nicht bestimmbar	(Zahl)	Einzelwert
n.d.	nicht durchgeführt		
< x,x	kleiner als Bestimmungsgrenze		

Fett gedruckte Prüfverfahren überschreiten (bzw. unterschreiten) die zulässigen Grenz- oder Anforderungswerte!
mit * markierte Prüfverfahren sind nicht akkreditiert
mit 2 markierte Prüfverfahren wurden am Standort Chemnitz bearbeitet
mit + markierte Prüfverfahren wurden im Unterauftrag bearbeitet, der Auftragnehmer ist für das Verfahren akkreditiert

Die Prüfergebnisse beziehen sich ausschließlich auf die angelieferten Prüfgegenstände. Die im Verfahren angegebene Messunsicherheit wird eingehalten. Die Veröffentlichung und Vervielfältigung von Prüfberichten und Gutachten sowie deren auszugsweise Veröffentlichung bedarf der schriftlichen Zustimmung. (DIN EN ISO/IEC 17025)

BERGHOF

Berghof Analytik + Umweltengineering GmbH
Ob dem Himmelreich 9
72074 Tübingen
Deutschland
Tel. +49 7071 9878-0
Fax.+49 7071 9878-88
analytik@berghof.com • www.berghof.com

7508/569-7 GWM 2/2013 02.06.2015			Grundwasser
61033/930/20		Grenz-/ Anforderungswert	
Parameter	**Einheit**	**Ergebnis**	**Methode**
Physikalische Probenahmeparameter mit Sauerstoff			
Farbe, qualitativ	-	leicht gelblich	DIN EN ISO 7887-C1 (C 1)
Trübung, qualitativ	-	klar	PV-PRN-035-IB
Geruch, qualitativ	-	leicht fäkalisch	DEV B 1/2
Entnahmetemperatur	°C	12,5	DIN 38404-C4-2 (C 4)
pH-Wert / bei ..°C Vor-Ort	-	7,03/12,5	DIN 38404-C5 (C 5)
elektr. Leitfähigkeit bei 25°C, Vor-Ort	µS/cm	908	DIN EN 27 888-C8 (C8)
Sauerstoff	mg/L	0,20	DIN EN 25814 (G 22)
Perfluortenside (18)			
Perfluorbutansäure (PFBA)	µg/L	0,07	DIN 38414-S14+
Perfluorpentansäure (PFPeA)	µg/L	0,30	DIN 38414-S14+
Perfluorhexansäure (PFHxA)	µg/L	0,63	DIN 38414-S14+
Perfluorheptansäure (PFHpA)	µg/L	0,14	DIN 38414-S14+
Perfluoroktansäure (PFOA)	µg/L	0,30	DIN 38414-S14+
Perfluornonansäure (PFNoA)	µg/L	< 0,01	DIN 38414-S14+
Perfluordekansäure (PFDeA)	µg/L	< 0,01	DIN 38414-S14+
Perfluorundecansäure (PFUnA)	µg/L	< 0,01	DIN 38414-S14+
Perfluordodekansäure (PFDoA)	µg/L	< 0,01	DIN 38414-S14+
Perfluoroktansulfonsäureamid (PFOSA)	µg/L	0,08	DIN 38414-S14+
Perfluorbutansulfonsäure (PFBS)	µg/L	0,16	DIN 38414-S14+
Perfluorhexansulfonsäure (PFHxS)	µg/L	2,2	DIN 38414-S14+
Perfluorheptansulfonsäure (PFHpS)	µg/L	0,29	DIN 38414-S14+
Perfluoroktansulfonsäure (PFOS)	µg/L	6,6	DIN 38414-S14+
Perfluordekansulfonsäure (PFDeS)	µg/L	< 0,01	DIN 38414-S14+
Fluorotelomersulfonat 4:2 (FTS)	µg/L	< 0,01	DIN 38414-S14+
Fluorotelomersulfonat 6:2 (FTS)	µg/L	2,7	DIN 38414-S14+
Fluorotelomersulfonat 8:2 (FTS)	µg/L	0,03	DIN 38414-S14+
Summe	µg/L	14	berechnet+

Eurofins Institut Jäger GmbH
Ernst-Simon-Straße 2-4
D-72072 Tübingen

Tel: 07071 7007-0
Fax: 07071 7007-77

info.tuebingen@eurofins-umwelt.de
www.eurofins.de

Eurofins Institut Jäger GmbH - Ernst-Simon-Str. 2-4 - 72072 Tübingen

Firma
ARCADIS Nederland BV
Het Rietveld 59a

NL-7321CT Apeldoorn

Telefon: +310555815999 Fax: +310555815599

PRÜFBERICHT

Tübingen, 18.03.2015 / vf
Es schreibt Ihnen Frau Fink (7007-43)

Auftragsnummer: 115-03051
Kundennummer: 15711
Tagebuchnummern: P115-12297 - P115-12307
Probenahme / -nehmer: Entnommen durch Auftraggeber
Probeneingang: 12.03.2015
Untersuchungsbeginn: 12.03.2015 **Untersuchungsende:** 18.03.2015

ERGEBNISSE

Tagebuchnummer:	**P115-12297**	**Auftragsnummer :** 115-03051	
Bezeichnung der Probe:	**barcode: 0640071617 / Name sample: F1**		
Parameter	**Einheit**	**Prüfergebnis**	**Prüfverfahren**
Perfluorierte Verbindungen in Wasser			**DIN 38407-42**
Perfluorbutansäure (PFBA)	µg/l	0,11	
Perfluorbutansulfonsäure (PFBS)	µg/l	0,23	
Perfluor-n-decansäure (PFDeA)	µg/l	< 0,010	
Perfluordodekansäure (PFDoA)	µg/l	< 0,010	
Perfluorhexansäure (PFHxA)	µg/l	0,81	
Perfluorhexansulfonsäure (PFHxS)	µg/l	1,5	
Perfluorheptansäure (PFHpA)	µg/l	0,19	
Perfluornonansäure (PFNA)	µg/l	< 0,010	
Perfluoroctansäure (PFOA)	µg/l	0,26	
Perfluoroctansulfonsäure (PFOS)	µg/l	2,5	
Perfluorpentansäure (PFPeA)	µg/l	0,43	
Perfluor-n-undecansäure (PFUnA)	µg/l	< 0,010	
Perfluor-n-tridecansäure (PFTrA)	µg/l	< 0,010	
Perfluor-n-tetradecansäure (PFTA)	µg/l	< 0,010	
Perfluoroctansulfonamid (PFOSA)	µg/l	< 0,010	
1H,1H,2H,2H-Perfluoroktansulfonat (H4PFOS)	µg/l	1,8	
Perfluordecansulfonsäure (PFDeS)	µg/l	< 0,010	
Perfluor-n-heptansulfonsäure (PFHpS)	µg/l	< 0,010	
H-Perfluorundecansäure (H4PFUnA)	µg/l	< 0,010	
Perfluoro-3,7-dimethyloctanoicadic (PF37DMOA)	µg/l	< 0,010	

Die Prüfergebnisse beziehen sich ausschließlich auf die o.g. Prüfgegenstände. Ohne Genehmigung darf dieser Bericht nicht auszugsweise veröffentlicht oder vervielfältigt werden. Es gelten die Allgemeinen Verkaufsbedingungen (AVB) in der aktuell gültigen Fassung, sofern nicht andere Regelungen vereinbart sind. Die aktuellen AVB können Sie jederzeit bei uns anfordern.

Eurofins Institut Jäger GmbH
Ernst-Simon-Straße 2-4
72072 Tübingen

Geschäftsführer: Matthias Hamann
Registergericht Stuttgart, HRB 382768
USt-IdNr. DE 245713899

Norddeutsche Landesbank Hannover
Konto Nr. 0199 914706 (BLZ 250 500 00)
IBAN: DE6825 0500 0001 9991 4706
SWIFT-BIC: NOLADE2HXXX

Durch die Deutsche Akkreditierungsstelle GmbH (DAkkS) akkreditiertes Prüflaboratorium nach DIN EN ISO/IEC 17025:2005
Die Akkreditierung gilt für die in der Urkunde aufgeführten Prüfverfahren

78050 VS-Villingen, Friedrichstr. 9, Tel. 07721 55050, Fax 07721 55000
68229 Mannheim, Markircher Straße 7, Tel. 0621 48028642 Fax 0621 4802 8669
86156 Augsburg, Kobelweg 12 1/6, Tel. 0821 7101000 Fax 0821 710100199

78467 Konstanz, Robert-Bosch-Str. 18, Tel. 07531 50343, Fax 07531 50262
77761 Schiltach, Geroltzhäuser Weg 3, Tel. 07836 2041 Fax 07836 7738
90491 Nürnberg, Volbehrstr. 24, Tel. 0911 92320011, Fax 0911 36816308

Tagebuchnummer:	**P115-12297**	**Auftragsnummer :**	115-03051
Bezeichnung der Probe:	**barcode: 0640071617 / Name sample: F1**		

Parameter	**Einheit**	**Prüfergebnis**	**Prüfverfahren**
H-Perfluordecansäure (H2PFDA)	µg/l	< 0,010	
H-Dodecanfluorheptansäure (HPFHpA)	µg/l	< 0,010	

Tagebuchnummer:	**P115-12298**	**Auftragsnummer :**	115-03051
Bezeichnung der Probe:	**barcode: 0640071642 / Name sample: F3**		

Parameter	**Einheit**	**Prüfergebnis**	**Prüfverfahren**
Perfluorierte Verbindungen in Wasser			**DIN 38407-42**
Perfluorbutansäure (PFBA)	µg/l	0,12	
Perfluorbutansulfonsäure (PFBS)	µg/l	0,27	
Perfluor-n-decansäure (PFDeA)	µg/l	< 0,010	
Perfluordodekansäure (PFDoA)	µg/l	< 0,010	
Perfluorhexansäure (PFHxA)	µg/l	0,91	
Perfluorhexansulfonsäure (PFHxS)	µg/l	1,8	
Perfluorheptansäure (PFHpA)	µg/l	0,22	
Perfluornonansäure (PFNA)	µg/l	< 0,010	
Perfluoroctansäure (PFOA)	µg/l	0,3	
Perfluoroctansulfonsäure (PFOS)	µg/l	3,0	
Perfluorpentansäure (PFPeA)	µg/l	0,49	
Perfluor-n-undecansäure (PFUnA)	µg/l	< 0,010	
Perfluor-n-tridecansäure (PFTrA)	µg/l	< 0,010	
Perfluor-n-tetradecansäure (PFTA)	µg/l	< 0,010	
Perfluoroctansulfonamid (PFOSA)	µg/l	< 0,010	
1H,1H,2H,2H-Perfluoroktansulfonat (H4PFOS)	µg/l	2,2	
Perfluordecansulfonsäure (PFDeS)	µg/l	< 0,010	
Perfluor-n-heptansulfonsäure (PFHpS)	µg/l	0,011	
H-Perfluorundecansäure (H4PFUnA)	µg/l	< 0,010	
Perfluoro-3,7-dimethyloctanoicadic (PF37DMOA)	µg/l	< 0,010	
H-Perfluordecansäure (H2PFDA)	µg/l	< 0,010	
H-Dodecanfluorheptansäure (HPFHpA)	µg/l	< 0,010	

Die Prüfergebnisse beziehen sich ausschließlich auf die o.g. Prüfgegenstände. Ohne Genehmigung darf dieser Bericht nicht auszugsweise veröffentlicht oder vervielfältigt werden.
Es gelten die Allgemeinen Verkaufsbedingungen (AVB) in der aktuell gültigen Fassung, sofern nicht andere Regelungen vereinbart sind. Die aktuellen AVB können Sie jederzeit bei uns anfordern.

Tagebuchnummer:	**P115-12299**	**Auftragsnummer :** 115-03051	
Bezeichnung der Probe:	**barcode: 0640071633 / Name sample: F5**		
Parameter	**Einheit**	**Prüfergebnis**	**Prüfverfahren**
Perfluorierte Verbindungen in Wasser			**DIN 38407-42**
Perfluorbutansäure (PFBA)	µg/l	0,12	
Perfluorbutansulfonsäure (PFBS)	µg/l	0,25	
Perfluor-n-decansäure (PFDeA)	µg/l	< 0,010	
Perfluordodekansäure (PFDoA)	µg/l	< 0,010	
Perfluorhexansäure (PFHxA)	µg/l	0,85	
Perfluorhexansulfonsäure (PFHxS)	µg/l	1,6	
Perfluorheptansäure (PFHpA)	µg/l	0,20	
Perfluornonansäure (PFNA)	µg/l	< 0,010	
Perfluoroctansäure (PFOA)	µg/l	0,28	
Perfluoroctansulfonsäure (PFOS)	µg/l	2,7	
Perfluorpentansäure (PFPeA)	µg/l	0,47	
Perfluor-n-undecansäure (PFUnA)	µg/l	< 0,010	
Perfluor-n-tridecansäure (PFTrA)	µg/l	< 0,010	
Perfluor-n-tetradecansäure (PFTA)	µg/l	< 0,010	
Perfluoroctansulfonamid (PFOSA)	µg/l	0,01	
1H,1H,2H,2H-Perfluoroktansulfonat (H4PFOS)	µg/l	1,9	
Perfluordecansulfonsäure (PFDeS)	µg/l	< 0,010	
Perfluor-n-heptansulfonsäure (PFHpS)	µg/l	0,012	
H-Perfluorundecansäure (H4PFUnA)	µg/l	< 0,010	
Perfluoro-3,7-dimethyloctanoicadic (PF37DMOA)	µg/l	< 0,010	
H-Perfluordecansäure (H2PFDA)	µg/l	< 0,010	
H-Dodecanfluorheptansäure (HPFHpA)	µg/l	< 0,010	

Die Prüfergebnisse beziehen sich ausschließlich auf die o.g. Prüfgegenstände. Ohne Genehmigung darf dieser Bericht nicht auszugsweise veröffentlicht oder vervielfältigt werden.
Es gelten die Allgemeinen Verkaufsbedingungen (AVB) in der aktuell gültigen Fassung, sofern nicht andere Regelungen vereinbart sind. Die aktuellen AVB können Sie jederzeit bei uns anfordern.

Tagebuchnummer:	**P115-12300**	**Auftragsnummer :** 115-03051	
Bezeichnung der Probe:	**barcode: 0640071626 / Name sample: F7**		
Parameter	**Einheit**	**Prüfergebnis**	**Prüfverfahren**
Perfluorierte Verbindungen in Wasser			**DIN 38407-42**
Perfluorbutansäure (PFBA)	µg/l	0,12	
Perfluorbutansulfonsäure (PFBS)	µg/l	0,24	
Perfluor-n-decansäure (PFDeA)	µg/l	< 0,010	
Perfluordodekansäure (PFDoA)	µg/l	< 0,010	
Perfluorhexansäure (PFHxA)	µg/l	0,81	
Perfluorhexansulfonsäure (PFHxS)	µg/l	1,6	
Perfluorheptansäure (PFHpA)	µg/l	0,20	
Perfluornonansäure (PFNA)	µg/l	0,01	
Perfluoroctansäure (PFOA)	µg/l	0,27	
Perfluoroctansulfonsäure (PFOS)	µg/l	2,4	
Perfluorpentansäure (PFPeA)	µg/l	0,46	
Perfluor-n-undecansäure (PFUnA)	µg/l	< 0,010	
Perfluor-n-tridecansäure (PFTrA)	µg/l	< 0,010	
Perfluor-n-tetradecansäure (PFTA)	µg/l	< 0,010	
Perfluoroctansulfonamid (PFOSA)	µg/l	0,01	
1H,1H,2H,2H-Perfluoroktansulfonat (H4PFOS)	µg/l	1,9	
Perfluordecansulfonsäure (PFDeS)	µg/l	< 0,010	
Perfluor-n-heptansulfonsäure (PFHpS)	µg/l	< 0,010	
H-Perfluorundecansäure (H4PFUnA)	µg/l	< 0,010	
Perfluoro-3,7-dimethyloctanoicadic (PF37DMOA)	µg/l	< 0,010	
H-Perfluordecansäure (H2PFDA)	µg/l	< 0,010	
H-Dodecanfluorheptansäure (HPFHpA)	µg/l	< 0,010	

Die Prüfergebnisse beziehen sich ausschließlich auf die o.g. Prüfgegenstände. Ohne Genehmigung darf dieser Bericht nicht auszugsweise veröffentlicht oder vervielfältigt werden.
Es gelten die Allgemeinen Verkaufsbedingungen (AVB) in der aktuell gültigen Fassung, sofern nicht andere Regelungen vereinbart sind. Die aktuellen AVB können Sie jederzeit bei uns anfordern.

Tagebuchnummer:	**P115-12301**	**Auftragsnummer :** 115-03051	
Bezeichnung der Probe:	**barcode: 0640071632 / Name sample: S1B1**		
Parameter	**Einheit**	**Prüfergebnis**	**Prüfverfahren**
Perfluorierte Verbindungen in Wasser			**DIN 38407-42**
Perfluorbutansäure (PFBA)	µg/l	< 0,010	
Perfluorbutansulfonsäure (PFBS)	µg/l	< 0,015	
Perfluor-n-decansäure (PFDeA)	µg/l	< 0,010	
Perfluordodekansäure (PFDoA)	µg/l	< 0,010	
Perfluorhexansäure (PFHxA)	µg/l	< 0,010	
Perfluorhexansulfonsäure (PFHxS)	µg/l	< 0,015	
Perfluorheptansäure (PFHpA)	µg/l	< 0,010	
Perfluornonansäure (PFNA)	µg/l	< 0,010	
Perfluoroctansäure (PFOA)	µg/l	< 0,010	
Perfluoroctansulfonsäure (PFOS)	µg/l	< 0,010	
Perfluorpentansäure (PFPeA)	µg/l	< 0,010	
Perfluor-n-undecansäure (PFUnA)	µg/l	< 0,010	
Perfluor-n-tridecansäure (PFTrA)	µg/l	< 0,010	
Perfluor-n-tetradecansäure (PFTA)	µg/l	< 0,010	
Perfluoroctansulfonamid (PFOSA)	µg/l	< 0,010	
1H,1H,2H,2H-Perfluoroktansulfonat (H4PFOS)	µg/l	< 0,010	
Perfluordecansulfonsäure (PFDeS)	µg/l	< 0,010	
Perfluor-n-heptansulfonsäure (PFHpS)	µg/l	< 0,010	
H-Perfluorundecansäure (H4PFUnA)	µg/l	< 0,010	
Perfluoro-3,7-dimethyloctanoicadic (PF37DMOA)	µg/l	< 0,010	
H-Perfluordecansäure (H2PFDA)	µg/l	< 0,010	
H-Dodecanfluorheptansäure (HPFHpA)	µg/l	< 0,010	

Die Prüfergebnisse beziehen sich ausschließlich auf die o.g. Prüfgegenstände. Ohne Genehmigung darf dieser Bericht nicht auszugsweise veröffentlicht oder vervielfältigt werden.
Es gelten die Allgemeinen Verkaufsbedingungen (AVB) in der aktuell gültigen Fassung, sofern nicht andere Regelungen vereinbart sind. Die aktuellen AVB können Sie jederzeit bei uns anfordern.

Tagebuchnummer:	**P115-12302**	**Auftragsnummer :** 115-03051	
Bezeichnung der Probe:	**barcode: 0640071618 / Name sample: S1B3**		
Parameter	**Einheit**	**Prüfergebnis**	**Prüfverfahren**
Perfluorierte Verbindungen in Wasser			**DIN 38407-42**
Perfluorbutansäure (PFBA)	µg/l	0,028	
Perfluorbutansulfonsäure (PFBS)	µg/l	< 0,015	
Perfluor-n-decansäure (PFDeA)	µg/l	< 0,010	
Perfluordodekansäure (PFDoA)	µg/l	< 0,010	
Perfluorhexansäure (PFHxA)	µg/l	< 0,010	
Perfluorhexansulfonsäure (PFHxS)	µg/l	< 0,015	
Perfluorheptansäure (PFHpA)	µg/l	< 0,010	
Perfluornonansäure (PFNA)	µg/l	< 0,010	
Perfluoroctansäure (PFOA)	µg/l	< 0,010	
Perfluoroctansulfonsäure (PFOS)	µg/l	0,01	
Perfluorpentansäure (PFPeA)	µg/l	< 0,010	
Perfluor-n-undecansäure (PFUnA)	µg/l	< 0,010	
Perfluor-n-tridecansäure (PFTrA)	µg/l	< 0,010	
Perfluor-n-tetradecansäure (PFTA)	µg/l	< 0,010	
Perfluoroctansulfonamid (PFOSA)	µg/l	< 0,010	
1H,1H,2H,2H-Perfluoroktansulfonat (H4PFOS)	µg/l	< 0,010	
Perfluordecansulfonsäure (PFDeS)	µg/l	< 0,010	
Perfluor-n-heptansulfonsäure (PFHpS)	µg/l	< 0,010	
H-Perfluorundecansäure (H4PFUnA)	µg/l	< 0,010	
Perfluoro-3,7-dimethyloctanoicadic (PF37DMOA)	µg/l	< 0,010	
H-Perfluordecansäure (H2PFDA)	µg/l	< 0,010	
H-Dodecanfluorheptansäure (HPFHpA)	µg/l	< 0,010	

Die Prüfergebnisse beziehen sich ausschließlich auf die o.g. Prüfgegenstände. Ohne Genehmigung darf dieser Bericht nicht auszugsweise veröffentlicht oder vervielfältigt werden.
Es gelten die Allgemeinen Verkaufsbedingungen (AVB) in der aktuell gültigen Fassung, sofern nicht andere Regelungen vereinbart sind. Die aktuellen AVB können Sie jederzeit bei uns anfordern.

an Firma ARCADIS Nederland BV
Kundennummer: 15711
Auftrags-Nr.: 115-03051

Tagebuchnummer:	**P115-12303**	**Auftragsnummer :** 115-03051	
Bezeichnung der Probe:	**barcode: 0640071621 / Name sample: S1B4**		
Parameter	**Einheit**	**Prüfergebnis**	**Prüfverfahren**
Perfluorierte Verbindungen in Wasser			**DIN 38407-42**
Perfluorbutansäure (PFBA)	µg/l	0,1	
Perfluorbutansulfonsäure (PFBS)	µg/l	< 0,015	
Perfluor-n-decansäure (PFDeA)	µg/l	< 0,010	
Perfluordodekansäure (PFDoA)	µg/l	< 0,010	
Perfluorhexansäure (PFHxA)	µg/l	0,11	
Perfluorhexansulfonsäure (PFHxS)	µg/l	< 0,015	
Perfluorheptansäure (PFHpA)	µg/l	< 0,010	
Perfluornonansäure (PFNA)	µg/l	< 0,010	
Perfluoroctansäure (PFOA)	µg/l	< 0,010	
Perfluoroctansulfonsäure (PFOS)	µg/l	< 0,010	
Perfluorpentansäure (PFPeA)	µg/l	0,16	
Perfluor-n-undecansäure (PFUnA)	µg/l	< 0,010	
Perfluor-n-tridecansäure (PFTrA)	µg/l	< 0,010	
Perfluor-n-tetradecansäure (PFTA)	µg/l	< 0,010	
Perfluoroctansulfonamid (PFOSA)	µg/l	< 0,010	
1H,1H,2H,2H-Perfluoroktansulfonat (H4PFOS)	µg/l	0,083	
Perfluordecansulfonsäure (PFDeS)	µg/l	< 0,010	
Perfluor-n-heptansulfonsäure (PFHpS)	µg/l	< 0,010	
H-Perfluorundecansäure (H4PFUnA)	µg/l	< 0,010	
Perfluoro-3,7-dimethyloctanoicadic (PF37DMOA)	µg/l	< 0,010	
H-Perfluordecansäure (H2PFDA)	µg/l	< 0,010	
H-Dodecanfluorheptansäure (HPFHpA)	µg/l	< 0,010	

Die Prüfergebnisse beziehen sich ausschließlich auf die o.g. Prüfgegenstände. Ohne Genehmigung darf dieser Bericht nicht auszugsweise veröffentlicht oder vervielfältigt werden.
Es gelten die Allgemeinen Verkaufsbedingungen (AVB) in der aktuell gültigen Fassung, sofern nicht andere Regelungen vereinbart sind. Die aktuellen AVB können Sie jederzeit bei uns anfordern.

Tagebuchnummer:	**P115-12304**	**Auftragsnummer :** 115-03051	
Bezeichnung der Probe:	**barcode: 0640071639 / Name sample: S1B5**		
Parameter	**Einheit**	**Prüfergebnis**	**Prüfverfahren**
Perfluorierte Verbindungen in Wasser			**DIN 38407-42**
Perfluorbutansäure (PFBA)	µg/l	0,14	
Perfluorbutansulfonsäure (PFBS)	µg/l	0,025	
Perfluor-n-decansäure (PFDeA)	µg/l	< 0,010	
Perfluordodekansäure (PFDoA)	µg/l	< 0,010	
Perfluorhexansäure (PFHxA)	µg/l	0,4	
Perfluorhexansulfonsäure (PFHxS)	µg/l	0,015	
Perfluorheptansäure (PFHpA)	µg/l	0,05	
Perfluornonansäure (PFNA)	µg/l	< 0,010	
Perfluoroctansäure (PFOA)	µg/l	0,028	
Perfluoroctansulfonsäure (PFOS)	µg/l	< 0,010	
Perfluorpentansäure (PFPeA)	µg/l	0,37	
Perfluor-n-undecansäure (PFUnA)	µg/l	< 0,010	
Perfluor-n-tridecansäure (PFTrA)	µg/l	< 0,010	
Perfluor-n-tetradecansäure (PFTA)	µg/l	< 0,010	
Perfluoroctansulfonamid (PFOSA)	µg/l	< 0,010	
1H,1H,2H,2H-Perfluoroktansulfonat (H4PFOS)	µg/l	0,34	
Perfluordecansulfonsäure (PFDeS)	µg/l	< 0,010	
Perfluor-n-heptansulfonsäure (PFHpS)	µg/l	< 0,010	
H-Perfluorundecansäure (H4PFUnA)	µg/l	< 0,010	
Perfluoro-3,7-dimethyloctanoicadic (PF37DMOA)	µg/l	< 0,010	
H-Perfluordecansäure (H2PFDA)	µg/l	< 0,010	
H-Dodecanfluorheptansäure (HPFHpA)	µg/l	< 0,010	

Die Prüfergebnisse beziehen sich ausschließlich auf die o.g. Prüfgegenstände. Ohne Genehmigung darf dieser Bericht nicht auszugsweise veröffentlicht oder vervielfältigt werden.
Es gelten die Allgemeinen Verkaufsbedingungen (AVB) in der aktuell gültigen Fassung, sofern nicht andere Regelungen vereinbart sind. Die aktuellen AVB können Sie jederzeit bei uns anfordern.

Tagebuchnummer:	**P115-12305**	**Auftragsnummer :** 115-03051	
Bezeichnung der Probe:	**barcode: 0640071625 / Name sample: S1B6**		
Parameter	**Einheit**	**Prüfergebnis**	**Prüfverfahren**
Perfluorierte Verbindungen in Wasser			**DIN 38407-42**
Perfluorbutansäure (PFBA)	µg/l	0,13	
Perfluorbutansulfonsäure (PFBS)	µg/l	0,033	
Perfluor-n-decansäure (PFDeA)	µg/l	< 0,010	
Perfluordodekansäure (PFDoA)	µg/l	< 0,010	
Perfluorhexansäure (PFHxA)	µg/l	0,44	
Perfluorhexansulfonsäure (PFHxS)	µg/l	0,019	
Perfluorheptansäure (PFHpA)	µg/l	0,057	
Perfluornonansäure (PFNA)	µg/l	< 0,010	
Perfluoroctansäure (PFOA)	µg/l	0,03	
Perfluoroctansulfonsäure (PFOS)	µg/l	< 0,010	
Perfluorpentansäure (PFPeA)	µg/l	0,37	
Perfluor-n-undecansäure (PFUnA)	µg/l	< 0,010	
Perfluor-n-tridecansäure (PFTrA)	µg/l	< 0,010	
Perfluor-n-tetradecansäure (PFTA)	µg/l	< 0,010	
Perfluoroctansulfonamid (PFOSA)	µg/l	< 0,010	
1H,1H,2H,2H-Perfluoroktansulfonat (H4PFOS)	µg/l	0,40	
Perfluordecansulfonsäure (PFDeS)	µg/l	< 0,010	
Perfluor-n-heptansulfonsäure (PFHpS)	µg/l	< 0,010	
H-Perfluorundecansäure (H4PFUnA)	µg/l	< 0,010	
Perfluoro-3,7-dimethyloctanoicadic (PF37DMOA)	µg/l	< 0,010	
H-Perfluordecansäure (H2PFDA)	µg/l	< 0,010	
H-Dodecanfluorheptansäure (HPFHpA)	µg/l	< 0,010	

Die Prüfergebnisse beziehen sich ausschließlich auf die o.g. Prüfgegenstände. Ohne Genehmigung darf dieser Bericht nicht auszugsweise veröffentlicht oder vervielfältigt werden.
Es gelten die Allgemeinen Verkaufsbedingungen (AVB) in der aktuell gültigen Fassung, sofern nicht andere Regelungen vereinbart sind. Die aktuellen AVB können Sie jederzeit bei uns anfordern.

Tagebuchnummer:	**P115-12306**	**Auftragsnummer :** 115-03051	
Bezeichnung der Probe:	**barcode: 0640071622 / Name sample: S1B7**		
Parameter	**Einheit**	**Prüfergebnis**	**Prüfverfahren**
Perfluorierte Verbindungen in Wasser			**DIN 38407-42**
Perfluorbutansäure (PFBA)	µg/l	0,13	
Perfluorbutansulfonsäure (PFBS)	µg/l	0,070	
Perfluor-n-decansäure (PFDeA)	µg/l	< 0,010	
Perfluordodekansäure (PFDoA)	µg/l	< 0,010	
Perfluorhexansäure (PFHxA)	µg/l	0,60	
Perfluorhexansulfonsäure (PFHxS)	µg/l	0,041	
Perfluorheptansäure (PFHpA)	µg/l	0,089	
Perfluornonansäure (PFNA)	µg/l	< 0,010	
Perfluoroctansäure (PFOA)	µg/l	0,047	
Perfluoroctansulfonsäure (PFOS)	µg/l	< 0,010	
Perfluorpentansäure (PFPeA)	µg/l	0,42	
Perfluor-n-undecansäure (PFUnA)	µg/l	< 0,010	
Perfluor-n-tridecansäure (PFTrA)	µg/l	< 0,010	
Perfluor-n-tetradecansäure (PFTA)	µg/l	< 0,010	
Perfluoroctansulfonamid (PFOSA)	µg/l	< 0,010	
1H,1H,2H,2H-Perfluoroktansulfonat (H4PFOS)	µg/l	0,7	
Perfluordecansulfonsäure (PFDeS)	µg/l	< 0,010	
Perfluor-n-heptansulfonsäure (PFHpS)	µg/l	< 0,010	
H-Perfluorundecansäure (H4PFUnA)	µg/l	< 0,010	
Perfluoro-3,7-dimethyloctanoicadic (PF37DMOA)	µg/l	< 0,010	
H-Perfluordecansäure (H2PFDA)	µg/l	< 0,010	
H-Dodecanfluorheptansäure (HPFHpA)	µg/l	< 0,010	

Die Prüfergebnisse beziehen sich ausschließlich auf die o.g. Prüfgegenstände. Ohne Genehmigung darf dieser Bericht nicht auszugsweise veröffentlicht oder vervielfältigt werden.
Es gelten die Allgemeinen Verkaufsbedingungen (AVB) in der aktuell gültigen Fassung, sofern nicht andere Regelungen vereinbart sind. Die aktuellen AVB können Sie jederzeit bei uns anfordern.

an Firma ARCADIS Nederland BV
Kundennummer: 15711
Auftrags-Nr.: 115-03051

Tagebuchnummer:	**P115-12307**	**Auftragsnummer :** 115-03051	
Bezeichnung der Probe:	**barcode: 0640071619 / Name sample: S1B9**		
Parameter	**Einheit**	**Prüfergebnis**	**Prüfverfahren**
Perfluorierte Verbindungen in Wasser			**DIN 38407-42**
Perfluorbutansäure (PFBA)	µg/l	0,13	
Perfluorbutansulfonsäure (PFBS)	µg/l	0,095	
Perfluor-n-decansäure (PFDeA)	µg/l	< 0,010	
Perfluordodekansäure (PFDoA)	µg/l	< 0,010	
Perfluorhexansäure (PFHxA)	µg/l	0,75	
Perfluorhexansulfonsäure (PFHxS)	µg/l	0,079	
Perfluorheptansäure (PFHpA)	µg/l	0,12	
Perfluornonansäure (PFNA)	µg/l	< 0,010	
Perfluoroctansäure (PFOA)	µg/l	0,071	
Perfluoroctansulfonsäure (PFOS)	µg/l	0,013	
Perfluorpentansäure (PFPeA)	µg/l	0,48	
Perfluor-n-undecansäure (PFUnA)	µg/l	< 0,010	
Perfluor-n-tridecansäure (PFTrA)	µg/l	< 0,010	
Perfluor-n-tetradecansäure (PFTA)	µg/l	< 0,010	
Perfluoroctansulfonamid (PFOSA)	µg/l	< 0,010	
1H,1H,2H,2H-Perfluoroktansulfonat (H4PFOS)	µg/l	0,74	
Perfluordecansulfonsäure (PFDeS)	µg/l	< 0,010	
Perfluor-n-heptansulfonsäure (PFHpS)	µg/l	< 0,010	
H-Perfluorundecansäure (H4PFUnA)	µg/l	< 0,010	
Perfluoro-3,7-dimethyloctanoicadic (PF37DMOA)	µg/l	< 0,010	
H-Perfluordecansäure (H2PFDA)	µg/l	< 0,010	
H-Dodecanfluorheptansäure (HPFHpA)	µg/l	< 0,010	

Jedes quantitative Messergebnis unterliegt der Messunsicherheit. Informationen erhalten Sie durch das Qualitätsmanagement unseres Institutes. Die Probenahme erfolgte im nicht akkreditierten Bereich.

Mehrfertigung: entfällt

Matthias Hamann
Geschäftsführer

Die Prüfergebnisse beziehen sich ausschließlich auf die o.g. Prüfgegenstände. Ohne Genehmigung darf dieser Bericht nicht auszugsweise veröffentlicht oder vervielfältigt werden.
Es gelten die Allgemeinen Verkaufsbedingungen (AVB) in der aktuell gültigen Fassung, sofern nicht andere Regelungen vereinbart sind. Die aktuellen AVB können Sie jederzeit bei uns anfordern.

Eurofins Institut Jäger GmbH
Ernst-Simon-Straße 2-4
D-72072 Tübingen

Tel: 07071 7007-0
Fax: 07071 7007-77

info.tuebingen@eurofins-umwelt.de
www.eurofins.de

Eurofins Institut Jäger GmbH - Ernst-Simon-Str. 2-4 - 72072 Tübingen

Firma
ARCADIS Nederland BV
Het Rietveld 59a

NL-7321CT Apeldoorn

Telefon: +310555815999 Fax: +310555815599

PRÜFBERICHT

Tübingen, 05.05.2015 / os
Es schreibt Ihnen Frau Seel (7007-46)

Bestellnummer: Reference: C05031/NA/9287273.9901
Auftragsnummer: 115-05116
Kundennummer: 15711
Tagebuchnummern: P115-19674 - P115-19681
Probenahme / -nehmer: Entnommen durch Auftraggeber
Probeneingang: 27.04.2015
Untersuchungsbeginn: 27.04.2015 **Untersuchungsende:** 05.05.2015

ERGEBNISSE

Tagebuchnummer:	**P115-19674**	**Auftragsnummer :** 115-05116	
Bezeichnung der Probe:	**Barcode: DA1 / Name sample: 640090398**		
Parameter	**Einheit**	**Prüfergebnis**	**Prüfverfahren**
Perfluorierte Verbindungen in Wasser			**DIN 38407-42**
Perfluorbutansäure (PFBA)	µg/l	2,0	
Perfluorbutansulfonsäure (PFBS)	µg/l	0,42	
Perfluor-n-decansäure (PFDeA)	µg/l	< 0,010	
Perfluordodekansäure (PFDoA)	µg/l	< 0,010	
Perfluorhexansäure (PFHxA)	µg/l	3,1	
Perfluorhexansulfonsäure (PFHxS)	µg/l	0,31	
Perfluorheptansäure (PFHpA)	µg/l	0,26	
Perfluornonansäure (PFNA)	µg/l	< 0,010	
Perfluoroctansäure (PFOA)	µg/l	0,14	
Perfluoroctansulfonsäure (PFOS)	µg/l	0,013	
Perfluorpentansäure (PFPeA)	µg/l	0,96	
Perfluor-n-undecansäure (PFUnA)	µg/l	< 0,010	
Perfluor-n-tridecansäure (PFTrA)	µg/l	< 0,010	
Perfluor-n-tetradecansäure (PFTA)	µg/l	< 0,010	
Perfluoroctansulfonamid (PFOSA)	µg/l	< 0,010	
1H,1H,2H,2H-Perfluoroktansulfonat (H4PFOS)	µg/l	1,2	
Perfluordecansulfonsäure (PFDeS)	µg/l	< 0,010	
Perfluor-n-heptansulfonsäure (PFHpS)	µg/l	< 0,010	
H-Perfluorundecansäure (H4PFUnA)	µg/l	0,030	

Die Prüfergebnisse beziehen sich ausschließlich auf die o.g. Prüfgegenstände. Ohne Genehmigung darf dieser Bericht nicht auszugsweise veröffentlicht oder vervielfältigt werden.
Es gelten die Allgemeinen Verkaufsbedingungen (AVB) in der aktuell gültigen Fassung, sofern nicht andere Regelungen vereinbart sind. Die aktuellen AVB können Sie jederzeit bei uns anfordern.

Eurofins Institut Jäger GmbH
Ernst-Simon-Straße 2-4
72072 Tübingen

Geschäftsführer: Matthias Hamann
Registergericht Stuttgart, HRB 382768
USt-IdNr. DE 245713899

Norddeutsche Landesbank Hannover
Konto Nr. 0199 914706 (BLZ 250 500 00)
IBAN: DE6825 0500 0001 9991 4706
SWIFT-BIC: NOLADE2HXXX

Durch die Deutsche Akkreditierungsstelle GmbH (DAkkS) akkreditiertes Prüflaboratorium nach DIN EN ISO/IEC 17025:2005
Die Akkreditierung gilt für die in der Urkunde aufgeführten Prüfverfahren

78050 VS-Villingen, Friedrichstr. 9, Tel. 07721 55050, Fax 07721 55000
68229 Mannheim, Markircher Straße 7, Tel. 0621 48028642 Fax 0621 4802 8669
86156 Augsburg, Kobelweg 12 1/6, Tel. 0821 7101000 Fax 0821 710100199

78467 Konstanz, Robert-Bosch-Str. 18, Tel. 07531 50343, Fax 07531 50262
77761 Schiltach, Geroltzhäuser Weg 3, Tel. 07836 2041 Fax 07836 7738
90491 Nürnberg, Volbehrstr. 24, Tel. 0911 92320011, Fax 0911 36816308

Tagebuchnummer:	**P115-19674**	**Auftragsnummer :** 115-05116	
Bezeichnung der Probe:	**Barcode: DA1 / Name sample: 640090398**		
Parameter	**Einheit**	**Prüfergebnis**	**Prüfverfahren**
Perfluoro-3,7-dimethyloctanoicadic (PF37DMOA)	µg/l	< 0,010	
H-Perfluordecansäure (H2PFDA)	µg/l	< 0,010	
H-Dodecanfluorheptansäure (HPFHpA)	µg/l	< 0,010	

Tagebuchnummer:	**P115-19675**	**Auftragsnummer :** 115-05116	
Bezeichnung der Probe:	**Barcode: DA2 / Name sample: 640090388**		
Parameter	**Einheit**	**Prüfergebnis**	**Prüfverfahren**
Perfluorierte Verbindungen in Wasser			**DIN 38407-42**
Perfluorbutansäure (PFBA)	µg/l	1,5	
Perfluorbutansulfonsäure (PFBS)	µg/l	0,43	
Perfluor-n-decansäure (PFDeA)	µg/l	< 0,010	
Perfluordodekansäure (PFDoA)	µg/l	< 0,010	
Perfluorhexansäure (PFHxA)	µg/l	3,3	
Perfluorhexansulfonsäure (PFHxS)	µg/l	0,37	
Perfluorheptansäure (PFHpA)	µg/l	0,27	
Perfluornonansäure (PFNA)	µg/l	< 0,010	
Perfluoroctansäure (PFOA)	µg/l	0,14	
Perfluoroctansulfonsäure (PFOS)	µg/l	0,018	
Perfluorpentansäure (PFPeA)	µg/l	0,97	
Perfluor-n-undecansäure (PFUnA)	µg/l	< 0,010	
Perfluor-n-tridecansäure (PFTrA)	µg/l	< 0,010	
Perfluor-n-tetradecansäure (PFTA)	µg/l	< 0,010	
Perfluoroctansulfonamid (PFOSA)	µg/l	< 0,010	
1H,1H,2H,2H-Perfluoroktansulfonat (H4PFOS)	µg/l	2,5	
Perfluordecansulfonsäure (PFDeS)	µg/l	< 0,010	
Perfluor-n-heptansulfonsäure (PFHpS)	µg/l	< 0,010	
H-Perfluorundecansäure (H4PFUnA)	µg/l	0,031	
Perfluoro-3,7-dimethyloctanoicadic (PF37DMOA)	µg/l	< 0,010	
H-Perfluordecansäure (H2PFDA)	µg/l	< 0,010	
H-Dodecanfluorheptansäure (HPFHpA)	µg/l	< 0,010	

Die Prüfergebnisse beziehen sich ausschließlich auf die o.g. Prüfgegenstände. Ohne Genehmigung darf dieser Bericht nicht auszugsweise veröffentlicht oder vervielfältigt werden.
Es gelten die Allgemeinen Verkaufsbedingungen (AVB) in der aktuell gültigen Fassung, sofern nicht andere Regelungen vereinbart sind. Die aktuellen AVB können Sie jederzeit bei uns anfordern.

Tagebuchnummer:	**P115-19676**	**Auftragsnummer :** 115-05116	
Bezeichnung der Probe:	**Barcode: BI1 / Name sample: 640090385**		
Parameter	**Einheit**	**Prüfergebnis**	**Prüfverfahren**
Perfluorierte Verbindungen in Wasser			**DIN 38407-42**
Perfluorbutansäure (PFBA)	µg/l	2,1	
Perfluorbutansulfonsäure (PFBS)	µg/l	0,46	
Perfluor-n-decansäure (PFDeA)	µg/l	< 0,010	
Perfluordodekansäure (PFDoA)	µg/l	< 0,010	
Perfluorhexansäure (PFHxA)	µg/l	3,0	
Perfluorhexansulfonsäure (PFHxS)	µg/l	0,37	
Perfluorheptansäure (PFHpA)	µg/l	0,25	
Perfluornonansäure (PFNA)	µg/l	< 0,010	
Perfluoroctansäure (PFOA)	µg/l	0,14	
Perfluoroctansulfonsäure (PFOS)	µg/l	0,025	
Perfluorpentansäure (PFPeA)	µg/l	0,92	
Perfluor-n-undecansäure (PFUnA)	µg/l	< 0,010	
Perfluor-n-tridecansäure (PFTrA)	µg/l	< 0,010	
Perfluor-n-tetradecansäure (PFTA)	µg/l	< 0,010	
Perfluoroctansulfonamid (PFOSA)	µg/l	< 0,010	
1H,1H,2H,2H-Perfluoroktansulfonat (H4PFOS)	µg/l	1,8	
Perfluordecansulfonsäure (PFDeS)	µg/l	< 0,010	
Perfluor-n-heptansulfonsäure (PFHpS)	µg/l	< 0,010	
H-Perfluorundecansäure (H4PFUnA)	µg/l	0,067	
Perfluoro-3,7-dimethyloctanoicadic (PF37DMOA)	µg/l	< 0,010	
H-Perfluordecansäure (H2PFDA)	µg/l	< 0,010	
H-Dodecanfluorheptansäure (HPFHpA)	µg/l	< 0,010	

Die Prüfergebnisse beziehen sich ausschließlich auf die o.g. Prüfgegenstände. Ohne Genehmigung darf dieser Bericht nicht auszugsweise veröffentlicht oder vervielfältigt werden.
Es gelten die Allgemeinen Verkaufsbedingungen (AVB) in der aktuell gültigen Fassung, sofern nicht andere Regelungen vereinbart sind. Die aktuellen AVB können Sie jederzeit bei uns anfordern.

Tagebuchnummer:	**P115-19677**	**Auftragsnummer :** 115-05116	
Bezeichnung der Probe:	**Barcode: BI2 / Name sample: 640090375**		
Parameter	**Einheit**	**Prüfergebnis**	**Prüfverfahren**
Perfluorierte Verbindungen in Wasser			**DIN 38407-42**
Perfluorbutansäure (PFBA)	µg/l	1,8	
Perfluorbutansulfonsäure (PFBS)	µg/l	0,49	
Perfluor-n-decansäure (PFDeA)	µg/l	< 0,010	
Perfluordodekansäure (PFDoA)	µg/l	< 0,010	
Perfluorhexansäure (PFHxA)	µg/l	3,5	
Perfluorhexansulfonsäure (PFHxS)	µg/l	0,39	
Perfluorheptansäure (PFHpA)	µg/l	0,27	
Perfluornonansäure (PFNA)	µg/l	< 0,010	
Perfluoroctansäure (PFOA)	µg/l	0,16	
Perfluoroctansulfonsäure (PFOS)	µg/l	0,024	
Perfluorpentansäure (PFPeA)	µg/l	1,0	
Perfluor-n-undecansäure (PFUnA)	µg/l	< 0,010	
Perfluor-n-tridecansäure (PFTrA)	µg/l	< 0,010	
Perfluor-n-tetradecansäure (PFTA)	µg/l	< 0,010	
Perfluoroctansulfonamid (PFOSA)	µg/l	< 0,010	
1H,1H,2H,2H-Perfluoroktansulfonat (H4PFOS)	µg/l	1,6	
Perfluordecansulfonsäure (PFDeS)	µg/l	< 0,010	
Perfluor-n-heptansulfonsäure (PFHpS)	µg/l	< 0,010	
H-Perfluorundecansäure (H4PFUnA)	µg/l	0,079	
Perfluoro-3,7-dimethyloctanoicadic (PF37DMOA)	µg/l	< 0,010	
H-Perfluordecansäure (H2PFDA)	µg/l	< 0,010	
H-Dodecanfluorheptansäure (HPFHpA)	µg/l	< 0,010	

Die Prüfergebnisse beziehen sich ausschließlich auf die o.g. Prüfgegenstände. Ohne Genehmigung darf dieser Bericht nicht auszugsweise veröffentlicht oder vervielfältigt werden.
Es gelten die Allgemeinen Verkaufsbedingungen (AVB) in der aktuell gültigen Fassung, sofern nicht andere Regelungen vereinbart sind. Die aktuellen AVB können Sie jederzeit bei uns anfordern.

an Firma ARCADIS Nederland BV
Kundennummer: 15711
Auftrags-Nr.: 115-05116

Tagebuchnummer:	**P115-19678**	**Auftragsnummer :** 115-05116	
Bezeichnung der Probe:	**Barcode: PS1 / Name sample: 640090389**		
Parameter	**Einheit**	**Prüfergebnis**	**Prüfverfahren**
Perfluorierte Verbindungen in Wasser			**DIN 38407-42**
Perfluorbutansäure (PFBA)	µg/l	1,9	
Perfluorbutansulfonsäure (PFBS)	µg/l	0,50	
Perfluor-n-decansäure (PFDeA)	µg/l	< 0,010	
Perfluordodekansäure (PFDoA)	µg/l	< 0,010	
Perfluorhexansäure (PFHxA)	µg/l	6,1	
Perfluorhexansulfonsäure (PFHxS)	µg/l	0,33	
Perfluorheptansäure (PFHpA)	µg/l	0,27	
Perfluornonansäure (PFNA)	µg/l	< 0,010	
Perfluoroctansäure (PFOA)	µg/l	0,12	
Perfluoroctansulfonsäure (PFOS)	µg/l	< 0,010	
Perfluorpentansäure (PFPeA)	µg/l	< 0,010	
Perfluor-n-undecansäure (PFUnA)	µg/l	< 0,010	
Perfluor-n-tridecansäure (PFTrA)	µg/l	< 0,010	
Perfluor-n-tetradecansäure (PFTA)	µg/l	< 0,010	
Perfluoroctansulfonamid (PFOSA)	µg/l	< 0,010	
1H,1H,2H,2H-Perfluoroktansulfonat (H4PFOS)	µg/l	3,3	
Perfluordecansulfonsäure (PFDeS)	µg/l	< 0,010	
Perfluor-n-heptansulfonsäure (PFHpS)	µg/l	< 0,010	
H-Perfluorundecansäure (H4PFUnA)	µg/l	< 0,010	
Perfluoro-3,7-dimethyloctanoicadic (PF37DMOA)	µg/l	< 0,010	
H-Perfluordecansäure (H2PFDA)	µg/l	0,011	
H-Dodecanfluorheptansäure (HPFHpA)	µg/l	< 0,010	

Die Prüfergebnisse beziehen sich ausschließlich auf die o.g. Prüfgegenstände. Ohne Genehmigung darf dieser Bericht nicht auszugsweise veröffentlicht oder vervielfältigt werden.
Es gelten die Allgemeinen Verkaufsbedingungen (AVB) in der aktuell gültigen Fassung, sofern nicht andere Regelungen vereinbart sind. Die aktuellen AVB können Sie jederzeit bei uns anfordern.

an Firma ARCADIS Nederland BV
Kundennummer: 15711
Auftrags-Nr.: 115-05116

Tagebuchnummer:	**P115-19679**	**Auftragsnummer :** 115-05116	
Bezeichnung der Probe:	**Barcode: PS2 / Name sample: 640090381**		
Parameter	**Einheit**	**Prüfergebnis**	**Prüfverfahren**
Perfluorierte Verbindungen in Wasser			**DIN 38407-42**
Perfluorbutansäure (PFBA)	µg/l	1,3	
Perfluorbutansulfonsäure (PFBS)	µg/l	0,52	
Perfluor-n-decansäure (PFDeA)	µg/l	< 0,010	
Perfluordodekansäure (PFDoA)	µg/l	< 0,010	
Perfluorhexansäure (PFHxA)	µg/l	6,1	
Perfluorhexansulfonsäure (PFHxS)	µg/l	0,36	
Perfluorheptansäure (PFHpA)	µg/l	0,30	
Perfluornonansäure (PFNA)	µg/l	< 0,010	
Perfluoroctansäure (PFOA)	µg/l	0,13	
Perfluoroctansulfonsäure (PFOS)	µg/l	0,013	
Perfluorpentansäure (PFPeA)	µg/l	0,011	
Perfluor-n-undecansäure (PFUnA)	µg/l	< 0,010	
Perfluor-n-tridecansäure (PFTrA)	µg/l	< 0,010	
Perfluor-n-tetradecansäure (PFTA)	µg/l	< 0,010	
Perfluoroctansulfonamid (PFOSA)	µg/l	< 0,010	
1H,1H,2H,2H-Perfluoroktansulfonat (H4PFOS)	µg/l	3,6	
Perfluordecansulfonsäure (PFDeS)	µg/l	< 0,010	
Perfluor-n-heptansulfonsäure (PFHpS)	µg/l	< 0,010	
H-Perfluorundecansäure (H4PFUnA)	µg/l	0,063	
Perfluoro-3,7-dimethyloctanoicadic (PF37DMOA)	µg/l	< 0,010	
H-Perfluordecansäure (H2PFDA)	µg/l	0,015	
H-Dodecanfluorheptansäure (HPFHpA)	µg/l	< 0,010	

Die Prüfergebnisse beziehen sich ausschließlich auf die o.g. Prüfgegenstände. Ohne Genehmigung darf dieser Bericht nicht auszugsweise veröffentlicht oder vervielfältigt werden.
Es gelten die Allgemeinen Verkaufsbedingungen (AVB) in der aktuell gültigen Fassung, sofern nicht andere Regelungen vereinbart sind. Die aktuellen AVB können Sie jederzeit bei uns anfordern.

Tagebuchnummer:	**P115-19680**	**Auftragsnummer :** 115-05116	
Bezeichnung der Probe:	**Barcode: SC1 / Name sample: 640090374**		
Parameter	**Einheit**	**Prüfergebnis**	**Prüfverfahren**
Perfluorierte Verbindungen in Wasser			**DIN 38407-42**
Perfluorbutansäure (PFBA)	µg/l	1,3	
Perfluorbutansulfonsäure (PFBS)	µg/l	0,56	
Perfluor-n-decansäure (PFDeA)	µg/l	< 0,010	
Perfluordodekansäure (PFDoA)	µg/l	< 0,010	
Perfluorhexansäure (PFHxA)	µg/l	6,0	
Perfluorhexansulfonsäure (PFHxS)	µg/l	0,43	
Perfluorheptansäure (PFHpA)	µg/l	0,27	
Perfluornonansäure (PFNA)	µg/l	< 0,010	
Perfluoroctansäure (PFOA)	µg/l	0,12	
Perfluoroctansulfonsäure (PFOS)	µg/l	< 0,010	
Perfluorpentansäure (PFPeA)	µg/l	< 0,010	
Perfluor-n-undecansäure (PFUnA)	µg/l	< 0,010	
Perfluor-n-tridecansäure (PFTrA)	µg/l	< 0,010	
Perfluor-n-tetradecansäure (PFTA)	µg/l	< 0,010	
Perfluoroctansulfonamid (PFOSA)	µg/l	< 0,010	
1H,1H,2H,2H-Perfluoroktansulfonat (H4PFOS)	µg/l	3,1	
Perfluordecansulfonsäure (PFDeS)	µg/l	< 0,010	
Perfluor-n-heptansulfonsäure (PFHpS)	µg/l	< 0,010	
H-Perfluorundecansäure (H4PFUnA)	µg/l	< 0,010	
Perfluoro-3,7-dimethyloctanoicadic (PF37DMOA)	µg/l	< 0,010	
H-Perfluordecansäure (H2PFDA)	µg/l	0,015	
H-Dodecanfluorheptansäure (HPFHpA)	µg/l	< 0,010	

Die Prüfergebnisse beziehen sich ausschließlich auf die o.g. Prüfgegenstände. Ohne Genehmigung darf dieser Bericht nicht auszugsweise veröffentlicht oder vervielfältigt werden.
Es gelten die Allgemeinen Verkaufsbedingungen (AVB) in der aktuell gültigen Fassung, sofern nicht andere Regelungen vereinbart sind. Die aktuellen AVB können Sie jederzeit bei uns anfordern.

an Firma ARCADIS Nederland BV
Kundennummer: 15711
Auftrags-Nr.: 115-05116

Tagebuchnummer:	**P115-19681**	**Auftragsnummer :** 115-05116	
Bezeichnung der Probe:	**Barcode: SC2 / Name sample: 640090404**		
Parameter	**Einheit**	**Prüfergebnis**	**Prüfverfahren**
Perfluorierte Verbindungen in Wasser			**DIN 38407-42**
Perfluorbutansäure (PFBA)	µg/l	2,0	
Perfluorbutansulfonsäure (PFBS)	µg/l	0,58	
Perfluor-n-decansäure (PFDeA)	µg/l	< 0,010	
Perfluordodekansäure (PFDoA)	µg/l	< 0,010	
Perfluorhexansäure (PFHxA)	µg/l	6,0	
Perfluorhexansulfonsäure (PFHxS)	µg/l	0,44	
Perfluorheptansäure (PFHpA)	µg/l	0,27	
Perfluornonansäure (PFNA)	µg/l	< 0,010	
Perfluoroctansäure (PFOA)	µg/l	0,13	
Perfluoroctansulfonsäure (PFOS)	µg/l	< 0,010	
Perfluorpentansäure (PFPeA)	µg/l	0,010	
Perfluor-n-undecansäure (PFUnA)	µg/l	< 0,010	
Perfluor-n-tridecansäure (PFTrA)	µg/l	< 0,010	
Perfluor-n-tetradecansäure (PFTA)	µg/l	< 0,010	
Perfluoroctansulfonamid (PFOSA)	µg/l	< 0,010	
1H,1H,2H,2H-Perfluoroktansulfonat (H4PFOS)	µg/l	2,9	
Perfluordecansulfonsäure (PFDeS)	µg/l	< 0,010	
Perfluor-n-heptansulfonsäure (PFHpS)	µg/l	< 0,010	
H-Perfluorundecansäure (H4PFUnA)	µg/l	0,055	
Perfluoro-3,7-dimethyloctanoicadic (PF37DMOA)	µg/l	< 0,010	
H-Perfluordecansäure (H2PFDA)	µg/l	0,014	
H-Dodecanfluorheptansäure (HPFHpA)	µg/l	< 0,010	

Jedes quantitative Messergebnis unterliegt der Messunsicherheit. Informationen erhalten Sie durch das Qualitätsmanagement unseres Institutes. Die Probenahme erfolgte im nicht akkreditierten Bereich.

Mehrfertigung: entfällt

Matthias Hamann
Geschäftsführer

Die Prüfergebnisse beziehen sich ausschließlich auf die o.g. Prüfgegenstände. Ohne Genehmigung darf dieser Bericht nicht auszugsweise veröffentlicht oder vervielfältigt werden.
Es gelten die Allgemeinen Verkaufsbedingungen (AVB) in der aktuell gültigen Fassung, sofern nicht andere Regelungen vereinbart sind. Die aktuellen AVB können Sie jederzeit bei uns anfordern.

Anlage 4 AOF Analysezertifikat

Prüfbericht

Technologiezentrum Wasser | DVGW

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

Auftraggeber **Landratsamt Sigmaringen**

Probennahmestelle

Arc blank

Probenahme	Probeneingang	Probenehmer	Probe-Nr.
11.06.2015	16.06.2015	Auftraggeber	2015007294

Parameter	bei °C	Ergebnis	Einheit	BG	GW	Verfahren
AOF		< BG	µg/L	200		Labormethode

Bemerkung:

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

Die Ergebnisse beziehen sich ausschließlich auf die untersuchte Probe.

Karlsruhe, den 14.07.2015

Prof. Dr. H.-J. Brauch
Abteilungsleiter