

**Untersuchungen zur Anwendung von
Aktivkohlen, Ionenaustauschern und eines funktionellen Fällmittels
für die Elimination von Per- und Polyfluoralkyl-Substanzen (PFAS)
aus hoch belasteten Wässern**

Von der Fakultät für Ingenieurwissenschaften, Abteilung Maschinenbau und Verfahrenstechnik

der

Universität Duisburg-Essen

zur Erlangung des akademischen Grades

eines

Doktors der Ingenieurwissenschaften

Dr.-Ing.

genehmigte Dissertation

von

Martin Cornelsen

aus

Detmold

Gutachter:

Univ.-Prof. Dr.-Ing. Stefan Panglisch

Univ.-Prof. Dr.-Ing. Renuis Widmann

Tag der mündlichen Prüfung: 27.04.2022

VORWORT

Entsprechend dem Ziel 6 für nachhaltige Entwicklung der Vereinten Nationen (SDG)¹ möchte ich mit meiner Forschung zur Anwendung konventioneller Verfahren sowie dem Einsatz einer innovativen Methode zur Behandlung von mit PFAS² belasteten Wässern einen Beitrag zum Schutz des Wassers leisten und in dieser Arbeit erlangtes Wissen der Wissenschaft und der Praxis verfügbar machen.

Die in der Arbeit zusammengefasste Forschungs- und Entwicklungsarbeit erfolgte in Zusammenarbeit mit exzellenten Fachleuten. Insbesondere danke ich den Kollegen*innen des Fraunhofer-Instituts UMSICHT, Oberhausen - allen voran Herrn Dr. Stefano Bruzzano als Ko-Erfinder eines gemeinsamen Patentes, auf dem auch Ergebnisse dieser Arbeit aufbauen - sowie meinem Team der Cornelsen Umwelttechnologie GmbH, Essen.

Mein ausdrücklicher Dank gilt Herrn Prof. Dr.-Ing. Stefan Panglisch, der mir die Möglichkeit eröffnet hat, diese Dissertation anzufertigen.

Entwicklung ist ein Prozess. Er benötigt Zeit, Geduld, auch Hartnäckigkeit, und hinreichende Ressourcen, vor allem fachliche Kompetenz und Kreativität sowie finanzielle Mittel.

Meine Forschungs- und Entwicklungsarbeit hat durch FuE-Vorhaben und öffentliche geförderte Projekte und Pilotanwendungen wichtige finanzielle Unterstützungen erhalten (Anhang 1).

Im Rahmen der Forschungs- und Entwicklungsarbeit wurden insgesamt fünf wissenschaftliche Arbeiten im Rahmen von Bachelor- und Masterarbeiten angefertigt (Anhang 2).

Als Ergebnis der langjährigen Auseinandersetzung konnte ein innovativer und vor Beginn der Forschung zum Patent angemeldeter Verfahrensansatz für eine Behandlung PFAS-belastete Wässer bis zu einer marktreifen Technologie entwickelt werden (Anhang 3).

Im Verlaufe meiner Arbeit und im Rahmen meiner wissenschaftlichen Arbeiten im Zusammenhang mit PFAS und weiteren POP³-Substanzen engagierte ich mich in dem International POPs Elimination Network (IPEN⁴). Die IPEN ist ein global agierendes Non-Profit Netzwerk mit Sitz in Schweden, das sich

¹ SDG: Sustainable Development Goals - Die 17 Ziele der Vereinten Nationen für nachhaltige Entwicklung 2015-2030 sind politische Zielsetzungen, die der weltweiten Sicherung einer nachhaltigen Entwicklung auf ökonomischer, sozialer und ökologischer Ebene dienen sollen. Das Ziel 6 (6. SDG) definiert u.a. die Verbesserung der Wasserqualität, die Umsetzung einer integrierten Bewirtschaftung der Wasserressourcen und den Schutz der wasserverbundenen Ökosysteme.

² PFAS: Per- und Polyfluoralkyl-Substanzen

³ POP: Persistent Organic Pollutant (Persistente, d.h. beständige, organische Schadstoffe), deren Einstufung durch die Stockholm Convention der United Nations Environment Programme (UNEP) erfolgt.

⁴ IPEN: International POPs Elimination Network ist ein Netzwerk von über 500 Nichtregierungsorganisationen wie z.B. Chemsec, die sich für Umwelt- und Gesundheitsschutz vor giftigen und anderweitig gefährlichen Chemikalien einsetzen.

unter dem Slogan „a toxic-free future“ für eine Welt einsetzt, in der giftige Chemikalien nicht mehr in einer Weise hergestellt oder verwendet werden, die die menschliche Gesundheit und die Umwelt schädigen. Ich unterstützte diese Organisation mit Fachbeiträgen und Teilnahmen an Konferenzen, wie z.B. der Stockholm Convention in den Jahren 2018 und 2019.

Ich danke allen, die mich bei meinen wissenschaftlichen Tätigkeiten und bei der Anfertigung dieser Arbeit fachlich oder durch andere Hilfestellungen unterstützt haben.

Ich danke meiner Familie, die meine beruflichen Tätigkeiten als Unternehmer, meine Bemühungen nach andauernder akademischer Fortbildung sowie meine Forschung unterstützt hat. Ich danke meiner lieben Frau Petra und meinen großartigen Jungs Robert und Leo für alles! Ich gedenke mit dieser Arbeit meinen verstorbenen Eltern Erhard und Hildegard Cornelsen.



Abbildung Vorwort-1: Inschrift im Eingangsbereich des „Museum unter Tage“⁵

⁵ Museum unter Tage: Kunstsammlung der Ruhruniversität Bochum, Bochum, Schloßstraße 13

KURZZUSAMMENFASSUNG

In der Arbeit werden Untersuchungen zur Anwendung von Aktivkohlen und Ionenaustauschern sowie der Einsatz eines funktionellen Fällmittels für die Entfernung von Per- & Polyfluoralkyl-Substanzen (PFAS) aus fluiden Medien dokumentiert.

Die Arbeit spiegelt einen Auszug der Forschungstätigkeiten ab dem Jahr 2015 wider. In Bezug auf den Einsatz funktioneller Fällmittel baut die Arbeit auf zuvor entwickelten und zum Patent eingereichten Verfahren auf und setzt vor allem Schwerpunkte bei der Beantwortung praxisrelevanter Fragestellungen.

Nach einer Einführung in das Thema PFAS wird die Sorption von PFAS, dem bislang etablierten Verfahrensansatz für die Behandlung PFAS-verunreinigter Wässer, betrachtet. Insbesondere werden Randbedingungen beleuchtet, die Einfluss auf die Sorption von PFAS und somit auf die Laufzeit von Festbettfiltern nehmen können. Im Unterschied zu vielen Forschungsansätzen, die sich mit Fragestellungen zum gleichen Themenkreis beschäftigen, wurden die im Rahmen der eigenen Forschungstätigkeit erhobenen Daten nicht ausschließlich im Labormaßstab, sondern zum überwiegenden Teil in halbtechnischen Versuchsanlagen (Säulenkolonnen) und in großtechnisch ausgeführten Pilotanlagen gewonnen.

Der auf dem Einsatz funktioneller Fällmittel (PerfluorAd®⁶-Verfahren) basierende innovative Verfahrensansatz, mit dem gelöste PFAS aus Wässern ausgefällt und anschließend unter Einsatz konventioneller Trennverfahren als Präzipitate aus dem Wasser abgetrennt wird, wird durch Ergebnisse dieser Arbeit zu einer praxisreifen Methode weiterentwickelt.

In der Arbeit wird gezeigt, dass

1. bei einer Nutzung konventioneller Adsorber- und Ionenaustauscher-Materialien die zu erzielenden Reinigungsleistungen und Filterlaufzeiten von den PFAS-Gehalten und -zusammensetzungen, von der Wassermatrix als auch von den Betriebsbedingungen beeinflusst werden,
2. einzelne Kongenere der PFAS-Gruppe ein zum Teil deutlich unterschiedliches Verhalten bei der Nutzung konventioneller Adsorber- und Ionenaustauscher-Materialien erkennen lassen,
3. unter Anwendung von PerfluorAd die Laufzeiten von Adsorbentien verlängert werden können,
4. derzeit analytisch nicht als PFAS-Einzelsubstanzen nachweisbare Substanzen (sog. Precursor-Substanzen), die nicht in konventionellen Sorptionskolonnen zurückgehalten werden, bei einer Anwendung von PerfluorAd zumindest anteilig entfernt werden können,

⁶ PerfluorAd®: beim International Bureau of the World Intellectual Property Organization (WIPO) unter Reg. Nr. 1 573 452 eingetragene Marke

5. das PerfluorAd-Verfahren im Unterschied zu konventionellen Sorbentien bei einem Vorhandensein erhöhter organischer Hintergrundbelastungen nicht oder nur geringfügig negativ beeinflusst wird und zugleich eine hohe technische Resilienz⁷ aufweist,
6. Jar-Tests geeignet sind, um den Einsatz von PerfluorAd für Praxisanwendungen mit einfachen Labormethoden projektbezogen validieren und die großtechnische Anwendung im laufenden Betrieb jederzeit optimieren zu können.

⁷ Resilienz: In den Ingenieurwissenschaften wird unter technischer Resilienz die Fähigkeit von Systemen verstanden, dass ein System bei Störungen u./od. negativen Einflüssen nicht vollständig versagt, sondern wesentliche Systemeigenschaften erhalten bleiben und dass das System nach Beendigung der Störung wieder in den Ausgangszustand zurückkehren kann.

ABSTRACT

The thesis documents research on the application of activated carbons and ion exchange resins, as well as the use of a functional precipitant for the removal of per- & polyfluoroalkyl substances (PFAS) from fluid media.

The work reflects an excerpt of research activities from 2015. With regard to the use of functional precipitants, the work builds on previously developed and patent-submitted processes and focuses primarily on answering practical questions.

After an introduction to the topic of PFAS, the sorption of PFAS, the established process approach to date for the treatment of PFAS-contaminated waters, is considered. In particular, boundary conditions are highlighted which can influence the sorption of PFAS and thus the lifetime of fixed bed filters. In contrast to many research approaches dealing with questions on the same topic, the data collected in the course of this research activity were not exclusively obtained on a laboratory scale, but for the most part in semi-industrial test plants (columns) as well as in pilot plants designed on an industrial scale.

The innovative process approach based on the use of functional precipitants (PerfluorAd® process), with which dissolved PFAS are precipitated from water and subsequently separated from the water as precipitates using conventional separation processes, is further developed into a practical method by the results of this work.

In the paper it is shown that

- when using conventional adsorber and ion exchanger materials, the achievable purification efficiencies and filter lifetimes are influenced by the PFAS contents and compositions, by the water matrix as well as by the operating conditions,
- individual congeners of the PFAS group show a partly clearly different behavior when using conventional adsorber and ion exchanger materials,
- the lifetime of adsorbers can be extended by using PerfluorAd,
- substances that are currently not analytically detectable as PFAS individual substances (so-called precursor substances), which are not retained in conventional sorption columns, can be at least partially removed when using PerfluorAd,
- the PerfluorAd process, in contrast to conventional sorbents, is not or only slightly negatively affected in the presence of elevated organic background loads and at the same time exhibits a high technical resilience,

- Jar tests are suitable for validating the use of PerfluorAd for practical applications with simple laboratory methods on a project-related basis and for optimizing the large-scale technical application during operation at any time.

VORWORT
KURZZUSAMMENFASSUNG
ABSTRACT
INHALTSVERZEICHNIS

1.	EINLEITUNG.....	1
1.1	CHEMISCHE STRUKTUR VON PFAS.....	1
1.2	STOFFEIGENSCHAFTEN VON PFAS.....	9
1.3	VORKOMMEN UND VERBREITUNG VON PFAS	11
1.4	MOTIVATION UND VORARBEITEN	15
1.5	ZIELSETZUNG.....	20
1.6	STRUKTUR DER ARBEIT	22
2.	STAND VON WISSENSCHAFT UND TECHNIK	25
2.1	VERWENDUNG VON PFAS UND EINTRAGSPFADE IN DIE UMWELT.....	25
2.1.1	PFAS-BELASTETE FEUERLÖSCHMITTEL	25
2.1.2	THERMISCHE BEHANDLUNG UND ATMOSPHERISCHE DEPOSITION	28
2.2	SOZIO-ÖKONOMISCHE BEDEUTUNG	31
2.3	UMWELTWIRKUNG.....	34
2.3.1	ÖKOTOXIKOLOGISCHE RELEVANZ.....	34
2.3.2	HUMANTOXIKOLOGISCHE RELEVANZ.....	37
2.4	CHEMISCHE ANALYTIK	40
2.4.1	PFAS-EINZELSUBSTANZEN.....	41
2.4.2	SUMMENPARAMETER - HYPOTHETISCHE PFAS-GESAMTKONZENTRATION	43
2.4.2.1	ADSORBIERBARES ORGANISCH GEBUNDENES FLOUR.....	45
2.4.2.2	TOTAL OXIDIZABLE PRECURSOR - ASSAY	45
2.4.2.3	ORGANISCH GEBUNDENES FLUOR.....	48
2.5	GESETZLICHE UND BEHÖRDLICHE REGELUNGEN UND EMPFEHLUNGEN	48
2.5.1	EUROPÄISCHE REGELUNGEN	48
2.5.2	NATIONALE REGELUNGEN IN DEUTSCHLAND	50
2.5.3	INTERNATIONALE REGELUNGEN (AUSWAHL)	52
2.5.3.1	VERSCHÄRFUNGEN FÜR PFAS AUF DER COP 9	54
2.6	VERFAHREN DER WASSERBEHANDLUNG	54
2.7	VERFAHREN DER BODENBEHANDLUNG	61
2.8	FAZIT UND ÜBERLEGUNGEN ZUR WEITEREN VORGEHENSWEISE	66
3.	MATERIALIEN & METHODEN	69
3.1	LABORVERSUCHE	69
3.1.1	JAR TEST	69
3.1.2	TITRATION UNTER EINSATZ TENSID-SENSITIVER ELEKTRODEN.....	70

3.2	SÄULENVERSUCHE	71
3.3	PILOTVERSUCHE.....	73
3.4	ANALYTIK.....	74
3.5	VERSUCHSWÄSSER.....	76
4.	EXPERIMENTELLER TEIL	77
4.1	FESTBETTADSORPTION ALS TECHNISCHE BENCHMARK.....	77
4.1.1	EINFLÜSSE AUF DIE ADSORPTION DURCH PFAS-KONGENERE, ADSORBERMATERIALIEN, FILTERGESCHWINDIGKEITEN UND AUFENTHALTSZEITEN	77
4.1.2	EINFLÜSSE AUF DIE ADSORPTION DURCH DIE HÖHE DES FILTERBETTES	85
4.1.3	EINFLÜSSE AUF DIE ADSORPTION DURCH UNTERBRECHUNG DES AUFBEREITUNGSBETRIEBS, ÄNDERUNG DER ROHWASSERQUALITÄT UND VARIATION DER FILTERGESCHWINDIGKEIT.....	89
4.1.4	EINFLÜSSE AUF DIE ADSORPTION DURCH EINE ORGANISCHE HINTERGRUNDBELASTUNGXXXXXX.....	97
4.1.5	ZUSAMMENFASSUNG DER ERKENNTNISSE AUS DEN UNTERSUCHUNGEN ZUR ADSORPTION	104
4.2	PFAS-FÄLLUNG MIT PERFLUORAD ALS NEUE VERFAHRENSOPTION	105
4.2.1	GRUNDSÄTZLICHES VERFAHRENSPRINZIP UND DESSEN VORTEILE.....	105
4.3	NACHWEIS DER WIRKSAMKEIT.....	108
4.3.1	BEHANDLUNG VON KONTAMINIERTEM GRUNDWASSER	108
4.3.1.1	JAR-TESTS.....	108
4.3.1.2	PILOTVERSUCHE.....	113
4.3.2	BEHANDLUNG VON FEUERLÖSCHWÄSSERN MIT HOHER PFAS-BELASTUNG.....	116
4.3.2.1	JAR-TESTS.....	116
4.3.2.2	PILOTVERSUCHE.....	122
4.3.3	EINFLUSS AUF DEN PERFLUORAD-FÄLLUNGSPROZESS DURCH EINE ORGANISCHE HINTERGRUNDBELASTUNG	129
4.3.3.1	JAR TESTS	129
4.3.4	KOMBINATION DES PERFLUORAD-FÄLLUNGSPROZESSES MIT DER ANWENDUNG VON PULVERAKTIVKOHLE	135
4.4	DISKUSSION DER ERGEBNISSE	140
5.	INGENIEURTECHNISCHE UND WIRTSCHAFTLICHE BEDEUTUNG DER PERFLUORAD- VERFAHRESENTWICKLUNG	146
6.	ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK.....	153
6.1	ZUSAMMENFASSUNG	153
6.2	AUSBLICK.....	156
7	PERSÖNLICHE SCHLUSSBEMERKUNG	158
8.	REGISTER.....	161

8.1	ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS.....	161
8.2	GLOSSAR	166
8.3	ABBILDUNGSVERZEICHNIS.....	173
8.4	TABELLENVERZEICHNIS.....	180
8.5	LITERATURVERZEICHNIS	182
8.6	EIDESSTATTLICHE ERKLÄRUNG ZUR EIGENSTÄNDIGKEIT	192
	ANHANG	193
Anhang 1:	Im Rahmen der Technologieentwicklung durchgeführte Forschungs- und Entwicklungsvorhaben und sonstige Förderungen sowie Auszeichnungen.....	194
Anhang 2:	Im Rahmen der Dissertation betreute wissenschaftliche Arbeiten	196
Anhang 3:	Patente	197
Anhang 4:	Physicochemical Properties.....	199
Anhang 5:	Weiterführende Literatur	202
Anhang 6:	Laborvorschrift für die Durchführung von Jar-Tests.....	203
Anhang 7:	Laborvorschrift für die Titration unter Einsatz Tensid-sensitiver Elektroden	207
Anhang 8:	Methodenbeschreibung PFAS-Analytik nach DIN 38407-42	209
Anhang 9:	Ergänzende Abbildungen und Tabellen zu den Kapiteln 3 & 4.....	210
Anhang 10:	Untersuchungsbericht des Trinkwassers der Stadtwerke Essen für 2020	283
Anhang 11:	Sicherheitsdatenblatt eines AFFF-Schaummittels	285
Anhang 12:	Auszug während der Dissertation veröffentlichter Publikationen und gehaltener Vorträge	296
Anhang 13:	Kommerziell analysierbare PFAS-Kongenere	298

1. EINLEITUNG

Zur Einführung in die Stoffgruppe der per⁸- und poly⁹-fluorierten Substanzen werden die Themenbereiche „Chemische Struktur und Stoffeigenschaften“, „Verwendungen und Eintragspfade in die Umwelt“, „Sozio-ökonomische Bedeutung“, „Umweltwirkung“, „Chemische Analytik“ und „Gesetzliche und behördliche Regelungen und Empfehlungen“ dargestellt. Die einzelnen Bereiche haben Einfluss auf das Anwendungsfeld „Wasserbehandlung“, so dass diese Einführung für ein Gesamtverständnis im Zusammenhang mit einer optimierten Entfernung von PFAS aus Wässern von Bedeutung ist.

Die vorgenannten Themen werden anhand des derzeitigen Stands der wissenschaftlichen Erkenntnis zusammengefasst und mit entsprechenden Quellenangaben belegt. Über die wissenschaftliche Literatur hinaus sei auf folgende maßgebliche Literaturquellen vom Umweltbundesamt (Umweltbundesamt, 2009) (Umweltbundesamt; 2014) (Umweltbundesamt, 2020), dem Landesumweltamt NRW (LANUV, 2011), dem Bundesamt für Infrastruktur, Umweltschutz und Dienstleistungen der Bundeswehr (Bundeswehr, 2015) sowie auf das Länderfinanzierungsprogramm „Wasser, Boden und Abfall“ (Held, 2015) und den Abschlussbericht zu dem PFC-Modellvorhaben zur Eignungsprüfung und Optimierung von Verfahren zur Reinigung von PFC-Grundwasserkontaminationen (Landratsamt Sigmaringen, 2019) verwiesen, die in Deutschland als grundlegende Informationsquellen im Zusammenhang mit PFAS und den in diesem Kapitel einführend dargestellten Inhalten dienen. Weiterhin sei beispielhaft auf die internationalen Publikationen der CONCAWE (CONCAWE, 2020) und der Europäischen Kommission (European Commission, 2021) hingewiesen.

1.1 CHEMISCHE STRUKTUR VON PFAS

Bei den Per- und Polyfluoralkyl-Substanzen handelt es sich um eine Stoffgruppe, für die im englischen Sprachraum sowie in der wissenschaftlichen Literatur das Akronym PFAS verwendet wird. Im deutschen Sprachraum hingegen wird dieselbe Substanzklasse mit PFC bezeichnet, als Akronym für Per- und Polyfluorierte Chemikalien. Im englischen Sprachraum und der wissenschaftlichen Literatur steht PFC jedoch ausschließlich für die Substanzgruppe der Perfluorinated Compounds oder Perfluorochemicals, die im deutschen Sprachraum wiederum mit dem Akronym PFT bezeichnet werden (Perfluorierte Tenside). In dieser Arbeit wird in Anlehnung an die wissenschaftliche Literatur

⁸ per (tutta): lateinisch, u.a. für ringsum, völlig

⁹ poly: griechisch, u.a. für viel

für die perfluorierte Chemikalien die Abkürzung PFAA¹⁰ (Perfluoroalkyl Acids) verwendet, die sowohl PFSA¹¹ (Perfluorierte Sulfonsäuren) und PFCA¹² (Perfluorierte Carbonsäuren) sein können.

PFAS sind Substanzen anthropogenen Ursprungs und werden seit Beginn ihrer Herstellung vor ca. 70 Jahren in die Umwelt eingetragen. Seitdem akkumulieren sie in der Umwelt und haben mittlerweile eine ubiquitäre¹³ Verbreitung erlangt. PFAS können auf die einzelnen Umweltkompartimente unterschiedliche Auswirkungen ausüben. Sie beeinflussen sowohl Flora, Fauna und den Menschen, als auch aquatische Ökosysteme sowie Ökosysteme des Bodens.

Zahlreiche wissenschaftliche Publikationen, die sich mit der Identifikation, Einordnung und Analytik von PFAS beschäftigen, verschaffen einen Einblick in die Komplexität dieser Stoffgruppe und stellen differenziert angelegte Klassifizierungen zur Verfügung (Place & Field, 2012). Wang et al. (Wang et al., 2018) ordnen in einem PFAS-Familienstammbaum den einzelnen Gruppen mehr als 3.000 PFAS-Einzelsubstanzen zu (Abbildung 1.1-1).

Das Umweltbundesamt bringt die Stoffgruppe der PFAS sogar mit mehr als 4.000 Substanzen in Verbindung und bezieht sich bei dieser Aussage auf Erhebungen der OECD¹⁴, die bereits im Jahr 2007 insgesamt 4.730 PFAS-Substanzen CAS-Nummern zuordnen konnte (OECD, 2019). Erhebungen von Trager gehen davon aus, dass bis 2019 ca. 5.000 einzelne PFAS-Substanzen synthetisch hergestellt und auch kommerziell eingesetzt wurden und davon im Jahr 2019 noch immer ca. 500 bis 600 aktiv verwendet wurden (Trager, 2019). Holmes erwähnt im Jahr 2021 bereits eine Abschätzung von mittlerweile ca. 9.000 PFAS-Substanzen (Holmes, 2021).

Neben bislang analytisch quantifizierbaren PFAS gibt es zahlreiche Verbindungen, die zum großen Teil bislang messtechnisch nicht als Einzelsubstanzen erfassbar sind. Hierbei handelt es sich im Wesentlichen um polyfluorierte PFAS, die vielfach als Ersatzstoffe der perfluorierten PFAS eingesetzt und als Precursor-Substanzen¹⁵ (Vorläufersubstanzen der perfluorierten PFAS) bezeichnet werden.

¹⁰ PFAA: Perfluoroalkyl Acids / Perfluorierte Chemikalien

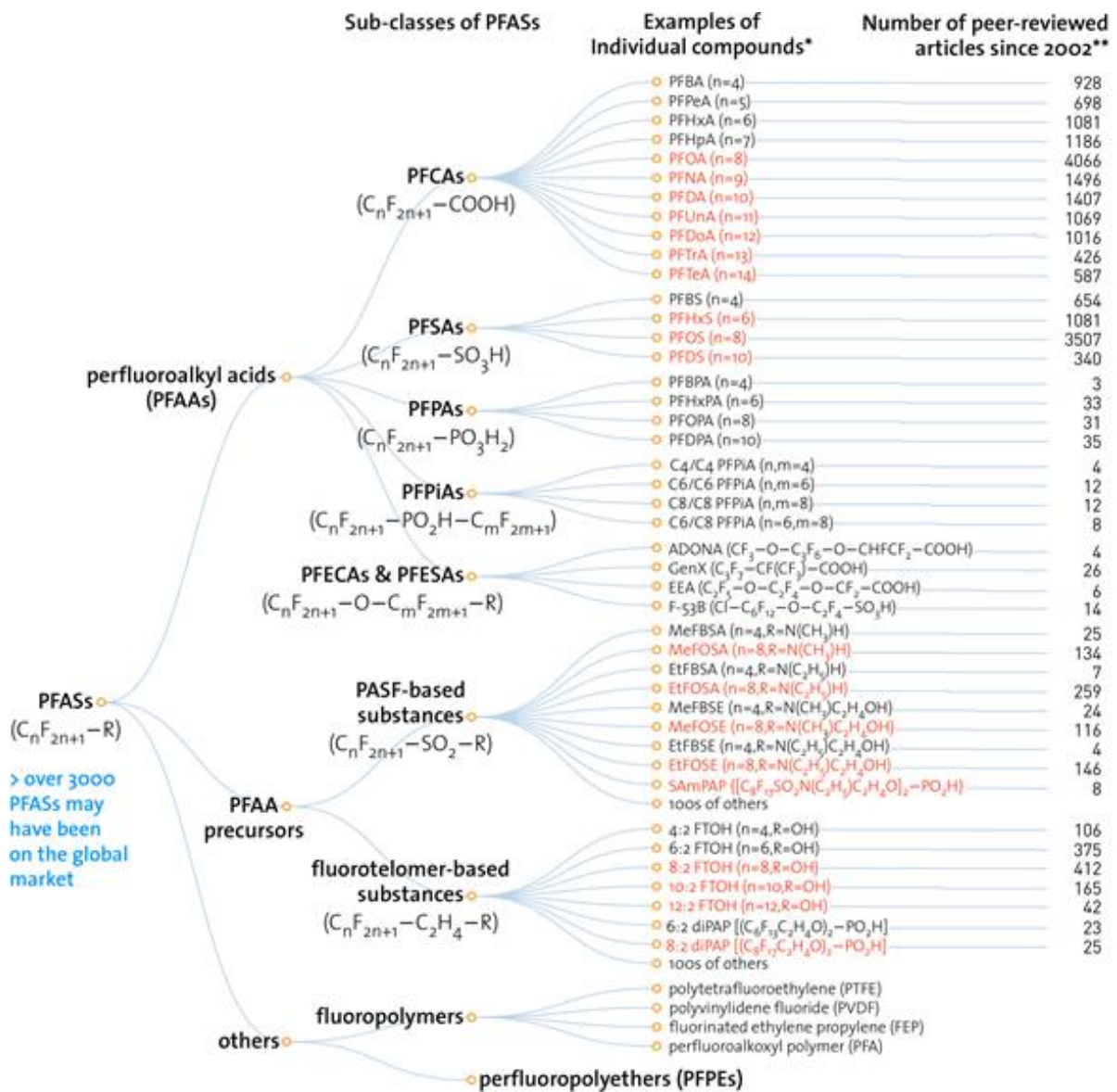
¹¹ PFSA: Perfluoroalkyl Sulfonic Acids / Perfluorierte Sulfonsäuren

¹² PFCA: Perfluoroalkyl Carboxylic Acids / Perfluorierte Carbonsäuren

¹³ ubiquitär: allgegenwärtig, überall verbreitet

¹⁴ OECD: Organisation de coopération et de développement économiques - Organisation für wirtschaftliche Zusammenarbeit und Entwicklung. Eine internationale Organisation aus insg. 36 Mitgliedsstaaten, die sich der Demokratie und Marktwirtschaft verpflichtet fühlen. Die Arbeitsbereiche der OECD sind in sieben Kategorien untergliedert: Wirtschaft, Gesellschaft, Innovation, Finanzen, Governance, Nachhaltigkeit und Entwicklung. Die Aktivitäten der OECD im Bereich Nachhaltigkeit/Umweltschutz sollen den Mitgliedsstaaten helfen, eine effektive Politik zur Bewältigung von Umweltproblemen sowie zur nachhaltigen Bewirtschaftung von Ressourcen umzusetzen.

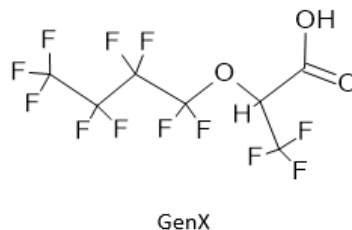
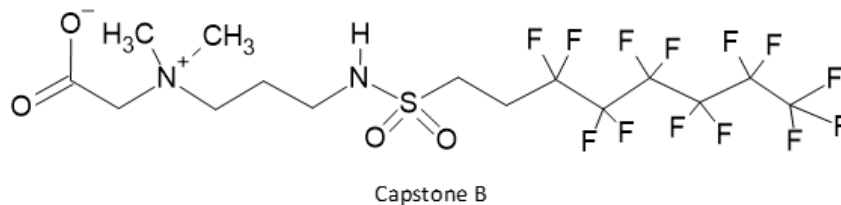
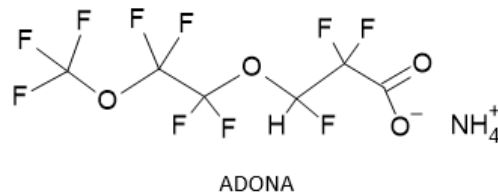
¹⁵ Precursor-Substanzen: Im Zusammenhang mit PFAS auch als Vorläufer-Substanzen bezeichnet. (PFAS-)Precursor-Substanzen können unter natürlichen Umweltbedingungen bis zu persistenten, perfluorierten Substanzen abgebaut werden.



* PFASs in RED are those that have been restricted under national/regional/global regulatory or voluntary frameworks, with or without specific exemptions (for details, see OECD (2015), Risk reduction approaches for PFASs. <http://oe.cd/1AN>).
 ** The numbers of articles (related to all aspects of research) were retrieved from SciFinder® on Nov. 1, 2016.

Abbildung 1.1-1: „Familienstammbaum“ der PFAS, einschl. Beispiele einzelner PFAS und der Anzahl der in der Zeit von 2002 bis 2018 verfassten peer-reviewed Artikel (Wang et al., 2018)
 Nachdruck erfolgt mit Genehmigung der American Chemical Society

Beispielhaft für messtechnisch erfassbare Precursor-Substanzen werden in Abbildung 1.1-2 a-c die Substanzen ADONA¹⁶, Capstone¹⁷ (hier dargestellt Capstone B¹⁸) und GenX¹⁹ dargestellt, die als Ersatzstoffe für PFOA²⁰ bzw. PFOS²¹ eingesetzt werden. Für diese Verbindungen sind am Markt Standards erhältlich, so dass ein quantitativer Nachweis anhand kommerzieller Laboranalytik möglich ist. ADONA enthält eine Alkylkette mit drei perfluorierten C-Atomen sowie zwei weitere perfluorierte C-Atome. Capstone B basiert auf einer perfluorierten Hexyl-Gruppe (Gierig, 2019).



Abbildungen 1.1-2 a, b, c: Ersatzstoffe für perfluorierte Chemikalien:

- a) ADONA (Fromme, Roscher, Völkel, 2016) und b) Capstone B als Beispiel von Ersatzstoff für PFOS (Gierig, 2019) sowie c) GenX als Ersatzstoff für PFOA (Gebbinck et al., 2017)

¹⁶ ADONA: Handelsname für 4,8-dioxa-3H-perfluorononanoate. ADONA wird als Hilfsstoff (Emulgator) bei der Herstellung von Fluorpolymeren verwendet.

¹⁷ Capstone-Produkte: Produktlinie des US-amerikanischen Chemiekonzerns Chemours (Abspaltung von DuPont), bei der es sich um polyfluorierte Chemikalien handelt

¹⁸ Capstone B (Handelsname): Polyfluoriertes Tensid, welches häufig AFFF-Schaummitteln zugesetzt wird und aus einem Betain und einem Derivat der 6:2 Fluorotelomersulfonsäure besteht. Als N-(Carboxymethyl)-N,N-dimethyl-3-((3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-tridecafluorooctyl)sulfonyl)amino-1-propanaminium oder in der Kurzform mit CDPOS bezeichnet.

¹⁹ GenX: Handelsname für eine Formulierung eines Polymerisationshilfsmittels, das Ammonium 2,3,3,3-tetrafluor-2-heptafluoropropoxy-propanoate enthält. Wird u.a. als Substitut für PFOA verwendet.

²⁰ PFOA: Perfluoroktansäure

²¹ PFOS: Perfluoroktansulfonsäure

Vor allem in Feuerlöschwässern nach einem Einsatz von AFFF²²-Schaummitteln werden nach wie vor neue langkettige Precursor-Substanzen - wie die Capstone Produkte A und B - sowie insbesondere auch C2- und C3-Perfluoralkylsulfonate identifiziert, die die Anzahl der PFAS-Substanzen fortwährend erhöhen und auch zunehmend höhere Ansprüche an die Reinigung wässriger Medien stellen (Hähnle & Arenholz, 2011) (Barzen-Hansen & Field, 2015) (Barzen-Hansen et al., 2017).

Knepper & Lange beschreiben die Grundstruktur eines fluorierten Tensids mit der vereinfachten Darstellung in Abbildung 1.1-3 und stellen gleichzeitig Informationen über die chemische Struktur und die Eigenschaften zahlreicher PFAS-Substanzen zur Verfügung (Knepper & Lange, 2012). Zahlreiche weitere Publikationen ergänzen die Ausführungen von Knepper & Lange und dokumentieren Synthese und Herkunft einzelner PFAS-Substanzen (Pabon & Corpart, 2002) (Buck, Franklin et al., 2011).

Anhand der in Abbildung 1.1-3 b dargestellten Molekülstrukturen von PFOS und PFOA werden die wesentlichen Unterschiede zwischen den PFSA und den PFCA deutlich. PFSA haben eine Sulfongruppe als funktionale Kopfgruppe, anstatt derer die PFCA eine Carbonsäure-Gruppe haben. Bezogen auf die beiden Oktansäuren hat das PFOS acht vollständig fluorierte Kohlenstoff-Atome, wohingegen das PFOA lediglich über sieben vollständig fluorierte Kohlenstoff-Atome verfügt. PFCA zeigen gegenüber PFSA bei gleicher Anzahl vollständig fluorierter Kohlenstoff-Atome zudem ein geringeres Molekulargewicht.

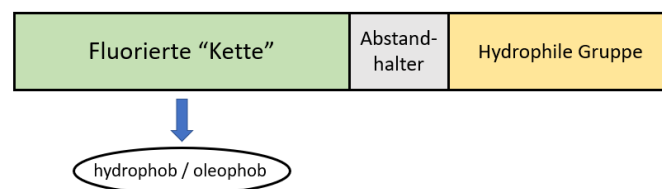


Abbildung 1.1-3: Schematische Darstellung eines fluorierten Tensids (nach Knepper & Lange, 2012)

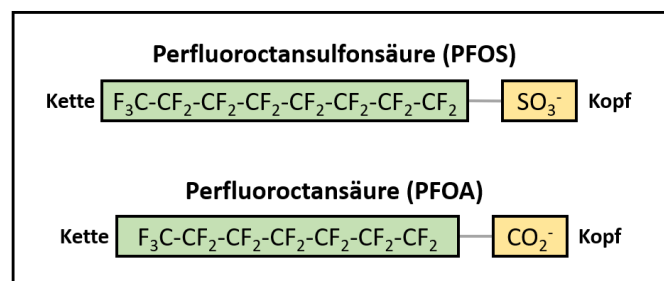


Abbildung 1.1-4: Ketten- und Kopfstruktur von PFOS und PFOA (nach ITRC²³, 2020)

²² AFFF: Aqueous Film Forming Foam, im deutschen Sprachraum häufig mit wasserfilmbildendes Schaummittel übersetzt. AFFF-Schaummittel bilden aufgrund der enthaltenen Fluortenside einen wasserhaltigen Film zwischen Schaum und brennbarer Flüssigkeit. AFFF-Schaummittel sind ausschließlich zur Bekämpfung von Bränden unpolarer Flüssigkeiten (Öle, Kraftstoffe, Erdölprodukte, o.ä.) geeignet.

²³ ITRC: Der Interstate Technology and Regulatory Council (ITRC) ist eine in den USA staatlich geführte Assoziation mit Mitgliedern aus dem öffentlichen und privaten Sektor aus 50 Bundesstaaten, die sich zum

Abbildung 1.1-5 stellt den strukturellen Aufbau einiger PFAS nach Einordnung von Janda dar (Janda, 2019).

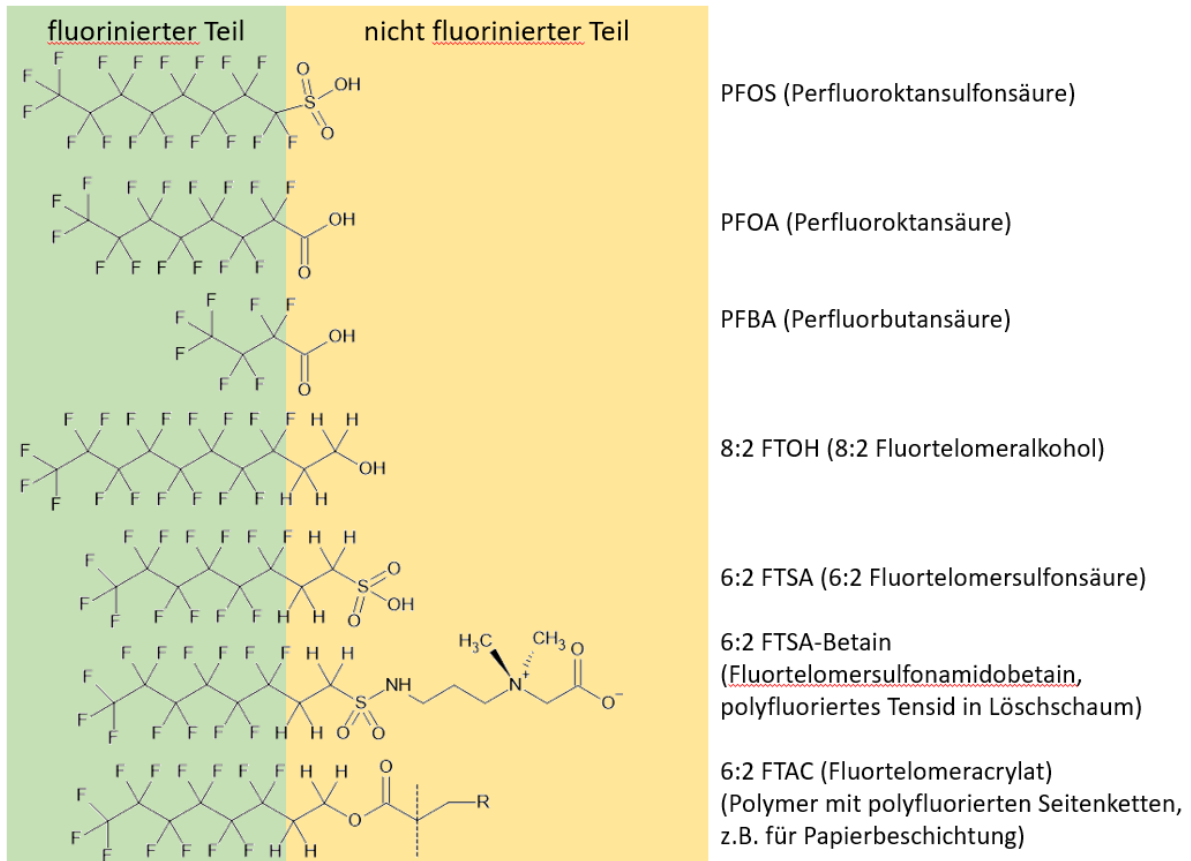


Abbildung 1.1-5: Struktureller Aufbau einiger PFAS (nach Janda, 2019)

Bei der Kategorisierung der beiden maßgeblichen Gruppen PFSA und PFCA finden sich in der Literatur verschiedene Einstufungen. Vielfach werden z.B. Oktansulfon- sowie Oktancarbonsäuren aufgrund der Anzahl der Kohlenstoffatome in der Alkylkette als „C8-Moleküle“ charakterisiert. Auch bei der Zuordnung einzelner Moleküle in „langkettige“ und „kurzkettige“ PFCA sind mehrere Varianten bekannt. Das Umweltbundesamt nimmt eine Zuordnung in der von Fetter genannten Art vor (Abb. 1.1-6). Janda hingegen bezieht sich auf eine von der OECD im Jahr 2013 vorgenommene Zuordnung und definiert PFCA mit einer Anzahl perfluorierter C-Atome ≥ 7 (wie PFOA und größere Moleküle) sowie PFSA mit ≥ 6 perfluorierten C-Atomen (wie PFHxS²⁴ und größere Moleküle) als langkettige PFAS. Polyfluorierte PFAS (Precursor), die potenziell zu den zuvor definierten langkettigen Molekülen

Ziel gesetzt hat, Hindernisse für die Nutzung innovativer Technologien und Prozesse in den Bereichen Luft, Wasser, Abfall und Sanierung abzubauen.

²⁴ PFHxS: Perfluorhexansulfonsäure

abgebaut werden könnten, gelten ebenfalls als langkettige PFAS. Sämtliche weiteren PFAS gelten als kurzkettige Verbindungen (Janda, 2019).

Da, wie anhand von Daten noch belegt werden wird, PFCA und PFSA im Wasserbehandlungsprozess unterschiedliche Verhalten zeigen, und dieses u.a. auf die Anzahl der fluorierten Gruppen zurückgeführt werden kann, wurde in dieser Arbeit eine Einstufung der jeweiligen Moleküle anhand der Anzahl der perfluorierten C-Atome vorgenommen. Das PFOS ist somit ein C8-Molekül und das PFOA ein C7-Molekül (Tab. 1.1-1). PFAA Verbindungen mit ≤ 5 perfluorierten C-Atomen werden in dieser Arbeit als kurzkettige, schlecht adsorbierbare PFAA eingestuft.

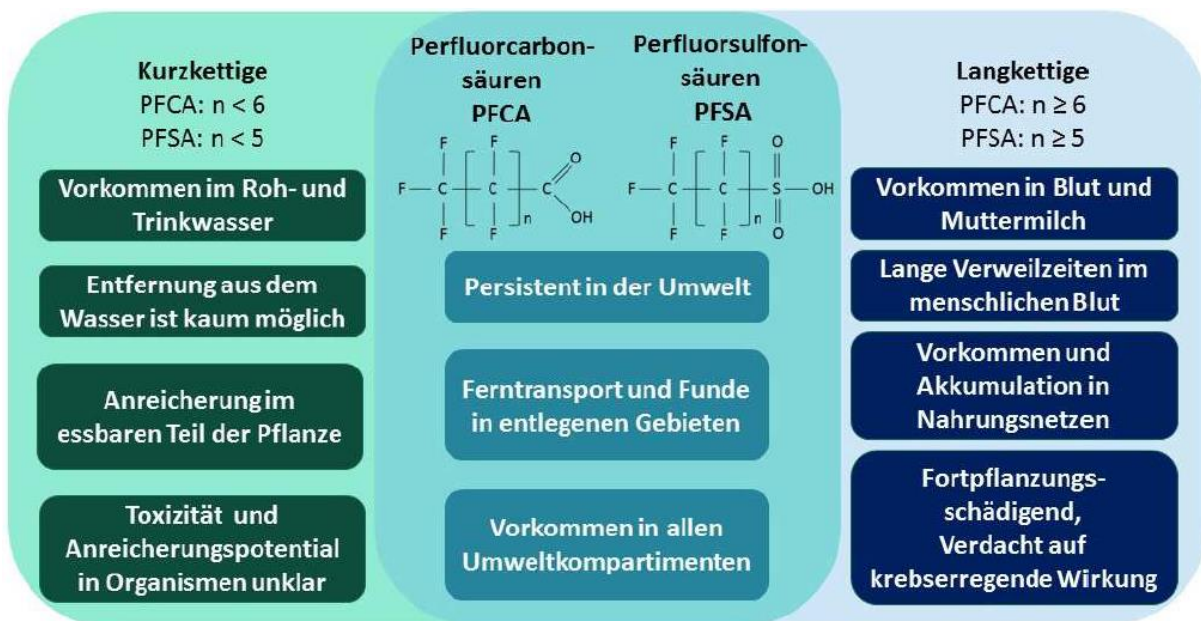


Abbildung 1.1-6: Einstufung in und wesentliche Merkmale von langkettigen und kurzkettigen PFAS (Schroers & Mersmann, 2021 nach Fetter / Umweltbundesamt)

Im Rahmen der Arbeit wird eine simplifizierte Kategorisierung der PFAS verwendet, wie sie von Biegel-Engler in Abbildung 1.1-7 vorgeschlagen wird (Biegel-Engler, 2019). Dabei wird eine Einordnung der PFAS in PFSA, PFCA, Precursor-Substanzen (u.a. Fluortelomersulfonsäuren, wie z.B. 6:2 FTS²⁵) und polyfluorierte Ether (PFECA²⁶ u. PFESA²⁷), zu denen neuere Substanzen, wie ADONA und GEN-X zählen, vorgenommen. Zu den aktuell human- und ökotoxikologisch relevantesten PFAS zählen die perfluorierten Sulfon- und Carbonsäuren (PFSA und PFCA).

²⁵ 6:2 FTS: auch als H4PFOS bezeichnet. Eine polyfluorierte (teil-fluorierte) Chemikalie aus der Gruppe der Fluortelomersulfonsäuren

²⁶ PFECA: Perfluoroether Carboxylic Acids

²⁷ PFESA: Perfluoroether Sulfonic Acid

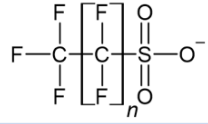
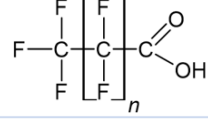
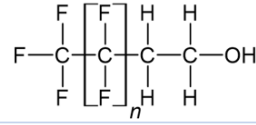
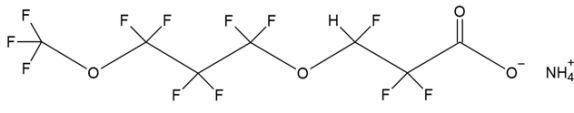
Perfluorierte Sulfonsäure (PFSA) Langkettig: $n \geq 5$ Kurzkettig: $n < 5$	
Perfluorierte Carbonsäuren (PFCA) Langkettig: $n \geq 6$ Kurzkettig: $n < 6$	
Vorläuferverbindungen (z.B. Fluortelomeralkohole)	
Polyfluorierte Ether (Bsp. ADONA)	

Abbildung 1.1-7: Terminologie und Kategorisierung der PFAS (nach Biegel-Engler, 2019)

Die kleinsten, d.h. kurzkettigsten PFAS-Verbindungen, die in der Arbeit betrachtet werden, sind das PFBS²⁸ (vier perfluorierte C-Atome) und das PFBA²⁹ (vier C-Atome, davon drei perfluoriert), da kleinere PFAS durch die bis zum Zeitpunkt der Verfassung der Arbeit am Markt etablierte Laboranalytik nicht bestimmt wurden. Aus den begrenzten Möglichkeiten der kommerziellen Laboranalytik folgt auch, dass kurzkettige PFAS nicht in den einschlägigen behördlichen Listen aufgeführt werden, obgleich bspw. TFA³⁰ (zwei C-Atome, davon eins perfluoriert) bereits seit geraumer Zeit in Trinkwässern nachgewiesen werden kann (IWW, 2017).

Tabelle 1.1-1 führt die PFAS-Einzelsubstanzen auf, für die TW-Leitwerte³¹ bzw. GFS³²- oder GOW³³-Werte vorliegen.

²⁸ PFBS: Perfluorbutansulfonsäure

²⁹ PFBA: Perfluorbutansäure

³⁰ TFA: Trifluoressigsäure; kurzkettige Verbindung aus der Gruppe der PFCA

³¹ TW-Leitwert: Besorgniswerte - in der regulatorischen Umsetzung als Leitwerte bezeichnet - gelten als wissenschaftlich basierte Höchstwerte, deren Überschreitung mit einer konkreten, wissenschaftlich begründbaren Besorgnis für die Gesundheit bzw. die Stabilität von Systemen einhergehen würde. In diesem Zusammenhang stellt der TW-(Trinkwasser)Leitwert einen toxikologisch abgeleiteten gesundheitlich lebenslang duldbaren Wert dar.

³² GFS-Wert: Geringfügigkeitsschwellenwert. Für diese für Grundwasser anzuwendenden Werte, werden die für die Trinkwassergewinnung geltenden Qualitätsanforderungen und ökotoxikologische Kriterien berücksichtigt, wobei der jeweils niedrigere Wert entscheidend für eine Festlegung eines GFS-Wertes für das Grundwasser ist.

³³ GOW-Wert: Gesundheitlicher Orientierungswert. Diese Indikatorwerte zeigen an, dass ein normaler Zustand eines Systems dabei ist, in einen unnormalen bzw. instabilen Zustand überzutreten. Spezifische (gesundheitlich, technische, sensorische) Vorsorgewerte bieten auf der Basis wissenschaftlicher Informationen eine spezifische Orientierung, wo sich das gestörte System auf einer Veränderungs- bis Gefährdungsskala befindet.

Tabelle 1.1-1: PFAS-Einzelsubstanzen, die nach DIN 38407-42 analysierbar sind und/oder für die TW-Leitwerte bzw. GFS- oder GOW-Werte vorliegen (nach MUKB, 2018)

Stoffname	Bezeichnung	Kettenlänge*	Einteilung nach Länge der perfluorierten Kette	TW-Leitwert bzw. Entwurf GFS-Wert	GOW-Wert
				[ng/l]	[ng/l]
Perfluorbutansäure	PFBA	3	kurzkettig	10.000	-
Perfluorpentansäure	PFPeA	4	kurzkettig	-	3.000
Perfluorhexansäure	PFHxA	5	kurzkettig	6.000	-
Perfluorheptansäure	PFHpA	6	langkettig	-	300
Perfluoroktansäure	PFOA	7	langkettig	100	-
Perfluornonansäure	PFNA	8	langkettig	60	-
Perfluordekansäure	PFDA	9	langkettig	-	100
Perfluorbutansulfonsäure	PFBS	4	kurzkettig	6.000	-
Perfluorhexansulfonsäure	PFHxS	6	langkettig	100	-
Perfluorheptansulfonsäure	PFHpS	7	langkettig	-	300
Perfluoroktansulfonsäure	PFOS	8	langkettig	100	-
6:2-Fluortelomersulfonsäure	H4PFOS	6	kurzkettig	-	100
Perfluoroktansulfonamid	PFOSA	8	langkettig	-	100

* Einstufung erfolgt anhand der Anzahl der vollständig fluorierten Kohlenstoff-Atome in der Alkylkette

1.2 STOFFEIGENSCHAFTEN VON PFAS

Im Folgenden werden zur Einführung und zur besseren Übersichtlichkeit nur die wichtigsten Stoffeigenschaften von PFAS dargestellt. Eine weitergehende Auseinandersetzung erfolgt im Kapitel 2. Wichtige stoffbezogene Daten werden im Anhang 4 dargestellt.

PFAS gelten sowohl als chemisch und thermisch stabil und verfügen über zahlreiche weitere Stoffeigenschaften, wie fett-, wasser- und schmutzabweisende Wirkung sowie hohe Gleitfähigkeit und sind zudem gute Emulgatoren. Infolge dieser Eigenschaften werden PFAS in zahlreichen gewerblichen und industriellen Anwendungen sowie in Produkten eingesetzt (Gellrich, 2014).

Klein & Holmes stellen in der schematischen Darstellung in Abbildung 1.2-1 dar, dass die Bioakkumulation, die Adsorbierbarkeit und die Toxizität mit länger werdender Kette zunehmen, jedoch die Flüchtigkeit, die Mobilität im (Grund-)Wasser, die Aufnahme in Pflanzen sowie die

Wasserlöslichkeit mit kürzer werdender Kette ansteigen (Klein & Holmes, 2019). Kurzkettige PFAS wie PFBS und PFBA bioakkumulieren demnach deutlich weniger als die langkettigen PFOS und PFOA. Neben der Länge der perfluorierten Kohlenstoffkette hängt der Grad der Bioakkumulation bei PFAS maßgeblich von der Kopfgruppe des jeweiligen Moleküls ab. Bei gleicher Kettenlänge akkumulieren perfluorierte Sulfonsäuren in Biosystemen stärker als die perfluorierten Carbonsäuren. Hinsichtlich der Toxizität liegen bei kurz- und langkettigen PFAS die gleichen Mechanismen zugrunde. Aufgrund der geringeren Bioakkumulation der kurzkettigen PFAS wird deren Toxizität nach derzeitigem Erkenntnisstand als geringer eingestuft (Dohmann, 2019).

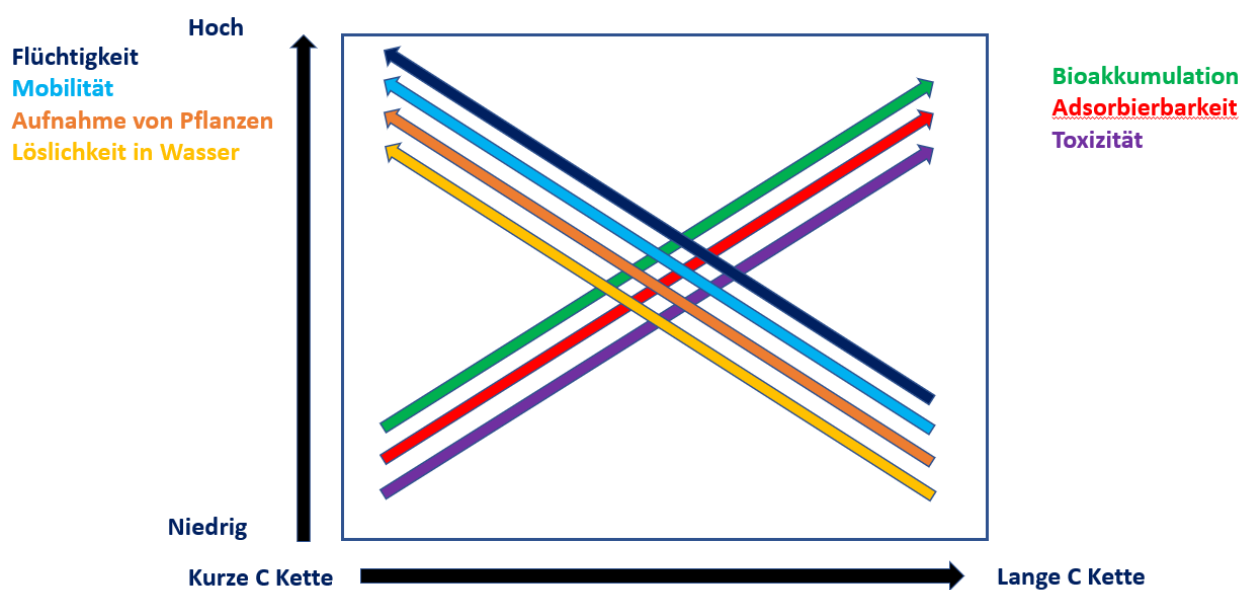


Abbildung 1.2-1: Simplifizierte Darstellung einiger Stoffeigenschaften in Abhängigkeit der PFAS-Kettenlänge (nach Klein & Holmes, 2019)

Bei der Anwendung in Schaum-Löschmitteln werden die in der Abbildung 1.2-2 von Leonhardt vereinfacht dargestellten Stoffeigenschaften von Fluortensiden genutzt, die zu der sog. Wasserfilm-bildenden Wirkung des Löschmittels zwischen Brandgut und Schaummittel führen und weiterhin die Schaumblase oleophob (Fett-abstoßend) werden lassen. Beide Effekte führen zu einer Verbesserung der Löschwirkung des Schaummittels (Leonhardt, 2019).

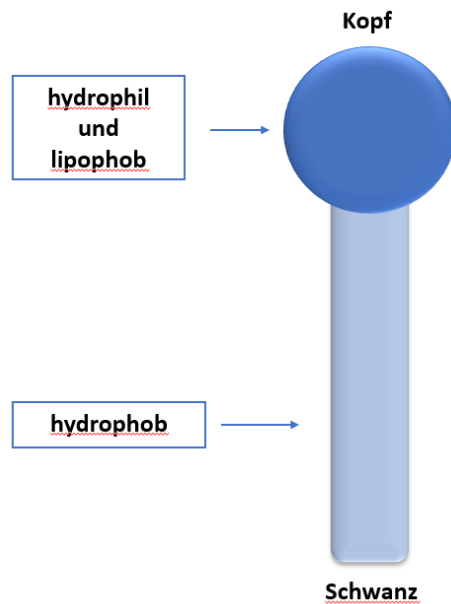


Abbildung 1.2-2: Simplifizierte Charakterisierung von Fluortensiden (nach Leonhardt, 2019)

1.3 VORKOMMEN UND VERBREITUNG VON PFAS

In Deutschland ist die Stoffgruppe PFAS als Umweltschadstoff im Grundwasser erstmalig im Jahr 2006 in der Öffentlichkeit in Erscheinung getreten. Nachdem im Zuge einer Untersuchung von Gewässer- und Trinkwasserproben des Hygieneinstituts der Universität Bonn Auffälligkeiten in den Oberflächengewässern Rhein, Ruhr und Möhne festgestellt worden waren, konnte die maßgebliche Quelle dieser Verunreinigungen durch weitergehende Untersuchungen der Belastungen der Gewässer in umgekehrter Fließrichtung vom Rhein bis zur Möhne identifiziert werden. Dabei handelte es sich um eine mit PFAS belastetem Bodenverbesserungsmaterial verunreinigte Ackerfläche im Hochsauerlandkreis in Brilon-Scharfenberg (LANUV, 2020).

Im Jahr 2006 waren Stoffdaten lediglich zu den beiden Einzelsubstanzen PFOS und PFOA recherchierbar. In den vergangenen Jahren konnte das Wissen über diese Stoffgruppe deutlich ausgebaut werden. Insbesondere wurden wichtige Erkenntnisse hinsichtlich der human- und ökotoxikologischen Relevanz einzelner Kongenere³⁴ dieser Stoffgruppe gewonnen (Myers, Crozier et al. 2012) (Jian, Chen et al., 2018).

Als eines der maßgeblichen PFAS-Produzenten hat das Unternehmen 3M³⁵ die Produktion mittlerweile aufgegeben, nachdem zunehmende Erkenntnisse über die öko- und humantoxikologische Bedeutung

³⁴ Kongenere: Chemische Verbindungen, die aufgrund ihres Ursprungs oder ihrer Struktur in Beziehung stehen und häufig die gleiche Grundstruktur aufweisen, jedoch unterschiedliche chemische, physikalische und toxikologische Eigenschaften haben können.

³⁵ 3M: **M**innesota **M**ining and **M**anufacturing Company ist ein weltweit agierender Multi-Technologiekonzern mit Hauptsitz in Saint Paul, Minnesota (USA). Der Konzern produziert mehr als 50.000 verschiedene Produkte

der PFAS vorlagen und als offenkundig geworden war, dass im Umkreis von Produktionsstandorten in Minnesota (USA) großflächige Verunreinigungen sowie erhöhte PFAS-Blutkonzentrationen bei Anwohnern und Mitarbeitern festgestellt worden waren (Schultz, Barofsky et al., 2003) (Minnesota Pollution Control Agency, 2020).

In Deutschland sind ebenfalls zahlreiche punktuelle sowie auch flächenhafte Belastungen in der ungesättigten sowie gesättigten Bodenzone und vor allem in Grundwässern bekannt, obwohl bisher noch nicht von einer systematischen Bestandsaufnahme ausgegangen werden darf. Zudem ist nach wie vor von punktuellen und vor allem diffusen PFAS-Emissionen in die aquatische Umwelt auszugehen. Beispielhaft seien flächenhafte Verunreinigungen in den Räumen Baden-Baden, Rastatt und Mannheim (Baden-Württemberg) genannt, die eine mit PFAS belastete Fläche von insgesamt 877 ha umfasst (Kasprzyk & Rodriguez, 2019). Ebenfalls sei erwähnt, dass Standorte, auf denen in der Vergangenheit Feuerwehren mit AFFF-Feuerlöschschäumen Brandereignisse gelöscht oder diese zu Übungszwecken eingesetzt hatten, mehr oder minder mit PFAS belastet sind. Aufgrund von sich im Grundwasser ausbreitenden PFAS-Fahnen wurden bereits Wassergewinnungsbrunnen außer Betrieb genommen oder Wasserwerke mit ergänzenden Behandlungsstufen ausgerüstet, um die bereits anstehende bzw. auf die Wasserwerke zulaufenden PFAS-Belastungen beherrschen zu können (Kasprzyk & Rodriguez, 2019).

Die hohe Mobilität der PFAS - insbesondere der kurzkettigen Verbindungen - sowie die Eigenschaft, dass die perfluorierten Substanzen im Grundwasser für einen biologischen Abbau nicht zugänglich sind, führt im Vergleich zu anderen bekannten Umweltschadstoffen zu einer schnellen Ausbreitung im Grundwasser. Held & Sommerhuber haben in der Abbildung 1.3-1 mittlere Fahnenlängen angegeben. Die bislang längste bekannte PFAS-Fahne im Grundwasser stammt aus der Kontamination vom 3M-Werk in Minnesota und beträgt gemäß Held & Sommerhuber ca. 45 km (Held & Sommerhuber, 2018).

Bantz nennt Ausbreitungsgeschwindigkeiten für PFAS im Düsseldorfer Grundwasser, welches mit einem k_f -Wert³⁶ von ca. $2 - 5 \cdot 10^{-3}$ m/s als stark durchlässig gilt, von ca. 200 m pro Jahr (Bantz, 2019).

auf der Basis von 47 Technologieplattformen und über 25.000 Patenten. Im Jahr 2018 erwirtschaftete die 3M Company einen Umsatz von 32,8 Mrd. US-Dollar. Der Gewinn belief sich auf rund 5,3 Mrd. US-Dollar.

³⁶ k_f -Wert: In der Geowissenschaft als Durchlässigkeitsbeiwert oder hydraulische Leitfähigkeit bezeichnet, welcher die Durchlässigkeit von Boden quantifiziert.

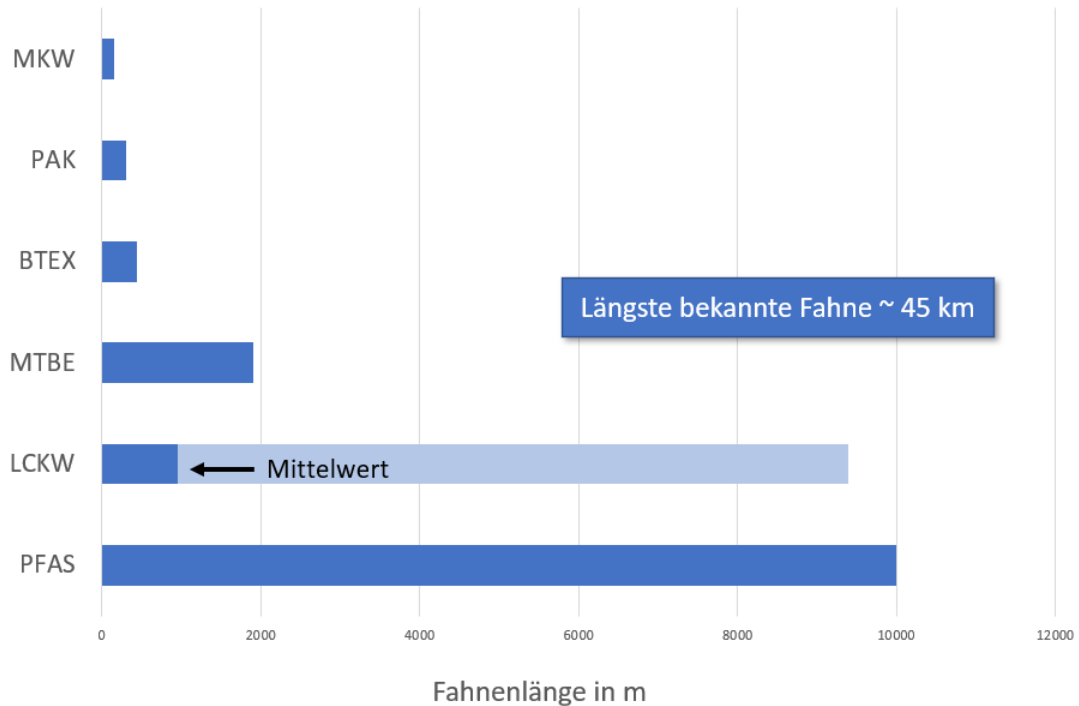
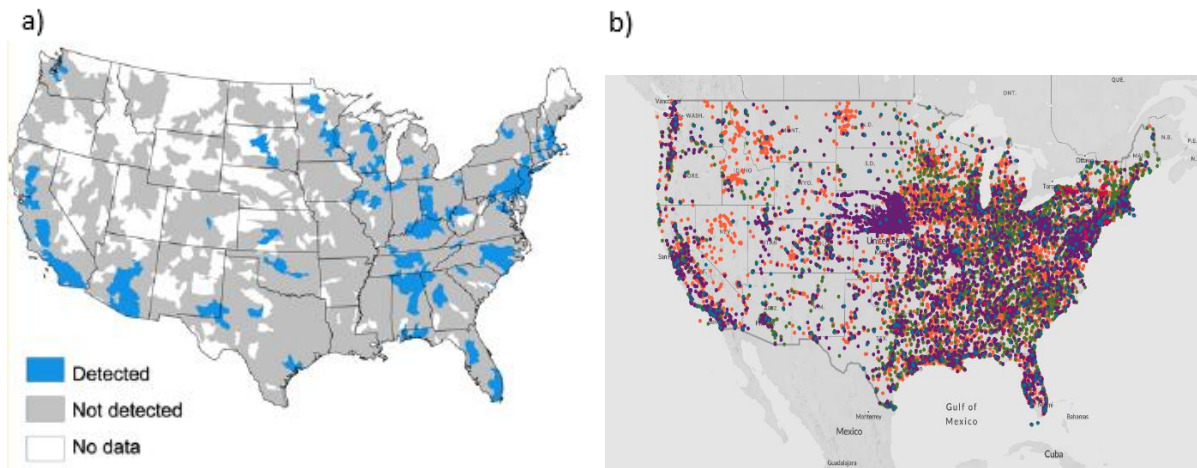


Abbildung 1.3-1: Mittlere Fahnenlängen [m] verschiedener Umweltschadstoffe nach deren Eintrag ins Grundwasser (nach Held & Sommerhuber, 2018) Es wird mittlerweile davon ausgegangen, dass in den industriell geprägten Ländern eine Vielzahl bislang unbekannter Verunreinigungen oder Belastungen von Grundwasser und Boden vorliegen Darüber hinaus sind national und international PFAS-Belastungen von Grundwasser und Boden militärisch genutzter Flächen bekannt geworden. Dieses gilt in Deutschland sowohl für PFAS-Kontaminationen auf den Flächen der Bundeswehr (Deutscher Bundestag, 2019) sowie für Flächen, die von den Alliierten genutzt werden (Deutscher Bundestag, 2015).

Die in Abbildung 1.3-2 a+b dargestellten Karten zeigen die bis zum Jahr 2016 in den USA identifizierten PFAS-Verunreinigungen in Trinkwasserschutzgebieten sowie PFAS-Kontaminationen in Boden und Grundwasser im Jahr 2020.



Abbildungen 1.3-2 a+b: a) Vorkommen von PFAS in Trinkwassereinzugsgebieten gemäß Darstellung der U.S. EPA³⁷ im Jahr 2016 (Hu, Andrews et al., 2016) und b) vermutete PFAS-Kontaminationen durch industrielle Tätigkeiten gemäß Angaben der EWG³⁸ aufgrund von Deponien und Abfallbehandlungsanlagen (violett), Flughäfen (blau), Abwassersystemen (grün), nachgewiesene (rot) und vermutete (orange) Anwender von PFAS (orange) in Jahr 2021 (EWG, 2021)

Über die bislang bekannten PFAS-Verunreinigungen hinaus ist inzwischen von einer umfassenden Verbreitung dieser Stoffgruppe auszugehen. So belegen mehrere Studien eine ubiquitäre Hintergrundbelastung der Umwelt mit PFAS, die maßgeblich auf eine diffuse atmosphärische Deposition³⁹ zurückzuführen ist (Greaves & Letcher, 2013) (AMAP Arctic Monitoring Assessment Programme, 2015) (LUBW Landesamt für Umwelt, Messungen und Naturschutz Baden-Württemberg, 2016) (Sahlin, 2017). Eine vom LANUV NRW⁴⁰ im Jahr 2019 durchgeführte Untersuchung verdachtsunabhängiger Stichproben bestätigt diese Erkenntnisse, da sich in sämtlichen untersuchten Bodenproben aus der ungesättigten Zone eine Hintergrundbelastung mit PFAS zeigte (vgl. Kap. 2.1.2) (Mersmann, 2019).

Eine hohe Mobilität dieser Stoffgruppe in Grund- und Oberflächengewässern, deren Ausbreitung über den Gaspfad, das Potenzial zur Anreicherung in menschlichem, tierischem und pflanzlichem Gewebe und vor allem die hohe Persistenz⁴¹ der PFAS - insbesondere der perfluorierten Verbindungen - sind die maßgeblichen Gründe für die bereits vorhandene und weiter zunehmende Verbreitung dieser anthropogenen Substanzklasse in der Umwelt.

³⁷ USEPA: United States Environmental Protection Agency (auch als EPA benannt)

³⁸ EWG: Environmental Working Group; eine US-amerikanische Non-Profit-Organisation zum Schutz der menschlichen Gesundheit und der Umwelt

³⁹ Atmosphärische Deposition: Stoffflüsse aus der Erdatmosphäre, die die Erdoberfläche beeinflussen; zumeist handelt es sich dabei um die Ablagerung gelöster, partikelgebundener oder gasförmiger Luftinhaltsstoffe auf den Oberflächen biotischer oder abiotischer Systeme.

⁴⁰ LANUV NRW: Das Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz ist eine technisch-wissenschaftliche Fachbehörde des Landes Nordrhein-Westfalen

⁴¹ Persistenz: Beständigkeit chemischer Verbindungen gegenüber chemischem, physikalischem und biologischem Abbau. Ein fortschreitender Eintrag persistenter Verbindungen in die Umwelt führt dort zu einer Anreicherung.

1.4 MOTIVATION UND VORARBEITEN

Im Auftrag des Umweltamtes des Hochsauerlandkreises erhielt die Cornelsen Umwelttechnologie GmbH 2006 den Auftrag, eine Wasserbehandlungsanlage für ein aus einer mit PFAS verunreinigten Ackerfläche in Brilon-Scharfenberg austretendes Oberflächen- bzw. Sickerwasser zu planen und zu erstellen.

In Deutschland lagen bis zu dem vorgenannten Schadensfall keinerlei Praxiserfahrungen aus Wasserbehandlungsprozessen vor. Die Projektierung der ersten Wasserbehandlungsanlage erfolgte daher auf der Basis der Erkenntnisse, die aus der Stoffstruktur der seinerzeit analysierten zwei Leitanalyten PFOS und PFOA abgeleitet werden konnten. Aufgrund des relativ langen hydrophoben Teils der Alkylkette war zu vermuten, dass eine Adsorption an Aktivkohle (nachfolgend mit GAC⁴² und PAC⁴³ bezeichnet) möglich sein könnte, wenn auch in beschränktem Umfang. Über eine umfangreiche Vorbehandlung des anstehenden Grundwassers, das anfänglich mit bis zu 25 mg/l DOC⁴⁴ belastet war, wurde dieses so weit von konkurrierenden organischen Inhaltsstoffen befreit, dass eine annähernd vollständige Reinigung der PFAS in der angeordneten Aktivkohlefilteranlage möglich wurde. Es konnte jedoch beobachtet werden, dass die auf GAC erreichbaren Beladungen, im Vergleich zu verschiedenen anderen Umweltschadstoffen bzw. -gruppen, relativ gering waren. Weiterhin konnte festgestellt werden, dass innerhalb der Stoffgruppe der PFAS deutliche Unterschiede hinsichtlich der Adsorbierbarkeit der Einzelstoffe bestehen. Diese ersten Beobachtungen bei der Anwendung von GAC bestätigten sich in den Folgejahren bei mehreren vom Verfasser dieser Arbeit realisierten Grundwassersanierungsprojekten, geförderten Forschungsvorhaben (Cornelsen & Bruzzano, 2020) sowie im Rahmen der eigenen Technologieentwicklung.

Wissenschaftliche Studien ließen frühzeitig erkennen, dass u.a. PAC als effektives und wirtschaftliches Adsorptionsmittel zur Entfernung von zumindest langkettigen PFAS-Verbindungen aus wässrigen Lösungen zu zählen ist (Qu, Zhang et al., 2009). Die frühen Studien bezogen sich allerdings maßgeblich auf die beiden PFAS-Einzelverbindungen PFOS und PFOA und zeigten, dass Aktivkohle unter bestimmten Bedingungen PFAS effektiv entfernen kann, jedoch die Effektivität⁴⁵ bei Anwesenheit von NOM⁴⁶ abnimmt. Konkrete Informationen zur negativen Beeinflussung der Adsorption durch NOM waren nicht bekannt (Senevirathna, 2010). Hingegen wurde beobachtet, dass kurz-kettige im Vergleich

⁴² GAC: Granulated Activated Carbon / Granulierte Aktivkohle

⁴³ PAC: Powdered Activated Carbon / Pulverförmige Aktivkohle

⁴⁴ DOC: Dissolved Organic Carbon / Gelöster organischer Kohlenstoff (Summenparameter, der den im Wasser gelösten organischen Kohlenstoff beschreibt. Erfasst werden auch organische Bestandteile mit einer Größe von < 0,45 µm)

⁴⁵ Effektivität: Maß für die Wirksamkeit, welches das Verhältnis von erreichtem Ziel zu definiertem Ziel beschreibt

⁴⁶ NOM: Natural Organic Matter / Natürliche organische Substanz

zu langkettigen PFAS deutlich schlechter an GAC adsorbierbar sind, eine exakte Vorhersage des Durchbruchverhaltens jedoch kaum möglich ist (Dickenson & Higgins, 2016).

Mit der Erkenntnis, dass die Adsorption von PFAS an Aktivkohle und Ionenaustauscherharzen unter bestimmten Randbedingungen Grenzen gesetzt sind (Xiao, Ulrich et al., 2017), wurde durch Bruzzano und Cornelsen ein für PFAS spezialisiertes Adsorbens entwickelt, für das Fraunhofer ein Patent angemeldet hat (Anhang 3) (Bruzzano, Somborn-Schulz, Möhle & Fastabend, 2013). Hierzu wurde im Rahmen eines ZIM-FuE-Vorhabens in einem ersten Ansatz zur Herstellung kationischer Oberflächengruppen ein Synthesereagenz auf einem natürlichen Cellulose-haltigen Ausgangsmaterial als Trägersubstanz (holzähnliche natürliche Rohstoffe, wie Fichtenholz, Balsa, Hanf, u.a., die lediglich über eine Oberfläche von ca. 200 m²/g verfügen) aufgebracht (Cornelsen, 2012). Nach erfolgter Reaktion mit der Cellulose kam es hierbei nicht zu einem reversiblen Coating, sondern es ergab sich eine chemisch fixierte Komponente auf dem Trägermaterial. Als Synthesereagenzien wurden Produkte mit quartären Aminostrukturen verwendet. Die nachfolgende Darstellung (Abb. 1.4-1) skizziert die Modellvorstellung von Bruzzano für eine Adsorption eines PFBS-Moleküls an der kationisierten Cellulose.

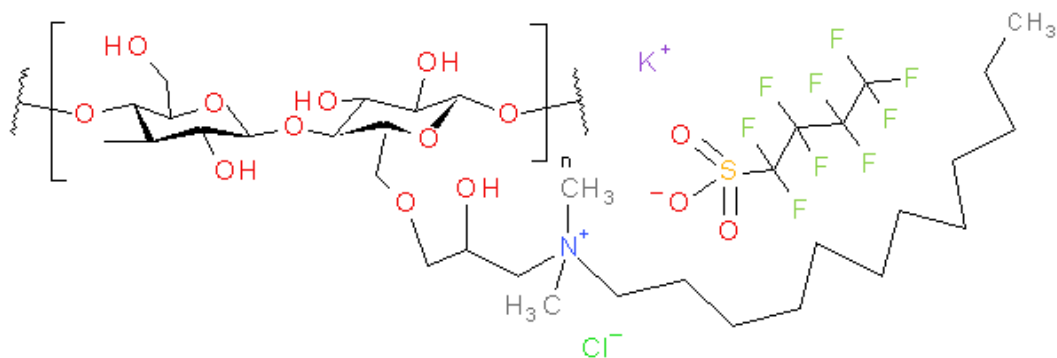


Abbildung 1.4-1: An kationisierter Cellulose adsorbiertes PFBS-Molekül (Modellvorstellung von Bruzzano) (Cornelsen, 2012)

Nach erfolgreich durchgeführten Synthesen im Labormaßstab wurde ein halbertechnischer Synthesereaktor projektiert und hergestellt, in dem das Material in 200-Liter-Batch-Synthesen produziert wurde. Die selbst hergestellten Materialien, die auf den Substraten Fichte und Hanf basierten, wurden in halbertechnischen Versuchen auf ihre Leistungsfähigkeit überprüft (Bloch, 2011). Hierbei aufgenommenen Isothermen (Abb. 1.4-2) lassen die grundsätzlich sehr gute Eignung der modifizierten natürlichen Substrate für die Adsorption einer schwerer adsorbierbaren PFAS-Verbindung (PFBS) erkennen.

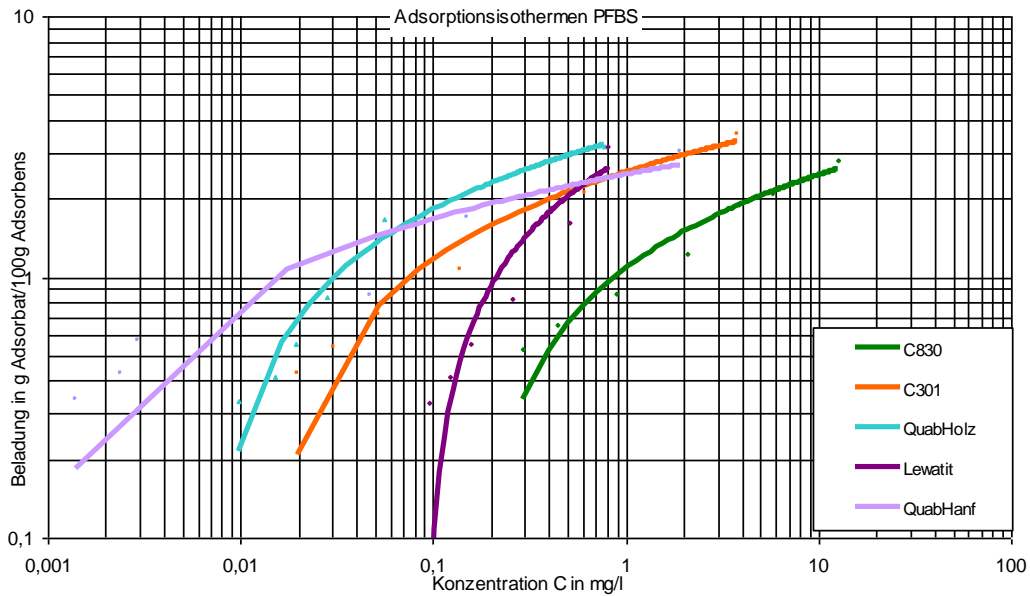


Abbildung 1.4-2: Adsorptionsisothermen der kommerziell erhältlichen Aktivkohlen C830 und C301, des Ionenaustauschers Lewatit DW 630 sowie der selbstentwickelten Quarternisierungs-Produkte QuabHolz und QuabHanf (Bloch, 2011)

Die erzielten Ergebnisse waren sehr zufriedenstellend, doch wurde bislang von einer Weiterverfolgung dieses Ansatzes abgesehen, da die Herstellung und Qualitätskontrolle des selbst hergestellten Materials einen technisch und kostenmäßig hohen Aufwand nach sich gezogen hätten, der aus Sicht der Cornelsen Umwelttechnologie GmbH aufgrund der seinerzeit zur Verfügung stehenden Produktionskapazitäten nicht zu rechtfertigen gewesen wäre. Der hohe Aufwand resultierte u.a. aus den vorbereitenden Prozessschritten Mahlen bzw. Häckseln, Sieben und Entstauben des natürlichen Ausgangsmaterials, bevor dieses mit den Synthesereagenzien in Kontakt gebracht werden konnte. Insbesondere ging die Herstellung einer definierten Kornstruktur, wie sie für den Einsatz als Material in Festbettadsorbern erforderlich ist, mit einem besonderen Aufwand einher.

Aus diesem Grund - sowie auch aus der wachsenden Erkenntnis, dass für die Behandlung PFAS-belasteter Wässer am Markt bereits Aktivkohlen mit akzeptablen Leistungsfähigkeiten existierten - resultierte die Idee, nicht weiterhin mit einem körnigen Adsorbens zu arbeiten, sondern das entwickelte Material als Pulver-Adsorbens bzw. als Adsorbens mit geringer Körnung herzustellen und dieses in einem klassischen Rührreaktor einzusetzen. Auch mit diesem Verfahrensansatz wurden Versuche durchgeführt, die ebenfalls gute Ergebnisse erzielten. Um eine Referenztechnologie zur Beurteilung dieses Verfahrensansatzes nutzen zu können, wurden marktgängige Pulveraktivkohlen ausgewählt und vergleichend beurteilt. Aus diesen Versuchen folgte - ähnlich wie bei den granulierten Adsorbentien - die Erkenntnis, dass einzelne am Markt zur Verfügung stehenden pulverförmigen Adsorber-Materialien auch für die Behandlung PFAS-belasteten Wässer durchaus geeignet sind. Daher

wurde auch die Anwendung des pulverförmigen Spezial-Adsorbens auf Basis eines nachwachsenden Rohstoffes bislang nicht weiterverfolgt.

Die beschriebenen Entwicklungsarbeiten und die damit einhergehenden Versuche fanden in den Jahren 2007/08 bis 2011/12 statt. Im Verlauf dieser Forschungen wurde zudem festgestellt, dass der organische Hintergrund des Wassers bei der Adsorption von PFAS an GAC und IX von erheblicher Relevanz sein kann, so dass Werte, die unter idealen Bedingungen (Monokontamination in VE-Wasser) aufgenommen wurden, kaum auf Praxisbedingungen umgesetzt werden können.

Die Erfahrungen und Ergebnisse aus diesen Entwicklungen mündeten in der Idee, ein Fäll- bzw. Flockungsmittel einzusetzen. Mit konventionellen Fäll- bzw. Flockungsmitteln, wie Eisen- und Aluminiumsalzen sowie organischen Applikationen, können allerdings keine hohen Wirkungsgrade für die Entfernung von PFAS erreicht werden. In Abbildung 1.4-3 werden beispielhaft Ergebnisse aus Untersuchungen von Xiao, Simcik et al. gezeigt, die selbst bei deutlich steigenden Aluminiumdosierungen lediglich einen moderaten Anstieg der Entfernung von PFOS und PFOA erkennen lassen.

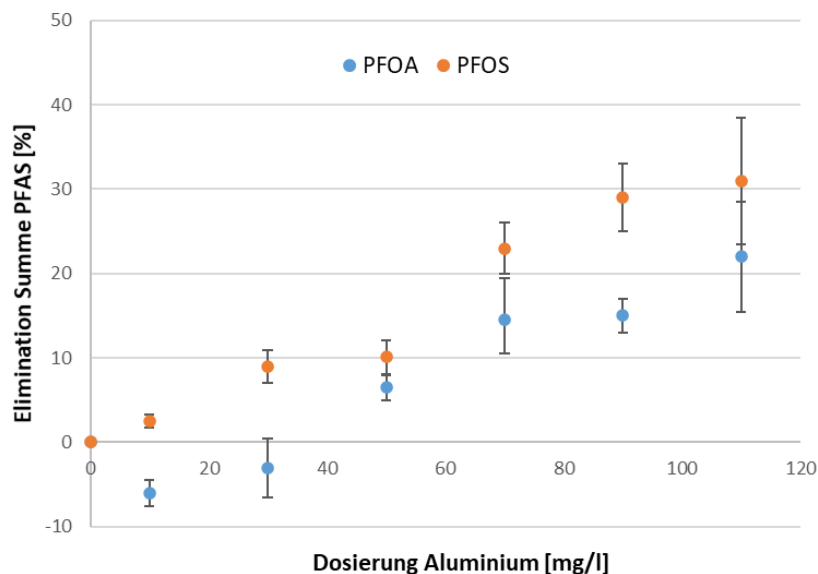


Abbildung 1.4-3: PFOS/PFOA-Entfernung als Funktion der Aluminiumdosierung bei pH 7
(nach Xiao, Simcik et al., 2013)

Eine Erhöhung der Schadstoffelimination geht bei steigender Dosierung von Fäll-/ bzw. Flockungsmitteln immer auch mit einer Erhöhung der entstehenden Reststoffmenge einher. Die Höhe der erreichbaren Elimination muss daher mit sämtlichen Folgewirkungen des Behandlungsprozesses gemeinsam betrachtet und bei der Verfahrensbeurteilung abgewogen werden, ob das Verfahren für den Anwendungsfall effizient genug ist.

Im Kapitel 2.6 werden wesentliche Begriffe zu Fällungs- und Flockungsprozessen erläutert. Im Anhang 5 ist weiterführende Literatur zur Fällung/Flockung organischer Substanzen, Tensiden bzw. PFAS aufgeführt.

Daher wurde ab 2012 ein dritter Ansatz vorangetrieben. In mehreren Forschungsvorhaben (Anhang 1) entwickelten Bruzzano und Cornelsen ein für die Elimination von PFAS spezialisiertes kationisches Fällmittel (Cornelsen, 2015). Das entwickelte Produkt wurde unter dem Namen PerfluorAd® als Wortmarke eingetragen. Bei der Entwicklung von PerfluorAd war es das erklärte Ziel, nicht neue Wirkstoffe zu synthetisieren, sondern am Markt bereits vorhandene Substanzen zu nutzen, die einzelne gewünschte Eigenschaften abbilden können und zudem derart miteinander kombiniert werden, dass daraus optimale Formulierungen abgeleitet werden können. Ein vor der Entwicklung festgelegter Katalog für die Wirksubstanzen von PerfluorAd gab die folgenden Kriterien vor, die vollumfänglich erfüllt wurden.

Alle Wirksubstanzen von PerfluorAd

- a) verfügen über eine bei der ECHA⁴⁷ bestehende Registrierung nach REACH,
- b) sind als biologisch abbaubar eingestuft,
- c) haben eine unbedenkliche Einstufung nach WHG⁴⁸,
- d) zeigen keine human- und ökotoxikologische Relevanz,
- e) können in großen Jahresmengen produziert werden,
- f) können von mehreren Herstellern produziert werden,
- g) sind flüssig bzw. pastös oder zumindest verflüssigbar,
- h) sind kostengünstig zu produzieren.

Eines der wesentlichen Wirkprinzipien von PerfluorAd beschreiben Maga, Aryan und Bruzzano wie folgt: Anionische und kationische Tenside können in wässriger Lösung Strukturen bilden, die nach dem Bindungsprozess zu unlöslichen Agglomeraten werden. Zu den Bindungswechselwirkungen tragen sowohl die hydrophilen Kopfgruppen mit ihren elektrostatischen Wechselwirkungen der entgegengesetzt geladenen Ionen als auch die hydrophoben Alkylketten mit van-der-Waals-Wechselwirkungen bei (vgl. Abb. 1.4-4) (Maga et al., 2020).

⁴⁷ ECHA: Europäische Chemikalienagentur mit Sitz in Helsinki / Finnland, die als Agentur der Europäischen Union (EU) als Wissenszentrum für den nachhaltigen Umgang mit chemischen Stoffen fungiert.

⁴⁸ WHG: Gesetz zur Ordnung des Wasserhaushalts (Wasserhaushaltsgesetz)

Weitere Details der ausgewählten Einzelsubstanzen und der daraus entwickelten Formulierungen können hier zum Schutz des geistigen Eigentums nicht weiter dargestellt werden (Bruzzano & Cornelsen, 2020).

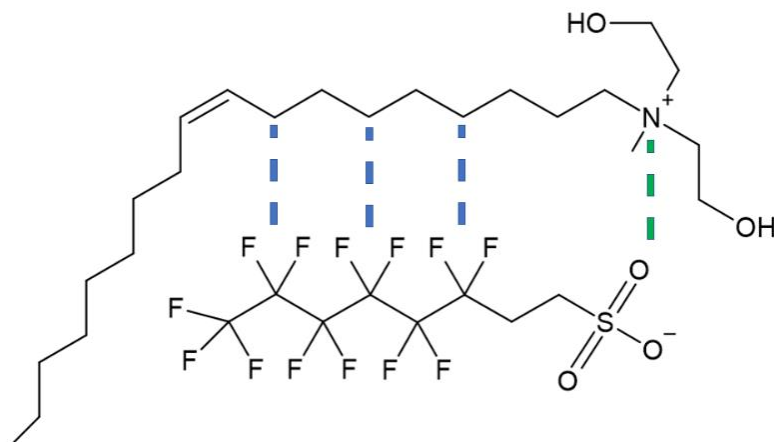


Abbildung 1.4.-4: Schematisches Beispiel für die Bindungswechselwirkungen eines H4PFOS-Anions mit dem PerfluorAd-Kation in wässriger Lösung. Die maßgeblichen Wechselwirkungen sind durch gestrichelte Linien angedeutet (ionischen Bindungen (grün) und Van-der-Waals-Wechselwirkungen (blau))
(nach Maga et al., 2020)

Nach der Entwicklung des neuartigen, speziell zur Entfernung von PFAS konfektionierten kationischen Fällungsmittel waren noch die Fragen offen, was die optimalen Einsatzbedingungen für Praxisanwendungen sind, welche Einflüsse sich positiv oder negativ auf die Elimination von PFAS auswirken, welche einfachen Testverfahren zur Bestimmung der optimalen Dosierkonzentration verwendet werden können und wie das Verfahren optimal in ein Gesamtkonzept eingebunden werden kann. Bei dem letzten Punkt war die entscheidende Frage, ob und wann das Verfahren als Kombinationsverfahren mit granulierter Aktivkohle, Ionenaustauscher-Materialien (nachfolgend als IX⁴⁹ bezeichnet), Pulveraktivkohle oder sogar allein eingesetzt werden kann.

1.5 ZIELSETZUNG

In der vorliegenden Dissertation sollte im Anschluss an die erfolgte erfolgreiche Entwicklung und Patentierung von PerfluorAd dessen optimale Implementierung in ein verfahrenstechnisches Gesamtkonzept erfolgen und potenzielle Einsatzgebiete bzw. kontaminierte Wässer zur Aufbereitung identifiziert werden, für die durch einen Einsatz der neuen Technologie eine Verbesserung der Aufbereitungsleistung sowie eine Erhöhung der Effektivität erzielt werden könnten. Der Nachweis der Wirksamkeit und Effizienz⁵⁰ von PerfluorAd sollte im Vergleich zur technischen Benchmark⁵¹, der

⁴⁹ IX: Ion Exchanger / Ionenaustauscher

⁵⁰ Effizienz: Maß für die Wirtschaftlichkeit bzw. dem Verhältnis von eingesetztem Aufwand zu erreichtem Ziel. In der Betriebswirtschaftslehre häufig auch als Kosten-Nutzen-Relation bezeichnet

⁵¹ Technologie-Benchmark: Vergleich von Technologien u./od. Prozessen untereinander, unter Betrachtung eines festgelegten Bezugswertes

Festbettadsorption, sowohl in Labortests als auch in halbtechnischen Säulen- und Pilotversuchen unter Praxisbedingungen mit realen Wassermatrizes geführt werden. Die erhobenen Beobachtungen und Daten sollten dann im Rahmen von großtechnischen Bedingungen, d.h. in einem kontinuierlichen Betrieb, überprüft werden, um abschließend die sich ergebenden ingenieurtechnischen und wirtschaftlichen Vorteile des neuen Verfahrens in der alleinigen Anwendung und in Kombination mit der technischen Benchmark in Abhängigkeit der jeweiligen Randbedingungen und Zielsetzungen gegenübergestellt werden.

Um den Stand der Technik der PFAS-Wasserbehandlung (vgl. Kap. 2.6) zu erweitern, werden in der Dissertation folgende Hypothesen⁵² überprüft und verifiziert bzw. widerlegt werden:

- I. Bei einer Nutzung konventioneller Aktivkohle- und Ionenaustauscher-Materialien stehen die erzielbaren Reinigungsleistungen und Filterlaufzeiten in Abhängigkeit zu den PFAS-Gehalten und -zusammensetzungen, zur Wassermatrix als auch zu den Betriebsbedingungen. Entsprechend der in realen Wassermatrizes angetroffenen Randbedingungen werden die Effektivität und Effizienz des Reinigungsprozesses bei Anwendung von GAC und IX beeinflusst.
- II. Sowohl GAC - als auch IX-Materialien - selbst wenn die IX vergleichbare funktionelle Gruppen tragen - zeigen zum Teil deutlich unterschiedliche Eignungen.
- III. Einzelne Kongenere der PFAS-Gruppe lassen ein zum Teil deutlich unterschiedliches Verhalten bei der Nutzung konventioneller Aktivkohle- und Ionenaustauscher-Materialien erkennen.
- IV. Bei hoch belasteten Wässern können durch eine kombinierte Anwendung aus einer PerfluorAd-Vorbehandlung mit einer GAC-/IX-Nachbehandlung die Laufzeiten von Festbettfiltern verlängert werden.
- V. Bei hoch belasteten Wässern können durch eine kombinierte Anwendung von PerfluorAd und PAC sowohl die Reinigungsleistung als auch der Wirkstoffeinsatz optimiert werden.
- VI. Derzeit analytisch noch nicht als PFAS-Einzelsubstanzen nachweisbare Precursor-Substanzen können bei einer Anwendung von PerfluorAd zumindest anteilig entfernt werden.
- VII. Das PerfluorAd-Verfahren weist im Unterschied zu konventionellen Sorbentien bei einem Vorhandensein erhöhter organischer Hintergrundbelastungen keine oder nur geringfügige negative Beeinflussung und zeigt zugleich eine hohe technische Resilienz.
- VIII. Jar-Tests sind geeignet, um den Einsatz von PerfluorAd für Praxisanwendungen mit einfachen Labormethoden projektbezogen validieren und die großtechnische Anwendung im laufenden Betrieb jederzeit optimieren zu können.

⁵² Hypothese: Eine logische Aussage bzw. Annahme, deren Gültigkeit nicht belegt, jedoch geeignet ist, Erscheinungen zu erklären.

1.6 STRUKTUR DER ARBEIT

Die Arbeit unterteilt sich in acht Kapitel und enthält ferner einen Anhang.

Kapitel 2 befasst sich mit der Stoffgruppe PFAS im Allgemeinen und beschreibt den Stand von Wissenschaft und Technik in Bezug auf die Rahmenbedingungen für deren Elimination aus aquatischen Systemen. Es werden Eintragspfade von PFAS und deren Auswirkungen auf Umwelt, Gesellschaft und Wirtschaft sowie derzeitige und zu erwartende Grenzwerte für PFAS diskutiert. Daneben werden Anforderungen und Grenzen der chemischen Analytik benannt und schließlich derzeitige Verfahren und Methoden zur Behandlung von mit PFAS kontaminierten Wässern vorgestellt und verglichen. Insbesondere wird der Stand des Wissens zur Festbettadsorption geschildert, welche als technische Benchmark identifiziert und im weiteren Verlauf der Arbeit als Referenz für die Wirksamkeitsprüfung von PerfluorAd genutzt wird.

Kapitel 3 beschreibt das konzeptionelle Vorgehen sowie die verwendeten Materialien und Methoden, die bei den experimentellen Untersuchungen zur Festbettadsorption als technische Benchmark und der Anwendung des PerfluorAd-Wirkstoffes verwendet wurden.

Kapitel 4 dokumentiert den experimentellen Teil der Arbeit, sowohl für die Untersuchungen zur Festbettadsorption als auch die für die Anwendung von PerfluorAd als neuen Stand der Technik.

Kapitel 5 betrachtet die ingenieurtechnische und wirtschaftliche Bedeutung der PerfluorAd-Verfahrensentwicklung.

Abschließend werden in Kapitel 6 die für den wissenschaftlichen Teil der Arbeit relevanten Erkenntnisse zusammengefasst und Schlussfolgerungen für die weitere Vorgehensweise beschrieben.

Kapitel 7 enthält persönliche Schlussbemerkungen und diskutiert Fragen im Zusammenhang mit der Stoffgruppe PFAS, hinsichtlich Vermeidung, Verwendung und Aufklärung sowie Regelsetzungen.

Kapitel 8 fasst in einem Register verwendete Abkürzungen, Literatur, etc. zusammen.

Neben Grundwassersanierungsmaßnahmen, die dem nachsorgenden Grundwasserschutz zuzuordnen sind, wurden in dieser Arbeit dem vorsorgenden Gewässerschutz dienende Untersuchungen zusammengeführt. Insbesondere wurden Untersuchungen zur Reinigung von organisch komplex belasteten und mit hohen PFAS-Konzentrationen verunreinigten Feuerlöschwässern durchgeführt, die aufgrund technischer als auch wirtschaftlicher Grenzen mit GAC nicht optimal behandelt werden können. Die Medien Grundwasser und Feuerlöschwasser stehen daher im Fokus dieser Arbeit. Die Anwendung von GAC als Benchmark⁵³ und funktioneller Fällmittel werden vergleichend betrachtet (vgl. Kap. 4.3).

⁵³ Benchmark: Vergleichsmaßstab unter Betrachtung eines festgelegten Bezugswertes

In der Arbeit wird auf Möglichkeiten und Limitierungen sowie auf relevante Einflussfaktoren eingegangen, die den neuen Verfahrensansatz sowie auch die konventionelle GAC-Technologie betreffen. Sämtliche Ausführungen dieser verfahrenstechnisch angelegten Arbeit folgen somit einer ingenieurtechnischen Betrachtung. Naturwissenschaftliche Aspekte - wie z.B. die Wirkmechanismen auf molekularer Ebene - sowie auch allgemeine, die Stoffgruppe PFAS betreffende Grundlagen oder aktuell noch bestehende Fragen bzgl. chemischer Analytik, human- und ökotoxikologischer Relevanz, Verbreitungspfade in der Umwelt, etc., liegen nicht im Fokus dieser Arbeit. Auch sozio-ökonomische Aspekte sowie gesetzliche und behördliche Regelungen stellen in der Arbeit keine Schwerpunkte dar und werden lediglich angesprochen, um eine Einführung in die jeweilige Thematik zu geben sowie um die Komplexität der Umweltbelastung mit PFAS im Zusammenhang mit der hier dokumentierten Verfahrensentwicklung zu veranschaulichen. Die in Kapitel 2 zusammengefassten Grundlagen sollen jedoch zumindest Hinweise liefern, die dem Leser dieser Arbeit bei der Beantwortung folgender Frage helfen: „What do a pizza box, a polar bear and you have in common?“ (Hölzer, 2019).

Die Arbeit stützt sich nicht auf theoretische Modelle, sondern ist im Rahmen der Verfahrensentwicklung auf experimentelle Untersuchungen, vergleichende Betrachtungen und auf die praxisbezogene Validierung der erhobenen Ergebnisse ausgerichtet, die im Kapitel 4 in Auszügen dargestellt und interpretiert werden. Um den Praxisbezug zu unterstreichen, wurden die Untersuchungen weitestgehend mit „realen Wässern“ durchgeführt, die entweder mit PFAS und/oder organischen Komponenten angereichert wurden; d.h. auf die Verwendung von VE-Wasser, wie es bei der Aufnahme von Isothermen als Standard gilt, wurde weitestgehend verzichtet. Bei der Umsetzung des Praxisbezugs lag ein weiterer Aspekt in der Anwendung von Versuchsbedingungen, die nicht ein ideales, sondern vielmehr ein reales System abbilden sollten. Insbesondere wurden die Laborbedingungen mit einer Begrenzung der Adsorptions- und Reaktionszeiten bei dem Einsatz von GAC bzw. PAC sowie PerfluorAd den unter Praxisbedingungen vielfach anzutreffenden Gegebenheiten nachempfunden.

Die Beurteilung der Adsorption mittels GAC wird maßgeblich anhand des beobachteten Durchbruchverhaltens unter Darstellung des spezifischen Durchsatzes in Bettvolumen (BV) [$\text{m}^3_{\text{Wasser}}/\text{m}^3_{\text{Adsorbens}}$] vorgenommen.

Die Beurteilung der spezialisierten Fällmittel erfolgt anhand der jeweils erreichbaren Eliminationen [%] bzw. anhand der erreichten PFAS-Restgehalte [ng/l, µg/l, mg/l], jeweils unter Bezugnahme auf die eingesetzten Wirkstoffmengen [mg/l].

Um die beiden Verfahrensansätze Adsorption sowie spezialisierte Fällmittel trotz ihrer unterschiedlichen Wirkprinzipien miteinander vergleichen zu können, werden die Beurteilungsgrößen

„eingesetzte Wirkstoffmenge“ [$W_{\text{Wirkstoff}}/\text{m}^3_{\text{Wasser}}$], anfallender Reststoff [$g_{\text{Reststoff}}/\text{m}^3_{\text{Wasser}}$] sowie die spezifischen Behandlungskosten [$\text{Euro}/\text{m}^3_{\text{Wasser}}$] verwendet. Das für die jeweilige Wassermatrix und die spezifische PFAS-Belastung optimale Adsorbens stellt bei dem Vergleich mit spezialisierten Fällmitteln sowohl in technischer als auch wirtschaftlicher Hinsicht die Benchmark dar. Die technische und wirtschaftliche Beurteilung einer Anwendung der spezialisierten Fällmittel erfolgt somit im Rahmen einer vergleichenden Betrachtung mit dem Einsatz von GAC bzw. IX.

Die Adsorption von PFAS - als bislang etablierteste Methode für die Entfernung von PFAS aus fluiden Medien - wird im Rahmen dieser Arbeit in Kapitel 4.1 eingehend betrachtet. Anhand labor- und halbtechnisch erhobener Daten wird in Bezug auf die Adsorption von PFAS auf Potenziale, Grenzen und zu beachtende Randbedingungen eingegangen, bevor das neue Verfahren unter Anwendung funktioneller Fällmittel dargestellt wird (Kap. 4.2 u. Kap. 4.3).

Die dokumentierten Untersuchungen aus der Anwendung des funktionellen Fällmittels beziehen sich auf den Fällungsprozess der zuvor gelösten PFAS. Die Separation der in dem Fällungsprozess gebildeten Präzipitate sowie die für eine Separation geeigneter Verfahren und Möglichkeiten der Prozessoptimierung werden in dieser Arbeit nicht betrachtet. Die unter Laborbedingungen durchgeführten Versuche (Jar Tests) wurden unter definierten Bedingungen (vgl. Kap. 3.1.1 u. Anhang 6) durchgeführt. Die Abtrennung der Präzipitate erfolgte durch Anwendung eines 4-7 μm Papierfilters. Weder wurden Hilfsstoffe zur Optimierung der Filtration, wie Eisen- und Aluminiumsalze oder Flockungshilfsmittel eingesetzt, noch andere Maßnahmen zur Optimierung der Flockenseparation angewendet. Die dokumentierten Untersuchungen des PFAS-Fällungsprozesses bilden somit die Ergebnisse ab, die mit einfachsten Mitteln zu erreichen waren. Optimierungen, die sich aus einem Einsatz von Hilfsstoffen zur Verbesserung der Filtration sowie aus der Anwendung leistungsfähiger Trennmethode gewinnen lassen, sind nicht Gegenstand der in dieser Arbeit dokumentierten Untersuchungen.

Die mit der Adsorption erzielten Reinigungsergebnisse und die daraus resultierenden Behandlungskosten stellen technologische Benchmarks mit empirisch erhobenen Bezugsgrößen für das Verfahren unter Einsatz funktioneller Fällmittel dar. Aus ingenieurwissenschaftlicher sowie ökonomischer Sicht wird dokumentiert, inwieweit die Ergebnisse des neuen Verfahrens bessere Resultate liefern, als dieses unter Anwendung konventioneller Adsorbentien möglich ist.

2. STAND VON WISSENSCHAFT UND TECHNIK

2.1 VERWENDUNG VON PFAS UND EINTRAGSPFADE IN DIE UMWELT

Die Verwendungen und die Eintragspfade von PFAS in die Umwelt sind vielfältig und wurden von Dohmann in ihrer Bachelorarbeit differenziert dargestellt (Dohmann, 2019).

Die Studie des Länderfinanzierungsprogramms "Wasser, Boden und Abfall" sowie der Abschlussbericht eines Projektes aus dem Umweltforschungsplan des BMU⁵⁴ „Sanierungsmanagement für lokale und flächenhafte PFAS-Kontaminationen“ stellen für Deutschland Boden- und Grundwasserkontaminationen mit PFAS zusammen (Held, 2015) (Umweltbundesamt, 2020). Folgende Hauptquellen werden definiert und einzeln betrachtet:

- Löschmitteleinsätze (Brandlösungen, Brandübungsplätze, Feuerwehrröden und Feuerwehrsöulen, Brandschutzeinrichtungen der Industrie) (ca. 48%)
- PFAS-weiterverarbeitende und einsetzende Industrie/Gewerbe (Galvanische Betriebe, Textilindustrie, Halbleiterindustrie, Fotoindustrie, Papierindustrie, Lack- und Farbenherstellung, Herstellung und Lagerung luftfahrtspezifischer Hydraulikflüssigkeiten, Reinigungsmittel und Kosmetikartikel, Chemische Industrie) (≥26%)
- Sonstige (Altablagerungen und Deponien, Militärische Anlagen und Flughäfen, großflächige Materialablagerungen und Depositionen durch Niederschläge). (≤26%)

Weitere umfassende Darstellungen von Expositionspfaden wurden im Text 47 des Umweltbundesamtes zusammengetragen (Umweltbundesamt, 2014). Zudem sind ausführliche Informationen über Eigenschaften, Verbreitung und Auswirkungen von PFAS in der Umwelt im CONCAWE⁵⁵-Report 8/16 und in einem schriftlichen Bericht zu perfluorierten Verbindungen des Bundesministeriums für Umwelt, Naturschutz, Bau und Reaktorsicherheit zusammengetragen worden (CONCAWE, 2016) (BMU, 2017).

2.1.1 PFAS-BELASTETE FEUERLÖSCHMITTEL

Held kommt in einer Recherche im Jahr 2014 zu dem Ergebnis, dass durch die Herstellung von Löschmitteln (2%), durch den Umgang mit Löschmitteln auf Feuerwachen (7%), durch Verwendung von Löschmitteln auf Feuerlöschübungsplätzen (10%) und durch die Anwendung von Löschmitteln bei Brandereignissen (29%) die PFAS-haltigen Löschmittel in der Summe mit 48% als häufigste Ursache von PFAS-Umweltverunreinigungen in Deutschland vorkommen (Held, 2015). Nach Recherche des

⁵⁴ BMU: Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und nukleare Sicherheit

⁵⁵ CONCAWE: CONCAWE ist als Marke des Europäischen Mineralölverbandes eine Initiative, die umweltwissenschaftliche Leistungen für die europäische Raffinerieindustrie erbringt

LANUV im Jahr 2021 (vgl. Abb. 2.1.1-1) sind hingegen 73% der in NRW bekannten PFAS-Fälle auf PFAS-haltige Löschmittel zurückzuführen (Mersmann, 2021).

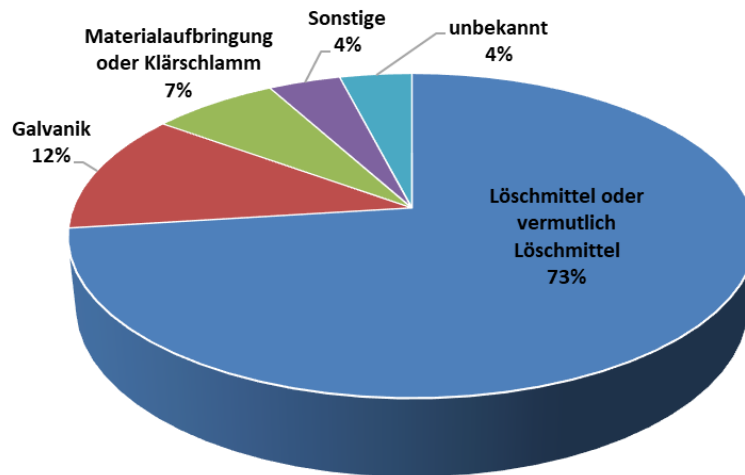


Abbildung 2.1.1-1: Ursachen und prozentuale Zusammensetzung von PFAS-Schäden in Nordrhein-Westfalen nach Stand der Recherche im Jahr 2021 (nach Mersmann, 2021)

Gemäß der von der Landesanstalt für Umwelt, Messungen und Naturschutz Baden-Württemberg herausgegebenen Recherche (Keller, 2016) sowie der bereits genannten Studie des Länderfinanzierungsprogramms Wasser, Boden und Abfall (Held, 2015) war in AFFF-Löschschaumen bis 2008 neben anderen perfluorierten Tensiden maßgeblich PFOS enthalten.

Im Jahr 2008 waren ca. 800 t PFAS-haltige Löschschaummittel mit einem PFOS-Gehalt von insgesamt ca. 6,3 t in Deutschland gemeldet.

Gemäß der europäischen Richtlinie 2006/122/EG⁵⁶ dürfen Feuerlöschschäume mit einer PFOS-Konzentration von über 0,005 % inzwischen nicht mehr eingesetzt werden. Laut dem Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz Nordrhein-Westfalen wird PFOS in Feuerlöschmitteln seitdem zunehmend durch polyfluorierte Tenside ersetzt. Bei größeren Brandereignissen, wie z.B. bei Bränden von Reifen- oder Kunststofflagern können nach Recherchen des LANUV NRW 10 bis 20 t AFFF-Schaummittel mit einem Fluortensidgehalt von ca. 1 bis 6 % zum Einsatz kommen. Dementsprechend könnten daraus PFAS-Emissionen von über einer Tonne je Schadensereignis resultieren. Bei

⁵⁶ Richtlinie 2006/122/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 12. Dezember 2006 zur dreißigsten Änderung der Richtlinie 76/769/EWG des Rates zur Angleichung der Rechts- und Verwaltungsvorschriften der Mitgliedstaaten für Beschränkungen des Inverkehrbringens und der Verwendung gewisser gefährlicher Stoffe und Zubereitungen (Perfluorooctansulfonate)

Großbränden, wie diese z.B. in der chemischen und petrochemischen Industrie sowie Tanklägern auftreten können, wären infolge des erforderlichen Einsatzes großer Mengen PFAS-haltiger Löschmittel sogar PFAS-Emissionen von bis zu 20 t je Schadensereignis denkbar (LANUV NRW, 2011).

Die IPEN schätzt in einem White Paper „The doubtful future for short-chain PFAS“ (Klein et al. 2019), an dem der Verfasser dieser Arbeit mitwirken durfte, die jährliche Produktion von PFAS in Form von Fluortelomeren als nach wie vor beträchtlich ein, so dass ein wahrnehmbares Risiko besteht, dass ein großer Teil direkt oder in Abfällen an die Umwelt abgegeben wird. Gemäß der von IPEN durchgeführten Recherchen sei es unwahrscheinlich, dass die abgeschätzten Produktionsmengen bereits die Produktionen vieler Entwicklungsländer berücksichtigen oder die Vielfalt der neu entwickelten PFAS wie Fluorpolymere, GenX und Adona widerspiegeln könnten. IPEN kommt ferner zu der Einschätzung, dass einige Länder immer noch perfluorierte Verbindungen einschließlich PFOS und PFHxS produzieren, obgleich diese Substanzen mittlerweile als POP-Substanzen geführt werden.

Die von der IPEN auf der Grundlage von Daten der Global Market Insight in 2016 für 2019 prognostizierte Produktion von Fluortelomeren wurde mit 42.500 t angenommen (Abb. 2.1.1-2). Hierbei wurde eine jährliche Steigerung der Produktion von 12,5% angenommen. Von der abgeschätzten Gesamtproduktion an Fluortelomer-Verbindungen werden im Jahr 2019 laut IPEN mehr als 13.000 t bzw. ca. 1/3 der jährlichen Gesamtproduktion für Feuerlöschmittel (32%) verwendet.

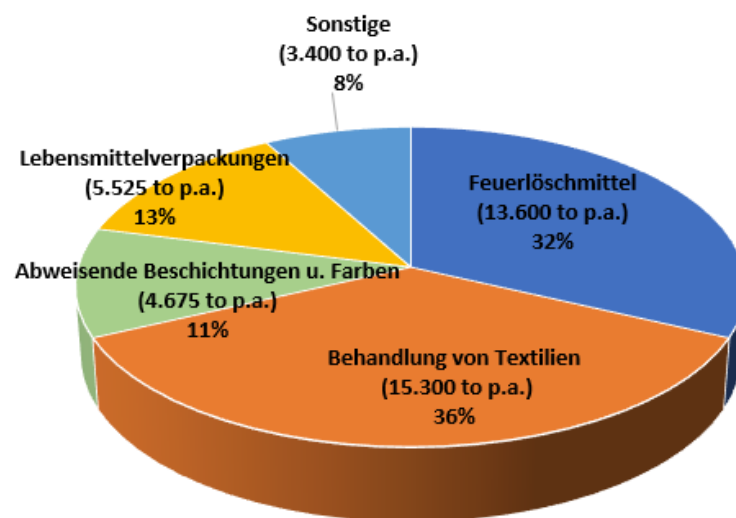


Abbildung 2.1.1-2: Für 2019 prognostizierte Produktions- und Verbrauchsmengen von Fluortelomeren (Angaben in t p.a. und Anteil an Gesamtmenge in %) in Anlehnung an IPEN (nach Klein et al., 2019)

Auch wenn aus Brandereignissen kein kontinuierlicher Eintrag von PFAS in die Umwelt resultiert, sondern es sich dabei um diffuse Schadstoffeinträge aus Einzelereignissen handelt, verdeutlichen die

von Held (Held, 2015) und der IPEN durchgeführten Recherchen die Umweltrelevanz der fallbezogenen hohen PFAS-Emissionsmenge sehr deutlich. Somit sollte den PFAS-haltigen Feuerlöschmitteln sowohl hinsichtlich des vorsorgenden als auch des nachsorgenden Boden- und Gewässerschutzes eine hohe Bedeutung zukommen.

Zusätzlich zu den zuvor angesprochenen Eintragsquellen von PFAS in die Umwelt durch flüssige und feste Produkte erfolgen Emissionen über den Gaspfad, infolge einer Freisetzung bei der Produktion und Verwendung von PFAS sowie auch bei unvollständigen Verbrennungsprozessen.

Daher ist bei Verfahren zur Reinigung von PFAS-verunreinigten Wässern, die auf dem Prinzip der Schadstoffseparation basieren, neben der Schadstoffentfernung aus dem Wasser ebenso die Weiterbehandlung bzw. Entsorgung der entstehenden PFAS-belasteten Reststoffe zu betrachten. Aufgrund der hohen Persistenz der PFAS sollten Reststoffe daher thermisch behandelt werden.

Im Rahmen dieser Arbeit erfolgt keine fachliche Auseinandersetzung mit diesem Behandlungsschritt, jedoch werden aufgrund der ökologischen Relevanz der Reststoffentsorgung die Ergebnisse einer Literaturrecherche zu dem aktuellen Erkenntnisstand der thermischen Behandlung von PFAS-belasteten Feststoffen nachfolgend zusammengefasst.

2.1.2 THERMISCHE BEHANDLUNG UND ATMOSPHERISCHE DEPOSITION

Die in der Wasserbehandlung eingesetzten Wirkstoffe (Aktivkohle, Ionenaustauscherharze, etc.) und die in dem Wasserbehandlungsprozess entstehenden PFAS-belasteten Reststoffe (Abfälle, Schlämme, Filtermaterialien, etc.) reichern PFAS an. Da bislang die Adsorption von PFAS an GAC und IX als die am häufigsten angewendeten Verfahren gelten, liegt ein besonderes Augenmerk auf der thermischen Behandlung (Entsorgung, Reaktivierung) beladener Sorbentien. Das thermische Abbauverhalten von PFAS wurde in einigen wissenschaftlichen Studien vor dem Hintergrund betrachtet, ob innerhalb thermischer Prozesse ggf. fluororganische Transferprodukte entstehen, die in die Atmosphäre entweichen könnten.

Einige Literaturquellen, die sich mit dem Abbau von PFAS in thermischen Verfahren beschäftigen, beziehen sich auf mit PFAS verunreinigte Reststoffe oder Produkte und stellen weitestgehend auf die Elimination von PFOS und PFOA ab, betrachten aber nicht die eventuelle Bildung fluororganischer Transferprodukte.

Die vorherige Adsorption der PFAS an GAC kann die thermische Reaktion von PFAS beeinflussen, weshalb eine Untersuchung des Zusammenhangs von hoher Relevanz ist. Dieses Thema ist bis dato jedoch nur wenig untersucht und es konnten lediglich vier Literaturquellen identifiziert werden, die sich mit diesem speziellen Themengebiet ausführlich auseinandersetzen.

Nach Aussagen von Schultz, Barofsky und Field aus dem Jahr 2003 können PFAS während eines Verbrennungsprozesses beladener Aktivkohle bei 1.200 °C innerhalb von 20 Minuten zerstört werden. Weiterhin wurde angegeben, dass das während dieses Verbrennungsprozesses entstehende Gas bei 1.200 °C für 2 Sekunden behandelt werden muss (Schultz, Barofsky et al., 2003).

Eine Studie von Takemine, die den thermischen Abbau von PFAS bei der Regeneration von GAC behandelt, zeigt, dass wenn PFOA vorher an GAC adsorbiert und diese dann bei 150 °C und 400 °C regeneriert wird, Fluorid und andere Zersetzungsprodukte beobachtet werden können. Es wurde zudem festgestellt, dass GAC die Verdampfung von PFOA hemmt und die Verbrennung von PFOA unterstützt (Takemine et al., 2012).

Des Weiteren beobachtete Watanabe den Verbleib unterschiedlicher PFAS Verbindungen (PFOA, PFHxA⁵⁷ und PFOS), die bei der Regenerierung von GAC entstehen können. Er stellte fest, dass bis zu 80 % der Fluor-Rückgewinnung bei 1.000 °C erreicht werden konnte und kein Rest von PFAS übergeblieben war. Er geht davon aus, dass 20 % des Fluors maßgeblich aufgrund eines adsorptiven Prozesses innerhalb der Verbrennungsanlage (wahrscheinlich Adsorption im Quarzrohr) gebunden wurden. Dennoch wurde ein Gehalt an flüchtigem organischem Fluor i.H.v. 0,1 % ermittelt. Watanabe kam zu der Ansicht, dass die Reaktivierung von GAC bevorzugt bei 700 °C stattfinden und das Abgas anschließend bei einem Temperaturniveau von 1.000 °C verbrannt werden soll (Watanabe, Takemine et al., 2016) (Watanabe, Takata et al., 2018).

Es kann konstatiert werden, dass wissenschaftliche Literatur zu diesem speziellen Themengebiet aktuell noch nicht sehr umfangreich vorhanden ist. Die meisten der gefundenen Studien betrachten vornehmlich die Elimination von PFOS und PFOA innerhalb thermischer Prozesse bzw. den Gehalt dieser Einzelsubstanzen im Gaspfad, der sich dem thermischen Behandlungsprozess von PFAS-belasteten Feststoffen anschließt. Andere PFAS bleiben weitestgehend unbetrachtet.

Neuere Studien, die sich zudem auch mit der thermischen Behandlung von PFAS-belasteter GAC beschäftigen, orientieren sich an dem Gehalt sämtlicher - derzeit messtechnisch erfassbarer - PFAS und bestätigen die Notwendigkeit einer erforderlichen Behandlung des Gasstromes im höheren Temperaturniveau (1.000 °C). Weiterhin deuten Studien aus dem Bereich der Abfallverbrennung auf einen verbesserten Abbau von PFAS bei Vorhandensein von Calcium-Komponenten hin (Wang et al., 2015).

An zahlreichen Stellen der ausgewerteten Literatur wird deutlich, dass auch eine Senkung der PFAS-Konzentration im Reingas bei geringeren Temperaturen vermutet werden kann. Inwieweit bei niedrigen Temperaturen die Emission von PFAS in die Atmosphäre erfolgt, und ob diese vom

⁵⁷ PFHxA: Perfluorhexansäure

ökologischen Standpunkt aus akzeptiert werden kann, ist noch zu untersuchen und daraufhin zu beantworten.

Das Umweltbundesamt weist auf ein für die Zerstörung von PFAS erforderliches Temperaturniveau von 1.300°C hin und konstatiert, dass „normale Müllverbrennungsanlagen“, die bei einem Temperaturniveau von 850°C betrieben werden, daher nicht für eine vollständige bzw. risikofreie Zerstörung von PFAS geeignet wären (Umweltbundesamt, 2019).

Da es sowohl in Deutschland und insbesondere den USA großflächige Bodenverunreinigungen und humantoxikologische Auffälligkeiten im Umfeld ehemaliger PFAS-Produktionsstandorte gibt (Trager, 2019), die nachweislich infolge der PFAS-Emission über den Gaspfad eingetreten sind, muss diesem Emissionspfad unbedingt Beachtung gewidmet werden. Die vom LANUV Ende 2019 publizierten Ergebnisse einer verdachtsunabhängigen Beprobung von 20 Ackerböden in NRW zeigten anhand von 2:1 Schütteleluaten (Abb. 2.1.2-1) in sämtlichen Proben Hintergrundbelastungen mit PFAS. Die gewonnenen Bodenproben erfolgten, ohne dass ein Verdacht auf eine erfolgte Bodenverunreinigung infolge von Havarien, Löschwassereinsätzen, industrielle Vornutzungen o.ä. vorgelegen hatte (Mersmann, 2019). Die beobachtete Belastung des Oberbodens kann daher nur in einer atmosphärischen Deposition begründet sein.

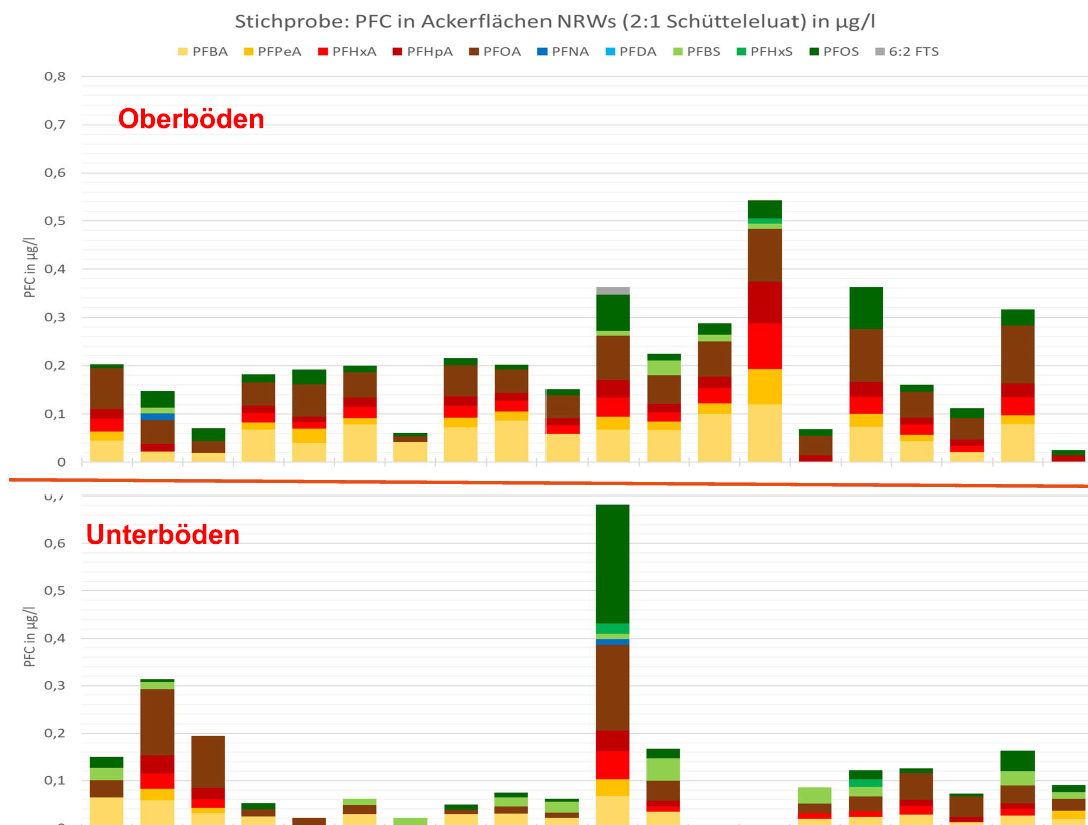


Abbildung 2.1.2-1: Ergebnisse einer verdachtslosen Beprobung von 20 Ackerböden in NRW durchgeführt vom LANUV in 2019, dargestellt anhand von 2:1 Schütteleluaten (Mersmann, 2019)

Eine ubiquitäre Belastung des Bodens infolge einer andauernden atmosphärischen Deposition wird mittelfristig auch Einflüsse auf die Trinkwasserversorgung ausüben, da die im Oberboden vorhandenen PFAS im Laufe der Zeit in die Grund- und Oberflächengewässer verlagert werden.

Als Indizien für diese These können die von Lange, Wenz, Brauch und Schmidt bereits im Jahr 2007 dokumentierten zahlreichen Funde sowohl kurz- als auch langkettiger PFAS-Verbindungen in deutschen Trinkwässern gelten (Lange, Wenz et al, 2007).

Vierke berichtet in ihren Studien über Untersuchungen zur Mobilität von kurzkettigen PFAA (Vierke, 2014) und liefert damit weitere Hinweise für die These, dass der atmosphärischen Deposition bei der Ausbreitung der PFAS in der Umwelt eine signifikante Bedeutung zukommt.

Eine Regelsetzung für die thermische Behandlung von PFAS-belasteten Reststoffen (Abfällen), die ebenfalls für die thermische Behandlung von PFAS-verunreinigten Materialien aus Wasserbehandlungsprozessen gelten sollte, wäre daher dringend geboten, um weitergehende PFAS-Umweltkontaminationen über den Gaspfad zu unterbinden.

2.2 SOZIO-ÖKONOMISCHE BEDEUTUNG

Die IPEN vertritt die Auffassung, dass im Zusammenhang mit der Freisetzung von PFAS in Böden und der aquatischen Umwelt (Grundwasser, Oberflächengewässer, Mündungsgewässer und maritime Gewässer) sehr beachtliche sozio-ökonomische Kosten einhergehen (Klein et al., 2019). Sie definiert unterschiedliche Einzelaspekte, die für die sozio-ökonomischen Kosten durch den Eintrag von PFAS in die Umwelt verantwortlich sind. Folgende Aspekte werden genannt:

- Die Erhöhung des PFAS-Blutspiegels in der Bevölkerung gibt Anlass zur Sorge für die menschliche Gesundheit, insbesondere bei Kindern und schwangeren Frauen.
- Erhöhung der PFAS-Konzentration in der Nahrungskette.
- Verlust lebenswichtiger gesellschaftlicher Infrastruktur durch Kontamination von Grundwasserleitern für die Trinkwassernutzung sowie Wassergewinnungsbrunnen für die Versorgung von Tieren und für die Bewässerung von Nutzpflanzen.
- Schäden für die Fischerei, sowohl an der kommerziellen als auch an der Freizeit-, Süßwasser- und Meeresfischerei, einschließlich der Muschelfischerei.
- Verlust von Grundstückswerten und die schwindende Möglichkeit, kontaminierte Standorte zu verkaufen.
- Verlust von landwirtschaftlichen Flächen durch PFAS-Kontamination infolge der Aufbringung von PFAS-verunreinigten Substraten oder Abfällen.

- Verlust der Unternehmensreputation und des Markenimages bei Unternehmen, die für die Umweltverschmutzung verantwortlich sind.

Von Altenbockum durchgeführte Erhebungen ergaben, dass allein in Deutschland deutlich mehr als 24.000 Verdachtsflächen mit einer Verunreinigung durch PFAS vorliegen könnten (Abb. 2.2-1). Ferner kommt Altenbockum zu der Einschätzung, dass die aus einer Sanierung von mit PFAS verunreinigten Böden und Grundwässern in Deutschland resultierenden Kosten eine Größenordnung von 30 Milliarden Euro annehmen könnten (Altenbockum, 2019).

In der Antwort der Bundesregierung auf eine Kleine Anfrage der FDP-Fraktion wurden im Juli 2019 bereits 97 Liegenschaften der Bundeswehr als PFAS-Verdachtsfälle eingestuft. Entgegen der Forderung der Anfrage wurden in der Antwort der Bunderegierung keine Kostenprognosen für die Erkundung und Sanierung der PFAS-Kontaminationen auf Bundeswehr-Liegenschaften benannt (Deutscher Bundestag, 2019).

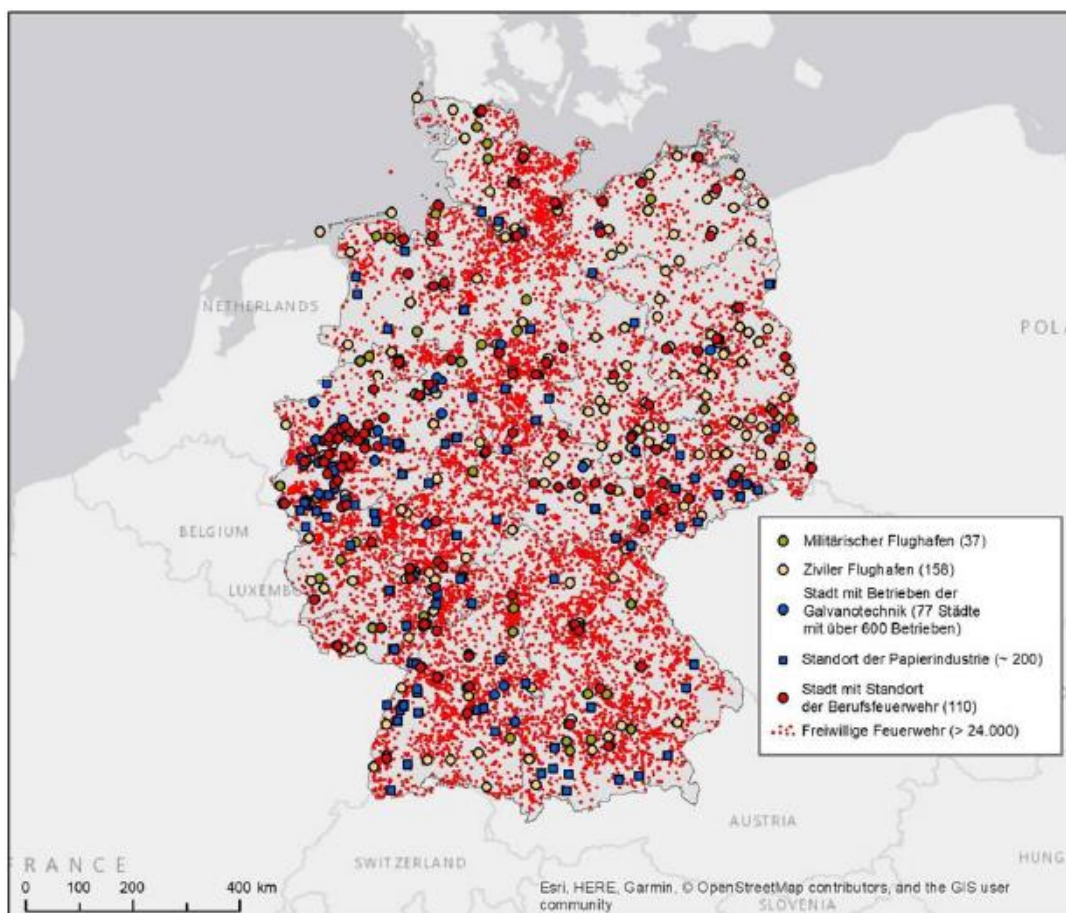


Abbildung 2.2-1: PFAS-Verdachtsflächen in Deutschland (Altenbockum, 2019)

Steward prognostiziert für eine weltweite Sanierung von PFAS-Verunreinigungen Kosten zwischen 30 bis 300 Milliarden USD, d.h. ca. 26,9 bis 269 Milliarden Euro, und bezieht sich auf weitere Studien, die

unter Einbeziehung sozialer, ökonomischer, gesundheitsrelevanter und ökologischer Ressourcen von Kosten für eine vollständige Sanierung von bis zu einer Billion USD, d.h. ca. 900 Milliarden Euro warnen (Steward, 2019).

Eine Studie des Nordic Council of Ministers geht von jährlichen gesundheitsbezogenen Kosten in den Ländern des europäischen Wirtschaftsraums zwischen 52 bis 84 Milliarden Euro aus. Die Kosten für Umweltsanierungen werden mit jährlich 17 Milliarden Euro abgeschätzt (Nordic Council of Ministers, 2019).

Die Bemühungen der deutschen Behörden, wie BMU, UBA⁵⁸ sowie einiger Landesbehörden - beispielhaft genannt seien für NRW das MULNV⁵⁹ sowie das LANUV - hinsichtlich der Identifizierung und Bewertung von PFAS-Verunreinigungen in Boden und Grundwasser sind evident und die diesbezüglichen Aktivitäten positiv hervorzuheben. Angesichts des zu vermutenden sehr großen Potenzials an bislang nicht bekannten PFAS-Verunreinigungen werden bis zu einer Erfassung der bereits eingetretenen Umweltbelastungen jedoch noch Jahre intensiver Erkundungen erforderlich sein.

In Abbildung 2.2-2 stellt Utermann die für NRW bis 2019 systematisch erhobenen Fallzahlen für Altablagerungen und Altstandorte dar. Insgesamt wurden 97.000 Fälle betrachtet.

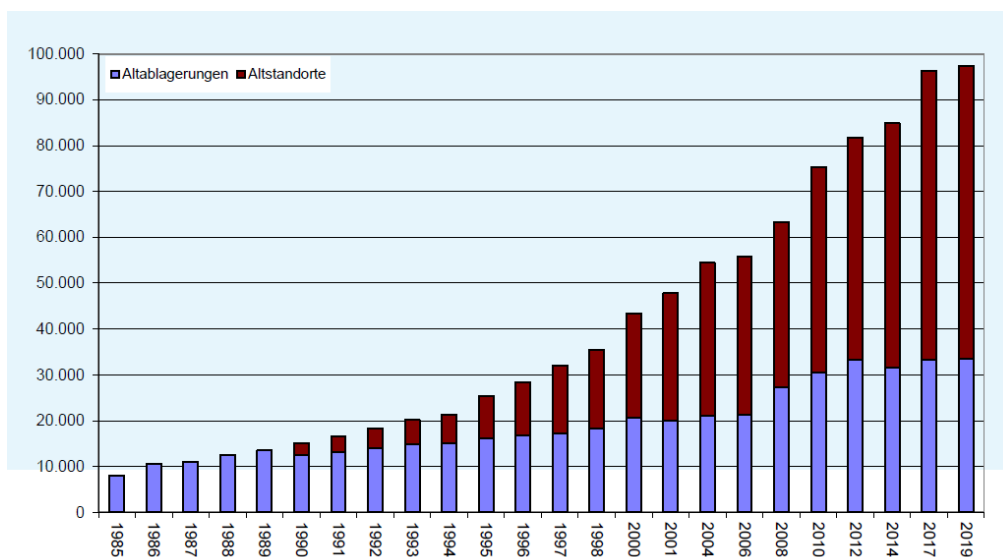


Abbildung 2.2-2: Entwicklung der bekannten Altablagerungen und Altstandorte in NRW (Utermann, 2020)

Schroers trägt in der in Abbildung 2.2-3 gezeigten Darstellung den Bearbeitungsstand der bis 2019 in NRW bekannten PFAS-Schadensfälle auf. Mit 113 Fällen liegen die Fallzahlen bislang deutlich unter

⁵⁸ UBA: Umweltbundesamt / zentrale Umweltbehörde Deutschlands

⁵⁹ MULNV: Ministerium für Umwelt, Landwirtschaft, Natur- und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen

den langjährig im Schadensmonitoring erkannten Fällen, die aus Umweltschadensfällen außerhalb von PFAS-Schäden erkannt wurden. Es kann vermutet werden, dass mit fortschreitender Erkundung von PFAS-Verdachtsflächen ein deutlicher Anstieg der Fallzahlen existierender PFAS-Verunreinigungen einhergehen wird (MULNV, 2019).

Angesichts der dargestellten Kostenprognosen, der zu vermutenden Verdachtsfälle und dem bisherigen Erkenntnisstand im Zusammenhang mit PFAS verunreinigten Böden und Grundwässer ist sowohl eine intensive Erforschung als auch eine Zurverfügungstellung technisch effizienter und kostenoptimierender Verfahren zur Wasser- und Bodenbehandlung geboten. Durch die in dieser Arbeit dokumentierten Untersuchungen soll dazu ein Beitrag geleistet werden.

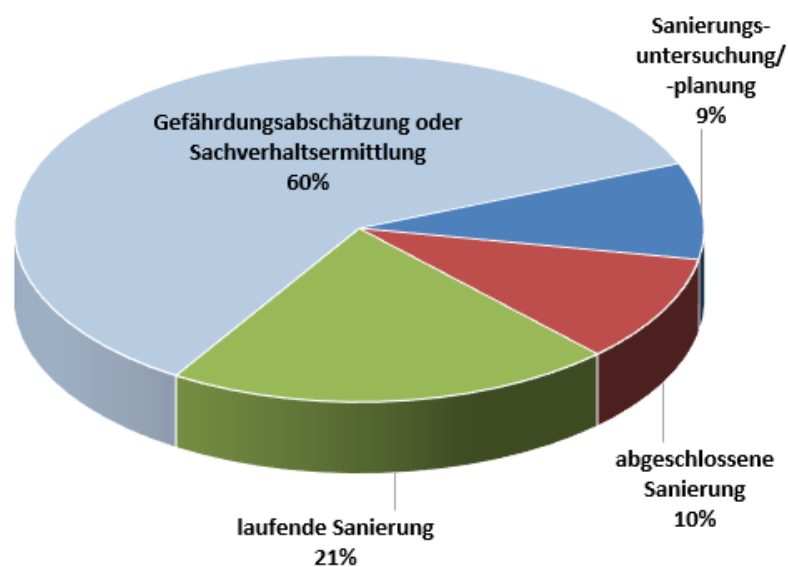


Abbildung 2.2-3: Bearbeitungsstand behördlich bekannter PFAS-Fälle in NRW, Stand 02/2019
(nach Schroers, 2020)

2.3 UMWELTWIRKUNG

2.3.1 ÖKOTOXIKOLOGISCHE RELEVANZ

Die in der Vergangenheit in die Umwelt eingetragenen großen Mengen PFAS führten zu einer Belastung in nahezu allen Flüssen, Seen und Ozeanen bis in die Tiefsee und der Arktis. Sehr hohe Konzentrationen finden sich in aquatischen Systemen in der Nähe chemischer Industrien, vor allem in Industrieländern. Insbesondere bei den stark wasserlöslichen PFAS wie bspw. PFOA und PFOS, findet sich in zahlreichen Oberflächengewässern bereits eine Grundbelastung dieser Substanzen. Beispielsweise wurde in der Bucht von Tokyo eine 4.000mal höhere Konzentration an PFOS und PFOA als im offenen Pazifik festgestellt (Umweltbundesamt, 2009). Durch den permanenten Kontakt

zwischen den PFAS und den in Wasser lebenden Tieren kann in aquatischen Systemen von einer hohen Belastungssituation ausgegangen werden.

Hähnle & Arenholz haben bereits im Jahr 2011 darauf hingewiesen, dass insbesondere polyfluorierte Ersatzstoffe, wie u.a. die Capstone-Produkte, in der Umwelt zu perfluorierten C6-Ketten abgebaut werden können, was zwangsläufig zu einer Anreicherung des persistenten PFHxA in der aquatischen Umwelt führt (Hähnle & Arenholz, 2011).

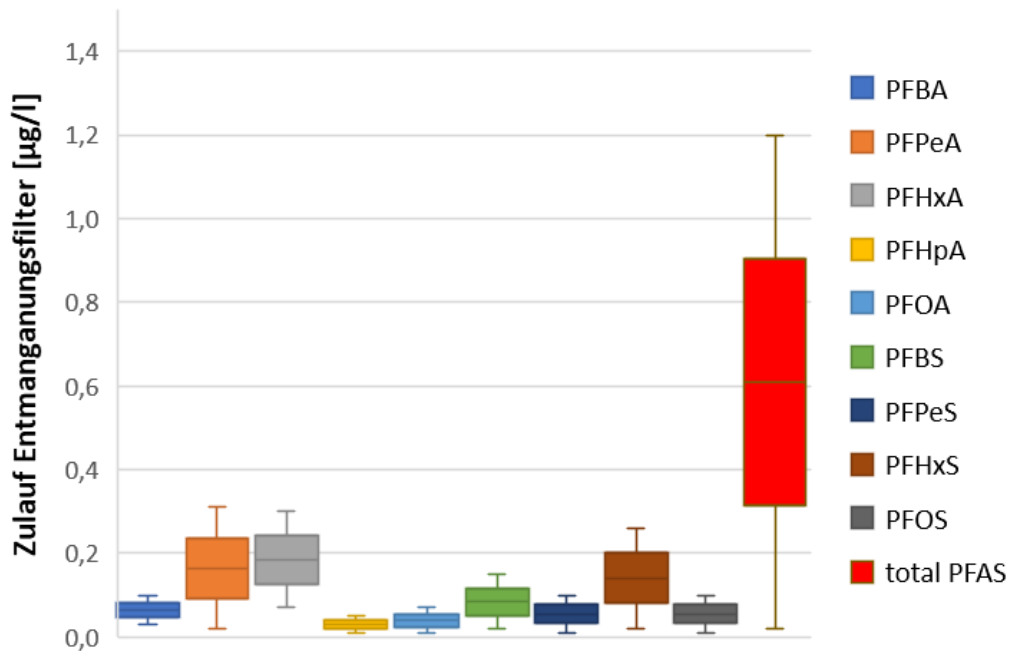
Eigene Untersuchungen zum Transferprozess von PFAS innerhalb von biologischen Wasserbehandlungsstufen haben bestätigt, dass die Konzentrationen von analytisch bestimmbar PFAA ansteigen können. Nachfolgendes Beispiel basiert auf einem Grundwasser, welches nach einem Brandschadensereignis durch PFAS verunreinigt wurde. Abbildung 2.3.1-1 a stellt die PFAS-Konzentration im Zulauf eines Entmanganungsfilters dar. Abbildung 2.3.1-1 b zeigt den Anstieg der Konzentrationen in einem biologisch aktiven Entmanganungsfiler. Es ist zu vermuten, dass die Erhöhung der PFAA-Konzentration in einem biologischen Transfer von im Zulauf nicht analysierten polyfluorierten zu perfluorierten Substanzen begründet ist.

Das in den Abbildungen 2.3.1-1 a+b gezeigte Beispiel von Transferprozessen innerhalb einer Wasserbehandlungsanlage dient als Hinweis auf einen Biotransfer von polyfluorierten zu perfluorierten PFAS in einer Umgebung, die einen Bioaufwuchs ermöglicht.

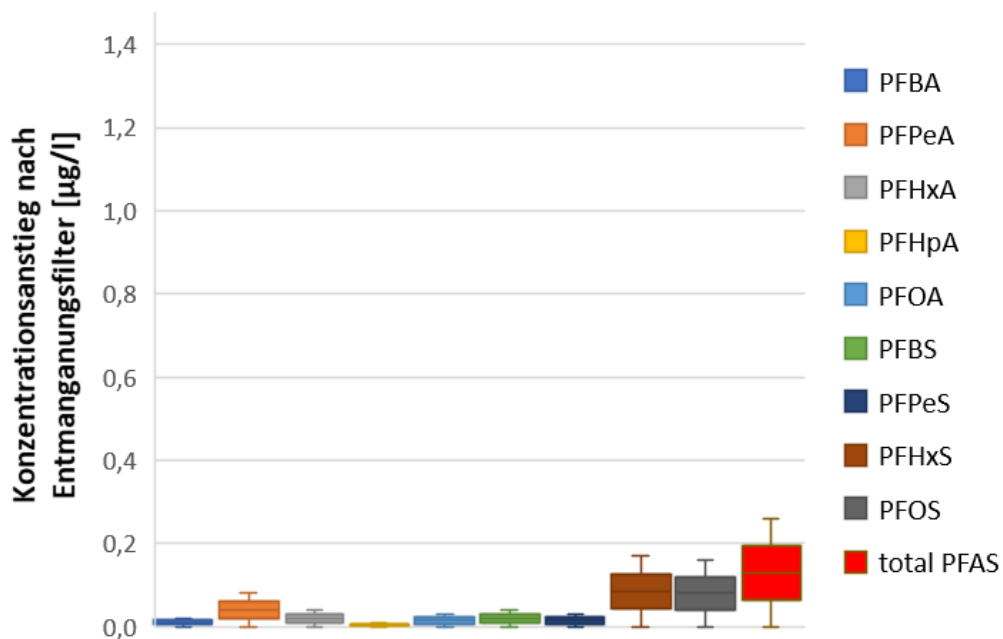
Es ist davon auszugehen, dass die innerhalb von Wasserbehandlungsanlagen stattfindenden Transferprozesse ebenfalls in natürlichen Umgebungen, wie z. B. in Grund- und Oberflächengewässern, ablaufen. Dort aufgrund u.U. weniger optimalen Bedingungen mit geringerer Effektivität und in längeren Zeiträumen. Dennoch muss davon ausgegangen werden, dass bei einem weitergehenden Eintrag von polyfluorierten PFAS in die Umwelt, aufgrund von Biotransferprozessen als Folge auch zukünftig perfluorierte PFAS auftreten werden.

Es wurde beobachtet, dass die Anreicherung von PFAS bei Tieren - auch bei nicht aquatischen Spezies -, die am oberen Ende der Nahrungskette stehen, zu einer höheren Belastung als bei Tieren am unteren Ende führt. So finden sich z.B. langkettige PFAS mit elf bis vierzehn Kohlenstoffatomen in weiter Entfernung von möglichen PFAS-Quellen u.a. in lebenden Eisbären, die als Raubtiere die Spitze der Nahrungskette darstellen. Durch Beobachtungen dieser Art bestätigt sich das hohe Bioakkumulationspotenzial dieser Verbindungen (Held, 2015) (Arctic Monitoring and Assessment Programme, 2016).

a)



b)



Abbildungen 2.3.1-1 a + b: a) PFAS-Konzentrationen im Zulauf eines biologisch aktiven Entmanganungsfilters und b) Anstieg der PFAS-Konzentrationen hinter dem Entmanganungsfilter

Aufgrund einer wesentlichen höheren Mobilität im Grundwasser werden kurzkettige PFAS, wie PFPeS, PFBS, PFPeA⁶⁰ und PFBA (vgl. Abb. 1.2-1), ebenfalls in erhöhten Konzentrationen im Grundwasser gefunden (Gellrich, 2014). Insbesondere ist hier PFBS zu nennen; da dieser Stoff bei gewissen

⁶⁰ PFPeA: Perfluorpentansäure

Anwendungen als Ersatzstoff für PFOS verwendet wird, kann diese Substanz ebenfalls in Gewässern nachgewiesen werden.

Der derzeitige Wissenstand ist, dass kurzkettige PFAS eine geringere Bioakkumulation als die langkettigen Strukturen aufweisen (Horst et al., 2018). Jedoch wird bei kurzkettigen PFAS eine schnellere und vor allem höhere Aufnahme von Pflanzen beobachtet als bei den Langkettigen (Blaine, Rich et al., 2013) (Held, 2015).

Stahl konnte nachweisen, dass eine Anreicherung von PFAS in Pflanzen bei verschiedenen landwirtschaftlichen Kulturpflanzen, wie z.B. Sommerweizen, Kartoffeln, Hafer, Mais, etc., zu Wachstumshemmungen sowie zu verringerten Erträgen führt (Stahl et. al, 2013).

Aktuelle Studien aus Norwegen belegen zudem, dass sogar polyfluorierte PFAS - wie 6:2 FTS - in wirbellosen Meerestieren bioakkumuliert werden (Langberg et al., 2019).

PFAS sind auch als Treibhausgase einzuordnen und tragen somit zur globalen Erderwärmung bei. Die den PFAS zuzuordnenden Treibhausgasemissionen wurden für NRW ermittelt und betragen zusammen mit anderen Fluorkohlenwasserstoffen (HFC) und Schwefelhexafluorid (SF₆) im Jahre 2013 3.033 Gg, was etwa einem Prozent von den Gesamtemissionen entsprach (LANUV NRW, 2015).

2.3.2 HUMANTOXIKOLOGISCHE RELEVANZ

PFAS werden mit verschiedenen gesundheitlichen Beeinträchtigungen in Verbindung gebracht. Eine zweifelsfreie Zuordnung einzelner Krankheiten zu PFAS ist nach dem derzeitigen Erkenntnisstand nicht möglich, vielmehr liegen zu beinahe allen gesundheitlichen Auswirkungen widersprüchliche Studien vor. Zudem fehlt es an Daten aus Langzeit-Biomonitoring-Studien. Viele Thesen basieren daher bislang auf Beobachtungen aus Tierstudien.

Es ist davon auszugehen, dass weltweit eine Belastung des menschlichen Blutes vorliegt (Brambilla et al., 2015) (Cardenas, Gold et al., 2017). PFOS ist vor PFOA bei sämtlichen vorliegenden Studien im Blut in der höchsten Konzentration nachgewiesen worden. Weitere PFAS-Substanzen finden sich lediglich in sehr geringen Konzentrationen.

PFAS werden über die Muttermilch, den Urin oder Fäzes ausgeschieden. Aufgrund der Ausscheidung über die Muttermilch sind daher bereits bei Säuglingen PFOS und PFOA nachweisbar (Stahl et al., 2011).

Die Halbwertszeiten von PFAS im menschlichen Körper hängen sowohl von der einzelnen PFAS-Substanz als auch dem Geschlecht ab. So wurde beobachtet, dass die Halbwertszeit von Sulfonaten

länger ist als die von Carboxylaten, die Halbwertszeit von linearen Isomeren länger ist als die von verzweigten Isomeren und die Halbwertszeit mit zunehmender Kettenlänge ansteigt. Bei Männern sind längere Halbwertszeiten beobachtet worden als bei Frauen (Held, 2015).

Eine Studie von Olsen zeigt eine Halbwertszeit von 5,4 Jahren für PFOS und 3,8 Jahren für PFOA (Olsen et al., 2007). Eine Studie von Lassen beschreibt die Halbwertszeit für PFBS mit einem Monat und PFBA mit zwei bis vier Tagen (Lassen et al., 2013). Das Umweltbundesamt nennt für PFBA-Vorläuferverbindungen eine Halbwertszeit von ca. 75 h und für PFBS von 25,8 Tagen (Umweltbundesamt, 2016). Chang et al. stellte im Jahre 2008 eine PFBA-Halbwertszeit von 72 h bei Männern und 87 h bei Frauen fest (Chang et al., 2008), was jedoch nicht der These entspricht, dass die Halbwertszeiten bei Frauen kürzer wären.

Nach derzeitigem Erkenntnisstand werden den PFAS bzw. einzelnen PFAS-Substanzen kanzerogene, entwicklungstoxische, immuntoxische sowie genotoxische Wirkung als auch Einflüsse auf den Stoffwechsel zugeordnet (Emerce & Cetin, 2018). So wird PFOA als prominente Substanz für die Entwicklung von Bauchspeicheldrüsenkrebs angenommen (Hocevar & Kamendulis, 2018). In der bislang größten Human-Biomonitoring-Studie über PFAS wurden ca. 60.000 Menschen im Zeitraum von 2003 bis 2013 auf die Folgen einer PFOA-Belastung untersucht und damit die krebserregende Wirkung von PFOA auf den Menschen bestätigt. Im Rahmen dieser Studie wurden Hinweise auf einen Zusammenhang zu Nieren- und Hodenkrebs, hohen Cholesterinspiegeln, chronisch entzündlichen Darmerkrankungen, Schilddrüsenerkrankungen und hypertensiven⁶¹ Schwangerschaftsintoxikationen festgestellt (Umweltbundesamt, 2016).

In der bislang in Deutschland größten Biomonitoring-Studie in Arnsberg zeigte sich, dass PFAS die Pubertätsentwicklung negativ beeinflussen können. Aufgrund des geringen Umfangs dieser Studie sind die Ergebnisse noch nicht abgesichert (Joswig et al., 2015).

Ebenfalls werden in Studien immuntoxische Auswirkungen von PFOS und PFOA beschrieben, wie z.B. ein verringertes Ansprechen auf Impfungen sowie ein Auftreten von Allergien und Asthma (Chang et al., 2016). Holmes berichtet über Beobachtungen, dass die Wirksamkeit von Covid-Impfstoffen bei PFAS-Belastung des menschlichen Organismus verringert wird (Holmes, 2021).

Bezüglich der Genotoxizität stuft die ECHA PFOS und verwandte Stoffe als fortpflanzungsgefährdend ein. Die Einzelsubstanz PFBA wurde jedoch als nicht zell- und genotoxisch eingestuft (Held, 2015). Durch den Einfluss von PFOA wurde zudem eine Erhöhung des Cholesterinspiegels beobachtet (Umweltbundesamt, 2016).

⁶¹ hypertensiv: den erhöhten Blutdruck betreffend

Das Umweltbundesamt hat in Abbildung 2.3.2-1 - die auf Studien von Vestergren et al., 2012, beruht - die Exposition für verschiedene PFAS-Einzelsubstanzen abgeleitet. Vor dem Hintergrund der von der EFSA⁶² im Jahr 2019 für PFOS und PFOA durchgeführten Neubewertung und aktualisierten Ableitung der TWI⁶³ sind deutliche Reduzierungen der Expositionen geboten.

Die EFSA hat Empfehlungen für PFOS von 13 ng pro Kilogramm Körpergewicht bei einer oralen Aufnahme durch den Menschen pro Woche und für PFOA von 6 ng pro Kilogramm Körpergewicht pro Woche gegeben.

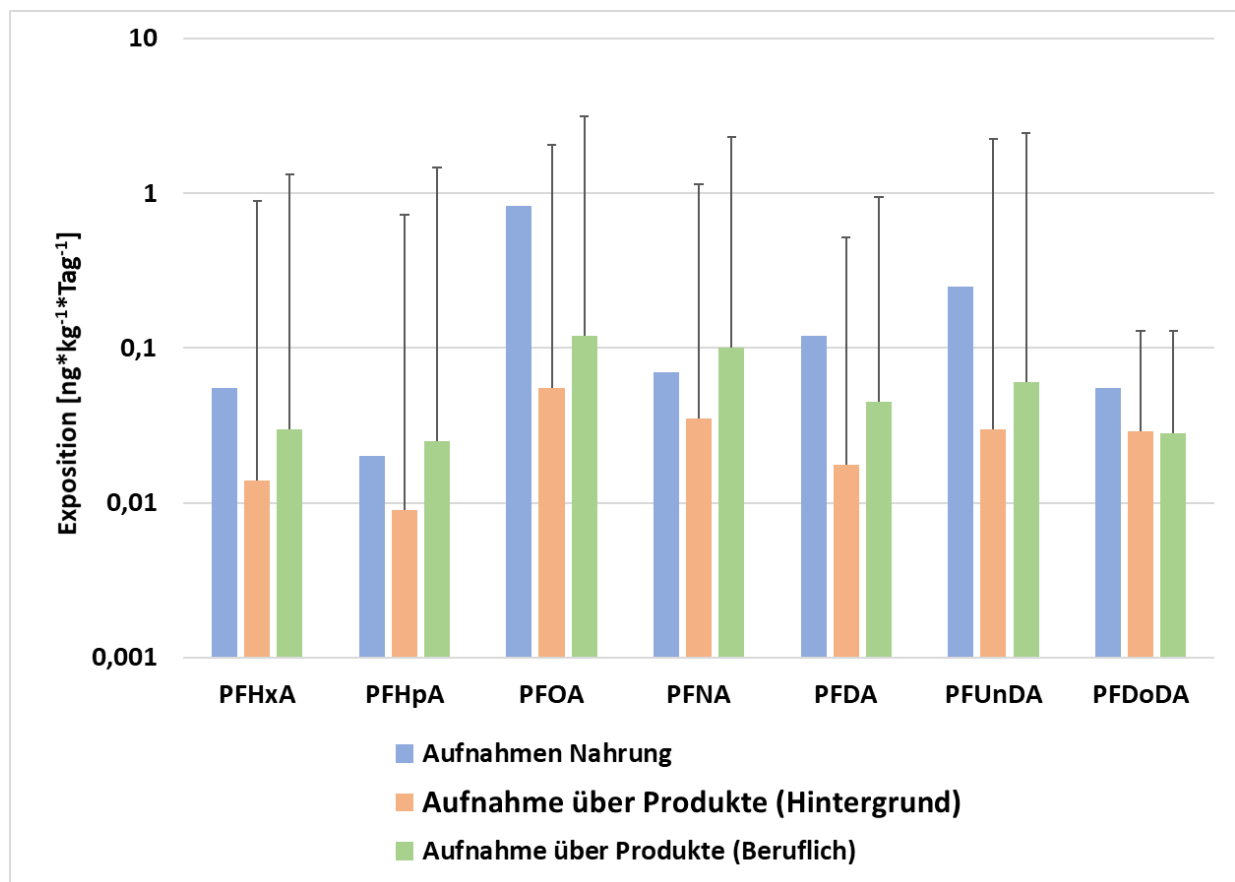


Abbildung 2.3.2-1: Vergleich der produktbezogenen Gesamtexposition durch PFCA mit der geschätzten durchschnittlichen Nahrungsaufnahme aus Schweden nach Vestergren et al., 2012. Die durchgehenden Balken stellen das Zwischenszenario und positive Fehlerbalken das Hochbelastungsszenario dar (nach Umweltbundesamt, 2014)

In einer Stellungnahme vom August 2019 empfiehlt das BfR⁶⁴ diese neuen TWI-Werte der EFSA zu verwenden. Das BfR sieht in der von der EFSA vorgenommenen Ableitung wissenschaftliche

⁶² EFSA: Die European Food Safety Authority (Europäische Behörde für Lebensmittelsicherheit) ist eine Agentur der Europäischen Union, die wissenschaftliche Beratung zur Lebens- und Futtermittelsicherheit, dem Tierschutz und der Tiergesundheit, dem Pflanzenschutz und der Ernährung erbringt.

⁶³ TWI: Tolerable weekly intakes / tolerierbare wöchentliche Aufnahmemenge

⁶⁴ BfR: Das Bundesinstitut für Risikobewertung ist ein Institut des Bundesministeriums für Ernährung und Landwirtschaft (BMEL) und hat die Aufgabe, die Bundesregierung in Fragen der Lebensmittelsicherheit, der

Unsicherheiten und weist auf die Notwendigkeit weiterer Forschung hin ([Bundesinstitut für Risikobewertung, 2019](#)).

Neben einer oralen Aufnahme sind insbesondere Feuerwehrleute infolge einer inhalativen und Haut-resorptiven Exposition durch den Umgang mit PFAS-haltigen Schaummitteln ausgesetzt ([Tisbury, 2019](#)) ([Khalil et al., 2020](#)).

Hölzer fasst 2019 den aktuellen Erkenntnisstand zur humantoxikologischen Relevanz von PFAS u.a. in folgenden Aussagen zusammen ([Hölzer, 2019](#)):

- Zahlreiche epidemiologische Studien weisen auf gesundheitlich relevante Effekte bei chronischer PFOA-/PFOS-Belastung hin, wie LDL-Cholesterin, Immunität nach Impfung, Geburtsgewicht, Diabetes mellitus⁶⁵ u.a.
- In aktuellen Tierversuchen wurden durch PFAS ausgelöste Effekte auch im Niedrigdosisbereich beobachtet.
- Die akute Toxizität von PFOA/PFOS ist gering.
- Eine Kanzerogenität beim Menschen ist aufgrund fehlender Genotoxizität derzeit nicht belegt.

Trotz zahlreicher deutlicher Hinweise hinsichtlich einer humantoxikologischen Relevanz von PFOS und PFOA finden sich von (ehemaligen) Produzenten und Verarbeitern von PFAS skeptische Einschätzungen. Beispielhaft kann dazu folgendes Zitat angeführt werden: „The weight of scientific evidence has not established that PFOS, PFOA, or other PFAS cause adverse human health effects“ ([Rutherford, 2019](#)).

2.4 CHEMISCHE ANALYTIK

In vielen Bereichen der Wissenschaft konnte das verfügbare Wissen über diese Stoffgruppe bereits deutlich erhöht werden. Dieses trifft insbesondere auf die chemische Analytik zu ([Ruderisch & Dahme, 2020](#)). Doch auch nach den erzielten Fortschritten wurden durch die am Markt agierenden akkreditierten Umweltlabore im Jahr 2019 - je nach unternehmensspezifischer Ausgestaltung - gemäß deren Standardlisten erst zwischen 15 bis max. 28 PFAS-Einzelverbindungen bestimmt.

In der in Anlehnung an Held & Reinhard, Willach sowie Telgheder ([Held & Reinhard, 2016](#)) ([Willach, 2019](#)) ([Telgheder, 2019](#)) in Abbildung 2.4-1 aufgetragenen einfachen, unmaßstäblichen Darstellung soll veranschaulicht werden, dass die am Markt zur Verfügung stehenden Methoden für die Bestimmung

Produktsicherheit, Kontaminanten in der Nahrungskette, des Tierschutzes und des gesundheitlichen Verbraucherschutzes wissenschaftlich zu beraten.

⁶⁵ Diabetes mellitus: Stoffwechselerkrankung (im Volksmund als Zuckerkrankheit bezeichnet)

von PFAS-Einzelsubstanzen nur einen Bruchteil der zu vermutenden mehr als 5.000 PFAS-Substanzen abbilden kann. Diese Tatsache ist nur dann weniger relevant, wenn davon ausgegangen werden kann, dass lediglich perfluorierte Tenside im Wasser vorhanden sind. Dies wäre der Fall, wenn Brandereignisse nur mit „alten Löschmitteln“ gelöscht würden, wie sie vor dem Inkrafttreten der Richtlinie 2006/122/EG hergestellt wurden. Seit der Inkraftsetzung der vorgenannten Richtlinie zeigt sich die Relevanz der Abbildung 2.4-1 deutlich, da die Hersteller der Löschmittel ab diesem Zeitpunkt vielfach Precursor-Substanzen als Substitute für die perfluorierten PFAS verwendet haben und die zuvor verwendeten perfluorierten Strukturen in nur noch sehr reduzierten Mengen eingesetzt werden.

Der Untersuchungsparameter TOP Assay⁶⁶ stellt PFAS-Daten für die derzeit nach DIN analysierbaren Einzelverbindungen vor und nach einer Oxidation gegenüber und liefert damit Hinweise auf das Vorhandensein von Precursor-Substanzen im Rohwasser (vgl. Kap. 2.4.2.2).

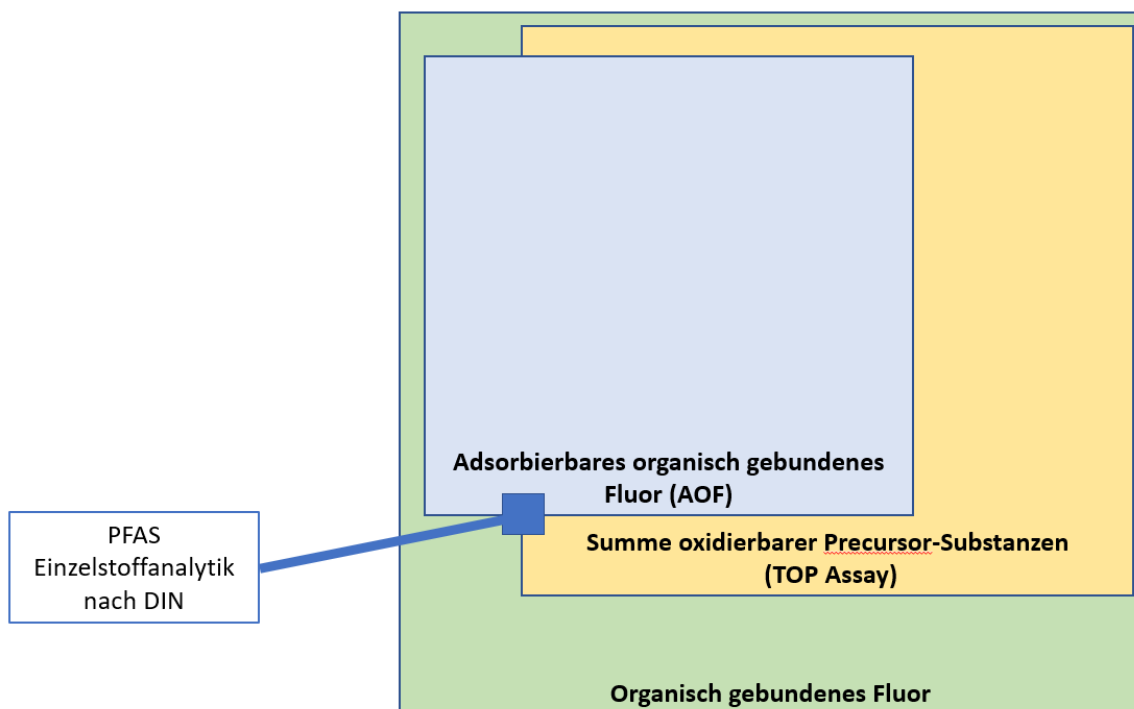


Abbildung 2.4-1: Unmaßstäbliche Darstellung zur analytischen Bestimmung von PFAS in Anlehnung an Held & Reinhard sowie Willach und Telgheder (Held & Reinhard, 2016) (Willach, 2019) (Telgheder, 2019)

Eine Übersicht zu den derzeit verfügbaren analytischen Methoden stellt Lange in einer Übersicht zur Verfügung (Lange, 2021).

2.4.1 PFAS-EINZELSUBSTANZEN

Als Standard-Parameter der akkreditierten Umweltlabore zählen im Jahr 2019 die in der Tabelle 2.4.1-1 unter den Ziffern 1-19 dargestellten PFAS.

⁶⁶ TOP: Total Oxidizable Precursor / Gesamtheit der oxidierbaren Vorläufersubstanzen

Tabelle 2.4.1-1: Analyierte PFAS-Einzelsubstanzen

Nr.	Stoffname	Kurzbezeichnung	Kettenlänge	CAS-Nr.
1	Perfluorbutansäure	PFBA	3*	375-22-4
2	Perfluorpentansäure	PFPeA	4*	2706-90-3
3	Perfluorhexansäure	PFHxA	5*	307-24-4
4	Perfluorheptansäure	PFHpA	6*	375-85-9
5	Perfluoroktansäure	PFOA	7*	335-67-1
6	Perfluorononansäure	PFNA	8*	375-95-1
7	Perfluordekansäure	PFDA	9*	335-76-2
8	Perfluorundekansäure	PFUnA	10*	2058-94-8
9	Perfluordodekansäure	PFDoA	11*	307-55-1
10	Perfluorbutansulfonsäure	PFBS	4*	29420-49-3
11	Perfluorpentansulfonsäure	PFPeS	5*	2706-91-4
12	Perfluorhexansulfonsäure	PFHxS	6*	355-46-4
13	Perfluorheptansulfonsäure	PFHpS	7*	357-92-8
14	Perfluoroktansulfonsäure	PFOS	8*	56773-42-3
15	Perfluordekansulfonsäure	PFDS	10*	335-77-3
16	Fluorotelomersulfonat 4:2	4:2 FTS / H4PFHxS	4**	757124-72-4
17	Fluortelomersulfonat 6:2	6:2 FTS / H4PFOS	6**	27619-97-2
18	Fluorotelomersulfonat 8:2	8:2 FTS / H4PFDS	8**	39108-34-4
19	Perfluoroktansulfonamid	PFOSA	8*	754-91-6
20	DPOSA	Capstone A ⁶⁷	6**	80475-32-7
21	CDPOS	Capstone B	6**	34455-29-3

* angegeben ist die Anzahl der vollständig fluorierten Kohlenstoff-Atome

** angegeben ist die Anzahl der vollständig fluorierten Kohlenstoff-Atome nach erfolgter Transformation der polyfluorierten zur perfluorierten Verbindung

⁶⁷ Capstone A: Polyfluoriertes Tensid, welches häufig AFFF-Schaummitteln eingesetzt wird und welches eine Aminoxidgruppe enthält. Capstone A ist ein Derivat der 6:2 Fluortelomersulfonsäure. Als N-(Oxido)-N,N-dimethyl-3-[(3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-tridecafluorooctyl)sulfonyl]amino}-1-propanamin oder in der Kurzform mit DPOSA bezeichnet.

Die in Tabelle 2.4.1-1 enthaltenen 21 Substanzen unterteilen sich in neun PFCA, sechs PFSA, drei (polyfluorierte) Fluortelomeralkohole, ein Sulfonsäureamid sowie zwei weitere Precursor-Substanzen (Capstone-Produkte), die insbesondere im Bereich der Löschsäume zu finden sind.

Da sich Capstone-Produkte in neueren Löschmitteln zum Teil in hohen Konzentrationen finden (vgl. Tab. 4.1.4-1), werden diese Substanzen mittlerweile in den Standarduntersuchungsumfang für Löschmittel und daraus entstehende Umweltschäden ausgenommen.

2.4.2 SUMMENPARAMETER - HYPOTHETISCHE PFAS-GESAMTKONZENTRATION

Wie in Abbildung 2.4-1 simplifiziert dargestellt ist, kann mittels PFAS-Einzelstoffanalytik nach DIN nur ein geringer Anteil der theoretisch möglichen fluororganischen Belastung des Wassers erfasst werden. Für Wasser mit einer undefinierten PFAS-Zusammensetzung, wie diese insbesondere bei Anwendung aktueller AFFF-Schaummitteln anzunehmen ist, wäre bei einer ausschließlichen Berücksichtigung der quantifizierbaren PFAS-Einzelsubstanzen eine nur unzureichende Bewertung der Wasserbelastung sowie der erzielbaren Reinigungsergebnisse möglich. Held & Reinhard gehen davon aus, dass in AFFF-Schaummitteln hunderte Precursor-Substanzen enthalten sind, die nicht mit den klassischen Analysemethoden bestimmbar sind (Held & Reinhard, 2016).

Abbildung 2.4.2-1 zeigt an dem Beispiel eines AFFF-Löschmittels aus dem Jahr 2019 die Zusammensetzung fluororganischer Inhaltsstoffe in einem mit 1% des Löschmittels belasteten Wasser (sog. 1% AFFF-Premix). In der Praxis werden sogar Verdünnungen zwischen 1 bis 6% genutzt, d.h. der Gehalt an PFAS ist bei höheren AFFF-Schaummittelzugaben entsprechend höher als in diesem Beispiel.

PFAS-Einzelsubstanzen, wie diese anhand der in Tabelle 2.4.1-1 unter den Nrn. 1 - 19 aufgeführt sind, machen in der Summe lediglich einen Gehalt von 1,7 mg/l aus. Die derzeit von kommerziellen Laboren noch nicht durchgängig als Standardparameter analysierten Substanzen Capstone A und Capstone B haben in dem dargestellten Beispiel allein bereits eine Konzentration von 59 mg/l, d.h. diese Stoffe sind um annähernd 35fach höher konzentriert als die standardmäßig von Laboren quantifizierbaren PFAS-Einzelverbindungen.

Um den Gesamtgehalt an fluororganischer Substanz in komplex verunreinigten Wässern zu adressieren, kann für PFAS-belastete Wässer, die aufgrund einer Einwirkung durch AFFF-Säume verunreinigt wurden, das organisch gebundene Fluor als zusätzlicher Parameter herangezogen werden.

In dem Beispiel aus Abbildung 2.4.2-1 beträgt die Konzentration an organisch gebundenem Fluor 100 mg/l. Aufgrund der Tatsache, dass sich in neueren Löschmitteln hohe Konzentrationen der

Substanz 6:2 FTS (H4PFOS) finden (vgl. Tab. 4.1.4-1 u. 4.3.2.1-1), wurde deren Molekülstruktur zugrunde gelegt, um damit, sowie auf der Basis des ermittelten Gehaltes an organisch gebundenem Fluor, eine hypothetische PFAS-Gesamtkonzentration von 173 mg/l zu errechnen.

Die hypothetische Gesamtkonzentration von PFAS führt anhand des gezeigten Beispiels zu der Erkenntnis, dass die nicht als PFAS-Einzelsubstanzen analysierbaren fluororganischen Wasserinhaltsstoffe um den Faktor 100 höher (oder mehr) konzentriert sein können als durch die aktuell verfügbaren Daten aus der PFAS-Einzelsubstanzanalytik erkennbar wird.

Weiterhin wird in Abbildung 2.4.2-1 die Konzentration anionischer Tenside aufgetragen, die mittels der MBAS-Methode⁶⁸ bestimmt wurden.

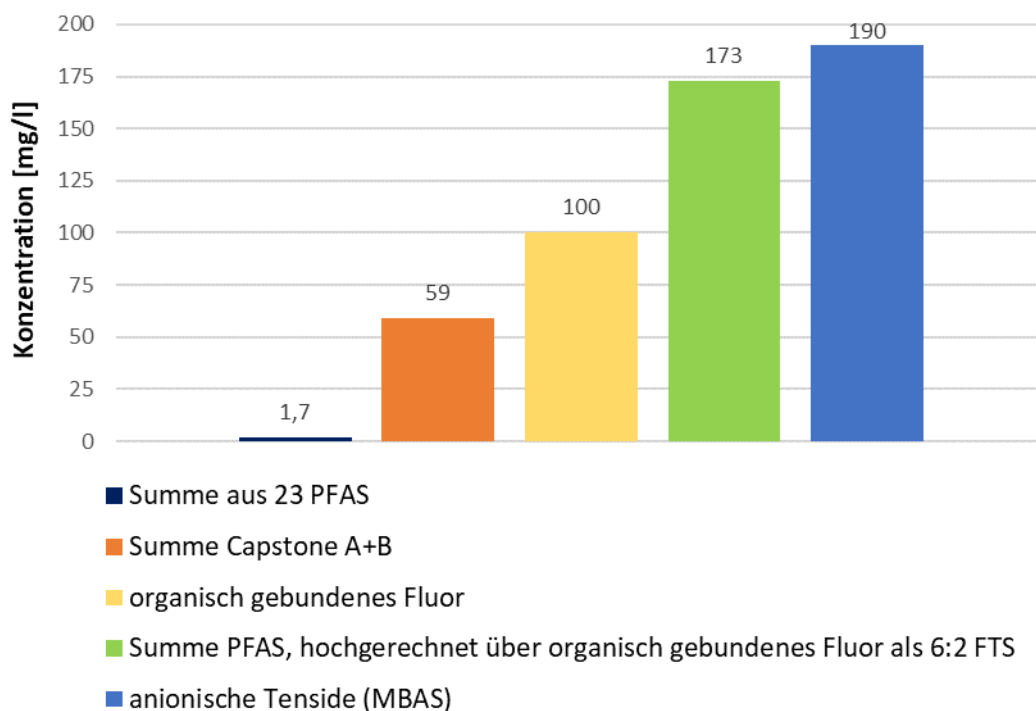


Abbildung 2.4.2-1: Beispielhafte Zusammensetzung eines Feuerlöschwassers (1% AFFF-Löschmittelkonzentrat in Wasser, ohne Brandnebenprodukte) aus dem Jahr 2019

⁶⁸ MBAS-Methode: Analytische Methode zur Bestimmung des Gehaltes von oberflächenaktiven Substanzen in Flüssigkeiten durch Einsatz von Methyleneblau

2.4.2.1 ADSORBIERBARES ORGANISCH GEBUNDENES FLOUR

Bei der AOF⁶⁹-Analytik werden organische Fluorverbindungen aus wässrigen Proben an zumeist synthetischen Adsorbentien gebunden, um nach dem Adsorptionsvorgang das Sorbens⁷⁰ gemeinsam mit den Fluorverbindungen zu verbrennen. Das Prinzip der AOF⁷¹-Bestimmung ist daher dem bereits etablierten AOX-Messverfahren ähnlich. Das während des Verbrennungsprozesses bei der AOF-Analytik entstehende HF wird mittels Ionenchromatographie quantifiziert und als Fluor ausgewiesen (Wagner, Raue, et al., 2013) (Lange, Willach & Brauch, 2014).

Bei diesem Verfahren werden nicht oder schwer adsorbierbare Substanzen ggf. nicht oder nur unvollständig erfasst. Die Anwendung einer Analysemethode, die auf adsorbierbare Wasserinhaltsstoffe ausgerichtet ist, kann daher nur Beiträge leisten, um Informationen über das Vorhandensein fluororganischer Wasserinhaltsstoffe in Umweltkompartimenten⁷² zu gewinnen (Willach, Brauch, Lange, 2016). Die Eignung dieser Methode und die daraus gewonnenen Daten sollten für die jeweilige Matrix hinterfragt und validiert werden.

Die Nachweisgrenze beim AOF liegt bei 1 µg F/l oder 1,3 µg/l PFOA-Äquivalent (Telgheder, 2019). Die erreichbaren Bestimmungsgrenzen sind deutlich höher als bei einer HPLC-MS-Analytik und bewegen sich häufig im Bereich um 3 µg/l.

2.4.2.2 TOTAL OXIDIZABLE PRECURSOR - ASSAY

Bei dem TOP-Assay - oder auch TOP-Verfahren genannt - wird ein Vergleich der Gehalte an persistenten perfluorierten Sulfon- und Carbonsäuren vor einer Oxidation mit den Gehalten nach erfolgter Oxidation der Wasserprobe vorgenommen. Das bedeutet, dass es sich nicht um einen einzelnen konkreten Messwert handelt, sondern um eine vergleichende Betrachtung der unter normalen Umweltbedingungen persistenten fluororganischen Verbindungen vor und nach einem im Labor durchgeführten Oxidationsvorgang. Die Ergebnisse der TOP-Untersuchung werden häufig als Indiz für den Gesamtgehalt an PFAS in einer Probe verwendet, insbesondere um in Grund- und Abwässern sowie in Feststoffen einen orientierenden Wert über den eventuell vorhandenen Gehalt an Precursor-Substanzen zu erhalten (Hutchinson, Rieck & Wu, 2020). Der Grad der Erhöhung der Konzentrationen der perfluorierten Verbindungen stellt das Maß für den Gehalt an Precursor-Substanzen in der Originalprobe dar (Abbildung 2.4.2.2-1) (Houtz & Sedlak, 2012). Zur Oxidation der

⁶⁹ AOF: Adsorbierbares organisch gebundenes Fluor

⁷⁰ Sorbens: sorbierender Stoff oder auch Sorptionsmittel (z.B. Aktivkohle)

⁷¹ AOX: Adsorbierbare organisch gebundene Halogene

⁷² Umweltkompartiment: Homogene Bereiche der Umwelt, wie Wasser, Boden, Luft, zur Beschreibung der Verteilung/Konzentration von Stoffen

Precursor-Substanzen werden Hydroxylradikale durch Thermolyse von Persulfat in einem basischen Milieu verwendet (Held & Reinhard, 2016). Da in dem Prozess nicht ausschließlich polyfluorierte PFAS oxidiert, sondern z.B. auch die CF₂-Ketten perfluorierter Verbindungen verkürzt werden können, ist anhand der Ergebnisse des TOP-Verfahrens ein ausschließlicher Rückschluss auf Precursor-Substanzen nicht möglich. Zudem können Matrixeffekte die Umsetzung der polyfluorierten Precursor beeinflussen und die erzielbaren Ergebnisse verfälschen (Telgheder, 2019).

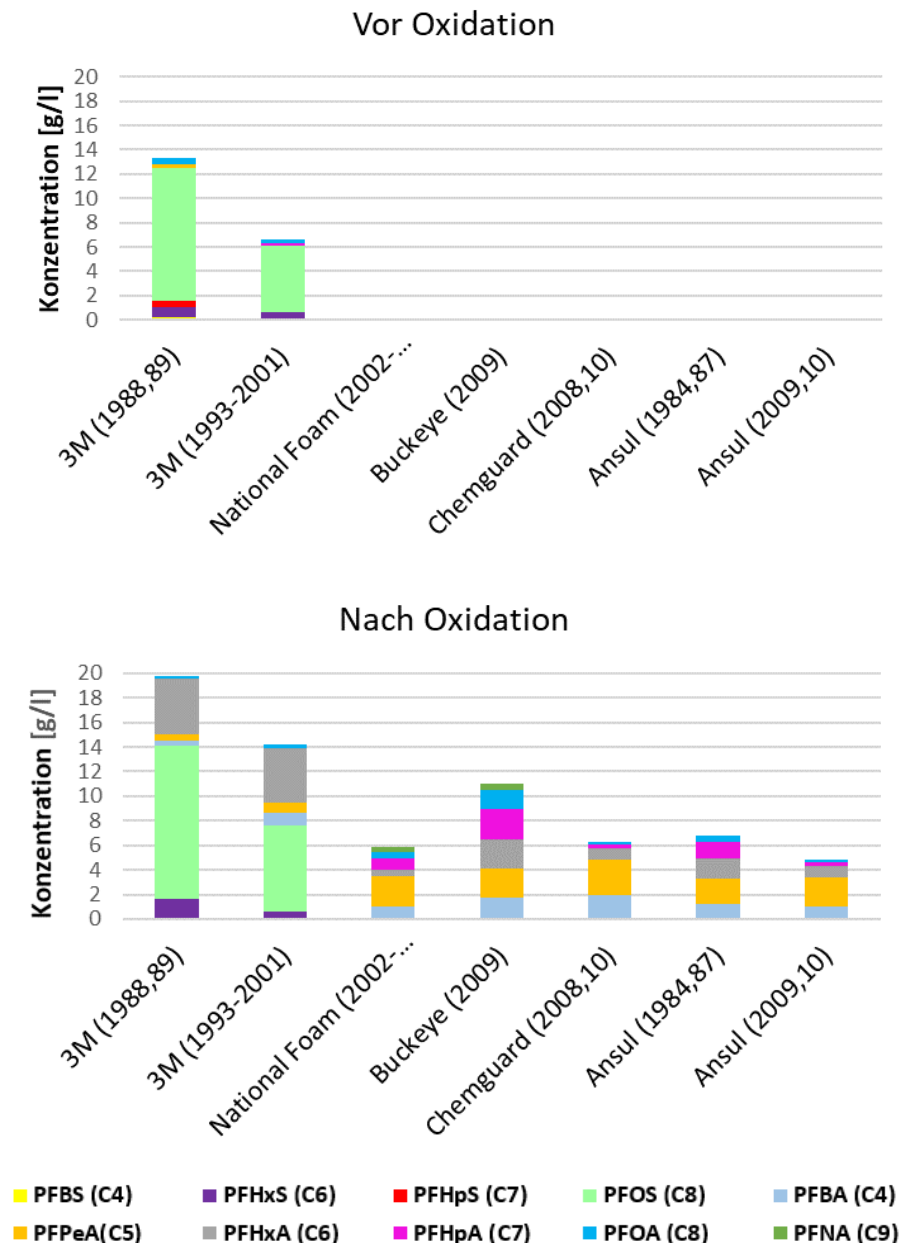


Abbildung 2.4.2.2-1: Durchschnittliche Konzentrationen von perfluorierten Sulfonaten und Carboxylaten in AFFF-Formulierungen, die vor und nach Oxidation mit dem TOP-Verfahren analysiert wurden.

Die Jahreszahlen geben die Herstellungsjahre der AFFF-Löschschäume an.

(nach Houtz, Higgins, Field & Sedlak, 2013)

Neue Studien, die eine Überprüfung dieses Parameters an Biofeststoffproben darstellen, lassen zudem vermuten, dass der PFAS-Gehalt signifikant höher sein kann als in der Vergangenheit anhand von TOP-Untersuchungen angenommen wurde. Hutchinson, Rieck & Wu haben dazu TOP-Untersuchungen durchgeführt und die Originalproben zuvor auf unterschiedliche Art - zum Teil unter Anwendung von H₂O₂ - aufgeschlossen (Abb. 2.4.2.2.-2). Die häufig angewendete Methode der TOP-Untersuchung wird in der Abbildung 2.4.2.2-2 als Methode nach Houtz et al. bezeichnet und Methoden mit alternativen Aufschlussverfahren vergleichend gegenübergestellt. Die im Anschluss an die verschiedenen Aufschlussverfahren gewonnenen Ergebnisse der TOP-Untersuchung zeigten Abweichungen von annähernd Faktor 10 (Hutchinson, Rieck & Wu, 2020).

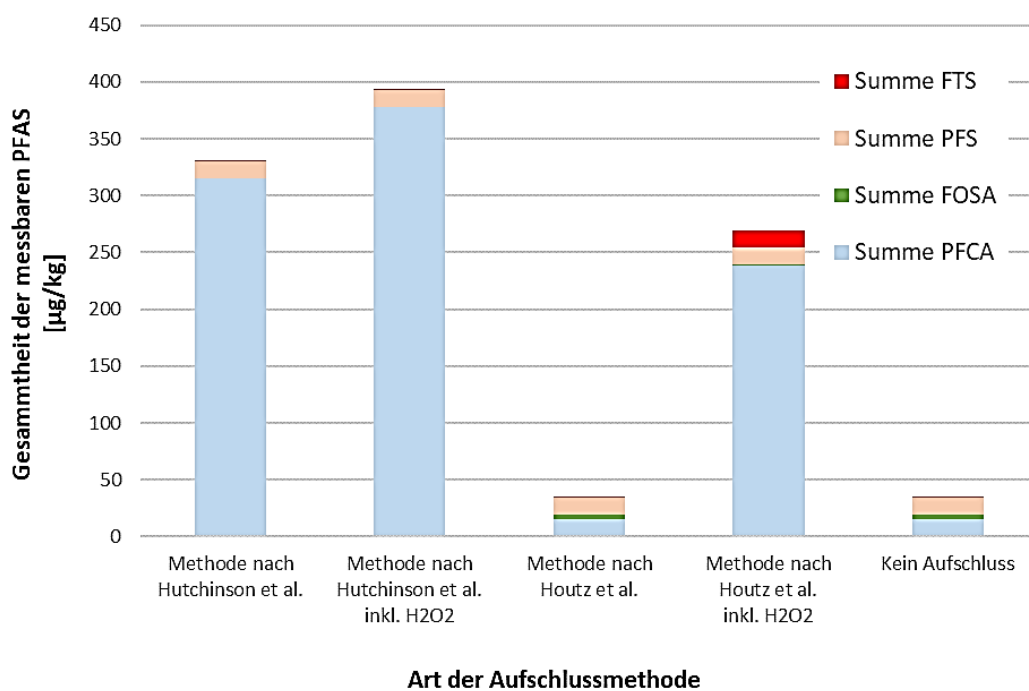


Abbildung 2.4.2.2-2: Durchschnittliche Rückgewinnung von PFAS bei der TOP-Untersuchung von Bio-Feststoffen bei Anwendung unterschiedlichen Arten von Probenaufschlüssen (nach Hutchinson, Rieck & Wu, 2020)

Das TOP-Verfahren ist eine aufwendige und auch teure Analysemethode, liefert aber keinen konkreten Messwert, sondern basiert auf einer vergleichenden Beurteilung von Messwerten. Für die Beurteilung von Aufbereitungsprozessen empfiehlt sich diese Analysemethode daher nicht. Vielmehr wird die Methode im Bereich der Erkundung von Altstandorten verwendet, um eine erste Einschätzung über das Vorhandensein von Precursor-Substanzen vorzunehmen.

Da die Bestimmung der PFAS-Einzelsubstanzen bei dem TOP-Assay auf der Basis der zuvor genannten DIN-Methode beruht, sind mit dem TOP-Verfahren niedrige Bestimmungsgrenzen erreichbar, die - in Abhängigkeit von der jeweiligen PFAS-Konzentration und eventuellen Matrixeffekten - je Kongener häufig im Bereich von 10 ng/l liegen.

2.4.2.3 ORGANISCH GEBUNDENES FLUOR

Für die Bestimmung des organisch gebundenen Fluors wird die Wasserprobe ohne Vorbereitung oder Anreicherung direkt verbrannt. Eine vorhergehende Adsorption oder Elution der Wasserinhaltsstoffe erfolgt bei der gewählten Methode ausdrücklich nicht. Die entstehenden Gase werden in einer Absorptionslösung aufgefangen und die entstehende Lösung mittels Ionenchromatographie (IC) analysiert. Der organische Fluor-Gehalt wird aus der gemessenen Konzentration an Gesamtfluor abzüglich des anorganischen Fluorids ermittelt.

Aufgrund der Verbrennung der Wasserprobe ohne vorhergehende Anreicherung sind die mit dieser Methode erreichbaren Bestimmungsgrenzen von 0,0004% (4,0 mg/l) relativ hoch, so dass diese Analysemethode bislang nur für höher belastete Medien, wie Feuerlöschwässer, zielführend angewendet werden kann.

2.5 GESETZLICHE UND BEHÖRDLICHE REGELUNGEN UND EMPFEHLUNGEN

Sowohl in Deutschland als auch in Europa, USA, Australien und weiteren Ländern der westlichen Welt mit industrieller Prägung wird aktuell an Regelungen und Empfehlungen zum Umgang, ggf. zum Verbot bzw. Einschränkung von PFAS und an diesbezüglichen Leit- und Grenzwerten für die Medien Wasser und Boden gearbeitet ([Dohmann, 2018](#)).

Die aktuell laufende Diskussion wird differenziert nach Trinkwasser, Grundwasser, Oberflächengewässer und Abwasser sowie ferner nach Boden, Düngemittel und PFAS-haltigen Gemischen (wie z.B. Abfall, Reststoffen, Klärschlamm, etc.) geführt. Im Rahmen der nachfolgenden Zusammenstellung wichtiger Regelungen wird beispielhaft auf einige derzeit bereits existierende Vorgaben bzw. Wertableitungen eingegangen.

2.5.1 EUROPÄISCHE REGELUNGEN

Die Inhalte der bestehenden POP-Verordnungen wurden auf europäischer Ebene in der EU-Wasserrahmenrichtlinie (EU-WRRL) und deren Tochtrichtlinie, der sog. Umweltqualitätsnorm-

Richtlinie 2008/105/EG⁷³ umgesetzt. In der aktuellen Neuauflage - der Richtlinie 2013/39/EU⁷⁴ - wurden nun PFOS und deren Derivate aufgenommen. Die Richtlinie gibt vor, dass bis zum 22.12.2021 von allen Mitgliedstaaten Maßnahmen zur Realisierung der Grenzwerte ergriffen werden sollen.

Mit EU-Verordnung 2019/1021⁷⁵ wurde eine Neuregelung für PFOS-haltige Produkte und insbesondere für Löschmittel erlassen. In der EU-Verordnung 2020/84⁷⁶ wurde eine Änderung des Anhangs I der Verordnung 2019/1021 vollzogen und PFOA und deren Salze in Löschmitteln limitiert sowie die Anwendung von PFOA-haltigen Löschmittel reglementiert. Es besteht nun eine Beschränkung für PFOA und dessen Salze von 0,025 mg/kg sowie für jede einzelne PFOA-Vorläuferverbindung bzw. Kombinationen von Vorläuferverbindungen von 1 mg/kg. Diese Verordnung zielt insbesondere durch die Limitierung von PFOA in Feuerlöschmitteln auf eine weitere Vermeidung eines Eintrags von PFOA in die Umwelt ab.

Nach einem seit 12/2015 laufenden Prozess wurde durch das Europäische Parlament und den Rat am 16.12.2020 eine neue EU-Trinkwasserrichtlinie erlassen und darin auch erstmalig Qualitätsstandards für PFAS festgelegt (Richtlinie EU 2020/2184⁷⁷). Diese EU-Richtlinie ist am 12.01.2021 in Kraft getreten und muss bis zum 12.01.2023 in nationales Recht - z.B. in einer neuen Trinkwasserverordnung - umgesetzt werden. Die EU-Trinkwasserrichtlinie gibt zwei Parameterwerte vor. Bei beiden Werten handelt es sich um Summenwerte. Einerseits für die Gesamtheit sämtlicher per- und polyfluoralkylhaltigen Substanzen PFAS_{gesamt} i.H.v. 0,5 µg/l, wobei noch nicht definiert ist, was unter der „Gesamtheit von PFAS“ zu verstehen ist. Ferner wird es einen PFAS-Summenwert für das Trinkwasser von 0,10 µg/L für die Summe aus 20 PFAA-Einzelsubstanzen (PFAS_{Σ20}) geben (DVGW, 2020). Laut Borchers & Wiegand besteht keine Perspektive, dass für den Parameter PFAS_{gesamt} eine ausreichend empfindliche analytische Methode entwickelt werden kann, so dass aktuell davon ausgegangen wird, dass der analytisch und auch toxikologisch sinnvollere Parameter PFAS_{Σ20} in das nationale Recht übernommen wird (Borchers & Wiegand, 2021).

⁷³ Richtlinie 2008/105/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 16.12.2008 über Umweltqualitätsnormen im Bereich der Wasserpolitik

⁷⁴ Richtlinie 2013/38/EU des Europäischen Parlaments und des Rates vom 12.08.2013 zur Änderung der Richtlinien 2000/60/EG und 2008/105/EG in Bezug auf prioritäre Stoffe im Bereich der Wasserpolitik

⁷⁵ Verordnung (EU) 2019/1021 des Europäischen Parlaments und des Rates vom 20.06.2019 über persistente organische Schadstoffe (sog. POP-Verordnung)

⁷⁶ Verordnung (EU) 2020/784 des Europäischen Parlaments und des Rates vom 08.04.2020 für PFOA, deren Salze und PFOA-Vorläuferverbindungen (sog. PFOA-Verordnung)

⁷⁷ Richtlinie (EU) 2020/2184 des Europäischen Parlaments und des Rates vom 16.12.2020 über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch (auch als Europäische Trinkwasser-Richtlinie bezeichnet)

Eine Übersicht auf europäischer Ebene über die bodenschutzrechtlichen Verantwortlichkeiten einschließlich der PFOS- und PFOA-Verbote beim Einsatz von Feuerlöschmittel-Einsätzen ist bei Franßen zu finden (Franßen, 2021).

2.5.2 NATIONALE REGELUNGEN IN DEUTSCHLAND

Die zuvor genannte Richtlinie 2013/39/EU wurde am 20.06.2016 durch die Oberflächengewässerverordnung⁷⁸ in nationales deutsches Recht umgesetzt. Dieses Gesetz sieht die Einstufung / Kontrolle der Gewässer durch die Behörden unter Einbeziehung von PFOS ab dem 22.12.2018 vor. Der gute chemische Zustand der Gewässer - auch in Hinblick auf die Einhaltung der Umweltqualitätsnormen⁷⁹ für PFOS - soll bis zum 22.12.2027 erreicht werden. Die Abbildung 2.5.2-1 stellt die in der Oberflächengewässerverordnung für Deutschland gesetzlich festgesetzten Vorgaben für Biota (Fische) und Wasser dar. Die Regelungen zielen auf den Schutz des Menschen beim Fischverzehr ab (LfU, 2020). Abgeleitet wurden die Werte auf den von der EFSA erhobenen Grundlagen für die für PFOS und PFOA wöchentlich tolerierbaren Aufnahmemengen (TWI) (EFSA, 2018). Die im Jahr 2019 von der EFSA vorgenommene Neubewertung - d.h. Senkung - der TWI-Werte für PFOS und PFOA (vgl. Kap. 2.3.2) wird somit Einfluss auf die Diskussion und Festsetzung zukünftiger Zielwerte ausüben.

Stoff	JD-UQN (*) [ng/L]		ZHK-UQN (**) [µg/L]		UQN Biota [µg/L]
	Binnen- oberflächen- gewässer	Sonstige Oberflächen- gewässer	Binnen- Oberflächen- gewässer	Sonstige Oberflächen- gewässer	
<u>Perfluoroktansulfonsäure</u> und ihre Derivate (PFOS)	0,65	0,13	36	7,2	9,1

*) JD-UQN: Jahresdurchschnitt - Umweltqualitätsnorm

**) ZHK-UQN: zulässige Höchstkonzentration - Umweltqualitätsnorm

Abbildung 2.5.2-1: Umweltqualitätsnormen für PFOS und ihre Derivate gemäß Oberflächengewässerverordnung (Oberflächengewässerverordnung, 2016)

Neben den erwähnten Regelungen, die auf ein Verbot von PFAS bzw. einzelner Substanzen aus dieser Stoffgruppen abzielen, sowie den Regelungen zum Schutz der Oberflächengewässer, gibt es weitere Regelungen auf europäischer und nationaler Ebene sowie auf der Ebene der Bundesländer, die auf die

⁷⁸ Verordnung zum Schutz der Oberflächengewässer (Oberflächengewässerverordnung - OGewV)

⁷⁹ Umweltqualitätsnorm (UQN): Gemäß Oberflächengewässerverordnung die Konzentration eines bestimmten Schadstoffs oder einer bestimmten Schadstoffgruppe, die in Wasser, Schwebstoffen, Sedimenten oder Biota aus Gründen des Gesundheits- und Umweltschutzes nicht überschritten werden darf.

Bereiche Trinkwasser, Abwasser, Grundwasser, etc. ausgerichtet sind. Beispielhaft werden nachfolgend einige wesentliche Regelungen genannt, von denen jedoch keine einzige den Stand eines Gesetzes oder einer untergesetzlichen Rechtsnorm hat, sondern ausschließlich auf Empfehlungen, Erlassen, technischen Richtlinien o.ä. beruhen.

So gibt es in Deutschland noch keine gesetzlich verbindliche Regelung für das Trinkwasser, welche einzelne PFAS-Substanzen mit konkreten Einzelwerten limitieren würde. Der derzeit für das Trinkwasser vorliegende Stand basiert auf einer Empfehlung des Umweltbundesamtes nach Anhörung der Trinkwasserkommission. Die Trinkwasserkommission des Bundesministeriums für Gesundheit empfiehlt eine Einstufung von insgesamt 13 PFAS-Kongeneren in TW-Leit- bzw. GOW-Werte (vgl. Tab. 1.1-1) und verweist dabei auf Studien zum Human-Biomonitoring für die Einzelsubstanzen PFOS und PFOA sowie auf humantoxikologische Bewertungen der LAWA⁸⁰-LABO⁸¹-Kleingruppe „Ableitung von Geringfügigkeitsschwellenwerten für PFC“ ([Bundesgesundheitsblatt, 2017](#)).

Für die Bereiche Grundwasser und Boden existieren ebenfalls noch keine bundeseinheitlich verbindlichen Regelungen. Aufgrund fehlender gesetzlicher Regelungen des Bundes haben einzelne Bundesländer länderspezifische Vorgaben erstellt. So hat u.a. Bayern über das Bayerische Landesamt für Umwelt Leitlinien zur vorläufigen Bewertung von PFAS-Verunreinigungen in Wasser und Boden herausgegeben ([LfU, 2017](#)). Das Land Baden-Württemberg hat in zwei Erlassen vorläufige GFS-Werte für PFAS für Grundwasser und Sickerwasser aus schädlichen Bodenverunreinigungen und Altlasten definiert ([Ministerium für Umwelt, Klima und Energiewirtschaft Baden-Württemberg, 2015](#)) sowie die Anwendung der GFS-Werte erläutert ([Ministerium für Umwelt, Klima und Energiewirtschaft Baden-Württemberg, 2018](#)). Das Land Nordrhein-Westfalen hat ebenfalls für verschiedene Medien, wie Grundwasser, Abwasser, Boden, PFAS-belasteter Aushub etc., vorläufige Bewertungsmaßstäbe herausgegeben ([Landeshauptstadt Düsseldorf, 2017](#)).

Eine Zusammenstellung der derzeit auf Bundes- und Länderebene existierenden unverbindlichen Werte für PFAS hat Dohmann in ihrer Arbeit zusammengetragen ([Dohmann, 2018](#)).

Die gegenwärtige Situation, die insbesondere bei der Behandlung von PFAS-verunreinigten Grundwässern sowie Wässern aus gewerblichen und industriellen Anwendungen keine rechtsverbindlichen und durchgängig anzuwendenden Vorgaben erkennen lässt, mündet in der

⁸⁰ LAWA: Die Bund/Länder-Arbeitsgemeinschaft Wasser ist ein Arbeitsgremium der Umweltministerkonferenz und erörtert länderübergreifend wasserwirtschaftliche und wasserrechtliche Fragestellungen und erarbeitet Empfehlungen für deren Umsetzung.

⁸¹ LABO: Die Bund/Länder-Arbeitsgemeinschaft Boden ist ein Arbeitsgremium der Umweltministerkonferenz und unterstützt den Erfahrungsaustausch zwischen Bund und Ländern zu Fragestellungen des Bodenschutzes und des Bodenschutzrechtes und unterbreitet Vorschläge für eine einheitliche Weiterentwicklung.

Tatsache, dass die Länder bzw. die zuständigen Behörden sowohl die Relevanz der PFAS-Einzelsubstanzen als auch deren Zielwerte zum Teil unterschiedlich einstufen. So ist u.a. zu beobachten, dass vielfach die nach derzeitigem Stand des Wissens als weniger öko- und humantoxikologisch relevant einzuordnenden kurzkettigen PFCA und PFSA dennoch in PFAS-Summenwerte einbezogen werden. Da insbesondere die kurzkettigen PFAS bei Wasserbehandlungsprozessen, die auf den Prinzipien der Adsorption, dem Ionenaustausch und/oder der Fällung beruhen als nur geringfügig entfernbare Substanzen zu bezeichnen sind, kommt der Auswahl des für den jeweiligen Anwendungsfall geeigneten Wasserbehandlungsprozesses hinsichtlich der Zielwerterreichung eine besondere Bedeutung zu.

Das zukünftige Ziel wird es daher sein, eine Verbesserung der nationalen Datenlage zu PFAS zu erhalten sowie bundeseinheitliche Regelungen hinsichtlich Prüf-, Grenz- und Zielwerte zu erarbeiten. Die 88. UMK⁸² hat daher in 2017 Bund und Länder aufgefordert, Vorgaben für die Bewertung und Sanierung von Boden- und Gewässerverunreinigungen durch PFAS sowie für die Entsorgung PFAS-haltiger Materialien zu erarbeiten als auch einen Leitfaden zu erstellen, der die bislang noch nicht bundesweit einheitlich verfügbaren Werte enthält. Bislang liegen noch keine öffentlich zugänglichen Ergebnisse zu diesem Leitfaden vor.

2.5.3 INTERNATIONALE REGELUNGEN (AUSWAHL)

Im internationalen Raum ist ebenso wie in den deutschen Bundesländern hinsichtlich der Vorgaben für PFAS in Wässern noch kein einheitliches Bild erkennbar. Einzelne Bundesstaaten der USA haben Regelungen erlassen, die - vergleichbar mit dem Stand in Deutschland - noch keine gesetzliche Wirkung haben, die jedoch vielfach einzelne PFAS-Kongenere auf demselben Niveau einstufen ([USEPA, 2019](#)). Australien, Schweden, Dänemark und Norwegen sind neben den USA und Deutschland weitere Länder, die sich bereits einer Limitierung der PFAS-Belastung in Wässern gewidmet und erste Regelungen erlassen haben.

In der Tabelle 2.5.3-1 sind Spannen der Einstufungen für Grundwasser, wie diese von deutschen und US-amerikanischen Bundesländern/Bundesstaaten im Jahr 2019 angewendet wurden, für einzelne PFAS-Kongenere zusammengestellt.

Wie bereits in der in Abbildung 1.2-1 von Klein und Holmes entwickelten simplifizierten Darstellung gezeigt, steigt nach derzeitigem Erkenntnisstand die Toxizität der PFAS-Moleküle mit zunehmender Kettenlänge ([Klein & Holmes, 2019](#)). Dieses spiegelt sich in der bisherigen Einstufung der PFAS-

⁸² UMK: Die Umweltministerkonferenz ist die Fachkonferenz für Umweltpolitik, in der die MinisterInnen des Bundes und der Länder vertreten sind. Die Konferenz dient der Koordination der Bundesländer und damit der Herstellung einer Position gegenüber dem Bund.

Einzelsubstanzen im nationalen und internationalen Regelungsverhalten wider. Da lediglich für PFOS und PFOA hinreichend Daten aus Human-Biomonitoring-Studien zur Verfügung stehen, um darauf eine toxikologisch basierte Ableitung durchführen zu können, und da lediglich für einige der perfluorierten Substanzen wissenschaftlich abgesicherte Einschätzung zur Humantoxikologie vorliegen, werden im internationalen Raum vielfach nur für PFOS und PFOA und in Einzelfällen für einige wenige weitere PFAS Regelungen erlassen (Gorochategui, Lacorte et al., 2016) (Jian, Chen et al., 2018).

Dennoch wird anhand der in Tabelle 2.5.3-1 aufgetragenen Min.-Max.-Werte erkennbar, dass selbst für PFOS und PFOA große Spannen bei den Einstufungen - dort dargestellt für Grundwasser - bestehen.

Kurzkettige Substanzen, wie insbesondere PFBA und PFBS, werden für Grundwasser aktuell noch mit sehr hohen Werten eingestuft (PFBA: 10,0 µg/l; PFBS: 6,0 µg/l), obwohl diese nach Auffassung des Umweltbundesamtes „ebenfalls besonders besorgniserregende Eigenschaften“ wie Langlebigkeit, hohe Mobilität im Boden und Wasser, bioakkumulative Wirkung aufweisen sowie auch toxische Wirkungen vermutet werden (Bundesgesundheitsblatt, 2017 b).

Tabelle 2.5.3-1: Spanne unterschiedlicher Zielvorgaben für PFAS-Einzelsubstanzen in Grundwasser für Bundesländer in Deutschland und den Vereinigten Staaten von Amerika im Jahr 2019

	Konzentration		
	min. [µg/l]	max. [µg/l]	Differenz [µg/l]
PFBA	10,00	10,00	0,00
PFPeA	3,00	3,00	0,00
PFHxA	6,00	6,00	0,00
PFHpA	0,30	0,30	0,00
PFOA	0,07	2,00	1,93
PFNoA	0,01	0,06	0,05
PFDeA	0,10	0,10	0,00
PFBS	6,00	6,00	0,00
PFPeS	1,00	1,00	0,00
PFHxS	0,10	0,10	0,00
PFHpS	0,30	0,30	0,00
PFOS	0,07	0,56	0,49
PFOSA	0,10	0,10	0,00
6:2 FTS (H4PFOS)	0,10	0,10	0,00
GenX	0,14	0,14	0,00
Summe PFOS + PFOA	0,01	0,07	0,06

2.5.3.1 VERSCHÄRFUNGEN FÜR PFAS AUF DER COP 9

Hinsichtlich der Grenzwert-Problematik bei POP-Substanzen - und somit auch von PFAS - kommt der Stockholm Convention⁸³ eine wesentliche Bedeutung zu. Während der 9. Stockholm Convention - Conference of the Parties⁸⁴ (COP9) - die im April-May 2019 in Genf stattfand, wurde von den Mitgliedsstaaten beschlossen, die derzeit hinsichtlich der Produktion und der Anwendung von PFOS noch bestehenden Ausnahmeregelungen erheblich zu verschärfen. Weiterhin haben die Regierungen beschlossen, spezielle Kontrollmechanismen für PFOA-haltige Feuerlöschschäume einzuführen. Ferner wurde in dem Abschlussprotokoll festgehalten, zukünftige Regelungen, die eine Substituierung von perfluorierten Verbindungen betreffen, auf die gesamte Stoffklasse PFAS anzuwenden. Das heißt auch kurzkettige PFAS sollen ausdrücklich nicht als Substitute für längerkettige Verbindungen genutzt werden, da auch kurzkettige PFAS aufgrund ihrer Persistenz und Mobilität negative Auswirkungen auf Umwelt, menschliche Gesundheit und sozioökonomische Aspekte ausüben. Mit dem Protokoll der COP9 ist der Grundstein für eine weitergehende Einschränkung, ggf. mit perspektivischen Verboten, für die Produktion und Anwendung sämtlicher PFAS, d.h. auch von kurzkettigen Substanzen sowie Precursor-Verbindungen, gelegt worden.

In der im Oktober 2019 in Rom stattgefunden POPRC⁸⁵ wurde von dem UN-Expertenkomitee einstimmig beschlossen, eine vollständige globale Eliminierung weiterer toxischer fluorierter "forever chemicals" zu empfehlen, d.h. sowohl PFHxS und 147 verwandte Substanzen als auch sonstige PFAS zu verbieten.

2.6 VERFAHREN DER WASSERBEHANDLUNG

Eine umfassende Zusammenstellung und Bewertung von Verfahren für eine Behandlung PFAS-belasteter Wässer haben Dickenson & Higgins im Jahr 2016 angefertigt (Abb. 2.6-1).

⁸³ Stockholm Convention: Das Stockholmer Übereinkommen - oder auch POP-Konvention - ist eine Initiative der United Nations Environment Programme (UNEP) über POPs (persistente organische Schadstoffe) und legt völkerrechtlich bindende Verbots- und Beschränkungsmaßnahmen für bestimmte langlebige organische Schadstoffe fest.

⁸⁴ COP: Die Conference of the Parties ist das stimmberechtigte Gremium aus Regierungsvertretern der Mitgliedstaaten der Stockholm Convention.

⁸⁵ POPRC: Das Persistent Organic Pollutants Review Committee ist ein Expertenausschuss von Wissenschaftlern, der die Chemikalien überprüft, die zur Aufnahme in das POP-Protokoll vorgeschlagen werden und zugleich Empfehlungen an die Konferenz der Vertragsparteien ausspricht.

		Entfernung < 10%	Entfernung 10%- -90%	Entfernung > 90%					
	(g/mol)	Begasung	Fällung / Druck- entspannungs- flotation	Fällung / Flockung / Sedimentation / Festbett- u. Mikrofiltration	Ionen- austausch	Aktivkohle- filtration	Nanofiltration	Umkehrosiose	MnO ₄ , Ozon, ClO ₂ , Cl ₂ , Chlorung, UV
PFBA	214	vermutet	vermutet						
PFPeA	264								
PFHxA	314								
PFHpA	364								
PFOA	414								
PFNA	464		unbekannt		vermutet	vermutet			
PFDeA	514		unbekannt		vermutet	vermutet			
PFBS	300								
PFHxS	400								
PFOS	500								
PFOSA	499	unbekannt	unbekannt		unbekannt	vermutet	unbekannt	vermutet	unbekannt

Abbildung 2.6-1: Zusammenstellung von Verfahren für die Behandlung PFAS-belasteter Wässer aus dem Jahr 2016 (nach Dickenson & Higgins, 2016)

Membranverfahren (Nanofiltration, Umkehrosiose) wird eine generelle Eliminationsleistung von > 90% attestiert. Der Adsorption (Aktivkohle, Ionentauscher) wird - mit Ausnahme der kurzkettigen PFAS-Substanzen - ebenfalls eine hohe Eliminationsleistung und somit eine gute Eignung zugesprochen. Sämtlichen weiteren von Dickenson & Higgins diskutierten Verfahren, wie auch der Fällung bzw. der Kombination aus Fällung und Flockung, werden lediglich geringe Eliminationsleistungen bescheinigt.

Ulrich et al. haben sowohl Laborversuche als auch Pilotversuche mit unterschiedlichen Methoden der Adsorption, der elektrochemischen Oxidation und der Membranfiltration durchgeführt und kommen zu dem Schluss, dass aus der Anwendung von Aktivkohle zwar niedrige Beladungen und daher hohe Aktivkohleverbräuche resultieren, jedoch gesetzte Aufbereitungszielwerte mit dieser Technologie eingehalten werden können. Die Adsorption stellt nach Auffassung von Ulrich et al. in 2016 die wirtschaftlichste und effizienteste Methode zur Sanierung von PFAS-belasteten Grundwässern dar. Bei Methoden der elektrochemischen Oxidation weisen Ulrich et al. auf die nachgewiesene Bildung von Bromat (BrO₃-), Perchlorat (ClO₄-) und AOX hin und halten bei einem praktischen Einsatz dieser Technologie ergänzende Schritte für die Entfernung dieser Transformationsprodukte für erforderlich (Ulrich et al, 2016).

Untersuchungen von Maimaiti et al. mit Anionenaustauscherharzen zeigen eine Wirksamkeit für die Entfernung von PFAS, weisen jedoch gleichzeitig auf die konkurrierende Sorption zwischen den langkettigen (wie PFOS und PFOA) und den kurzkettigen PFAA (wie PFHxA und PFBA) hin, die zu einem frühzeitigen Durchbruch der Substanzen mit kurzer Alkylkette führt. Ferner beeinflussen organische Anionen die Entfernungseffektivität der PFAS (Maimaiti et al, 2018).

Held stuft im Jahr 2019 in einer für das Umweltbundesamt erhobenen Studie die Verfahren „Sorption an Aktivkohle“ und „Reverse Osmose / Nanofiltration“ für die Behandlung mit PFAS verunreinigter Grundwässer als die Technologien mit der höchsten Marktreife ein. Die Verfahren, denen die beste Machbarkeit attestiert wird, sind die „Sorption an Aktivkohle“ und die „Sorption an Ionentauscher“. Verfahren mit einer geringen Machbarkeit und bislang experimentellen Charakter sind laut Held AOP⁸⁶-Verfahren, Plasma-Technologie, Photolyse, Abbau mit Pilzenzymen etc. ([Umweltbundesamt, 2018](#)).

In Publikationen der ITRC zur Bewertung von Verfahren zur Behandlung von mit PFAS verunreinigten Grundwässern aus dem Jahr 2020 wird der Etablierungsgrad einzelner Methoden anhand einer Bewertungsmatrix in drei Kategorien unterteilt: „field implemented“⁸⁷, „limited application“⁸⁸ sowie „developing technologies“⁸⁹. Die ITRC ordnet lediglich die Sorption an Aktivkohle und Ionentauscherharzen sowie der Umkehrosmose der Kategorie „field implemented“ zu. Die Verwendung von Biochar⁹⁰, Zeolithen oder natürlichen bzw. Oberflächen-modifizierten Materialien zur Sorption wird in die Kategorie „limited application“ eingestuft. Gleiches trifft laut ITRC für Fällungs- und Flockungsverfahren, die Nanofiltration sowie für Ozon-basierte Systeme, aktiviertes Persulfat, elektro- und sono-chemische Verfahren, photochemische Oxidation, elektrochemische und einige weitere oxidativ/reduktiv-wirkende Verfahren zu ([ITRC, 2020](#)).

Als Beispiele für derzeit noch nicht praxisreife Verfahren werden nachfolgend Technologien benannt, von denen bislang - auf Basis der vorliegenden wissenschaftlichen Untersuchungen - eine grundsätzliche Eignung bei der Behandlung von PFAS bereits nachgewiesen werden konnte. Die Effektivität und Effizienz der einzelnen Verfahrensansätze werden nachfolgend nicht eingehend diskutiert.

Diverse AOP-Verfahren werden in einer Abhandlung von Trojanowicz et al. in Bezug auf eine Anwendbarkeit für PFOS und PFOA diskutiert und in Abbildung 2.6-2 zusammenfassend dargestellt ([Trojanowicz et al., 2018](#)). Nach bisherigen Berichten über erste Pilotanwendungen laut ITRC ([ITRC, 2020](#)) ergeben sich Hinweise aus den beiden vorgenannten Literaturquellen, dass Ozon-basierte Verfahren sowie elektro-, sono- und photo-chemischen Verfahren PFAS grundsätzlich eliminieren können.

⁸⁶ AOP: Advanced Oxidation Process

⁸⁷ field implemented: großtechnisch angewendete Technologien

⁸⁸ limited application: Technologien, die noch nicht großtechnisch angewendet werden

⁸⁹ developing technologies: Technologien, die im Labormaßstab getestet wurden, jedoch noch nicht im Feldmaßstab überprüft wurden

⁹⁰ Biochar: Vielfach als Bio-Kohle bezeichnet. Kohlen, die häufig aus Rest- und Abfallstoffen oder aus natürlichen Rohstoffen durch Verkohlungsprozesse hergestellt und von den Anbietern vielfach als „nachhaltige Produkte“ beworben werden.

Kucharzyk et al. berichten ebenfalls über AOP-Verfahren, wie insbesondere über sonochemische Verfahren, die auf der Verwendung eines akustischen Feldes basieren. Schallwellen lassen erzeugte Blasen in einer wässrigen Lösung kollabieren (Kavitation), was zu hohen Dampftemperaturen und folglich zu einer pyrolytischen Zersetzung der PFAS an der Blasen-Wasser-Grenzfläche führt (Kucharzyk et al., 2017).

Niu, Jungfeng, Lin und andere berichten über die Mineralisierung von PFAS durch elektrochemische Prozesse auf der Basis von Bor-dotierten Diamant-Elektroden, makroporösen Titan-Oxid-Keramik-Anoden sowie Titan-Zinn-Oxid-Anoden und attestieren insbesondere für PFOS und PFOA eine Elimination von annähernd 100% (Lin, Niu et al., 2012) (Niu, Lin et al., 2013) (Lin et al., 2015). Schaefer et al. berichten von Transformations- und Defluorinations-Prozessen bei dem Einsatz von elektrochemischen Verfahren und kommen zu dem Schluss, dass nicht nur PFAA, sondern auch eine weite Spanne polyfluorierter Verbindungen mit diesem Verfahrensansatz behandelt werden können (Schaefer et al., 2018). Erste Pilotanwendungen dieser Technologie sollen nach Aussage von Marktteilnehmern (Martus et al., 2020) bald möglich werden. Aufgrund der bei diesen Verfahren erforderlichen langen Reaktionszeiten und zugleich hohen Energieeinsätzen ist aus Sicht des Verfassers der Arbeit allerdings kaum von Praxisanwendungen auszugehen, bei denen größere Wassermengen im kontinuierlichen Durchsatz zu behandeln sind.

Singh et al. berichten über Pilotuntersuchungen bei Anwendung von Plasma-Reaktoren, die mit Hochvoltelektroden betrieben wurden und eine behandelte Wasserschicht von 1,27 cm ermöglichten. Es wurden Eliminationen von 36 - 99% aufgezeigt (Singh et al., 2019).

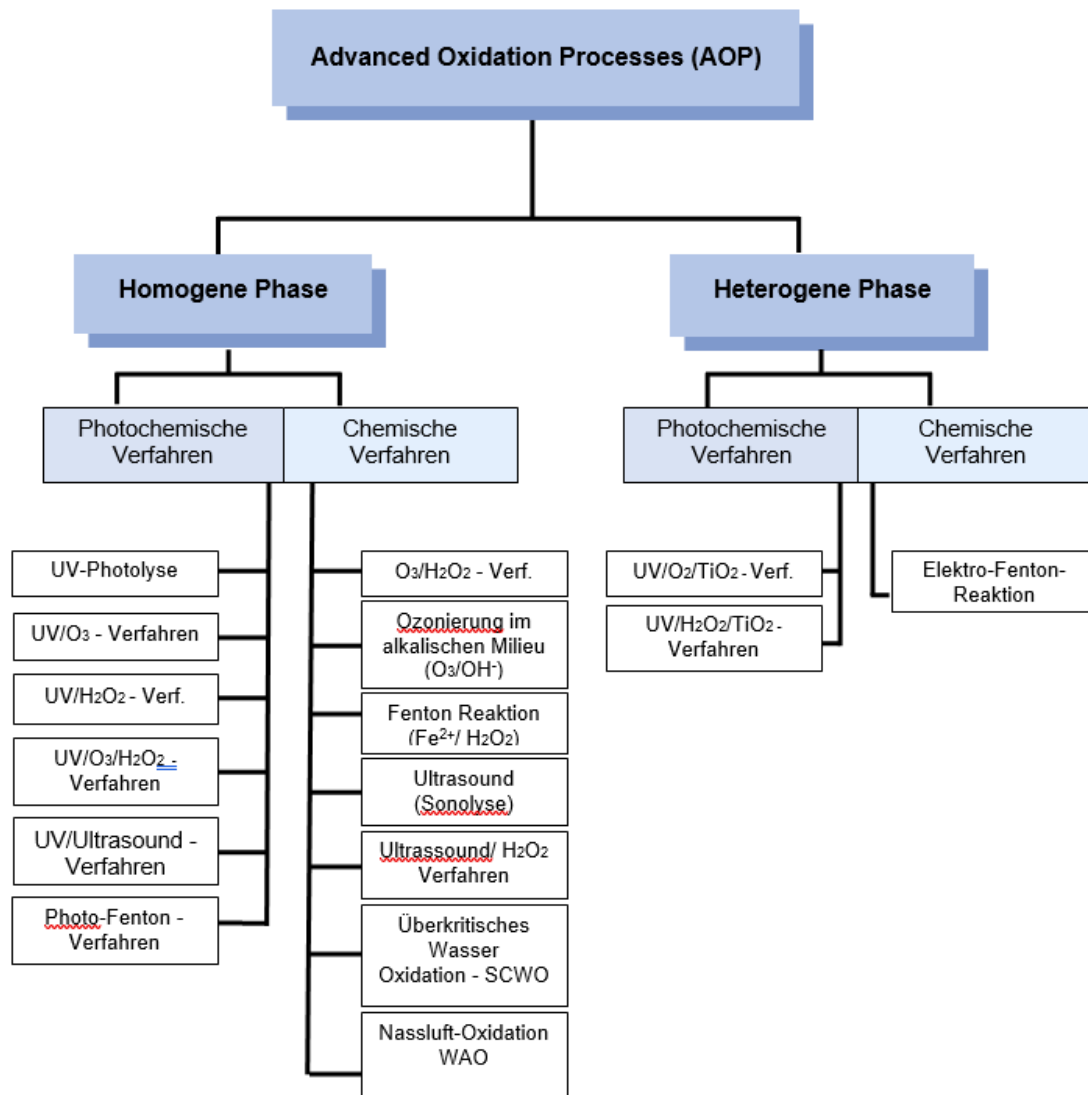


Abbildung 2.6-2: Wichtige Arten von AOP-Verfahren (nach Trojanowicz et al., 2018)

Ross et al. berichten über eine Technologie, die als „Ozofractionation“ bezeichnet wird (Ross et al., 2018). Unter Einsatz von Ozonblasen sollen nicht-fluorierte organische Komponenten oxidiert werden. Die PFAS sollen in den durch die feinperligen Ozonblasen entstehenden Schaum, der sich auf der Oberfläche mehrerer Kolonnen bildet, migrieren und mit dem Schaum aus dem Fluid abgeschöpft werden. Die Entfernung der PFAS beruht somit auf einem physikalischem Trennverfahren. Evtl. Folgewirkungen des eingesetzten Ozons auf ggf. oxidierbare Precursor-Substanzen und weitere Wasserinhaltsstoffe sind nicht bekannt.

Ebenfalls von einer Schaumflotation zur Entfernung von PFAS berichten Lee et al., indem dem Wasser jedoch keine oxidierenden Substanzen, sondern konventionelle Flockungsmittel, wie z.B. Fe (III) oder Al (III)-Salze zugefügt werden. Die Elimination steigt mit abnehmendem pH und erreicht in den Studien von Lee et al. bei pH 2,3 mit >99% ein Maximum für PFOS und PFOA (Lee et al., 2017).

Einen ebenfalls auf einem physikalischen Wirkprinzip beruhenden Ansatz verfolgen Ebersbach et al., indem ein auf der Bildung von Aerosolen basierendes Trennverfahren entwickelt wurde, welches eine vollständige Rückgewinnung der PFAS - ohne eine Entstehung sonstiger Reststoffe - ermöglichen soll (Ebersbach et al., 2016).

Aufgrund der Tatsache, dass die Kohlenstoff-Fluor(C-F) -Bindung die stärkste kovalente Bindung in der organischen Chemie ist, gestaltet sich ein biologischer Abbau von Perfluoralkylchemikalien schwierig. Der Abbau ist in der Regel beschränkt auf Moleküle oder Bereiche von Molekülen, die nicht vollständig fluoriert sind, wie u.a. 6:2 FTS, von denen nach dem biologischen Abbau ein perfluorierter Rest bestehen bleibt. Der bisherige Stand der Forschung ist, dass bei dem Einsatz verschiedener biologischer Methoden kein vollständiger Abbau erzielt werden kann. Zudem ist von langen Inkubationszeiten auszugehen, die eine praktische Anwendung bisher noch nicht möglich machen (Liu & Avendano, 2013) (Huang & Jaffé, 2019).

Neben den zuvor beispielhaft genannten Methoden, die derzeit noch keine Praxistauglichkeit erreicht haben (ITRC, 2020), wird über verschiedene Verfahrenskombinationen berichtet. So werden z.B. Verfahren wie die Elektrochemie oder Plasmaanwendungen zur Nachbehandlung von Konzentraten aus Membrananlagen erprobt (Soriano, Gorri et al., 2017).

Eine ausführlichere Erläuterung der zuvor nur als Stichworte erwähnten Verfahren gibt Dohmann in einer zusammenfassenden Darstellung (Dohmann, 2019).

Diese Arbeit dokumentiert neben Untersuchungen zum Einsatz von Sorbentien insbesondere die Anwendung eines auf die PFAS-Fällung spezialisierten Fällmittels. Wichtige Begriffe, die im

Zusammenhang mit Fällungsprozessen stehen, sind u.a. Fällung⁹¹, Flockung⁹², Mizellen⁹³, kritische Mizellenbildungskonzentration⁹⁴, Solubilisierung⁹⁵ und isotherme Titrationskalometrie⁹⁶.

In dieser Arbeit stellt die Behandlung von mit PFAS verunreinigten Feuerlöschwässern einen der Schwerpunkte dar. Im Folgenden werden daher die am deutschen Markt bislang beobachteten Vorgehensweisen bei der Entsorgung bzw. Behandlung dieser Wässer in Stichpunkten aufgezeigt.

- Sofern keine Auffangräume zur Verfügung stehen und daher das Löschwasser nicht zurückgehalten werden kann, versickert dieses im Untergrund oder gelangt über die Kanalisation in die Kläranlage bzw. direkt in die Oberflächengewässer.

⁹¹ Fällung: Unter Fällung (auch als Präzipitation bezeichnet) wird die Ausscheidung eines im Wasser gelösten Stoffes verstanden. Die Fällung wird vollzogen, indem das Löslichkeitsgleichgewicht der (vormals) gelösten Komponente aufgrund einer Veränderung der Umgebungsbedingung(en) - wie z.B. durch die Zugabe von Fällungsmitteln, einer Änderung der Temperatur oder des Druckes, etc. - überschritten wird und die Komponente als Niederschlag ausfällt (Rosenwinkel et al., 2020).

Ein zugeführtes Fällungsmittel kann bei dem Prozess die zuvor gelöste Komponente in eine schwerlösliche Substanz umwandeln und dabei ein Bestandteil des ausgefallenen Niederschlags werden. Die Menge des ausgefallenen Niederschlags hängt maßgeblich von der Ausgangskonzentration der zuvor gelösten Komponente, von dem Grad der Verschiebung des Löslichkeitsgleichwichts und auch von der Mit-Ausfällung eines ggf. zugeführten Fällungsmittels ab. Der entstehende Niederschlag hat zumeist kolloidale, mikrokristalline oder amorphe Struktur.

⁹² Flockung: Unter Flockung (auch als Koagulation bezeichnet) wird die Vereinigung kleinster ungelöster, auch kolloidaler, Feststoffpartikel verstanden. Die Flockung wird vollzogen, indem elektrische Abstoßungskräfte zwischen Teilchen durch die Zugabe eines Flockungsmittels (auch als Koagulant bezeichnet) aufgehoben werden und darauffolgend eine Zusammenlagerung der Teilchen stattfinden kann (Jekel, 1987).

Unterschieden wird in Flockungsmittel, zumeist Eisen- und Aluminium-Salze, die als Gegen-Ion oder Komplexbildner das Abstoßungspotenzial der Partikel verringern bzw. neutralisieren sowie in Flockungshilfsmittel, vielfach hochmolekulare anionische, kationische oder neutrale Polyelektrolyte, die eine weitergehende Agglomeration von Mikro- zu Makroflocken vollziehen oder beschleunigen.

⁹³ Mizellen: Unter Mizellen (auch als Assoziationskolloide bezeichnet) werden zusammengelagerte amphiphile (tensidische) Moleküle verstanden. In Wasser - als polares Lösungsmittel - ordnen sich die hydrophilen Teile der Tenside zum Wasser aus, wohingegen sich die hydrophoben Teile der Tenside vom Wasser abkehren und untereinander eine Phase bilden (Rosenthal, 2014).

Mizellen haben häufig einen Durchmesser zwischen 3 - 50 nm.

⁹⁴ Kritische Mizellenbildungskonzentration: Unter der Kritischen Mizellenbildungskonzentration (englisch: critical micelle concentration; Abk.: CMC) wird die Konzentration eines Tensids verstanden, ab der sich Mizellen bilden. Soweit die Konzentration des Tensids kleiner als die CMC ist, bewegen sich die Tensidmoleküle in der Flüssigkeit einzeln und ordnen sich bevorzugt an der freien Oberfläche an. Ab Erreichen der CMC bilden sich Mizellen und bei einem Überschreiten der CMC formen nahezu alle weiter hinzukommenden Tensidmoleküle weitere Mizellen (Tuckermann, 2006).

Sørli et al. machen Angaben zur CMC von PFAS, wie z.B. 6,6 g/l für PFBA und 3,5 g/l für PFOS (Sørli et al., 2020).

⁹⁵ Solubilisierung: Unter Solubilisierung (auch als Solubilisation bezeichnet) wird die Erhöhung der Löslichkeit eines Stoffes durch Hinzufügung eines weiteren Stoffes verstanden. Im Zusammenhang mit Tensiden meint Solubilisierung die Erhöhung der Löslichkeit eines Stoffes infolge der Bildung von Mizellen des Tensids.

⁹⁶ Isotherme Titrationskalometrie: Die isotherme Titrationskalometrie (Abk.: ITC) ist ein analytisches Verfahren zur quantitativen Bestimmung von Wärmeeffekten chemischer Reaktionen und physikalischer Wechselwirkungen zwischen Molekülen in Lösung. Mit Anwendung der ITC können im Zusammenhang mit dem PerfluorAd-Prozess wichtige Messgrößen, wie die Reaktionsenthalpie, die Gleichgewichtskonstante sowie die Stöchiometrie gleichzeitig bestimmt werden. Dadurch ist es möglich, die Affinität des PerfluorAd-Moleküls zu den einzelnen PFAS-Substanzen zu quantifizieren (Cornelsen & Bruzzano, 2020).

- Im Falle eines Versickerns des Löschwassers wird ein Aushub des verunreinigten Bodens und ggf. eine langfristige Sanierung des Grundwassers über sog. Pump-And-Treat-Methoden⁹⁷ erforderlich.
- Besteht die Möglichkeit, das Löschwasser vor der Versickerung aufzufangen, werden folgende Entsorgungs- bzw. Behandlungsvarianten angewendet:
 - Verbringung in sog. Off-Site-Behandlungsanlagen; dabei handelt es sich i.d.R. um CP-Anlagen⁹⁸, die häufig lediglich über eine Neutralisationsstufe verfügen und somit keine gezielte Wirkung auf PFAS ausüben.
 - Verbrennung in konventionellen Verbrennungsanlagen, die bei einem Temperaturniveau von 850°C betrieben werden. Damit geht ein erhebliches Risiko einer Bildung fluororganischer Transferprodukte einher (vgl. Kap. 2.1.2).
 - Verbrennung in Hochtemperatur- bzw. Sondermüllverbrennungsanlagen bei $\geq 1.100^{\circ}\text{C}$. Nach derzeitigem Stand der wissenschaftlichen Erkenntnis, geht von der thermischen Behandlung PFAS-belasteter Reststoffe (Abfälle) bei diesem Temperaturniveau kein Risiko aus (vgl. Kap. 2.1.2).
 - „Vor-Ort-Behandlung“ des Löschwassers mit GAC

2.7 VERFAHREN DER BODENBEHANDLUNG

Die Arbeit und die darin dokumentierte Entwicklung der Anwendung funktioneller Fällmittel sind auf die Behandlung von PFAS-belasteten wässrigen Medien ausgerichtet. Lediglich der Vollständigkeit halber soll hier einführend auf den Umgang mit PFAS-belasteten Böden bzw. auf Technologien zur Bodenbehandlung eingegangen werden.

Der Einsatz von Methoden zur Bodenbehandlung dient u.a. auch als vorsorgende Maßnahme für den Gewässerschutz und sollte bei der Verfahrensdiskussion mitbetrachtet werden, insbesondere weil bei einer Elution von PFAS aus verunreinigten Böden ein stetiger Eintrag von PFAS in die Gewässer resultiert.

Erhebungen von Egloffstein et al. aus dem Jahr 2019 zum Anfall von PFAS-belasteten Böden und dem zur Verfügung stehenden Deponieraum in Deutschland lassen in den nächsten Jahren einen starken Anstieg der zu entsorgenden Bodenmengen und ein wachsendes Problem einer begrenzten Zahl zugelassener Deponien vermuten. Eine Sanierung großflächiger PFAS-Verunreinigungen durch eine

⁹⁷ Pump-and-Treat-Methoden: Methoden, die ein Pumpen von kontaminiertem Grundwasser an die Oberfläche vorsehen, um das Grundwasser dort in Wasserbehandlungsanlagen zu dekontaminieren und anschließend wieder in den Akquifer zu re-infiltrieren oder in Oberflächengewässer oder sonstige Vorfluter einzuleiten.

⁹⁸ CP-Anlagen: Chemisch-physikalische Behandlungsanlagen für überwiegend flüssige gefährliche Abfälle, die vielfach die Behandlungsschritte Neutralisation, Oxidation oder Reduktion nutzen.

Beseitigung der Böden auf Deponien wird nach Ansicht der Autoren in Deutschland aus Kapazitätsgründen nicht möglich sein (Egloffstein et al., 2019).

In den bereits erwähnten Arbeiten, die Held für das Umweltamt angefertigt hat, wird der Aushub PFAS-belasteter Böden mit einer nachfolgenden Deponierung oder Hochtemperaturverbrennung sowohl als die marktgängigste als auch als die Methode mit der höchsten Machbarkeit vorbehaltlich der Verfügbarkeit der Anlagen eingestuft (Abb. 2.7-1).

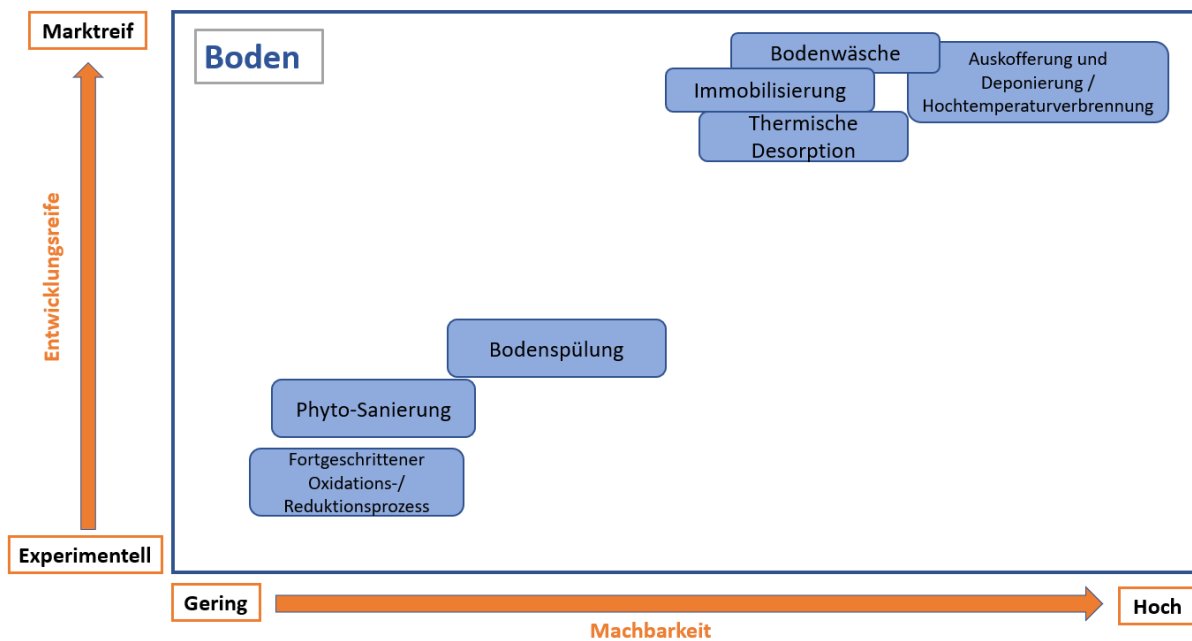


Abbildung 2.7-1: Sanierungsverfahren für Boden
(nach Held, 2019)

Der Bodenwäsche wird ebenfalls eine hohe Entwicklungsreife zugeordnet, wobei die Anwendung dieser Methode sehr von der Struktur des Bodens - maßgeblich bestimmt durch den Feinkornanteil und die organische Substanz im Boden - abhängt und daher bei den in Deutschland zu behandelnden bzw. zu entsorgenden Bodenmengen nur vereinzelt eingesetzt wird (Held, 2019). Die vorgenannten Methoden werden auch in einer Studie von Egloffstein et al. aus dem Jahr 2019 als etabliert angesehen (Egloffstein et al., 2019).

Held nennt in seinen Arbeiten die Immobilisierung sowie die Thermische Desorption als weitere Verfahren, denen sowohl eine hohe Entwicklungsreife als auch eine hohe Machbarkeit zuzuordnen ist. Als Methoden der Immobilisierung sind am Markt Injektionen von - gemäß Herstellerangaben - kolloidalen Pulver-Aktivkohle-Suspensionen mit Partikelgrößen von 1-2 µm als in-situ einsetzbares Verfahren (z.B. PlumeStop® Liquid Activated Carbon von Regenesis/USA) (McGregor, 2018) sowie die Anwendung von Materialien bekannt, die on- und off-site zur Immobilisierung des ausgekofferten

Bodens angewendet werden können (RemBind® von Ziltek/Australien). RemBind ist eine pulverförmige Mischung von Aktivkohle, Kaolin-Ton und amorphem⁹⁹ Aluminiumhydroxid in Form von Pseudoböhmit. Granulierte Applikationen des RemBind®-Materials (als AquaBlok benannt) sollen in-situ innerhalb von Gabionen¹⁰⁰ als Adsorberwände zum Einsatz gelangen (vgl. Abb. 2.7-2 a+b).

Bei den in-situ angewendeten Methoden ist zu vermuten, dass ein wiederholtes Injizieren der Pulverkohle-Suspensionen erforderlich wird, da die Partikel nach deren Injektion örtlich nicht gebunden sind, sondern in Teilen mit dem Grundwasserstrom weitergetragen werden können. Georgi et al. prognostizieren auf der Basis von Pilotanwendungen von in-situ applizierten Produkten insbesondere für langkettige PFAS und im Bereich geringerer Konzentrationen (< 10 µg/l) einen langfristigen Rückhalt, weisen gleichzeitig aber noch auf bestehenden Forschungsbedarf im Zusammenhang mit der Weiterentwicklung von Modellen zur Vorhersage von Standzeiten hin (Georgi et al., 2020).

Nach einem Aushub des PFAS-belasteten Bodens kann mit Materialien eine Immobilisierung zielgerichteter durchgeführt werden, indem der Boden zunächst homogenisiert und dadurch ein bestmöglicher Kontakt des Wirkstoffes mit dem Schadstoff ermöglicht wird. Das Ziel ist eine deutliche Senkung der Elutionsrate, d.h. eine Verminderung des Auslaugverhaltens des Bodens (Buhl & Cornelsen, 2020).

Dazu haben Söregard, Kleja und Ahrens Studien unter Einsatz verschiedener Additive durchgeführt und signifikante Unterschiede festgestellt. Mit dem Additiv RemBind® sowie pulverförmiger Aktivkohle konnten gute Rückhaltungen im Boden erzielt werden (Söregard, Kleja & Ahrens, 2019) (Söregard et al., 2020). Weitere Studien zur Immobilisierung von PFAS in Boden unter Verwendung von Sorbentien haben Bräunig et al., Kabiri et al. sowie Zhang durchgeführt und konnten teilweise eine deutliche Verminderung des Austrags von PFAS in dem Eluat von Böden feststellen (Bräunig et al., 2020) (Kabiri et al., 2021). Zhang bestätigte in diesem Zusammenhang insbesondere dem RemBind-Material eine gute Eignung (Zhang, 2020).

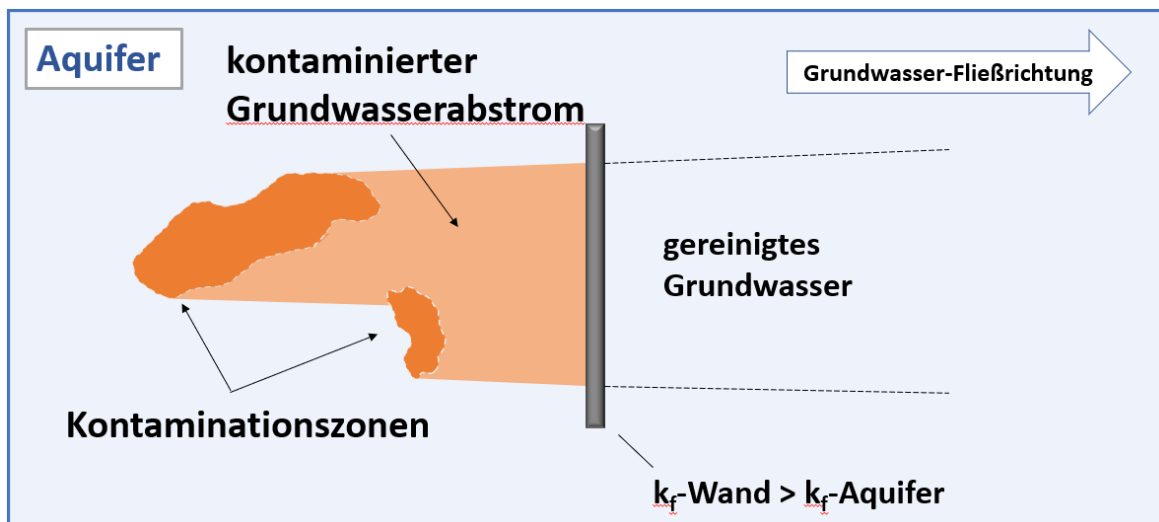
Reinhard erwähnt die Immobilisierung von PFAS belasteten Böden als technische Hilfsmaßnahme für eine anschließende Deponierung des immobilisierten Bodens oder auch dessen Verwertung auf den jeweiligen Standorten (Reinhard & Held, 2020).

⁹⁹ amorph: als amorphe Materialien werden Stoffe bezeichnet, bei denen die Atome nicht in geordneten Strukturen, sondern in unregelmäßigen Mustern angeordnet sind.

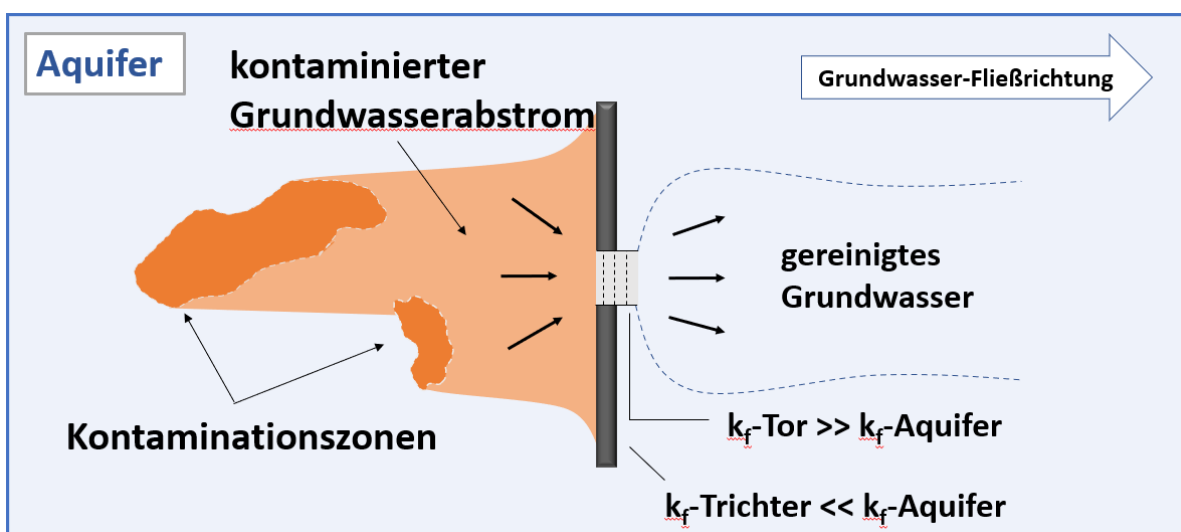
¹⁰⁰ Gabione: auch Steinkorb oder Schüttkorb genannt; in konventionellen Anwendungen ein mit Steinen gefüllter Drahtkorb

Der 2007 mit Ergänzung von 2012 veröffentlichte Abschlussbericht des BMBF-Forschungs-Vorhabens „Rubin“ zur Anwendung von durchströmten Reinigungswänden zur Sanierung von Altlasten behandelt im Zusammenhang mit chlorierten Kohlenwasserstoffen, sonstigen organischen Schadstoffen und Schwermetallen die Einsatzmöglichkeiten von In-situ-Wänden (Abb. 2.7-2 a+b) (Burmeier, 2007). Die bereits für anderen Schadstoffe erarbeitete Wissensbasis kann für neue Ad-/Absorber-Materialien für die Stoffgruppe der PFAS verwendet werden und dadurch Hilfestellungen bei der Entwicklung neuer In-situ-Applikationen leisten. Insbesondere aufgrund der hohen Mobilität der PFAS und den dadurch resultierenden langen Schadstoffbahnen im Grundwasser (vgl. Kap. 1.3 u. Abb. 1.3-1) erscheint die Anwendung von In-situ-Immobilisierungen zum Schutz von nicht kontaminierten Bereichen der Aquifere eine zielführende Option für die Zukunft zu sein.

a)



b)



Abbildungen 2.7-2 a+b: a) Prinzipskizze einer vollflächig durchströmten Reinigungswand und b) Prinzipskizze einer Reinigungswand mit gelenktem Grundwasserstrom, hier mit undurchlässigen Leitwänden (sog. Funnel & Gate-System) (nach Burmeier, 2007)

Thermische Methoden zur Bodenbehandlung können für niedrig siedende Schadstoffe sowohl als sog. In-situ¹⁰¹-Applikationen sowie auch als On-site¹⁰²-Anwendungen zum Einsatz kommen. Es wird am Markt im Wesentlichen zwischen den Methoden Einsatz fester Wärmequellen, die u.a. unter den Markennamen THERIS (Koschitzky & Trötschler, 2008) oder FlexHeater (Fleming, 2019) bekannt sind, der Dampf-Luft-Injektion (DLI), auch als TUBA-Verfahren bekannt, (Trötschler, Koschitzky et al., 2017) und dem Electrical Resistance Heating (ERH), der Nutzung von elektrischer Energie für eine widerstandsbedingte Temperaturerhöhung im Boden, unterschieden.

Im Zusammenhang mit PFAS berichten Fleming als auch Crossover, Oberle, Kluger & Heron über einen Einsatz des Conductive Heating in einem Temperaturbereich von 350 - 400°C, um eine Volatilisierung von PFCA zu erreichen (Abb. 2.7-3) und konnten nachweisen, dass bei einer 10-14-tägigen Erwärmung von PFAS-verunreinigtem Boden ab 350°C eine Volatilisierung von PFCA von über 99% erreicht werden kann (Fleming, 2019) (Crossover, Oberle, Kluger & Heron, 2019).

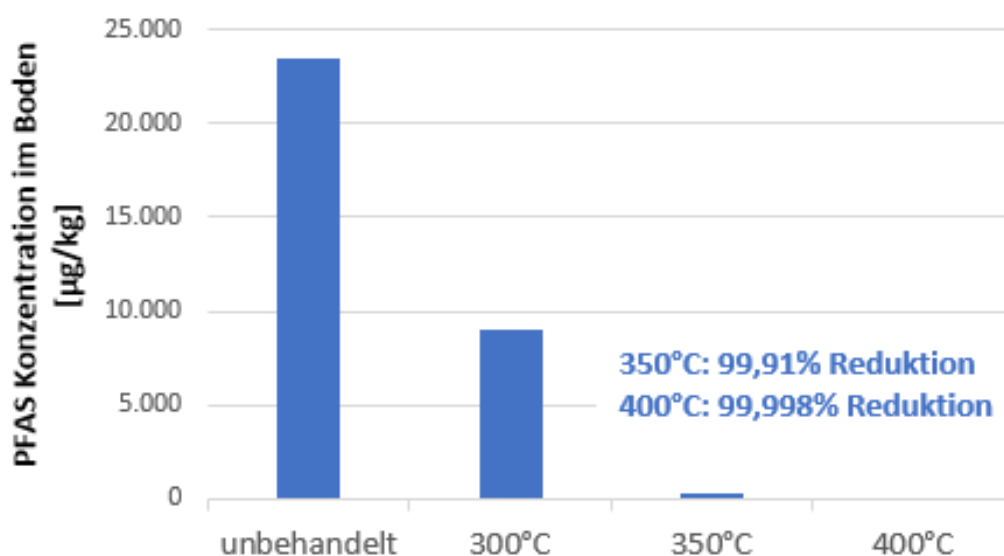


Abbildung 2.7-3: Verbleibende PFAS-Konzentrationen und erreichte Eliminationen beim Einsatz fester Wärmequellen zur In-situ-Behandlung PFAS-verunreinigter Böden bei unterschiedlichen Temperaturniveaus nach 10 - 14 Tagen kontinuierlicher Erwärmung (nach Crossover, Oberle, Kluger & Heron, 2019)

Angesichts des in Deutschland knappen Deponieraums und den bislang begrenzten technischen Möglichkeiten für die Behandlung PFAS-kontaminierter Böden erscheint die Anwendung von

¹⁰¹ in situ: unmittelbar am Ort oder in der ursprünglichen Position; im Sprachgebrauch der Altlastensanierung wird darunter die Behandlung des kontaminierten Grundwassers oder Bodens in seiner ursprünglichen Lage verstanden.

¹⁰² on site: vor Ort; im Sprachgebrauch der Altlastensanierung sind damit Behandlungsmaßnahmen auf dem kontaminierten Standort zu verstehen, bei denen kontaminiertes Grundwasser oder verunreinigter Boden nicht „in-situ“, sondern nach Pumpen bzw. Auskoffern außerhalb des ursprünglichen Zustands behandelt werden.

thermischen Methoden, insbesondere für hoch belastete Böden, wie diese häufig in sog. Hot Spots angetroffen werden, eine zielführende Option für ein zukünftiges Handeln zu sein.

2.8 FAZIT UND ÜBERLEGUNGEN ZUR WEITEREN VORGEHENSWEISE

Die Sichtung der wissenschaftlichen Literatur lässt erkennen, dass im Zusammenhang mit der Erforschung bzw. Erprobung von Methoden zur Behandlung von PFAS in Wasser vielfach zerstörende Methoden genannt werden. Es sei an dieser Stelle darauf hingewiesen, dass das derzeitige Wissen über Abbauvorgänge, human- und ökotoxikologische Bewertung von Transformationsprodukten und insbesondere auch die analytischen Methoden begrenzt sind, um eine lückenlose und vor allem zeitnahe Nachweisführung, insbesondere bei einer großtechnischen Anwendung destruktiver Verfahren, realisieren zu können. Bei der Entwicklung von destruktiven Verfahren muss daher der Nachweis einer eventuellen Bildung fluororganischer Transferprodukte eine besondere Berücksichtigung erfahren, um eventuell negative Folgewirkungen der Verfahren mit absoluter Sicherheit ausschließen zu können.

Die Anwendung von GAC ist das bislang etablierteste Verfahren zur Behandlung PFAS-belasteter ($\geq C4$) Wässer. Beispielhaft sei auf Anwendungen in der Trinkwasserbehandlung verwiesen, bei denen bei sehr geringen PFAS-Konzentrationen und unauffälligen Wasserbedingungen Filterlaufzeiten von bis zu 37.000 BV bekannt sind (Kasprzyk & Rodriguez, 2019).

Bei einem Vorliegen von zwei oder mehreren adsorbierbaren organischen Stoffen in einer Lösung ist der daraus resultierende Einfluss der konkurrierenden Adsorption mit einem damit einhergehenden Rückgang der Adsorptionskapazität für jeden der miteinander konkurrierenden Stoffe seit langer Zeit bekannt. Bereits in dem Standardwerk von Sontheimer „Adsorptionsverfahren zur Wasserreinigung“ aus dem Jahr 1985 werden datenbasierte Beispiele über mögliche Auswirkungen zur Verfügung gestellt (Sontheimer et al., 1985). Nicht beschrieben sind dort jedoch Effekte der konkurrierenden Adsorption auf PFAS-Einzelsubstanzen, da diese Stoffgruppe zum damaligen Zeitpunkt noch nicht im Fokus der Wasserreinigung stand.

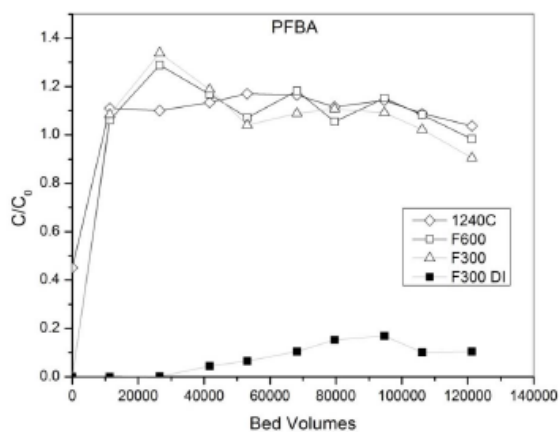
Neuere Studien - u.a. von Qiu sowie Dickenson & Higgins - greifen diesen für die praktische Anwendung von Adsorptionsverfahren sehr wichtigen Effekt auf (Abb. 2.8-1 a+b) und liefern Hinweise auf den bei unterschiedlichen Matrixbedingungen erkennbaren u. U. signifikanten Einfluss auf die Adsorptionskapazität für PFAS (Qiu, 2007) (Dickenson & Higgins, 2016).

In den Abbildungen 2.8-1 a+b wird deutlich, dass sich im Gegensatz zu dem Durchbruchverhalten von Oberflächenwasser, bei Frischwasser, welches keine organischen Hintergrundbelastung aufweist,

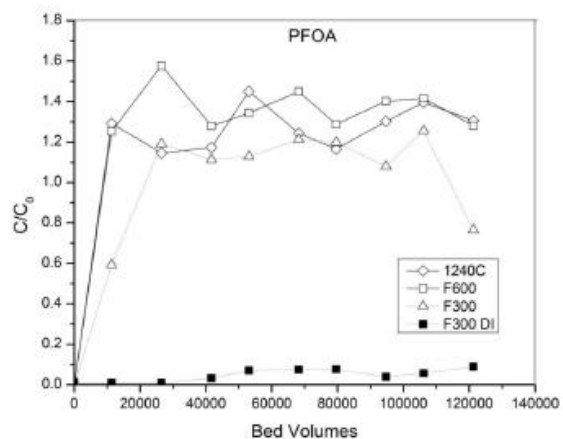
deutliche Verlängerungen der Filterlaufzeiten - in den Abbildungen dargestellt für PFBA und PFOA - erkennen lassen.

Das Durchbruchverhalten der von Dickenson & Higgins untersuchten Aktivkohlen hingegen zeigt bei Oberflächenwasser einen annähernd vergleichbaren Verlauf, d.h. einen schnellen Anstieg der Durchbruchkurven sowie eine temporäre Überhöhung der Ablaufkonzentration ($c/c_0 > 1,0$).

a)



b)



Abbildungen 2.8-1 a+b: Durchbruchverhalten verschiedener Adsorbentien für a) **PFBA** und b) **PFOA** in BV bei unterschiedlichen Wasserqualitäten (Oberflächenwasser und Frischwasser [DI]), ermittelt anhand von RSSCT¹⁰³-Tests (Dickenson & Higgins, 2016)

Nachdruck erfolgt mit Genehmigung der Water Research Foundation

Sowohl die in der Praxis erlangten Erfahrungen als auch die erhobenen Ergebnisse aus den eigenen wissenschaftlichen Arbeiten sowie Hinweise der wissenschaftlichen Literatur führen zu der Erkenntnis, dass die Anwendung von GAC, PAC und IX für eine Behandlung von PFAS-belasteten Wässern unter gewissen Randbedingungen technisch effektiv und zugleich zu vertretbaren Kosten erfolgen kann. Dieses gilt insbesondere bei geringen PFAS-Belastungen, bei einer gleichzeitig unauffälligen Wassermatrix im Sinne einer nur geringen organischen Hintergrundbelastung des Wassers.

In den zur Sorption von PFAS in der wissenschaftlichen Literatur dokumentierten Untersuchungen werden als Referenzwässer mehrheitlich weniger anspruchsvolle oder sogar de-ionisierte Wässer verwendet. In Praxisanwendungen treten hingegen insbesondere bei Feuerlöschwässern, Deponiesickerwässern, industriellen Abwässern und vereinzelt auch in PFAS-verunreinigten

¹⁰³ RSSCT: rapid small-scale column test. RSSCT-Tests werden vielfach verwendet, um GAC oder andere Sorbentien zu testen bzw. grundlegende Informationen über die Wirksamkeit für Kontaminationen und Hintermatrices zu erlangen. RSSCT-Tests simulieren Adsorber in deren Originalmaßstab, ohne dass komplexe Modelle angewendet werden und große Wassermengen für die Versuchsdurchführung erforderlich sind.

Grundwässern, Bedingungen auf, die der in wissenschaftlichen Studien vielfach verwendeten idealen Matrix nicht entsprechen. Weiterhin sind in der wissenschaftlichen Literatur bislang keine Untersuchungen dokumentiert, die mit realen Wässern und unter großtechnischen Bedingungen durchgeführt wurden. Ferner wurde in den Recherchen erkennbar, dass die meisten Untersuchungen bislang maßgeblich auf die Betrachtung des Durchbruchverhaltens der PFAA ausgerichtet sind. Precursor-Substanzen oder mittlerweile mit einer Einzelstoffanalytik erfassbare PFAS, wie z.B. 6:2 FTS oder Capstone A, werden nicht oder nur in wenigen Untersuchungen betrachtet.

Mit der vorliegenden Arbeit wird somit angestrebt, Ergebnisse zu erheben, die einen direkten Bezug zu Praxisanwendungen herstellen. Der Unterschied zu zahlreichen wissenschaftlichen Publikationen, die das Adsorptionsverhalten von PFAS-Kongeneren unter Anwendung verschiedenster Materialien beschreiben, liegt daher zum einen in der ausschließlichen Anwendung realer Wässer, die zumeist einen hohen organischen Hintergrund aufweisen, und zum anderen in der Tatsache, dass Adsorptionsversuche in praxisnahen, kontinuierlich betriebenen Versuchsanlagen unter annähernd großtechnischen Bedingungen erhoben werden.

Weiterhin werden in Auszügen Ergebnisse aus Versuchsreihen gezeigt, die insbesondere negative Einflüsse auf den Adsorptionsprozess beschreiben und die u.U. zu einer deutlichen Verkürzung der Filterlaufzeiten führen können.

Den Untersuchungen über Möglichkeiten und Grenzen der Anwendung von Sorbentien zur Behandlung von PFAS-belasteten Wässern schließen sich Überlegungen zur Optimierung der Behandlungsprozesse an.

An dieser Stelle sei auf eine Studie von Xiao, Ulrich, Chen & Higgins hingewiesen, die davon ausgeht, dass kurzkettige Precursor-Substanzen, die aus AFFF-Schäumen stammen, ggf. durch GAC-Filter hindurchtreten, da die Wechselkriterien sich bislang an den bekannten und analytisch bestimmbaren perfluorierten PFAS orientieren (Xiao, Ulrich, Chen & Higgins, 2017). Insbesondere im Zusammenhang mit „neuen Schaummitteln“, die kaum noch perfluorierte PFAS, sondern weitestgehend analytisch nicht bestimmbare Precursor-Substanzen enthalten, ist es daher wichtig, Verfahren bzw. Verfahrenskombinationen anzuwenden, die auch unbekannte Molekülstrukturen bestmöglich entfernen.

Um die Anwendung von GAC und IX insbesondere für anspruchsvolle Aufgabenstellungen und für derzeit noch nicht bestimmbare Precursor-Substanzen zu optimieren, wurde deshalb ein auf PFAS spezialisiertes Fällungsmittel (PerfluorAd) entwickelt (vgl. Kap. 1.4). Für die Anwendung dieses funktionellen Fällmittels fehlen jedoch Kenntnisse über erforderliche Dosierkonzentrationen und eventuelle Einflüsse bei dem Vorliegen eines organischen Hintergrunds. Es sollen daher Testverfahren

zur Bestimmung der optimalen Dosierkonzentration etabliert und unter deren Anwendung Untersuchungen durchgeführt werden, um die Abhängigkeit der Elimination von Wirkstoffmenge und DOC-Hintergrund zu ermitteln.

Die Untersuchungen sollen ferner prüfen, ob aus der Kombination des neuen Fällmittels PerfluorAd, mit der bislang als technologische Benchmark etablierten Anwendung von GAC, eine optimierte Lösung für die Behandlung von Wässern mit hoher PFAS-Belastung sowie komplexem organischen Hintergrund geschaffen werden kann.

3. MATERIALIEN & METHODEN

Die in den Untersuchungen verwendeten Sorptionsmaterialien (GAC, PAC, IX) werden in den einzelnen Versuchsreihen charakterisiert. Die Wirkweise und Struktur des spezialisierten Fällmittels PerfluorAd wird in den Kapiteln 1.4 und 4.2.1 erläutert und - soweit dieses nicht dem geistigen Eigentum unterliegt - in der Patentschrift dargestellt ([Bruzzano & Cornelsen, 2020](#)).

Die zur Erhebung der Daten eingesetzten Versuchseinrichtungen werden in den nachfolgenden Kapiteln 3.1 bis 3.4 einzeln beschrieben, so dass in den Erläuterungen der experimentellen Untersuchungen auf diese Darstellungen verwiesen wird.

3.1 LABORVERSUCHE

Sowohl für die Überprüfung der synthetisierten Wirkstoffe als auch für eine grundlegende oder prozessbegleitende Validierung der Prozesse hinsichtlich deren Effektivität und Effizienz, wurden vor dem Einsatz von PerfluorAd in großtechnischen Pilotanlagen zunächst Bench Tests¹⁰⁴ im Labormaßstab durchgeführt. Dabei wurden die beiden nachfolgend beschriebenen Testmethoden angewendet.

3.1.1 JAR TEST

Sog. Jar¹⁰⁵-Tests werden häufig für die Auswahl - d.h. Festlegung von Typ und Einsatzkonzentration - von Wirkstoffen und deren Beurteilung innerhalb eines Aufbereitungsverfahrens zur Entfernung von Schwebstoffen, Ölen oder Schwermetallen etc. aus Rohwässern oder verdünnten Prozess- und Abfallströmen angewendet. Üblicherweise werden Jar-Tests auf Vier- oder Sechs-Platz-Rührwerken durchgeführt, welche zur Simulation von Misch- und Absetzbedingungen verwendet werden. In die innerhalb des Reihenrührwerks parallel angeordneten Glasgefäße wird identisches Medium

¹⁰⁴ Bench Test: Prüfstandversuch im klein-skaligen Maßstab, der zur Überprüfung von Korrektheit oder Zuverlässigkeit eines Entwurfs oder eines Modells dient

¹⁰⁵ Jar: aus dem Englischen zu übersetzen mit Glas, Gefäß oder Topf

eingbracht, und in den einzelnen Gläsern werden i.d.R. unterschiedliche Dosierungen oder Prozessbedingungen eingestellt.

Für die Jar-Tests zur Beurteilung von Adsorptions- sowie Fällungsprozessen wurde ein Reihenrührgerät der Fa. Aqualytk mit 4 Rührplätzen verwendet, welches für Bechergläser mit einem Wasservolumen von jeweils 800 ml geeignet ist. Bei den Versuchen wurde standardmäßig mit einer Rührgeschwindigkeit von 200 Umdrehungen/Minute gearbeitet (Abb. 3.1.1-1).



Abbildung 3.1.1-1: Für Adsorptions- und Fällungsversuche verwendetes Reihenrührwerk der Fa. Aqualytk

Um in den Versuchsdurchführungen praxisnahe Bedingungen zu simulieren, wurde standardmäßig mit einer Retentionszeit von 0,5 Stunden gearbeitet. Der Grund dafür ist die Tatsache, dass Reaktordimensionen mit einer Aufenthaltszeit von 0,5 Stunden in der Praxis umsetzbar sind. Größer dimensionierte Reaktoren können als weitaus weniger praxistauglich angesehen werden.

In Anhang 6 werden die als Standard definierten Laborvorschriften zur Durchführung der Jar-Tests in dem Reihenrührgerät detailliert dargestellt.

3.1.2 TITRATION UNTER EINSATZ TENSID-SENSITIVER ELEKTRODEN

Im Zuge der mehrjährigen Verfahrensentwicklung, in der zahlreiche - d.h. mehr als tausend - Batchversuche durchgeführt wurden, wuchs zunehmend die Erkenntnis, dass Schnelltests etabliert werden müssen, mit denen eine Trendaussage über die Eignung der eingesetzten Wirkstoffe sowie über die Effizienz der verwendeten Wirkstoffkonzentrationen erhoben werden können.

Frühe Untersuchungen zum Einsatz Tensid-sensitiver Elektroden, mit denen die Effizienz der Fällungsprozesse hinsichtlich der PFAS-Entfernung beurteilt werden sollte (Bloch 2011), führten nicht zu positiven Erkenntnissen. Mit den von Bloch getesteten, am Markt verfügbaren Elektroden konnten PFAS in Wässern nicht reproduzierbar erfasst werden.

Im Rahmen des FuE-Vorhabens „PFC Lösch“ (vgl. Anhang 1) wurden weitere Systeme getestet und ein Titrator der Fa. Mettler Toledo durch eine spezifische Programmierung für die spezielle Aufgabenstellung qualifiziert, um die Anwendung von funktionellen Fällmitteln zumindest bei höheren PFAS-Konzentrationen (z.B. für höher kontaminierte Grundwässer und insbesondere für hochbelastete Feuerlöschwässer) halb-quantitativ beurteilen zu können (Abb. 3.1.2-1).

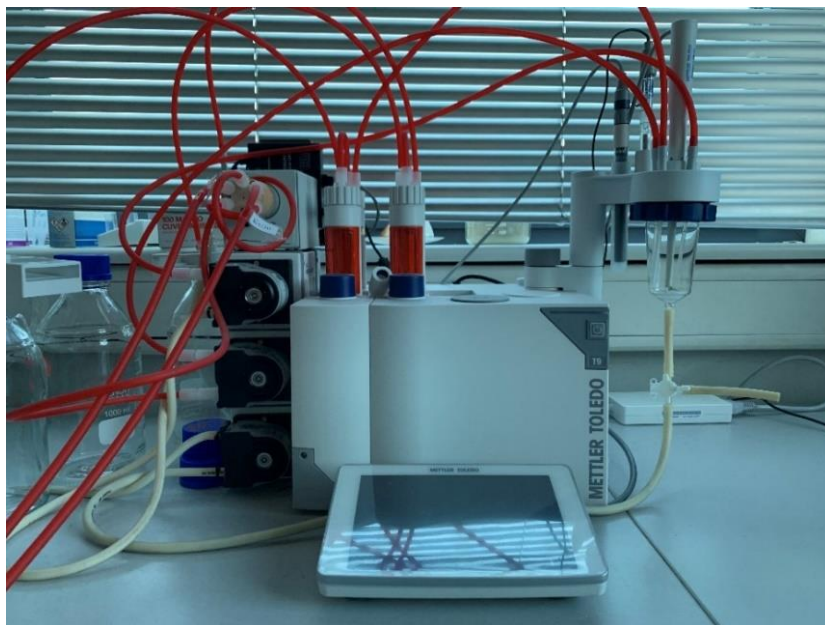


Abbildung 3.1.2-1: Titrator T9 der Fa. Mettler Toledo

In Anhang 7 sind die Laborvorschriften für die Durchführung von Laborversuchen mit dem Titrator aufgeführt.

3.2 SÄULENVERSUCHE

Die Adsorption von PFAS an GAC bzw. der Einsatz von IX hat in großtechnischen Anwendungen bislang die größte Bedeutung. Der Einsatz entsprechender Materialien in Festbetten wird in sog. Säulenversuchen simuliert. Es wurden zwei unterschiedliche Kolonnensysteme konstruiert, mit denen die nachfolgend dokumentierten Säulenversuche durchgeführt wurden. Das Ziel war es, die unter Einsatz dieser Kolonnen erhobenen Ergebnisse bestmöglich auf großtechnische Systeme übertragen zu können. Die wichtigen Filterparameter Filtergeschwindigkeit, Aufenthaltszeit und die Schütthöhe

des Materials wurden mit Anwendung der Säulenkolonnen im halbtechnischen Maßstab entsprechend großtechnischen Bedingungen simuliert.

Die in den einzelnen Versuchsreihen eingestellten Filterparameter werden im experimentellen Teil (vgl. Kap. 4) abgebildet.

Für stark belastete Wässer, bei denen bis zum Schadstoffdurchbruch nur geringe Bettvolumina erwartet werden können, wurde die in Abb. 3.2-1 dargestellte Kolonnenanlage genutzt. Die bei diesem System einzusetzenden Wassermengen können im Technikum, z.B. in IBCs¹⁰⁶, vorgelegt und dann in den Säulenanlagen aufbereitet werden.



Säulendurchmesser	[cm]	5,4
Anströmfläche	[cm ²]	22,9
Schütthöhe	[cm]	100
Volumen Adsorber	[L]	2,3

Abbildung 3.2-1: Säulenkolonnen für eine Adsorbens-Schüttung für insg. 6 x 1,0 m mit Angabe der Filterparameter (Hersteller: Cornelsen Umwelttechnologie GmbH)

Für schwächer belastete Wässer, für die längere Filterlaufzeiten erwartet werden können, wurde die in Abb. 3.2-2 dargestellte Säulenkolonne erstellt, die aufgrund ihrer Dimensionen kontinuierlich beschickt werden muss. Daher ist der Einsatz dieses Systems als (Bypass-)System für Aufbereitungsversuche mit einem kontinuierlichen Wasserzustrom vorgesehen.

¹⁰⁶ IBC: Intermediate Bulk Container (Kunststofftank mit 1.000 L Fassungsvermögen)

Die Säulenkolonnen wurden mittels einer Feedpumpe mit den für die jeweiligen Versuche vorgesehenen Wässern beschickt. Die Probennahme erfolgte jeweils nach einem Meter Schütthöhe. Die Proben wurden in akkreditierten Umweltlaboren untersucht und die dort erhobenen Daten als Durchbruchskurven (Entwicklung der Konzentrationen an definierten Probenahmepunkten über Bettvolumina) dargestellt.



Säulendurchmesser	[cm]	15,4
Anströmfläche	[cm ²]	186
Schütthöhe	[cm]	100
Volumen Adsorber	[L]	18,6

Abbildung 3.2-2: Säulenkolonnen für eine Adsorbens-Schüttung von insg. 6 x 1,0 mit Angabe der Filterparameter (Hersteller: Cornelsen Umwelttechnologie GmbH)

Die in den Versuchen verwendeten Säulenkolonnen werden in den jeweiligen Kapiteln des experimentellen Teils benannt. Ferner werden dort die gewählten Filterparameter sowie die eingesetzten Adsorbentien detailliert beschrieben.

3.3 PILOTVERSUCHE

Im Anschluss an die im klein- und halbtechnischen Maßstab durchgeführten Versuche wurden großtechnische Pilotversuche durchgeführt. Die für diesen Zweck gebauten Pilotanlagen enthielten die Prozessschritte, die es projektbezogen zu validierenden galt: Dosierung des PerfluorAd-Wirkstoffes zur Fällung/Flockung von PFAS sowie Adsorption von Restkonzentrationen von PFAS an PAC, GAC und IX. In den Abbildungen 3.3-1 a-c sind beispielhaft Anlagen gezeigt, die zur Validierung bzw.

projektbezogenen Optimierung des Fällungs-/Flockungsprozesses u./od. der Identifikation geeigneter Adsorber-Materialien eingesetzt wurden.

Abbildung 3.3-1 a zeigt einen einfachen Rührreaktor (blauer Behälter rechts). Auf der linken Bildseite sind Beutelfilter angeordnet, um gebildete PFAS-Präzipitate aus dem Wasser abzutrennen.

Abbildung 3.3-1 b stellt eine PerfluorAd-Dosiereinheit dar, die aus einem beheizten Vorlagebehälter (kleiner schwarzer Behälter in der Bildmitte), den Dosierpumpen und einer Flockungsmittelansetzstation (größerer schwarzer Behälter am linken Bildrand) besteht.

In der Abbildung 3.3-1 c werden parallel angeordnete Säulenkolonnen (vgl. Kap. 3.2) dargestellt, die für eine zeitparallele vergleichende Betrachtung unterschiedlicher Adsorbermaterialien eingesetzt wurden.

Die In den Abbildungen 3.3-1 a bis c gezeigten Fotos werden in Anhang 9 in einem größeren Maßstab dargestellt.



Abbildungen 3.3-1 a, b, c: a) In Normcontainer eingebaute Pilotanlage (rechts Rührreaktor; links Beutelfilter); b) mit Heizmantel ausgestattete Dosiervorlage für Fällmittel (schwarzer Behälter in Bildmitte) einschl. Dosierpumpen (vorne) und c) parallel geschaltete Säulenkolonnen zur simultanen Aufnahme von Durchbruchskurven für unterschiedliche Adsorber-Materialien (Hersteller: Cornelsen Umwelttechnologie GmbH)

3.4 ANALYTIK

Untersuchungen auf PFAS erfolgten durch ein am Markt tätiges akkreditiertes Labor. Als Grundlage für die Bestimmung der PFAS diente die DIN 38407-42¹⁰⁷. Bei einer unauffälligen Matrix können für die einzelnen Kongenere Bestimmungsgrenzen von 10 ng/l erreicht werden. Bei komplexen Matrixbelastungen erhöhen sich häufig die Bestimmungsgrenzen auf mehrere 100 ng/l (vgl. Kap. 2.4.1). Die vom Labor verwendete Methode wird im Anhang 8 beschrieben.

¹⁰⁷ DIN 38407-42: Deutsches Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung – Gemeinsam erfassbare Stoffgruppen (Gruppe F) – Teil 42: Bestimmung ausgewählter polyfluorierter Verbindungen (PFC) in Wasser – Verfahren mittels Hochleistungs-Flüssigkeitschromatographie und massenspektrometrischer Detektion (HPLC-MS/MS) nach Fest-Flüssig-Extraktion (F42); März 2011

Die PFAS-Spurenanalyse ist eine anspruchsvolle Aufgabe. In der o.g. DIN 38407-42 wird eine Wiederfindungsrate¹⁰⁸ von 50 - 150% noch als akzeptabel angesehen. Die Herausforderung der PFAS-Untersuchung wird ferner deutlich durch Ergebnisse aus Ringversuchen, die bis 40% Minderbefunde und 30% Überbefunde ergeben. Die PFAS-Analytik wird insbesondere bei erhöhten Matrixbelastungen anspruchsvoll (Telgheder, 2019). Diese bislang existierenden Grenzen der PFAS-DIN-Analytik wurden bei der Interpretation der im Folgenden gezeigten Ergebnisse berücksichtigt. Bei der textlichen Interpretation der gezeigten Werte und Diagramme wurde daher vor allem der erkannte Trend und weniger der einzelne Messwert zugrunde gelegt.

Das akkreditierte Labor, welches die PFAS-Analytik in den Wasserproben durchführte, hat die Anzahl der signifikanten Stellen¹⁰⁹ der ausgewiesenen PFAS-Konzentrationen wie folgt definiert. Für Konzentration in dem Messbereich von 0,01 - 0,09 µg/l gilt eine signifikante Stelle und ab einer PFAS-Konzentration von 0,10 µg/l gelten zwei signifikante Stellen. Entsprechend dieser Definition erfolgte die Angabe der Werte. Aus Einzelwerten addierte Summenwerte werden mit einer oder zwei signifikanten Stellen gerundet dargestellt.

Der Parameterumfang orientierte sich an den in der Tabelle 2.4.1-1 genannten Einzelsubstanzen. Sofern Auswertungen innerhalb dieser Arbeit nicht sämtliche dort dargestellten PFAS abbilden, waren einzelne PFAS in den jeweiligen Testmedien nicht enthalten.

Um den Gehalt sämtlicher fluororganischer Verbindungen zu ermitteln und den Wasseraufbereitungsprozess auf seine Effektivität hinsichtlich der Entfernung des gesamten Potenzials an PFAS beurteilen zu können, wurde der Gehalt an organisch gebundenem Fluor herangezogen (vgl. Kap. 2.4.2.3). Aufgrund der Verbrennung der Wasserprobe ohne vorhergehende Anreicherung sind die mit dieser Methode erreichbaren Bestimmungsgrenzen von 0,0004% (4,0 mg/l) relativ hoch, so dass im Rahmen dieser Arbeit die Methode nur bei höher belasteten Medien, wie Feuerlöschwässern, angewendet wurde.

Bei den in dieser Arbeit gesetzten Schwerpunkten, kamen dem AOF (vgl. Kap. 2.4.2.1) sowie dem TOP-Assay (vgl. Kap. 2.4.2.2) keine Bedeutung zu.

¹⁰⁸ Wiederfindungsrate: Kriterium der chemischen Analytik zur Bewertung der Qualität des analytischen Messverfahrens. Die Wiederfindungsrate gibt das Verhältnis der Menge eines der zu messenden Probe zugegebenen Analyten zu der wiedergefundenen Menge dieses Analyten im Messergebnis in Prozent an. Bei einer Wiederfindungsrate von 100% hat es innerhalb des Messverfahrens keine Verluste des Analyten gegeben, was als Indiz für eine hohe Messgenauigkeit gewertet werden kann. Eine Wiederfindungsrate von 70% deutet auf Substanzverluste und gilt somit als Indiz für eine geringe Messgenauigkeit.

¹⁰⁹ Signifikante Stelle: Unter signifikanten Stellen einer Zahl werden die geltenden bzw. gültigen Stellen verstanden. Im Zusammenhang mit Messwerten, die einer Messunsicherheit unterworfen sind, wird unter Anwendung von signifikanten Stellen ein Zahlenwert benannt, der die Messungenauigkeit berücksichtigt, ohne dass damit ein ungebührlicher Verlust an Genauigkeit einhergeht.

Zur Charakterisierung des organischen Hintergrunds wurden der DOC und in Einzelfällen ergänzend der TOC¹¹⁰ betrachtet.

3.5 VERSUCHSWÄSSER

Für die Durchführung der einzelnen Versuche wurden zumeist reale Wässern, die von Anfallstellen, wie Grundwasserbrunnen oder auch Industrieabwasseranlagen stammen, in IBCs zum Werk der Cornelsen Umwelttechnologie GmbH transportiert. Feuerlöschwässer wurden mittels Original-Schaummittel-Konzentraten und dem vor Ort vorhandenen Frischwasser in realen Konzentrationen hergestellt. Informationen über die Qualität des verwendeten Frischwassers sowie ein Beispiel eines verwendeten AFFF-Schaummittels finden sich in den Anhängen 10 und 11.

Die verwendeten Wässer wurden bei normaler Umgebungstemperatur verwendet, d.h. in einem Temperaturbereich zwischen 14 - 16°C. Der pH der verwendeten Wässer lag bei sämtlichen Wässern im neutralen Bereich, d.h. bei ca. pH 7,0. Die Temperatur und der pH-Wert werden daher in den einzelnen Kapiteln nicht erneut als Rohwasser-Parameter erwähnt.

Synthetisch hergestellte Wässer, wie z.B. aus AFFF-Konzentrat und Frischwasser hergestellte 1%-Premix-Lösungen, werden in mehreren Versuchsreihen verwendet. Da die Schadstoffcharakteristik selbst bei Verwendung gleicher AFFF-Konzentrate und gleicher Verdünnungen nicht identisch sind, werden die in den jeweiligen Versuchen verwendeten synthetisch hergestellten - sowie auch die realen Wässer - in den einzelnen Kapiteln hinsichtlich der jeweiligen PFAS-Belastung detailliert charakterisiert.

Sofern Wässer für mehrere Untersuchungen verwendet werden, findet sich ein Verweis auf die entsprechenden Kapitel, in denen die Wässer beschrieben werden.

¹¹⁰ TOC: Total Organic Carbon / Gesamter organischer Kohlenstoff (Summenparameter, der den Gesamtgehalt an organisch gebundenem Kohlenstoff in Wasser beschreibt und auch organische Kolloide erfasst. Anorganisch gebundener Kohlenstoff sowie Strukturen <0,45 µm werden bei der Bestimmung des TOC nicht erfasst)

4. EXPERIMENTELLER TEIL

4.1 FESTBETTADSORPTION ALS TECHNISCHE BENCHMARK

4.1.1 EINFLÜSSE AUF DIE ADSORPTION DURCH PFAS-KONGENERE, ADSORBERMATERIALIEN, FILTERGESCHWINDIGKEITEN UND AUFENTHALTSZEITEN

Die in diesem Kapitel dokumentierten Versuche wurden unter Nutzung einer Säulenkolonnenanlage erhoben (vgl. Abb. 3.2-2). Bei dem für die Versuche verwendeten Wasser handelte es sich um ein durch ein Brandereignis mit AFFF-Löschmittel verunreinigtes Grundwasser. Das Grundwasser zeigte eine PFAS-Belastung von etwas mehr als 20 µg/l, bei einem nicht auffälligen DOC-Hintergrund von lediglich 3,0 mg/l (Tabelle 4.1.1-1).

Die PFAS-Belastung wurde maßgeblich durch einen hohen Anteil langkettiger PFSA (66%) und einem auffällig großen Anteil kurzkettiger PFCA (23%) geprägt. Neben den PFCA und PFSA waren FTSA¹¹¹ jedoch nicht enthalten.

Tabelle 4.1.1-1: Zusammensetzung des Grundwassers nach PFAS-Einzelsubstanzen (vgl. ergänzende Abbildungen in Anhang 9)

	Konzentration	Anteil		Konzentration	Anteil
	[ng/l]	[%]		[ng/l]	[%]
PFBA	570	2,7			
PFPeA	1.700	8,1			
PFHxA	2.500	11,9	kurzkettige PFCA	4.800	22,8
PFHpA	380	1,8			
PFOA	840	4,0	langkettige PFCA	1.200	5,8
PFBS	980	4,7	kurzkettige PFSA	980	4,7
PFHxS	4.700	22,7			
PFHpS	0	0,0			
PFOS	9.200	43,9	langkettige PFSA	14.000	66,7
4:2 FTS	0	0,0	kurzkettige FTSA	0	0,0
6:2 FTS	0	0,0			
8:2 FTS	0	0,0	langkettige FTSA	0	0,0
			Summe kurzkettige PFAS	5.800	27,5
			Summe langkettige PFAS	15.000	72,5
			Summe PFAS	21.000	100,0

¹¹¹ FTSA: Fluortelomersulfonsäure; eine zu den polyfluorierten Tensiden gehörende Stoffgruppe (z.B. 8:2 FTS mit der Summenformel C₈F₁₇CH₂CH₂SO₃H)

Die Beprobung der Säulenanlagen wurde jeweils nach 3,0 m (3 Säulen je 1,0 m) Schütthöhe durchgeführt, was den Maßen eines großtechnischen Festbettadsorbers nahekommt. Die Filterparameter sind in Tabelle 4.1.1-2 aufgetragen.

Tabelle 4.1.1-2: Filterparameter

Säulendurchmesser	[cm]	15,4
Anströmfläche	[cm ²]	186
Schütthöhe	[m]	3,0
Volumen Adsorber	[L]	56
Volumenstrom	[L/h]	200
Filtergeschwindigkeit	[m/h]	11
Aufenthaltszeit	[min.]	17

Die eingesetzten Adsorbentien wurden von den jeweiligen Herstellern für diesen Einsatzzweck vorgeschlagen, nachdem diesen eine detaillierte Beschreibung der Aufgabenstellung übermittelt wurde (Abb. 4.1.1-3 a-c).

Tabellen 4.1.1-3 a-c: Charakterisierung der Adsorbentien

		GAC 1	GAC 2	GAC 3
Material		Steinkohle	Steinkohle	Kokosnussschalen
Frischkohle / Reaktiviat		Reaktiviat	Frischkohle, reagglomeriert	Frischkohle
Imprägnierung J/N		nicht imprägniert	nicht imprägniert	nicht imprägniert
BET-Oberfläche	[m ² /g]	900	950	1.100
Jodzahl	[mg/g]	900	950	1.050
Bettdichte	[kg/m ³]	450	460	475-525

		GAC 4	GAC 5
Material		Braunkohle	Braunkohle
Frischkohle / Reaktiviat		Frischkohle	Frischkohle
Imprägnierung J/N		nicht imprägniert	nicht imprägniert
BET-Oberfläche	[m ² /g]	1.150	1.300
Jodzahl	[mg/g]	1.100	1.175
Bettdichte	[kg/m ³]	300	400

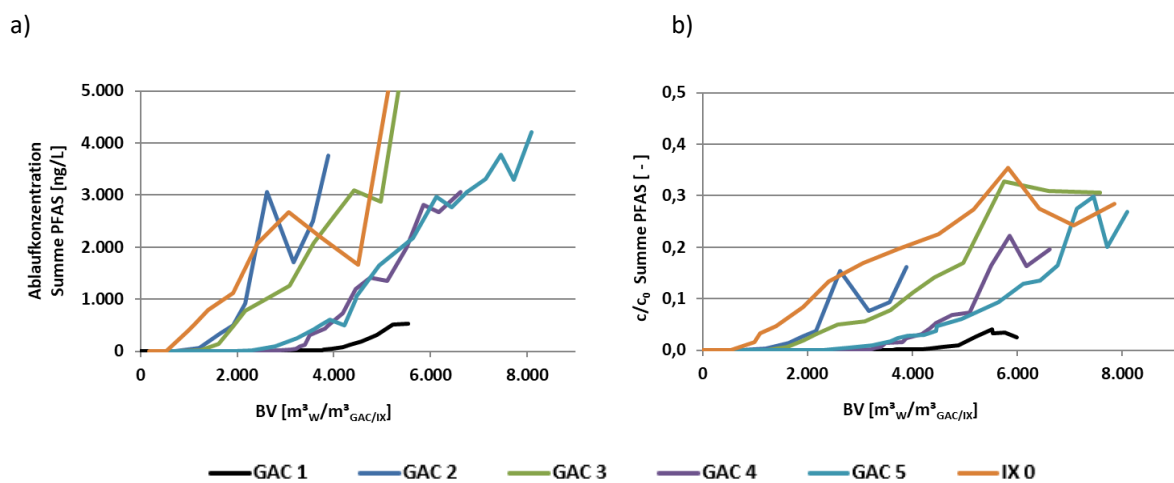
IX 1		
Material		stark basisches Styrol-DVB-Harz
Funktionale Gruppe		quartäre Ammoniumverbindung
Erscheinungsbild		monodisperse gelförmige Perlen
Bettdichte	[kg/m ³]	690

In den Diagrammen der Abbildungen 4.1.1-1 a-h sind die Durchbruchkurven für die einzelnen Materialien dargestellt. Es ist dort für einzelne PFAS-Substanzen bzw. für die Summe PFAS jeweils die

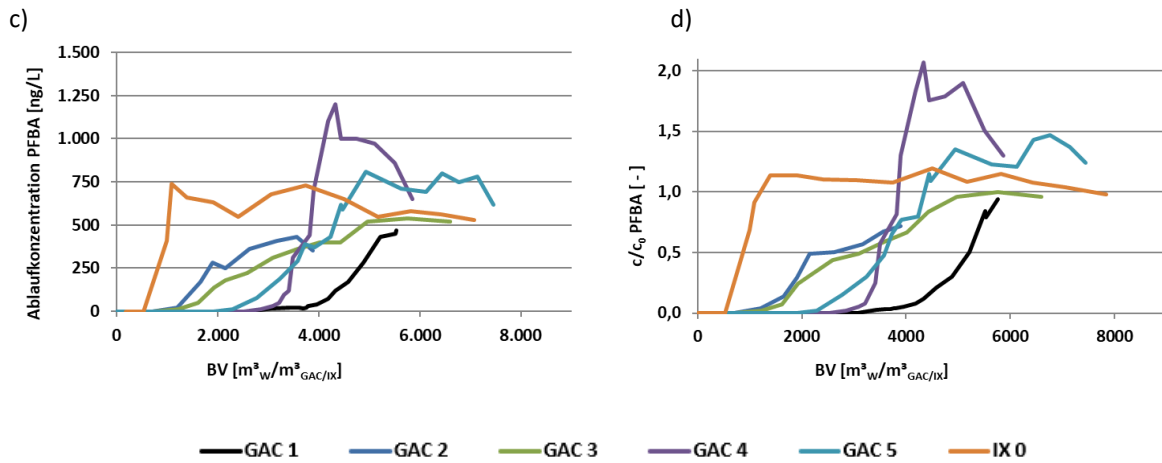
Ablaufkonzentration in [ng/l] bzw. die relative Konzentration c/c_0 [-] nach 3,0 m Schütthöhe über der Filterlaufzeit in BV [$m^3_w/m^3_{GAC/IX}$] aufgetragen.

Anhand der Durchbruchkurven wird offensichtlich, dass die einzelnen PFAS-Substanzen signifikante Unterschiede in ihrem Adsorptionsverhalten erkennen lassen. Die drei kurzkettigen PFCA-Verbindungen PFBA (4 C-Atome in der Alkylkette, davon 3 perfluoriert), PFPeA (5 C-Atome in der Alkylkette, davon 4 perfluoriert) und PFHxA (6 C-Atome in der Alkylkette, davon 5 perfluoriert) brechen bei sämtlichen Materialien als erste Substanzen durch. In Tabelle 4.1.1-4 sind Angaben des frühesten Durchbruchs für unterschiedliche Kriterien dargestellt. Insbesondere die kurzkettigen PFCA müssen dabei als schwer adsorbierbar eingestuft werden.

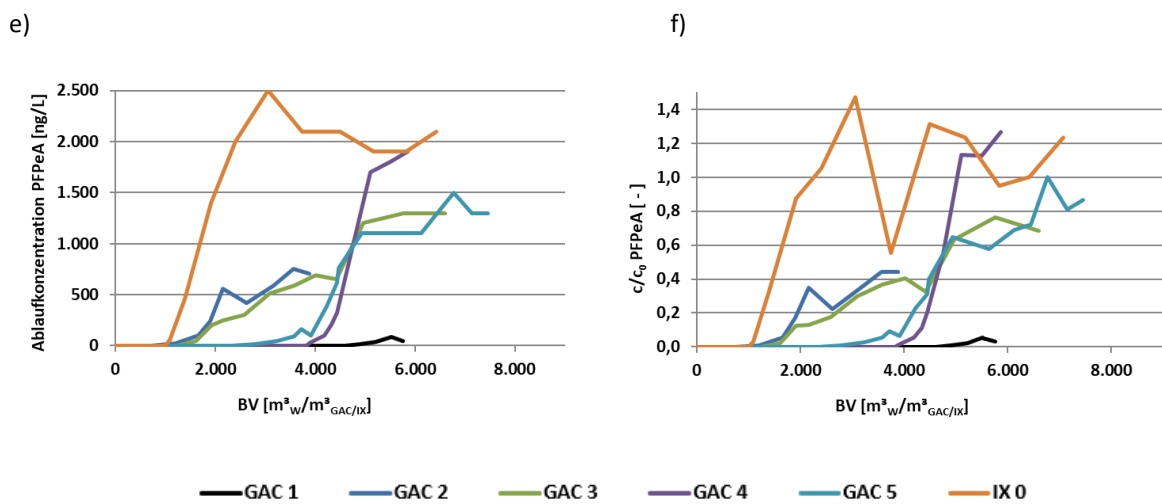
Die außerdem in dieser Tabelle genannten größten Differenzen lassen erkennen, dass es bei der Eignung der eingesetzten Materialien deutliche Unterschiede gibt. Als Folgerung kann festgehalten werden, dass bei der Reinigung von PFAS-belasteten Wässern grundsätzlich eine projektbezogene Identifizierung des potenziell geeignetsten Adsorber-Materials mit Versuchen unter Verwendung von repräsentativem Wasser und, sofern möglich, mit kontinuierlich betriebenen Kolonnen angeraten ist.



Abbildungen 4.1.1-1 a+b: Durchbruchverhalten verschiedener Adsorbentien für **Summe PFAS** in BV
a) Ablaufkonzentration **Summe PFAS [ng/l]** sowie b) relative Konzentration c/c_0 **Summe PFAS [-]**
bei einer Rohwasserkonzentration von 20.870 ng/l Summe PFAS (Mittelwert)

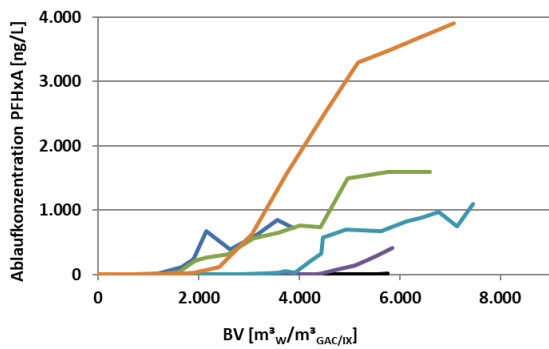


Abbildungen 4.1.1-1 c+d: Durchbruchverhalten verschiedener Adsorbentien für **PFBA** in BV
 c) Ablaufkonzentration **PFBA [ng/l]** sowie d) relative Konzentration **c/c₀ PFBA [-]**
 bei einer Rohwasserkonzentration von 570 ng/l PFBA (Mittelwert)

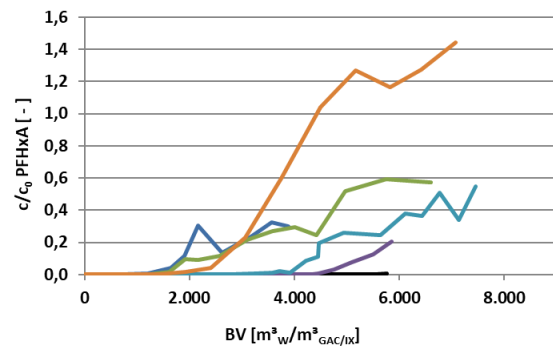


Abbildungen 4.1.1-1 e+f: Durchbruchverhalten verschiedener Adsorbentien für **PFPeA** in BV
 e) Ablaufkonzentration **PFPeA [ng/l]** sowie f) relative Konzentration **PFPeA c/c₀ [-]**
 bei einer Rohwasserkonzentration von 1.700 ng/l PFPeA (Mittelwert)

g)



h)



— GAC 1 — GAC 2 — GAC 3 — GAC 4 — GAC 5 — IX 0

Abbildungen 4.1.1-1 g+h: Durchbruchverhalten verschiedener Adsorbentien für **PFHxA** in BV
g) Ablaufkonzentration **PFHxA** [ng/l] sowie h) relative Konzentration **PFHxA** c/c_0 [-]
bei einer Rohwasserkonzentration von 2.500 ng/l PFHxA (Mittelwert)

Tabelle 4.1.1-4: Durchbruchverhalten von GAC und IX bei Beaufschlagung mit PFAS-belastetem Grundwasser;
Zusammenfassung der Ergebnisse aus den Abbildungen 4.1.1-1 a-h, dargestellt in BV [$m^3_W/m^3_{GAC/IX}$]
(Werte gerundet und zum Teil extrapoliert)

Inhaltsstoff	Adsorbent	frühester Durchbruch in BV bei		
		$c/c_0 = 10\%$	$c/c_0 = 25\%$	$c/c_0 = 50\%$
Summe der 21 PFAS	GAC	2.200	4.000	>>8.000
	IX	2.000	5.000	>>8.000
PFBA	GAC	1.700	1.800	2000
	IX	600	700	>1.500
PFPeA	GAC	1.900	2.000	4.500
	IX	1.200	1.300	1.500
PFHxA	GAC	>>6.000	>>6.000	4.300
	IX	2.500	3.000	3.500

Unter Verwendung der identischen Versuchsanordnung, d.h. unter Nutzung der halbtechnischen Säulenkolonnen und des oben charakterisierten Rohwassers, wurden weitergehende Testreihen durchgeführt, um den Einfluss verschiedener Filterparameter auf das Adsorptionsverhalten der PFAS zu beobachten. Als Adsorbentmaterial wurde die oben als GAC 1 benannte Kohle verwendet, die bei den vorliegenden Bedingungen das beste Durchbruchverhalten gezeigt hatte.

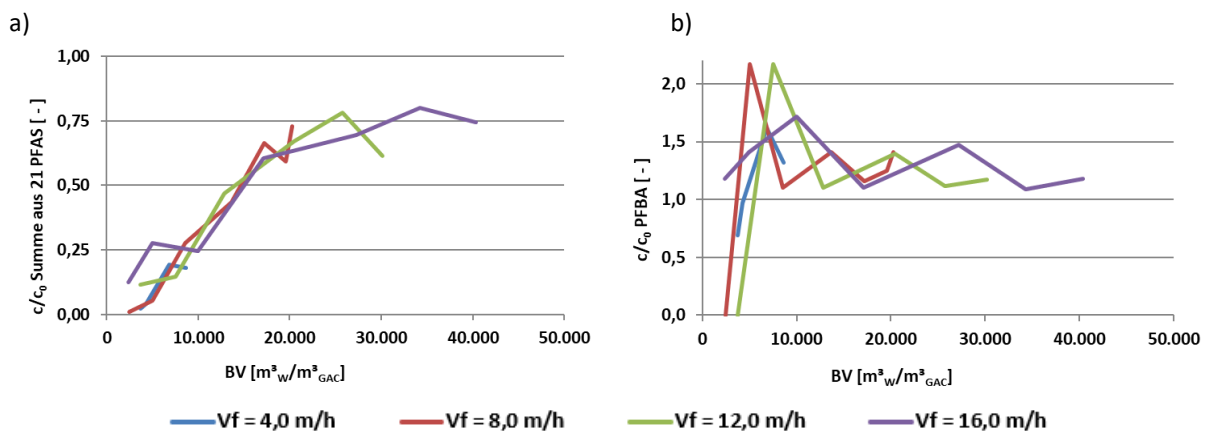
In den Abbildungen 4.1.1-2 a-d sind beispielhaft Durchbruchkurven für a) die Summe der als Einzelsubstanzen bestimmbarer PFAS, b) PFBA, c) PFOS und d) PFHxS bei verschiedenen Filtergeschwindigkeiten (4,0; 8,0; 12,0; 16,0 m/h Leerrohrgeschwindigkeit¹¹²) **nach 1,0 m**

¹¹² Leerrohrgeschwindigkeit: die auf den freien Querschnitt eines Rohres oder Reaktors bezogene Geschwindigkeit des Wassers [m/h]; errechnet aus dem Verhältnis von Volumenstrom [m^3/h] und freier Querschnittsfläche [m^2]

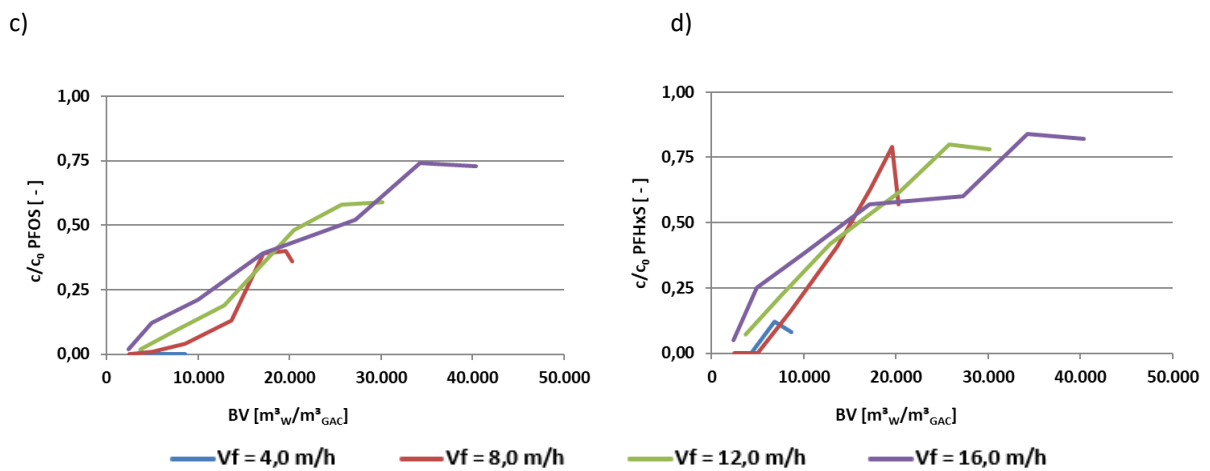
Filterbetthöhe (d.h. für die betrachteten Filtergeschwindigkeiten nach ca. 15, 7, 5 sowie 4 Minuten Aufenthaltszeit im Filterbett) als relative Konzentrationen über die Filterlaufzeit BV aufgetragen.

Es ist erkennbar, dass in dem Bereich der betrachteten Filtergeschwindigkeiten, der durchaus als praxisrelevanter Normalbereich zu bezeichnen ist, sämtliche Durchbrüche durch einen weitestgehend parallelen Verlauf der Kurven gekennzeichnet ist. Daraus folgt, dass bei einer großtechnischen Anwendung der betrachteten unterschiedlichen Filtergeschwindigkeiten kein signifikanter Unterschied im Durchbruchverhalten zu erwarten ist.

Evident werden ferner Chromatographie-Effekte bei dem kurzkettingen PFBA. Bereits nach kurzer Filterlaufzeit von ca. 5.000 BV zeigt sich ein deutlicher Durchbruch, der in diesem Beispiel zu einer Überhöhung der PFBA-Konzentration im Ablauf von bis zu 120% führt (d.h. $c/c_0 = 2,2$).



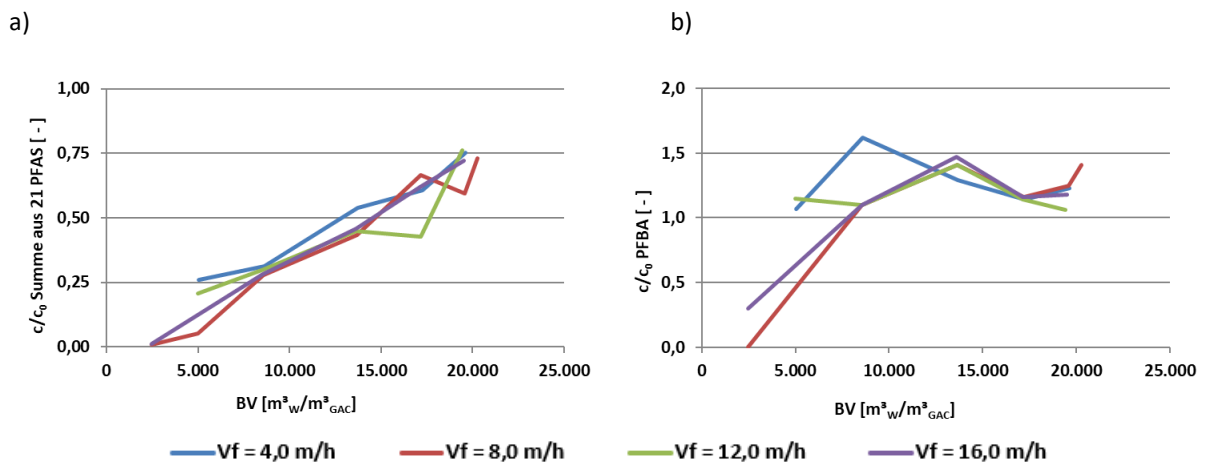
Abbildungen 4.1.1-2 a+b: Durchbruchverhalten der GAC 1 nach 1,0 m Schütthöhe bei verschiedenen Filtergeschwindigkeiten für a) **Summe PFAS** sowie für b) **PFBA**



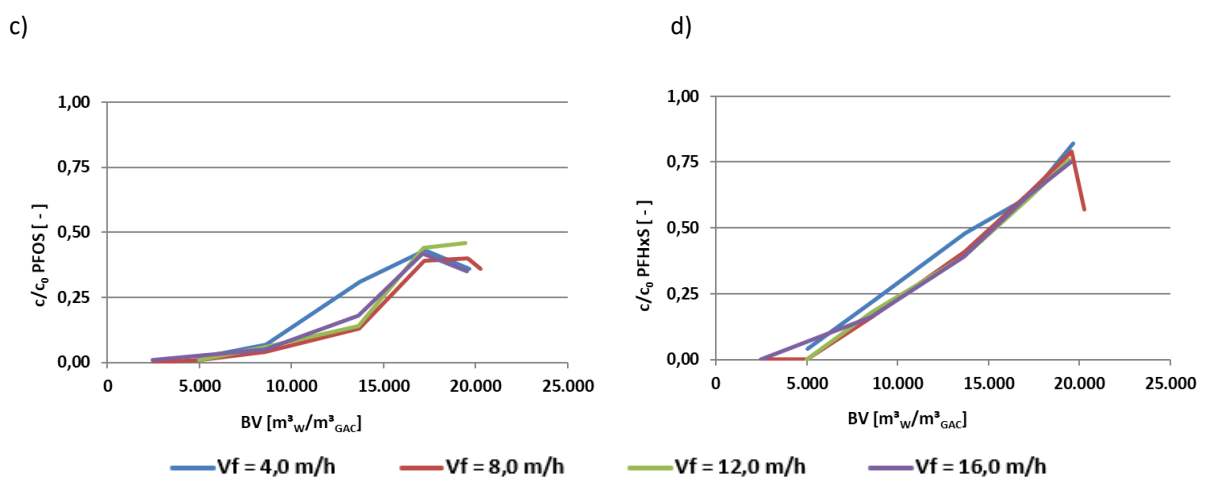
Abbildungen 4.1.1-2 c+d: Durchbruchverhalten der GAC 1 nach 1,0 m Schütthöhe bei verschiedenen Filtergeschwindigkeiten für c) **PFOS** sowie für d) **PFHxS**

In den Abbildungen 4.1.1-3 a-d werden die Durchbruchskurven für a) die Summe der als Einzelsubstanzen bestimmbar PFAS, b) PFBA, c) PFOS und d) PFHxS bei verschiedenen Filtergeschwindigkeiten (4,0; 8,0; 12,0; 16,0 m/h) **nach 7,5 Minuten Adsorptionszeit** (d.h. für die betrachteten Filtergeschwindigkeiten nach unterschiedlichen Schütthöhen) dargestellt.

Die Verläufe der Durchbruchskurven für die einzelnen PFAS-Kongeneren lassen ebenfalls kaum Unterschiede erkennen, was weitergehend die Beobachtung bestätigt, dass die Filtergeschwindigkeiten, soweit sich diese in dem Normalbereich bewegen, keinen signifikanten Einfluss auf die Adsorption ausüben.

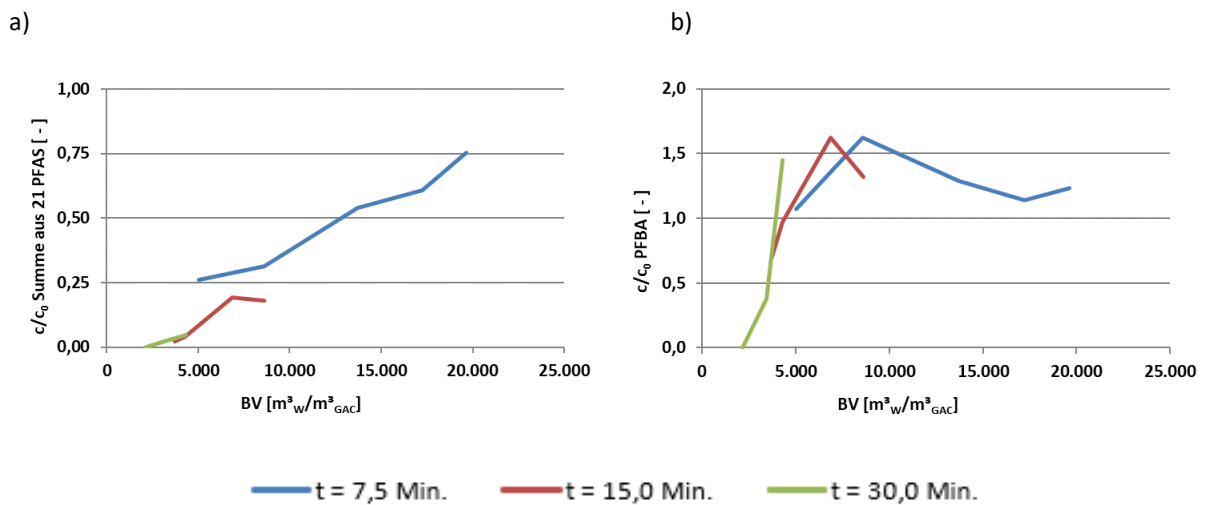


Abbildungen 4.1.1-3 a+b: Durchbruchverhalten der GAC 1 nach 7,5 Min. Adsorptionszeit bei verschiedenen Filtergeschwindigkeiten für a) **Summe PFAS** sowie für b) **PFBA**

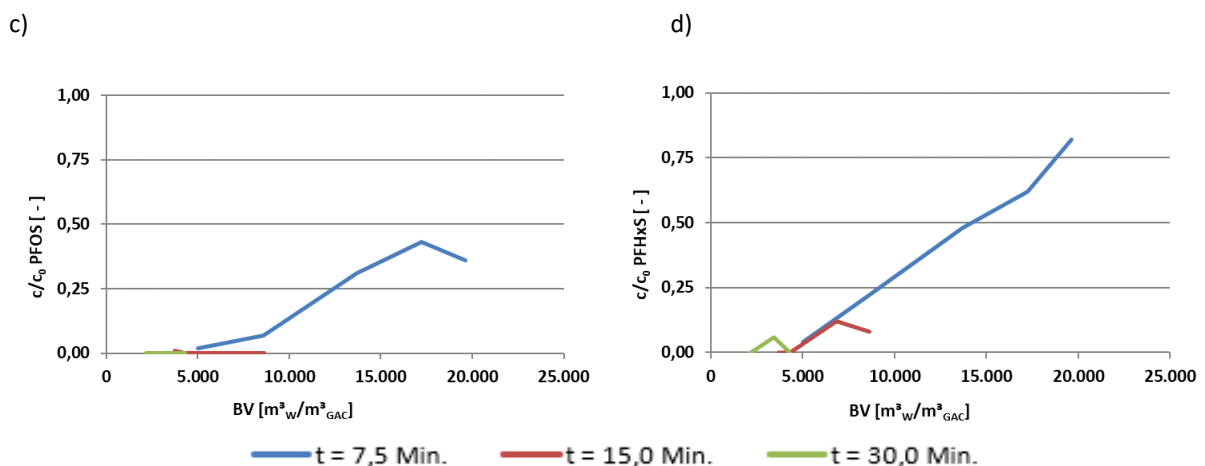


Abbildungen 4.1.1-3 c+d: Durchbruchverhalten der GAC 1 nach 7,5 Min. Adsorptionszeit bei verschiedenen Filtergeschwindigkeiten für c) **PFOS** sowie für d) **PFHxS**

In den Abbildungen 4.1.1-4 a-d werden die Durchbruchskurven für a) die Summe der als Einzelsubstanzen bestimmbar PFAS, b) PFBA, c) PFOS und d) PFHxS bei der Filtergeschwindigkeiten von 4,0 m/h für unterschiedliche Adsorptionszeiten (d.h. nach unterschiedlichen Schütthöhen) aufgetragen. Da die Kurven nur für begrenzte BV-Bereiche eine Überlappung haben, sind die Aussagen der Kurven nicht vollständig interpretierbar. Es kann jedoch zumindest für die besser adsorbierbaren Substanzen, wie PFOS und PFHxS, vermutet werden, dass selbst die Aufenthaltszeit - in dem betrachteten Bereich - keinen erheblichen Einfluss auf die Adsorbierbarkeit der perfluorierten PFAS ausübt.



Abbildungen 4.1.1-4 a+b: Durchbruchverhalten der GAC 1 bei einer Filtergeschwindigkeit von 4,0 m/h und unterschiedlichen Aufenthaltszeiten für a) **Summe der PFAS** sowie für b) **PFBA**



Abbildungen 4.1.1-4 c+d: Durchbruchverhalten der GAC 1 bei einer Filtergeschwindigkeit von 4,0 m/h und unterschiedlichen Aufenthaltszeiten für c) **PFOS** sowie für d) **PFHxS**

4.1.2 EINFLÜSSE AUF DIE ADSORPTION DURCH DIE HÖHE DES FILTERBETTES

Die nachfolgend dokumentierten Versuche wurden ebenfalls unter Nutzung einer Säulenkolonnenanlage erhoben (vgl. Abb. 3.2-2). Das für die Versuche verwendete Wasser wurde aus einem Brunnen gefördert, der sich innerhalb der bislang flächenhaft größten in Deutschland bekannten PFAS-Kontamination befindet (Raum Rastatt/Baden-Baden). Das Grundwasser zeigte lediglich eine geringe PFAS-Belastung von nur ca. 1,0 µg/l Summe PFAS. Jedoch war die PFAS-Zusammensetzung durch einen auffällig hohen Anteil kurzkettiger PFCA geprägt. Der DOC-Hintergrund war unauffällig und betrug lediglich 1,1 mg/l. Das Rohwasser wird in seiner Zusammensetzung in Tabelle 4.1.2-1 sowie in der Entwicklung über die Zeit in Abbildung 4.1.2-1 charakterisiert. Der Versuch wurde über annähernd 6 Monate durchgeführt.

Die in Abbildung 3.2-2 dargestellte Säulenanlage besteht aus 6 einzelnen Filterkolonnen, in die jeweils 1,0 m GAC eingebaut und die in diesem Experiment in Serie betrieben wurden. Während der Durchführung wurde der Schadstoffdurchbruch in unterschiedlichen Horizonten des Filterbettes (nach 1,0 / 2,0 / 3,0 / 4,0 / 5,0 / 6,0 m) beobachtet. Die verwendeten Filterparameter sind in Tabelle 4.1.2-2 dargestellt.

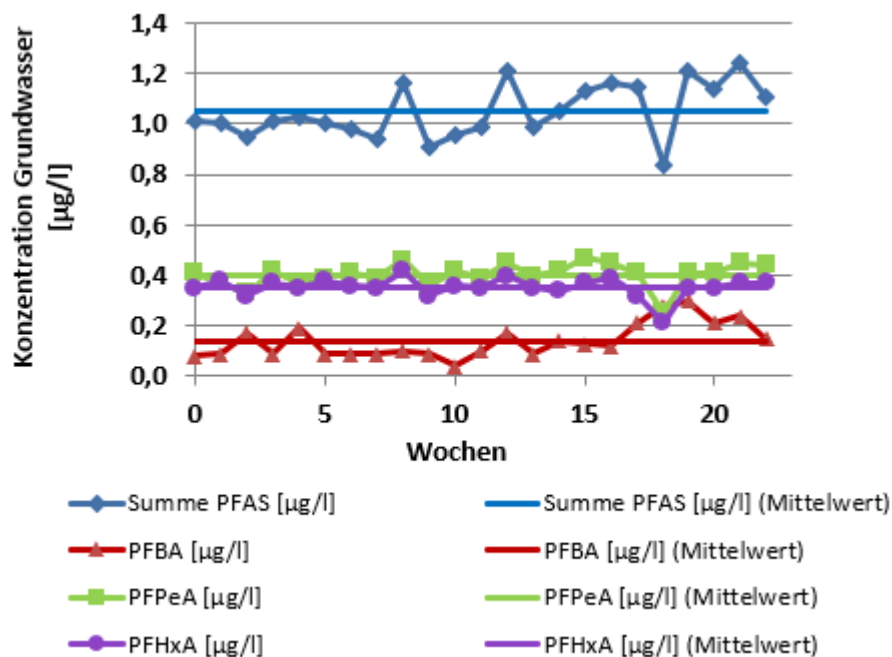


Abbildung 4.1.2-1: Entwicklung der PFAS-Konzentration im Rohwasser über die Zeit

Tabelle 4.1.2-1: Zusammensetzung des Grundwassers nach PFAS-Einzelsubstanzen [ng/l]
(vgl. ergänzende Abbildungen in Anhang 9)

	Konzentration	Anteil		Konzentration	Anteil
	[ng/l]	[%]		[ng/l]	[%]
PFBA	150	14,3			
PFPeA	400	38,1			
PFHxA	350	33,3	kurzkettige PFCA	900	85,7
PFHpA	70	6,7			
PFOA	70	6,7	langkettige PFCA	140	13,3
PFBS	10	1,0	kurzkettige PFSA	10	1,0
PFHxS	0	0,0			
PFHpS	0	0,0			
PFOS	0	0,0	langkettige PFSA	0	0
4:2 FTS	0	0,0	kurzkettige FTOH	0	0
6:2 FTS	0	0,0			
8:2 FTS	0	0,0	langkettige FTOH	0	0
			Summe kurzkettiger PFAS	910	86,7
			Summe langkettiger PFAS	140	13,3
			Summe PFAS	1.100	100,0

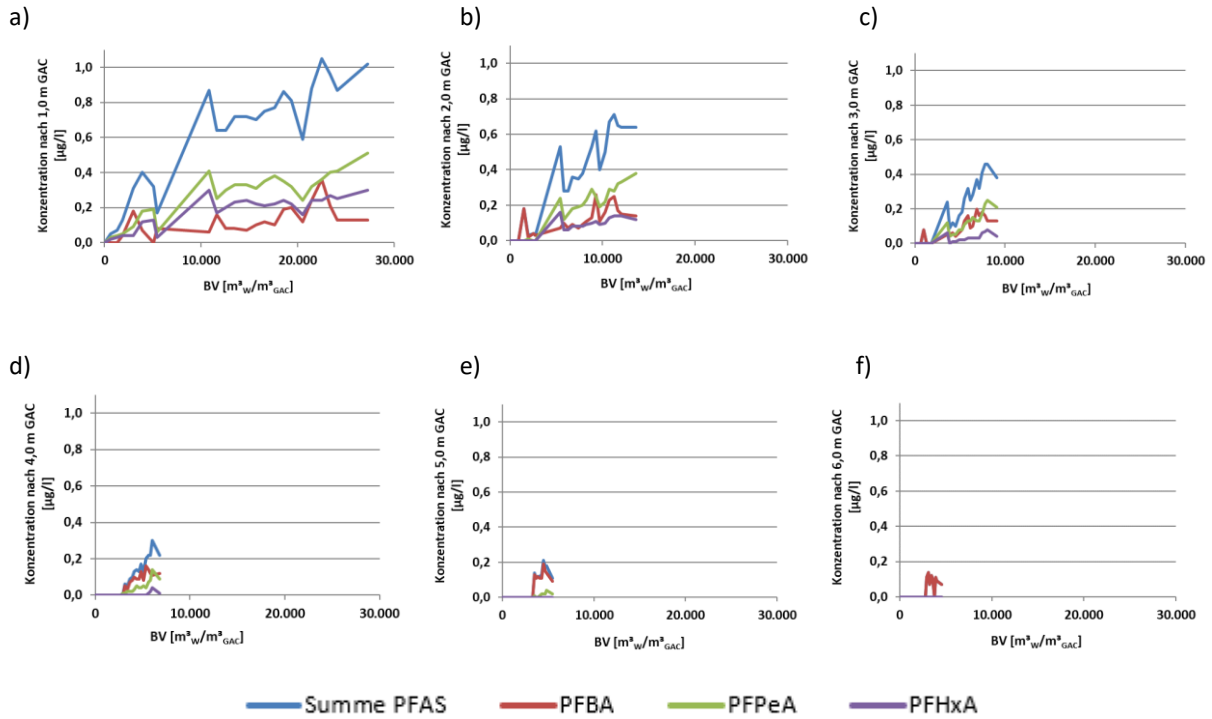
Tabelle 4.1.2-2: Filterparameter

Säulendurchmesser	[cm]	15,4
Anströmfläche	[cm ²]	186
Schütthöhe	[m]	1,0 bis 6,0
Volumen Adsorber	[L]	19 bis 114
Volumenstrom	[L/h]	150
Filtergeschwindigkeit	[m/h]	5,8
Aufenthaltszeit	[min.]	7 bis 45

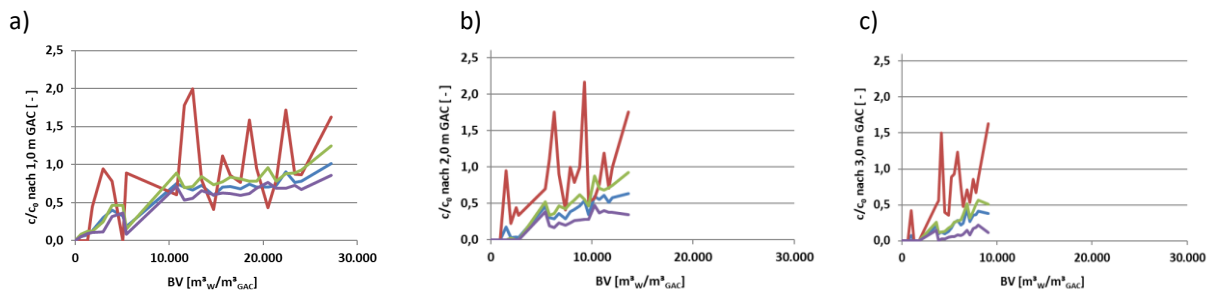
Tabelle 4.1.2-3: Charakterisierung des Adsorbermaterials

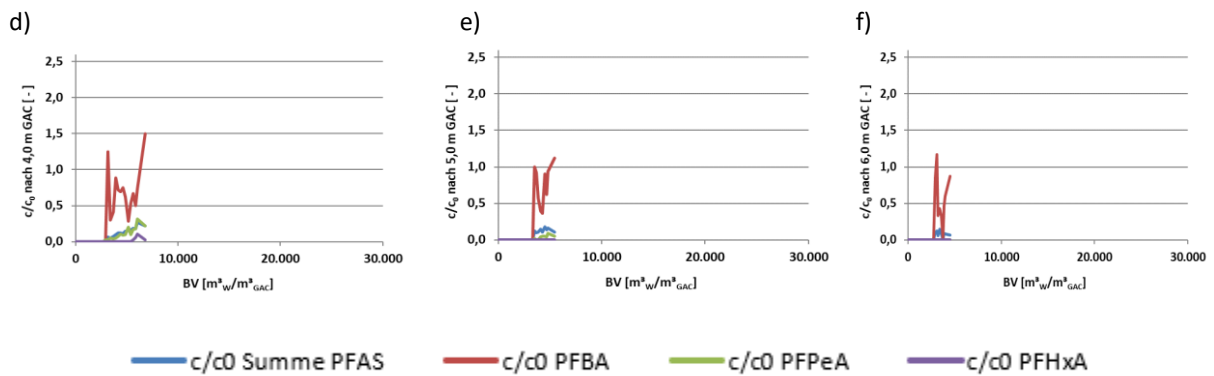
Material		Kokosnussschalen
Frischkohle / Reaktiviat		Frischkohle
Imprägnierung J/N		nicht imprägniert
BET-Oberfläche	[m ² /g]	1.100
Jodzahl	[mg/g]	1.050
Bettdichte	[kg/m ³]	475-525

In den Abbildungen 4.1.2-2 a-f bis 4.1.2-3 a-f werden die Filterdurchbrüche als Absolutwerte im Ablauf der jeweiligen Filtersäule sowie als relative Konzentration dargestellt. Weitere grafische Darstellungen finden sich im Anhang 9.



Abbildungen 4.1.2-2 a-f: Durchbruchverhalten eines Aktivkohlefilters in verschiedenen Filterbettiefen; dargestellt anhand von Ablaufkonzentrationen [µg/l] (c_0 = Konzentration Rohwasser; Ermittlung der BV basiert auf der Summe der jeweils durchflossenen Filtersäulen)





Abbildungen 4.1.2-3 a-f: Durchbruchverhalten eines Aktivkohlefilters in verschiedenen Filterbettstiefen; dargestellt anhand von relativen Konzentrationen c/c_0 [-] (c_0 = Konzentration Rohwasser; Ermittlung der BV basiert auf der Summe der jeweils durchflossenen Filtersäulen)

Aus den Durchbruchkurven wird erkennbar, dass das kurzketttige PFBA - obwohl diese Komponente im Vergleich zu den anderen kurzketttigen PFCA in deutlich geringerer Konzentration vorliegt - den anderen PFAS-Komponenten im Filterbett vorwegläuft. Die höher konzentrierten, und etwas besser adsorbierbaren, Komponenten PFPeA und PFHxA verdrängen das PFBA, so dass diese kurzketttige Substanz frühzeitig durchbricht.

Diese Beobachtung ist ein weiteres Indiz für die geringe Adsorbierbarkeit der kurzketttigen PFAS-Komponenten. Weiterhin wird anhand dieser Durchbruchkurven deutlich, dass PFAS-Substanzen mit unterschiedlichem Adsorptionsvermögen einem Verdrängungswettbewerb in den Tiefen des Filterbettes, bzw. den aufeinanderfolgenden Filtern, unterliegen. Insbesondere aus dem frühzeitigen Durchbrechen von PFBA in den hinteren Filtersäulen resultieren relative geringe Bettvolumina, bezogen auf das Gesamtsystem. Im Falle eines Vorhandenseins kurzketttiger PFAS-Substanzen im Rohwasser und deren Einbeziehung in die Zielwertvorgaben des Aufbereitungsprozesses kann ein solches Durchbruchverhalten zu einer frühzeitigen Überschreitung der gesetzten Aufbereitungszielwerte führen.

Für eine Optimierung der Filterlaufzeiten sollte daher nicht ausschließlich ein Monitoring des Ablaufs des letzten Filters erfolgen, sondern für ein optimiertes Filterregime das Durchbruchverhalten in den unterschiedlichen Tiefenzonen des Filterbettes beobachtet werden. Es empfiehlt sich daher, sowohl ein grundsätzliches als auch projektbezogenes Verständnis für das Durchbruchs- bzw. Verdrängungsverhalten der Einzelkomponenten zu erarbeiten. Dazu gehört die Überwachung der Abläufe, der einzelnen in dem Filterverband vorhandenen Filterstufen, um dort auftretende Konzentrationsüberhöhungen schwer adsorbierbarer PFAS zu erfassen (vgl. Abb. 4.1.2-2 bis 4.1.2-3).

Anhand entsprechend aufgenommener Durchbruchkurven kann das für unbeladene GAC zu erwartende Durchbruchverhalten bestmöglich prognostiziert werden, um einen aus betriebstechnischen Gesichtspunkten kritischen „spontanen“ Filterdurchbruch zu vermeiden und erforderlichenfalls einzelne Filter frühzeitig aus dem Filterverband nehmen zu können.

4.1.3 EINFLÜSSE AUF DIE ADSORPTION DURCH UNTERBRECHUNG DES AUFBEREITUNGSBETRIEBS, ÄNDERUNG DER ROHWASSERQUALITÄT UND VARIATION DER FILTERGESCHWINDIGKEIT

Die im Folgenden dokumentierten Versuche wurden unter Verwendung einer kleineren Säulenkolonnenanlage gewonnen (vgl. Abb. 3.2-1). Bei dem für die Versuche verwendeten Medium handelte es sich um ein industrielles Abwasser, welches eine Vergleichsweise hohe PFAS-Belastung von 35,2 mg/l und eine DOC-Hintergrundbelastung von 34,0 mg/l zeigte. Die PFAS-Zusammensetzung war zudem geprägt durch einen hohen Anteil kurzketziger PFCA (34%). Der Anteil sämtlicher kurzketziger PFAS betrug 58%. Das Wasser stellte aufgrund der Belastungssituation daher anspruchsvolle Bedingungen an den Aufbereitungsprozess. In der Tabelle 4.1.3-1 wird die Belastungssituation des Rohwassers tabellarisch dargestellt. Grafische Darstellungen der Rohwasserzusammensetzung finden sich zudem im Anhang 9. Die gewählten Filterparameter werden in Tabelle 4.1.3-2 dargestellt.

Tabelle 4.1.3-1: Zusammensetzung des Grundwassers nach PFAS-Einzelsubstanzen [ng/l]
(vgl. ergänzende Abbildungen in Anhang 9)

	Konzentration	Anteil		Konzentration	Anteil
	[µg/l]	[%]		[µg/l]	[%]
PFBA	3.800	10,8			
PFPeA	3.900	11,1			
PFHxA	4.300	12,2	kurzkettige PFCA	12.000	34,1
PFHpA	4.600	13,1			
PFOA	4.000	11,4			
PFNoA	2.600	7,4			
PFDeA	650	1,8			
PFUnA	80	0,2			
PFDoA	2,4	0,1	langkettige PFCA	12.000	33,9
PFBS	8.600	24,4			
PFPeS	0,2	0,0	kurzkettige PFSA	8.600	24,4
PFHxS	1,9	0,0			
PFHpS	5,1	0,0			
PFOS	2.700	7,7	langkettige PFSA	2.700	7,7

	Konzentration	Anteil		Konzentration	Anteil
4:2 FTS	0,0	0,0	kurzkettige FTSA	0	0,0
6:2 FTS	4,8	0,0			
8:2 FTS	0,0	0,0	langkettige FTSA	5	0,0
			Summe kurzkettiger PFAS	21.000	58,5
			Summe langkettiger PFAS	15.000	41,5
			Summe PFAS	36.000	100,0

Tabelle 4.1.3-2: Filterparameter

Säulendurchmesser	[cm]	5,4
Anströmfläche	[cm ²]	22,9
Schütthöhe	[cm]	100
Volumen Adsorber	[L]	2,3
Volumenstrom	[L/h]	30
Filtergeschwindigkeit	[m/h]	13,3
Aufenthaltszeit	[min]	5

Es wurden bei den Versuchsreihen drei verschiedene Materialien eingesetzt, die sich in zahlreichen Anwendungen als grundsätzlich geeignet erwiesen haben. Es handelt sich um eine Aktivkohle und zwei Ionenaustauscherharze (vgl. Tabellen 4.1.3-3 a+b).

Tabellen 4.1.3-3 a + b: Charakterisierung der Adsorbentien

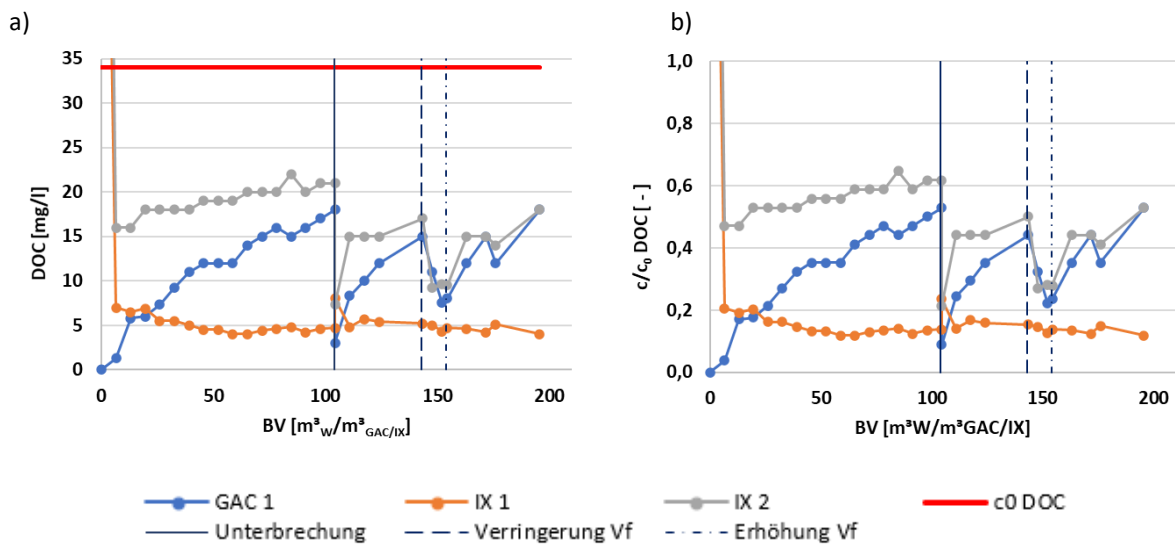
GAC 1		
Material		Steinkohle
Frischkohle / Reaktiviat		Reaktiviat
Imprägnierung J/N		nicht imprägniert
BET-Oberfläche	[m ² /g]	900
Jodzahl	[mg/g]	900
Bettdichte	[kg/m ³]	450

		IX 1	IX 2
Material		mit Divinylbenzol vernetztes Polystyrol	Polystyrol-Divinylbenzol-Copolymer
Funktionale Gruppe		Komplexes Amino	Tertiäre Amine
Erscheinungsbild		sphärische Perlen	ganze Perlen
Bettdichte	[kg/m ³]	650 - 700	680

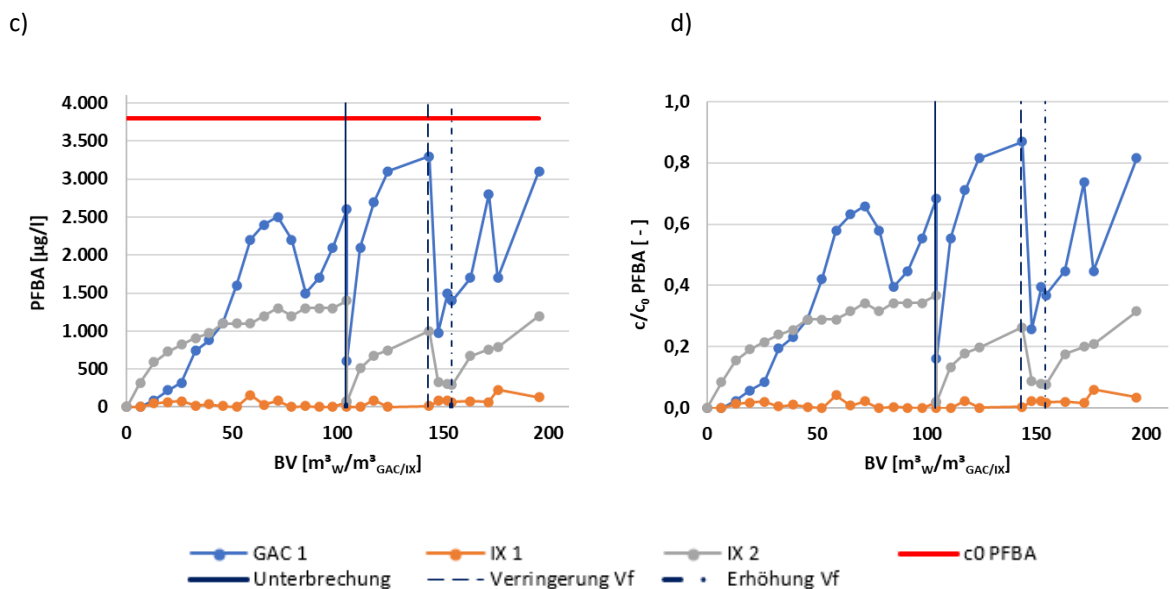
In den durchgeführten Versuchsreihen (siehe auch weitere Abbildungen in Anhang 9) sollten neben dem Adsorptionsverhalten der PFAS-Einzelsubstanzen auf verschiedenen Adsorber-Materialien ebenso Einflüsse beobachtet werden, die sich bei einem Betrieb von Adsorber-Anlagen vielfach als

„vom Normalbetrieb abweichende Randbedingung“ einstellen, wie temporäre Außerbetriebnahmen der Filteranlagen sowie Lastwechsel, welche zu Veränderungen der Filtergeschwindigkeit führen.

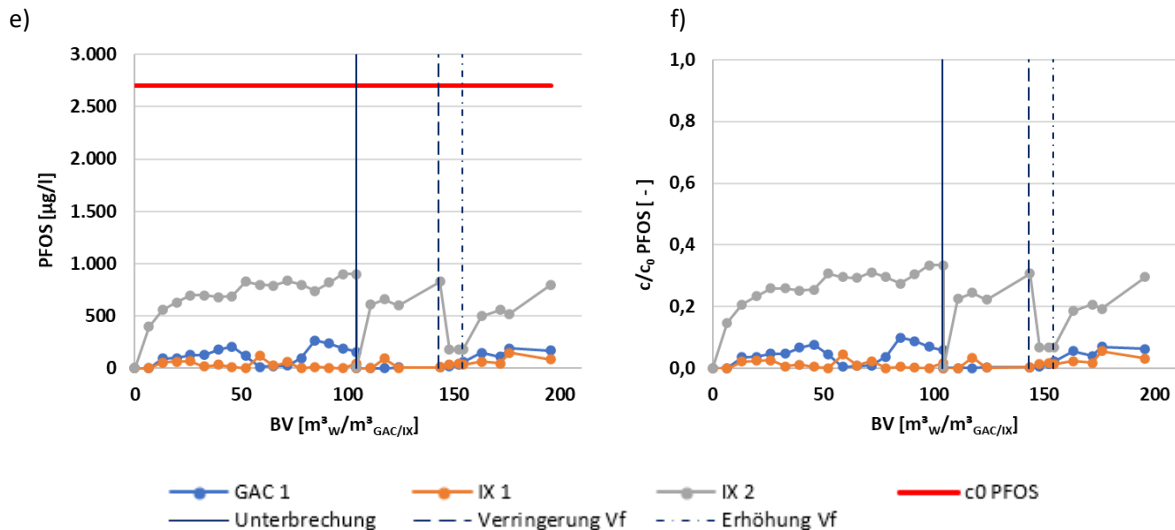
In dem ersten Beispiel wurde nach **104 BV** eine Unterbrechung des Aufbereitungsbetriebs für 23 Tage vorgenommen (in Abb. 4.1.3-1 a-h jeweils gekennzeichnet durch eine durchgehende senkrechte schwarze Linie). Ferner wurde eine mehrfache Variation der Filtergeschwindigkeit simuliert: nach **143 BV** erfolgte eine Reduzierung von 13,3 auf 4,4 m/h [unterbrochene senkrechte schwarze Linie] und bei **154 BV** erfolgte wiederum eine Erhöhung von 4,4 auf 8,8 m/h [senkrechte schwarze Strichpunktlinie].



Abbildungen 4.1.3-1 a+b: Durchbruchverhalten von DOC
a) Ablaufkonzentration DOC [mg/l] und b) c/c_0 DOC [-]

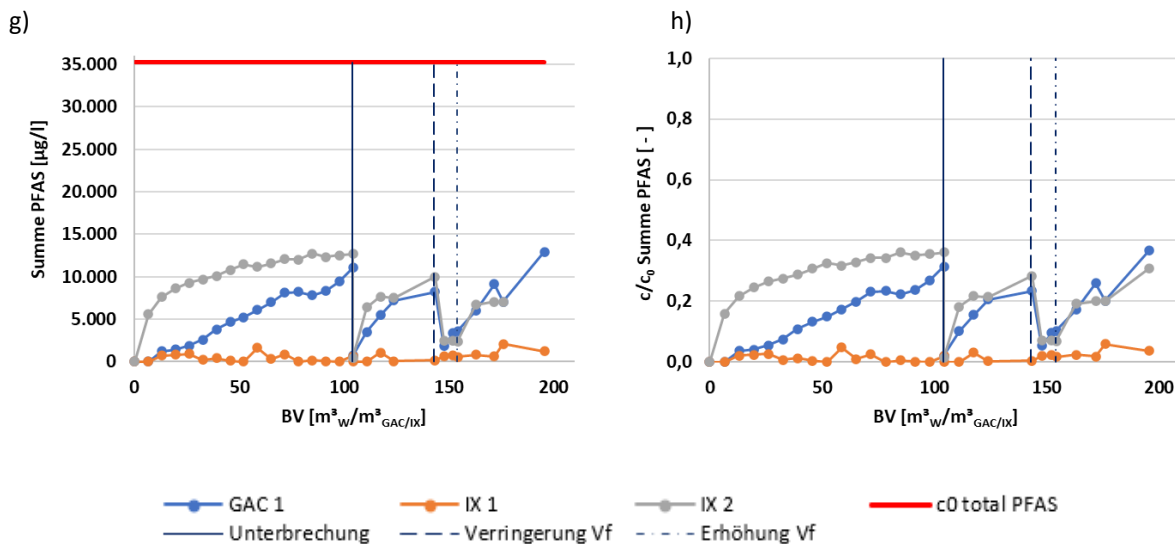


Abbildungen 4.1.3-1 c+d: Durchbruchverhalten von PFBA
c) Ablaufkonzentration PFBA [µg/l] und d) c/c_0 PFBA [-]



Abbildungen 4.1.3-1 e+f: Durchbruchverhalten von **PFOS** bei verschiedenen Adsorbentien

e) Ablaufkonzentration **PFOS** [$\mu\text{g/l}$] und f) c/c_0 **PFOS** [-]



Abbildungen 4.1.3-1 g+h: Durchbruchverhalten von **Summe PFAS** bei verschiedenen Adsorbentien

g) Ablaufkonzentration **Summe PFAS** [$\mu\text{g/l}$] und h) c/c_0 **Summe PFAS** [-]

Die Durchbruchkurven lassen ein deutlich unterschiedliches Durchbruchverhalten der drei verwendeten Materialien erkennen. Obgleich anhand der Informationen, die aus den Datenblättern der IX-Materialien zu entnehmen sind, zu vermuten ist, dass die Struktur und die funktionelle Gruppe der Produkte ähnlich aufgebaut sind, zeigen die beiden IX-Materialien stark voneinander abweichende Eigenschaften. IX 1 zeigt während der Beobachtungszeit sowohl für den Hintergrund-DOC als auch für sämtliche PFAS-Kongenere eine sehr gute Aufnahmekapazität. Ferner reagiert das Material auf die o. b. Testbedingungen ohne negative Auswirkungen.

GAC 1 und IX 2 zeigen bei der DOC-Adsorption (Abb. 4.1.3-1 a+b) ein annähernd gleiches Verhalten. Die Ablaufkonzentrationen der beiden Materialien haben nach dem Stillstand anfänglich ein geringeres Niveau als sich bereits vor dem Stillstand eingestellt hatte. Dieser Effekt lässt sich mit einer

Migration der zu adsorbierenden Substanzen von äußeren Bereichen der Adsorbentien in deren Inneres während des Stillstandes erklären (Sontheimer, 1985). Hierdurch stehen wieder Adsorptionsstellen im äußeren Bereich zur Verfügung. Nach der Wiederinbetriebnahme verlaufen die Durchbruchskurven dieser beiden Materialien ebenfalls annähernd parallel.

Wie bereits in den vorhergehenden Versuchen gezeigt, sind der Adsorption der kurzkettigen PFBA an der GAC 1 deutliche Grenzen gesetzt, d.h., nach dem Stillstand und nach Lastwechseln steigt die Durchbruchskurve mit steilerem Anstieg (Abb. 4.1.3-1 c+d). Eine negative Beeinflussung des Durchbruchsverhaltens aufgrund unterschiedlicher Filtergeschwindigkeiten, die sich im Normalbereich zwischen 4,0 und 16,0 m/h bewegen, konnte hingegen in früheren Versuchen (vgl. Abb. 4.1.1-3 a-d) nicht beobachtet werden. Da die früheren Untersuchungen bei konstanten Filtergeschwindigkeiten, d.h. ohne Variation der Geschwindigkeit innerhalb eines Versuches, durchgeführt wurden, kann gefolgert werden, dass Erhöhungen der Filtergeschwindigkeit bei vorbeladenen Aktivkohlefiltern (vgl. Abb. 4.1.3-1 a-h) jedoch einen negativen Einfluss auf das Durchbruchsverhalten ausüben kann.

Bei längerkettigen Verbindungen, wie PFOS (Abb. 4.1.3-1 e+f), sind Vorteile bei der GAC 1 gegenüber dem IX 2 zu erkennen. Bei dem kurzkettigen PFBA (Abb. 4.1.3-1 c+d) sind sehr steile Anstiege der Durchbruchskurven - insbesondere nach Wiederinbetriebnahme der Anlagen nach zuvor erfolgter Stillsetzung - zu beobachten. Die für PFBA sehr steil ansteigende Durchbruchskurve deckt sich mit Erkenntnissen aus anderen Versuchsreihen (vgl. Abb. 4.1.1-1 c+d, 4.1.1-2 b sowie 4.1.2-3 a-f). Die Durchbruchskurven für die Summe der PFAS verlaufen für GAC 1 und IX 2 annähernd parallel (Abb. 4.1.3-1 g+h).

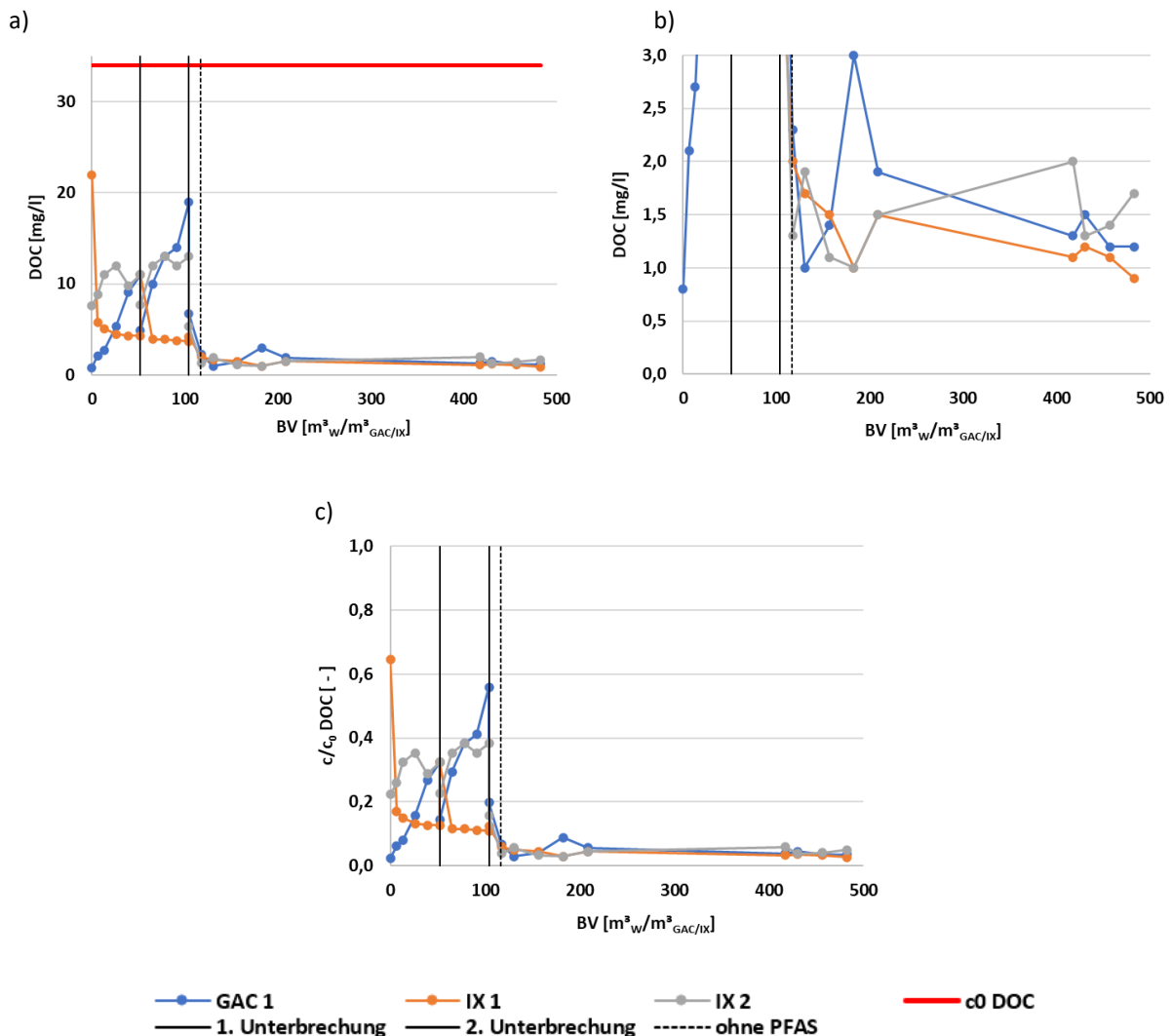
Der IX 1 zeigt durchgängig ein sehr positives Verhalten, insbesondere auch bei negativer Veränderung der Randbedingungen, wie Unterbrechung und Wiederinbetriebnahme der Aufbereitung sowie Erhöhung der Filtergeschwindigkeit.

Die nachfolgend erläuterte Versuchsreihe wurde mit dem identischen Abwasser, derselben Versuchsanlage und den gleichen Adsorbentien durchgeführt (Abb. 4.1.3-2 a-l). In diesem Beispiel wurden die Einflüsse mehrmaliger kurzzeitiger Unterbrechungen des Aufbereitungsbetriebs für jeweils 20 Stunden, gekennzeichnet durch durchgehende senkrechte schwarze Linien bei **52 BV** sowie **104 BV** sowie der Einfluss eines Wechsels des beaufschlagten Mediums von hoch mit PFAS belastetem Rohwasser zu nicht verunreinigtem Leitungswasser (gepunktete senkrechte schwarze Linie, die in der Legende als „ohne PFAS“ bezeichnet wird) bei **117 BV**, untersucht.

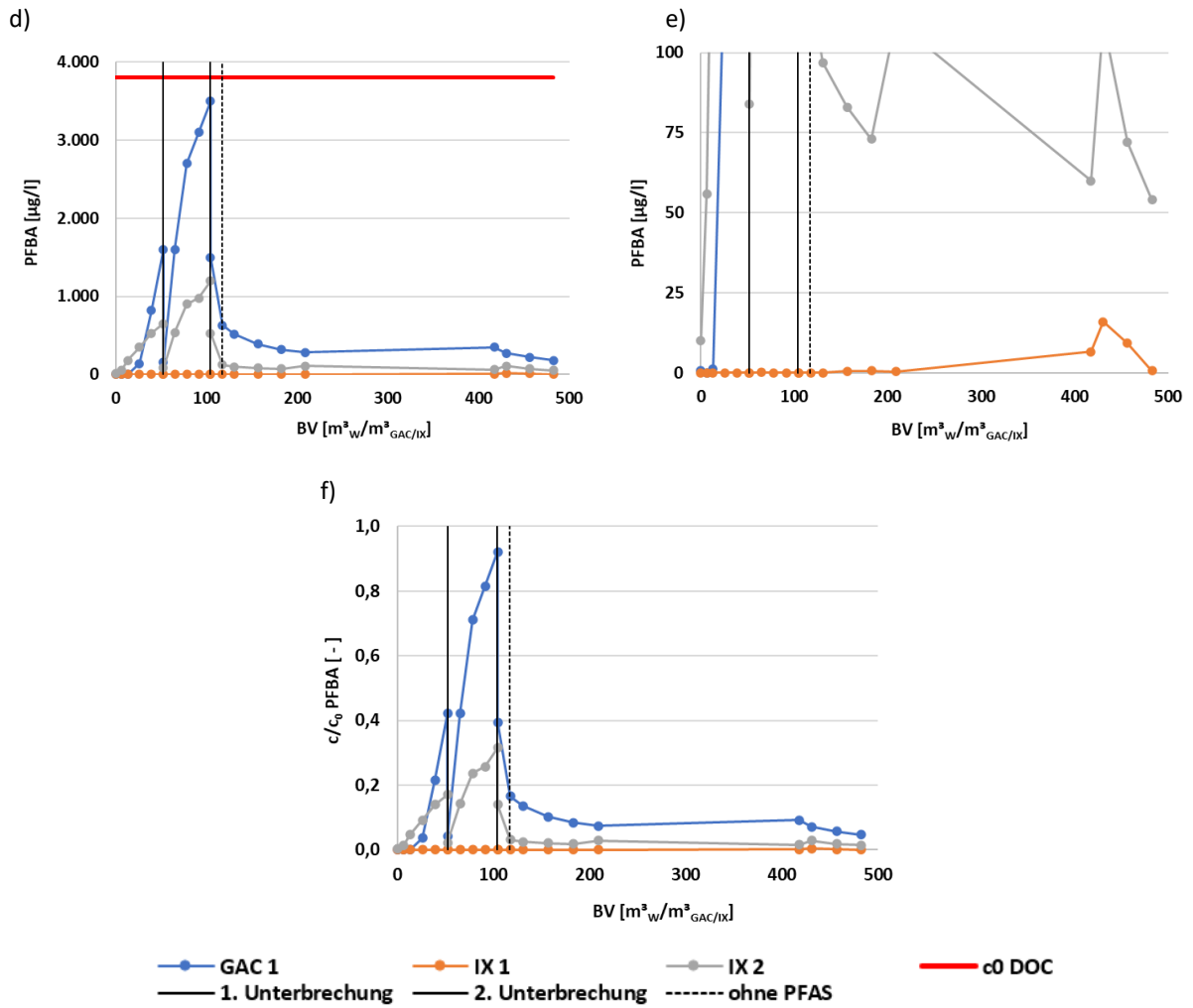
Die Beaufschlagung mit Frischwasser wurde gewählt, um eine Schwankung der Rohwasserkonzentrationen zu untersuchen, wie diese bei u.a. bei Industrie- und Feuerlöschwässern

häufig anzutreffen sind. Es sei darauf hingewiesen, dass sich die c_0 -Werte mit Beginn der Frischwasserspülung (bei 117 BV) weiterhin auf die ursprünglichen Rohwasserwerte beziehen und die berechneten Werte daher nicht das tatsächliche Verhältnis zu dem dann unbelasteten Wasser darstellen. Der daraus resultierende Fehler kann jedoch vernachlässigt werden, da hier grundsätzliche Effekte beim Durchbruchverhalten qualitativ und nicht quantitativ beschrieben werden sollen.

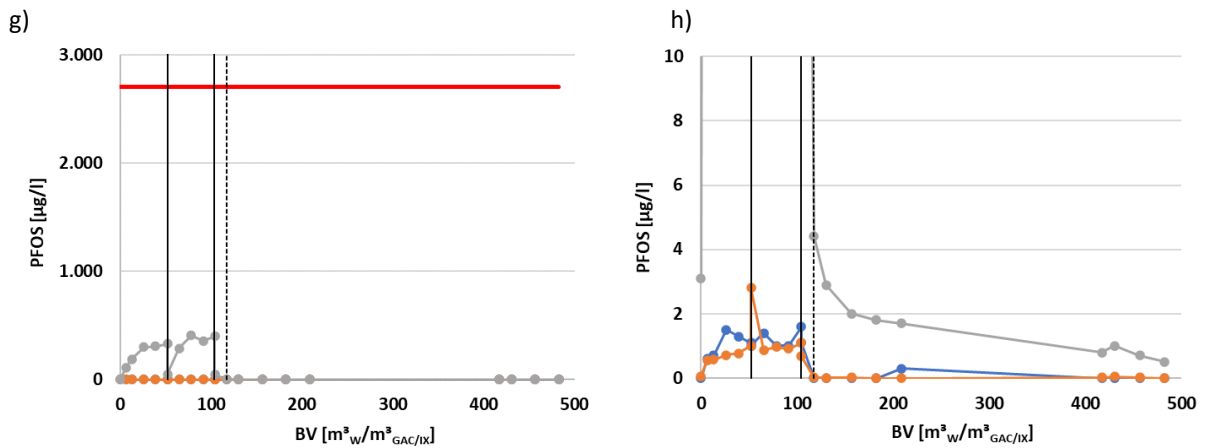
In den Abbildungen findet sich zu den einzelnen Parametern jeweils eine Darstellung, die die Ablaufkonzentrationen in Absolutwerten zeigt (Abbildungen a, d, g, j), eine weitere Darstellung, die die Filterabläufe in der relativen Konzentration abbildet (Abbildungen c, f, i, l), sowie ein weiteres Diagramm mit Absolutwerten, jedoch in einem Maßstab, der die Werte der Ablaufkonzentrationen nach der Frischwasserbeaufschlagung (Schadstoff-Elution) besser erkennbar macht (Abbildungen b, e, h, k), um insbesondere niedrige Werte des Filterablaufs einordnen zu können. Weitere Abbildungen, die Kurvenverläufe für andere PFAS-Substanzen darstellen, finden sich im Anhang 9.

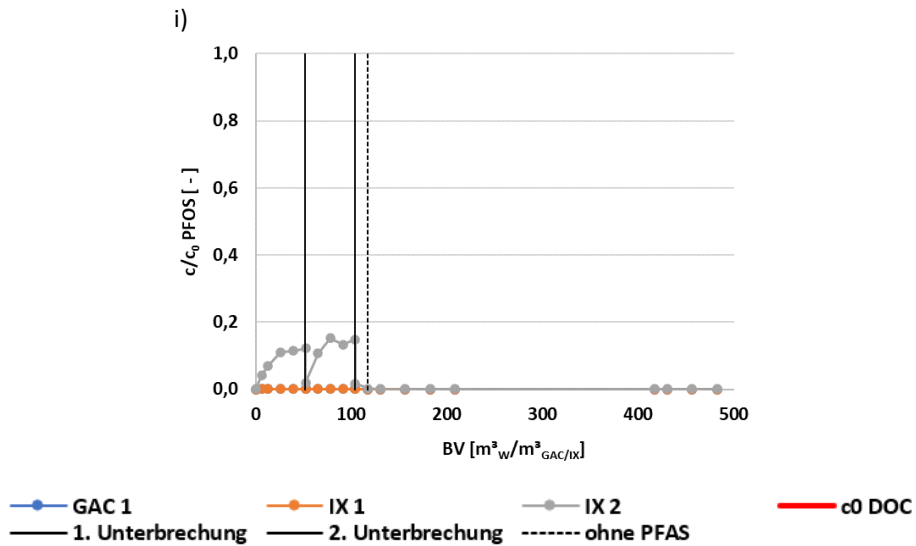


Abbildungen 4.1.3-2 a-c: Durchbruchverhalten von **DOC**
a+b) Ablaufkonzentration **DOC [mg/l]** und c) **c/c_0 DOC [-]**

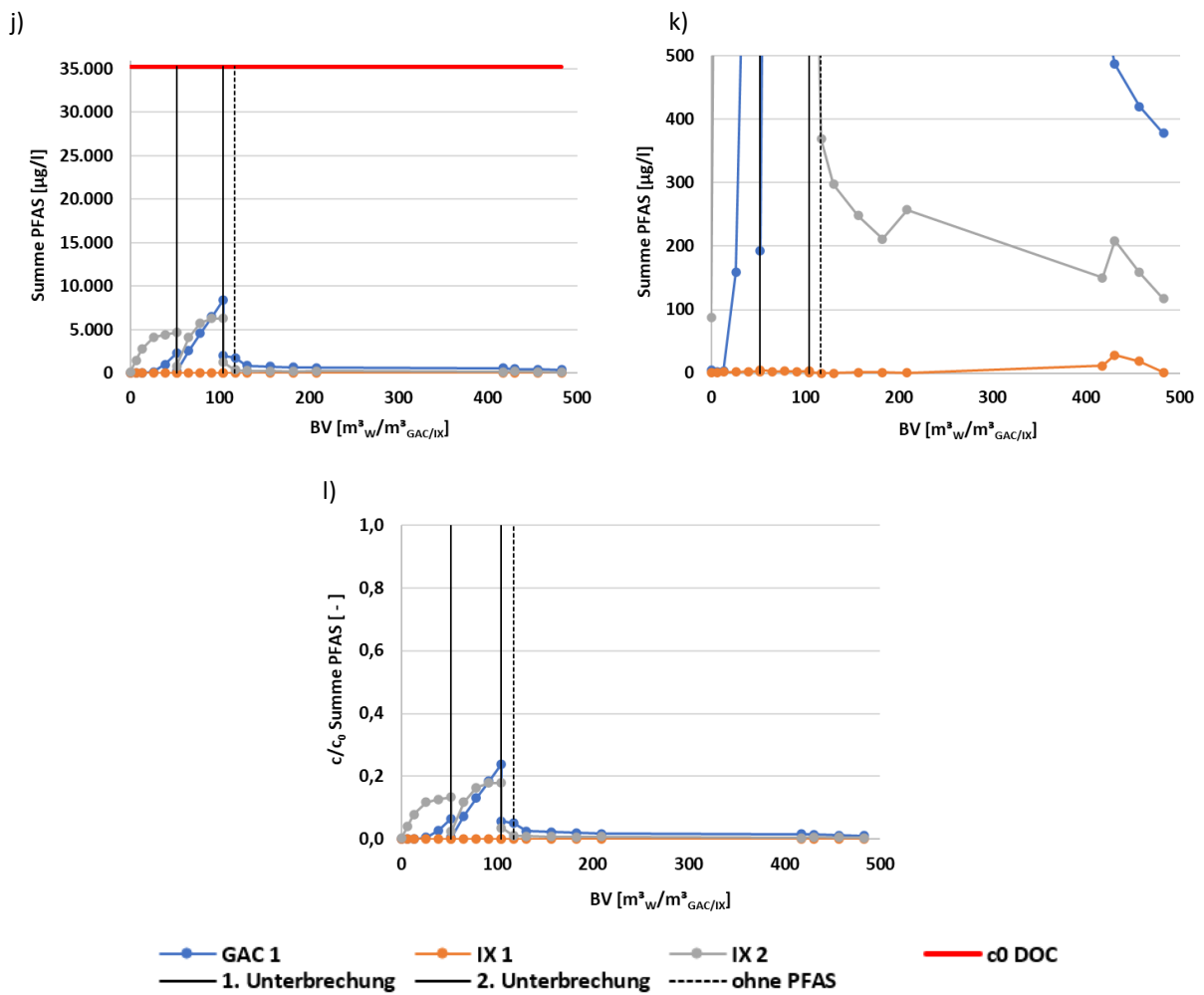


Abbildungen 4.1.3-2 d-f: Durchbruchverhalten von **PFBA**
 d+e) Ablaufkonzentration **PFBA** [µg/l] und f) c/c_0 **PFBA** [-]





Abbildungen 4.1.3-2 g-i: Durchbruchverhalten von PFOS
g+h) Ablaufkonzentration PFOS [$\mu\text{g/l}$] und i) c/c_0 PFOS [-]



Abbildungen 4.1.3-2 j-l: Durchbruchverhalten von **Summe PFAS**
j+k) Ablaufkonzentration **Summe PFAS** [$\mu\text{g/l}$] und l) c/c_0 **Summe PFAS** [-]

Wie in der vorangegangenen Untersuchung (vgl. Abb. 4.1.3-1 a-h) zeigt sich auch in dieser Versuchsreihe bei einzelnen Materialien (GAC 1 und IX 2) nach kurzen Stillständen ein z. T. steilerer Anstieg des Durchbruchs, der innerhalb kurzer Zeit das Niveau vor dem Stillstand überschreitet. Im Gegensatz zu diesem Verhalten, ist dieser Effekt bei IX 1 nicht zu erkennen.

Nach dem Wechsel des beaufschlagten Mediums von hochbelastetem Abwasser zu unbelastetem Trinkwasser kann ein fortdauernder Austrag von DOC (Abb. 4.1.3-2 a-c) als auch von PFAS-Substanzen beobachtet werden (Abb. 4.1-3-2 d-f). IX 1 zeigt sich auch bei dieser Randbedingung als unempfindlich, wobei eine vollständige Rückhaltung der kurzkettigen Substanzen PFBA (4.1.3-2 d-f) und PFBS (vgl. Anhang 9) auch mit IX 1 nicht möglich war. Im Laufe der Beaufschlagung mit Frischwasser stiegen die Konzentrationen im Filterablauf sogar an. Die Konzentrationen im Filterablauf von IX 1 bewegten sich jedoch jederzeit auf einem deutlich niedrigeren Niveau als bei GAC 1 und IX 2.

Die festgestellten Beobachtungen können daher als starkes Indiz dafür gelten, dass mit einer Verringerung der PFAS-Konzentration im Rohwasser eine Verdrängung einzelner PFAS-Substanzen einhergehen kann. Ein solcher Effekt ist bei einem konstanten Konzentrationsniveau im Rohwasser, wie dieses üblicherweise bei Grundwassersanierungen angenommen werden darf, nicht unbedingt zu erwarten. Hingegen sind bei einer Behandlung einzelner Wasserchargen oder stark schwankender Zulaufkonzentrationen, wie diese im Zuge der Behandlung von Feuerlöschwässern, industriellen Abwässern oder bei CP-Anlagen durchaus vorkommen oder sogar als typischer Lastfall angenommen werden müssen, bei vorbeladenen Festbettfiltern Verdrängungseffekte zu erwarten. Ein ungewollter - u.U. temporärer - Austrag von PFAS wäre daher bei der Verfahrensauswahl und dem Betrieb der Behandlungsanlage möglich und muss daher unbedingt in die Betrachtung einbezogen werden.

Eine gewissenhafte Vorselektion vermeintlich geeigneter Filtermaterialien, die Etablierung einer Kombination mehrerer Behandlungsverfahren (vgl. Kap. 4.3) sowie ein sehr gewissenhaftes Monitoring der Filterabläufe sind daher dringend angeraten.

4.1.4 EINFLÜSSE AUF DIE ADSORPTION DURCH EINE ORGANISCHE HINTERGRUNDBELASTUNG

Nachfolgend wird der Einfluss von organischen Hintergrundbelastungen auf die Adsorption von PFAS-Einzelverbindungen anhand von Säulenversuchen und Jar-Test-Reihen dargestellt. In der zuerst dokumentierten Versuchskampagne wurde eine Säulenkolonnenanlage genutzt, wie diese auch in dem zuvor beschriebenen Versuch eingesetzt wurde (vgl. Abb. 3.2-1). Die verwendeten Zusammensetzungen der synthetisch hergestellten AFFF-Verdünnungen sind in Tabelle 4.1.4-1 aufgetragen. Die Filterparameter werden in Tabelle 4.1.4-2 dargestellt. Als Filtermaterialien wurden die in dem vorangehenden Kapitel als GAC 1 und IX 1 bezeichneten Produkte eingesetzt (siehe Tabellen 4.1.4-3 a+b).

Die aufzubereitenden Medien wurden als 0,25%-, 0,5%- und 1,0%-Verdünnung in Leitungswasser (vgl. Anhang 10) aus handelsüblichem AFFF-Löschmittelkonzentrat (vgl. Anhang 11) angesetzt und sollten damit eine Realwassermatrix simulieren, jedoch in diesem Fall ohne Brandnebenprodukte. Davon ausgehend, dass AFFF-Konzentrate im Feuerlöschbetrieb als 1,0 bis 3,0%-Verdünnungen eingesetzt werden (Terbeck, 2016), erscheinen die o.g. Versuchsmischungen dennoch praxisnah zu sein, da im großtechnischen Einsatz von einer Verdünnung der aufgefangenen Löschwässer infolge des Zutritts von Löschwässern ohne Schaummittelanteilen auszugehen ist. Den Verdünnungen wurden ansonsten keine weiteren Substanzen hinzugefügt. Der DOC-Gehalt resultiert zu maßgeblichen Anteilen (1.900 mg/l bei 1% AFFF-Premix) aus den in den Löschmittelkonzentraten enthaltenen organischen Bestandteilen, wie nicht-fluorierten Tensiden (vgl. Abb. 2.4.2-1), Glykol, Proteinen, etc. und wird nur zu geringen Anteilen durch den PFAS-Gehalt (3,6 mg/l bei 1% AFFF-Premix) beeinflusst.

Da bei der Interpretation der nachfolgend dargestellten Durchbruchskurven (Abb. 4.1.4-1 a-l) die Beaufschlagung der Adsorbentien mit hohen DOC-Gehalten zu berücksichtigen ist, werden in der Tabelle 4.1.4-1 neben den fluororganischen Inhaltsstoffen auch die DOC-Gehalte dargestellt.

Da es sich um ein „neues“ Löschmittel aus dem Jahr 2018 handelt, sind in dem Produkt keine PFSA, jedoch kurzkettige PFCA und hohe Konzentrationen an polyfluorierten Verbindungen, wie FTSA und Capstone-Produkte, vorhanden. Neben der Einzelstoffanalytik wurde daher als Parameter zur Beurteilung des Gesamt-PFAS-Gehaltes das organisch gebundene Fluor gemessen. Anhand dieses Parameters konnte der Gehalt der polyfluorierten Precursor-Substanzen, die nicht mittels Einzelsubstanzanalytik nachweisbar sind, abgeschätzt werden (vgl. Kap. 2.4.2.3 u. Kap. 3.4). Weiterhin wurde der DOC gemessen. Die dargestellten Werte für organisch gebundenes Fluor und DOC verhalten sich entsprechend der gewählten Verhältnisse der AFFF-Verdünnungen. Bei der PFAS-Einzelsubstanzanalytik (Summe PFAS inkl. Capstone, Summe PFAA, Summe Capstone sowie 6:2 FTS) sind hingegen deutliche Abweichungen erkennbar, die auf Messungenauigkeiten zurückzuführen sind (vgl. Kap. 3.4).

Tabelle 4.1.4-1: Zusammensetzung der synthetisch hergestellten Löschwässer aus AFFF-Schaummittelkonzentraten

		1%-AFFF-Premix	0,5%-AFFF-Premix	0,25%-AFFF-Premix
Organisch gebundenes Fluor	[mg/l]	102	53	21
Summe PFAS inkl. Capstone	[µg/l]	3.600	2.200	740
Summe PFAA	[µg/l]	66	50	24
Summe Capstone	[µg/l]	1.100	700	200
6:2 FTS	[µg/l]	2.400	1.400	510
DOC	[mg/l]	1.900	850	423

Tabelle 4.1.4-2: Filterparameter

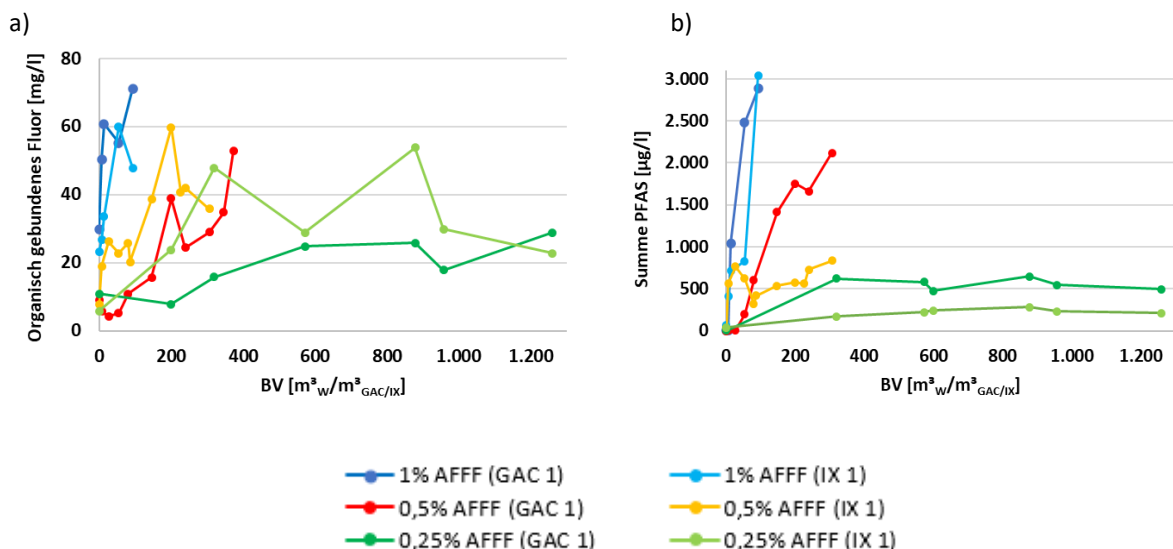
Säulendurchmesser	[cm]	5,4
Anströmfläche	[cm ²]	22,9
Schütthöhe	[cm]	100
Volumen Adsorber	[L]	2,3
Volumenstrom	[L/h]	30
Filtergeschwindigkeit	[m/h]	13,3
Aufenthaltszeit	[min]	5

Tabellen 4.1.4-3 a+b: Charakterisierung der Adsorber-Materialien

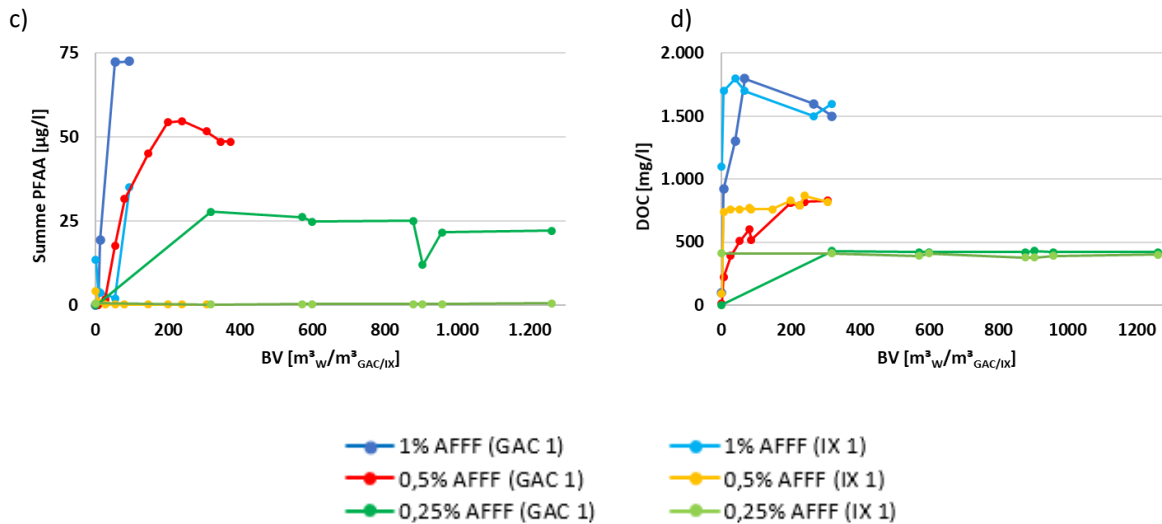
a)		GAC 1
Material		Steinkohle
Frischkohle / Reaktivat		Reaktivat
Imprägnierung J/N		nicht imprägniert
BET-Oberfläche	[m ² /g]	900
Jodzahl	[mg/g]	900
Bettdichte	[kg/m ³]	450

b)		IX 1
Material		mit Divinylbenzol vernetztes Polystyrol
Funktionale Gruppe		Komplexes Amino
Erscheinungsbild		sphärische Perlen
Bettdichte	[kg/m ³]	650 - 700

In den Abbildungen 4.1.4-1 a-h werden Durchbruchkurven für verschiedene Parameter dargestellt. In Ergänzung zu den dort dargestellten Parametern finden sich in Anhang 9 Durchbruchkurven für weitere Substanzen bzw. Substanzgruppen.



Abbildungen 4.1.4-1 a+b: Durchbruchverhalten bei unterschiedlichen Rohwasserkonzentrationen
 a) Ablaufkonzentration **organisch gebundenes Fluor [mg/l]** und b) Ablaufkonzentration **Summe PFAS [µg/l]**



Abbildungen 4.1.4-1 c+d: Durchbruchverhalten bei unterschiedlichen Rohwasserkonzentrationen
c) Ablaufkonzentration **Summe PFAA [µg/l]** und d) Ablaufkonzentration **DOC [mg/l]**

Eine konkrete Interpretation der Durchbruchskurven für die 0,5- und 1,0%-Verdünnung ist aufgrund der steilen Anstiege der Durchbruchskurven kaum möglich. Bei den deutlich flacheren Kurvenverläufen bei der 0,25%-Verdünnung zeigen sich für die GAC 1 und den IX 1 bei verschiedenen Substanzen bzw. Substanzklassen unterschiedliche Eignungen. Insbesondere für die perfluorierten PFAS (PFAA) zeigt der eingesetzte IX 1 ein deutlich besseres Durchbruchverhalten als die verwendete GAC 1 (vgl. Abb.4.1.4-1 e+f). Diese Beobachtungen bestätigen den bereits zuvor geäußerten Ansatz, dass bei komplex belasteten Wässern eine Kombination unterschiedlicher Adsorbentien zielführend sein kann. Insbesondere wird die Eignung des IX 1 für die PFAA deutlich, da mehr als 1.200 BV sowohl bei der 0,25%- als auch bei der 0,5%-Verdünnung erreicht wurden, ohne dass ein nennenswerter Durchbruch zu beobachten war.

Beim Einsatz der 1,0%-Verdünnung wurde die Filterlaufzeit aufgrund einer im Filtrat aufgetretenen Schaumbildung sowie einer erkennbaren Erhöhung der Viskosität des Wassers verkürzt. Der visuell erkannte Durchbruch der Filter bestätigt sich in den gewonnenen Messergebnissen (Abb. 4.1.4-1 a-d). Ein Erklärungsansatz für den sehr steilen Anstieg des Durchbruchs bei der 1%-Verdünnung kann die hohe Beaufschlagung mit DOC sein. Auch bei anderen - hier nicht dokumentierten Versuchen - zeigte sich bei hohen DOC-Gehalten eine hohe Sensibilität sowohl von GAC- als auch IX-Materialien, die häufig zu einem frühzeitigen Filterdurchbruch von PFAS führten.

Sowohl bei der GAC 1 als auch bei dem IX 1 ist auch in dieser Versuchsreihe ein annähernd unmittelbarer Durchbruch von DOC bei sämtlichen drei Verdünnungen zu beobachten (Abb. 4.1.4-1 d). Da das DOC-Rückhaltevermögen sehr gering ist, kann dadurch die Vermutung bestätigt werden, dass mit sehr hohen DOC-Konzentrationen eine Schwächung der Aufbereitungsleistung einhergeht.

Um den Einfluss einer organischen Hintergrundbelastung gezielter beurteilen zu können, wurden ergänzend die im Folgenden beschriebenen Jar-Tests durchgeführt (vgl. Kap. 3.1.1).

Die Basis stellte ein mit ca. 3,5 mg/l Summe PFAS belastetes Wasser dar, welches nach einem Brandereignis in einem Speicherbecken zurückgehalten und dort über längere Zeit gelagert wurde. Dieses Wasser war geprägt durch einen hohen Anteil an PFCA (36,7% kurzkettige und 34,6% langkettige PFCA) und einen hohen Gehalt an kurzkettigen PFAS (60,3%) (vgl. Tab. 4.1.4-4). Aufgrund der langen Speicherung hatte sich der DOC-Gehalt des Löschwassers durch eine Speicherdauer von ca. 3 Jahren deutlich reduziert und zeigte nicht mehr die vielfach anzutreffenden DOC-Gehalte von mehreren Hundert Milligramm DOC je Liter Wasser (vgl. Tab. 4.1.4-1). Zu Versuchsbeginn wurde bei diesem Wasser lediglich eine DOC-Konzentration von nur noch 4,4 mg/l angetroffen und war somit geeignet, um durch eine künstliche stufenweise Erhöhung die Einflüsse von DOC auf die Adsorption zu untersuchen.

Der DOC-Hintergrund wurde dementsprechend unter Nutzung von „Fluor-freiem Mehrbereichsschaummittel¹¹³-Konzentrat“ modifiziert, welches dem Wasser in unterschiedlichen Mengen hinzugefügt wurde. Die untersuchten DOC-Hintergrundbelastungen betrugen 4,4 (ohne Zugabe von zusätzlichem Schaummittel-Konzentrat), 27, 84, 170 und 370 mg/l. Die PFAS-Belastung wurde durch das Hinzufügen des „Fluor-freien Löschmittelkonzentrats“ nicht verändert.

Für die Versuche wurde GAC 1 im Mörser pulverisiert und homogenisiert. Die derart hergestellte PAC wurde für sämtliche Versuche verwendet, so dass Fehler aufgrund von Abweichungen bei den Korngrößen in den einzelnen Testreihen ausgeschlossen werden konnten. Die Versuche sind unter Zugabe unterschiedlicher Mengen (50, 100, 200, 300, 400, 500 mg/l) (Charakterisierung gemäß Tabelle 4.1.4-3 a) durchgeführt worden. Da es das Ziel dieser Testreihen war, den Einfluss einer aus einem Löschmittel stammenden DOC-Hintergrundbelastung auf die Adsorption von PFAS unter möglichst praxisnahen Gegebenheiten zu untersuchen, wurden bewusst keine idealen Bedingungen geschaffen, sondern ein Rührreaktor simuliert, indem die PAC in offenen Bechergläsern (vgl. Kap. 3.1.1) nur 30 Minuten mit dem zu behandelnden Medium in Kontakt gebracht wurde. Die Durchführung der Versuche erfolgte gemäß den im Anhang 6 erläuterten Versuchsvorschriften.

Tabelle 4.1.4-4 stellt die PFAS-Zusammensetzung im Rohwasser dar. In den Abbildungen 4.1.4-2 a-f wurden die mit unterschiedlichen PAC-Mengen für ausgewählte Einzelsubstanzen bzw. substanzgruppen (PFOS, PFBS, PFOA, PFBA, Summe PFAS und DOC) erzielten Eliminationen für die einzelnen Wässer mit den verschiedenen DOC-Hintergrundbelastungen aufgetragen. Im Anhang 9

¹¹³ Mehrbereichsschaummittel (MBS) sind Fluor-freie und auf der Basis synthetisch erzeugter Tenside hergestellte Schaummittelkonzentrate. MBS ähneln in der Konzeption Waschmitteln und sind aus grenzflächenaktiven Substanzen (hydrolysierte Fettalkohole oder Tenside) aufgebaut.

finden sich korrespondierende Tabellen, die die Eliminationen für die vorgenannten sowie für weitere PFAS-Substanzen beinhalten. Bei der Diskussion der Eliminationen ist zu beachten, dass die erhobenen Werte für die im Rohwasser nur in geringen Konzentrationen vorhandenen PFAS-Einzelsubstanzen (wie sämtliche langkettigen PFCA sowie PFPeS, PFHxS, PFHpS und 6:2 FTS) nicht überinterpretiert werden sollten. Insbesondere für das 6:2 FTS, welches zwar als durchaus gut adsorbierbar eingestuft werden kann, treten aufgrund der geringen Rohwasserkonzentrationen Eliminationen von 100% auf, die nicht einem allgemeinen Trend folgen.

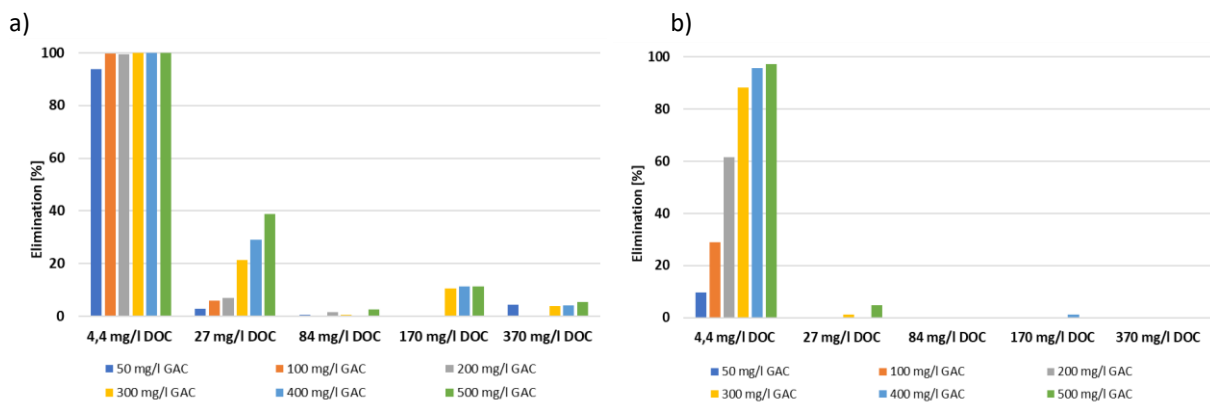
Tabelle 4.1.4-4: Zusammensetzung des Grundwassers nach PFAS-Einzelsubstanzen [ng/l]
(vgl. ergänzende Abbildungen in Anhang 9)

Parameter	Konzentration	Anteil		Konzentration	Anteil
	[µg/l]	[%]		[µg/l]	[%]
PFBA	400	11,4			
PFPeA	410	11,7			
PFHxA	480	13,6	kurzkettige PFCA	1.300	36,7
PFHpA	500	14,2			
PFOA	410	11,7			
PFNoA	220	6,3			
PFDeA	74	2,1			
PFUnA	12	0,3			
PFDoA	0,7	0,0	langkettige PFCA	1.200	34,6
PFBS	830	23,6			
PFPeS	0,0	0,0	kurzkettige PFSA	830	23,6
PFHxS	0,3	0,0			
PFHpS	0,3	0,0			
PFOS	180	5,1	langkettige PFSA	180	5,1
4:2 FTS	0,0	0,0	kurzkettige FTSA	0	0,0
6:2 FTS	0,2	0,0			
8:2 FTS	0,0	0,0	langkettige FTSA	0	0,0
			kurzkettige PFAS	2.100	60,3
			langkettige PFAS	1.400	39,7
			Summe PFAS	3.500	100,0

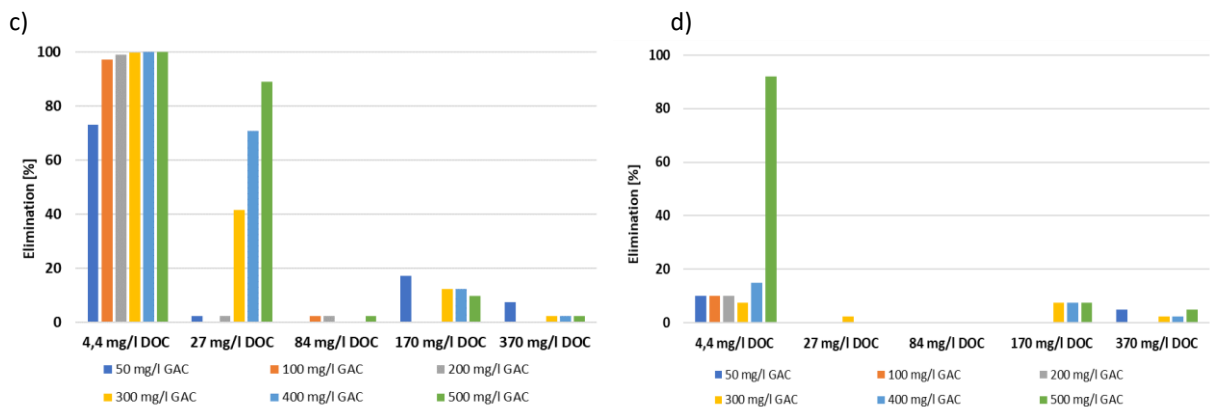
Ferner ist zu beachten, dass insbesondere bei geringen PFAS-Konzentrationen und einer erhöhten Matrixbelastung im Zusammenhang mit organischen Hintergrundbelastungen, häufiger unplausible Messwerte auftreten. In der Praxis geht mit dem Phänomen der Matrixbelastung häufig eine Veränderung der Bestimmungsgrenzen einher, d.h. übliche Bestimmungsgrenzen von 10 ng/l erhöhen sich auf mehrere 100 ng/l für einzelne PFAS-Substanzen. Solche Veränderungen der Bestimmungsgrenzen macht eine Auswertung und Interpretation von Messdaten vielfach unmöglich.

Die nachfolgend dargestellten Ergebnisse sowie auch die im Anhang 9 tabellarisch aufgetragenen Eliminationen, die bei den zuvor skizzierten Bedingungen erhoben werden, sollten eher einer qualitativen als einer quantitativen Beurteilung unterworfen werden. Daraus folgt, dass in der Diskussion einzelne PFAS-Messwerte nicht isoliert betrachtet werden, sondern maßgeblich die Matrixbedingungen und der Trend der Messergebnisse Berücksichtigung finden.

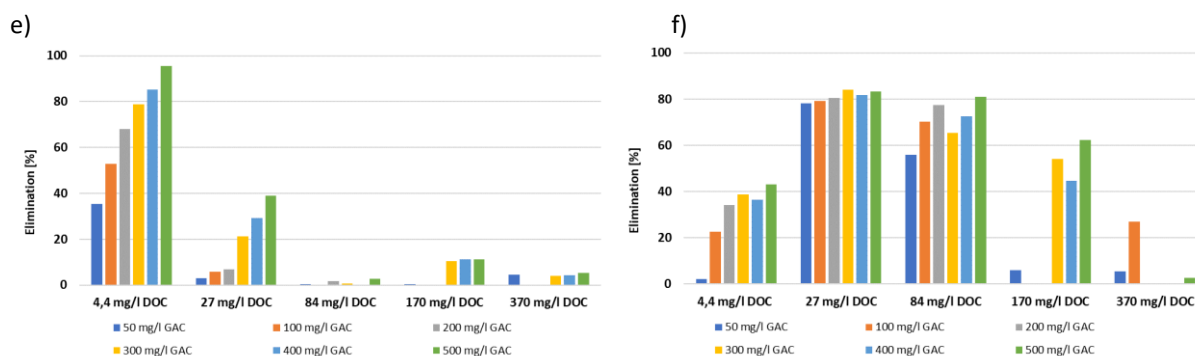
Beispielhaft wurden in den Diagrammen der Abbildungen 4.1.4-2 a-f die erreichten Eliminationen für PFAS-Einzelkomponenten sowie für die Summe PFAS sowie DOC in Abhängigkeit der eingesetzten PAC-Menge und bei unterschiedlichen DOC-Belastungen aufgetragen. Im Anhang 9 finden sich sowohl tabellarische sowie grafische Darstellungen für weitere PFAS-Einzelsubstanzen.



Abbildungen 4.1.4-2 a+b: Eliminationen für PFAS-Einzelsubstanzen bei Einsatz unterschiedlicher Mengen vermahlener GAC und unterschiedlichen DOC-Hintergrundbelastungen; a) **PFOS** und b) **PFBS**



Abbildungen 4.1.4-2 c+d: Eliminationen für PFAS-Einzelsubstanzen bei Einsatz unterschiedlicher Mengen vermahlener GAC und unterschiedlichen DOC-Hintergrundbelastungen des Wassers; c) **PFOA** und d) **PFBA**



Abbildungen 4.1.4-2 e+f: Eliminationen für Substanzgruppen bei Einsatz unterschiedlicher Mengen vermahlener GAC und unterschiedlichen DOC-Hintergrundbelastungen; e) **Summe PFAS** und f) **DOC**

Die direkte Abhängigkeit der für PFAS erzielbaren Elimination von der DOC-Hintergrundbelastung des Mediums ist evident. Es wird deutlich, dass bei erhöhten DOC-Belastungen selbst bei einem Einsatz hoher GAC-Mengen nur noch eine geringe Elimination erreicht wird. Ab 27 mg/l DOC gilt dieses auch bereits für langkettige, d.h. besser adsorbierbare PFAS (Abb. 4.1.4-2 a + c). Für die kurzkettigen PFAS konnte selbst bei hohen GAC-Zugaben bereits bei einem DOC-Gehalt von 4,4 mg/l kaum noch eine Elimination beobachtet werden (Abb. 4.1.4-2 d). Bei Betrachtung der Eliminationen für die Summe der PFAS wird ebenfalls die eindeutige Abhängigkeit der erzielbaren Elimination von der eingesetzten GAC-Menge deutlich und ebenso die negative Beeinflussung der Adsorption durch die organische Hintergrundbelastung (Abb. 4.1.4-2 e).

Der gleiche Trend wäre auch bei den Kurven für DOC zu erwarten gewesen, jedoch folgen die Ergebnisse bei der geringsten DOC-Belastung (4,4 mg/l) nicht dem allgemeinen Trend. Diese Ausreißer können derzeit nicht aufgeklärt werden. Ein Erklärungsansatz kann in unterschiedlichen DOC-Zusammensetzungen vermutet werden. Der „Ausgangs-DOC-Gehalt“ von 4,4 mg/l in dem Wasser, welches nicht künstlich mit Fluor-freiem Löschmittelkonzentrat angereichert wurde, basiert auf einer gealterten Löschwasserprobe. Somit kann davon ausgegangen werden, dass der biologisch zugängliche DOC abgebaut wurde und nicht weiter abbaubare langkettige organische Moleküle zurückgeblieben sind. Diese verbliebenen DOC-Strukturen können eine abweichendes Adsorptionsverhalten aufweisen, als die nachträglich zugeführten DOC-Strukturen aus den Löschmitteln.

4.1.5 ZUSAMMENFASSUNG DER ERKENNTNISSE AUS DEN UNTERSUCHUNGEN ZUR ADSORPTION

Es zeigt sich, dass PFAS zwar prinzipiell an geeigneten Aktivkohlen und/oder Ionenaustauscherharzen gebunden werden können (vgl. Kap. 4.1.1). Es zeigt sich aber auch deutlich, dass unter bestimmten Randbedingungen die Elimination von PFAS abnimmt und folglich der Verbrauch an Adsorbiermaterial

ansteigt. So hat sich gezeigt, dass von Herstellern empfohlene GAC und IX sehr unterschiedliche Adsorptionsverhalten zeigten (vgl. Kap. 4.1.1). Eine gezielte Vorauswahl der Materialien, die optimalerweise mit Jar-Tests, Säulenversuchen oder Pilotversuchen unter Einsatz von repräsentativen Wasserproben durchgeführt werden sollte, erhöht die Sicherheit ein geeignetes Produkt für den spezifischen großtechnischen Anwendungsfall einzusetzen.

Weiterhin ist ein projektbezogenes Verständnis für das Durchbruchverhalten der Festbettfilter zu entwickeln, d.h. in Abhängigkeit der nicht beeinflussbaren äußeren Randbedingungen, wie PFAS-Zusammensetzung und Konzentrationen der Einzelsubstanzen einschl. eventueller Schwankungen, Aufbereitungszielwerten, Hintergrundbelastung des Wassers, usw., die Durchbruchkurven für die relevanten Einzelsubstanzen aufzunehmen und daraus ein optimales Filterregime zu entwickeln, welches spontane Filterdurchbrüche, Zielwertüberschreitungen und hohe Adsorptionsmittelverbräuche bestmöglich vermeiden hilft (vgl. Kap. 4.1.3).

Insbesondere bei komplexen Hintergrundbelastungen oder auch hohen PFAS-Konzentrationen kann eine signifikante negative Beeinflussung der Adsorption auftreten (vgl. Abb. 4.1.4-2 a-e). Dieses kann sich sowohl durch sehr unbefriedigende Eliminationen, extrem hohen GAC-, PAC- und/oder IX-Verbräuchen und nicht zuverlässig prognostizierbaren Filterdurchbrüchen ausdrücken. Sehr anspruchsvolle Bedingungen können zudem zu extrem kurzen Filterlaufzeiten führen (vgl. Kap. 4.1.3 u. 4.1.4), die eine praktische Anwendung einer ausschließlichen Sorption betriebstechnisch nicht mehr sinnvoll erscheinen lassen. Die gewonnenen Ergebnisse zeigen, dass sogar der Elimination der vermeintlich besser adsorbierbaren langkettigen PFAS-Substanzen (PFOS und PFOA) bei erhöhten DOC-Hintergrundbelastungen Grenzen gesetzt sind (Abb. 4.1.4-2 a+c). Eine deutliche Erhöhung der GAC-Mengen zeigt bei ungünstigen Matrixbedingungen auch für diese Substanzen keine verbessernde Wirkung.

4.2 PFAS-FÄLLUNG MIT PERFLUORAD ALS NEUE VERFAHRENSOPTION

4.2.1 GRUNDSÄTZLICHES VERFAHRENSPRINZIP UND DESSEN VORTEILE

Bei dem PerfluorAd-Prozess handelt es sich initial um einen Fällungsprozess, d.h. durch Zugabe des PerfluorAd-Wirkstoffes wird ein Phasenübergang des zuvor gelösten PFAS-Moleküls von flüssig zu fest initiiert, wodurch kolloidale Produkte entstehen. Die Bildung der Kolloide muss nicht mit einer sichtbaren Bildung von Mikroflocken einhergehen. Durch eine weitere Zuführung des kationischen PerfluorAd-Wirkstoffes wird das gebildete Kolloid weitergehend neutralisiert und in wässriger Lösung destabilisiert, wodurch die Kolloide koagulieren (Flockung; vgl. Kap. 2.6, dort Fußnote 92).

Die Grundidee der PerfluorAd-Technologie war es, der Praxis ein einfach zu handhabendes Verfahren zur Verfügung zu stellen, welches eine hohe Spezialisierung auf PFAS zeigt und zugleich hohe

Eliminationen bei optimalen Kosten ermöglicht. Erkenntnisse zu Anwendungen dieser Technologie oder den einzuhaltenden Einsatzbedingungen waren mit Einreichung des Patentes jedoch noch nicht bekannt.

Ob die PerfluorAd-Technologie eher als solitäre Methode (vgl. Abb. 4.2.1-1 a) oder in Kombination mit anderen Wirkprinzipien, wie z.B. einer nachgeschalteten Anwendung von PAC und/oder GAC (vgl. 4.2.1-1 b) zielführender eingesetzt werden kann, konnte zum Zeitpunkt der Entwicklung des spezialisierten Fällmittels PerfluorAd noch nicht beantwortet werden.

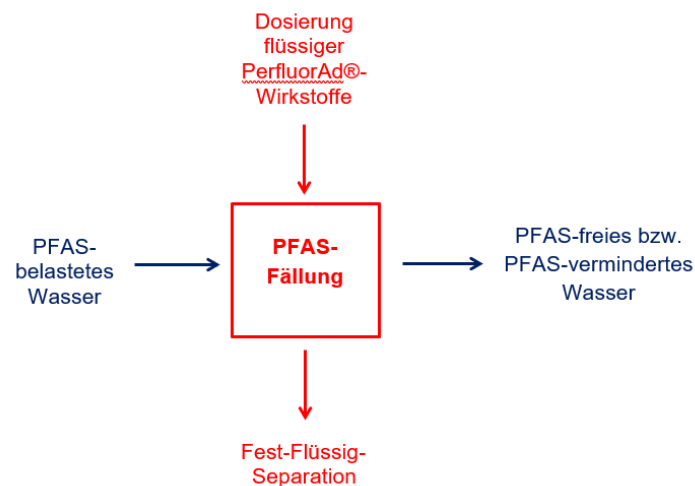


Abbildung 4.2.1-1 a: Anwendungsprinzip des PerfluorAd-Prozesses als solitäre Methode

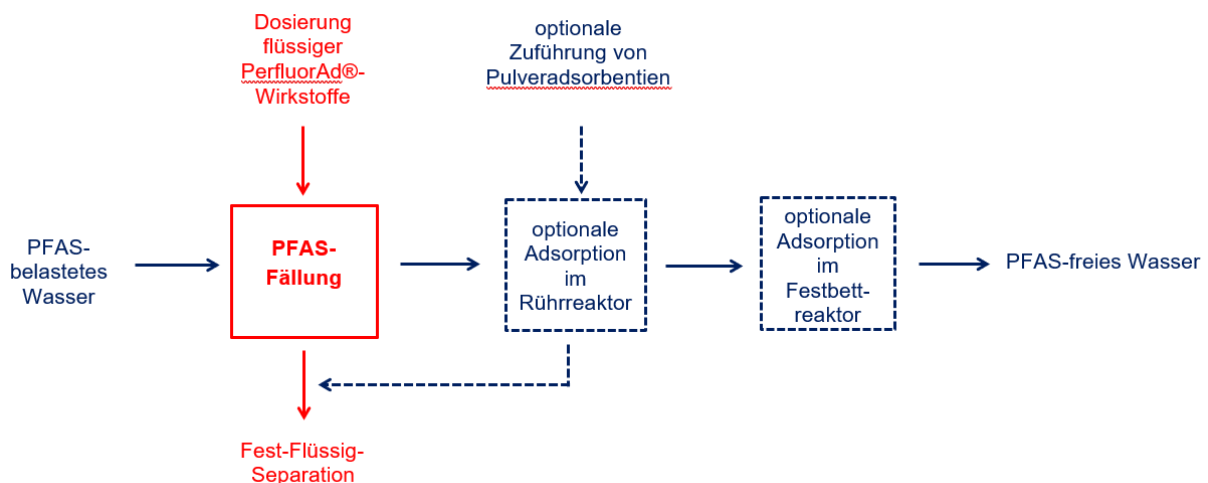


Abbildung 4.2.1-1 b: Anwendungsprinzip des PerfluorAd-Prozesses in der Kombination mit einer Nachreinigung, hier beispielhaft dargestellt durch eine nachgeschaltete PAC- und/oder GAC-Anwendung

Anders als bei der Behandlung von Trinkwässern oder gleichförmigen Grundwässern treten bei der Aufbereitung industrieller Abwässer, Feuerlöschwässer, Deponiesickerwässer sowie in chemisch-physikalischen Behandlungsanlagen im Rohwasser vielfach signifikante Schwankungen der Konzentrationen von Schadstoffen und auch von Begleitparametern auf. Zudem ist nicht davon auszugehen, dass die aufzubereitenden Volumenströme über die Gesamtdauer der Behandlung konstant sind. Beispielsweise ist es bei Grundwassersanierungsmaßnahmen sogar das erklärte Ziel, dass sich im Zuge der Sanierung nicht nur die rohwasserseitig anstehenden Schadstoffkonzentrationen, sondern auch die aufzubereitenden Wassermengen reduzieren. Somit sind auch diese sich verändernden Randbedingungen bei der Auswahl der Aufbereitungsverfahren zu berücksichtigen.

Bei der Anwendung von Festbettfiltern, unabhängig, ob diese mit GAC oder IX bestückt sind, muss vor der Inbetriebnahme der entsprechenden Anlage nicht nur deren Dimensionierung, sondern auch die Materialauswahl - zumindest für die Erstbefüllung - erfolgt sein. Nach erfolgter Inbetriebsetzung des Aufbereitungsvorgangs bestehen keine Möglichkeiten mehr, Einfluss auf den Prozess auszuüben. Durch ein Monitoring der Schadstoffentwicklung im Ablauf der Aufbereitungsstufen kann lediglich die Eignung des eingebauten Adsorber-Materials beurteilt werden, um bei einem anstehenden Materialwechsel ggf. auf ein alternatives Produkt auszuweichen.

Die Dosierung eines Fällmittels wie PerfluorAd erlaubt dahingegen zu jedem beliebigen Zeitpunkt eine aktive Beeinflussung des Behandlungsprozesses. Hierdurch wird eine der jeweiligen Rohwassersituation angemessene Fahrweise sowie die Minimierung der jeweils erforderlichen Hilfsmittelleinsatzmengen ermöglicht. Die Anwendung des PerfluorAd-Verfahrens erfordert zudem keine anspruchsvolle anlagentechnische Ausstattung, sondern setzt auf Standardverfahren und Standardkomponenten auf. Bei diesem Verfahren werden klassische Rühr- oder Rohrreaktoren eingesetzt, jedoch nicht für eine Adsorption, sondern für die Durchführung eines Fällungsprozesses zur Elimination der gelösten PFAS.

Neben der Möglichkeit aktiv und zu jedem Zeitpunkt auf den Prozess einwirken zu können, stellt die Stabilität des Prozesses auch unter stark schwankenden Rohwasserbedingungen einen weiteren relevanten Vorteil dar. Diese Eigenschaft, die auch als technische Resilienz bezeichnet werden kann, beschreibt in dem Zusammenhang des Einsatzes eines spezialisierten Fällmittels die Aufrechterhaltung einer Schadstoffelimination auch unter extremen Bedingungen. Darunter können z.B. extreme Schadstoffspitzen verstanden werden, die bei einer Vorbeladung eines GAC-Filters unmittelbar zu Schadstoffdurchbrüchen führen können (vgl. Abb. 4.1.4-1 a-c). Wie später noch gezeigt werden wird, kann bei der PerfluorAd-Fällungsreaktion davon ausgegangen werden, dass der Prozess bei widrigen Bedingungen (wie z.B. einer hohen organischen Hintergrundbelastung des zu behandelnden Mediums

oder einer nicht optimal gewählten Dosierung) nicht zwangsläufig vollständig zum Erliegen kommt, sondern dass die Schadstoffelimination lediglich vorübergehend eingeschränkt ist (vgl. Kap. 4.3).

4.3 NACHWEIS DER WIRKSAMKEIT

In diesem Kapitel werden sowohl die im Labormaßstab als auch im großtechnischen Pilotmaßstab unter Anwendung von PerfluorAd erzielbaren Eliminationen dargestellt sowie auch die Resilienz des Verfahrens beleuchtet.

4.3.1 BEHANDLUNG VON KONTAMINIERTEM GRUNDWASSER

4.3.1.1 JAR-TESTS

Die in diesem Kapitel dargestellten Ergebnisse wurden in Jar-Tests unter Einsatz eines Reihenrührgerätes erhalten (vgl. Kap. 3.1.1, Abb. 3.1.1-1).

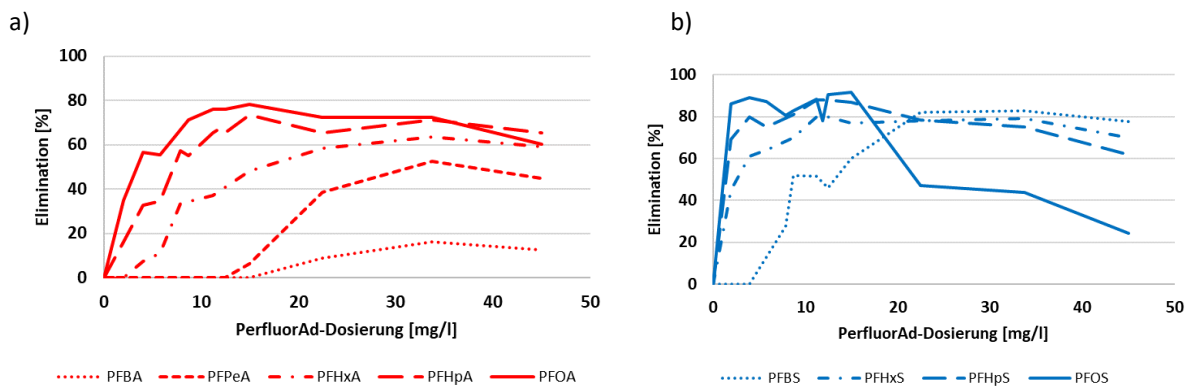
Für die in den Abbildungen 4.3.1-1 a-f dargestellten Testergebnisse wurde ein mit PFAS verunreinigtes Grundwasser verwendet. Der Parameter Summe PFAS betrug 27.500 ng/l, bei einem eher unauffälligen DOC-Gehalt von 3,0 mg/l (Tab. 4.3.1.1-1). Bezüglich weiterer Rohwasserparameter wird an dieser Stelle auf die Ausführungen der Kapitel 3.4 und 3.5 verwiesen.

Tabelle 4.3.1.1-1: Zusammensetzung des Grundwassers nach PFAS-Einzelsubstanzen [$\mu\text{g/l}$]
(siehe auch ergänzende Abbildungen in Anhang 9)

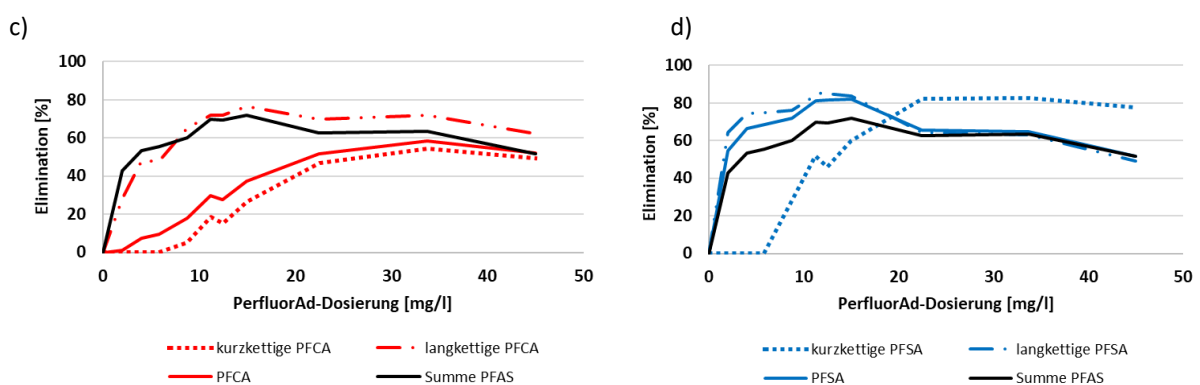
Parameter	Konzentration	Anteil		Konzentration	Anteil
	[ng/l]	[%]		[ng/l]	[%]
PFBA	600	2,0			
PFPeA	1.600	5,8			
PFHxA	2.700	9,8	kurzkettige PFCA	4.900	17,7
PFHpA	500	1,8			
PFOA	800	3,0	langkettige PFCA	1.300	4,8
PFBS	1.800	6,5			
PFPeS	0	0,0	kurzkettige PFSA	1.800	6,5
PFHxS	10.000	36,3			
PFHpS	800	3,1			
PFOS	8.700	31,6	langkettige PFSA	20.000	71,0
			Summe kurzkettige PFAS	7.000	24,2
			Summe langkettige PFAS	21.000	75,8
			Summe PFAS	28.000	100,0

Insbesondere für die PFSA können im Vergleich zu den PFCA in diesem Anwendungsbeispiel bereits unter Einsatz geringer Wirkstoffmengen hohe Eliminationen beobachtet werden (bei <20 mg/l PerfluorAd eine Elimination von >80% für PFSA; vgl. Abb. 4.3.1-1 e), wobei sich eine deutliche Abhängigkeit der Kettenlänge zu der erzielbaren Elimination erkennen lässt (vgl. Abb. 4.3.1-1 b). Bei kürzeren Ketten sind bei gleicher Dosierung geringere Eliminationen als bei PFAS mit längeren Ketten zu beobachten.

Die Kurven, die die Eliminationen für die PFCA abbilden, verlaufen flacher und erreichen nicht das Niveau derjenigen für die PFSA. Die Elimination für die Summe PFCA bewegt sich in diesem Beispiel unterhalb der 60%-Linie (vgl. Abb. 4.3.1-1-1 c). Diese relative geringe mittlere Elimination wird geprägt von der sehr niedrigen Elimination für die kurzkettigen PFCA, in diesem Beispiel für PFBA lediglich <20% Elimination (Abb. 4.3.1-1-1 a).

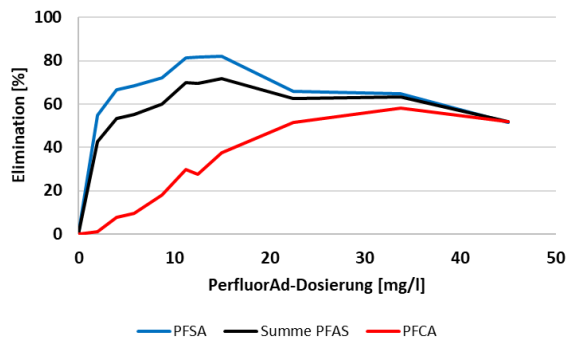


Abbildungen 4.3.1.1-1 a+b: Eliminationen für PFAS-Substanzen bei unterschiedlichen PerfluorAd-Dosierungen
a) PFCA-Einzelsubstanzen b) PFSA-Einzelsubstanzen

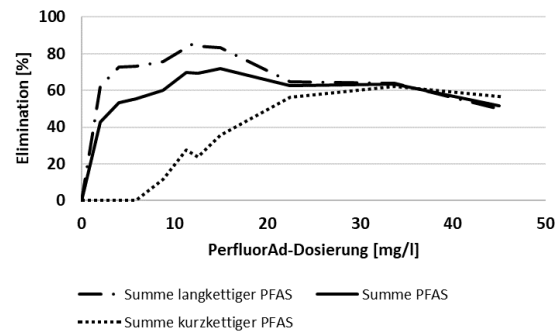


Abbildungen 4.3.1.1-1 c+d: Eliminationen für PFAS-Gruppen bei unterschiedlichen PerfluorAd-Dosierungen
c) PFCA - differenziert nach Kettenlängen d) PFSA - differenziert nach Kettenlängen

e)



f)



Abbildungen 4.3.1.1-1 e+f: Eliminationen für PFAS-Gruppen bei unterschiedlichen PerfluorAd-Dosierungen
e) PFSA, PFCA, total PFAS f) PFSA - differenziert nach Kettenlängen

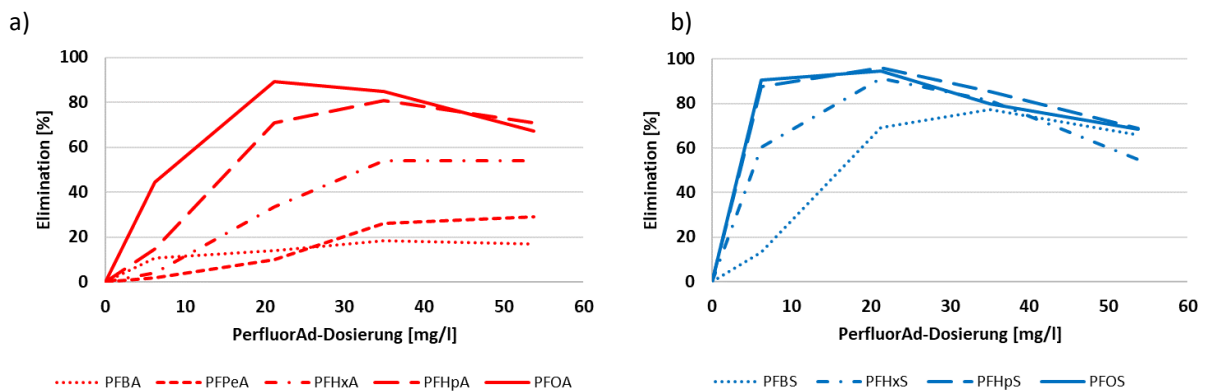
Anhand des gezeigten Beispiels ist ebenfalls zu erkennen, dass sich das jeweilige Optimum für die Elimination von PFAS-Einzelsubstanzen nicht bei einer identischen PerfluorAd-Dosiermenge einstellt. Bei den langkettigen Substanzen wird das Optimum bereits bei geringeren Dosierungen erreicht und die Elimination fällt bei einer weitergehenden Erhöhung der Dosierung wieder ab. Dieser Effekt zeigt sehr deutlich bei PFOS. Ein Erklärungsansatz für diesen Effekt wird später noch in Kapitel 4.3.2.1 diskutiert. Für kürzerkettige Moleküle wird die höchste Elimination hingegen erst bei höheren Dosierungen und bei flacher ansteigender Kurve erreicht.

Eine wichtige Feststellung ist somit, dass die Dosierung bei Praxisanwendung nicht beliebig hoch gewählt werden darf, sondern dem jeweils angestrebten Aufbereitungsziel angepasst werden sollte. Sind lediglich langkettige Substanzen die Zielparame-ter, kann das dementsprechende Eliminationsziel bereits mit geringen PerfluorAd-Dosierungen erreicht werden. Sofern die kurzkettigen PFAS ebenfalls Zielparame-ter sind, sind höhere Dosierungen erforderlich. Da die Optima der Einzelsubstanzen nicht bei gleichen Dosierungen erreicht werden, ist in einem solchen Fall das Fenster für eine optimale Dosierung zielbezogen zu ermitteln.

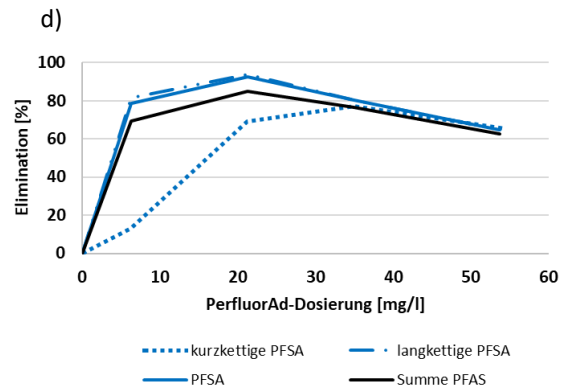
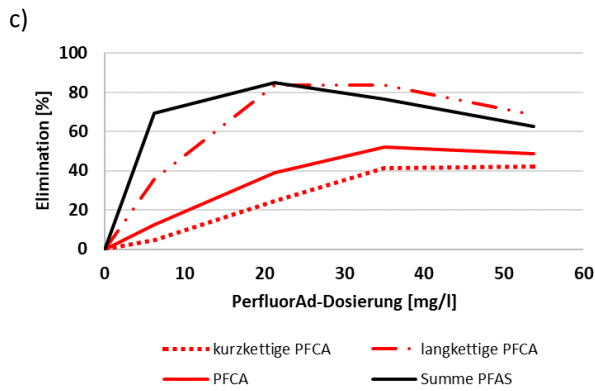
Das folgende Beispiel wurde mit einem höher kontaminierten Grundwasser durchgeführt, welches eine Belastung mit Bezug auf Summe PFAS von 404 µg/l bei einem erhöhten DOC-Gehalt von 11,3 mg/l zeigte (Tab. 4.3.1.1-3).

Tabelle 4.3.1.1-3: Zusammensetzung des Grundwassers nach PFAS-Einzelsubstanzen [$\mu\text{g/l}$]
(siehe ergänzende Abbildungen in Anhang 9)

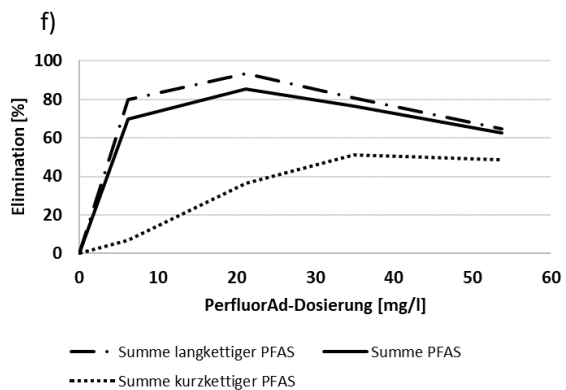
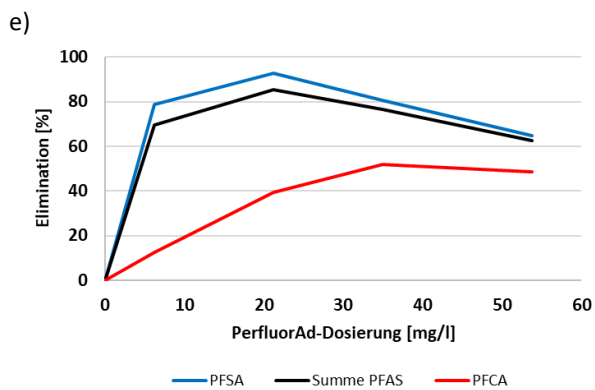
Parameter	Konzentration [$\mu\text{g/l}$]	Anteil [%]		Konzentration [$\mu\text{g/l}$]	Anteil [%]
PFBA	6,5	1,6			
PFPeA	10	2,5			
PFHxA	24	5,9	kurzkettige PFCA	41	10,0
PFHpA	4,1	1,0			
PFOA	9,2	2,3	langkettige PFCA	13	3,3
PFBS	15	3,7			
PFPeS	0,0	0,0	kurzkettige PFSA	15	3,7
PFHxS	91	22,5			
PFHpS	9,0	2,2			
PFOS	220	54,5	langkettige PFSA	320	79,3
4:2 FTS	0,2	0,0	kurzkettige FTSA	0	0,0
6:2 FTS	13	3,2			
8:2 FTS	1,7	0,4	langkettige FTSA	15	3,6
			kurzkettige PFAS	56	13,8
			langkettige PFAS	350	86,2
			Summe PFAS	410	100,0



Abbildungen 4.3.1.1-2 a+b: Eliminationen für PFAS-Substanzen bei unterschiedlichen PerfluorAd-Dosierungen
a) PFCAs-Einzelsubstanzen b) PFSA-Einzelsubstanzen



Abbildungen 4.3.1.1-2 c+d: Eliminationen für PFAS-Gruppen bei unterschiedlichen PerfluorAd-Dosierungen
 c) PFCA - differenziert nach Kettenlängen d) PFSA - differenziert nach Kettenlängen



Abbildungen 4.3.1.1-2 e+f: Eliminationen für PFAS-Gruppen bei unterschiedlichen PerfluorAd-Dosierungen
 e) PFSA, PFCA, total PFAS f) PFSA - differenziert nach Kettenlängen

Die bereits im ersten Beispiel beobachteten Ergebnisse bestätigen sich grundsätzlich auch in dieser Versuchsreihe (Abb. 4.3.1.1-2 a-f). Die für PFSA erzielte Elimination liegt hier jedoch bei >90%, wohingegen die Elimination für PFCA lediglich etwas mehr als 50% beträgt. Ebenso fällt die Elimination für die Summe PFAS mit 85% deutlich höher aus, was in einem höheren prozentualen Gehalt an langkettigen PFAS begründet sein kann. Der Einfluss der Kettenlänge auf die Entfernungsrates bestätigt sich abermals.

In den Tabellen 4.3.1.1-5 a+b sind die aus den beiden dargestellten Batch-Versuchen ermittelten, spezifischen Dosierungen dargestellt. Es wird erkennbar, dass bei höheren Rohwasserkonzentrationen an PFAS sowohl höhere Gesamteliminationen als auch um ca. eine Zehnerpotenz geringere spezifische Dosierungen für eine optimale Elimination erreicht werden. Die höhere Gesamtelimination begründet sich insbesondere durch eine höhere Elimination bei den PFSA. Die Elimination für die PFCA ist bei diesem Beispiel bei den höheren Ausgangskonzentrationen hingegen sogar etwas geringer.

Tabellen 4.3.1.1-5 a+b: Tabellarische Darstellung von Rohwasserkonzentration, Dosierung bei höchster Elimination, höchste Elimination und spezifische Dosierung für die PFSA, PFCA und Summe PFAS der beiden in Abbildungen 4.3.1.1-1 und 4.3.1.1-2 dargestellten Versuche

a) vgl. Abbildung 4.3.1.1-1				
PFAS-Gruppe	Rohwasser-Konzentration	Dosierung bei höchster Elimination	Höchste erreichte Elimination	Spezifische Dosierung
	[µg/l]	[mg/l]	[%]	[mg/µg]
PFSA	22	11	82	0,52
PFCA	6	34	58	5,50
Summe PFAS	28	15	72	0,55

b) vgl. Abbildung 4.3.1.1-2				
PFAS-Gruppe	Rohwasser-Konzentration	Dosierung bei höchster Elimination	Höchste erreichte Elimination	Spezifische Dosierung
	[µg/l]	[mg/l]	[%]	[mg/µg]
PFSA	335	21	93	0,06
PFCA	54	52	52	0,65
Summe PFAS	404	21	85	0,05

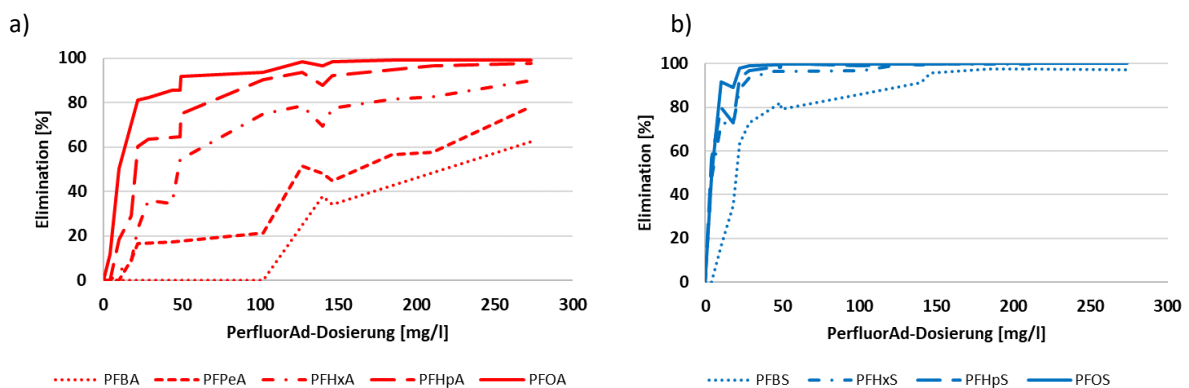
4.3.1.2 PILOTVERSUCHE

Im folgenden Beispiel wurden unter Anwendung des für die zuvor dokumentierten Jar-Tests genutzten Wassers die Eliminationen betrachtet, die sich bei einer großtechnischen Anwendung, d.h. in einem kontinuierlich betriebenen Fällungsprozess, erzielen lassen. Die Ergebnisse wurden in einer kontinuierlich betriebenen Pilotanlage erhoben (vgl. Kap. 3.3). Die Dimensionierung des Fällungsreaktors der Pilotanlage wurde so gewählt, dass die Aufenthaltszeit von 0,5 h der in den Jar-Tests (im Batch-Verfahren) genutzten entsprach (vgl. Kap. 3.1.1 u. Anhang 6). Die Abtrennung der gebildeten Flocken erfolgte mit einem Beutelfilter mit einer Maschenweite von 10 µm, der damit eine ähnliche Maschenweite hatte, wie die in den Jar-Tests zu diesem Zweck verwendeten Papierfilter (Maschenweite 4-7 µm). Die Rohwasserproben wurden vor dem Fällungsreaktor entnommen und die Reinwasserproben nach der Abtrennung der Flocken, d.h. hinter dem Beutelfilter. Die Belastungssituation des Rohwassers stellte sich annähernd identisch mit der Belastung des Wassers dar, welches in den Jar-Tests verwendet wurde (vgl. Tab. 4.3.1.1-3), wobei lediglich geringe Abweichungen in den Absolutwerten erkennbar wurden (Tab. 4.3.1.2-1). Ebenso hatte das Wasser einen vergleichbaren DOC-Gehalt von 12,8 mg/l.

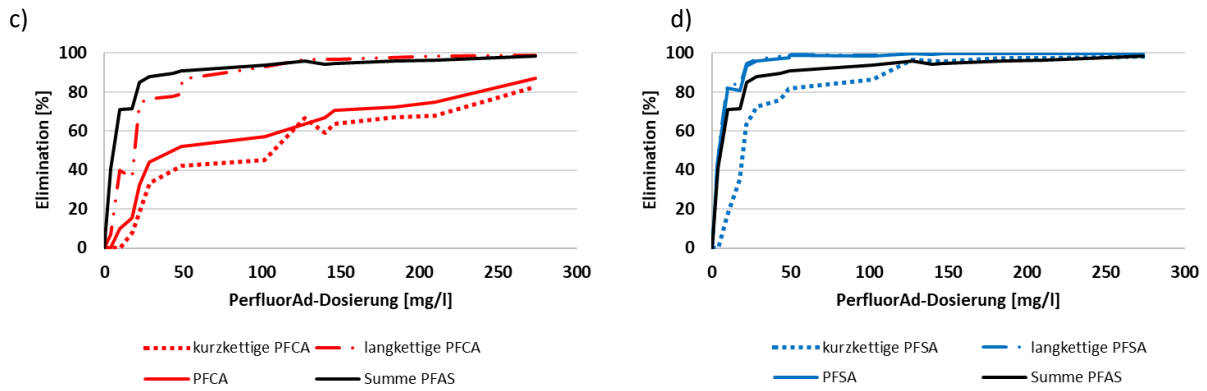
Tabelle 4.3.1.2-1: Zusammensetzung des Grundwassers nach PFAS-Einzelsubstanzen [$\mu\text{g/l}$]
(siehe ergänzende Abbildungen in Anhang 9)

Parameter	Konzentration [$\mu\text{g/l}$]	Anteil [%]		Konzentration [$\mu\text{g/l}$]	Anteil [%]
PFBA	6,2	1,4			
PFPeA	11	2,6			
PFHxA	27	6,1	kurzkettige PFCA	44	10,1
PFHpA	4,4	1,0			
PFOA	9,6	2,2	langkettige PFCA	14	3,2
PFBS	14	3,2			
PFPeS	0,0	0,0	kurzkettige PFSA	14	3,2
PFHxS	120	26,7			
PFHpS	8,8	2,0			
PFOS	220	49,9	langkettige PFSA	350	78,7
4:2 FTS	0,1	0,1	kurzkettige FTSA	0	0,1
6:2 FTS	17	3,9			
8:2 FTS	3,8	0,9	langkettige FTSA	21	4,8
			kurzkettige PFAS	58	13,3
			langkettige PFAS	380	86,7
			Summe PFAS	440	100,0

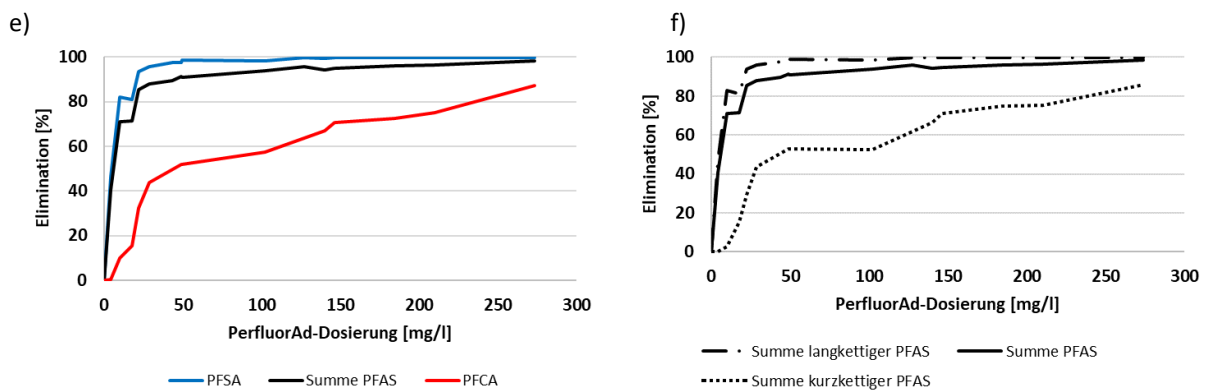
Während des Pilotbetriebs wurde eine Dosierreihe durchgeführt, d.h., die PerfluorAd-Dosierung wurden kontinuierlich erhöht und die dadurch in dem Fällungsprozess erzielten korrespondierenden Eliminationen ermittelt (Abb. 4.3.1.2-1 a-f).



Abbildungen 4.3.1.2-1 a+b: Eliminationen für PFAS-Substanzen bei unterschiedlichen PerfluorAd-Dosierungen
a) PFCA-Einzelsubstanzen b) PFSA-Einzelsubstanzen



Abbildungen 4.3.1.2-1 c+d: Eliminationen für PFAS-Gruppen bei unterschiedlichen PerfluorAd-Dosierungen
 c) PFCA - differenziert nach Kettenlängen d) PFSA - differenziert nach Kettenlängen



Abbildungen 4.3.1.2-1 e+f: Eliminationen für PFAS-Gruppen bei unterschiedlichen PerfluorAd-Dosierungen
 e) PFSA, PFCA, total PFAS f) PFSA - differenziert nach Kettenlängen

In Tabelle 4.3.1.2-3 sind die in dem Pilotbetrieb ermittelten maximalen Eliminationen und die sich daraus ergebenden spezifischen Dosierungen dargestellt.

Tabellen 4.3.1.2-2: Tabellarische Darstellung von Rohwasserkonzentration, Dosierung bei höchster Elimination, höchste Elimination und spezifische Dosierung für die PFSA, PFCA und Summe PFAS der in Abbildungen 4.3.1.2-1 a-f dargestellten Versuchsergebnisse

vgl. Abbildung 4.3.1.2-1				
PFAS-Gruppe	Rohwasser-Konzentration	Dosierung bei höchster Elimination	Höchste erreichte Elimination	Spezifische Dosierung
	[µg/l]	[mg/l]	[%]	[mg/µg]
PFSA	360	101	99	0,28
PFCA	58	273	87	4,72
Summe PFAS	440	273	98	0,63

Ein Vergleich der Werte aus Tabelle 4.3.1.2-2 mit den Werten aus Tabelle 4.3.1.1-5 b zeigt, dass in dem kontinuierlichen Aufbereitungsprozess und höheren Dosierkonzentrationen deutlich höhere

Eliminationen erzielt werden können, als sich dieses in den im Labormaßstab durchgeführten Jar-Tests bei geringeren Dosierungen gezeigt hatte (vgl. Tab. 4.3.1.1-5 b). Für die PFAS werden in diesem Beispiel Eliminationen von annähernd 100% erzielt. Für die PFCA sind Eliminationen von >80% erreicht worden, wobei die Eliminationskurve noch deutlich ansteigend ist. Bei den niedrigen Dosierkonzentrationen sind die Eliminationen dahingegen bei beiden unterschiedlichen Bedingungen gleich hoch.

4.3.2 BEHANDLUNG VON FEUERLÖSCHWÄSSERN MIT HOHER PFAS-BELASTUNG

4.3.2.1 JAR-TESTS

Um die Eliminationen und ggf. Einflüsse bei hoch mit PFAS und zugleich mit komplexem DOC-Hintergrund belasteten Wässern beurteilen zu können, wurden die im Folgenden dokumentierten Jar-Tests durchgeführt. Die Versuchsdurchführung erfolgte gemäß der in Kapitel 3.1.1 und Anhang 6 beschriebenen Methodik zur Durchführung von Jar-Tests. Es sei darauf hingewiesen, dass - wie in der Methodenbeschreibung erwähnt - das Wasser nach erfolgter Zugabe des Wirkstoffes lediglich über einen 4-7 µm Faltenfilter filtriert wurde, um in dem Filtrat die nachfolgend aufgetragenen Parameter zu bestimmen. Es muss somit davon ausgegangen werden, dass Partikel von einer Größe bis mindestens 4 µm messtechnisch erfasst werden, woraus folgt, dass auch Kohlenstoff-haltige Partikel mit einer Größe von bis zu 4 (bzw. 7) µm in den TOC-Werten miterfasst werden.

Um das Lösungsverhalten von PerfluorAd und den mit diesem organischen Wirkstoff eingebrachte organischen Kohlenstoffgehalt und dessen Einfluss auf die PFAS-Fällung einordnen zu können, werden in den Abbildungen 4.3.2.1-1 a-c zunächst Ergebnisse einer PerfluorAd-Dosierreihe dargestellt, die nicht auf einem Feuerlöschwasser, sondern einem Wasser basieren, dem ausschließlich PFOS und der PerfluorAd-Wirkstoff zugesetzt wurden. Zur Ermittlung der DOC- und TOC-Konzentrationen wurde zunächst eine Dosierung in destilliertem Wasser durchgeführt. In Abbildung 4.3.2.1-1 a werden die theoretischen (d.h. rechnerisch erhobenen) TOC-Gehalte des in unterschiedlichen Konzentrationen zugeführten PerfluorAd-Wirkstoffes sowie der PFAS-Rohwasserbelastung (nach Zugabe von 0,8 mg/l PFOS) dargestellt. Ferner werden die gemessenen DOC- und TOC-Konzentrationen in Abhängigkeit der PerfluorAd-Dosierung aufgetragen.

Da bei einer Zugabe von PerfluorAd in destilliertes Wasser keine Fällung von PFOS stattfindet, kann ausgeschlossen werden, dass sich PerfluorAd-PFOS-Addukte bilden, die als Präzipitate ausfallen. Die ohne vorhergehende Filtration bestimmte TOC-Konzentration entspricht annähernd dem theoretisch ermittelten Kohlenstoff-Gehalt des zugeführten PerfluorAd-Wirkstoffes. Die nach einer Filtration gemessene TOC-Konzentration im Wasser zeigt hingegen i.M. um ca. 22% geringere Werte, d.h. ca. 78% der als TOC bestimmbaren Partikel haben eine Größe von $\leq 4-7$ µm. Die gemessene DOC-Konzentration liegt deutlich unterhalb des Kohlenstoff-Gehaltes des PerfluorAd-Wirkstoffes. Darauf

kann geschlussfolgert werden, dass eine Fraktionierung des PerfluorAd erfolgt in ca. 10% DOC und ca. 90% TOC, wobei ca. 78% der Partikel eine Größe von $\leq 4-7 \mu\text{m}$ haben. Es ist damit bewiesen, dass sich der PerfluorAd-Wirkstoff nach Zugabe in Wasser nicht unmittelbar und vollständig löst, sondern dort zu maßgeblichen Anteilen als kolloidale ($< 0,45 \mu\text{m}$) bzw. partikuläre Suspension vorliegt.

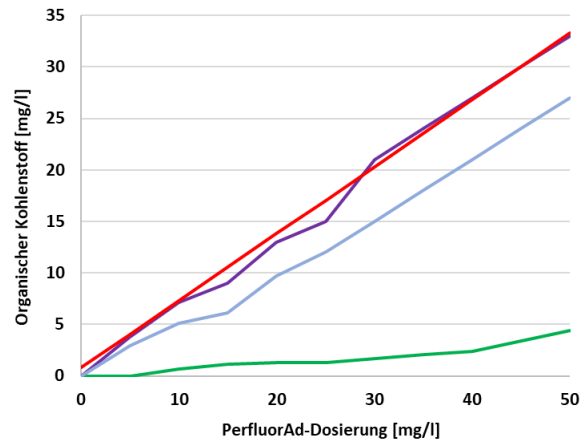
Eine anschließend geführte Messreihe (Abb. 4.3.2.1-1 b+c) wurde mit einer PFOS-Konzentration von 0,8 mg/l in Frischwasser (vgl. Anhang 10) und PerfluorAd-Dosierungen zwischen 5 bis 50 mg/l durchgeführt. Dargestellt wird der rechnerisch ermittelte Gesamtgehalt an organischem Kohlenstoff, der sich aus dem jeweils zugeführten PerfluorAd-Wirkstoff und der nach der Fällung verbliebenen PFOS-Verunreinigung ergibt. Es werden weiterhin der gemessene DOC- und TOC-Gehalt (nach Filtration über $4-7 \mu\text{m}$ Filter) nach PerfluorAd-Fällung aufgetragen. Ferner werden auf einer zweiten Achse die gemessenen PFOS-Konzentrationen (Abb. 4.3.2.1-1 b) und die sich daraus ergebende PFOS-Elimination (Abb. 4.3.2.1-1 c) dargestellt.

In dem PerfluorAd-Dosierbereich von 10-15 mg/l, in der die beste Reduzierung der PFOS-Belastung erzielt werden kann (Elimination PFOS 95,6-97,1%), zeigt sich ein paralleler Verlauf von TOC und DOC mit einer Konzentrationsdifferenz von lediglich ca. 1 mg/l. Obwohl der dem Wasser durch das PerfluorAd zugeführte organische Kohlenstoff mit steigender Dosierung ansteigt, bleiben sowohl TOC als auch DOC in dem Dosierbereich, in dem eine optimale PFOS-Elimination stattfindet, auf einem konstant niedrigen Niveau. Erst bei steigender PerfluorAd-Dosierung und einer geringfügig abnehmenden PFOS-Elimination steigen die Konzentration von DOC und TOC, wobei der Anstieg des TOC sehr steil ist und sich dem theoretischen TOC-Gesamtgehalt (errechnet aus PerfluorAd und PFOS) aus annähernd. Daraus folgt, dass ab dem Punkt, ab dem der TOC- und DOC-Gehalt erkennbar voneinander abweichen, keine optimale PerfluorAd-Dosierung mehr stattfindet. Da zu vermuten ist, dass nur der gelöste Anteil des PerfluorAd verantwortlich für die Fällungsreaktion ist, kommt es ab dem steilen Anstieg der TOC-Konzentration bzw. dem partikulären Anteil bei ca. 25 mg/l Dosierung zu überschüssigem PerfluorAd, welches für die PFAS-Entfernung nicht nur nutzlos ist, sondern sich infolge der Erhöhung des TOC im Wasser sogar zunächst negativ auswirkt. Da es sich bei TOC um Partikel von $> 0,45 \mu\text{m}$ handelt, können diese mit geeigneten Filtrationsmethoden aus dem Wasser abgetrennt werden, ohne dass eine Erhöhung des TOC-Gehaltes nach der PerfluorAd-Fällung die Folge wäre. Die Anwendung entsprechender Filtrationsmethoden ist allerdings nicht Gegenstand dieser Arbeit.

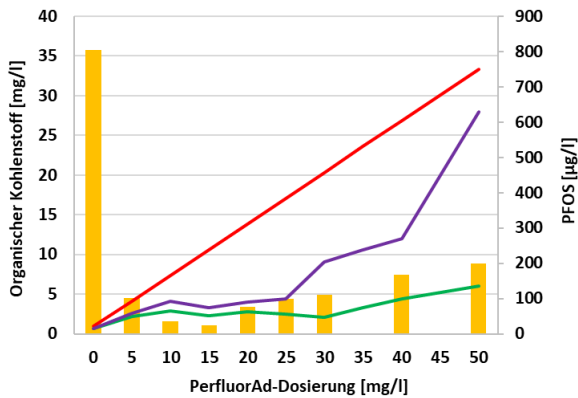
In den Abbildungen 4.3.2.1-1 b+c zeigt sich ab einer PerfluorAd-Dosierung von 30 mg/l ebenfalls ein Anstieg der DOC-Konzentration.

Festgehalten werden kann ferner, dass Jar-Tests geeignet sind, um bei Bestimmung von DOC, TOC und PFAS eine optimale PerfluorAd-Dosiermenge zu finden.

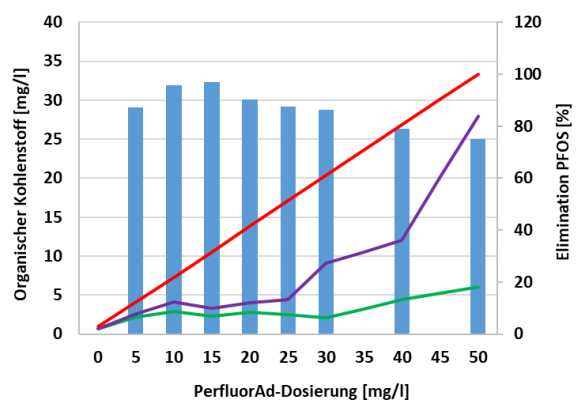
a)



b)



c)



- PFOS-Konzentration nach PerfluorAd-Fällung
- Elimination PFOS nach PerfluorAd-Fällung
- gemessene DOC-Konzentration
- gemessene TOC-Konzentration
- gemessene TOC-Konzentration nach Filtration (4-7 µm)
- rechnerisch ermittelter TOC-Gehalt aus PFOS-Belastung und PerfluorAd-Wirkstoff

Abbildungen 4.3.2.1-1 a-c:

Entwicklung der DOC- u. TOC-Konzentration bei unterschiedlichen PerfluorAd-Dosierungen
 a) rechnerisch ermittelte TOC-Konzentration sowie gemessene TOC- und DOC-Konzentrationen für PerfluorAd in Abhängigkeit der jeweiligen Dosierung [mg/l] sowie PFOS im Rohwasser [mg/l]
 b) gemessene PFOS-Konzentration nach PerfluorAd-Fällung [µg/l]
 c) PFOS-Elimination [%] nach PerfluorAd-Fällung

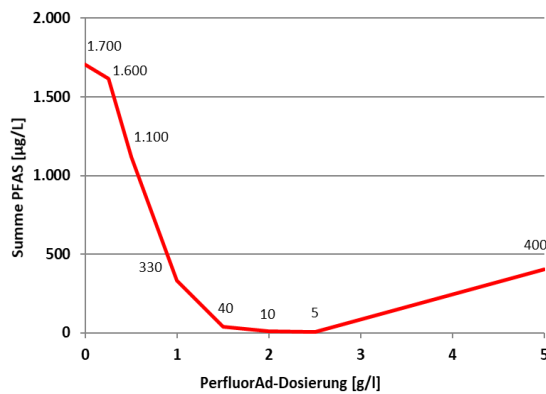
Die nachfolgend dargestellten Ergebnisse basieren auf einem synthetisch erzeugten Feuerlöschwasser (Tab. 4.3.2.1-1). Es wurde ein handelsübliches AFFF-Konzentrat (vgl. Anhang 11) in einer 1%-Verdünnung in Leitungswasser (vgl. Anhang 10) angesetzt. Das für die Untersuchungen hergestellte Wasser ist insbesondere geprägt durch einen hohen Anteil an FTSA (95%) sowie einen DOC-Gehalt von 1.750 mg/l.

Tabelle 4.3.2.1-1: Zusammensetzung des Grundwassers nach PFAS-Einzelsubstanzen [$\mu\text{g/l}$]
(siehe ergänzende Abbildungen in Anhang 9)

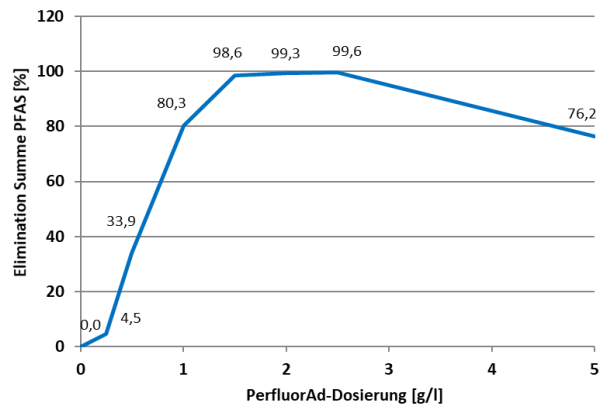
Parameter	Konzentration	Anteil		Konzentration	Anteil
	[$\mu\text{g/l}$]	[%]		[$\mu\text{g/l}$]	[%]
PFBA	9,0	0,5			
PFPeA	11	0,6			
PFHxA	31	1,8	kurzkettige PFCA	51	3,0
PFHpA	25	1,5			
PFOA	4,8	0,3			
PFNA	0,5	0,0			
PFDaA	1,9	0,1	langkettige PFCA	32	1,9
PFBS	0,0	0,0			
PFPeS	0,0	0,0	kurzkettige PFSA	0	0,0
PFHxS	0,0	0,0			
PFHpS	0,0	0,0			
PFOS	0,0	0,0	langkettige PFSA	0	0,0
4:2 FTS	0,0	0,0	kurzkettige FTSA	0	0,0
6:2 FTS	1.500	88,6			
8:2 FTS	110	6,5	langkettige FTSA	1.600	95,1
			kurzkettige PFAS	51	3,0
			Langkettige PFAS	1.600	97,0
			Summe PFAS	1.700	100,0

Die nachfolgend in den Abbildungen 4.3.2.1-2 a-d dokumentierten Versuche wurden ebenfalls gemäß der in Kapitel 3.1.1 und Anhang 6 beschriebenen Bedingungen als Jar-Tests durchgeführt, indem das Testmedium mit unterschiedlichen Dosiermengen des PerfluorAd-Wirkstoffes in einem Bereich zwischen 0,25 bis 5,0 g/l behandelt wurde.

a)

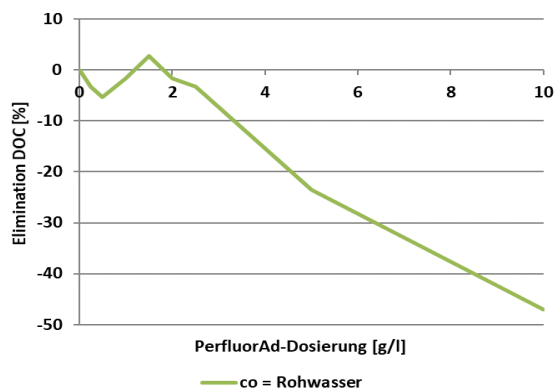


b)

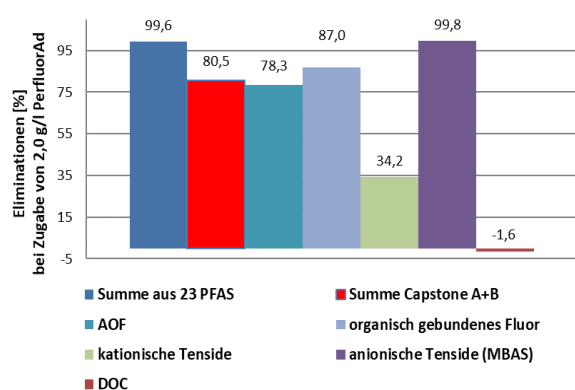


Abbildungen 4.3.2.1-2 a+b: a) Restkonzentration **Summe PFAS [µg/l]** und b) Elimination **Summe PFAS [%]** für 1% AFFF-Premix nach PerfluorAd-Zugabe

c)



d)



Abbildungen 4.3.2.1-2 c+d: c) Elimination **DOC [%]** bei unterschiedlichen PerfluorAd-Zugaben und d) Eliminationen **unterschiedlicher Parameter [%]** bei einer für diesen Anwendungsfall optimalen Dosierung von 2,0 g/l PerfluorAd

Die Ergebnisse zeigen, dass in dem Dosierbereich zwischen 1,5 bis 2,5 g/l PerfluorAd die niedrigsten Restkonzentrationen bei Eliminationen von ca. 99% für die Summe PFAS (ohne Capstones) erreicht werden (Abb. 4.3.2.1-2 a+b). Für Capstone wird bei einer Dosierung von 2,0 g/l eine Elimination von ca. 80% erzielt. Für die Dosierung von 2,0 g/l PerfluorAd wurden in Ergänzung zu den PFAS, Capstone A+B und DOC ebenfalls die Parameter AOF, organisch gebundenes Fluor sowie kationische und anionische Tenside bestimmt.

Abbildung 4.3.2.1-2 c stellt den Kurvenverlauf für die Elimination des DOC (bezogen auf die ursprüngliche DOC-Konzentration von 1,75 g/l, ohne Berücksichtigung des durch die PerfluorAd-Dosierung eingebrachten DOC von ca. 10% der Dosierkonzentration) über den gesamten Dosierbereich dar. Es ist erkennbar, dass innerhalb des optimalen Dosierbereichs (hier 1,5 - 2,5 g/l) keine signifikante Veränderung des DOC erfolgt. Der nur geringfügige Anstieg des DOC kann darauf zurückgeführt

werden, dass ein Anteil des ursprünglich im Wasser vorhandenen DOC durch die PerfluorAd-Fällung mitentfernt wird. Bei einer weiteren Erhöhung der Dosierung zeigt sich jedoch eine deutliche Entwicklung der Eliminationskurve in den negativen Bereich, d.h. der DOC-Gehalt steigt mit der weiteren Zuführung des Wirkstoffes, wie dieses auch bereits in den zuvor gezeigten Versuchen (vgl. Abb. 4.3.2.1-1 b+c) beobachtet wurde. Gleichzeitig sinkt auch die Elimination für PFAS. Diese messtechnisch erhobenen Ergebnisse gehen einher mit dem visuell erkennbaren Eintritt einer „milchig-weißen Trübung“ des Wassers. Zu erklären ist dieser Effekt dadurch, dass Tensid-haltige Löschmittel bereits ab vergleichsweise geringen Tensid-Konzentrationen die CMC der Tenside erreicht (vgl. Kap. 2.6, dort Fußnote 94). Untersuchungen von Rosenthal zeigen beispielsweise ein Erreichen der CMC schon bei AFFF-Löschmittelgehalten ab 0,18%. (Rosenthal, 2014). Die CMC wurde für das verwendete Wasser zwar nicht bestimmt, jedoch ist anhand der oben genannten Literaturangaben davon auszugehen, dass die CMC bei der verwendeten Verdünnung von 1% AFFF in Wasser bereits erreicht wurde oder dass sich die Tensid-Konzentration lediglich geringfügig unterhalb der CMC bewegte. Anhand der von Sørli genannten Daten für die CMC für PFAS-Einzelsubstanzen (Sørli et al., 2020) und von Löschmittel in Wasser (Rosenthal, 2014) kann in dem Versuch also eine verstärkte Bildung von Mizellen vermutet werden, die als Folge zu einer (teilweisen) Solubilisierung (vgl. Kap. 2.6, dort Fußnote 95) der PFAS führen könnte. Denn ab dem Erreichen der CMC werden bei einer weiteren Zuführung von Tensiden - d.h. somit auch im Zuge einer weiteren Erhöhung der PerfluorAd-Dosierung - vermehrt Mizellen gebildet, die durch den Effekt der Solubilisierung die Löslichkeit der PFAS erhöhen und dadurch eine zuvor bereits eingetretene Fällung und Koagulation der PFAS negativ beeinflussen bzw. evtl. sogar reversibel gestalten. Die Theorie einer Solubilisierung infolge einer weitergehenden (überhöhten) Dosierung von kationischem Tensid wird gestützt durch Untersuchungen von Bruzzano, der anhand der ITC-Methode (vgl. Kap. 2.6, dort Fußnote 96) eine Wiederauflösung der bereits PFAS-enthaltenen Koagulate nachweisen konnte (Cornelsen & Bruzzano, 2020).

Bei 2,0 g/l PerfluorAd werden für organisch gebundenes Fluor Eliminationen von 87% und für AOF von ca. 78% erreicht (Abb. 4.3.2.1-1 d).

Tabelle 4.3.2.1-2 stellt die spezifische Dosierung für die in den Abbildungen 4.3.2.1-2 a-d dokumentierten Versuchsergebnisse dar. Mit 1,18 mg/l bewegt sich dieser Wert deutlich über den spezifischen Dosierungen, die zuvor für die schwächer mit PFAS und vor allem wenig Matrix-belasteten Wässer ermittelt wurden (vgl. Tab. 4.3.1.1-5 a+b u. 4.3.1.2-2). Dies kann u.a. mit dem in AFFF-stämmigen Wässern vorhandenen hohen Gehalt an nicht-fluorierten anionischen Tensiden erklärt werden, da der PerfluorAd-Wirkstoff ebenfalls eine Wechselwirkung mit diesen Substanzen eingeht, wie die in Abb. 4.3.2.1-2 d dargestellte Elimination von ca. 99% für anionische Tenside beweist (vgl. Abb. 4.3.2.1-2 d).

Tabelle 4.3.2.1-2: Tabellarische Darstellung von Rohwasserkonzentration, Dosierung bei höchster Elimination, höchste Elimination und spezifische Dosierung für die Summe aus 21 PFAS sowie für Capstone A+B der in Abbildungen 4.3.2.1-1 a-d dargestellten Versuchsergebnisse

vgl. Abbildungen 4.3.2.1-1				
PFAS-Gruppe	Rohwasser-Konzentration	Dosierung bei optimaler Elimination	Höchste erreichte Elimination	Spezifische Dosierung
	[µg/l]	[mg/l]	[%]	[mg/µg]
Summe 21 PFAS	1.700	2.000	99,6	1,18
Capstone A+B	59.000	2.000	80,5	0,03

Es kann anhand der in den Abbildungen 4.3.2.1-1 und 4.3.2.1-2 gezeigten Versuchsergebnisse von zwei sehr unterschiedlichen Wässern festgehalten werden, dass bei einer optimal gewählten PerfluorAd-Dosiermenge keine Erhöhung des organischen Kohlenstoffgehaltes im Wasser einhergeht. Die Identifizierung dieser optimalen Dosiermenge ist angeraten, um sowohl eine Minimierung des Wirkstoffeinsatzes sicherzustellen als auch eine optimale PFAS-Elimination zu erreichen sowie eine Erhöhung des organischen Kohlenstoffgehaltes im Wasser zu vermeiden.

Um die gezeigten Effekte und die auf der molekularen Ebene stattfindenden Wirkmechanismen besser zu verstehen, ist - da im Rahmen dieser Arbeit weitergehende Auswirkungen nicht untersucht wurden - eine gezielte, interdisziplinär angelegte Forschung zu betreiben.

4.3.2.2 PILOTVERSUCHE

In den im Folgenden dokumentierten Versuchen wurde die PerfluorAd-Anwendung mit einer nachgeschalteten Sorptionsstufe (Festbettfilter) kombiniert. Die Durchführung erfolgte im halbtechnischen Maßstab, d.h. es wurden größere Wassermengen des in den zuvor dargestellten Batch-Versuchen verwendeten 1%-AFFF-Premix hergestellt und in IBCs zwischengelagert. Dieses Wasser wurde anschließend sowohl ohne PerfluorAd-Vorbehandlung (Referenzversuch) als auch nach erfolgter Vorreinigung mit PerfluorAd auf Filtersäulen beaufschlagt (vgl. Abb. 3.2-1).

Da es sich bei dem verwendeten Versuchswasser um ein bereits in Kapitel 4.3.2.1 verwendetes 1%-AFFF-Premix handelt, ist die Belastung des Rohwassers dem zuvor charakterisierten Wasser zwar ähnlich, jedoch ist es mit dem zuvor verwendeten nicht identisch. Daher wird für das hier verwendete Premix die spezifische Belastung in der Tabelle 4.3.2.2-1 mit den wesentlichen Parametern dargestellt. Der organische Hintergrundgrund des Wassers ist mit annähernd 1.900 mg/l DOC bestimmt worden.

Die Belastung der Summe PFAS, die sich aus der Untersuchung von 21 PFAS-Kongeneren ergibt, liegt hingegen lediglich bei ca. 3,6 mg/l. Das organisch gebundene Fluor wiederum wurde mit ca. 102 mg/l ermittelt. Dieser Gehalt an organisch gebundenem Fluor ergibt für das verwendete 1%-Premix bei einer Hochrechnung, die auf der Molekülstruktur des 6:2 FTS basiert, eine theoretische PFAS-Gesamtbelastung von ca. 176 mg/l.

Die Tabelle 4.3.2.2-1 stellt weiterhin die prozentuale Verteilung einiger Einzelstoffe bzw. Stoffgruppen dar, die sich auf den rechnerisch ermittelten PFAS-Gesamtgehalt von 176 mg/l als 100% beziehen. Es wird dadurch deutlich, dass die derzeit als PFAS-Einzelsubstanzen bestimmbar fluororganischen Substanzen in der Zusammensetzung neuer Schaummittelkonzentrate eine nur noch untergeordnete Rolle einnehmen (in diesem Beispiel lediglich ca. 2%). Die derzeit als human- und ökotoxikologisch als besonders relevant bewerteten PFAA finden sich in dem 1%-AFFF-Premix nur in einer Größenordnung von 0,04%. Die Transformation von polyfluorierten Precursor in persistente PFAA wurde bereits erläutert (vgl. Kap. 2.1.2 u. u. 2.4.2), so dass eine weitgehende Entfernung sämtlicher „hidden PFAS“ daher das erklärte Ziel eines jeden Wasserbehandlungsprozesses sein muss.

Tabelle 4.3.2.2-1: Rohwasserbelastung der 1%-AFFF-Premix-Lösung

1,0%-AFFF			
			[%]**
DOC	[mg/l]	1.900	
Organisch gebundenes Fluor	[mg/l]	100	
PFAS* (berechnet aus org. geb. Fluor als 6:2 FTS)	[mg/l]	180	100,00
Summe von 21 PFAS inkl. Capstone u. 6:2 FTS	[µg/l]	3.600	2,04
Summe PFAA	[µg/l]	66	0,04
Summe Capstone	[µg/l]	1.100	0,63
6:2 FTS	[µg/l]	2.400	1,36

*) Die aufgetragenen PFAS-Konzentration ist ein berechneter Wert, der aus der Konzentration von organisch gebundenem Fluor auf Basis der Molekülstruktur des 6:2 FTS hochgerechnet wurde.

***) Die angegebenen prozentualen Anteile beziehen sich auf den aus dem org. gebundenem Fluor hochgerechneten PFAS-Gesamtgehalt und setzen die analytisch als PFAS-Einzelsubstanz bestimmten Substanzen in eine Relation zu diesem in der Lösung zu vermutendem gesamtem PFAS-Gehalt.

Die verwendeten Filterparameter sind in Tabelle 4.3.2.2-2 dargestellt. Es wurden Filtermaterialien verwendet, die sich bereits in vorhergehenden Untersuchungen als durchaus geeignet für die Behandlung PFAS-belasteter Wässer gezeigt hatten (vgl. Kap. 4.1.4). Deren Charakterisierung ist in den bereits gezeigten Tabellen 4.1.4-3 a+b zu entnehmen.

Tabelle 4.3.2.2-2: Filterparameter

Säulendurchmesser	[cm]	5,4
Anströmfläche	[cm ²]	22,9
Schütthöhe	[cm]	100
Volumen Adsorber	[L]	2,3
Volumenstrom	[L/h]	30
Filtergeschwindigkeit	[m/h]	13,3
Aufenthaltszeit	[min.]	5

Das Testmedium wurde zunächst ohne Vorbehandlung über die Säulenanlage geführt (vgl. Abb. 3.2-1 u. Kap. 4.1.4). Es wurden der Versuchsaufbau und die Versuchsdurchführung realisiert, wie bereits in den Versuchen nach Kap. 4.1.4 dargestellt. Nach Abschluss dieses Adsorptionsversuchs ohne Vorbehandlung wurden die Filtermaterialien ausgebaut, die Säulenanlage gereinigt und anschließend mit frischen Filtermaterialien befüllt.

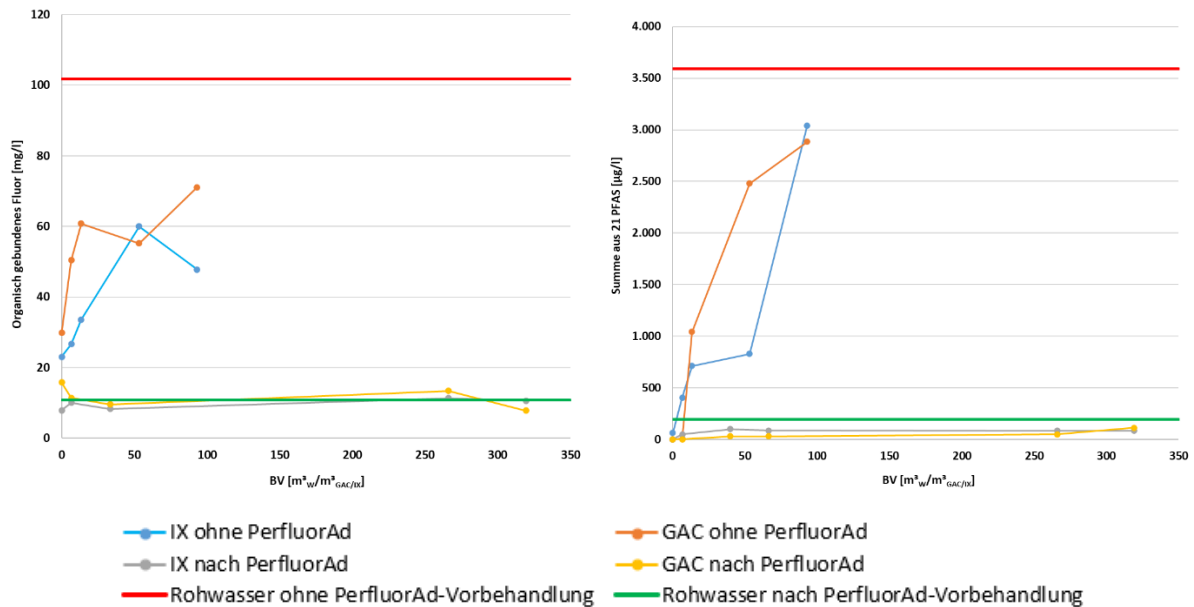
Im Anschluss an diesen Versuch wurde die 1%-AFFF-Lösung mit einer PerfluorAd-Dosierung i.H.v. 2,0 g/l vorbehandelt und die gebildeten Präzipitate über einen Beutelfilter abgetrennt, bevor das derart vorbehandelte Wasser auf die beiden parallel angeordneten Filtermaterialien beaufschlagt wurde. Die Versuchsbedingungen wurden hinsichtlich Aufenthaltszeit, Rührergeschwindigkeit, Maschenweite der Filter, etc. den Bedingungen nachempfunden, die standardmäßig bei den Jar-Tests angewendet werden (vgl. Kap. 3.1.1 und Anhang 6).

Hingewiesen sei darauf, dass Schwankungen bzw. Ausreißer in den nachfolgend aufgetragenen Kurven einerseits durch Grenzen der chemischen Analytik (vgl. Kap. 3.4) sowie andererseits durch unterschiedliche Rohwasserqualitäten erklärt werden können. Jeder Versuch wurde mit mehreren m³ synthetisch hergestelltem Wasser durchgeführt. Die Versuche erstreckten sich aufgrund des damit verbundenen Aufwands über mehrere Monate, so dass auch mit unterschiedlichen Chargen des AFFF-Schaumkonzentrates gearbeitet wurde, was mit Schwankungen der Zusammensetzung des Konzentrates einhergegangen sein könnte. Es werden nachfolgend somit nicht der einzelne Messwert, sondern der Trend des Kurvenverlaufs und die Elimination im Gesamten beurteilt.

In den folgenden Abbildungen werden die für 1% AFFF-Premix aufgenommenen Durchbruchkurven für die Parameter organisch gebundenes Fluor (Abb. 4.3.2.2-1 a), Summe PFAS (Abb. 4.3.2.2-1 b), PFAA (Abb. 4.3.2.2-1 c) und DOC (Abb. 4.3.2.2-1 d) gezeigt.

a)

b)



Abbildungen 4.3.2.2-1 a+b: Durchbruchverhalten bei Aufbereitung eines Löschwassers als **1% AFFF-Premix**
a) Ablaufkonzentration **organisch gebundenes Fluor [mg/l]** und
b) Ablaufkonzentration **Summe aus 21 PFAS [µg/l]**

Der Parameter „organisch gebundenes Fluor“ wird genutzt, um den Gehalt der bislang mittels Einzelsubstanzanalytik nicht bestimmbar (polyfluorierten) Precursor-Substanzen abzubilden. Bei der 1% AFFF-Verdünnung wird durch die PerfluorAd-Anwendung eine Senkung des Ausgangsniveaus um ca. 90% erzielt. Daraus kann abgeleitet werden, dass insbesondere bei dem hier verwendeten, hoch belasteten Wasser mithilfe der PerfluorAd-Vorfällung die Konzentration unbekannter PFAS deutlich gesenkt werden kann.

Nach erfolgter PerfluorAd-Vorbehandlung verlaufen die gemessenen Ablaufkonzentrationen der Festbettadsorber etwa auf dem gleichen Niveau wie die Eingangskonzentrationen. Dies liegt im Wesentlichen daran, dass die durch das PerfluorAd nicht zu entfernenden unbekannt PFAS-Substanzen auch durch die Festbettadsorber nicht weiter reduziert werden können. Die PerfluorAd-Dosiermenge von 2,0 g/l kann in diesem Fall als optimal angesehen werden. Demgegenüber sind für die eingesetzten GAC und IX ohne PerfluorAd-Vorbehandlung bereits nach weniger als 50 BV stark ansteigende Durchbruchkurven zu beobachten.

Aus der in diesem Beispiel ermittelten optimalen PerfluorAd-Dosierung von 2,0 g/l lassen sich für die einzelnen PFAS-Gruppen spezifische Dosierungen ermitteln (vgl. Tab. 4.3.2.1-2). Wie bereits in Tabelle 4.3.2.1-2 an dort nur zwei aufgetragenen PFAS-Gruppen erkennbar wurde, ist es von erheblicher Relevanz, welche PFAS-Gruppe für die Ermittlung einer spezifischen Dosierung herangezogen wird. Eine generelle Vergleichbarkeit spezifischer PerfluorAd-Dosierungen ist nicht möglich, sondern diese können lediglich als Vergleich untereinander, d.h. mit spezifischen Dosierungen für die gleiche PFAS-

Gruppe, herangezogen werden. Es muss jedoch bei einer Gegenüberstellung spezifischer Dosierungen immer auch die PFAS-Gesamtkontamination, der DOC-Hintergrund und insbesondere der Gehalt an anionischen Tensiden betrachtet werden, da diese Substanzgruppen einen Einfluss auf einen PerfluorAd-Bedarf ausüben können (vgl. Kap. 4.3.2.1).

Tabelle 4.3.2.2-3: Tabellarische Darstellung von Rohwasserkonzentration, Dosierung bei höchster Elimination, höchste Elimination und spezifische Dosierung für die Summe verschiedener PFAS-Gruppen

vgl. Tab. 4.3.2.2-1				
Substanz	Rohwasser-Konzentration	Dosierung bei optimaler Elimination	Höchste erreichte Elimination	Spezifische Dosierung
	[µg/l]	[mg/l]	[%]	[mg/µg]
Summe 21 PFAS	2.500	2.000	88,7	0,80
Capstone A+B	1.100	2.000	72,3	1,81
Org. geb. Fluor	100.000	2.000	90,4	0,02
PFAS ges. (<u>berechnet</u> aus org. geb. Fluor)	176.000	2.000	90,4	0,01

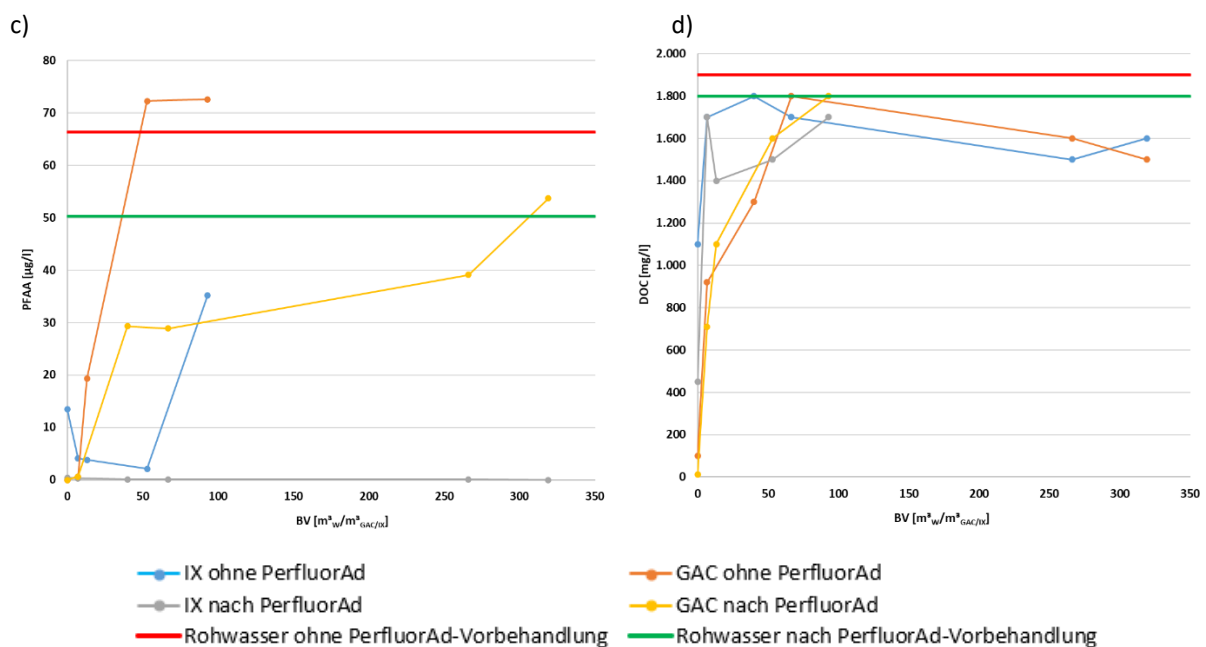
Aus den Ergebnissen kann ferner gefolgert werden, dass auch eine alleinige Dosierung des spezialisierten Fällmittels PerfluorAd für PFAS-Belastungen und Matrixbedingungen, wie diese in diesem Versuch verwendet wurden, zielführend sein kann, da eine Kombination der PerfluorAd-Fällung mit einer nachgeschalteten GAC oder IX nicht zwangsläufig zu einer weitergehenden Verbesserung des Aufbereitungsergebnisses führen wird.

Weitere Darstellungen mit Versuchsergebnissen für 0,5% und 0,25% AFFF-Premix-Lösungen finden sich im Anhang 9. Bei den 0,5 und 0,25%-Verdünnungen verlaufen die Ablaufkonzentrationen der Festbettadsorber unterhalb des mit PerfluorAd erzielten Konzentrationsniveaus, die bei diesen Versuchen eingesetzten PerfluorAd-Dosiermengen von 1,0 g/l bzw. 0,5 g/l waren also jeweils nicht ausreichend, um bereits alle adsorbierbaren PFAS-Substanzen zu entfernen. Allerdings ergibt die Kombination der beiden Verfahren eine deutliche Verbesserung des Durchbruchverhaltens der Adsorbentien und schafft damit die Möglichkeit, die Laufzeit der Adsorbentien durch die Vorbehandlung signifikant zu erhöhen (vgl. Anhang 9). Eine Kombination der PerfluorAd-Vorbehandlung mit einer nachgeschalteten GAC- oder IX-Anwendung könnte zudem eine erhöhte Sicherheit im Falle einer nicht optimal gewählten Dosierung bieten.

Die in den Abbildungen 4.3.2.2-1 b gezeigten Durchbruchkurven für die Summe aus 21 PFAS-Verbindungen zeigen ein mit den Kurven für organisch gebundenes Fluor vergleichbares Verhalten.

In der Abbildung 4.3.2.2-1 c werden die Ergebnisse für die PFAA dargestellt, deren Konzentration im Rohwasser nur 66 µg/l ausmachte. Die mit der PerfluorAd-Vorbehandlung für diese Gruppe in diesem Beispiel erreichte Elimination betrug lediglich ca. 25%, da der Gehalt an PFAA maßgeblich durch kurzkettige PFCA geprägt war. Dass Unterschiede bei den für einzelne PFAS-Substanzen bzw. -Gruppen erreichbaren Eliminationen bei einer definierten PerfluorAd-Dosiereinstellung auftreten können, wurde bereits in den Abbildungen des Kapitels 4.3.1.1 dargestellt. Dort wurden jedoch ausschließlich PFAA untereinander verglichen. In dem hier dargestellten Beispiel sind zum großen Teil unbekannte sowie untergeordnet noch analytisch bestimmbare polyfluorierte PFAS-Substanzen in dem Wasser enthalten. Bei Anwendung des PerfluorAd-Verfahrens sollte daher im Vorfeld die Zielstellung der Behandlung eindeutig sein, damit die Dosierung - und somit die für die relevanten PFAS erzielbaren Eliminationen - optimal gewählt werden kann.

Anhand der Abbildung 4.3.2.2-1 c wird ebenfalls erkennbar, dass bei den moderaten PFAA-Gehalten im Rohwasser der gewählte IX während des Betrachtungszeitraums noch keinen Durchbruch erkennen lässt. Dies macht deutlich, dass die Identifizierung des für den jeweiligen Anwendungsfall optimalen Sorbens neben der optimalen PerfluorAd-Dosiereinstellung ein weiterer wichtiger Aspekt ist, dem im Vorfeld einer großtechnischen Anwendung hinreichend Beachtung gewidmet werden sollte (vgl. Kap. 4.1).



Abbildungen 4.3.2.2-1 c+d: Durchbruchverhalten bei Aufbereitung eines Löschwassers als **1% AFFF-Premix**
c) Ablaufkonzentration **PFAA [µg/l]** und d) Ablaufkonzentration **DOC [mg/l]**

Die Abbildung 4.3.2.2-1 d stellt für dieses Beispiel das Durchbruchverhalten der Sorbentien für DOC dar. Die DOC-Rohwasserbelastung ist mit 1.900 mg/l als sehr hoch einzustufen. Wie in Kapitel 4.3.2.1 erläutert wurde, wird dem Wasser durch die Zugabe von PerfluorAd organischer Kohlenstoff

zugeführt. Das Ziel des Fällungsprozesses muss es daher sein, den über die Dosierung des Wirkstoffes eingebrachten organischen Kohlenstoff in dem Fällungsprozess weitestgehend zu entfernen. Eine weitergehende Senkung des im Rohwasser vorhandenen organischen Kohlenstoffs ist hingegen nicht angestrebt, da das Ziel des PerfluorAd-Fällungsprozesses eine bestmögliche Elimination der PFAS ist.

Mit der PerfluorAd-Vorbehandlung wurde der DOC-Gehalt in diesem Beispiel, bezogen auf den c_0 des Rohwassers, lediglich um 5,3% gesenkt. Dieses entspricht dem angestrebten Ziel, denn PerfluorAd ist nicht darauf ausgerichtet, andere als fluorierte sowie nicht-fluorierte Tenside aus dem Wasser abzutrennen. Sofern nachfolgende Prozesse durch den rohwasserseitig bzw. dem durch das PerfluorAd eingebrachte DOC negativ beeinflusst werden sollten, kann durch eine kombinierte Anwendung von PerfluorAd mit Flockungs- bzw. Fällungsmitteln sowie ggf. auch PAC (vgl. Kap. 4.3.4) eine optimierte Abtrennung erreicht werden. Untersuchungen für eine Anwendung ergänzender Flockungs- oder Fällmittel werden innerhalb dieser Arbeit jedoch nicht betrachtet.

Ferner gilt auch für die Entfernung von DOC, dass im Falle einer geplanten großtechnischen Anwendung von GAC oder IX für den jeweiligen Anwendungsfall im Vorfeld optimales Sorbens zu identifizieren ist, welches auf die Rohwasserbedingungen, den Behandlungsprozess sowie auf die definierten Behandlungsziele ausgerichtet ist (vgl. Kap. 4.1).

Die Durchbruchkurven sämtlicher Materialien verlaufen für DOC annähernd parallel und zeigen vom Beginn des Aufbereitungsbetriebs an einen unmittelbaren und steilen Anstieg und erreichen bereits nach ca. 50 BV einen horizontalen Verlauf. Das erreichte Niveau kommt der Rohwasserkonzentration sehr nah. Eine differenzierte Analyse, ob oder zu welchen Anteilen es sich bei dem DOC um adsorbierbares oder nicht adsorbierbaren DOC handelt, wurde nicht durchgeführt. Unter der Annahme, dass es sich zumindest anteilig um adsorbierbaren DOC handelt, wird dieses zwangsläufig zu einer Vorbeladung der Materialien führen, was einen negativen Einfluss auf die Entfernung der adsorbierbaren PFAS ausüben würde (Sontheimer, 1985) (vgl. Kap. 4.1.4).

Das Durchbruchverhalten der einzelnen Schadstoffparameter in den Adsorbern ohne PerfluorAd-Vorbehandlung kann in dem gezeigten Beispiel als spontan bezeichnet werden. Daraus kann gefolgert werden, dass im Falle einer großtechnischen Anwendung von Adsorbern für die Behandlung hoher PFAS-Konzentrationen bei einer gleichzeitig hohen organischen Hintergrundbelastung des Wassers ebenfalls ein frühzeitiger Durchbruch zu erwarten ist. Vor dem Hintergrund, dass bislang keine Online-Analyse-Verfahren für eine zeitnahe Vor-Ort-Bestimmung von PFAS zur Verfügung stehen, und dass eine im Labor durchgeführte PFAS-Untersuchung in Praxisanwendungen häufig mindestens eine Woche, bei einer komplexen Belastung des Wassers aber auch vielfach bis zu drei Wochen Zeit in Anspruch nehmen kann, ist das Risiko eines analytisch nicht erfassten PFAS-Durchbruchs als sehr hoch

einzustufen. Daraus folgt, dass eine ausschließliche Anwendung von Adsorbentien bei unbekanntem sowie hohen PFAS-Belastungen als nicht angemessen einzustufen ist.

4.3.3 EINFLUSS AUF DEN PERFLUORAD-FÄLLUNGSPROZESS DURCH EINE ORGANISCHE HINTERGRUNDBELASTUNG

4.3.3.1 JAR TESTS

Um den Einfluss einer organischen Hintergrundbelastung auf die Adsorption zu beurteilen, wurden in Kapitel 4.1.4 dazu durchgeführte Untersuchungen dokumentiert. Verwendet wurde ein Wasser mit einer PFAS-Belastung von ca. 3,5 mg/l und einem moderaten DOC-Gehalt von anfänglich lediglich 4,4 mg/l, der durch die Zuführung von nicht-fluoriertem Schaummittel erhöht wurde (vgl. Tab. 4.1.4-4). Die gewonnenen Ergebnisse wurden in den Abbildungen 4.1.4-2 a-f dargestellt. Die korrespondierenden Werte finden sich in tabellarischer Darstellung im Anhang 9.

In den nachfolgend dokumentierten Untersuchungen, die wiederum im Rahmen von Jar-Tests ausgeführt wurden (vgl. Kap. 3.1.1), wurde die in Kap. 4.1.4 beschriebene Versuchsdurchführung übernommen und um einen vorangehenden PerfluorAd-Einsatz erweitert. Neben der Fragestellung, ob bzw. inwieweit bei erhöhten DOC-Gehalten im Rohwasser mit einem Einsatz von PerfluorAd eine Optimierung der mit GAC/PAC erzielbaren Eliminationen bewirkt werden kann, war es das Konzept, mit nur einer durchgängig angewendeten PerfluorAd-Dosierung (150 mg/l) bei sämtlichen DOC-Gehalten (zwischen 4,4 bis 370 mg/l) zu arbeiten. Die Überlegung dafür ist die Tatsache, dass bei „Ad-hoc-Anwendungen“, wie der Behandlung von Feuerlöschwässern oder kleineren Chargen komplex belasteter PFAS-haltiger Industrieabwässer etc., häufig zeitlich keine Möglichkeit besteht, einen vorlaufenden Test für die Erhebung einer optimalen PerfluorAd-Dosierung durchzuführen. Für Praxisanwendungen bedeutet dies, dass die Dosiereinstellung u.U. spontan und ohne umfangreiche Tests festgelegt werden muss. Die Untersuchungen sollten zeigen, ob die mit einer nicht optimierten PerfluorAd-Dosiereinstellung erreichbaren Ergebnisse dennoch Vorteile für den Gesamt-Behandlungsprozess, d.h. inkl. der nachfolgenden GAC-Behandlung, bieten können. Diese Untersuchungen dienen daher gleichzeitig auch als Studien zur „technischen Resilienz“ der PerfluorAd-Technologie.

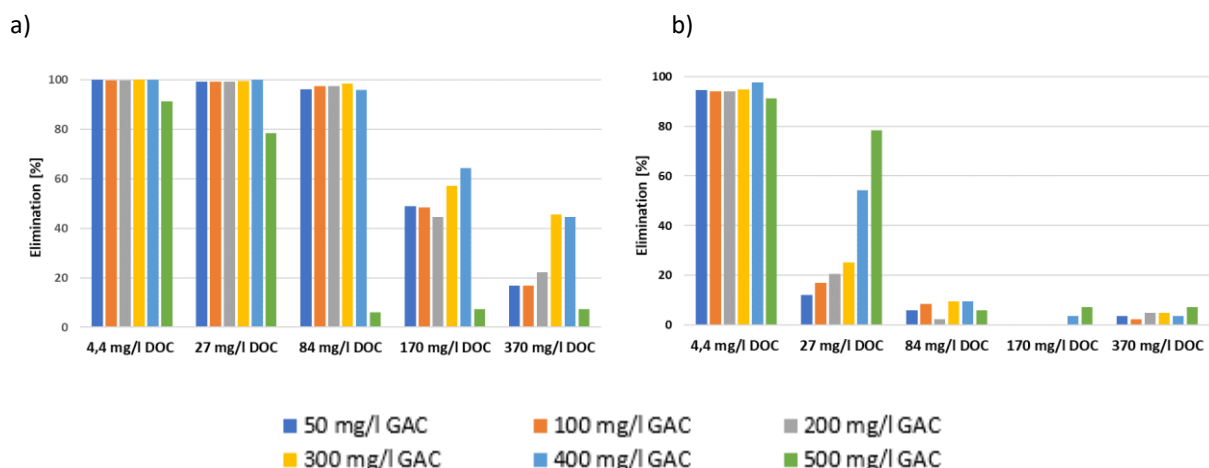
In den Kapiteln 4.3.2.1 und 4.3.2.2 wurden bereits Hinweise diskutiert, dass der Gehalt und die Zusammensetzung des DOC für den PerfluorAd-Bedarf und somit für eine eventuelle Überdosierung von Bedeutung sein können. Dieses gilt insbesondere für die hidden PFAS, die - sofern das organisch gebundene Fluor nicht bestimmt wurde - allenfalls als DOC bzw. TOC erkennbar werden, sowie auch für die nichtfluorierten anionischen Tenside, die ebenfalls eine Wechselwirkung mit dem kationischen PerfluorAd eingehen. Bei Betrachtung der gewonnenen Ergebnisse ist daher zu beachten, dass der

Basis-DOC von 4,4 mg/l des verwendeten Rohwassers nicht dem nachträglich über ein fluorfreies Löschmittel zugesetzten DOC entspricht. Die Ergebnisse der Untersuchungen für den Basis-DOC von 4,4 mg/l können damit nur qualitativ mitbetrachtet werden.

Es wird erkennbar, dass sowohl für die Langketter PFOS (Abb. 4.3.3.1-1 a) und PFOA (Abb. 4.3.3.1-1 c) als auch für die Kurzketter PFBS (Abb. 4.3.3.1-1 b) und PFBA (Abb. 4.3.3.1-1 d) selbst bei hohen DOC-Konzentrationen noch eine - wenn auch mit steigender DOC-Konzentration abnehmende - Elimination erkennbar ist. Diese Beobachtung bestätigt sich gleichermaßen auch für die Summe PFAS (Abb. 4.3.3.1-1 e).

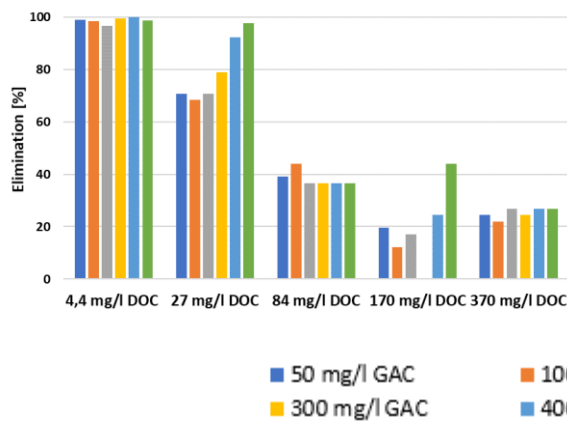
Aufgrund der bei diesen Testreihen durchgängig angewendeten PerfluorAd-Dosierung von 150 mg/l war davon auszugehen, dass optimale Wirkungsgrade, wie diese in entsprechenden vorlaufenden Versuchsreihen für eine Anwendung von PerfluorAd erzielt werden konnten (vgl. Kapitel 4.3.1.1, 4.3.1.2, 4.3.2.1), in diesen Testreihen nicht erreicht werden können. Als eindeutiges Indiz, dass nur sub-optimale Fällungs-/Flockungseffekte erzielt wurden, zeigt sich u.a. eine negative Elimination des DOC bei 4,4 mg/l DOC-Belastung des Rohwassers (vgl. Abb. 4.3.3.1-1 f). Wie zuvor in den Kapiteln 4.3.2.1 und 4.3.2.2 gezeigt, wird dieser Anstieg durch eine Überdosierung des PerfluorAd hervorgerufen, bei der nicht gefälltes PerfluorAd gelöst im Wasser verbleibt.

Dass trotz einer offensichtlichen sub-optimal verlaufenden Fällung dennoch deutliche Eliminationen für PFAS erreicht werden, ist ein Indiz für die technische Resilienz des Verfahrens.

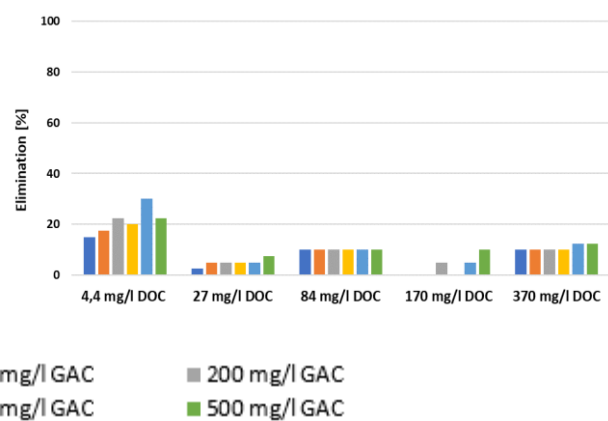


Abbildungen 4.3.3.1-1 a+b: Eliminationen für PFAS-Einzelsubstanzen bei einer Vorbehandlung des Wassers mit 150 mg/l PerfluorAd und einer nachfolgenden Anwendung unterschiedlicher Mengen vermahlener GAC bei unterschiedlichen DOC-Hintergrundbelastungen des Wassers; a) **PFOS** und b) **PFBS**

c)

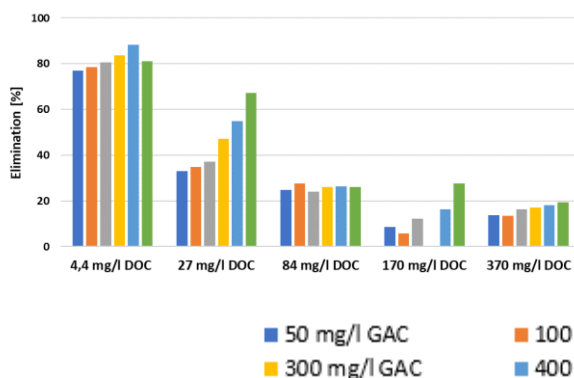


d)

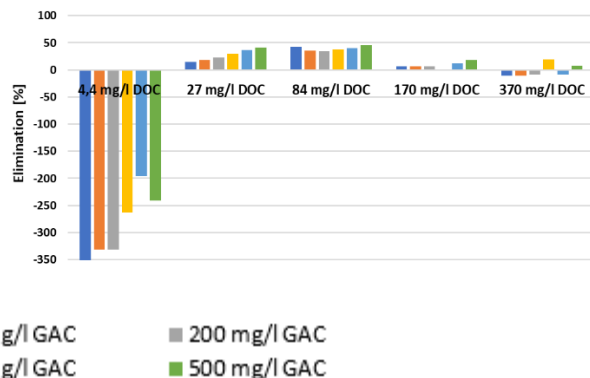


Abbildungen 4.3.3.1-1 c+d: Eliminationen für PFAS-Einzelsubstanzen bei einer Vorbehandlung des Wassers mit 150 mg/l PerfluorAd und einer nachfolgenden Anwendung unterschiedlicher Mengen vermahlener GAC bei unterschiedlichen DOC-Hintergrundbelastungen des Wassers; c) **PFOA** und d) **PFBA**

e)



f)



Abbildungen 4.3.3.1-1 e+f: Eliminationen für Substanzgruppen bei einer Vorbehandlung des Wassers mit 150 mg/l PerfluorAd und einer nachfolgenden Anwendung unterschiedlicher Mengen vermahlener GAC bei unterschiedlichen DOC-Hintergrundbelastungen des Wassers; e) **Summe PFAS** und f) **DOC**

In diesen Versuchsreihen sollten weder Auswirkungen der Adsorption noch der PerfluorAd-Fällung im Rahmen deren alleinigen Anwendung bewertet werden, sondern vielmehr, ob sich aus der Kombination der beiden Methoden Vorteile ergeben. In Abbildungen 4.3.3.1-2 a-f werden die Auswirkungen einer solchen Kombination dargestellt. Weitere Diagramme sowie tabellarische Auswertungen finden sich im Anhang 9.

Positive Werte bedeuten in den zuvor genannten Tabellen und Abbildungen höhere Wirkungsgrade bei ergänzender Anwendung von PerfluorAd, negative Werte bedeuten geringere Wirkungsgrade bei ergänzender Anwendung von PerfluorAd (aufgetragen ist jeweils die Differenz aus den jeweiligen Eliminationen der beiden Versuchsreihen).

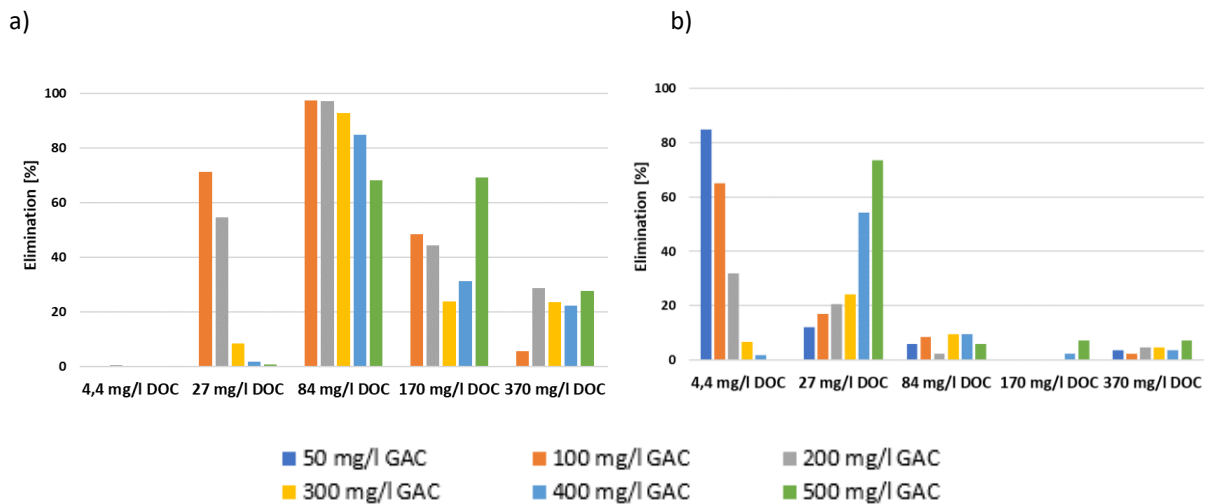
Bei der Zusammenführung der Ergebnisse aus zwei separaten Versuchsreihen (ausschließliche Anwendung von GAC sowie kombinierter Einsatz von PerfluorAd mit nachfolgender Adsorption an GAC) können sich Analytik-immanente Fehler aufschaukeln und einzelne Werte erzeugen, die nicht vollständig plausibel sind. Als herausragende Beispiele für solch unplausible Werte gelten u.a. -12,2% für PFOA bei 300 mg/l GAC und 170 mg/l DOC (Abb. 4.3.3.1-2 c), -69,5% für PFBA bei 500 mg/l GAC und 4,4 mg/l DOC (Abb. 4.3.3.1-2 d) oder -10,5% für Summe PFAS bei 300 mg/l GAC und 170 mg/l DOC (Abb. 4.3.3.1-2 e). Daher gilt insbesondere für die Interpretation dieser aus zwei Versuchsreihen zusammengeführten Daten das Prinzip, dass nicht der einzelne Wert, sondern ausschließlich Trends betrachtet werden sollten.

Ein solcher Trend ist z.B. eindeutig erkennbar für die Summe PFAS bei einem DOC-Gehalt von 4,4 mg/l (Abb. 4.3.3.1-2 e). Erwartungsgemäß kann bei moderaten DOC-Konzentrationen mit einer Steigerung des GAC-Einsatzes die Elimination verbessert werden. Positive Effekte aus der vorlaufenden PerfluorAd-Anwendung nehmen bei Erhöhung der GAC-Zugaben ab. Bei hohen DOC-Belastungen des Wassers hingegen relativiert sich die Effektivität von GAC selbst bei hohen Zugabemengen. Bei einem DOC-Gehalt von 370 mg/l ist z.B. für sämtliche GAC-Mengen eine durchgängig bessere Elimination (zwischen 9,4 bis 14,0%) bei einem ergänzenden PerfluorAd-Einsatz zu beobachten.

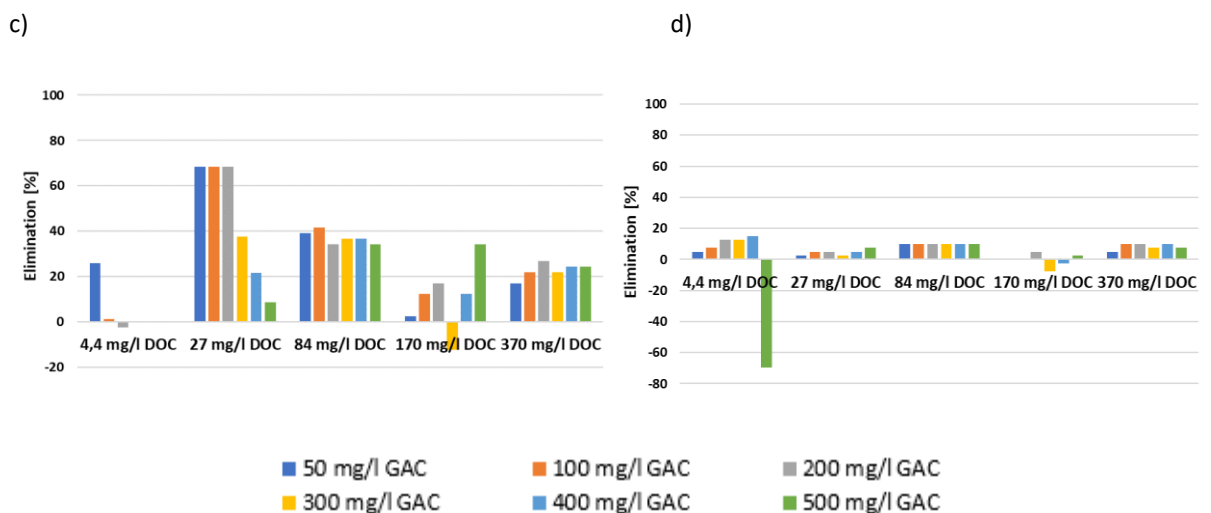
Auffällig ist die annähernd durchgängige - zum Teil sehr hohe - negative Elimination (d.h. Erhöhung) des DOC bei einer kombinierten Anwendung aus PerfluorAd und GAC (Abb. 4.3.3.1-2 f). Insbesondere gilt dieses bei dem niedrigen DOC-Ausgangswert von 4,4 mg/l. Wichtig ist für die Interpretation, dass die PerfluorAd-Dosierung bei sämtlichen Versuchen mit 150 mg/l erfolgte, d.h. die PerfluorAd-Dosierung nicht auf die jeweilige Matrix abgestimmt wurde. Eine deutliche Erhöhung des DOC-Gehaltes könnte folglich zu einer Schwächung der nachfolgend eingesetzten GAC führen, so dass eine zuvor durchgeführte Optimierung der PerfluorAd-Zugabe nicht nur Vorteile bei der PFAS-Entfernung, sondern sich darüber hinaus auch entlastend für die Sorption mit GAC auswirken würde.

Unabhängig von solchen Optimierungen, die Vorteile für die Elimination beitragen könnten, kann als unspezifische Aussage festgehalten werden, dass sich in einer kombinierten Anwendung von PerfluorAd und GAC Optimierungspotenzial für die Elimination von PFAS ergeben kann. Die Höhe der möglichen Verbesserung steht in Abhängigkeit der Konzentration und der Art der PFAS-Substanz, der Konzentration und Art des organischen Hintergrundgehaltes des Wassers sowie der eingesetzten GAC-Menge.

Weiterhin kann konstatiert werden, dass die PerfluorAd-Methode gegenüber nicht optimalen Bedingungen Resilienz erkennen lässt. Insbesondere bei einer nicht optimierten - d.h. auf die jeweilige Kontamination und Wassermatrix abgestimmten PerfluorAd-Dosierung - sind dennoch wahrnehmbare PFAS-Eliminationen möglich. Ferner zeigt die PerfluorAd-Methode auch bei ungünstigen Matrixbedingungen (d.h. hohen DOC-Gehalten) im Unterschied zu Sorbentien (vgl. Kap. 4.1.4) Potenzial, um auch unter ungünstigen Bedingungen PFAS abzutrennen.

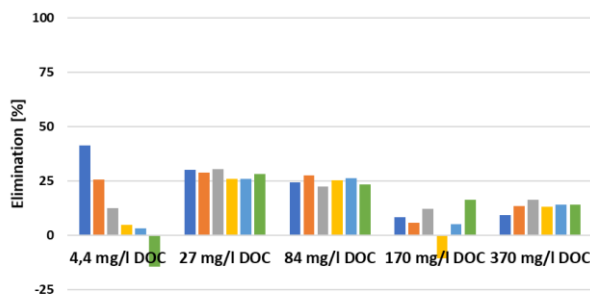


Abbildungen 4.3.3.1-2 a+b: Differenz der erzielten Eliminationen bei einer Vorbehandlung des Wassers mit 150 mg/l PerfluorAd und einer nachfolgenden Anwendung unterschiedlicher Mengen vermahlener GAC sowie bei einer ausschließlichen Anwendung von GAC bei unterschiedlichen DOC-Hintergrundbelastungen;
a) PFOS und b) PFBS

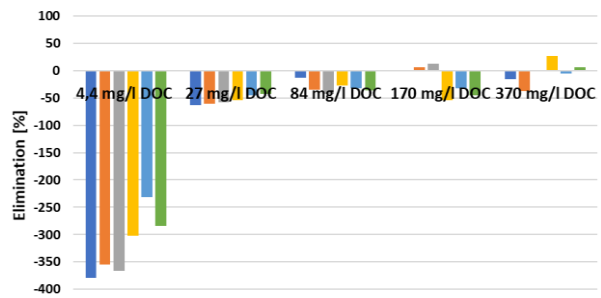


Abbildungen 4.3.3.1-2 c+d: Differenz der erzielten Eliminationen bei einer Vorbehandlung des Wassers mit 150 mg/l PerfluorAd und einer nachfolgenden Anwendung unterschiedlicher Mengen vermahlener GAC sowie bei einer ausschließlichen Anwendung von GAC bei unterschiedlichen DOC-Hintergrundbelastungen;
c) PFOA und d) PFBA

e)



f)

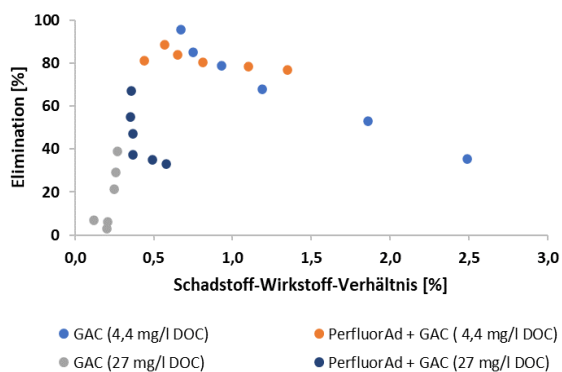


■ 50 mg/l GAC ■ 100 mg/l GAC ■ 200 mg/l GAC
 ■ 300 mg/l GAC ■ 400 mg/l GAC ■ 500 mg/l GAC

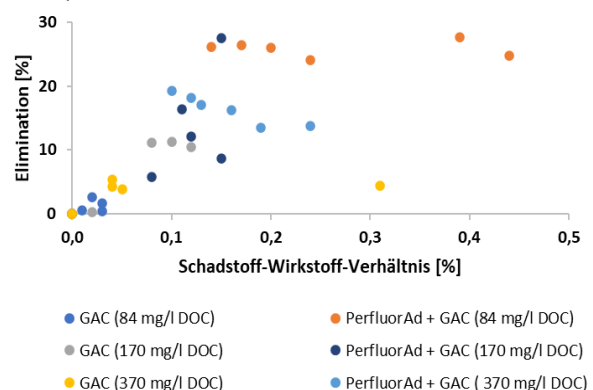
Abbildungen 4.3.3.1-2 e+f: Differenz der erzielten Eliminationen bei einer Vorbehandlung des Wassers mit 150 mg/l PerfluorAd und einer nachfolgenden Anwendung unterschiedlicher Mengen vermahlener GAC sowie bei einer ausschließlichen Anwendung von GAC bei unterschiedlichen DOC-Hintergrundbelastungen;
 e) Summe PFAS und f) DOC

In den Abbildungen 4.3.3.1-3 a+b werden die bei den verschiedenen DOC-Gehalten erreichten Eliminationen (ohne und mit PerfluorAd-Vorbehandlung) in Beziehung zu den erreichten Beladungen, bzw. den Schadstoff-Wirkstoff-Verhältnissen gestellt. Unter Beladung und Schadstoff-Wirkstoff-Verhältnis wird in diesem Zusammenhang das Verhältnis der entfernten Masse Schadstoff (in Abb. 4.3.3.1-3 a+b dargestellt für die Summe der PFAS) zu der eingesetzten Masse Wirkstoff (Aktivkohle bzw. Summe aus Aktivkohle und PerfluorAd) verstanden. Auch bei dieser Art der Ergebnisdarstellung bestätigt sich, dass die Anwendung von PerfluorAd insbesondere bei komplexen organischen Hintergrundbelastungen einen Vorteil hat. Es werden nicht nur höhere Eliminationen erzielt, sondern ebenfalls optimalere Schadstoff-Wirkstoff-Verhältnisse erreicht.

a)



b)



Abbildungen 4.3.3.1-3 a+b: Erreichte Eliminationen mit Bezug zu erreichten Beladungen, dargestellt für Summe PFAS, bei einer Vorbehandlung des Wassers mit 150 mg/l PerfluorAd und einer nachfolgenden Anwendung unterschiedlicher GAC-Mengen sowie bei einer ausschließlichen Anwendung von GAC; jeweils bei unterschiedlichen DOC-Hintergrundbelastungen des Wassers;
 a) DOC: 4,4 und 27 mg/l und b) DOC: 84, 170 und 370 mg/l

4.3.4 KOMBINATION DES PERFLUORAD-FÄLLUNGSPROZESSES MIT DER ANWENDUNG VON PULVERAKTIVKOHLE

Im vorangegangenen Kapitel wurde ausführlich über die Vorteile der PerfluorAd-Fällung berichtet. Es wurde gezeigt, dass in Abhängigkeit von der PFAS-Konzentration und der Matrixbelastung des Wassers entweder eine Kombination mit einer nachgeschalteten Reinigungsstufe unter Einsatz von GAC und/oder IX im Festbett möglich ist oder auch eine alleinige Anwendung von PerfluorAd zielführend sein kann.

In den folgenden Beispielen soll eine weitere Möglichkeit dokumentiert werden, nämlich die kombinierte, ggf. sogar simultane Anwendung von PerfluorAd mit PAC. Ein solch kombinierter Einsatz kann in einem gemeinsamen Reaktor (simultane Anwendung von PerfluorAd und PAC) oder optimalerweise in zwei aufeinanderfolgenden Stufen (nacheinander erfolgende Anwendung von PerfluorAd und PAC) erfolgen. In Abhängigkeit von den zu erreichenden Aufbereitungszielen kann dadurch ggf. auf eine nachgeschaltete Adsorption im Festbett verzichtet werden. Das Ziel der dokumentierten Untersuchungen war es daher zu überprüfen, ob durch eine kombinierte Anwendung von PerfluorAd und PAC höhere Eliminationen bei geringerem Gesamt-Wirkstoffeinsatz erzielt werden können.

Das nachfolgend gewählte erste Beispiel zeigt ein durch ein Brandereignis belastetes Grundwasser mit einer Konzentration für die Summe PFAS von etwas mehr als 15 µg/l. Aufgrund der erfolgten Kontamination lag ein für Grundwasser auffälliger DOC-Gehalt von 9,8 mg/l vor (Tab. 4.3.4-1).

Im Rahmen von Jar-Tests wurden im Labormaßstab Untersuchungen durchgeführt (vgl. u.a. Kap. 4.3.2.1), die mit einem ergänzenden PAC-Einsatz kombiniert wurden. Zunächst wurden die Eliminationen bei einem ausschließlichen Einsatz unterschiedlicher PAC-Dosierungen erhoben (150, 200, 250, 300 mg/l). Danach wurden Versuche bei verschiedenen PerfluorAd-Dosierungen (50, 75, 100 mg/l) mit unterschiedlichen PAC-Dosierungen in einem simultanen Modus, d.h. bei einer zeitparallelen Zugabe beider Wirkstoffe in einem gemeinsamen Reaktionsraum, durchgeführt. In der Abbildung 4.3.4-1 werden die für die Summe PFAS erreichten Eliminationen in den unterschiedlichen Versuchen aufgetragen. Die höchste erreichte Elimination mit 97,5% ergab sich bereits bei einem kombinierten Einsatz von 100 mg/l PerfluorAd und 75 mg/l PAC (vgl. Abb. 4.3.4-1, gelbe Kurve). Anhand dieses Beispiels zeigte sich, dass aus einer kombinierten Anwendung von PerfluorAd und PAC höhere Eliminationen bei geringerem Gesamt-Wirkstoffeinsatz erzielt werden können. Ferner ist erkennbar, dass bei einer kombinierten Anwendung mit einer Erhöhung der PAC-Dosierung keine signifikante Verbesserung der Elimination bewirkt wird, da die ausschließlich mit PerfluorAd erzielte Elimination bereits ein hohes Niveau erreicht.

Tabelle 4.3.4-1: Zusammensetzung des Grundwassers nach PFAS-Einzelsubstanzen

	Konzentration [µg/l]	Anteil [%]		Konzentration [µg/l]	Anteil [%]
PFBA	0,2	1,5			
PFPeA	0,6	4,0			
PFHxA	0,6	4,0	kurzkettige PFCA	1,4	9,54
PFHpA	0,2	1,3			
PFOA	0,3	1,8			
PFNoA	0,1	0,3	langkettige PFCA	0,6	3,37
PFBS	0,4	2,2			
PFPeS	0,4	2,3	kurzkettige PFSA	0,8	4,52
PFHxS	4,0	25,5			
PFHpS	0,2	0,9			
PFOS	8,8	55,98	langkettige PFSA	13,0	82,38
4:2 FTS	0,0	0,00	kurzkettige FTSA	0,0	0,0
6:2 FTS	0,0	0,0			
8:2 FTS	0,0	0,0	langkettige FTSA	0,0	0,0
			Summe kurzkettige PFAS	2,2	13,9
			Summe langkettige PFAS	13,6	86,1
			Summe PFAS	16	100,0

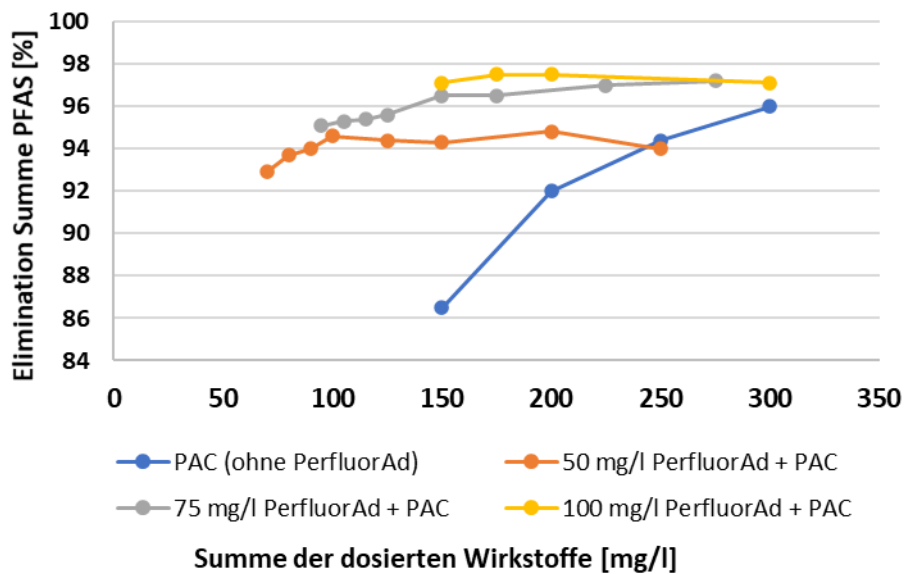


Abbildung 4.3.4-1: Eliminationen für die Summe der PFAS mit Bezug zur eingesetzten Wirkstoffmenge aus der Summe aus PAC + PerfluorAd [mg/l]

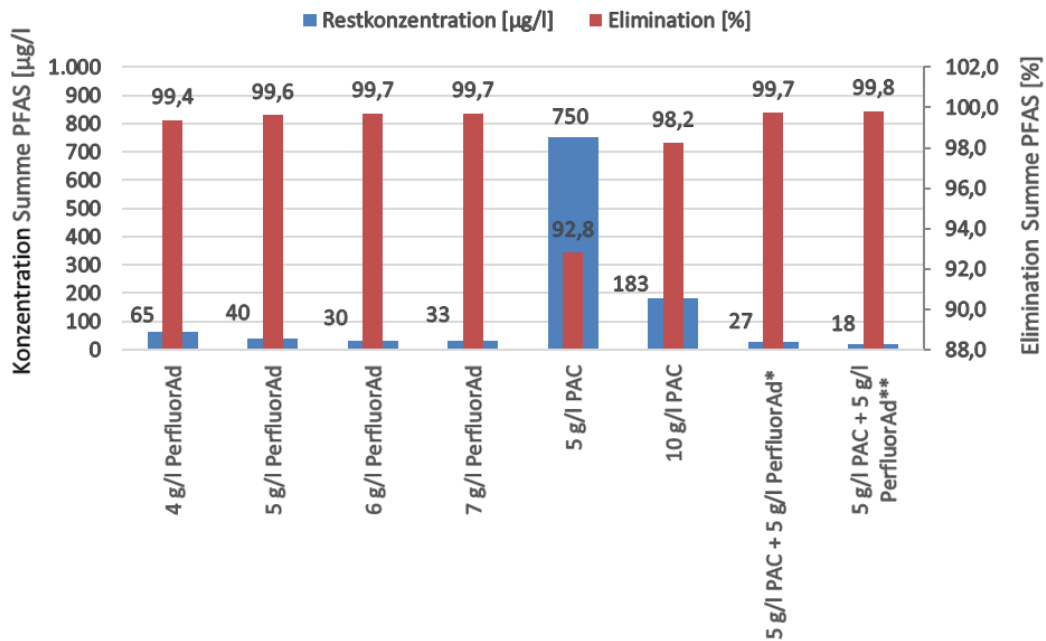
Das nachfolgend dokumentierte, weitere Beispiel basiert auf einem Industrieabwasser, welches sehr hoch mit PFAS (Tab. 4.3.4-3) und zugleich mit einem als extrem hoch einzustufenden DOC-Gehalt von 14.000 mg/l belastet ist.

Tabelle 4.3.4-3: Zusammensetzung des Industrieabwassers nach PFAS-Einzelsubstanzen

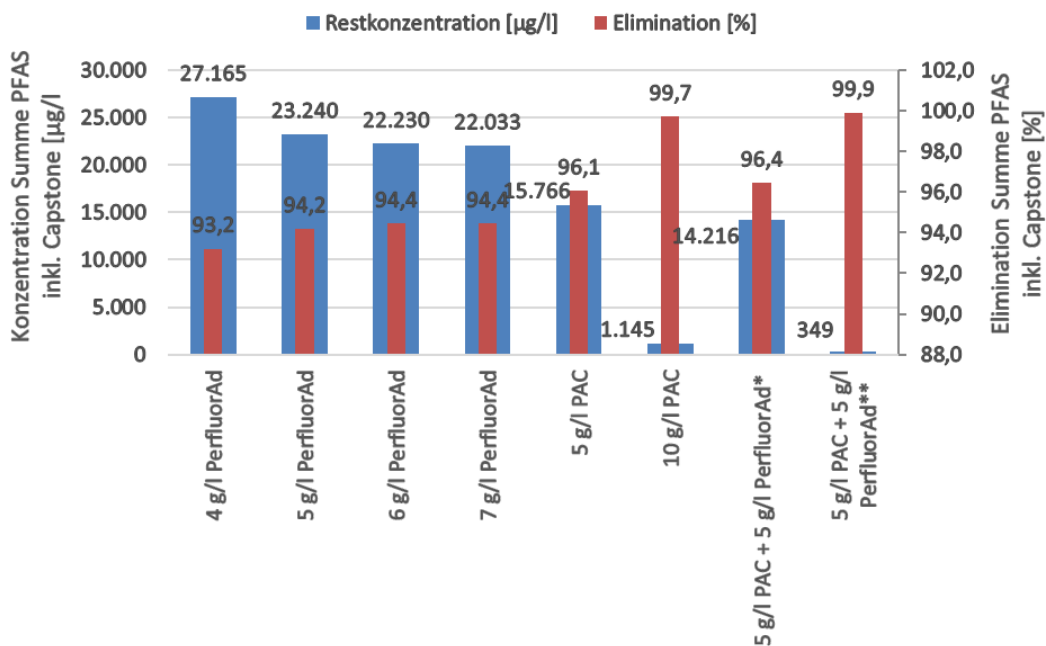
	Konzentration	Anteil		Konzentration	Anteil
	[µg/l]	[%]		[µg/l]	[%]
PFBA	42	0,0			
PFPeA	27	0,0			
PFHxA	190	0,0	kurzkettige PFCA	260	2,6
PFHpA	30	0,0			
PFOA	69	0,0			
PFDeA	5	0,0			
PFDoA	2	0,0	langkettige PFCA	110	1,1
PFBS	98	0,0			
PFPeS	70	0,0	kurzkettige PFSA	170	1,7
PFHxS	400	0,1			
PFHpS	64	0,0			
PFOS	3.000	0,7			
PFOSA	5	0,0			
PFDeS	9	0,0	langkettige PFSA	3.500	35,0
4:2 FTS	13	0,0	kurzkettige FTOH	13	0,1
6:2 FTS	6.200	1,5			
8:2 FTS	190	0,0	langkettige FTOH	6.400	64,0
			Summe kurzkettiger PFAS	440	4,4
			Summe langkettiger PFAS	10.000	95,6
			Summe PFAS	10.000	100,0
DPOSA	60.000	15,0			
CDPOS	330.000	82,4	Summe Capstone	390.000	
			Summe PFAS inkl. Capstone	400.000	

In den Abbildungen 4.3.4-2 a+b werden Ergebnisse aus einer kombinierten Anwendung von PerfluorAd und PAC für dieses sehr anspruchsvolle Industrieabwasser dargestellt. In den Abbildungen werden sowohl Ergebnisse aufgetragen, die aus einer gleichzeitigen Zugabe beider Wirkstoffe in einen gemeinsamen Reaktionsraum resultieren, als auch aus einer nacheinander erfolgten Zugabe von zunächst PerfluorAd und danach PAC und zwei getrennte Stufen.

a)



b)



*) gleichzeitige Zugabe beider Wirkstoffe in einer Behandlungsstufe

**) Zugabe der Wirkstoffe erfolgte nacheinander in zwei getrennten Stufen

Abbildungen 4.3.4-2 a+b: Verbleibende Konzentrationen und Eliminationen nach erfolgter Behandlung mit unterschiedlichen PerfluorAd- u. PAC-Dosierungen sowie nach kombinierter Anwendung von PerfluorAd u. PAC
a) Summe PFAS ohne Capstone sowie b) Summe PFAS inkl. Capstone

Es wird in diesem besonderen Anwendungsfall deutlich, dass bei hohen PFAS-Belastungen und gleichzeitig hohen Hintergrundbelastungen des Wassers mit organischer Matrix hohe PAC-Einsatzmengen erforderlich werden, um einen deutlichen Reinigungserfolg zu erzielen. Im gezeigten Beispiel beträgt die Dosierung von PAC 10 g/l, um damit eine Elimination für die Summe PFAS inkl.

Capstone von ca. 99,7% zu erreichen. Mit Erreichen dieser Elimination verbleibt im behandelten Wasser dennoch eine Restkonzentration von 1.145 µg/l Summe PFAS (Abb. 4.3.4-2 b).

Mit einer kombinierten Anwendung von 5 g/l PerfluorAd und 5 g/l PAC, die unter gleichzeitiger Zugabe beider Wirkstoffe in einem Reaktor erfolgt, wurde lediglich eine Elimination von 96,4% erreicht. Es kann vermutet werden, dass ein Teil des PerfluorAd-Wirkstoffs vor Ausbildung der Addukte mit den PFAS-Molekülen, zuvor bereits an der Aktivkohle gebunden wurde und somit nicht im vollen Umfang wirksam werden konnte.

Diese These bestätigt sich bei Durchführung einer getrennten Zuführung der beiden Wirkstoffe. In einem separaten Versuch wurde zunächst der PerfluorAd-Wirkstoff zugegeben und die gebildeten Flockenaggregate nach 30 Minuten Reaktionszeit abfiltriert. Erst danach wurde die Pulverkohle zugegeben. Eine gegenseitige Beeinflussung beider Wirkstoffe wurde damit ausgeschlossen. Die mit dieser Versuchsanordnung erzielten Restkonzentrationen lagen deutlich unter den zuvor erreichten Werten. Die Elimination betrug 99,9%, die erreichte PFAS-Restkonzentration im behandelten Wasser betrug lediglich noch 349 µg/l (Abb. 4.3.4-2 b). Bezogen auf die verbliebene Restkonzentration nach ausschließlichem Einsatz von PAC i.H.v. 1.145 µg/l Summe PFAS, erreicht diese Art der kombinierten Anwendung aus PerfluorAd und PAC eine Senkung der Restbelastung um 70%.

Das in diesem Beispiel behandelte Wasser war mit ca. 97% geprägt durch einen sehr hohen Anteil an Capstone-Substanzen (Tab. 4.3.4-3). In Abbildung 4.3.4-2 a werden die mit den einzelnen Dosierungen von PAC, PerfluorAd und der Kombination der beiden Wirkstoffe erreichbaren Eliminationen für die Summe PFAS ohne Capstone dargestellt. Die Grenzen der Anwendbarkeit von Aktivkohle - bzw. der aus diesen Grenzen resultierende hohe Aktivkohleverbrauch - wird für die (zumeist perfluorierten) PFAS (vgl. Kap. 4.3.2 u. 4.3.3) hier ebenfalls deutlich. Bei einem Einsatz von 5 g/l PerfluorAd konnte eine PFAS-Restkonzentration von 40 µg/l erreicht werden, was einer Elimination von 99,6% entspricht. Mit ebenfalls 5 g/l PAC verblieb in dem behandelten Wasser hingegen eine Restbelastung von 750 µg/l Summe PFAS, was einer Elimination von 92,8 % entspricht. Bezogen auf die mit 5 g/l PerfluorAd erreichbare PFAS-Restkonzentration von 40 µg/l, liegt die Restkonzentration durch Anwendung der gleichen Menge PAC um Faktor >18 höher.

Die gezeigten Beispiele, die sich auf vollkommen unterschiedliche Belastungssituationen beziehen, machen deutlich, dass mit einer kombinierten Anwendung von zunächst PerfluorAd und einer nachfolgenden Adsorption mit PAC Chancen zur Senkung des gesamten Werkstoffeinsatzes bestehen. Darüber hinaus wird für Belastungssituationen, die eine ausschließliche Anwendung von GAC oder IX ausschließen, mit dieser Wirkstoffkombination eine technische Aufbereitungsoption zur Verfügung gestellt.

4.4 DISKUSSION DER ERGEBNISSE

Die Grundidee dieser Arbeit ist es, die Anwendung von Aktivkohlen und Ionenaustauschern sowie den Einsatz eines funktionellen Fällmittels für die Entfernung von Per- & Polyfluoralkyl-Substanzen (PFAS) aus insbesondere hoch belasteten fluiden Medien zu untersuchen und die gewonnenen Ergebnisse zu dokumentieren und zu diskutieren.

Um den Stand der Technik der PFAS-Wasserbehandlung (vgl. Kap. 2.6) zu erweitern, sind Hypothesen aufgestellt worden, die anhand experimenteller Untersuchungen verifiziert bzw. widerlegt werden sollten. Bezugnehmend auf die in Kapitel 1.5 beschriebenen Hypothesen wird nachfolgend eine Diskussion der erhobenen Ergebnisse durchgeführt.

Hypothese I.

Bei einer Nutzung konventioneller Aktivkohle- und Ionenaustauscher-Materialien stehen die erzielbaren Reinigungsleistungen und Filterlaufzeiten in Abhängigkeit zu den PFAS-Gehalten und -zusammensetzungen, zur Wassermatrix als auch zu den Betriebsbedingungen. Entsprechend der in realen Wassermatrizes angetroffenen Randbedingungen werden die Effektivität und Effizienz des Reinigungsprozesses bei Anwendung von GAC und IX beeinflusst.

In den hierzu durchgeführten Experimenten wurden unterschiedliche PFAS-Konzentrationen sowie verschiedene Matrizes in Filterversuchen verwendet (vgl. Kap. 4.1.1, 4.1.2, 4.1.3, 4.1.4), um den jeweiligen Einfluss auf die Adsorption zu beobachten. Anhand der gewonnenen Ergebnisse kann die Hypothese eindeutig bestätigt werden.

Die jeweils anstehende Belastungssituation des Wassers und die Betriebsbedingungen der Adsorberanlage üben einen Einfluss auf die Reinigungsleistung und die erreichbaren Filterlaufzeiten aus.

Die Charakteristik einzelner PFAS-Substanzen weist deutliche Unterschiede auf, was sich u.a. auch in einem deutlich unterschiedlichem Adsorptionsverhalten ausdrückt. Ferner sind Hintergrundbelastungen - insbesondere mit organischer Begleitkontamination beeinflusste Wässer - mit herkömmlichen Analyseverfahren nicht differenziert charakterisierbar. Ein allgemeinverbindlicher Algorithmus¹¹⁴, mit dem jede PFAS-Zusammensetzung, PFAS-Konzentration und Matrixsituation abgebildet werden könnte und dadurch zu einem berechenbaren Durchbruch führen würde, konnte daher nicht ermittelt werden. Anhand der gewonnenen Ergebnisse konnte jedoch verdeutlicht werden, dass bei PFAS-Verunreinigungen im Wasser gezielte Vorerhebungen durchzuführen sind, um

¹¹⁴ Algorithmus: Ein Algorithmus ist eine allgemeinverbindliche Berechnungsvorschrift zur Lösung eines Problems

sowohl ein für die jeweilige Situation geeignetes Adsorbens sowie auch die optimalen Betriebsbedingungen zu ermitteln. Nur anhand solcher Vorversuche können zuverlässige Prognosen, über die für das einzelne Adsorbens erreichbaren Filterlaufzeiten ermittelt werden.

Mittlerweile liegen für die Anwendung von GAC und PAC Praxiserfahrungen vor, die den Einsatz von Adsorptionsverfahren für die Behandlung von mit PFAS belasteten Grundwässern als grundsätzlich geeignet einstufen (Chiang, Pohlmann et al., 2019) (Landratsamt Sigmaringen, 2019). Die eigenen Untersuchungen zur Anwendung von GAC/IX im Festbett führten jedoch zu der ergänzenden Erkenntnis, dass PFAS bei bestimmten Belastungssituationen, komplexen Randbedingungen sowie anspruchsvollen Reinigungszielen technisch nicht immer zufriedenstellend und kostenoptimal aus Wasser entfernt werden können.

Bei großtechnischen Anwendungen von GAC/IX für die Behandlung hoher PFAS-Konzentrationen bei einer gleichzeitig hohen organischen Hintergrundbelastung des Wassers kann ein frühzeitiger bzw. spontaner Durchbruch eintreten. Vor dem Hintergrund, dass bislang keine Online-Analyse-Verfahren für eine zeitnahe Vor-Ort-Bestimmung von PFAS zur Verfügung stehen und dass eine im Labor durchgeführte PFAS-Untersuchung in Praxisanwendungen häufig mindestens eine Woche, bei einer komplexen Belastung des Wassers aber auch vielfach bis zu drei Wochen Zeit in Anspruch nehmen kann, ist das Risiko eines analytisch nicht erfassten PFAS-Durchbruchs als sehr hoch einzustufen. Daraus folgt, dass eine ausschließliche Anwendung von Adsorbentien bei unbekanntem sowie insbesondere bei hohen PFAS-Belastungen als nicht angemessen einzustufen ist.

Hypothese II.

Sowohl GAC- als auch IX-Materialien - selbst wenn die IX-Materialien zueinander vergleichbare funktionelle Gruppen tragen - zeigen zum Teil deutlich unterschiedliche Eignungen.

Es konnte gezeigt werden, dass GAC- sowie IX-Materialien unter identischen Einsatzbedingungen deutliche unterschiedliche Durchbruchverhalten aufweisen. Dieses gilt ebenso für IX-Materialien, die anhand der vom Hersteller offengelegten Produktinformationen eine vergleichbare Charakteristik aufweisen. Die erreichbaren Filterlaufzeiten können - in Abhängigkeit der jeweiligen projektspezifischen Randbedingungen - um mehr als Faktor 10 differieren (Kap. 4.1.1 u. 4.1.3). Diese Hypothese wurde somit bestätigt.

Eine Auswahl von Sorptionsmaterialien, die sich ausschließlich auf Produktspezifikationen stützt, ist anhand der gewonnenen Erkenntnisse daher nicht ausreichend. Um ein optimales Durchbruchverhalten zu erreichen, empfehlen sich Vorversuche unter Einsatz der vermeintlich geeigneten Materialien in parallel durchgeführten halbtechnischen Säulenversuchen.

Hypothese III.

Einzelne Kongenere der PFAS-Gruppe lassen ein zum Teil deutlich unterschiedliches Verhalten bei der Nutzung konventioneller Aktivkohle- und Ionenaustauscher-Materialien erkennen.

Unter der Substanzgruppe der PFAS werden mittlerweile mehr als 5.000 Einzelsubstanzen mit zum Teil deutlich unterschiedlicher Struktur und Charakteristik geführt. Als derzeit human- und ökotoxikologisch relevante Substanzen werden maßgeblich die perfluorierten PFAS verstanden. Dieses drückt sich u.a. auch durch die Regelungen der neuen EU-Trinkwasserrichtlinie aus ([Richtlinie EU 2020/2184](#)).

Perfluorierte PFAS, die in der Alkylkette über mindestens vier Kohlenstoff-Atome verfügen, können bei der Anwendung geeigneter Aktivkohle- bzw. Ionenaustauscher-Materialien aus Wässern abgetrennt werden. Entsprechende Nachweise wurden in den hier dokumentierten Untersuchungen geführt (Kap. 4.1). Die Ergebnisse wurden durch den Einsatz von Säulenkolonnen mit realen Wässern erhoben (Kap. 3.2) und können dadurch einen direkten Bezug zu Praxisanwendungen herstellen. Der Unterschied zu zahlreichen wissenschaftlichen Publikationen, die das Adsorptionsverhalten von PFAS-Kongenere unter Anwendung verschiedenster Materialien beschreiben, liegt zum einen in der ausschließlichen Anwendung realer Wässer, die vielfach einen hohen organischen Hintergrund aufweisen, und zum anderen in der Tatsache, dass Adsorptionsversuche in praxisnahen, kontinuierlich betriebenen halbtechnischen Säulenanlagen erhoben wurden.

Selbst bei Wässern, die keine auffällige organische Hintergrundbelastung aufweisen, brechen die kurzkettigen PFAA (PFBA, PFPeA, PFHxA, PFBS und PFPeS) als erste Substanzen durch die GAC-/IX-Filter durch und können in Abhängigkeit der angestrebten Zielparameter die erreichbare Filterlaufzeit beeinflussen. Insbesondere PFBA und PFPeA gelten als besonders schwer an GAC adsorbierbar. Sofern diese Kongenere in den zu erreichenden Aufbereitungszielwerten zu berücksichtigen sind - was für die Trinkwasseraufbereitung gemäß der neuen EU-Trinkwasserrichtlinie der Fall ist - können diese Substanzen die erreichbaren Filterlaufzeiten limitieren.

Langkettige Strukturen hingegen, insbesondere PFAA mit 8 (PFOS, PFOA) oder mehr Kohlenstoffatomen in der Alkylkette (wie z.B. PFDA u. PFDS), zeigen ein deutlich besseres Adsorptionsverhalten. Deren Durchbruchkurven verlaufen deutlich flacher als die der kurzkettigen PFAA und somit ist der Durchbruch besser zu prognostizieren (Kap. 4.1.3). Diese Hypothese kann somit ebenfalls bestätigt werden.

Hypothese IV.

Bei hoch belasteten Wässern können durch eine kombinierte Anwendung aus einer PerfluorAd-Vorbehandlung mit einer GAC-/IX-Nachbehandlung die Laufzeiten von Festbettfiltern verlängert werden.

Eine detaillierte Studie über einen eventuellen Einfluss auf die mit GAC erreichbaren Eliminationsergebnisse lag mit Beginn der Entwicklung eines auf PFAS spezialisierten Fällungsmittels nicht vor, so dass zunächst eine Erhöhung des Wissenstands bzgl. der Adsorption von PFAS unter Praxisbedingungen erforderlich war. Nachdem erste Erkenntnisse erarbeitet waren, dass der Adsorption von PFAS unter gewissen Randbedingungen Grenzen gesetzt sind, wurde der PerfluorAd-Wirkstoff entwickelt, ohne dass zu dessen Anwendung bereits strukturierte Untersuchungen vorgelegen hätten. Nach erfolgter Patentanmeldung wurden im Rahmen dieser Dissertation gezielte Untersuchungen für den Einsatz eines auf PFAS spezialisierten Fällmittels (PerfluorAd®) durchgeführt.

Nachdem Dosierdaten für den PerfluorAd-Wirkstoff für unterschiedliche PFAS-Belastungen ermittelt waren (vgl. Kap. 4.3), wurden vergleichende Untersuchungen unter Einsatz von PerfluorAd als Vorreinigung vor einer Sorption mit einer ausschließlichen Sorption (ohne PerfluorAd-Anwendung) durchgeführt (Kap. 4.3.3, 4.3.4).

Insbesondere bei hohen organischen Hintergrundbelastungen ($\text{DOC} \gg 5 \text{ mg/l}$) und PFAS-Konzentrationen von $\geq 10 \text{ } \mu\text{g/l}$ Summe PFAS zeigten sich deutliche Vorteile bei einer kombinierten Anwendung von PerfluorAd als Vorreinigung mit einer nachfolgenden Sorption (GAC, IX) zur Endbehandlung der Wässer. Diese Hypothese kann somit bestätigt werden.

Anstatt einer optionalen Nachbehandlung mittels GAC und/oder IX können ebenfalls alternative Prozesse Anwendung finden. In Einzelfällen kann es auch sein, dass eine Nachbehandlung nicht zwingend erforderlich ist. Dies hängt von den projektspezifischen Gegebenheiten ab, maßgeblich von den angestrebten Reinigungszielen oder eventuellen behördlichen Vorgaben.

Hypothese V.

Bei hoch belasteten Wässern können durch eine kombinierte Anwendung von PerfluorAd und PAC sowohl die Reinigungsleistung als auch der Wirkstoffeinsatz optimiert werden.

Durch eine kombinierte Anwendung von PerfluorAd mit GAC und/oder IX konnten hoch belastete Wässer, die zudem eine anspruchsvolle Matrixbelastung ($\text{DOC} \leq 2 \text{ g/l}$) aufwiesen, von PFAS befreit und zudem die Anwendung von GAC/IX technisch überhaupt erst möglich gemacht bzw. eine signifikante Verlängerung der Filterlaufzeiten erzielt werden.

Ergänzend wurden Untersuchungen mit extrem belasteten Wässern durchgeführt (Summe PFAS inkl. Capstone ca. 400 mg/l; DOC ca. 14 g/l). Auf Basis der zuvor erhobenen Ergebnisse kann ausgeschlossen werden, dass für solche Belastungssituationen eine alleinige Anwendung von GAC und/oder IX möglich ist (vgl. Kap. 4.1.4). Es wurden daher Kombinationsanwendungen von PerfluorAd und PAC und gleichzeitig orientierende Untersuchungen zu einer optimalen PAC-Dosierung durchgeführt (Kap. 4.3.4).

Es konnte gezeigt werden, dass selbst extrem belastete Wässer mit einem deutlich geringeren Wirkstoffeinsatz bei Anwendung von PerfluorAd als bei Anwendung von PAC behandelt werden können. Weiterhin konnten Erkenntnisse über kombinierte Anwendungen von PerfluorAd und PAC erhoben werden. Selbst extrem belastete Wässer können mit dieser Kombinationsmethode gereinigt werden. Die Hypothese kann somit bestätigt werden.

Hypothese VI.

Derzeit analytisch noch nicht als PFAS-Einzelsubstanzen nachweisbare Precursor-Substanzen können bei einer Anwendung von PerfluorAd zumindest anteilig entfernt werden.

Es wurde dargestellt, dass in neueren AFFF-Löschmitteln (ab ca. 2018) analytisch erfassbare Kongenere nur noch in untergeordneten Konzentrationen - teilweise nur noch in Anteilen von ca. 1% an der PFAS-Gesamtbelastung - enthalten sind (vgl. Kap. 2.4.2). Die tatsächliche PFAS-Gesamtbelastung wurde dabei über den analytisch ermittelten organisch gebundenen Fluorgehalt hochgerechnet. Daraus folgt, dass ca. 99% der Belastung an fluororganischen Inhaltsstoffen von AFFF-Schaummitteln analytisch derzeit nicht als Einzelstoffe erfasst werden.

Bereits bei einer ausschließlichen Anwendung des spezialisierten Fällmittels PerfluorAd konnten mehr als 80%, häufig auch mehr als 90% (vgl. Kap. 4.3.3) des organisch gebundenen Fluors abgetrennt werden. Die Hypothese kann damit bestätigt werden.

Durch eine nachfolgende Anwendung von GAC/IX wurde der Gehalt an organisch gebundenem Fluor nicht weiter reduziert, was darauf schließen lässt, dass diese Sorbentien keine weitere Wirkung auf diese Substanzen ausüben. Eine Verwendung des PerfluorAd-Wirkstoffes für die Behandlung von Wässern mit unbestimmtem PFAS-Inventar, d.h. nicht vollständig analysierbaren PFAS-Strukturen, ist durch diese eindeutigen Ergebnisse angeraten. Im Umkehrschluss muss bezweifelt werden, dass durch eine alleinige Anwendung von GAC/IX und einer ausschließlichen Beurteilung des Aufbereitungserfolg über die derzeit als Einzelstoffe analytisch bestimmbaren PFAS eine ausreichende Entfernung der Gesamtheit fluororganischer Stoffe gewährleistet ist.

Hypothese VII.

Das PerfluorAd-Verfahren weist im Unterschied zu konventionellen Sorbentien bei einem Vorhandensein erhöhter organischer Hintergrundbelastungen keine oder nur geringfügige negative Beeinflussung und zeigt zugleich eine hohe technische Resilienz.

Es wurden Untersuchungen mit konstanter PFAS-Belastung, jedoch mit unterschiedlichen organischen Hintergrundbelastungen durchgeführt. Diese Experimente wurden sowohl für eine ausschließliche Anwendung von GAC als auch mit einer kombinierten Anwendung aus PerfluorAd-Vorbehandlung und nachfolgendem Einsatz von GAC durchgeführt (vgl. Kap. 4.3.3.1). Es konnte gezeigt werden, dass der kombinierte Einsatz mit PerfluorAd zu einer Erhöhung der Elimination führt. Der Grad der Verbesserung ist abhängig von den betrachteten PFAS-Kongeneren und der jeweiligen DOC-Hintergrundbelastung. Allgemein kann festgestellt werden, dass annähernd jedes betrachtete Szenario mit einer Optimierung der Elimination einhergeht.

Da die Experimente nicht auf Basis einer vorlaufenden Ermittlung einer optimalen PerfluorAd-Dosiermenge durchgeführt wurden, sondern mit einer für sämtliche organischen Hintergrundbelastungen durchgängig angewendeten Dosierung stattfanden (in diesem Beispiel 150 mg/l PerfluorAd), kann konstatiert werden, dass die PerfluorAd-Fällung eine hohe technische Resilienz aufweist, da keine signifikanten Ausreißer bzw. Wirkungsgradeinbrüche beobachtet wurden. Die Hypothese kann somit bestätigt werden.

Hypothese VIII.

Jar-Tests sind geeignet, um den Einsatz von PerfluorAd für Praxisanwendungen mit einfachen Labormethoden projektbezogen validieren und die großtechnische Anwendung im laufenden Betrieb jederzeit optimieren zu können.

Im Kapitel 3.1.1 werden die verwendete Laborausstattung sowie die Durchführung der Jar-Tests im Grundprinzip beschrieben und im Anhang 6 mit einer detaillierten Laborvorschrift erläutert.

Es konnte gezeigt werden, dass eine PerfluorAd-Anwendung anhand einfacher Laborversuche projektbezogen überprüft und die erforderlichen Dosiermengen sowie die daraus resultierenden Eliminationen im Labormaßstab erhoben werden können (Kap. 4.3.1.1). Die Ergebnisse aus Laboruntersuchungen wurden mit Daten aus großtechnischen Untersuchungen verglichen (Kap. 4.3.1.2), womit eine grundsätzliche Eignung bewiesen wurde. Die Hypothese kann somit bestätigt werden.

5. INGENIEURTECHNISCHE UND WIRTSCHAFTLICHE BEDEUTUNG DER PERFLUORAD-VERFAHRESENTWICKLUNG

In Ergänzung zu den wissenschaftlichen Erkenntnissen zeigen die Ergebnisse der durchgeführten Versuche, dass die Anwendung der PerfluorAd-Technologie einen ingenieurtechnischen sowie wirtschaftlichen Einfluss auf die PFAS- Wasserbehandlung ausüben kann.

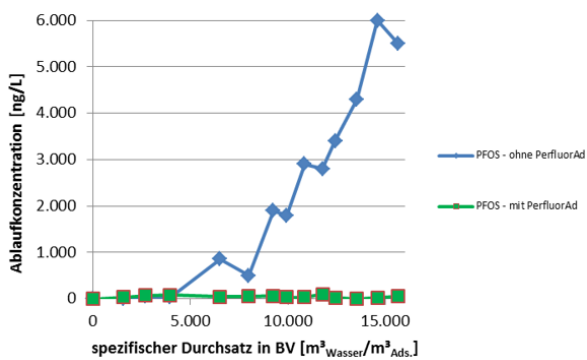
In den experimentellen Erhebungen wurden unterschiedliche Bedingungen untersucht. Über diese technischen Randbedingungen hinaus, üben ferner auch die angestrebten Reinigungszielwerte einen erheblichen Einfluss auf den theoretischen Verbrauch von Adsorbentien aus. Cornelsen, Stenert und Zeilinger haben einen solchen Einfluss anhand mehrerer Beispiele erläutert (Abb. 5-1 a+b u. 5-2 a+b), indem unterschiedliche Zielwertannahmen auf Durchbruchkurven angewendet wurden, die zuvor in Praxisanwendungen aufgenommen wurden (Cornelsen, Stenert & Zeilinger, 2018).

In den Abbildungen 5-1 a+b sowie 5-2 a+b sind Durchbruchkurven für eine Filtergeschwindigkeit von 11 m/h nach 2,0 m Schütthöhe für eine ausschließlichen Anwendung von GAC jeweils als blaue Linien dargestellt. Die grün dargestellten Kurven zeigen das Durchbruchsverhalten des Aktivkohlefilters nach erfolgter PerfluorAd-Vorbehandlung des Wassers. Eine deutliche Laufzeitverlängerung unter Einsatz von PerfluorAd ist bei den gezeigten Beispielen evident.

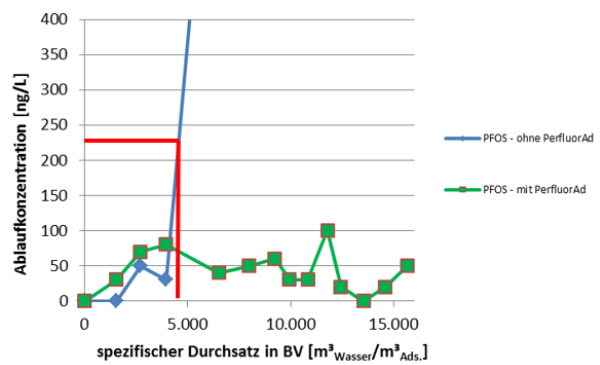
In den Abbildungen 5-1 b und 5-2 b werden beispielhaft verschiedene Zielwerte angenommen und die aus den Zielwerten resultierenden erreichbaren Filterlaufzeiten in BV dargestellt (rote Linien). Der in Abbildung 5-1 b angenommene Zielwert (230 ng/l PFOS) wird in dem Beispiel bei etwas weniger als 5.000 BV erreicht. Sofern jedoch der erlaubte Zielwert nicht 230 ng/l PFOS, sondern wie in Abbildung 5-2 b dargestellt, 300 ng/l für die Summe aus PFOS, PFOA und PFHxS ist, wird dieser Wert in dem Beispiel bereits nach ca. 2.500 BV erreicht, d.h. die Filterlaufzeit verkürzt sich auf nahezu die Hälfte.

Bei Durchführung einer Vorbehandlung des Wassers mit PerfluorAd kann die Filterlaufzeit unter Anwendung des Zielwertes 300 ng/l Summe für PFOS, PFOA und PFHxS auf ca. 11.000 BV verlängert werden, was einer mehr als 4-fach längeren Laufzeit gegenüber einer ausschließlichen Anwendung von GAC entspricht (Abb. 5-2 b). Der Zielwert 230 ng/l PFOS wurde während des Betrachtungszeitraums bei dem mit PerfluorAd vorbehandelten Wasser noch nicht erreicht, so dass von einer deutlich größeren (d.h. weitaus größer als der 4-fachen) Verlängerung der Laufzeit der GAC ausgegangen werden kann (Abb. 5-1 b).

a)

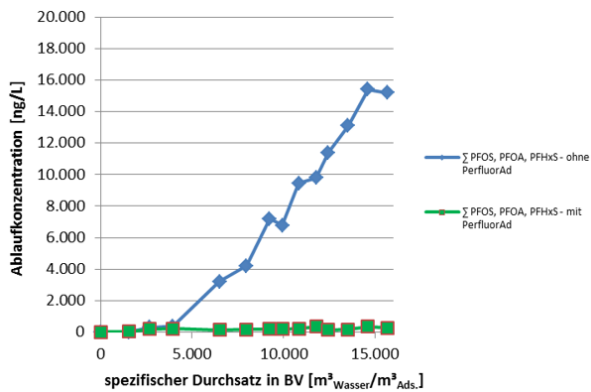


b)

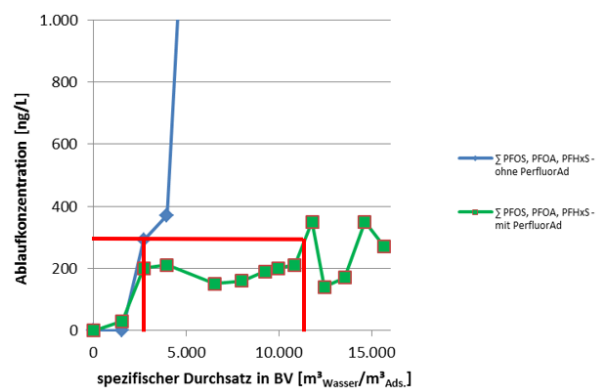


Abbildungen 5-1 a+b: a) Durchbruchverhalten von Aktivkohlefiltern mit 2 m Schütthöhe mit und ohne PerfluorAd-Vorbehandlung bei einer mittleren Rohwasserkonzentration von 11.000 ng/l PFOS
 b) Durchbruchverhalten mit Darstellung des Durchbruchskriteriums 230 ng/l PFOS
 (Cornelsen, Stenert & Zeilinger, 2018)

a)



b)



Abbildungen 5-2 a+b: a) Durchbruchverhalten von Aktivkohlefiltern mit 2 m Schütthöhe mit und ohne PerfluorAd-Vorbehandlung bei einer mittleren Rohwasserkonzentration von 23.000 ng/l Σ PFOS, PFOA, PFHxS
 b) Durchbruchverhalten mit Darstellung des Durchbruchskriteriums 300 ng/l Σ PFOS, PFOA, PFHxS
 (Cornelsen, Stenert & Zeilinger, 2018)

Es kann somit einerseits konstatiert werden, dass über die o.g. Einflussfaktoren, die die Laufzeit bzw. den Verbrauch von Sorbentien beeinflussen, auch die projektbezogenen Aufbereitungszielwerte einen u.U. deutlichen Einfluss auf die Filterlaufzeit und insbesondere auf die Kosten ausüben. Weiterhin kann festgehalten werden, dass eine ergänzende Anordnung eines PerfluorAd-Prozessschrittes in bereits bestehende Adsorber-Anlagen u.U. zu einer Verlängerung der Filterlaufzeiten führen kann. In Abhängigkeit der jeweiligen Randbedingungen - u.a. auch den im jeweiligen Anwendungsfall behördlich geforderten Aufbereitungszielwerten (vgl. Abb. 5-1 a+b und 5-2 a+b) - und des Verbrauchs von Adsorber-Material, sollte eine fallbezogene Prüfung, ob eine nachträgliche Anordnung einer Vorbehandlungsstufe sinnvoll sein könnte, in die Optionen für eine Prozessoptimierung einbezogen werden.

In Kapitel 4.3 wurde anhand der dokumentierten Untersuchungen gezeigt, dass die Anwendung des PerfluorAd-Prozesses insbesondere bei hohen PFAS-Konzentrationen und/oder hohen organischen Hintergrundbelastungen des Wassers sinnvoll einsetzbar ist, indem der Gehalt der schwer adsorbierbaren fluororganischen Substanzen durch die Vorbehandlung des Wassers mit den spezialisierten Fällmitteln deutlich gesenkt werden kann.

Eine kombinierte Anwendung aus Sorptionsverfahren und der PerfluorAd-Technologie kann insbesondere dann zielführend sein, wenn schwer adsorbierbare PFAS-Verbindungen (wie PFBA, PFPeA, PFHxA) im Rohwasser in Konzentrationen oberhalb des angestrebten Aufbereitungszielwertes vorhanden sind. Aus der Kombination der beiden Wirkprinzipien Fällung und Adsorption sowie der Möglichkeit, die Dosierung jederzeit flexibel beeinflussen - d.h. entsprechend des angestrebten Aufbereitungszielwertes - verändern zu können, ergeben sich für die Praxis Vorteile bei der betrieblichen Steuerung von Behandlungsprozessen. Insbesondere, wenn lediglich eine geringe Differenz zwischen dem mit PerfluorAd erzielbaren Resultat und den für das behandelte Wasser gesteckten Zielwertvorgaben besteht, kann mit einer ergänzenden PAC-Zugabe das Aufbereitungsziel mit hoher Wahrscheinlichkeit erreicht werden, ohne dass der Einsatz einer Festbettadsorption erforderlich wird. Dadurch könnten sowohl die Investitions- als auch die Betriebskosten minimiert werden.

Vor allem bei Wässern, bei denen keine einfachen Rohwasserbedingungen (wie u.a. hohe DOC-Konzentrationen, beginnend bereits ab ≥ 10 mg/l, sowie schwankende Rohwasserqualität) oder ungünstige betriebliche Randbedingungen (wie z.B. schwankende Zulaufmengen bis hin zu einem intermittierenden Betrieb) zu erwarten sind, kann eine Kombinationslösung aus PerfluorAd und PAC zukünftig Vorteile bieten. Dieses kann insbesondere bei industriellen/gewerblichen Abwässern, komplex belasteten Grundwässern und/oder Sonderfällen, wie z.B. Feuerlöschwässern oder PFAS-belasteten Wässern aus Reinigungsprozessen, mit erhöhten DOC-Gehalten der Fall sein. Weiterhin können bei einer kombinierten Anwendung von PerfluorAd und PAC und dem daraus folgenden Verzicht auf eine Festbettadsorption u.U. Kostenreduzierungen bei den Investitionskosten der Gesamtanlage realisiert werden.

In den Tabellen 5-1 und 5-2 sind beispielhaft Kostenrechnungen für den Einsatz einer alleinigen GAC-Festbettadsorption sowie einer Kombination aus PerfluorAd und GAC dargestellt. Diese Abschätzungen sind nicht allgemeinverbindlich, bedürfen einer projektbezogenen Überprüfung und erforderlichenfalls einer Anpassung. Bereits die Modifikation von lediglich einer Kostengröße (wie z.B. Lieferpreis für GAC) führt zu einer Veränderung der resultierenden Behandlungskosten und somit zu

einer Verschiebung des dargestellten Kostenvorteils bei einer Kombinationsanwendung aus PerfluorAd und Aktivkohle.

In den nachfolgenden Aufstellungen nicht abgebildet sind Kostenarten, wie Investition, Personal, Wartung, Entsorgung, etc. Diese sind projektbezogen zu erheben und den unten aufgeführten Zahlen hinzuzurechnen. Die gezeigten Zahlenwerte bilden somit nur einen Teil der zu erwartenden Gesamtkosten ab.

Die in Tabelle 5-1 dargestellten Verbräuche von Aktivkohle und PerfluorAd beziehen sich auf ein nur gering mit PFAS belastetes Grundwasser, welches zudem keine Auffälligkeiten hinsichtlich einer organischen Hintergrundbelastung aufweist. Die für die Kostenerhebung angewendeten BV orientieren sich an den in der Abbildung 5-1 b gezeigten Werten. Als Durchbruchskriterium wurde der Wert von 230 ng/l PFOS angesetzt, wie dieser im Zeitraum von 2016 - 2019 häufig von Unteren Umweltbehörden als Aufbereitungsziel vorgegeben wurde.

Tabelle 5-1: Überschlägige Ermittlung der Behandlungskosten für ein gering mit PFAS belastetes Grundwasser anhand ermittelter Verbrauchsmengen und abgeschätzter Lieferpreise für Aktivkohle und PerfluorAd

"gering belastetes Grundwasser"				
	BV	Lieferpreis GAC	Kosten Wasser	Kostenvorteil aus Kombinationsanwendung
		(als Reaktivat)		
	[m ³ _w /m ³ _{GAC}]	[Euro/m ³]	[Euro/m ³ _w]	[%]
GAC (ohne PerfluorAd)	4.800	1.200	0,25	
GAC (nach PerfluorAd)	20.000	1.200	0,06	
	Dosierung PerfluorAd	Lieferpreis PerfluorAd		
	[kg _{PerfluorAd} /m ³ _w]	[Euro/kg]	[Euro/m ³ _w]	
PerfluorAd	0,02	6,50	0,13	
Summe PerfluorAd + GAC			0,19	24,0

Die Kosten für GAC i.H.v. ca. 0,25 Euro/m³ beziehen sich auf eine ausschließliche Anwendung von Aktivkohle. Die Kosten i.H.v. 0,06 Euro/m³ hingegen stellen die Lieferkosten für GAC dar, die sich bei

einer Vorbehandlung eines schwach mit PFAS verunreinigten Grundwassers mit PerfluorAd ergeben würden. Auf der Basis eines PerfluorAd-Bedarfs von 20 mg/l ergeben sich Lieferkosten für PerfluorAd i.H.v. 0,13 Euro/m³, die den Kosten für GAC hinzuzurechnen, sind womit sich die Behandlungskosten auf 0,19 Euro/m³ addieren. Der aus einer Kombinationsanwendung für dieses Anwendungsbeispiel mit nur gering belastetem Wasser ermittelte Kostenvorteil beträgt überschlägig lediglich 24%.

Die in Tabelle 5-2 dargestellten Verbräuche von Aktivkohle und PerfluorAd beziehen sich auf ein 1% AFFF Premix (Feuerlöschwasser), welches eine hohe PFAS-Belastung und gleichzeitig eine hohe organische Hintergrundbelastung zeigt (vgl. Tab. 4.3.2.2-1). Die BV orientieren sich an den in der Abbildung 4.3.2.2-1 b enthaltenen Werten und gelten für den Punkt des Erreichens von 1.000 µg/l Summe PFAS im Ablauf des GAC-Filters. Der Zielwert 1.000 µg/l entspricht dem Orientierungswert für die Summe PFAS für Abwasser (Direkt- und Indirekteinleiter) in NRW, gemäß Erlass MKULNV NRW aus dem Jahr 2014.

Tabelle 5-2: Überschlägige Ermittlung der Behandlungskosten für ein hoch mit PFAS belastetes Löschwasser anhand ermittelter Verbrauchsmengen und abgeschätzten Lieferpreisen für Aktivkohle und PerfluorAd

"hoch belastetes Industrieabwasser oder Feuerlöschwasser"				
	BV	Lieferpreis GAC	Kosten Wasser	Kostenvorteil aus Kombinations- anwendung
		(als Reaktivat)		
	[m ³ _w /m ³ _{GAC}]	[Euro/m ³]	[Euro/m ³ _w]	[%]
GAC (ohne PerfluorAd)	20	1.200	60,00	
GAC (nach PerfluorAd)	1.000	1.200	1,20	
	Dosierung PerfluorAd	Lieferpreis PerfluorAd		
	[kg _{PerfluorAd} /m ³ _w]	[Euro/kg]	[Euro/m ³ _w]	
PerfluorAd	1,50	6,50	9,75	
Summe PerfluorAd + GAC			10,95	81,7

Die Kosten für GAC i.H.v. ca. 60,00 Euro/m³ beziehen sich auf die ausschließliche Anwendung von Aktivkohle. Die Kosten i.H.v. 1,20 Euro/m³ hingegen stellen die Kosten für GAC dar, die sich bei einer Vorbehandlung des hoch mit PFAS verunreinigten Premix mit PerfluorAd ergeben können. Diesen

Kosten sind, basierend auf einem PerfluorAd-Bedarf von 1,5 g/l, die Lieferkosten für PerfluorAd i.H.v. 9,75 Euro/m³ hinzuzurechnen, wodurch sich die Summe der Behandlungskosten mit 10,95 Euro/m³ ergibt. Der aus der Kombinationsanwendung von PerfluorAd und GAC für dieses Anwendungsbeispiel überschlägig ermittelte Kostenvorteil beträgt somit mehr als 81%.

Auf der Basis der in Abbildung 4.3.4-2 a gezeigten Werte werden in der Tabelle 5-3 überschlägige Abschätzungen der Kosten bei einem ausschließlichen Einsatz von PAC sowie bei einer ausschließlichen Anwendung von PerfluorAd für die Behandlung eines extrem verunreinigten Wassers gegenübergestellt. Eine Abschätzung von Kosten für GAC entfällt, da für das gewählte Beispiel die Anwendung von GAC als Behandlungsoption nicht in Betracht kommt. Um Kosten für den Wirkstoffeinsatz abzuschätzen, wurde ein Szenario angenommen, welches unterstellt, dass eine Elimination von > 99% für Summe PFAS ohne Capstone erreicht werden soll, d.h. dass bei einer Ausgangskonzentration von ca. 10.000 µg/l Summe aus 21 PFAS ein Zielwert von <100 µg/l erreicht wird.

Tabelle 5-3: Überschlägige Ermittlung der Behandlungskosten für ein hoch mit PFAS belastetes Löschwasser anhand ermittelter Verbrauchsmengen und abgeschätzten Lieferpreisen für Pulveraktivkohle und PerfluorAd

"hoch belastetes Industrieabwasser oder Feuerlöschwasser"				
	Dosierung PAC	Lieferpreis PAC	Kosten Wasser	Kostenvorteil bei PerfluorAd- Anwendung
	[kg _{PAC} /m ³ _w]	[Euro/m ³]	[Euro/m ³ _w]	[%]
PAC (ohne PerfluorAd)	10	1.400	40,00	
	Dosierung PerfluorAd	Lieferpreis PerfluorAd		
	[kg _{PerfluorAd} /m ³ _w]	[Euro/kg]	[Euro/m ³ _w]	
PerfluorAd	4,00	6,50	26,00	35,0

Auf der Basis der in Abbildung 4.3.4-2 a für das Unterschreiten der Zielkonzentration von 100 µg/l Summe PFAS dokumentierten Verbräuche (PerfluorAd: 4,0 g/l; PAC: 10 g/l) ergibt sich bei dieser sehr anspruchsvollen Rohwassersituation (vgl. Tab. 4.3.4-3) bei einem ausschließlichen Einsatz von PerfluorAd gemäß Tabelle 5-3 ein Kostenvorteil von 35%. Kosten für die Schlammkonditionierung und -entsorgung sind dabei noch nicht berücksichtigt. Unter der Einbeziehung dieser Kosten würde sich der Kostenvorteil aus einer PerfluorAd-Anwendung weiter erhöhen.

Ob eine Anwendung der PerfluorAd-Technologie aus wirtschaftlichen Gründen sinnvoll sein kann, hängt - wie in den Beispielen der Tabellen 5-1, 5-2 und 5-3 dargestellt - von den jeweiligen projektbezogenen Randbedingungen ab. Bei einer hohen PFAS-Belastung des Rohwassers, einer moderaten PFAS-Belastung aber einer hohen organischen Hintergrundbelastung des Rohwassers und insbesondere bei hohen PFAS-Belastungen und zugleich einer hohen organischen Hintergrundbelastung des Rohwassers bestehen sowohl bei einer ausschließlichen Anwendung von PerfluorAd als auch bei einem kombinierten Einsatz von PerfluorAd mit GAC, IX und insbesondere auch PAC, erhebliche Chancen, wirtschaftliche Vorteile nutzen zu können.

Neben wirtschaftlichen Vorteilen können auch weitere Randbedingungen eine kombinierte Anwendung sinnvoll machen. Insbesondere folgende Aspekte können Optimierungspotenzial darstellen:

- Erhöhung der betrieblichen Sicherheit des Wasserbehandlungsprozesses durch Minderung des Risikos eines spontanen bzw. unerkannten Filterdurchbruchs (vgl. Abb. 4.1.2-2 bis 4.1.2-4) durch Reduzierung der PFAS-Belastung im Anstrom der Sorptionsstufe (vgl. Abb. 4.3.3-2 a-d,
- Minimierung negativer Auswirkungen auf den Betrieb der Wasserbehandlung, wie durch die Reduzierung von Betriebsunterbrechungen infolge einer geringeren Anzahl von Filtermaterialwechseln,
- Verbesserung des ökologischen Footprints (Maga et al., 2020) und
- Der Aspekt des Reststoffanfalls wird in dieser Arbeit nicht betrachtet. Dennoch sei erwähnt, dass sich aufgrund der Minimierung der einzusetzenden Wirkstoffmengen (vgl. Tab. 5-1 bis 5-3) in der Folge daraus eine Minimierung des Reststoffanfalls ergibt. Daraus folgt wiederum eine Reduzierung der aus der Reststoffentsorgung resultierenden Emissionen, wie u.a. die Senkung der CO₂-Belastung, etc. (Maga et al., 2020).

In Ergänzung zu den innerhalb dieser Dissertation gezeigten Untersuchungen über die Einsatz- und Kombinationsmöglichkeiten der PerfluorAd-Fällungsmethode sind weitere Anwendungen zur Abtrennung von PFAS möglich. Cornelsen, Weber und Panglisch berichten von dem erfolgreichen Einsatz des PerfluorAd-Wirkstoffes zur Entfernung von PFAS von Oberflächen, wie insbesondere inneren Oberflächen von Ausrüstungsgegenständen, die im Kontakt mit PFAS-haltigen AFFF-löschmitteln stehen (Feuerwehrfahrzeuge, Feuerlöschboote, stationäre Feuerlöschanlagen, Schaummittel tanks, etc.) (Cornelsen, Weber & Panglisch, 2021).

6. ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK

6.1 ZUSAMMENFASSUNG

Die in der Arbeit dokumentierten Ergebnisse stellen einen Auszug der Forschungstätigkeiten über Untersuchungen zur Anwendung von Aktivkohlen, Ionenaustauschern und eines spezialisierten funktionellen Fällmittels (PerfluorAd®) für die Elimination von Per- & Polyfluoralkyl-Substanzen (PFAS) aus wässrigen Medien seit 2015 dar. Die Untersuchungen schlossen sich an die Entwicklung und Patentanmeldung von PerfluorAd an. Die Schwerpunkte wurden dabei auf die Beantwortung praxisrelevanter Fragestellungen gelegt, indem Untersuchungen mit realen Wässern wie PFAS-verunreinigten Grundwässern, Abwässern und Feuerlöschwässern durchgeführt wurden und die durchgeführten Untersuchungen nicht ausschließlich im Labormaßstab, sondern zum überwiegenden Teil in halbtechnischen Versuchsanlagen (Säulenkolonnen) und großtechnischen Pilotanlagen gewonnen wurden.

Nach einer Einführung in das Thema (Kap. 1) wird der Stand von Wissenschaft und Technik dargestellt (Kap. 2) und dabei insbesondere die Stoffgruppe PFAS im Allgemeinen, deren sozio-ökonomische Relevanz und Umweltwirkung, Grundlagen zur chemischen Analytik sowie zu gesetzlichen und behördlichen Regelungen zusammengefasst. Weiterhin wird eine Übersicht zu dem derzeitigen Stand von Wissenschaft und Technik über Verfahren der Wasser- und Bodenbehandlung gegeben. Die in diesem einführenden Teil zusammengetragenen Informationen sind für die Einordnung der Erkenntnisse des wissenschaftlichen Teils der Arbeit relevant.

Unter der Rubrik Materialien und Methoden (Kap. 3) wird das konzeptionelle Vorgehen beschrieben, welches bei den experimentellen Untersuchungen zur Anwendung von Aktivkohle und Ionenaustauschern im Festbett sowie dem Einsatz des PerfluorAd-Wirkstoffes angewendet wurde. Die neu entwickelte PerfluorAd-Technologie basiert auf dem Einsatz funktioneller Fällmittel, mit denen gelöste PFAS aus Wässern ausgefällt und anschließend unter Einsatz konventioneller Verfahrensbausteine als Präzipitate aus dem Wasser abgetrennt werden. Die in der Arbeit dokumentierten Untersuchungen aus der Anwendung des funktionellen Fällmittels beziehen sich auf den Fällungsprozess der zuvor gelöst vorliegenden PFAS. Die Separation der in dem Fällungsprozess gebildeten Präzipitate sowie die für eine Separation geeigneten Verfahren und Möglichkeiten der Prozessoptimierung werden in dieser Arbeit nicht betrachtet.

Der experimentelle Teil der Arbeit (Kap. 4) dokumentiert sowohl Untersuchungen zur Adsorption - als derzeitige technische Benchmark - als auch Untersuchungen zur Anwendung von PerfluorAd als neuen Stand der Technik. Anhand von acht Hypothesen wurden die mit zumeist komplexen Matrices durchgeführten Experimente genutzt, um bisheriges Wissen über PFAS mit realen Wassermatrizes und

Versuchsbedingungen zu überprüfen und für hohe PFAS-Konzentrationen und hohe organische Hintergrundbelastungen zusätzliche Erkenntnisse zu liefern. Weiterhin wurden Erkenntnisse im Zusammenhang mit der Anwendung von Aktivkohlen und Ionenaustauschern gewonnen, die sich nicht auf ideale Wässer stützen, sondern maßgeblich für hohe PFAS-Konzentrationen bei gleichzeitig hohen organischen Hintergrundbelastungen erhoben wurden.

Folgende Aspekte konnten hierbei herausgearbeitet werden:

- Bei großtechnischen Anwendungen von GAC/IX für die Behandlung hoher PFAS-Konzentrationen kann bei einer gleichzeitig hohen organischen Hintergrundbelastung des Wassers ein frühzeitiger bzw. spontaner Durchbruch eintreten. Vor dem Hintergrund, dass bislang keine Online-Analyse-Verfahren für eine zeitnahe Vor-Ort-Bestimmung von PFAS zur Verfügung stehen und dass eine im Labor durchgeführte PFAS-Untersuchung in Praxisanwendungen häufig mindestens eine Woche, bei einer komplexen Belastung des Wassers aber auch vielfach bis zu drei Wochen Zeit in Anspruch nehmen kann, ist das Risiko eines analytisch nicht erfassten PFAS-Durchbruchs als sehr hoch einzustufen. Daraus folgt, dass eine ausschließliche Anwendung von Adsorbentien bei unbekanntem sowie hohen PFAS-Belastungen als nicht angemessen einzustufen ist.
- Es konnte zudem gezeigt werden, dass GAC- sowie IX-Materialien unter identischen Einsatzbedingungen deutlich unterschiedliche Durchbruchverhalten aufweisen. Dieses gilt ebenso für Materialien, die anhand der vom Hersteller offengelegten Produktinformationen eine vergleichbare Charakteristik aufweisen. Die erreichbaren Filterlaufzeiten können - in Abhängigkeit der jeweiligen projektspezifischen Randbedingungen - um mehr als Faktor 10 differieren. Die Auswahl von Sorptionsmaterialien, die sich ausschließlich auf Produktspezifikationen stützt, ist anhand der gewonnenen Erkenntnisse daher nicht ausreichend. Um in einer technischen Anlage ein möglichst optimales Durchbruchverhalten zu erreichen, empfehlen sich Vorversuche unter Einsatz der vermeintlich geeigneten Materialien in parallel betriebenen halbtechnischen Säulenversuchen.
- Es konnte bestätigt werden, dass selbst bei Wässern, die keine auffällige organische Querbelastung aufweisen, kurzkettige PFAA (PFBA, PFPeA, PFHxA, PFBS und PFPeS) als erste Substanzen durch die GAC-/IX-Filter durchbrechen. Insbesondere PFBA und PFPeA zeigten sich als besonders schwer an GAC adsorbierbar. Sofern diese Kongenere in den zu erreichenden Aufbereitungszielwerten zu berücksichtigen sind - was für die Trinkwasseraufbereitung gemäß der neuen EU-Trinkwasserrichtlinie der Fall ist - muss mit schnellen Durchbrüchen und entsprechend kurzen erreichbaren Filterlaufzeit gerechnet werden.

- Es konnte gezeigt werden, dass sich insbesondere bei hohen organischen Hintergrundbelastungen ($\text{DOC} \geq 10 \text{ mg/l}$) und Konzentrationen des Parameters Summe PFAS $\geq 10 \text{ } \mu\text{g/l}$ deutliche Vorteile aus einer kombinierten Anwendung von PerfluorAd als Vorreinigung mit einer nachfolgenden Sorption (GAC, IX) zur Endbehandlung der Wässer ergeben.
- Weiterhin konnte gezeigt werden, dass bei Anwendung von PerfluorAd selbst hochbelastete Wässer mit einem deutlich geringerem Wirkstoffeinsatz als bei Pulveraktivkohle-Dosierung behandelt werden können. Weiterhin konnten Erkenntnisse über kombinierte Anwendungen von PerfluorAd und Pulveraktivkohle erhoben werden, die zeigen, dass selbst extrem stark belastete Wässer durch Einsatz dieser Kombinationsmethode gereinigt werden können.
- Bereits bei einer ausschließlichen Anwendung des spezialisierten Fällmittels PerfluorAd konnten jederzeit mehr als 80%, häufig auch mehr als 90% des organisch gebundenen Fluors abgetrennt werden. Durch eine nachfolgende Anwendung von Aktivkohle und/oder Ionenaustauscher im Festbett wurde der Gehalt an organisch gebundenen Fluor nicht weiter reduziert, was darauf schließen lässt, dass diese Sorbentien keine weitere Wirkung auf diese fluororganischen Substanzen ausüben. Eine Verwendung des PerfluorAd-Wirkstoffes für die Behandlung von Wässern mit unbestimmtem PFAS-Inventar, d.h. nicht vollständig analysierbaren PFAS-Strukturen, ist durch diese eindeutigen Ergebnisse angeraten. Im Umkehrschluss muss anhand der durchgeführten Untersuchungen bezweifelt werden, dass durch eine alleinige Anwendung von GAC/IX und einer ausschließlichen Beurteilung des Aufbereitungserfolg über die derzeit analytisch bestimmbar PFAS eine ausreichende Entfernung der fluororganischen Stoffe gewährleistet ist.
- Es konnte ferner gezeigt werden, dass die PerfluorAd-Fällung eine hohe technische Resilienz aufweist, da bei keinem Versuchsszenario - selbst nicht bei extremen Bedingungen - signifikante Ausreißer bzw. Wirkungsgradeinbrüche beobachtet wurden.
- Anhand einfacher Versuche (Jar-Tests) können die PerfluorAd-Anwendung projektbezogen überprüft und die erforderlichen Dosiermengen sowie die daraus resultierenden Eliminationen im Labormaßstab erhoben werden.
- In einer ingenieurtechnisch-wirtschaftlichen Betrachtung (Kap. 5) konnte zudem gezeigt werden, dass mit Anwendung der PerfluorAd-Technologie insbesondere bei hohen PFAS-Konzentrationen und/oder hohen organischen Hintergrundbelastungen ein signifikanter wirtschaftlicher Vorteil entstehen kann.

6.2 AUSBLICK

Im Rahmen der Arbeit sind außer der kombinierten Anwendung der PerfluorAd-Technologie mit GAC, PAC und/oder IX keine weiteren Verfahrenskombinationen untersucht worden. Insbesondere die Kombination einer PerfluorAd-Vorfällung mit nachgeschalteten Technologien, die auf anderen Wirkprinzipien als der Adsorption und/oder dem Ionenaustausch beruhen, kann evtl. weitere Vorteile der PFAS-Fällung zugänglich machen. Weiterhin kann in der Behandlung von hoch konzentrierten Wässern - wie z.B. von Konzentraten aus einer Umkehrosmose - unter Anwendung des PerfluorAd-Fällungsverfahrens eine effiziente Kombination aus mehreren Technologien gefunden werden ([Tow et al., 2021](#)).

In dieser Arbeit werden keine Untersuchungen hinsichtlich einer optimierten Abtrennung der gebildeten Präzipitate dokumentiert. Angewendet wurden konventionelle Methoden, wie Sedimentation über Parallelplattenabscheider und Filtration mittels Beutelfilter, Band- und Sandfilter. Diese Standardtechnologien haben die Trennaufgabe jederzeit gelöst. Aufgrund der guten biologischen Abbaubarkeit des PerfluorAd-Wirkstoffes kann allerdings bei längeren Retentionszeiten der gebildeten Flocke im System und/oder erhöhten Temperaturen u.U. ein biologischer Abbau des Wirkstoffes beginnen. Eine beschleunigte Abtrennung der PFAS-PerfluorAd-Flocke könnte solche Effekte ausschließen. Daher sollte ein Einsatz weiterer Technologien zur Flüssig-Fest-Trennung, wie Flotation und Membranverfahren, zukünftig ebenfalls untersucht werden.

Der nach derzeitigem Stand der wissenschaftlichen Erkenntnis für PFAS-belastete Reststoffe einzig risikofreie Entsorgungsweg - d.h. ohne Risiko einer Bildung fluororganischer Transferprodukte - ist die Entsorgung in der Hochtemperaturverbrennung bei Temperaturen $\geq 1.100^{\circ}\text{C}$. Maga et al. hatten die Vorteile der PerfluorAd-Technologie hinsichtlich des ökologischen Footprints unter Einhaltung dieses Entsorgungswegs für die Reststoffe beschrieben ([Maga et al., 2020](#)). Durch den Einsatz einer PFAS-zerstörenden On-site-Technologie zur Behandlung der Präzipitate, wie z.B. AOP-Verfahren, könnte die Möglichkeit geschaffen werden, die bei der PerfluorAd-Methode anfallenden geringen Reststoffmengen vollständig und ohne Off-Site-Entsorgung rückstandsfrei zu entsorgen. Je nach Methode könnten dadurch ggf. die Trocknung des Schlammes entfallen und evtl. der Gesamtenergiebedarf minimiert werden.

Die Leistungsfähigkeit der PerfluorAd-Technologie wird in dieser Arbeit ausschließlich unter Betrachtung der PFAS selbst sowie der organischen Hintergrundbelastung der Wässer bezogen. Einflüsse aus der anorganischen Wassermatrix sind nicht diskutiert worden. Eine erste Arbeit dazu wurde von Keshavarz durchgeführt ([Keshavarz, 2020](#)). Um insbesondere den Einfluss der anorganischen Matrix bei stark salzhaltigen Wässern, wie diese z.T. bei Deponiesickerwässern

vorkommen, einordnen zu können, wären weitergehende Untersuchungen erforderlich. Einfache analytische Methoden, mit denen ein Einfluss der Anorganik erfasst werden kann, wären in diesem Zuge ebenfalls zu untersuchen.

Die Arbeit basiert auf experimentellen Methoden der Wasserbehandlung und beschreibt entsprechende Beobachtungen, jedoch behandelt sie ausdrücklich nicht physikalisch-chemische Wirkmechanismen auf der molekularen Ebene. Um den Wasserbehandlungsprozess fortlaufend zu optimieren, sind weitergehende wissenschaftliche Untersuchungen sowie auch die Identifizierung und Erprobung geeigneter Analysemethoden erforderlich. Es ist in diesem Zusammenhang somit eine interdisziplinäre Fortführung der Forschung erforderlich.

7 PERSÖNLICHE SCHLUSSBEMERKUNG

Ich bin mit dem Thema PFAS seit Jahren intensiv befasst. Neben der sorgfältigen Auseinandersetzung mit PFAS in den eigenen Wissensgebieten - der Wasserbehandlung und der Altlastensanierung - erfolgte zwangsläufig eine Berührung mit weiteren Themen, wie der chemischen Analytik, der toxikologischen Bewertung, dem Ausbreitungsverhalten im Aquifer, etc. Ohne diese einzelnen Fachthemen inhaltlich zu besetzen, kann ich feststellen, dass hinsichtlich der Stoffgruppe PFAS noch erhebliche Wissenslücken durch Forschung und Entwicklung zu schließen sind, die nicht ausschließlich ingenieurtechnische und naturwissenschaftliche Fragestellungen berücksichtigen.

Neben einer wissenschaftlichen Auseinandersetzung mit dem Thema bedarf es zudem eines gesellschaftlichen, politischen und anwendungsbezogenen Handelns.

VERMEIDUNG VON PRODUKTION UND VERWENDUNG VON PFAS

Aufgrund der Persistenz der perfluorierten PFAS und der daraus folgenden Akkumulation in der Umwelt, ist es geboten, die Produktion und Verwendung der PFAS zu vermeiden. Auch wenn sich die Stockholm Konferenz sowie auch Umweltschutzorganisationen für dieses Ziel einsetzen, ist dafür ein gesetzgeberisches Handeln erforderlich, um die Rahmenbedingungen für eine Vermeidung einer weitergehenden Produktion von PFAS zu schaffen. Wichtig ist es, im Rahmen einer Regelsetzung nicht nur die bekannten perfluorierten Kongenere, sondern auch sämtliche Precursor-Substanzen, die zu nachweislich human- und ökotoxikologisch relevanten Substanzen transformiert werden könnten, zu berücksichtigen. Obgleich bislang noch keine wissenschaftlich abgesicherte Einordnung der kurzkettigen perfluorierten Verbindungen hinsichtlich deren human- und ökotoxikologischen Potenzials vorliegt, ist es geboten, auch diese Substanzen gesetzgeberisch zu reglementieren.

Da die perfluorierten Substanzen in der Umwelt als nahezu nicht abbaubar gelten, würde eine Reduzierung deren Produktion und auch eine Substitution durch Precursor-Substanzen die Bioakkumulation lediglich verlangsamen. Es sollten daher Wege gefunden werden, die eine zeitnahe Einstellung der Produktion und Verwendung der gesamten Stoffgruppe PFAS berücksichtigen.

AUFKLÄRUNG DER ANWENDER UND VERBRAUCHER

Es sollte eine Aufklärung sämtlicher Anwender und Verbraucher von PFAS und PFAS-haltigen Produkten, insbesondere Feuerwehren, verarbeitendes Gewerbe sowie Konsumenten von PFAS-haltigen Produkten des täglichen Lebens (Backofen- und Imprägnierspray, Pizzaboxen, Handfeuerlöscher, usw.) erfolgen. Entsprechende Informationen müssten für den Endverbraucher verständlich aufbereitet sein. Diese Aufklärungsarbeit wurde bereits durch das BMU, das UBA, das LfU

Bayern¹¹⁵, das MUNLV NRW, das LANUV NRW, den AAV NRW¹¹⁶, das Umweltamt der Stadt Düsseldorf und viele weitere engagierte Behörden begonnen und bedarf einer stetigen Fortsetzung.

REGELSETZUNGEN FÜR VORBEUGENDEN UND NACHSORGENDEN BODEN- UND GEWÄSSERSCHUTZ SOWIE FÜR DIE BEHANDLUNG PFAS-BELASTETER WÄSSER, BÖDEN UND RESTSTOFFE

In Ergänzung zu einem bundeseinheitlichen PFAS-Zielwertkatalog ist eine Risiko-orientierte Bewertung und fallbezogene Regelung hinsichtlich der Emission von PFAS-belasteten Medien (Wasser, Gas, Aerosole, Schlämme, Feststoffe etc.) erforderlich. Insbesondere sind Emissionspfade zu identifizieren und reglementieren, die bislang noch nicht im Fokus einer Emissionsminderung stehen, wie u.a. die Minimierung gasförmiger und Aerosol-basierter Emissionen. Diesbezüglich ist unbedingt auch der Umgang mit PFAS-belasteten Reststoffen, auch der Reststoffe aus Wasserbehandlungsprozessen (wie u.a. die Entsorgung, Verwertung, Reaktivierung von Aktivkohlen), zu regeln.

ZUKÜNFTIGE FORSCHUNG UND ENTWICKLUNG

Eine auf PFAS ausgerichtete Forschung - wie diese mit dem EU Green Deal begonnen wurde - sollte das Wissen rund um diese Stoffgruppe zielgerichtet, insbesondere in den Bereichen Analytik, toxikologische Bewertung, Verbreitungspfade, sozio-ökonomische Relevanz, Verfahren und Methoden zur Behandlung von Wässern, Böden, Reststoffen, Abfällen etc. erhöhen.

In diesem Zusammenhang sei darauf hingewiesen, dass andere Nationen - insbesondere die USA - seit einigen Jahren für PFAS erhebliche Forschungsbudgets sowohl für Grundlagenforschung und angewandte Forschung als auch für die Entwicklung sowie Erprobung von Technologien zur Verfügung stellen.

ENTWICKLUNG VON VERFAHREN UND VERFAHRENSKOMBINATIONEN SOWIE STOFF-BEZOGENE OPTIMIERUNGEN BEKANNTER TECHNOLOGIEN

Eine gezielte Entwicklung bzw. Weiterentwicklung praxisnaher Verfahrenstechnologien - bzw. Kombinationen von Verfahren - zur Behandlung PFAS-belasteter Medien ist zur Beherrschung der Aufgabenstellung angezeigt. In diesem Zusammenhang ist eine intensive Zusammenarbeit zwischen Verfahrensingenieuren und Analytikern erforderlich, um die Effektivität der Prozesse nachweisen und beurteilen zu können.

Als neue Verfahren bzw. Verfahrenskombinationen empfehlen sich aus meiner Sicht insbesondere folgende Ansätze:

¹¹⁵ LfU Bayern: Das Bayerische Landesamt für Umwelt ist Bayerns zentrale Fachbehörde für Fragen zu Umweltschutz, Geologie und Wasserwirtschaft

¹¹⁶ AAV NRW: Der Verband für Flächenrecycling und Altlastensanierung ist ein sondergesetzlicher Verband in Nordrhein-Westfalen

- Mobile/semi-mobile Systeme zur Bodenbehandlung unter Anwendung von festen Wärmequellen für eine sichere und zugleich nachhaltige Behandlung der dabei entstehenden Gas- und Wasserphasen
- Immobilisierung von PFAS-belasteten Böden unter Einsatz geeigneter Materialien
- Fortentwicklung bekannter und bereits für andere Schadstoffe erprobter Methoden, wie Bodenwäsche und In-situ-Reinigungswänden
- Kombination der PerfluorAd-Technologie zur Vorreinigung von PFAS-belasteten Wässern, mit Verfahren zur Endbehandlung, wie z.B. Membranverfahren

Meine grundsätzlichen Vorstellungen und Forderungen zur Behandlung von PFAS-Belastungen in Wasser und Boden werden erfreulicherweise von weiteren mit der Thematik beschäftigten Fachleuten geteilt: „Für die PFAS-Thematik besteht weiterhin dringender und vielschichtiger Forschungsbedarf. Die dringend gebotene Stärkung des Präventionsgedankens, eine konsumentengerechtere Information der Endverbraucher sowie die Stärkung einer an Nachhaltigkeit orientierten Bewusstseinsbildung sind offene Handlungsfelder, die konsequent mitzudenken und voranzutreiben sind“ (Frauenstein, Held & Reinhard, 2020).

8. REGISTER

8.1 ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS

AAV	Der Verband für Flächenrecycling und Altlastensanierung ist ein sondergesetzlicher Verband in Nordrhein-Westfalen
ADONA	Handelsname für 4,8-dioxa-3H-perfluorononanoate. ADONA wird als Hilfsstoff (Emulgator) bei der Herstellung von Fluorpolymeren verwendet.
AFFF	Aqueous Film Forming Foam, was im deutschen Sprachraum häufig mit wasserfilmbildendes Schaummittel übersetzt wird. AFFF-Schaummittel bilden aufgrund der enthaltenen Fluortenside einen wasserhaltigen Film zwischen Schaum und brennbarer Flüssigkeit. AFFF-Schaummittel sind ausschließlich zur Bekämpfung von Bränden unpolarer Flüssigkeiten (Öle, Kraftstoffe, Erdölprodukte, o.ä.) geeignet.
Alkyl-PAP	Perfluoralkyl-organische Phosphate
AOF	Adsorbierbares organisch gebundenes Fluor
AOP	Advanced Oxidation Process
AOX	Adsorbierbare organisch gebundene Halogene
BfR	Das Bundesinstitut für Risikobewertung ist ein Institut des Bundesministeriums für Ernährung und Landwirtschaft (BMEL) und hat die Aufgabe, die Bundesregierung in Fragen der Lebensmittelsicherheit, der Produktsicherheit, Kontaminanten in der Nahrungskette, des Tierschutzes und des gesundheitlichen Verbraucherschutzes wissenschaftlich zu beraten.
BMU	Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und nukleare Sicherheit
BTEX	Aromatische Kohlenwasserstoffe Benzol, Toloul, Ethylbenzol und Xylole
BV	Bettvolumen; Maß für die Angabe von Filterlaufzeiten in [m ³ Wasser / m ³ Filtervolumen]
Capstone A	Polyfluoriertes Tensid, welches häufig AFFF-Schaummitteln eingesetzt wird und welches eineAminoxidgruppe enthält. Capstone A ist ein Derivat der 6:2 Fluortelomersulfonsäure. Als N-(Oxido)-N,N-dimethyl-3-[[[(3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-tridecafluorooctyl)sulfonyl]amino]-1-propanamin oder in der Kurzform mit DPOSA bezeichnet.
Capstone B	Polyfluoriertes Tensid, welches häufig AFFF-Schaummitteln eingesetzt wird und aus einem Betain und einem Derivat der 6:2 Fluortelomersulfonsäure besteht. Als N-(Carboxymethyl)-N,N-dimethyl-3-[[[(3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-tridecafluorooctyl)sulfonyl]amino]-1-propanaminium oder in der Kurzform mit CDPOS bezeichnet.
CDPOS	siehe Capstone B
CMC	Kritische Mizellenbildungskonzentration: Unter der Kritischen Mizellenbildungskonzentration (englisch: critical micelle concentration; Abk.: CMC) wird die Konzentration eines Tensids verstanden, ab der sich Mizellen bilden. Soweit die Konzentration des Tensids kleiner als die CMC ist, bewegen sich die Tensidmoleküle in der Flüssigkeit einzeln und ordnen sich bevorzugt an der freien Oberfläche an. Ab Erreichen der CMC bilden sich Mizellen und bei einem

Überschreiten der CMC formen nahezu alle weiter hinzukommenden Tensidmoleküle weitere Mizellen (Tuckermann, 2006).

COP	Die Conference of the Parties ist das stimmberechtigte Gremium aus Regierungsvertretern der Mitgliedstaaten der Stockholm Convention.
C8	Historischer Trivialname für PFOA
DOC	Dissolved Organic Carbon, Summenparameter, der den im Wasser gelösten organischen Kohlenstoff beschreibt.
DPOSA	siehe Capstone A
ECHA	Europäische Chemikalienagentur mit Sitz in Helsinki / Finnland, die als Agentur der Europäischen Union (EU) als Wissenszentrum für den nachhaltigen Umgang mit chemischen Stoffen fungiert.
EFSA	Die European Food Safety Authority (Europäische Behörde für Lebensmittelsicherheit) ist eine Agentur der Europäischen Union, die wissenschaftliche Beratung zur Lebens- und Futtermittelsicherheit, dem Tierschutz und der Tiergesundheit, dem Pflanzenschutz und der Ernährung erbringt.
ESTCP	Environmental Security Technology Certification Program. Das ESTCP ist ein Programm des US-amerikanischen Verteidigungsministeriums mit dem Ziel Umwelttechnologien zu untersuchen und zu validieren. Das Programm wurde 1995 etabliert, um den Transfer innovativer Technologien, die den Tauglichkeitsnachweis erbracht haben, in einen Anwendungsmaßstab zu überführen.
EWG	Environmental Working Group; eine US-amerikanische Non-Profit-Organisation zum Schutz der menschlichen Gesundheit und der Umwelt
F3	Fluorine-free foams (Fluor-freie Feuerlöschmittel)
FTOH	Fluortelomeralkohole; eine zu den polyfluorierten Tensiden gehörende Stoffgruppe mit der allgemeinen Summenformel $CF_3(CF_2)_nCH_2CH_2OH$
FTSA	Fluortelomersulfonsäure; eine zu den polyfluorierten Tensiden gehörende Stoffgruppe (z.B. 8:2 FTS mit der Summenformel $C_8F_{17}CH_2CH_2SO_3H$)
GAC	Granulated Activated Carbon / granuliert Aktivkohle
GenX	Handelsname für eine Formulierung eines Polymerisationshilfsmittels, das Ammonium 2,3,3,3-tetrafluor-2-heptafluoropropoxy-propanoate enthält. Wird u.a. als Substitut für PFOA verwendet.
H4PFOS	Fluortelomersulfonsäure, auch als 6:2 FTS bezeichnet. Eine chemische Verbindung aus der Gruppe der polyfluorierten (teil-fluorierten) Chemikalien, im Speziellen aus der Gruppe der Fluortelomersulfonsäuren
IBC	Intermediate Bulk Container (Kunststofftank mit 1.000 L Fassungsvermögen)
IPEN	International POPs Elimination Network ist ein global agierendes Non-Profit Netzwerk mit Sitz in Schweden, in dem sich NGOs und Personen unter dem Slogan „a toxics-free future“

gemeinsam für eine Welt engagieren, in der giftige Chemikalien nicht mehr in einer Weise hergestellt oder verwendet werden, die die menschliche Gesundheit und die Umwelt schädigen.

- ITC** Isotherme Titrationskalometrie: Die isotherme Titrationskalometrie (Abk.: ITC) ist ein analytisches Verfahren zur quantitativen Bestimmung von Wärmeeffekten chemischer Reaktionen und physikalischer Wechselwirkungen zwischen Molekülen in Lösung.
- ITRC** Der Interstate Technology and Regulatory Council (ITRC) ist eine in den USA staatlich geführte Assoziation mit Mitgliedern aus dem öffentlichen und privaten Sektor aus 50 Bundesstaaten, die sich zum Ziel gesetzt hat, Hindernisse für die Nutzung innovativer Technologien und Prozesse in den Bereichen Luft, Wasser, Abfall und Sanierung abzubauen. ITRC erstellt Dokumente und Schulungen, die das technische Wissen erweitern und vertiefen und die Entscheidungsfindung bei der Qualitätsregulierung beschleunigen, um die menschliche Gesundheit und die Umwelt zu schützen.
- IX** Ion Exchanger / Ionenaustauscher
- LABO** Die Bund/Länder-Arbeitsgemeinschaft Boden ist ein Arbeitsgremium der Umweltministerkonferenz und unterstützt den Erfahrungsaustausch zwischen Bund und Ländern zu Fragestellungen des Bodenschutzes und des Bodenschutzrechtes und unterbreitet Vorschläge für eine einheitliche Weiterentwicklung.
- LANUV** Das Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz ist eine technisch-wissenschaftliche Fachbehörde des Landes Nordrhein-Westfalen
- LAWA** Die Bund/Länder-Arbeitsgemeinschaft Wasser ist ein Arbeitsgremium der Umweltministerkonferenz und erörtert länderübergreifend wasserwirtschaftliche und wasserrechtliche Fragestellungen und erarbeitet Empfehlungen für deren Umsetzung.
- LCKW** Leichtflüchtige chlorierte Kohlenwasserstoffe
- LfU** Das Bayerische Landesamt für Umwelt ist Bayerns zentrale Fachbehörde für Fragen zu Umweltschutz, Geologie und Wasserwirtschaft
- MBAS** Analytische Methode zur Bestimmung des Gehaltes von oberflächenaktiven Substanzen in Flüssigkeiten durch Einsatz von Methylenblau
- MBS** Fluor-freie und auf der Basis synthetisch erzeugter Tenside hergestellte Schaummittelkonzentrate. MBS ähneln in der Konzeption Waschmitteln und sind aus grenzflächenaktiven Substanzen (hydrolysierte Fettalkohole oder Tenside) aufgebaut.
- 3M** Minnesota Mining and Manufacturing Company ist ein weltweit agierender Multi-Technologiekonzern mit Hauptsitz in Saint Paul, Minnesota (USA). Der Konzern produziert mehr als 50.000 verschiedene Produkte auf der Basis von 47 Technologieplattformen und über 25.000 Patenten. Im Jahr 2018 erwirtschaftete die 3M Company einen Umsatz von 32,8 Mrd. US-Dollar. Der Gewinn belief sich auf rund 5,3 Mrd. US-Dollar.
- MKW** Mineralölkohlenwasserstoffe

MTBE	Methyl-tert-butylether oder auch 2-Methoxy-2-methylpropan; organisch-chemische Verbindung aus der Gruppe der aliphatischen Ether. U.a. als Zusatzstoff in Ottokraftstoffen verwendet.
MULNV	Ministerium für Umwelt, Landwirtschaft, Natur- und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen
NF	Nanofiltration
NOM	Natural Organic Matter / Natürliche organische Substanz
OECD	Organisation de coopération et de développement économiques - Organisation für wirtschaftliche Zusammenarbeit und Entwicklung. Eine internationale Organisation aus insg. 36 Mitgliedsstaaten, die sich der Demokratie und Marktwirtschaft verpflichtet fühlen. Die Arbeitsbereiche der OECD sind in sieben Kategorien untergliedert: Wirtschaft, Gesellschaft, Innovation, Finanzen, Governance, Nachhaltigkeit und Entwicklung. Die Aktivitäten der OECD im Bereich Nachhaltigkeit/Umweltschutz sollen den Mitgliedsstaaten helfen eine effektive Politik zur Bewältigung von Umweltproblemen sowie zur nachhaltigen Bewirtschaftung von Ressourcen umzusetzen.
OGewV	Verordnung zum Schutz der Oberflächengewässer (Oberflächengewässerverordnung)
PAC	Powdered Activated Carbon / pulverförmige Aktivkohle
PAK	Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe
PAP	Polyalkylphosphate
per (tutta)	lateinisch, u.a. für ringsum, völlig
PFT	Perfluorierte Tenside (Akronym wird ausschließlich im deutschen Sprachraum verwendet)
PFAA	Perfluoroalkyl Acids / Perfluorierte Chemikalien
PFAS	Per- und Polyfluoralkyl-Substanzen
PFBA	Perfluorbutansäure
PFBS	Perfluorbutansulfonsäure
PFC	Per- und Polyfluorierte Chemikalien (dieses Akronym wird im deutschen Sprachraum verwendet; im englischen Sprachraum und in wissenschaftlichen Publikationen steht PFC für „Perfluorcarbon“, d.h. ausschließlich für perfluorierte Substanzen)
PFCA	Perfluoroalkyl Carboxylic Acids / Perfluorierte Carbonsäuren
PFDeA	Perfluordekansäure
PFDeS	Perfluordekansulfonsäure
PFDoA	Perflordodekansäure
PFEA	Perfluoralkylethersäuren

PFECA	Perfluoroether Carboxylic Acids
PFESA	Perfluoroether Sulfonic Acid
PFetS	Perfluorethansulfonsäure
PFHpA	Perfluorheptansäure
PFHpS	Perfluorheptansulfonsäure
PFHxA	Perfluorhexansäure
PFHxS	Perfluorhexansulfonsäure
PFNoA	Perfluornonansäure
PFOA	Perfluoroktansäure
PFOS	Perfluoroktansulfonsäure
PFOSA	Perfluoroktansulfonsäureamid; PFOSA gehört zu den Derivaten der Perfluorsulfonsäure und fällt somit in die für diese Substanz geltenden europäischen und nationalen Regelungen.
PFPE	polyfluorierte Polyether
PFPeA	Perfluorpentansäure
PFPeS	Perfluorpentansulfonsäure
PFPIA	Perfluoroalkylphosphinsäuren
PFPrA	Perfluorpropansäure
PFPrS	Perfluorpropansulfonsäure
PFSA	Perfluoroalkanesulfonic Acids / Perfluorierte Sulfonsäuren
poly	griechisch, u.a. für viel
POP	Persistent Organic Pollutents, im deutschen Sprachgebrauch vielfach übersetzt als persistente organische Schadstoffe, deren Einstufung durch die Stockholm Convention der United Nations Environment Programme (UNEP) erfolgt.
POPRC	Das Persistent Organic Pollutents Review Committee ist ein Expertenausschuss von Wissenschaftlern, der die Chemikalien überprüft, die zur Aufnahme in das POP-Protokoll vorgeschlagen werden und zugleich Empfehlungen an die Konferenz der Vertragsparteien ausspricht.
POPRC-14	14. Meeting des POPRC
PTFE	Polytetrafluorethylen
RSSCT	rapid small-scale column test; RSSCT-Tests werden vielfach verwendet, um GAC oder andere Sorbentien zu testen bzw. grundlegende Informationen über die Wirksamkeit für

Kontaminationen und Hintergrundmatrizes zu erlangen. RSSCT-Tests simulieren Adsorber in deren Originalmaßstab, ohne dass komplexe Modelle angewendet werden und große Wassermengen für die Versuchsdurchführung erforderlich sind.

6:2 FTS	Fluortelomersulfonsäure, auch als H4PFOS bezeichnet. Eine chemische Verbindung aus der Gruppe der polyfluorierten (teil-fluorierten) Chemikalien, im Speziellen aus der Gruppe der Fluortelomersulfonsäuren
SDG	Sustainable Development Goals - Die 17 Ziele der Vereinten Nationen für nachhaltige Entwicklung 2015-2030 sind politische Zielsetzungen, die der weltweiten Sicherung einer nachhaltigen Entwicklung auf ökonomischer, sozialer und ökologischer Ebene dienen sollen. Das Ziel 6 (6. SDG) definiert u.a. die Verbesserung der Wasserqualität, die Umsetzung einer integrierten Bewirtschaftung der Wasserressourcen und den Schutz der wasserverbundenen Ökosysteme.
TFA	Trifluoressigsäure / Trifluoethansäure; kurzkettige Verbindung aus der Gruppe der PFCA
TOC	Total Organic Carbon / Gesamter organischer Kohlenstoff: Summenparameter, der den Gesamtgehalt an organisch gebundenem Kohlenstoff in Wasser beschreibt und auch organische Kolloide erfasst. Anorganisch gebundener Kohlenstoff sowie Strukturen $<0,45 \mu\text{m}$ werden bei der Bestimmung des TOC nicht erfasst.
TOP	Total Oxidizable Precursor / Gesamtheit der oxidierbaren Vorläufersubstanzen
TWI	Tolerable weekly intakes / tolerierbare wöchentliche Aufnahmemenge
UBA	Umweltbundesamt / zentrale Umweltbehörde Deutschlands
UF	Ultrafiltration
UMK	Die Umweltministerkonferenz ist die Fachkonferenz für Umweltpolitik, in der die MinisterInnen des Bundes und der Länder vertreten sind. Die Konferenz dient der Koordination der Bundesländer und damit der Herstellung einer Position gegenüber dem Bund.
UQN	Umweltqualitätsnorm; gemäß Oberflächengewässerverordnung die Konzentration eines bestimmten Schadstoffs oder einer bestimmten Schadstoffgruppe, die in Wasser, Schwebstoffen, Sedimenten oder Biota aus Gründen des Gesundheits- und Umweltschutzes nicht überschritten werden darf.
USEPA	United States Environmental Protection Agency
WHG	Wasserhaushaltsgesetz

8.2 GLOSSAR

Algorithmus	Ein Algorithmus ist eine allgemeinverbindliche Berechnungsvorschrift zur Lösung eines Problems.
Alkylgruppe	Die Alkylgruppe ist ein Oberbegriff für verschieden große kettenförmige Teile eines Moleküls, für die die Summenformel $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ gilt.

amorph Als amorphe Materialien werden Stoffe bezeichnet, bei denen die Atome nicht in geordneten Strukturen, sondern in unregelmäßigen Mustern angeordnet sind.

Atmosphärische Deposition

Stoffflüsse aus der Erdatmosphäre, die die Erdoberfläche beeinflussen; zumeist handelt es sich dabei um die Ablagerung gelöster, partikelgebundener oder gasförmiger Luftinhaltsstoffe auf den Oberflächen biotischer oder abiotischer Systeme.

Benchmark Vergleichsmaßstab unter Betrachtung eines festgelegten Bezugswertes

Bench Test Prüfstandsversuch im klein-skaligen Maßstab, der zur Überprüfung der Korrektheit oder Zuverlässigkeit eines Entwurfs oder eines Modells dient.

BET-Methode Analyseverfahren zur Größenbestimmung der Oberflächen von porösen Festkörpern mittels Gasadsorption

Biochar Vielfach als Bio-Kohle bezeichnet. Kohlen, die häufig aus Rest- und Abfallstoffen oder aus natürlichen Rohstoffen durch Verkohlungsprozesse hergestellt und von den Anbietern vielfach als „nachhaltige Produkte“ beworben werden.

Butylgruppe Summenformel C_4H_9 , d.h. Alkylgruppe mit 4 Kohlenstoffatomen

Capstone-Produkte

Produktlinie des US-amerikanischen Chemiekonzerns Chemours (Abspaltung von DuPont), bei der es sich um polyfluorierte Chemikalien handelt.

CONCAWE CONCAWE ist als Marke des Europäischen Mineralölverbandes eine Initiative, die umweltwissenschaftliche Leistungen für die europäische Raffinerieindustrie erbringt.

CP-Anlagen Chemisch-physikalische Behandlungsanlagen für überwiegend flüssige gefährliche Abfälle, die vielfach die Behandlungsschritte Neutralisation, Oxidation oder Reduktion nutzen.

developing technologies

Gemäß ITRC Technologien, die im Labormaßstab getestet wurden, jedoch noch nicht im Feldmaßstab überprüft wurden.

Diabetes mellitus

Stoffwechselerkrankung (im Volksmund als Zuckerkrankheit bezeichnet)

DIN 38407-42 Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung – Gemeinsam erfassbare Stoffgruppen (Gruppe F) – Teil 42: Bestimmung ausgewählter polyfluorierter Verbindungen in Wasser (PFC)

Effektivität Maß für die Wirksamkeit, welches das Verhältnis von erreichtem Ziel zu definiertem Ziel beschreibt.

Effizienz Maß für die Wirtschaftlichkeit bzw. dem Verhältnis von eingesetztem Aufwand zu erreichtem Ziel. In der Betriebswirtschaftslehre häufig auch als „Kosten-Nutzen-Relation“ bezeichnet.

Fällung Unter Fällung (auch als Präzipitation bezeichnet) wird die Ausscheidung eines im Wasser gelösten Stoffes verstanden. Die Fällung wird vollzogen, indem das Löslichkeitsgleichgewicht der (vormals) gelösten Komponente aufgrund einer Veränderung der Umgebungsbedingung(en) - wie z.B. durch die Zugabe von Fällungsmitteln, einer Änderung der Temperatur oder des Druckes, etc. - überschritten wird und die Komponente als Niederschlag ausfällt (Rosenwinkel et al., 2020).

Ein zugeführtes Fällungsmittel kann bei dem Prozess die zuvor gelöste Komponente in eine schwerlösliche Substanz umwandeln und dabei ein Bestandteil des ausgefallenen Niederschlags werden. Die Menge des ausgefallenen Niederschlags hängt maßgeblich von der Ausgangskonzentration der zuvor gelösten Komponente, von dem Grad der Verschiebung des Löslichkeitsgleichgewichts und auch von der Mit-Ausfällung eines ggf. zugeführten Fällungsmittels ab. Der entstehende Niederschlag hat zumeist kolloidale, mikrokristalline oder amorphe Struktur.

Fenton-Reaktion

Oxidation, die durch Eisensalze katalysiert und mit Wasserstoffperoxid in saurem Medium durchgeführt wird.

field implemented

Gemäß ITRC Technologien, die bereits großtechnisch angewendet werden

Flockung Unter Flockung (auch als Koagulation bezeichnet) wird die Vereinigung kleinster ungelöster, auch kolloidaler, Feststoffpartikel verstanden. Die Flockung wird vollzogen, indem elektrische Abstoßungskräfte zwischen Teilchen durch die Zugabe eines Flockungsmittels (auch als Koagulant bezeichnet) aufgehoben werden und darauffolgend eine Zusammenlagerung der Teilchen stattfinden kann (Jekel, 1987).

Unterschieden wird in Flockungsmittel, zumeist Eisen- und Aluminium-Salze, die als Gegen-Ion oder Komplexbildner das Abstoßungspotenzial der Partikel verringern bzw. neutralisieren sowie in Flockungshilfsmittel, vielfach hochmolekulare anionische, kationische oder neutrale Polyelektrolyte, die eine weitergehende Agglomeration von Mikro- zu Makroflocken vollziehen oder beschleunigen.

Gabione Steinkorb oder Schüttkorn; in konventionellen Anwendungen ein mit Steinen gefüllter Drahtkorb

GFS-Wert Geringfügigkeitsschwellenwert; in den für Grundwasser anzuwendenden Geringfügigkeitsschwellenwerten werden die für die Trinkwassergewinnung geltenden Qualitätsanforderungen und ökotoxikologische Kriterien berücksichtigt, wobei der jeweils niedrigere Wert entscheidend für eine Festlegung eines GFS-Wertes für das Grundwasser ist.

GOW-Wert Gesundheitlicher Orientierungswert; Indikatorwerte zeigen an, dass ein normaler Zustand eines Systems dabei ist, in einen unnormalen bzw. instabilen Zustand überzutreten. Spezifische (gesundheitlich, technische, sensorische) Vorsorgewerte bieten auf der Basis wissenschaftlicher Informationen eine spezifische Orientierung, wo sich das gestörte System auf einer Veränderungs- bis Gefährdungsskala befindet.

hypertensiv den erhöhten Blutdruck betreffend

Hypothese Eine logische Aussage bzw. Annahme, deren Gültigkeit nicht belegt, jedoch geeignet ist, Erscheinungen zu erklären.

Ingenieurtechnische Resilienz

Fähigkeit eines komplexen technischen Systems, trotz massiver interner u./od. externer Störungen nicht vollständig zu versagen, sondern wesentliche Eigenschaften aufrechtzuerhalten und nach Beendigung der Störungen wieder in den Ausgangszustand zurückzukehren.

in situ unmittelbar am Ort oder in der ursprünglichen Position; im Sprachgebrauch der Altlastensanierung wird darunter die Behandlung des kontaminierten Grundwassers oder Bodens in seiner ursprünglichen Lage verstanden.

Isotherme Titrationskalometrie (ITC)

Die isotherme Titrationskalometrie ist ein analytisches Verfahren zur quantitativen Bestimmung von Wärmeeffekten chemischer Reaktionen und physikalischer Wechselwirkungen zwischen Molekülen in Lösung. Mit Anwendung der ITC können im Zusammenhang mit dem PerfluorAd-Prozess wichtige Messgrößen, wie die Reaktionsenthalpie, die Gleichgewichtskonstante sowie die Stöchiometrie gleichzeitig bestimmt werden.

Jar aus dem Englischen zu übersetzen mit Glas, Gefäß oder Topf

k_r-Wert In der Geowissenschaft als Durchlässigkeitsbeiwert oder hydraulische Leitfähigkeit bezeichnet, welcher die Durchlässigkeit von Boden quantifiziert.

Kongenerie Chemische Verbindungen, die aufgrund ihres Ursprungs oder ihrer Struktur in Beziehung stehen und häufig die gleiche Grundstruktur aufweisen, jedoch unterschiedliche chemische, physikalische und toxikologische Eigenschaften haben können.

Kritische Mizellenbildungskonzentration (CMC)

Unter der Kritischen Mizellenbildungskonzentration (englisch: critical micelle concentration) wird die Konzentration eines Tensids verstanden, ab der sich Mizellen bilden. Soweit die Konzentration des Tensids kleiner als die CMC ist, bewegen sich die Tensidmoleküle in der Flüssigkeit einzeln und ordnen sich bevorzugt an der freien Oberfläche an. Ab Erreichen der CMC bilden sich Mizellen und bei einem Überschreiten der CMC formen nahezu alle weiter hinzukommenden Tensidmoleküle weitere Mizellen (Tuckermann, 2006).

Leerrohrgeschwindigkeit

Die auf den freien Querschnitt eines Rohres oder Reaktors bezogene Geschwindigkeit des Wassers [m/h]; errechnet aus dem Verhältnis von Volumenstrom [m³/h] und freier Querschnittsfläche [m²]

limited application

Gemäß ITRC Technologien, die noch nicht großtechnisch angewendet werden

MBAS-Methode Analytische Methode zur Bestimmung des Gehaltes von oberflächenaktiven Substanzen in Flüssigkeiten durch Einsatz von Methylenblau

Mehrbereichsschaummittel (MBS)

Fluor-freie und auf der Basis synthetisch erzeugter Tenside hergestellte Schaummittelkonzentrate. MBS ähneln in der Konzeption Waschmitteln und sind aus grenzflächenaktiven Substanzen (hydrolysierte Fettalkohole oder Tenside) aufgebaut.

Mizellen Unter Mizellen (auch als Assoziationskolloide bezeichnet) werden zusammengelagerte amphiphile (tensidische) Moleküle verstanden. In Wasser - als polares Lösungsmittel - ordnen sich die hydrophilen Teile der Tenside zum Wasser aus, wohingegen sich die hydrophoben Teile der Tenside vom Wasser abkehren und untereinander eine Phase bilden (Rosenthal, 2016).

Mizellen haben häufig einen Durchmesser zwischen 3 - 50 nm.

Oberflächengewässerverordnung

Verordnung zum Schutz der Oberflächengewässer (OGewV)

Obsoleszenz Eine durch einen Anbieter bewusst herbeigeführt Alterung eines Produktes

on site vor Ort; im Sprachgebrauch der Altlastensanierung sind damit Behandlungsmaßnahmen auf dem kontaminierten Standort zu verstehen, bei denen kontaminiertes Grundwasser oder verunreinigter Boden nicht „in-situ“, sondern nach Pumpen bzw. Auskoffern außerhalb des ursprünglichen Zustands behandelt werden.

PerfluorAd beim Deutschen Patent- und Markenamt unter Nr. 30 2011 070 232 eingetragene Wortmarke für ein auf PFAS spezialisiertes Fällmittel und Wasserbehandlungsverfahren.

Persistenz Beständigkeit chemischer Verbindungen gegenüber einem chemischen, physikalischen und biologischen Abbau, die bei einem fortschreitenden Eintrag persistenter Verbindungen in die Umwelt, dort zu einer Anreicherung führt.

Precursor-Substanzen

Im Zusammenhang mit PFAS auch als Vorläufer-Substanzen bezeichnet. (PFAS-) Precursor-Substanzen werden unter natürlichen Umweltbedingungen abgebaut, bis eine persistente perfluorierte Substanz zurückbleibt.

Pump-and-Treat-Methoden

Methoden, die ein Pumpen von kontaminiertem Grundwasser an die Oberfläche vorsehen, um das Grundwasser dort in Wasserbehandlungsanlagen zu dekontaminieren und anschließend wieder in den Akquifer zu re-infiltrieren oder in Oberflächengewässer oder sonstige Vorfluter einzuleiten.

REACH Verordnung (EG) 1907/2006 ist die Europäische Chemikalienverordnung zur Registrierung, Bewertung, Zulassung und Beschränkung chemischer Stoffe.

Resilienz In den Ingenieurwissenschaften wird unter technischer Resilienz die Fähigkeit von Systemen verstanden, dass ein System bei Störungen u./od. negativen Einflüssen nicht vollständig versagt, sondern wesentliche Systemeigenschaften erhalten bleiben und dass das System nach Beendigung der Störung wieder in den Ausgangszustand zurückkehren kann.

Richtlinie 2006/122/EG

Richtlinie des Europäischen Parlaments und des Rates vom 12. Dezember 2006 zur dreißigsten Änderung der Richtlinie 76/769/EWG des Rates zur Angleichung der Rechts- und Verwaltungsvorschriften der Mitgliedstaaten für Beschränkungen des Inverkehrbringens und der Verwendung gewisser gefährlicher Stoffe und Zubereitungen (Perfluorooctansulfonate)

Richtlinie 2008/105/EG

Richtlinie des Europäischen Parlaments und des Rates vom 16.12.2008 über Umweltqualitätsnormen im Bereich der Wasserpolitik

Richtlinie 2013/38/EU

Richtlinie des Europäischen Parlaments und des Rates vom 12.08.2013 zur Änderung der Richtlinien 2000/60/EG und 2008/105/EG in Bezug auf prioritäre Stoffe im Bereich der Wasserpolitik

Richtlinie (EU) 2020/2184

Richtlinie des Europäischen Parlaments und des Rates vom 16.12.2020 über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch (auch als Europäische Trinkwasser-Richtlinie bezeichnet)

Signifikante Stelle

Unter signifikanten Stellen einer Zahl werden die geltenden bzw. gültigen Stellen verstanden. Im Zusammenhang mit Messwerten, die einer Messunsicherheit unterworfen sind, wird unter Anwendung von signifikanten Stellen ein Zahlenwert benannt, der die Messgenauigkeit berücksichtigt, ohne dass damit ein ungebührlicher Verlust an Genauigkeit einhergeht.

Solubilisierung Unter Solubilisierung (auch als Solubilisation bezeichnet) wird die Erhöhung der Löslichkeit eines Stoffes durch Hinzufügung eines weiteren Stoffes verstanden. Im Zusammenhang mit Tensiden meint Solubilisierung die Erhöhung der Löslichkeit eines Stoffes infolge der Bildung von Mizellen des Tensids.

Sorbens sorbierender Stoff oder auch Sorptionsmittel (z.B. Aktivkohle)

Stockholm Convention

Das Stockholmer Übereinkommen - oder auch POP-Konvention - ist eine Initiative der United Nations Environment Programme (UNEP) über POPs (persistente organische Schadstoffe) und legt völkerrechtlich bindende Verbots- und Beschränkungsmaßnahmen für bestimmte langlebige organische Schadstoffe fest.

Sustainable Development Goals (SDG)

Die 17 Ziele der Vereinten Nationen für nachhaltige Entwicklung 2015-2030 sind politische Zielsetzungen, die der weltweiten Sicherung einer nachhaltigen Entwicklung auf ökonomischer, sozialer und ökologischer Ebene dienen sollen. Das Ziel 6 (6. SDG) definiert u.a. die Verbesserung der Wasserqualität, die Umsetzung einer integrierten Bewirtschaftung der Wasserressourcen und den Schutz der wasserverbundenen Ökosysteme.

Technische Regel/Arbeitsblatt DVGW W 239 (A)

Entfernung organischer Stoffe bei der Trinkwasseraufbereitung durch Adsorption an Aktivkohle; 03/2011

Technologie-Benchmark

Vergleich von Technologien u./od. Prozessen untereinander, unter Betrachtung eines festgelegten Bezugswertes

TW-Leitwert Besorgniswerte gelten als wissenschaftlich basierte Höchstwerte, deren Überschreitung mit einer konkreten, wissenschaftlich begründbaren Besorgnis für die Gesundheit bzw. die Stabilität von Systemen einhergehen würde. Besorgniswerte werden in der regulatorischen Umsetzung als Leitwerte bezeichnet. In diesem Zusammenhang stellt der TW-(Trinkwasser)Leitwert einen toxikologisch abgeleiteten gesundheitlich lebenslang duldbaren Wert dar.

ubiquitär allgegenwärtig, überall verbreitet

Überkritisches Wasser

Wasser mit einer Temperatur von mindestens 374,12°C und einem Druck von mindestens 221 bar.

Umweltkompartiment

Homogene Bereiche der Umwelt, wie Wasser, Boden, Luft, zur Beschreibung der Verteilung/Konzentration von Stoffen

Umweltqualitätsnorm (UQN)

Gemäß Oberflächengewässerverordnung die Konzentration eines bestimmten Schadstoffs oder einer bestimmten Schadstoffgruppe, die in Wasser, Schwebstoffen, Sedimenten oder Biota aus Gründen des Gesundheits- und Umweltschutzes nicht überschritten werden darf.

Verordnung (EU) 2019/1021

Verordnung des Europäischen Parlaments und des Rates vom 20.06.2019 über persistente organische Schadstoffe (sog. POP-Verordnung)

Verordnung (EU) 2020/784

Verordnung des Europäischen Parlaments und des Rates vom 08.04.2020 für PFOA, deren Salze und PFOA-Vorläuferverbindungen (sog. PFOA-Verordnung)

Wiederfindungsrate

Kriterium der chemischen Analytik zur Bewertung der Qualität des analytischen Messverfahrens. Die Wiederfindungsrate gibt das Verhältnis der Menge eines der zu messenden Probe zugegebenen Analyten zu der wiedergefundenen Menge dieses Analyten im Messergebnis in Prozent an. Bei einer Wiederfindungsrate von 100% hat es innerhalb des Messverfahrens keine Verluste des Analyten gegeben, was als Indiz für eine hohe

Messgenauigkeit gewertet werden kann. Eine Wiederfindungsrate von 70% deutet auf Substanzverluste und gilt somit als Indiz für eine geringe Messgenauigkeit.

8.3 ABBILDUNGSVERZEICHNIS

Vorwort-1	Inschrift im Eingangsbereich des „Museum unter Tage“
Abbildung 1.1-1:	„Familienstammbaum“ der PFAS, einschl. Beispiele einzelner PFAS und der Anzahl der in der Zeit von 2002 bis 2018 verfassten peer-reviewed Artikel (Wang et al., 2018) Nachdruck erfolgt mit Genehmigung der American Chemical Society
Abbildung 1.1-2 a:	Ersatzstoff für perfluorierte Chemikalien: ADONA
Abbildung 1.1-2 b:	Ersatzstoff für perfluorierte Chemikalien: Capstone B als Beispiel von Ersatzstoff für PFOS
Abbildung 1.1-2 c:	Ersatzstoff für perfluorierte Chemikalien: GenX als Ersatzstoff für PFOA
Abbildung 1.1-3:	Schematische Darstellung eines fluorierten Tensids (nach Knepper & Lange, 2012)
Abbildung 1.1-4:	Ketten- und Kopfstruktur von PFOS und PFOA (nach ITRC, 2020)
Abbildung 1.1-5:	Struktureller Aufbau einiger PFAS (nach Janda, 2019)
Abbildung 1.1-6:	Einstufung in und wesentliche Merkmale von langkettigen und kurzkettigen PFCA (nach Frauenstein, 2019)
Abbildung 1.1-7:	Terminologie und Kategorisierung der PFAS (nach Biegel-Engler, 2019)
Abbildung 1.2-1:	Simplifizierte Darstellung einiger Stoffeigenschaften in Abhängigkeit der PFAS-Kettenlänge (nach Klein & Holmes, 2019)
Abbildung 1.2-2:	Simplifizierte Charakterisierung von Fluortensiden (nach Leonhardt, 2019)
Abbildung 1.3-1:	Mittlere Fahnenlängen [m] verschiedener Umweltschadstoffe nach deren Eintrag ins Grundwasser (nach Held & Sommerhuber, 2018)
Abbildung 1.3-2 a:	Vorkommen von PFAS in Trinkwassereinzugsgebieten gemäß Darstellung der U.S. EPA im Jahr 2016 (Hu, Andrews et al., 2016)
Abbildung 1.3-2 b:	vermutete PFAS-Kontaminationen durch industrielle Tätigkeiten gemäß Angaben der EWG aufgrund von Deponien und Abfallbehandlungsanlagen (violett), Flughäfen (blau), Abwassersystemen (grün), nachgewiesene (rot) und vermutete (orange) Anwender von PFAS (orange) in Jahr 2021 (EWG, 2021)
Abbildung 1.4-1:	An kationisierter Cellulose adsorbiertes PFBS-Molekül (Modellvorstellung von Bruzzano) (Cornelsen, 2012)
Abbildung 1.4-2:	Adsorptionsisothermen der kommerziell erhältlichen Aktivkohlen C830 und C301, des Ionenaustauschers Lewatit DW 630 sowie der selbstentwickelten Quarternisierungs-Produkte QuabHolz und QuabHanf (Bloch, 2011)
Abbildung 1.4-3:	PFOS/PFOA-Entfernung als Funktion der Aluminiumdosierung bei pH 7 (nach Xiao, Simcik et al., 2013)
Abbildung 1.4.-4:	Schematisches Beispiel für die Bindungswechselwirkungen eines H4PFOS-Anions mit dem PerfluorAd-Kation in wässriger Lösung. Die maßgeblichen Wechselwirkungen sind durch gestrichelte Linien angedeutet (ionischen Bindungen (grün) und Van-der-Waals-Wechselwirkungen (blau) (nach Maga et al., 2020)

- Abbildung 2.1.1-1: Ursachen und prozentuale Zusammensetzung von PFAS-Schäden in Nordrhein-Westfalen nach Stand der Recherche im Jahr 2021 (nach Mersmann, 2021)
- Abbildung 2.1.1-2: Für 2019 prognostizierte Produktions- und Verbrauchsmengen von Fluortelomeren (Angaben in t p.a. und Anteil an Gesamtmenge in %) in Anlehnung an IPEN (nach Klein et al., 2019)
- Abbildung 2.1.2-1: Ergebnisse einer verdachtslosen Beprobung von 20 Ackerböden in NRW durchgeführt vom LANUV in 2019, dargestellt anhand von 2:1 Schütteleluaten (Mersmann, 2019)
- Abbildung 2.2-1: PFAS-Verdachtsflächen in Deutschland (Altenbockum, 2019)
- Abbildung 2.2-2: Entwicklung der bekannten Altablagerungen und Altstandorte in NRW (Utermann, 2020)
- Abbildung 2.2-3: Bearbeitungsstand behördlich bekannter PFAS-Fälle in NRW, Stand 02/2019 (nach Schroers, 2020)
- Abbildung 2.3.1-1 a: PFAS-Konzentrationen im Zulauf eines biologisch aktiven Entmanganungsfilters
- Abbildung 2.3.1-1 b: Anstieg der PFAS-Konzentrationen hinter dem Entmanganungsfilter
- Abbildung 2.3.2-1: Vergleich der produktbezogenen Gesamtexposition durch PFCA mit der geschätzten durchschnittlichen Nahrungsaufnahme aus Schweden nach Vestergren et al., 2012. Die durchgehenden Balken stellen das Zwischenszenario und positive Fehlerbalken das Hochbelastungsszenario dar (nach Umweltbundesamt, 2014)
- Abbildung 2.4-1: Unmaßstäbliche Darstellung zur analytischen Bestimmung von PFAS in Anlehnung an Held & Reinhard sowie Willach und Telgheder (Held & Reinhard, 2016) (Willach, 2019) (Telgheder, 2019)
- Abbildung 2.4.2-1: Beispielhafte Zusammensetzung eines Feuerlöschwassers (1% AFFF-Löschmittelkonzentrat in Wasser, ohne Brandnebenprodukte) aus dem Jahr 2019
- Abbildung 2.4.2.2-1: Durchschnittliche Konzentrationen von perfluorierten Sulfonaten und Carboxylaten in AFFF-Formulierungen, die vor und nach Oxidation mit dem TOP-Verfahren analysiert wurden. Die Jahreszahlen geben die Herstellungsjahre der AFFF-Löschschäume an (nach Houtz, Higgins, Field & Sedlak, 2013)
- Abbildung 2.4.2.2-2: Durchschnittliche Rückgewinnung von PFAS bei der TOP-Untersuchung von Bio-Feststoffen bei Anwendung unterschiedlichen Arten von Probenaufschlüssen (nach Hutchinson, Rieck & Wu, 2020)
- Abbildung 2.5.2-1: Umweltqualitätsnormen für PFOS und ihre Derivate gemäß Oberflächengewässerverordnung (Oberflächengewässerverordnung, 2016)
- Abbildung 2.6-1: Zusammenstellung von Verfahren für die Behandlung PFAS-belasteter Wässer aus dem Jahr 2016 (nach Dickenson & Higgins, 2016)
- Abbildung 2.6-2: Wichtige Arten von AOP-Verfahren (nach Trojanowicz et al., 2018)
- Abbildung 2.7-1: Sanierungsverfahren für Boden (nach Held, 2019)
- Abbildung 2.7-2 a: Prinzipskizze einer vollflächig durchströmten Reinigungswand (nach Burmeier, 2007)
- Abbildung 2.7-2 b: Prinzipskizze einer Reinigungswand mit gelenktem Grundwasserstrom, hier mit undurchlässigen Leitwänden (sog. Funnel & Gate-System) (nach Burmeier, 2007)
- Abbildung 2.7-3: Verbleibende PFAS-Konzentrationen und erreichte Eliminationen beim Einsatz fester Wärmequellen zur In-situ-Behandlung PFAS-verunreinigter Böden bei

unterschiedlichen Temperaturniveaus nach 10 - 14 Tagen kontinuierlicher Erwärmung (nach Crownover, Oberle, Kluger & Heron, 2019)

- Abbildung 2.8-1 a: Durchbruchverhalten verschiedener Adsorbentien für PFBA in BV bei unterschiedlichen Wasserqualitäten (Oberflächenwasser und Frischwasser [DI]), ermittelt anhand von RSSCT-Tests (Dickenson & Higgins, 2016) Nachdruck erfolgt mit Genehmigung der Water Research Foundation
- Abbildung 2.8-1 b: Durchbruchverhalten verschiedener Adsorbentien für PFOA in BV bei unterschiedlichen Wasserqualitäten (Oberflächenwasser und Frischwasser [DI]), ermittelt anhand von RSSCT-Tests (Dickenson & Higgins, 2016) Nachdruck erfolgt mit Genehmigung der Water Research Foundation
- Abbildung 3.1.1-1: Für Adsorptions- und Fällungsversuche verwendetes Reihenrührwerk der Fa. Aqualytik
- Abbildung 3.1.2-1: Titrator T9 der Fa. Mettler Toledo
- Abbildung 3.2-1: Säulenkolonnen für eine Adsorbens-Schüttung für insg. 6 x 1,0 m mit Angabe der Filterparameter (Hersteller: Cornelsen Umwelttechnologie GmbH)
- Abbildung 3.2-2: Säulenkolonnen für eine Adsorbens-Schüttung von insg. 6 x 1,0 mit Angabe der Filterparameter (Hersteller: Cornelsen Umwelttechnologie GmbH)
- Abbildung 3.3-1 a: In Normcontainer eingebaute Pilotanlage (rechts Rührreaktor; links Beutelfilter) (Hersteller: Cornelsen Umwelttechnologie GmbH)
- Abbildung 3.3-1 b: mit Heizmantel ausgestattete Dosiervorlage für Fällmittel (schwarzer Behälter in Bildmitte) einschl. Dosierpumpen (vorne) (Hersteller: Cornelsen Umwelttechnologie GmbH)
- Abbildung 3.3-1 c: parallel geschaltete Säulenkolonnen zur simultanen Aufnahme von Durchbruchskurven für unterschiedliche Adsorber-Materialien (Hersteller: Cornelsen Umwelttechnologie GmbH)
- Abbildung 4.1.1-1 a: Durchbruchverhalten verschiedener Adsorbentien für Summe PFAS in BV; Ablaufkonzentration Summe PFAS [ng/l]
- Abbildung 4.1.1-1 b: Durchbruchverhalten verschiedener Adsorbentien für Summe PFAS in BV; relative Konzentration c/c_0 Summe PFAS [-]
- Abbildung 4.1.1-1 c: Durchbruchverhalten verschiedener Adsorbentien für PFBA in BV; Ablaufkonzentration PFBA [ng/l]
- Abbildung 4.1.1-1 d: Durchbruchverhalten verschiedener Adsorbentien für PFBA in BV; relative Konzentration c/c_0 PFBA [-]
- Abbildung 4.1.1-1 e: Durchbruchverhalten verschiedener Adsorbentien für PFPeA in BV; Ablaufkonzentration PFPeA [ng/l]
- Abbildung 4.1.1-1 f: Durchbruchverhalten verschiedener Adsorbentien für PFPeA in BV; relative Konzentration c/c_0 PFPeA [-]
- Abbildung 4.1.1-1 g: Durchbruchverhalten verschiedener Adsorbentien für PFHxA in BV; Ablaufkonzentration PFHxA [ng/l]
- Abbildung 4.1.1-1 h: Durchbruchverhalten verschiedener Adsorbentien für PFHxA in BV; relative Konzentration c/c_0 PFHxA [-]
- Abbildung 4.1.1-2 a: Durchbruchverhalten der GAC 1 nach 1,0 m Schütthöhe bei verschiedenen Filtergeschwindigkeiten für Summe PFAS

- Abbildung 4.1.1-2 b: Durchbruchverhalten der GAC 1 nach 1,0 m Schütthöhe bei verschiedenen Filtergeschwindigkeiten für PFBA
- Abbildung 4.1.1-2 c: Durchbruchverhalten der GAC 1 nach 1,0 m Schütthöhe bei verschiedenen Filtergeschwindigkeiten für PFOS
- Abbildung 4.1.1-2 d: Durchbruchverhalten der GAC 1 nach 1,0 m Schütthöhe bei verschiedenen Filtergeschwindigkeiten für PFHxS
- Abbildung 4.1.1-3 a: Durchbruchverhalten der GAC 1 nach 7,5 Min. Adsorptionszeit bei verschiedenen Filtergeschwindigkeiten für Summe PFAS
- Abbildung 4.1.1-3 b: Durchbruchverhalten der GAC 1 nach 7,5 Min. Adsorptionszeit bei verschiedenen Filtergeschwindigkeiten für PFBA
- Abbildung 4.1.1-3 c: Durchbruchverhalten der GAC 1 nach 7,5 Min. Adsorptionszeit bei verschiedenen Filtergeschwindigkeiten für PFOS
- Abbildung 4.1.1-3 d: Durchbruchverhalten der GAC 1 nach 7,5 Min. Adsorptionszeit bei verschiedenen Filtergeschwindigkeiten für PFHxS
- Abbildung 4.1.1-4 a: Durchbruchverhalten der GAC 1 bei einer Filtergeschwindigkeit von 4,0 m/h und unterschiedlichen Aufenthaltszeiten für Summe PFAS
- Abbildung 4.1.1-4 b: Durchbruchverhalten der GAC 1 bei einer Filtergeschwindigkeit von 4,0 m/h und unterschiedlichen Aufenthaltszeiten für PFBA
- Abbildung 4.1.1-4 c: Durchbruchverhalten der GAC 1 bei einer Filtergeschwindigkeit von 4,0 m/h und unterschiedlichen Aufenthaltszeiten für PFOS
- Abbildung 4.1.1-4 d: Durchbruchverhalten der GAC 1 bei einer Filtergeschwindigkeit von 4,0 m/h und unterschiedlichen Aufenthaltszeiten für PFHxS
- Abbildung 4.1.2-1: Entwicklung der PFAS-Konzentration im Rohwasser über die Zeit
- Abbildungen 4.1.2-2 a-f: Durchbruchverhalten eines Aktivkohlefilters in verschiedenen Filterbettstiefen; dargestellt anhand von Ablaufkonzentrationen [$\mu\text{g/l}$] (c_0 = Konzentration Rohwasser; Ermittlung der BV basiert auf der Summe der jeweils durchflossenen Filtersäulen)
- Abbildungen 4.1.2-3 a-f: Durchbruchverhalten eines Aktivkohlefilters in verschiedenen Filterbettstiefen; dargestellt anhand von relativen Konzentrationen c/c_0 [-] (c_0 = Konzentration Rohwasser; Ermittlung der BV basiert auf der Summe der jeweils durchflossenen Filtersäulen)
- Abbildung 4.1.3-1 a: Durchbruchverhalten von DOC; Ablaufkonzentration DOC [$\mu\text{g/l}$]
- Abbildung 4.1.3-1 b: Durchbruchverhalten von DOC; c/c_0 DOC [-]
- Abbildung 4.1.3-1 c: Durchbruchverhalten von PFBA; Ablaufkonzentration PFBA [$\mu\text{g/l}$]
- Abbildung 4.1.3-1 d: Durchbruchverhalten von PFBA; c/c_0 PFBA [-]
- Abbildung 4.1.3-1 e: Durchbruchverhalten von PFOS; Ablaufkonzentration PFOS [$\mu\text{g/l}$]
- Abbildung 4.1.3-1 f: Durchbruchverhalten von PFOS; c/c_0 PFOS [-]
- Abbildung 4.1.3-1 g: Durchbruchverhalten von Summe PFAS; Ablaufkonzentration Summe PFAS [$\mu\text{g/l}$]
- Abbildung 4.1.3-1 h: Durchbruchverhalten von Summe PFAS; c/c_0 PFAS [-]
- Abbildungen 4.1.3-2 a+b: Durchbruchverhalten von DOC; Ablaufkonzentration DOC [$\mu\text{g/l}$] und c) c/c_0 DOC [-]

Abbildung 4.1.3-2 c:	Durchbruchsverhalten von DOC; c/c_0 DOC [-]
Abbildungen 4.1.3-2 d+e:	Durchbruchsverhalten von PFBA; Ablaufkonzentration PFBA [$\mu\text{g/l}$]
Abbildung 4.1.3-2 f:	Durchbruchsverhalten von PFBA; c/c_0 PFBA [-]
Abbildungen 4.1.3-2 g+h:	Durchbruchsverhalten von PFOS; Ablaufkonzentration PFOS [$\mu\text{g/l}$]
Abbildung 4.1.3-2 h:	Durchbruchsverhalten von PFOS; c/c_0 PFOS [-]
Abbildungen 4.1.3-2 j+k:	Durchbruchsverhalten von Summe PFAS; Ablaufkonzentration Summe PFAS [$\mu\text{g/l}$]
Abbildung 4.1.3-2 l:	Durchbruchsverhalten von Summe PFAS; c/c_0 Summe PFAS [-]
Abbildung 4.1.4-1 a:	Durchbruchsverhalten bei unterschiedlichen Rohwasserkonzentrationen; Ablaufkonzentration organisch gebundenes Fluor [mg/l]
Abbildung 4.1.4-1 b:	Durchbruchsverhalten bei unterschiedlichen Rohwasserkonzentrationen; Ablaufkonzentration Summe PFAS [$\mu\text{g/l}$]
Abbildung 4.1.4-1 c:	Durchbruchsverhalten bei unterschiedlichen Rohwasserkonzentrationen; Ablaufkonzentration Summe PFAA [mg/l]
Abbildung 4.1.4-1 d:	Durchbruchsverhalten bei unterschiedlichen Rohwasserkonzentrationen; Ablaufkonzentration DOC [$\mu\text{g/l}$]
Abbildung 4.1.4-2 a:	Eliminationen für PFAS-Einzelsubstanzen bei Einsatz unterschiedlicher PAC-Mengen und unterschiedlichen DOC-Hintergrundbelastungen; PFOS
Abbildung 4.1.4-2 b:	Eliminationen für PFAS-Einzelsubstanzen bei Einsatz unterschiedlicher PAC-Mengen und unterschiedlichen DOC-Hintergrundbelastungen; PFBS
Abbildung 4.1.4-2 c:	Eliminationen für PFAS-Einzelsubstanzen bei Einsatz unterschiedlicher PAC-Mengen und unterschiedlichen DOC-Hintergrundbelastungen; PFOA
Abbildung 4.1.4-2 d:	Eliminationen für PFAS-Einzelsubstanzen bei Einsatz unterschiedlicher PAC-Mengen und unterschiedlichen DOC-Hintergrundbelastungen; PFBA
Abbildung 4.1.4-2 e:	Eliminationen für PFAS-Einzelsubstanzen bei Einsatz unterschiedlicher PAC-Mengen und unterschiedlichen DOC-Hintergrundbelastungen; Summe PFAS
Abbildung 4.1.4-2 f:	Eliminationen für PFAS-Einzelsubstanzen bei Einsatz unterschiedlicher PAC-Mengen und unterschiedlichen DOC-Hintergrundbelastungen; DOC
Abbildung 4.2.1-1 a:	Anwendungsprinzip des PerfluorAd-Prozesses als solitäre Methode
Abbildung 4.2.1-1 b:	Anwendungsprinzip des PerfluorAd-Prozesses in der Kombination mit einer Nachreinigung, hier beispielhaft dargestellt durch eine nachgeschaltete PAC- und/oder GAC-Anwendung
Abbildung 4.3.1.1-1 a:	Eliminationen für PFAS-Substanzen bei unterschiedlichen PerfluorAd-Dosierungen; PFCA-Einzelsubstanzen
Abbildung 4.3.1.1-1 b:	Eliminationen für PFAS-Substanzen bei unterschiedlichen PerfluorAd-Dosierungen; PFSA-Einzelsubstanzen
Abbildung 4.3.1.1-1 c:	Eliminationen für PFAS-Substanzen bei unterschiedlichen PerfluorAd-Dosierungen; PFCA - differenziert nach Kettenlängen
Abbildung 4.3.1.1-1 d:	Eliminationen für PFAS-Substanzen bei unterschiedlichen PerfluorAd-Dosierungen; PFSA - differenziert nach Kettenlängen

- Abbildung 4.3.1.1-1 e: Eliminationen für PFAS-Substanzen bei unterschiedlichen PerfluorAd-Dosierungen; PFSA, PFCA, total PFAS
- Abbildung 4.3.1.1-1 f: Eliminationen für PFAS-Substanzen bei unterschiedlichen PerfluorAd-Dosierungen; PFSA - differenziert nach Kettenlängen
- Abbildung 4.3.1.1-2 a: Eliminationen für PFAS-Substanzen bei unterschiedlichen PerfluorAd-Dosierungen; PFCA-Einzelsubstanzen
- Abbildung 4.3.1.1-2 b: Eliminationen für PFAS-Substanzen bei unterschiedlichen PerfluorAd-Dosierungen; PFSA-Einzelsubstanzen
- Abbildung 4.3.1.1-2 c: Eliminationen für PFAS-Substanzen bei unterschiedlichen PerfluorAd-Dosierungen; PFCA - differenziert nach Kettenlängen
- Abbildung 4.3.1.1-2 d: Eliminationen für PFAS-Substanzen bei unterschiedlichen PerfluorAd-Dosierungen; PFSA - differenziert nach Kettenlängen
- Abbildung 4.3.1.1-2 e: Eliminationen für PFAS-Substanzen bei unterschiedlichen PerfluorAd-Dosierungen; PFSA, PFCA, total PFAS
- Abbildung 4.3.1.1-2 f: Eliminationen für PFAS-Substanzen bei unterschiedlichen PerfluorAd-Dosierungen; PFSA - differenziert nach Kettenlängen
- Abbildung 4.3.1.2-1 a: Eliminationen für PFAS-Substanzen bei unterschiedlichen PerfluorAd-Dosierungen; PFCA-Einzelsubstanzen
- Abbildung 4.3.1.2-1 b: Eliminationen für PFAS-Substanzen bei unterschiedlichen PerfluorAd-Dosierungen; PFSA-Einzelsubstanzen
- Abbildung 4.3.1.2-1 c: Eliminationen für PFAS-Substanzen bei unterschiedlichen PerfluorAd-Dosierungen; PFCA - differenziert nach Kettenlängen
- Abbildung 4.3.1.2-1 d: Eliminationen für PFAS-Substanzen bei unterschiedlichen PerfluorAd-Dosierungen; PFSA - differenziert nach Kettenlängen
- Abbildung 4.3.1.2-1 e: Eliminationen für PFAS-Substanzen bei unterschiedlichen PerfluorAd-Dosierungen; PFSA, PFCA, total PFAS
- Abbildung 4.3.1.2-1 f: Eliminationen für PFAS-Substanzen bei unterschiedlichen PerfluorAd-Dosierungen; PFSA - differenziert nach Kettenlängen
- Abbildung 4.3.2.1-1 a: Entwicklung der DOC- u. TOC-Konzentration bei unterschiedl. PerfluorAd-Dosierungen; rechnerisch ermittelte TOC-Konzentration für PerfluorAd in Abhängigkeit der jeweiligen Dosierung [mg/l] sowie PFOS im Rohwasser [mg/l]
- Abbildung 4.3.2.1-1 b: Entwicklung der DOC- u. TOC-Konzentration bei unterschiedl. PerfluorAd-Dosierungen; gemessene PFOS-Konzentration nach PerfluorAd-Fällung [µg/l]
- Abbildung 4.3.2.1-1 c: Entwicklung der DOC- u. TOC-Konzentration bei unterschiedl. PerfluorAd-Dosierungen; PFOS-Elimination [%] nach PerfluorAd-Fällung
- Abbildung 4.3.2.1-2 a: Restkonzentration Summe PFAS [µg/l] für 1% AFFF-Premix nach PerfluorAd-Zugabe
- Abbildung 4.3.2.1-2 b: Elimination Summe PFAS [%] für 1% AFFF-Premix nach PerfluorAd-Zugabe
- Abbildung 4.3.2.1-2 c: Elimination DOC [%] bei unterschiedlichen PerfluorAd-Zugaben
- Abbildung 4.3.2.1-2 d: Eliminationen unterschiedlicher Parameter [%] bei einer für diesen Anwendungsfall optimalen Dosierung von 2,0 g/l PerfluorAd

- Abbildung 4.3.2.2-1 a: Durchbruchverhalten bei Aufbereitung eines Löschwassers als 1% AFFF-Premix; Ablaufkonzentration organisch gebundenes Fluor [mg/l]
- Abbildung 4.3.2.2-1 b: Durchbruchverhalten bei Aufbereitung eines Löschwassers als 1% AFFF-Premix; Ablaufkonzentration Summe aus 21 PFAS [$\mu\text{g/l}$]
- Abbildungen 4.3.2.2-1 c: Durchbruchverhalten bei Aufbereitung eines Löschwassers als 1% AFFF-Premix; Ablaufkonzentration PFAA [$\mu\text{g/l}$]
- Abbildungen 4.3.2.2-1 d: Durchbruchverhalten bei Aufbereitung eines Löschwassers als 1% AFFF-Premix; Ablaufkonzentration DOC [mg/l]
- Abbildung 4.3.3.1-1 a: Eliminationen für PFAS-Einzelsubstanzen bei einer Vorbehandlung des Wassers mit 150 mg/l PerfluorAd und einer nachfolgenden Anwendung unterschiedlicher GAC-Mengen bei unterschiedlichen DOC-Hintergrundbelastungen des Wassers; PFOS
- Abbildung 4.3.3.1-1 b: Eliminationen für PFAS-Einzelsubstanzen bei einer Vorbehandlung des Wassers mit 150 mg/l PerfluorAd und einer nachfolgenden Anwendung unterschiedlicher GAC-Mengen bei unterschiedlichen DOC-Hintergrundbelastungen des Wassers; PFBS
- Abbildung 4.3.3.1-1 c: Eliminationen für PFAS-Einzelsubstanzen bei einer Vorbehandlung des Wassers mit 150 mg/l PerfluorAd und einer nachfolgenden Anwendung unterschiedlicher GAC-Mengen bei unterschiedlichen DOC-Hintergrundbelastungen des Wassers; PFOA
- Abbildung 4.3.3.1-1 d: Eliminationen für PFAS-Einzelsubstanzen bei einer Vorbehandlung des Wassers mit 150 mg/l PerfluorAd und einer nachfolgenden Anwendung unterschiedlicher GAC-Mengen bei unterschiedlichen DOC-Hintergrundbelastungen des Wassers; PFBA
- Abbildung 4.3.3.1-1 e: Eliminationen für PFAS-Einzelsubstanzen bei einer Vorbehandlung des Wassers mit 150 mg/l PerfluorAd und einer nachfolgenden Anwendung unterschiedlicher GAC-Mengen bei unterschiedlichen DOC-Hintergrundbelastungen des Wassers; Summe PFAS
- Abbildung 4.3.3.1-1 f: Eliminationen für PFAS-Einzelsubstanzen bei einer Vorbehandlung des Wassers mit 150 mg/l PerfluorAd und einer nachfolgenden Anwendung unterschiedlicher GAC-Mengen bei unterschiedlichen DOC-Hintergrundbelastungen des Wassers; DOC
- Abbildung 4.3.3.1-2 a: Differenz der erzielten Eliminationen bei einer Vorbehandlung des Wassers mit 150 mg/l PerfluorAd und einer nachfolgenden Anwendung unterschiedlicher GAC-Mengen sowie bei einer ausschließlichen Anwendung von GAC bei unterschiedlichen DOC-Hintergrundbelastungen; PFOS
- Abbildungen 4.3.3.1-2 b: Differenz der erzielten Eliminationen bei einer Vorbehandlung des Wassers mit 150 mg/l PerfluorAd und einer nachfolgenden Anwendung unterschiedlicher GAC-Mengen sowie bei einer ausschließlichen Anwendung von GAC bei unterschiedlichen DOC-Hintergrundbelastungen; PFBS
- Abbildung 4.3.3.1-2 c: Differenz der erzielten Eliminationen bei einer Vorbehandlung des Wassers mit 150 mg/l PerfluorAd und einer nachfolgenden Anwendung unterschiedlicher GAC-Mengen sowie bei einer ausschließlichen Anwendung von GAC bei unterschiedlichen DOC-Hintergrundbelastungen; PFOA
- Abbildung 4.3.3.1-2 d: Differenz der erzielten Eliminationen bei einer Vorbehandlung des Wassers mit 150 mg/l PerfluorAd und einer nachfolgenden Anwendung unterschiedlicher GAC-Mengen sowie bei einer ausschließlichen Anwendung von GAC bei unterschiedlichen DOC-Hintergrundbelastungen; PFBA
- Abbildung 4.3.3.1-2 e: Differenz der erzielten Eliminationen bei einer Vorbehandlung des Wassers mit 150 mg/l PerfluorAd und einer nachfolgenden Anwendung unterschiedlicher GAC-

	Mengen sowie bei einer ausschließlichen Anwendung von GAC bei unterschiedlichen DOC-Hintergrundbelastungen; Summe PFAS
Abbildung 4.3.3.1-2 f:	Differenz der erzielten Eliminationen bei einer Vorbehandlung des Wassers mit 150 mg/l PerfluorAd und einer nachfolgenden Anwendung unterschiedlicher GAC-Mengen sowie bei einer ausschließlichen Anwendung von GAC bei unterschiedlichen DOC-Hintergrundbelastungen; DOC
Abbildung 4.3.3.1-3 a:	Erreichte Eliminationen mit Bezug zu erreichten Beladungen, dargestellt für Summe PFAS, bei einer Vorbehandlung des Wassers mit 150 mg/l PerfluorAd und einer nachfolgenden Anwendung unterschiedlicher GAC-Mengen sowie bei einer ausschließlichen Anwendung von GAC; jeweils bei unterschiedlichen DOC-Hintergrundbelastungen des Wassers; DOC: 4,4 und 27 mg/l
Abbildung 4.3.3.1-3 b:	Erreichte Eliminationen mit Bezug zu erreichten Beladungen, dargestellt für Summe PFAS, bei einer Vorbehandlung des Wassers mit 150 mg/l PerfluorAd und einer nachfolgenden Anwendung unterschiedlicher GAC-Mengen sowie bei einer ausschließlichen Anwendung von GAC; jeweils bei unterschiedlichen DOC-Hintergrundbelastungen des Wassers; DOC: 84, 170 und 370 mg/l
Abbildung 4.3.4-1:	Eliminationen für die Summe der PFAS mit Bezug zur eingesetzten Wirkstoffmenge aus der Summe aus PAC + PerfluorAd [mg/l]
Abbildung 4.3.4-2 a:	Verbleibende Konzentrationen und Eliminationen nach erfolgter Behandlung mit unterschiedlichen PerfluorAd- u. PAC-Dosierungen sowie nach kombinierter Anwendung von PerfluorAd u. PAC; Summe PFAS ohne Capstone
Abbildung 4.3.4-2 b:	Verbleibende Konzentrationen und Eliminationen nach erfolgter Behandlung mit unterschiedlichen PerfluorAd- u. PAC-Dosierungen sowie nach kombinierter Anwendung von PerfluorAd u. PAC; Summe PFAS inkl. Capstone
Abbildung 5-1 a:	Durchbruchverhalten von Aktivkohlefiltern mit 2 m Schütthöhe mit und ohne PerfluorAd-Vorbehandlung bei einer mittleren Rohwasserkonzentration von 11.000 ng/l PFOS (Cornelsen, Stenert & Zeilinger, 2018)
Abbildung 5-1 b:	Durchbruchverhalten mit Darstellung des Durchbruchskriteriums 230 ng/l PFOS (Cornelsen, Stenert & Zeilinger, 2018)
Abbildung 5-2 a:	Durchbruchverhalten von Aktivkohlefiltern mit 2 m Schütthöhe mit und ohne PerfluorAd-Vorbehandlung bei einer mittleren Rohwasserkonzentration von 23.000 ng/l Σ PFOS, PFOA, PFHxS (Cornelsen, Stenert & Zeilinger, 2018)
Abbildung 5-2 b:	Durchbruchverhalten mit Darstellung des Durchbruchskriteriums 300 ng/l Σ PFOS, PFOA, PFHxS (Cornelsen, Stenert & Zeilinger, 2018)

8.4 TABELLENVERZEICHNIS

Tabelle 1.1-1:	PFAS-Einzelsubstanzen, die nach DIN 38407-42 analysierbar sind und/oder für die TW-Leitwerte bzw. GFS- oder GOW-Werte vorliegen (nach MUKB, 2018)
Tabelle 2.4.1-1:	Analysierte PFAS-Einzelsubstanzen
Tabelle 2.5.3-1:	Spanne unterschiedlicher Zielvorgaben für PFAS-Einzelsubstanzen in Grundwasser für Bundesländer in Deutschland und den Vereinigten Staaten von Amerika im Jahr 2019

Tabelle 4.1.1-1:	Zusammensetzung des Grundwassers nach PFAS-Einzelsubstanzen
Tabelle 4.1.1-2:	Filterparameter
Tabelle 4.1.1-3 a:	Charakterisierung der Adsorbentien (GAC 1, GAC 2, GAC 3)
Tabelle 4.1.1-3 b:	Charakterisierung der Adsorbentien (GAC 4, GAC 5)
Tabelle 4.1.1-3 c:	Charakterisierung der Adsorbentien (IX 1)
Tabelle 4.1.1-4:	Durchbruchverhalten von GAC und IX bei Beaufschlagung mit PFAS-belastetem Grundwasser; Zusammenfassung der Ergebnisse aus den Abbildungen 4.1.1-1 a-h, dargestellt in BV [$\text{m}^3_{\text{W}}/\text{m}^3_{\text{GAC/IX}}$] (Werte gerundet und zum Teil extrapoliert)
Tabelle 4.1.2-1:	Zusammensetzung des Grundwassers nach PFAS-Einzelsubstanzen [ng/l]
Tabelle 4.1.2-2:	Filterparameter
Tabelle 4.1.2-3:	Charakterisierung des Adsorbermaterials
Tabelle 4.1.3-1:	Zusammensetzung des Grundwassers nach PFAS-Einzelsubstanzen [ng/l]
Tabelle 4.1.3-2:	Filterparameter
Tabelle 4.1.3-3 a:	Charakterisierung der Adsorbentien (GAC 1)
Tabelle 4.1.3-3 b:	Charakterisierung der Adsorbentien (IX 1, IX 2)
Tabelle 4.1.4-1:	Zusammensetzung der synthetisch hergestellten Löschwässer aus AFFF-Schaummittelkonzentraten
Tabelle 4.1.4-2:	Filterparameter
Tabelle 4.1.4-3 a:	Charakterisierung der Adsorber-Materialien (GAC 1)
Tabelle 4.1.4-3 b:	Charakterisierung der Adsorber-Materialien (IX 1)
Tabelle 4.1.4-4:	Zusammensetzung des Grundwassers nach PFAS-Einzelsubstanzen [ng/l]
Tabelle 4.3.1.1-1:	Zusammensetzung des Grundwassers nach PFAS-Einzelsubstanzen [$\mu\text{g/l}$]
Tabelle 4.3.1.1-3:	Zusammensetzung des Grundwassers nach PFAS-Einzelsubstanzen [$\mu\text{g/l}$]
Tabelle 4.3.1.1-5 a:	Tabellarische Darstellung von Rohwasserkonzentration, Dosierung bei höchster Elimination, höchste Elimination und spezifische Dosierung für die PFSA, PFCA und Summe PFAS der in Abbildung 4.3.1.1-1 dargestellten Versuche
Tabelle 4.3.1.1-5 b:	Tabellarische Darstellung von Rohwasserkonzentration, Dosierung bei höchster Elimination, höchste Elimination und spezifische Dosierung für die PFSA, PFCA und Summe PFAS der in Abbildung 4.3.1.1-2 dargestellten Versuche
Tabelle 4.3.1.2-1:	Zusammensetzung des Grundwassers nach PFAS-Einzelsubstanzen [$\mu\text{g/l}$]
Tabellen 4.3.1.2-2:	Tabellarische Darstellung von Rohwasserkonzentration, Dosierung bei höchster Elimination, höchste Elimination und spezifische Dosierung für die PFSA, PFCA und Summe PFAS der in Abbildungen 4.3.1.2-1 a-f dargestellten Versuchsergebnisse
Tabelle 4.3.2.1-1:	Zusammensetzung des Grundwassers nach PFAS-Einzelsubstanzen [$\mu\text{g/l}$]
Tabelle 4.3.2.1-2:	Tabellarische Darstellung von Rohwasserkonzentration, Dosierung bei höchster Elimination, höchste Elimination und spezifische Dosierung für die Summe aus 21 PFAS sowie für Capstone A+B der in Abbildungen 4.3.2.1-1 a-d dargestellten Versuchsergebnisse

Tabelle 4.3.2.2-1:	Rohwasserbelastung der 1%-AFFF-Premix-Lösung
Tabelle 4.3.2.2-2:	Filterparameter
Tabelle 4.3.2.2-3:	Tabellarische Darstellung von Rohwasserkonzentration, Dosierung bei höchster Elimination, höchste Elimination und spezifische Dosierung für die Summe verschiedener PFAS-Gruppen
Tabelle 4.3.4-1:	Zusammensetzung des Grundwassers nach PFAS-Einzelsubstanzen
Tabelle 4.3.4-3:	Zusammensetzung des Industrieabwassers nach PFAS-Einzelsubstanzen
Tabelle 5-1:	Überschlägige Ermittlung der Behandlungskosten für ein gering mit PFAS belastetes Grundwasser anhand ermittelter Verbrauchsmengen und abgeschätzter Lieferpreise für Aktivkohle und PerfluorAd
Tabelle 5-2:	Überschlägige Ermittlung der Behandlungskosten für ein hoch mit PFAS belastetes Löschwasser anhand ermittelter Verbrauchsmengen und abgeschätzten Lieferpreisen für Aktivkohle und PerfluorAd
Tabelle 5-3:	Überschlägige Ermittlung der Behandlungskosten für ein hoch mit PFAS belastetes Löschwasser anhand ermittelter Verbrauchsmengen und abgeschätzten Lieferpreisen für Pulveraktivkohle und PerfluorAd

8.5 LITERATURVERZEICHNIS

- [Altenbockum, M. \(2019\)](#): Bewertung und Sanierung von PFC-Belastungen. GAB-/ITVA-Altlastensymposium 2019. Aschaffenburg.
- [AMAP Arctic Monitoring and Assessment Programme \(2015\)](#): AMAP Assessment 2015 - Temporal Trends in Persistent Organic Pollutants in the Arctic. Arctic Monitoring and Assessment Programm (AMAP). Oslo, Norway.
- [Bantz, I. \(2019\)](#): Sanierung von PFC-Verunreinigungen in Düsseldorf. PFC-Erfahrungsaustausch 2019. Hattingen.
- [Barzen-Hanson, K. & Field, J. A. \(2015\)](#): Discovery and Implications of C2 and C3 Perfluoroalkyl Sulfonates in Aqueous Film-Forming Foams and Groundwater. *Environ. Sci. Technol.* 2015, 2, 95-99.
- [Barzen-Hanson, K., Roberts, S. C., Choyke, S., Oetjen, K., McAlees, A., Riddell, N., McCrindle, R., Ferguson, P. L., Higgins, Chr. P., Field, J. A. \(2017\)](#): Discovery of 40 Classes of Per- and Polyfluoroalkyl Substances in Historical Aqueous Film-Forming Foams (AFFFs) and AFFF-Impacted Groundwater. *Environ. Sci. Technol.* 2017, 51, 2047-2057.
- [Basar, C. A., Karagunduz, A., Cakici, A., Keskinler, B. \(2004\)](#): Removal of surfactants by powdered activated carbon and microfiltration. *Water Research* 2004, 38, 2117-2124.
- [Bayer, P., Heuer, E., Karl, U., Finkel, M. \(2005\)](#): Economical and ecological comparison of granular activated carbon (GAC) adsorber refill strategies. *Water Research* 2005, 39, 1719-1728.
- [Biegel-Engler, A. \(2019\)](#): PFC-Belastungen in der Umwelt - Umgang mit Verunreinigungen. GAB-/ITVA-Altlastensymposium 2019. Aschaffenburg.
- [Blaine, A. C., Rich, C. D., Lakhwinder, S. H., Lau, Chr., Mills, M. A., Harris, K. M., Higgins, Chr. P. \(2013\)](#): Uptake of Perfluoroalkyl Acids into Edible Crops via Land Applied Biosolids: Field and Greenhouse Studies. *Environ. Sci. Technol.* 2013, 47, 14062-14069.
- [Bloch, A.L.B. \(2011\)](#): Entwicklung einer labortechnischen Methode zur adsorptiven Abtrennung von perfluorierten Tensiden aus wässrigen Medien. Diplomarbeit. RWTH Aachen. 2011
- [BMU Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz Bau und Reaktorsicherheit \(2017\)](#): Bericht zu perfluorierten Verbindungen; Reduzierung/Vermeidung, Regulierung und Grenzwerte, einheitliche Analyse- und Messverfahren für fluororganische Verbindungen. Schriftlicher Bericht. 2017. Berlin.

Borchers & Wiegand, 2021): Die analytischen Herausforderungen der neuen EU-Trinkwasserrichtlinie: Was kommt auf die Deutsche Wasserversorgung zu? Gwf-Wasser/Abwasser. 03/2021. S. 30-33

Brambilla, G., D'Hollander, W., Oliaei, F., Stahl, Th., Weber, R. (2015): Pathways and factors for food safety and food security at PFOS contaminated sites within a problem based learning approach. *Chemosphere* 2015, 129, 192-202.

Bräunig, J., Baduel, Chr., Barnes, C.M., Mueller, J.F. 2020): Sorbend assisted immobilization of perfluoroalkyl acids in soils - effect on leaching and bioavailability. *Hazardous Materials*. <https://doi.org/10.1016/j.hazmat.2021.125171>

Bruzzano, S. & Cornelsen, M. (2020): Verfahren zur Abtrennung fluorierter organischer Verbindungen aus kontaminierten Fluiden und hierfür verwendete Adsorbenskomponente und Adsorbens-Kit. Europäische Patentschrift EP 2 981 508 B1

Bruzzano, S., Somborn-Schulz, A., Möhle, E., Fastabend, A. (2013): Adsorbens zur Abtrennung fluorierter organischer Verbindungen aus kontaminierten Fluiden, Verfahren zur Herstellung und Verwendung deselben in der Abtrennung fluorierter organischer Verbindungen aus kontaminierten Fluiden. Internationale Patentanmeldung WO 2013/050139 A1

Buck, R. C., Franklin, J., Berger, U., Conder, J. M., Cousins, I. T., De Voogt, P., Jensen, A. A., Kannan, K., Mabury, S. A., van Leeuwen, S. P. J. (2011): Perfluoroalkyl and Polyfluoroalkyl Substances in the environment: Terminology, Classification, and Origins. *Guide to PFAS in the Environment. Integrated Environmental Assessment and Management* 2011, 7, 513-541.

Buhl, J., Cornelsen, M. (2020): Lindert die Immobilisierung PFAS-belasteter Böden das Entsorgungsdilemma? *Altlastenspektrum*. 29. Jahrg., 238-244. Erich Schmidt Verlag. 2020. Berlin.

Bundesgesundheitsblatt (2017): Fortschreibung der vorläufigen Bewertung von per- und polyfluorierten Chemikalien (PFC) im Trinkwasser. Empfehlungen des Umweltbundesamtes nach Anhörung der Trinkwasserkommission. *Bundesgesundheitsblatt* 2017, 60, 350-352.

Bundesgesundheitsblatt (2017): Mitteilungen des Umweltbundesamtes zu per- und polyfluorierten Chemikalien (PFC) in Trinkwasser. *Bundesgesundheitsblatt* 2017, 60, 341-346.

Bundesinstitut für Risikobewertung (2019): Neue gesundheitsbezogene Richtwerte für die Industriechemikalien PFOS und PFOA. Stellungnahme Nr. 032/2019, 1-44.

Bundesamt für Infrastruktur, Umweltschutz und Dienstleistungen der Bundeswehr (2015): Bearbeitung von Verdachtsflächen mit per- und polyfluorierten Chemikalien (PFC) auf von der Bundeswehr genutzten Liegenschaften. 2015. Bonn.

Burmeier (2007): Anwendung von durchströmten Reinigungswänden zur Sanierung von Altlasten. BMBF-Vorhaben Nr. 0271241. Universität Lüneburg. 2007.

Cardenas, A., Gold, D. R., Hauser, R., Kleinman, K. P., Hivert, M.-F., Calafat, A. M., Ye, X., Webster, T. F., Horton, E. S., Oken, E. (2017): Plasma Concentrations of Per- and Polyfluoroalkyl Substances at Baseline and Associations with Glycemic Indicators and Diabetes Incidence among High-Risk Adults in the Diabetes Prevention Program Trial. *Environ Health Perspect* 2017, 125.

Castell-Exner, C. (2019): Die EG-Trinkwasserrichtlinie - Trinkwasserqualität im Spannungsfeld zwischen Verbraucherschutz, wissenschaftlicher Expertise und politischen Ambitionen. 52. Essener Tagung. 2019. Aachen.

Chang, E.T., Adami, H.-O., Boffetta, P., Wedner, H.J., Mandel, J.S. (2016): A critical review of perfluorooctanoate and perfluorosulfonate exposure and immunological health conditions in humans.

Chemours (2020): Applications of Capstone Repellents and Surfactants. URL-Dokument: <https://www.chemours.com/en/brands-and-products/capstone/applications> entnommen am 01.02.2020.

Chiang, D., Pohlmann, D., Field, J. A., Knappe, D. (2019): Advancing the Understanding of PFAS Breakthroughs from Water Treatment Systems. Joint Engineering Training Conference & Expo 2019.

Chow, Chr. W. K., van Leeuwen, J. A., Fabris, R., Drikas, M. (2008): Optimised coagulation using aluminium sulfate for the removal of dissolved organic carbon. *Desalination* 2009, 245, 120-134.

CONCAWE (2016): Environmental fate and effects of poly- and perfluoroalkyl substances (PFAS). Environmental Science for the European Refining Industry. 2016. Brüssel.

CONCAWE (2020): Review of water treatment systems for PFAS removal. Report no. 14/20. Environmental Science for the European Refining Industry. 2020. Brüssel.

Cornelsen, M. (2012): Kostenoptimiertes Adsorptionsverfahren zur Reinigung von PFT-kontaminierten Wässern. Abschlussbericht ZIM-Innovationsprogramm Mittelstand. 2012

Cornelsen, M. (2015): Neues Verfahren zur Entfernung von per- und polyfluorierten Chemikalien aus komplex belasteten Wässern. *gwf-Wasser / Abwasser* 2015, 9, 918-925.

Cornelsen, M., Bruzzano, S. (2020): Entwicklung einer Methode zur Entfernung von PFC aus Löschwässern. BMBF-Schlussbericht des KMU-innovativ Verbundprojekts PFC-Loesch. 2020. Essen

Cornelsen, M., Stenert, V., Zeilinger, S. (2018): Behandlung PFAS (PFC)-verunreinigter Wässer unter Anwendung funktioneller Fällmittel nach dem PerfluorAd-Verfahren. *KA Korrespondenz Abwasser, Abfall* 2018, 65, 612-621.

Cornelsen, M., Weber, R., Panglisch, S. (2021): Minimizing the environmental impact of PFAS by using specialized coagulants for the treatment of PFAS polluted waters and for the decontamination of firefighting equipment. *Emerging Contaminants*. 2021, 7, 63-76.

Crownover, E., Oberle, D., Kluger, M., Heron, G. (2019): Perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances thermal desorption evaluation. *Remediation*. 2019, 29, 77-81.

Deutscher Bundestag (2015): Polyfluorierte Chemikalien im Umfeld der Militärbasis der Vereinigten Staaten von Amerika in Ansbach-Katterbach. Antwort der Bundesregierung auf die Kleine Anfrage der Fraktion DIE LINKE. Drucksache 18/4570. 2015. Berlin.

Deutscher Bundestag (2019): PFC-Kontaminationen in Standorten und Liegenschaften der Bundeswehr. Antwort der Bundesregierung auf die Kleine Anfrage der Fraktion der FDP. Drucksache 19/11504. 2019. Berlin.

Dickenson, E. R. V., Higgins, Chr. (2016): Treatment Mitigation Strategies for Poly- and Perfluoroalkyl Substances. Water Research Foundation. 2016. Web Report No. 4322. Denver.

Dohmann, J. (2019): Entfernung von PFC bei der Wasseraufbereitung – Notwendigkeit sowie Möglichkeiten und Grenzen von Behandlungsverfahren. Bachelorarbeit. 2019. Universität Duisburg Essen.

Du, Z., Deng, S., Bei, Y., Huang, Q., Wang, B., Huang, J., Yu, G. (2014): Adsorption behavior and mechanism of perfluorinated compounds on various adsorbents - A review. *Journal of Hazardous Materials* 2014, 274, 443-454.

Ebersbach, I., Ludwig, S. M., Constapel, M., Kling, H.-W. (2016): An alternative treatment method for fluorosurfactant-containing wastewater by aerosol-mediated separation. *Water Research* 2016, 101, 333-340.

Egloffstein, Th., Burckhardt, G., Schumacher, K. (2019): Erdaushub verunreinigt durch per- und polyfluorierte Chemikalien (PFC). *Altlasten spektrum* 2019, 5, 176-184.

Emerce, E., Cetin, Ö. (2018): Gentoxicity assessment of perfluoroalkyl substances on human sperm. *Toxicology and Industrial Health* 2018, 34, 884-890.

European Commission (2020): Chemikalienstrategie für Nachhaltigkeit - Für eine schadstofffreie Umwelt. 10/2020. Brüssel.

European Commission (2021): Per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) of possible concern in the aquatic environment. JRC Technical Reports. Doi:10.2760/377564.

European Food Safety Authority EFSA (2018): Risk to human health related to the presence of perfluorooctane sulfonic acid and perfluorooctanonic acid in food. *Scientific Opinion. Ej EFSA Journal* 2018, 16 (12):5194

EWG (2021): Suspected industrial discharges of PFAS in the USA. URL-Dokument https://www.ewg.org/interactive-maps/2021_suspected_industrial_discharges_of_pfas/map/

Feier, M., Klaus, A., Lesslich, P. H. (2020): Fluorfrees Schaummittel am Flughafen Düsseldorf. *BrandSchutz. Kohlhammer Stuttgart*. 2020, 74, 21-26.

- Fleming, D. (2019): Treatment of Poly- and Per-fluoroalkyl Substances (PFAS) in Water and Soil. Navy. Port Hueneme / CA. 2019.
- Franßen, G. (2021): Bodenschutzrechtliche Verantwortlichkeit beim Einsatz von PFC-haltigen Löschschäumen. Altlastenspektrum. 30. Jahrgang. 04/2021, S. 57-66
- Frauenstein, J. (2019): PFAS-Kontaminationen, wie aber sanieren? PFAS-Abschlusskonferenz. Umweltbundesamt. 2019. Berlin.
- Frauenstein, J., Held, Th., Reinhard, M. (2020): PFAS-Arbeitshilfe des UBA - Sanierungsmanagement. ITVA-Altlastensymposium 2020. Berlin.
- Fromme, H., Roscher, E., Völkel, W. (2016): Sachstandsbericht ADONA und perfluorierte Substanzen. Bayerisches Landesamt für Gesundheit und Lebensmittelsicherheit. 2016. München.
- Gebbink, W. A., van Asseldonk, L., van Leeuwen, St. P. J. (2017): Presence of Emerging Per- and Polyfluoroalkyl Substances (PFAS) in River and Drinking Water near a Fluorochemical Production Plant in the Netherlands. Environ. Sci. Technol. 2017, 51, 11057-11065.
- Gellrich, V. (2014): Sorption und Verbreitung per- und polyfluorierter Chemikalien (PFAS) in Wasser und Boden. Dissertation. 2014. Gießen.
- Georgi, A., Bosch, J., Bruns, J., Machenzie, K., Saeidi, N., Kopinke, F.-D. (2020): Kolloidale Aktivkohle für die In-situ-Sanierung von PFAS-kontaminierten Grundwasserleitern. Altlastenspektrum. 29. Jahrg., 232-237. Erich Schmidt Verlag. 2020. Berlin.
- Gierig, M. (2019): Umweltschonender Einsatz von Feuerlöschschäumen. PFC-Expertenforum 2019. Rastatt.
- Gorrochatategui, E., Lacorte, S., Tauler, R., Martin, F. L. (2016): Perfluoroalkylated Substance Effects in Xenopus laevis A6 Kidney Epithelial Cells Determined by ATR-FTIR Spectroscopy and Chemometric Analysis. Chem. Res. Toxicol. 2016, 29, 924-932.
- Greaves, A. K., Letcher, R. J. (2013): Linear and branched perfluorooctane sulfonate (PFOS) isomer patterns differ among several tissues and blood of polar bears. Chemosphere 2013, 93, 574-580.
- Hähnle, J., Arenholz, U. (2011): Ersatz von perfluorierten Tensiden (PFT) durch neue polyfluorierte Tenside in Feuerlöschschaummitteln. vfdb 2011, 1, 18-23.
- Held, T. (2015): Boden- und Grundwasserkontaminationen mit PFC bei altlastverdächtigen Flächen und nach Löschmitteleinsätzen. Arbeitshilfe zur flächendeckenden Erfassung, standortbezogenen historischen Erkundung und zur Orientierenden Untersuchung. Länderfinanzierungsprogramm „Wasser, Boden und Abfall“ 2015.
- Held, T., Reinhard, M. (2016): Analytierte PFAS - die Spitze des Eisbergs? Altlasten spektrum 2016, 5, 173-186.
- Held, T. (2019): Sanierungsmanagement für punktuelle und flächige PFAS-Kontaminationen. PFAS-Abschlusskonferenz. Umweltbundesamt. 2019. Berlin.
- Held, T., Sommerhuber, P. (2018): PFAS – Poly- and perfluorierte Alkyl-Substanzen - Die neue Herausforderung. Montanuniversität Leoben, Österreich.
- Higgins, Chr. P., Luthy, R. G. (2006): Sorption of Perfluorinated Surfactants on Sediments. Environ. Sci. Technol. 2006, 40, 7251-7256.
- Holmes, N. (2021): The Queensland progress towards transition & PFAS waste disposal – The last hurdle. LASTFIRE Foam Summit. 09/2021. Paris.
- Hölzer, J. (2019): PFOA und PFOS: aktueller Stand der umweltmedizinischen Bewertung. PFC-Expertenforum 2019. Rastatt.
- Horst, J., McDonough, J., Ross, I., Dickson, M., Miles, J., Hurst, J., Storch, P. (2018): Water Treatment Technologies for PFAS: The Next Generation. Groundwater Monitoring & Remediation 38, no.2, 2018.
- Houtz, E. F., Sedlak, D. L. (2012): Oxidative Conversion as a Means of Detecting Precursors to Perfluoroalkyl Acids in Urban Runoff. Environ. Sci. Technol. 2012, 46, 9342-9349.
- Houtz, E. F., Higgins, Chr. P., Field, J. A., Sedlak, D. L. (2103): Persistence of Perfluoroalkyl Acid Precursors in AFFF-Impacted Groundwater and Soil. Environ. Sci. Technol. 2013, 47, 8187-8195.

Hu, X. C., Andrews, D. Q., Lindstrom, A. B., Bruton, T. A., Schaider, L. A., Grandjean, P., Lohmann, R., Carigan, C. C., Blum, A., Balan, S. A., Higgins, Chr. P., Sunderland, E. M. (2016): Detection of Poly- and Perfluoroalkyl Substances (PFAS) in U.S. Drinking Water Linked to Industrial Sites, Military Fire Training Areas, and Wastewater Treatment Plants. *Environ. Sci. Technol.* 2016, 3, 344-350.

Huang, S., Jaffe, P. R. (2019): Defluorination of Perfluorooctanoic Acid (PFOA) and Perfluorooctane Sulfonate (PFOS) by *Acidimicrobium* sp. Strain A6. *Environ. Sci. Technol.* 2019.

Hutchinson, S., Rieck, T., Wu, X. (2020): Advanced PFAS precursor digestion methods for biosolids. *Environ. Chem.* <https://doi.org/10.1071/EN20008>. 2020.

ITRC (2020): Treatment Technologies. ITRC PFAS fact sheet 2020.

ITRC (2020): Technical & Regulatory Guidance. ITRC PFAS fact sheet 2020.

IWW (2017): Information für die Wasserversorgung zum Thema Trifluoressigsäure (TFA). 2017.

Janda, J. (2018): Polare Perfluoroalkylcarbonsäuren - Bestimmung in Aquatischen Proben und Untersuchungen zu ihren Präkusoren in Wasser und Feststoffen. Dissertation. Springer Spektrum. 2018.

Jekel, M. (1987): Flockung – Wasseraufbereitungstechnik für Ingenieure – DVGW-Fortbildungskurs Wasserversorgungstechnik für Ingenieure und Naturwissenschaftler. DCGW. ZfGW-Verlag. Bonn. 1987

Jian, J.-M., Chen, D., Han, F.-J., Guo, Y., Zeng, L., Lu, X., Wang, F. (2018): A short review on human exposure to and tissue distribution of per- and polyfluoroalkyl substances PFAS). *Science of the Total Environment* 2018, 636, 11058-1069.

Joswig, M., Goeken, N., Mogwith, U., Schaub, S. Wilhelm, M., Hölzer, J. (2015): Beobachtung der gesundheitlichen Entwicklung von Kindern und Müttern nach hoher Belastung mit PFOA – Arnsberg-Kohorte. RuhrUniversität Bochum.

Kabiri, S., Centner, M., McLaughlin, M.J. (2021): Durability of sorption of per- and polyfluorinated alkyl substances in soils immobilized using common adsorbents: 1. Effects of perturbations in pH. *Science of the Total Environment.* <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.144857>

Kabiri, S., McLaughlin, M.J. (2021): Durability of sorption of per- and polyfluorinated alkyl substances in soils immobilized using common adsorbents: 2. Effects of repeated leaching, temperature extremes, ionic strength and competing ions. *Science of the Total Environment.* <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.144718>

Kasprzyk, O., Rodriguez, L. (2019): Aktueller Stand des PFC-Schadens in Mittelbaden & Rastatt. PFC-Expertenforum 2019. Rastatt.

Keshavarz, S.R. (2020): Assessment of the Influence of Organic and Inorganic Water Constituents in the Application of Functional Precipitant (PerfluorAd) for the Treatment of Per- and Polyfluoroalkyl Substances (PFAS) of Contaminated Waters. Master Thesis. 2020. Universität Duisburg Essen.

Kishimoto, N., Kobayashi, M. (2016): Effects of three additives on the removal of perfluorooctane sulfonate (PFOS) by coagulation using ferric chlorid or aluminum sulfate. *Water Science & Technology* 2016, 73.12, 2971-2977.

Khalil, N., Ducatman, A.M., Sinari, S., Billheimer, D., Hu, C., Littau, S., Burgess, J.L.O. (2020): Per- and Polyfluoroalkyl Substance and Cardio Metabolic Markers in Firefighters. *JOEM*, 62, 12. DOI: 10.1097/JOM.0000000000002062

Klein, R.A., Bluteau, T., Cornelsen, M., Day, G., Holmes, N.J.C., Olsen, K.T., McDowall, J.G., Steward, R., Tisbury, M., Webb, S., Whitehead, K., Ystanes, L. (2019): A Doubtful Future For Short-Chain PFAS? Whitepaper of the IPEN F3 Panel for COP9, 2019. Geneva.

Klein, R.A., Holmes, N.J.C., Bluteau, T., Cornelsen, M., McDowall, J.G., Shaefer, T.H., Tisbury, M., Whitehead, K. (2019): Perfluorohexan Sulfonate (PFHxS) - Socio-Economic Impact, Exposure, and the Precautionary Principle. Whitepaper of the IPEN Panel of Independent Experts for Stockholm Convention POPs Review Committee (POPRC-15), 2019. Rom.

Knepper, Th.P., Lange, F.T. (2012): Polyfluorinated Chemicals and Transformation Products. *The Handbook of Environmental Chemistry. Volume 17.* Springer Heidelberg. 2012.

- Koschitzky, H.-P., Trötschler, O. (2008): Thermische In-situ-Sanierungsverfahren: Einsatzbereich, Dimensionierung und erfolgreiche Anwendung. Handbuch der Altlastensanierung und Flächenmanagement. C.F. Müller-Verlag. 2008, 5716.
- Kucharzyk, K.H., Darlington, R., Benotti, M., Deeb, R. Hawlwy, E. (2017): Novel treatment of technologies for PFAS compounds: A critical review. *Journal of Environmental Management* 2017, 204, 757-764.
- Kwiatkowski, C.F., Andrews, D.Q., Birnbaum, L.S., Bruton, Th.A., DeWitt, J.C., Knappe, D.R., Maffini, M.V., Miller, M.F., Pelche, K.E., Reade, A., Soehl, A., Trier, X., Venier, M., Wagner, Ch.C., Wang, Z., Blum, A. (2020): Scientific Basis for Managing PFAS as a Chemical Class. *Environ Sci. Technol.* <https://dx.doi.org/10.1021/acsestlett.0c00255> 2020
- Landratsamt Sigmaringen (2019): Eignungsprüfung und Optimierung von Verfahren zur Reinigung von PFC-Grundwasserkontaminationen. Abschlussbericht zum Modellvorhaben. 2019. Tübingen.
- Landeshauptstadt Düsseldorf (2017): Maßstäbe für die Bewertung von PFC Boden- und Grundwasserverunreinigungen. 2017. Düsseldorf.
- Langberg, H.A., Breedveld, G.D., Gronning, H.M., Kvennas, M., Jenssen, B.M., Hale, S.E. (2019): Bioaccumulation of Fluorotelomer Sulfonates and Polyfluoroalkyl Acids in Marine Organism Living in Aqueous Film-Forming Foam Impacted Waters. *Environ. Sci. Technol.* 2019, 53, 10951-10960.
- Lange, F.T. (2021): Die summarischen Parameter AOF, EOF, PIGE, TOP-Assay und 19F-NMR: Gibt es einen analysierbaren PFAS-Gesamtgehalt? *Altlasten Spektrum*. 30. Jahrgang. 10/2021. S. 161-164. Erich Schmidt Verlag. Berlin.
- Lange, F.T., Wenz, M., Schmidt, C.K., Brauch, H.-J. (2007): Occurrence of perfluoroalkyl sulfonates and carboxylates in German drinking water sources compared to other countries. *Water Science & Technology* 2007, 56, 151-158.
- Lange, F.T., Willach, S., Brauch, H.-J. (2014): Adsorbierbares organisch gebundenes Fluor (AOF). *Energie / wasser-praxis* 2014, 9, 66-69.
- LANUV (2011): Verbreitung von PFT in der Umwelt - Ursachen, Untersuchungsstrategie, Ergebnisse, Maßnahmen. LANUV-Fachbericht 34. 2011. Recklinghausen.
- LANUV (2015): Treibhausgas-Emissionsinventar NRW 2015. LANUV-Fachbericht 79. 2015. Recklinghausen.
- LANUV (2020): PFC im Wasser URL-Dokument <https://www.lanuv.nrw.de/umwelt/gefahrstoffe/pfc/pfc-im-wasser> entnommen am 06.12.2020
- Lassen, C., Jensen, A.A., Potrykus, A., Christensen, F., Kjolholt, J., Jeppensen, C.N., Mikkelsen, S.H., Innanen, S. (2013): Survey of PFOS, PFOA, and other perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances. Dänemark.
- Lath, S., Navarro, D.A., Losic, D., Kumar, A., McLaughlin, M.J. (2018): Sorptive remediation of perfluorooctanoic acid (PFOA) using mixed mineral and graphene/carbon-based materials. *Environ. Chem.* 2018.
- Lee, Y.-C., Wang, P.-Y., Lo, S.-L., Huang, C.P. (2017): Recovery of perfluorooctane sulfonate (PFOS) and perfluorooctanoate (PFOA) from dilute water solution by foam flotation. *Separation and Purification Technology* 2017, 173, 280-285.
- Leonhardt, Th. (2019): Herausforderungen in der PFT-Analytik aus der Sicht des Löschmittelherstellers.
- Bayerisches Landesamt für Umwelt LfU (2017): Leitlinien zur vorläufigen Bewertung von PFC-Verunreinigungen in Wasser und Boden. 2017. Augsburg.
- Bayerisches Landesamt für Umwelt LfU (2020): Rechtliches und Richtwerte zu PFC. 2020. Augsburg. Entnommen aus dem Internet am 20.12.2020.
- Lin, H., Niu, J., Liang, Sh., Wang, Ch., Wang, Y., Jin, F., Luo, Q., Huang, Q. (2018): Development of macroporous Magneli phase Ti4O7 ceramic materials: As an efficient anode for mineralization of poly- and perfluoroalkyl substances. *Chemical Engineering* 2018, 354, 1058-1067.
- Lin, H., Niu, J., Ding, Sh., Zhang, L. (2012): Electrochemical degradation of perfluorooctanoic acid (PFOA) by Ti/SnO₂-Sb, Ti/SnO₂-Sb/PbO₂ and Ti/SnO₂-Sb/MnO₂ anodes. *Water Research* 2012, 46, 2281-2289.

- Lin, H., Niu, J., Xu, J., Huang, H., Li, D., Yue, Z., Feng, Ch. (2013): Highly Efficient and Mild Electrochemical Mineralization of Long-Chain Perfluorocarboxylic Acids (C9-C10) by Ti/SnO₂-Sb-Ce, Ti/SnO₂-Sb/Ce-PbO₂, and Ti/BDD Electrodes. *Environ. Sci. Technol.* 2013, 47, 13039-13046.
- Lin, H., Wang, Y., Niu, J., Yue, Z., Huang, Q. (2015): Efficient Sorption and Removal of Perfluoroalkyl Acids (PFAAs) from Aqueous Solution by Metal Hydroxides Generated in Situ by Electrocoagulation. *Environ. Sci. Technol.* 2015, 49, 10562-10569.
- Liu, J., Avendano, S.M. (2013): Microbial degradation of polyfluoroalkyl chemicals in the environment: A review. *Environment International* 2013, 61, 98-114.
- LUBW Landesanstalt für Umwelt, Messungen und Naturschutz Baden-Württemberg (2016): Per- und polyfluorierte Chemikalien - Hintergrundwerte und mögliche Eintragsquellen in Böden in Nichtschadensfällen. Ausarbeitung von V. Keller für LUBW, Referat 22. 2016. Karlsruhe.
- Lutze, H., Panglisch, St., Bergmann, A., Schmidt, T.C. (2012): Treatment Options for the Removal and Degradation of Polyfluorinated Chemicals. aus: Knepper & Lange, *The Handbook of Environmental Chemistry*. Springer Heidelberg. 2012, 17, 103-125.
- Maga, D., Aryan, V., Bruzzano, St. (2020): Environmental Assessment of Various End-of-Life Pathways for Treating Per- and Polyfluoroalkyl Substances in Spent Fire-Extinguishing Waters. *Environmental Toxicology and Chemistry* 2020
- Maimaiti, A., Deng, Sh., Meng, P., Wang, W., Wang, B., Huang, J., Wang, Y. (2018): Competitive Adsorption of perfluoroalkyl substances on anion exchange resins in simulated AFFF-impacted groundwater. *Chemical Engineering Journal* 2018, 348, 494-502.
- Martus, P. (2020): Entwicklung einer neuen Technologie zur PFAS-Behandlung - Elektrochemische Oxidation. 22. Symposium Strategien zur Sanierung von Boden & Wasser. Online-Veranstaltung. 2020
- McGregor, R. (2018): In Situ treatment of PFAS-impacted groundwater using colloidal activated Carbon. *Remediation* 2018, 28, 33-41.
- McInnis, D.P. (2015): Sorption of Perfluorochemicals – Overview and Analysis of Remediation Technologies. University of Minnesota. 2015. Minnesota.
- Mersmann, M. (2019): Per- und Polyfluorierte Chemikalien - Situation in NRW: Bestandsaufnahme von Einzelfällen (2019) & Stichprobe PFC in Ackerböden. BEW-Seminar PFC in Boden und Grundwasser. 2019. Duisburg.
- Mersmann, M. (2021): PFAS-Situation in NRW: Bestandsaufnahme punktueller Fälle und Hintergrundbelastungen. BEW-Seminar PFAS in Boden und Grundwasser. 2021. Duisburg.
- Mertsch, V. (2011) Ministerium für Klimaschutz, Umwelt, Landwirtschaft, Natur- und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen. Zitat während International Workshop about new approaches of emission reduction measures for emerging compounds in wastewater.
- Mills, G.F., Whetsel, H.B. (1956): Separating Metallic Cations with Perfluorocarboxylic Acids. United States Patent 2,874,176. 1959.
- Ministerium für Umwelt, Klima und Energiewirtschaft Baden-Württemberg MUKEBW (2015): Vorläufige GFS-Werte PFC für das Grundwasser und Sickerwasser aus schädlichen Bodenveränderungen und Altlasten. 2015. Stuttgart.
- Ministerium für Umwelt, Klima und Energiewirtschaft Baden-Württemberg MUKEBW (2018): Anwendung der Geringfügigkeitsschwelle (GFS-Werte) für per- und polyfluorierte Chemikalien (PFC) zur Beurteilung nachteiliger Veränderungen der Beschaffenheit des Grund- und Sickerwassers aus schädlichen Bodenveränderungen und Altlasten. 2018. Stuttgart.
- Minnesota Pollution Control Agency (2020): PFC investigation and clean up. URL-Dokument: <https://www.pca.state.mn.us/waste/pfc-investigation-and-clean-up> entnommen am 02.02.2020.

Ministerium für Umwelt, Landwirtschaft, Natur- und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen MULNV (2019): Bearbeitungsstand von Fällen mit PFC-Belastungen im Boden und Grundwasser in Nordrhein-Westfalen. Bericht der Landesregierung. 2019. Düsseldorf.

Myers, A.L., Croizer, P.W., Helm, P.A., Brimacombe, C., Furdui, V.I., Reiner, E.J., Burniston, D., Marvin, C.H. (2012): Fate distribution, and contrasting temporal trends of perfluoroalkyl substances (PFASs) in Lake Ontario, Canada. *Environmental International* 44, S. 92-99. 2012.

Niu, J., Lin, H., Xu, J., Wu, H., Li, Y. (2012): Electrochemical Mineralization of Perfluorocarboxylic Acids (PFCAs) by Ce-Doped Modified Porous Nanocrystalline PbO₂ Film Electrode. *Environ. Sci. Technol.* 2012, 46, 10191-10198.

Niu, J., Lin, H., Gong, Ch., Sun, X. (2013): Theoretical and Experimental Insights into the Electrochemical Mineralization Mechanism of Perfluorooctanoic Acid. *Environ. Sci. Technol.* 2013, 47, 14341-14349.

Nordic Council of Ministers (2019): The Cost of Inaction. A socioeconomic analysis of environmental and health impacts linked to exposure to PFAS. 2019. Copenhagen.

Norvaisas, P., Petrauskas, V., Matulis, D. (2012): Thermodynamics of Cationic and Anionic Surfactant Interaction. *J. Phys. Chem.* 2012, 116, 2138-2144.

OECD (2019): Global database of Per- and Polyfluoroalkyl Substances. URL-Dokument: <https://www.oecd.org>. entnommen am 23.12.2019

Olsen, G.W., Burriss, J.M., Ehresman, D.J., Froehlich, J.W., Seacat, A.M., Butenhoff, J.L., Zobel, L.R. (2007): Half-Life of Serum Elimination of Perfluorooctanesulfonate, Perfluorohexanesulfonate, and Perfluorooctanoate in Retired Fluorochemical Production Workers. Dänemark.

Pabon, M., Corpart, J.M. (2002): Fluorinated surfactants: synthesis, properties, effluent treatment. *Journal of Fluorine Chemistry* 2002, 114, 149-156.

Place, B.J., Field, J.A. (2012): Identification of Novel Fluorochemicals in Aqueous Film-Forming Foams Used by the US Military. *Environ. Sci. Technol.* 2012, 46, 7120-7127.

Qiu, Y. (2007): Study on Treatment Technologies for Perfluorochemicals in Wastewater. Dissertation. Kyoto University. 2012.

Qu, Y., Zhang, Ch., Li, F., Bo, X., Liu, G., Zhou, Q. (2009): Equilibrium and kinetics study on the adsorption of perfluorooctanoic acid from aqueous solution onto powdered activated carbon. *Journal of Hazardous Materials* 2009, 169, 146-152.

Rattanaoudom, R., Visvanathan, Ch., Boontanon, S.K. (2012): Removal of Concentrated PFOS and PFOA in Synthetic Industrial Wastewater by Powder Activated Carbon and Hydrotalcite. *Journal of Water Sustainability*, 2012, 2, 245-258.

Reinhard, M., Held, Th. (2020): PFC-kontaminierte Böden: Entsorgung oder Behandlung vor Ort. AAV-Fachtagung 2020. Hattingen.

Rosenthal, T. (2014): Bestimmung der Einsatzgrenzen von Löschmittelzusätzen bei Klasse B-Bränden. Hochschule für Angewandte Wissenschaften Hamburg u. Wehrwissenschaftliches Institut für Schutztechnologien. Bachelorarbeit. Hamburg. 2014

Rosenwinkel, K.-H. (2020): Taschenbuch der Industrieabwasserreinigung. Vulkan Verlag. Essen. 2020

Ross, I., McDonough, J., Miles, J., Storch, P., Kochunaryanan, P.Th., Kalve, E., Dasgupta, S.S., Burdick, J. (2018): A review of emerging technologies for remediation of PFAS. *Remediation* 2018, 28, 101-126.

Ruderisch, A. Dahme, H.U. (2020): Analytische Herausforderungen im Bereich PFAS und Praxisanwendungen. ITVA-Altlastensymposium 2020. Berlin.

Rutherford, D. (2019): URL-Dokument: <https://chemicalwatch.com/81942/3m-tells-us-congress-evidence-has-not-established-PFAS-cause-harm> entnommen am 02.02.2020

Sahlin, S. (2017): PFAS in the Baltic Sea Region - Inventory of awareness, actions and strategies related to highly fluorinated substances, PFAS, including PFOS. Swedish Environmental Protection Agency. 2017.

Schaefer, Ch.E., Choyke, S., Ferguson, P.L., Andaya, C., Burant, A., Maizel, A., Strathmann, T.J., Higgins, Chr.P. (2018): Electrochemical Transformations of Perfluoroalkyl Acid (PFAA) Precursors and PFAAs in Groundwater Impacted with Aqueous Film Forming Foams. *Environ. Sci. Technol.* 2018, 52, 10689-10697.

- Schroers, St. (2020): PFC in Boden und Grundwasser - Situation, Aktivitäten und Handlungsbedarf. AAV-Fachtagung 2020. Hattingen.
- Schroers, St. & Mersmann, M. (2021): PFAS in Boden und Grundwasser. BEW-Seminar 2021. Duisburg
- Schultz, M.M., Barofsky, D.F., Field, J.A. (2003): Fluorinated Alkyl Surfactants. *Environmental Engineering Science* 2003, 20, 487-501.
- Senevirathna, S.T.M.L.D. (2010): Development of Effective Removal Methods of PFCs (Perfluorinated Compounds) in Water by Adsorption and Coagulation. Dissertation. 2010. Kyoto.
- Singh, R.K., Multari, N., Nau-Hix, C., Anderson, R.H., Richardson, St.D., Holsen, Th.M., Thagard, S.M. (2019): Rapid Removal of Poly- and Perfluorinated Compounds from Investigation-Derived Waste (IDW) in an Pilot-Scale Plasma Reactor. *Environ. Sci. Technol.* 2019, 53, 11375-11382.
- Sontheimer, H., Frick, B.R., Fettig, J., Hörner, G., Hubele, C., Zimmer, G. (1985): Adsorptionsverfahren zur Wasserreinigung. DVGW-Forschungsstelle am Engler-Bunte-Institut der Universität Karlsruhe. 1985. Karlsruhe.
- Söregard, M., Kleja, D.B., Ahrens, L. (2019): Stabilization and solidification remediation of soil contaminated with poly- and perfluoroalkyl substances (PFAS). *Journal of Hazardous Materials* 2019, 367, 639-646.
- Söregard, M., Östblom, E., Köhler, S., Ahrens, L. (2020): Adsorption behavior of per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs) to 44 inorganic and organic sorbents and use of dyes as proxies for PFAS sorption. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 8 (2020) 103744. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.103744>
- Sorenson, K.S., Cornelsen, M., Buhl, J., Nguyen, D., Schaefer, Ch., Guelfo, J. (2020): Sustainable Firefighting System Cleanout and Rinsate Treatment Using PerfluorAd Coupled with Electrochemical Destruction. ESTCP Selection Meeting. 2020. Washington D.C.
- Soriano, A., Gorri, D., Urtiaga, A. (2017): Efficient treatment of perfluorohexanoic acid by nanofiltration followed by electrochemical degradation of the NF concentrate.
- Task-Leitfaden
- Sorli, J.B., Lag, M., Ekeren, L., Perez-Gil, J., Haug, L.S., Da Silva, E., Matrod, M.N., Gützkow, K., Lindemann, B. (2020): Per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs) modify lung surfactant function and pro-inflammatory responses in human bronchial epithelial cells. *Toxicology in Vitro*. 2020, 62, 104656
- Stahl, T., Riebe, R.A., Falk, S., Failing, K., Brunn, H. (2013): Long-Term Lysimeter Experiment To Investigate the Leaching of Perfluoroalkyl Substances (PFASs) and the Carry-over from Soil to Plants: Results of a Pilot Study. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 2013, 61, 1784-1793. [Doi.org/10.1021/jf305003h](https://doi.org/10.1021/jf305003h)
- Stebel, E.K., Pike, K.A., Nguyen, H., Hartmann, H.A., Klonowski, M.J., Lawrence, M.G., Collins, R.M., Hefner, C.E., Edmiston, P.L. (2019): Absorption of short-chain to long-chain perfluoroalkyl substances using swellable organically modified silica. *Environ. Sci. Water Res. Technol.* DOI: 10.1039/c9ew00364a
- Steward, R. (2019): Remediation of PFAS in the environment. Appendix IX of IPEN White Paper to the global PFAS Problem. 2019. Stockholm. (vgl. Klein et al. 2019).
- Takemine, S., Takata, M., Yamamoto, S., Watanabe, N., Matsumura, C., Fuji, S., Tanaka, S., Kondo, A. (2012): Thermal Behavior of Perfluorooctanoic Acid Adsorbed on Granular Activated Carbon. *Bunseki Kagaku* Vol. 62. No. 2. 107-113.
- Telgheder, U. (2019): Anforderungen an Analyseverfahren für die Bestimmung von PFC in Umweltproben. BEW-Seminar PFC in Boden und Grundwasser. 2019. Duisburg.
- Tow, E.W., Ersan, M.S., Kum, S., Lee, T., Speth, T.F., Owen, C., Bellona, C., Nadagouda, M.N., Mikelonis, A.M., Westerhoff, P., Mysore, C., Frenkel, V.S., deSilva, V., Walker, W.S., Safulko, A.K., Ladner, D.A. (2021): Managing and treating per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) in membrane concentrates. *AWWA Water Science* 2021. <https://doi.org/10.1002/aws2.1233>
- Terbeck, A. (2016): Adsorption von fluorhaltigen Komponenten aus verunreinigtem Löschwasser. Technische Hochschule Köln u. Ruhr Oel GmbH. Bachelorarbeit. Köln. 2016
- Tisbury, M. (2019): Firefighter occupational exposure to PFAS. Aus: Klein, R.A., Bluteau, T., Cornelsen, M., Day, G., Holmes, N.J.C., Olsen, K.T., McDowall, J.G., Steward, R., Tisbury, M., Webb, S., Whitehead, K., Ystanes, L. (2019): A Doubtful Future For Short-Chain PFAS? Whitepaper of the IPEN F3 Panel for COP9, 2019. Geneva.
- Trager, R. (2019): A persistent perfluorinated problem. Peter Crowther Associates Ltd. 2019.

- Trojanowicz, M., Bojanowska-Czajka, A., Bartosiewicz, I., Kulisa, K. (2018): Advanced Oxidation/Reduction Processes for aqueous perfluorooctanoate (PFOA) and perfluorooctanesulfonate (PFOS) - A review. *Chemical Engineering Journal* 2018, 336, 170-199.
- Trötschler, O., Koschitzky, H._P., Lidola, B., Kleeberg, I., Schulze, St. (2017): Thermische In-situ-Sanierung in geklüftetem Festgestein mittels Dampf-Luft-Injektion - Auslegung, Anwendung, Erfahrungen und Empfehlungen. *Handbuch der Altlastensanierung*. 2017, 3, 5718, 1-39.
- Tuckermann, R. (2006): *Grenzflächenchemie*. TU Braunschweig. 2006.
- Turner, B.D., Sloan, S.W., Currell, G.R. (2019): Novel remediation of per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) from contaminated groundwater using Cannabis Sativa L. (hemp) protein powder. *Chemosphere* 2019, 229, 22-31.
- Ulrich, H., Schmidt, K.R., Lipp, P., Gierig, M., Tiehm, A. (2016): PFC-haltiges Grundwasser – Entwicklung von Aufbereitungsverfahren für PFC-haltiges Grundwasser. *Altlasten spektrum* 2016, 5, 187-193.
- Umweltbundesamt (2009): *Per- und Polyfluorierte Chemikalien - Einträge vermeiden, Umwelt schützen*. 2009. Dessau-Rosslau.
- Umweltbundesamt (2014): *Understanding the exposure pathways of per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) via use of PFAS-containing products - risk estimation for man and environment*. Texte 47/2014. Dessau-Rosslau.
- Umweltbundesamt (2016): *Fortschreibung der vorläufigen Bewertung von PFC im Trinkwasser*. Empfehlung des Umweltbundesamtes nach Anhörung der Trinkwasserkommission am 20.09.2016.
- Umweltbundesamt (2018): *Sanierungsmanagement für lokale und flächenhafte PFAS-Kontaminationen*. Diskussionsergebnisse der thematischen Workshops 2018.
- Umweltbundesamt (2019): URL-Dokument: https://www.umweltbundesamt.de/pfc-planet_entnommen_am_14.08.2019
- Umweltbundesamt (2020): *Sanierungsmanagement für lokale und flächenhafte PFAS-Kontaminationen*. Abschlussbericht. Texte 137/2020 URL-Dokument: https://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/1410/publikationen/2020-07-13_texte_137-2020_handbuch_pfas.pdf Dessau-Rosslau.
- USEPA (2019): *Interim Recommendations to Address Groundwater Contaminated with Perfluorooctanoic Acid and Perfluorooctanesulfonate*. Memorandum of Office of Land and Emergency Management. 2019. Washington D.C.
- Utermann, J. (2020): *Boden und Grundwasser - Aktuelle Themen des Flächenrecyclings und der Altlastensanierung*. AAV-Fachtagung 2020. Hattingen.
- Vierke, L. (2014): *Environment Mobility of Short Chain Perfluoroalkyl Carboxylic Acids – Partition Behaviour and Resulting Environmental Concern*. Dissertation. 2014. Oldenburg.
- Wagner, A., Raue, B., Brauch, H.-J., Worch, E., Lange, F.T. (2013): Determination of adsorbable organic fluorine from aqueous environmental samples by adsorption to polystyrene-divinylbenzene based activated carbon and combustion ion chromatography. *Journal of Chromatography* 2013, 1295, 82-89.
- Wang, F., Lu, X., Li, X.-Y., Shih, K. (2015): Effectiveness and Mechanism of Defluorination of Perfluorinated Alkyl Substances by Calcium Compounds during Waste Thermal Treatment. *Environ. Sci. Technol.* 2015, 49, 5672-5680.
- Wang, Z., DeWitt, J., Higgins, Chr.P., Cousins, I.T. (2018): Correction to „A Never-Ending Story of Per- and Polfluoroalkyl Substances (PFAS)?“. *Environ.Sci.Technol.* 2018, 52, 3325-2518.
- Wang, F., Liu, Ch., Shih, K. (2012): Adsorption behavior of perfluorooctanesulfonate (PFOS) and perfluorooctanoate (PFOA) on boehmite. *Chemosphere* 2012, 89, 1009-1014.
- Watanabe, N., Takata, M., Takemine, S., Yamamoto, K. (2015): Thermal mineralization behavior of PFOA, PFHxS, and PFOS during reactivation of granular activated carbon (GAC) in nitrogen atmosphere. *Environ. Sci. Pollut Res.* Springer-Verlag 2015. Berlin Heidelberg.
- Watanabe, N., Takemine, S., Yamamoto, K., Haga, Y., Takata, M. (2016): Residual organic fluorinated compounds from thermal treatment of PFOA, PFHxS and PFOS adsorbed onto granular activated carbon (GAC). *J. Mater. Cycles Waste Manag.* 2016, 18, 625-630.

Weathers, T.S., Harding-Marjanovic, K., Higgins, Chr.P., Alvarez-Cohen, L., Sharp, J.O. (2015): Perfluoroalkyl Acids Inhibit Reductive Dechlorination of Trichlorethene by Repressing Dehalococcoides. Environ. Sci. Technol. 2016, 50, 240-248.

Willach, S., Brauch, H.-J., Lange, F.T. (2016): Contribution of selected perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances to the adsorbable organically bound fluorine in German rivers and in a highly contaminated groundwater. Chemosphere 2016, 145, 342-350.

Xiao, F., Simcik, M.F., Gulliver, J.S. (2013): Mechanism für removal of perfluorooctane sulfonate (PFOS) and perfluorooctanoate (PFOA) from drinking water by conventional and enhanced coagulation. Water Research 2013, 47, 49-56.

Xiao, X., Ulrich, B.A., Chen, B., Higgins, Chr.P. (2017): Sorption of Poly- and Perfluoroalkyl Substances (PFAS) Relevant to Aqueous Film-Forming Foam (AFFF)-Impacted Groundt by Biochars and Activated Carbon. Environ. Sci. Technol. 2017, 51, 6342-6351.

Zhang, Z. (2020): Effect of water leaching and soil amendment on the sorption behaviour of organic contaminants. Master Thesis. Technische Universität Darmstadt. 2020.

Zhao, D., Cheng, J., Vecitis, C.D., Hoffmann, M.R. (2011): Sorption of Perfluorochemicals to Granular Activated Carbon in the Presence of Ultrasound. J. Phys. Chem. 2011, 115, 2250-2257.

8.6 EIDESSTATTLICHE ERKLÄRUNG ZUR EIGENSTÄNDIGKEIT

Ich versichere, die Arbeit selbständig und ohne Hilfe Dritter angefertigt zu haben. Soweit von anderer Seite erhaltene Unterlagen, Veröffentlichungen, Gedanken, Ergebnisse, graphische Darstellungen oder dergleichen - ganz oder teilweise - in die Arbeit übernommen wurden, ist dies im Text oder auf den Anlagen vermerkt.

Auf eigene zuvor veröffentlichte Publikationen wird im Text nicht gesondert hingewiesen. In Anhang 12 befindet sich ein Verzeichnis der wesentlichen Publikationen und Tagungsbeiträge.

Martin Cornelsen

ANHANG

- Anhang 1 IM RAHMEN DER TECHNOLOGIEENTWICKLUNG DURCHGEFÜHRTE FORSCHUNGS- UND ENTWICKLUNGSVORHABEN UND SONNSTIGE FÖRDERUNGEN UND AUSZEICHNUNGEN
- Anhang 2 IM RAHMEN DER DISSERTATION BETREUTE WISSENSCHAFTLICHE ARBEITEN
- Anhang 3 PATENTE
- Anhang 4 PHYSICOCHEMICAL PROPERTIES - Appendix 2 des CONCAWE Report no. 8-12
- Anhang 5 WEITERFÜHRENDE LITERATUR
- Anhang 6 LABORVORSCHRIFT FÜR DIE DURCHFÜHRUNG VON JAR-TESTS
- Anhang 7 LABORVORSCHRIFT FÜR DIE DURCHFÜHRUNG VON TITRATIONEN UNTER EINSATZ TENSID-SENSITIVER ELEKTRODEN
- Anhang 8 METHODENBESCHREIBUNG PFAS-ANALYTIK NACH DIN 38407-42
- Anhang 9 ERGÄNZENDE ABBILDUNGEN UND TABELLEN ZU DEN KAPITELN 3 & 4
- Anhang 10 UNTERSUCHUNGSBERICHT DES TRINKWASSERS DER STADTWERKE ESSEN FÜR 2020
- Anhang 11 SICHERHEITSDATENBLATT EINES AFFF-SCHAUMMITTELS
- Anhang 12 AUSZUG WÄHREND DER DISSERTATION VERÖFFENTLICHTER PUBLIKATIONEN UND GEHALTENER VORTRÄGE
- Anhang 13 KOMMERZIELL ANALYSIERBARE PFAS-KONGENERE

ANHANG 1: IM RAHMEN DER TECHNOLOGIEENTWICKLUNG DURCHFÜHRTE FORSCHUNGS- UND ENTWICKLUNGSVORHABEN UND SONSTIGE FÖRDERUNGEN SOWIE AUSZEICHNUNGEN

Die Verfahrensentwicklung wurde in einer Wissenschaftskooperation mit dem Fraunhofer-Institut UMSICHT, Oberhausen, durchgeführt. Fraunhofer UMSICHT hat insbesondere bei stoffbezogenen bzw. chemischen Aufgabenstellungen im Rahmen der Entwicklungsarbeit wichtige Beiträge geleistet.

Im Rahmen der Entwicklungsarbeit wurden folgende FuE-Projekte bearbeitet:

- Kostenoptimiertes (Adsorptions-)Verfahren zur Reinigung von PFT-kontaminierten Wässern Förderprogramm ZIM-KO 1; Zeitraum: 01.01.2010 - 31.12.2012 (vor Dissertation)
- Entwicklung eines Flüssig-Produktes (kein Adsorbens) zur kostenoptimierten Reinigung PFT-belasteter Wässer; Förderprogramm ZIM-SOLO; Zeitraum: 01.05.2013 - 30.04.2015 (vor Dissertation)
- Entwicklung und Erprobung von Verfahrenstechniken zur PFC-Abreinigung aus Grundwasser; FuE-Zusammenarbeitsvertrag mit AAV NRW; Zeitraum: 23.12.2011 - 30.11.2015 (vor Dissertation)
- Entwicklung einer Methode zur Entfernung von PFC aus Löschwässern; Förderprogramm KMU-innovativ; Zeitraum: 01.11.2016 - 31.12.2019 (Kurzbezeichnung PFC-Lösch)

Die Technologieentwicklung wurde in folgenden Modellvorhaben pilotiert, auf deren Ergebnisse im Rahmen der Arbeit auszugsweise eingegangen wird:

- Landeshauptstadt Düsseldorf (NRW): Grundwasserschadensfall in Düsseldorf Gerresheim (sog. „Lager 61“)
- Bayerisches Landesamt für Umwelt (LfU Bayern): Entwicklung von Aufbereitungsverfahren für PFC-haltige Grundwässer am Beispiel des Flughafens Nürnberg
- PFC-Modellvorhaben des Landes Baden-Württemberg: Grundwasserschadensfall Herbertingen, Landkreis Sigmaringen
- Landratsamt Rastatt (Baden-Württemberg): Pilotstudie zur Adsorption von PFAS aus landwirtschaftlich genutzten Grundwässern

Im Rahmen der Entwicklung- bzw. Markteinführung wurden folgende Förderungen gewährt:

- Ministerium für Wirtschaft, Innovation, Digitalisierung und Energie des Landes Nordrhein-Westfalen (MWIDE NRW): Förderung für Herstellung einer mobilen Löschwasserbehandlungsanlage nach dem PerfluorAd-Verfahren

Für die erfolgte Technologieentwicklung wurde folgende Auszeichnung verliehen:

- Innovationspreis der Mittelstandsinitiative ZENIT e.V. 2017/2018

ANHANG 2: IM RAHMEN DER DISSERTATION BETREUTE WISSENSCHAFTLICHE ARBEITEN

Im Rahmen der Entwicklungsarbeit wurden folgende wissenschaftliche Arbeiten durchgeführt:

- Marvin Borchert (2015): Bachelorarbeit im Fachbereich Umweltingenieurwesen zum Thema „Untersuchungen zur Entfernung von per- und polyfluorierten Chemikalien (PFC) mit funktionellen Fällmitteln“.
Hochschule Ostwestfalen-Lippe / Cornelsen Umwelttechnologie GmbH; Betreuer: Prof. J. Fettig, Prof. M. Oldenburg, M. Cornelsen
- Andreas Terbeck (2016): Bachelorarbeit im Studiengang Rettungswesen zum Thema „Adsorption von fluorhaltigen Komponenten aus verunreinigtem Löschwasser“.
TH Köln / Ruhr Oel GmbH - BP; Betreuer: Prof. O. Mudimu, M. Neuhaus, M. Cornelsen
- Jennifer Dohmann (2019): Bachelorarbeit am Lehrstuhl für Mechanische Verfahrenstechnik / Wassertechnologie zum Thema „Entfernung von PFC bei der Wasseraufbereitung - Notwendigkeit und Grenzen von Behandlungsverfahren“.
Universität Duisburg-Essen; Betreuer: Prof. Dr.-Ing. S. Panglisch, Dr. R. Hobby, M. Cornelsen
- Anja Neumeyer (2020): Bachelorarbeit im Studiengang Environment and Energy zum Thema: „Testing the capacity of several adsorbents in relation to PFAS contaminated water in isothermal experiments“.
Hochschule Rhein-Waal; Betreuer: Prof. Dr. D. Lud, M. Cornelsen
- Saeid Keshavarz Moayedi (2020): Masterarbeit am Lehrstuhl für Mechanische Verfahrenstechnik / Wassertechnologie zum Thema „Beurteilung des Einflusses anorganischer Wasserinhaltsstoffe bei der Anwendung funktioneller Fällmittel (PerfluorAd) zur Behandlung von mit Per- und Polyfluoralkyl-Substanzen (PFAS) belasteter Wässer“.
Universität Duisburg-Essen; Betreuer: Prof. Dr.-Ing. S. Panglisch, Dr. R. Hobby, M. Cornelsen

ANHANG 3: PATENTE

Vor Beginn der Dissertation wurden folgende Patente angemeldet bzw. erteilt:

- „Adsorbens zur Abtrennung fluorierter organischer Verbindungen aus kontaminierten Fluiden, Verfahren zu dessen Herstellung und Verwendung desselben“
Anmelder: Fraunhofer-Gesellschaft zur Förderung der angewandten Forschung e.V., München
Erfinder: Bruzzano, Stefano; Somborn-Schulz, Annette; Möhle, Edda; Fastabend, Anna; Volkert, Bert
Exklusive Verwertungsrechte: Cornelsen Umwelttechnologie GmbH, Essen

Europäische Patentanmeldung: 12775618.7 - 1361
Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 2013/050139 A1
Anmeldetag: 02.10.2012
Offenlegungstag: 11.04.2013
Datum der Patenterteilung: 24.08.2017
Patent-Nr.: 2763790
- „Verfahren zur Abtrennung fluorierter organischer Verbindungen aus kontaminierten Fluiden und hierfür verwendetes Adsorbens-Kit“
Anmelder: Fraunhofer-Gesellschaft zur Förderung der angewandten Forschung e.V., München; Cornelsen Solutions GmbH, Essen (jeweils zu 50%)
Erfinder: Bruzzano, Stefano; Cornelsen, Martin
Exklusive Verwertungsrechte: Cornelsen Umwelttechnologie GmbH, Essen

Europäische Patenanmeldung: 10 2013 206 066.1
Anmeldetag: 05.04.2013
Offenlegungstag: 09.10.2014
Datum der Patenterteilung: 09.09.2020
Patent-Nr.: EP2981508 B1

Internationale Patenanmeldung: PCT/EP2014/056761
Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 2014/161973 A1
Anmeldetag: 05.04.2013
Offenlegungstag: 09.10.2014
Datum der Patenterteilung: 05.02.2019
Patent-Nr.: US 10,196,286 B2
- „Verfahren und Anlage zur Behandlung PFC-belasteter wässriger Medien“
Anmelder: Cornelsen Solutions GmbH, Essen
Erfinder: Cornelsen, Martin
Exklusive Verwertungsrechte: Cornelsen Solutions GmbH, Bochum

Deutsche Patentanmeldung: 10 2013 214 514.4
Anmeldetag: 25.07.2013
Offenlegungstag: 29.01.2015
Datum der Patenterteilung: 06.07.2017
Patent-Nr.: 10 2013 214 514

- Wortmarke „PerfluorAd“
Anmelder: Cornelsen Solutions GmbH, Essen

Register-Nr.: 30 2011 070 232
Anmeldetag: 30.12.2011
Erteilungstag: 19.09.2012

ANHANG 4: PHYSICOCHEMICAL PROPERTIES

Entnommen aus APPENDIX 2 DES CONCAWE Report no. 8/12

concawe

report no. 8/16

APPENDIX 2 PHYSICOCHEMICAL PROPERTIES

Name	Acronym	CAS Registry Number	Molecular Formula	Molecular Weight [g/mol]	Density ^a (20 - 25 °C) [g/cm ³]	Water Solubility ^b (20 - 25 °C) [g/L]	Melting Point ^a [°C]	Boiling Point ^a [°C]	Vapor Pressure ^b [Pa]	Henry-Coefficient [Pa·m ³ ·mol ⁻¹]	log Kow ^b [-]	log Koc [L/kg]	Kd (pH 7)	Dissociation Constant (pKa)
Perfluoroalkyl Carboxylates / Perfluoroalkyl Carboxylic Acids	PFCAs													
Perfluorobutanoic Acid	PFBA	375-22-4	F(CF2) ₃ COOH	214.04	1.65	Miscible	-17.5	121	1307	--	2.82	1.88	--	-0.2 to 0.7
Perfluoropentanoic Acid	PFPeA	2706-90-3	F(CF2) ₄ COOH	264.05	1.70	112.6	--	124.4	1057	--	3.43	1.37	--	-0.06
Perfluorohexanoic Acid	PFHxA	307-24-4	F(CF2) ₅ COOH	314.05	1.72	21.7	14	143	457	--	4.06	1.91	--	-0.13
Perfluoroheptanoic Acid	PFHpA	375-85-9	F(CF2) ₆ COOH	364.06	1.79	4.2	30	175	168	--	4.67	2.19	0.4 - 1.1	-0.15
Perfluorooctanoic Acid	PFOA	335-67-1	F(CF2) ₇ COOH	414.07	1.80	3.4 - 9.5	37 - 60	188 - 192	4 - 1300	0.04 - 0.09	5.30	1.31 - 2.35	0 - 3.4	-0.16 to 3.8
Perfluorononanoic Acid	PFNA	375-95-1	F(CF2) ₈ COOH	464.08	1.75	9.50	59 - 66	218	1.3	--	5.92	2.39	2.6 - 5.9	-0.17
Perfluorodecanoic Acid	PFDA	335-76-2	F(CF2) ₉ COOH	514.09	1.76	9.50	77 - 88	218	0.2	--	6.50	2.76	2.0 - 31	-0.17
Perfluoroundecanoic Acid	PFUnA	2058-94-8	F(CF2) ₁₀ COOH	564.09	1.76	0.004	83 - 101	160 - 230	0.1	--	7.15	3.30	12 - 103	-0.17
Perfluorododecanoic Acid	PFDoA	307-55-1	F(CF2) ₁₁ COOH	614.10	1.77	0.0007	107 - 109	245	0.01	--	7.77	--	24 - 269	-0.17 to 0.8
Perfluorotridecanoic Acid	PFTriA	72629-94-8	F(CF2) ₁₂ COOH	664.11	1.77	0.0002	--	--	0.3	--	8.25	--	--	--
Perfluorotetradecanoic Acid	PFTeDA	376-06-7	F(CF2) ₁₃ COOH	714.12	1.78	0.00003	--	276	0.1	--	8.90	--	--	--
Perfluoropentadecanoic Acid	PFPeDA	141074-63-7	F(CF2) ₁₄ COOH	764.12	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
Pentadecafluorooctanoic Acid Ammonium Salt (Ammonium Pentadecafluorooctanoate)	APFO	3825-26-1	C8 H4 NF15 NO2	445.11	--	14.2	157 - 165	--	0.01	--	--	--	--	2.5
Perfluoroalkyl Sulfonates / Perfluoroalkyl Sulfonic Acids	PFSAs													
Perfluorobutane Sulfonate	PFBS	375-73-5	F(CF2) ₄ SO ₃ H	300.10	1.81	46.2 - 56.6	76 - 84	211	631	--	3.90	1.00	--	-6.0 to -5.0
Perfluorohexane Sulfonate	PFHxS	432-50-8	F(CF2) ₆ SO ₃ H	400.11	--	2.3	--	--	58.9	--	5.17	1.78	0.6 - 3.2	-6.0 to -5.0
Perfluoroheptane Sulfonate	PFHpS	357-92-8	F(CF2) ₇ SO ₃ H	450.12	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
Perfluorooctane Sulfonate	PFOS	1763-23-1	F(CF2) ₈ SO ₃ H	500.13	--	0.52 - 0.57	54	> 400	6.7	<2e-6 to 3e-4	6.43	2.5 - 3.1	0.1 - 97	-6.0 to -2.6
Perfluorodecane Sulfonate	PFDS	333-77-3	F(CF2) ₁₀ SO ₃ H	600.14	--	0.002	--	--	0.71	--	7.66	3.53	--	--
Perfluoroalkyl Phosphonic Acids	PFAPAs													
Perfluorobutyl Phosphonic Acid	PFBPA	52299-24-8	F(CF2) ₄ P(O)(OH) ₂	350.02	--	14259.1	--	--	0.18	--	2.19	--	--	--
Perfluorohexyl Phosphonic Acid	PFHxPA	40143-76-8	F(CF2) ₆ P(O)(OH) ₂	400.03	--	515.3	--	--	0.04	--	3.48	--	--	--
Perfluorooctyl Phosphonic Acid	PFOPA	40143-78-0	F(CF2) ₈ P(O)(OH) ₂	500.05	--	24.5	--	--	0.01	--	4.73	--	--	--
Perfluorodecyl Phosphonic Acid	PFDDPA	52299-26-0	F(CF2) ₁₀ P(O)(OH) ₂	600.06	--	0.5	--	--	0.0002	--	5.98	--	--	--
Perfluorooctane Sulfonamide and Derivatives														
Perfluorooctane Sulfonamide	PFOSA	754-91-6	F(CF2) ₈ SO ₂ NH ₂	499.14	--	--	154 - 155	--	--	--	--	2.5 - 2.62	35 - 56	--
Perfluorooctane Sulfonamidoethanol	FOSE	10116-92-4	F(CF2) ₈ SO ₂ NH(CH ₂) ₂ OH	543.19	--	0.0009	--	--	0.00	--	5.78	--	--	--
N-Methyl-Perfluorooctane Sulfonamide	N-MeFOSA	31506-32-8	F(CF2) ₈ SO ₂ NHCH ₃	513.17	--	0.0002	--	--	0.30	--	6.07	3.14	--	--
N-Ethyl-Perfluorooctane Sulfonamide	NEFOSA	4151-50-2	F(CF2) ₈ SO ₂ NHCH ₂ CH ₃	527.20	--	0.0001	--	--	0.12	--	6.71	3.23	--	--
N-Methyl-Perfluorooctane Sulfonamidoethanol	N-MeFOSE	24448-09-7	F(CF2) ₈ SO ₂ N(CH ₂) ₂ OH	557.22	--	0.0003	--	--	0.0004	--	6.00	--	--	--
N-Ethyl-Perfluorooctane Sulfonamidoethanol	NEFOSE	1691-99-2	F(CF2) ₈ SO ₂ N(CH ₂ CH ₃)(CH ₂) ₂ OH	571.25	--	0.0001	55 - 60	--	0.002	--	6.52	--	--	--

Name	Acronym	CAS Registry Number	Molecular Formula	Molecular Weight [g/mol]	Density ^a (20 - 25 °C) [g/ml]	Water Solubility ^b (20 - 25 °C) [g/L]	Melting Point ^a [°C]	Boiling Point ^a [°C]	Vapor Pressure ^b [Pa]	Henry-Coefficient [Pa·m ³ ·mol ⁻¹]	log K _{ow} ^b [-]	log K _{oc} [L/kg]	K _d (pH 7)	Dissociation Constant (pKa)
Fluorotelomer sulfonic acids	FTSs													
1H, 1H, 2H, 2H-Perfluorobutanesulfonic Acid	H4-PFBS (2:2 FTS)	149246-63-9	F(CF ₂) ₂ CH ₂ CH ₂ SO ₃ H	228.13	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
1H, 1H, 2H, 2H-Perfluorohexanesulfonic Acid	H4-PFHS (4:2 FTS)	757124-72-4	F(CF ₂) ₄ CH ₂ CH ₂ SO ₃ H	328.15	--	27.9	--	--	0.33	--	3.21	--	--	--
1H, 1H, 2H, 2H-Perfluorooctanesulfonic Acid	H4-PFOS (6:2 FTS)	27619-97-2	F(CF ₂) ₆ CH ₂ CH ₂ SO ₃ H	428.17	--	1.3	--	--	0.11	--	4.44	--	--	1.31
1H, 1H, 2H, 2H-Perfluorodecanesulfonic Acid	H4-PFDS (8:2 FTS)	39108-34-4	F(CF ₂) ₈ CH ₂ CH ₂ SO ₃ H	528.18	--	0.06	--	--	0.01	--	5.66	0.01	--	1.32
1H, 1H, 2H, 2H-Perfluoroundecanesulfonic Acid	H4-PFUS (10:2 FTS)	120226-60-0	F(CF ₂) ₁₀ CH ₂ CH ₂ SO ₃ H	628.20	--	0.002	--	--	0.001	--	6.91	--	--	--
1H, 1H, 2H, 2H-Perfluorotridecanesulfonic Acid	H4-PFTeS (12:2 FTS)	149246-64-0	F(CF ₂) ₁₂ CH ₂ CH ₂ SO ₃ H	728.21	--	0.0002	--	--	0.001	--	7.94	--	--	--
Fluorotelomer Alcohols	FTOHs													
Perfluoromethylethanol 2,2	2,2 FTOH	54949-74-5	F(CF ₂) ₂ CH ₂ CH ₂ OH	164.08	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
Perfluoroethylethanol 4,2	4,2 FTOH	2043-47-2	F(CF ₂) ₄ CH ₂ CH ₂ OH	264.09	--	0.98	--	--	214	--	3.30	0.93	--	--
Perfluorohexylethanol 6,2	6,2 FTOH	647-42-7	F(CF ₂) ₆ CH ₂ CH ₂ OH	364.11	--	0.02	-33	172	18.2	5726	4.54	2.43	--	--
Perfluorooctylethanol 8,2	8,2 FTOH	865-86-1	F(CF ₂) ₈ CH ₂ CH ₂ OH	464.12	--	0.0001	45	114	3.98	5039	5.58	3.84	--	--
Perfluorodecylethanol 10,2	10,2 FTOH	678-39-8	F(CF ₂) ₁₀ CH ₂ CH ₂ OH	564.14	--	0.00001	--	--	0.20	7776	6.63	6.20	--	--
Perfluorododecylethanol 12,2	12,2 FTOH	39239-77-5	F(CF ₂) ₁₂ CH ₂ CH ₂ OH	664.15	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
Polyfluorinated Alkyl Phosphates	PAPs													
monoester														
4,2 Fluorotelomerphosphatemonoester	4,2 monoPAP	150065-76-2	F(CF ₂) ₄ CH ₂ CH ₂ OP(O)(OH) ₂	344.07	--	11.9	--	--	0.000	--	1.99	--	--	--
6,2 Fluorotelomerphosphatemonoester	6,2 monoPAP	57678-01-0	F(CF ₂) ₆ CH ₂ CH ₂ OP(O)(OH) ₂	444.09	--	2.6	--	--	0.000	--	3.39	--	--	--
8,2 Fluorotelomerphosphatemonoester	8,2 monoPAP	57678-03-2	F(CF ₂) ₈ CH ₂ CH ₂ OP(O)(OH) ₂	544.10	--	0.16	--	--	0.000	--	4.67	--	--	--
10,2 Fluorotelomerphosphatemonoester	10,2 monoPAP	57678-05-4	F(CF ₂) ₁₀ CH ₂ CH ₂ OP(O)(OH) ₂	644.12	--	0.01	--	--	0.000	--	5.92	--	--	--
12,2 Fluorotelomerphosphatemonoester	12,2 monoPAP	57678-07-6	F(CF ₂) ₁₂ CH ₂ CH ₂ OP(O)(OH) ₂	744.13	--	0.0003	--	--	0.000	--	7.21	--	--	--
diester														
4,2 Fluorotelomerphosphatediester	4,2 diPAP	135098-69-0	F(CF ₂) ₄ CH ₂ CH ₂ OP(O)(O)CH ₂ CH ₂ -	590.15	--	0.0004	--	--	0.000	--	6.16	--	--	--
6,2 Fluorotelomerphosphatediester	6,2 diPAP	57677-95-9	F(CF ₂) ₆ CH ₂ CH ₂ OP(O)(O)CH ₂ CH ₂ -	790.18	--	8.E-07	--	--	0.000	--	8.41	--	--	--
8,2 Fluorotelomerphosphatediester	8,2 diPAP	678-41-1	F(CF ₂) ₈ CH ₂ CH ₂ OP(O)(O)CH ₂ CH ₂ -	990.21	--	5.E-10	--	--	0.000	--	10.93	--	--	--
10,2 Fluorotelomerphosphatediester	10,2 diPAP	1895-26-7	F(CF ₂) ₁₀ CH ₂ CH ₂ OP(O)(O)CH ₂ CH ₂ -	1190.24	--	2.E-12	--	--	0.000	--	12.88	--	--	--
12,2 Fluorotelomerphosphatediester	12,2 diPAP	57677-99-3	F(CF ₂) ₁₂ CH ₂ CH ₂ OP(O)(O)CH ₂ CH ₂ -	1390.27	--	3.E-15	--	--	0.000	--	15.15	--	--	--
Polytetrafluoroethylene (Teflon)	PTFE	9002-84-0	(CF ₂) _n	--	--	--	327 °C (Decomposes at 260 °C)	--	--	--	--	--	--	--

Notes

Blank font indicates information from published literature sources.

Blue font indicates chemical formulas.

Red font indicates parameters estimated with published equations. Calculated parameters are based on the neutral form of the substances (and not the conjugate base, which predominates for some PFAS at neutral pH)

-- No data or not applicable.

^a CAS database at <http://www.chemicalbook.com>

^b Wang, et al., 2011.

Unless otherwise indicated, all parameter values obtained from literature sources listed separately.

ANHANG 5: WEITERFÜHRENDE LITERATUR

Beispielhaft werden nachfolgend wissenschaftliche Publikationen genannt, die wissenschaftlich erhobene Daten und Informationen zum Adsorptionsverhalten von Tensiden und PFAS zur Verfügung stellen:

(Basar et al., 2004) (Higgins & Luthy, 2006) (Zhao, Cheng et al., 2011) (Wang, Liu & Shih, 2012) (Rattanaoudom, Visvanathan & Boontanon, 2012) (Du et al., 2014) (McInnis, 2015) (Lath, Navarro et al., 2018) (Maimaiti, Deng et al., 2018) (Stebel et al., 2019) (Turner, Sloan & Currell, 2019)

Weiterführende Literatur zur Fällung/Flockung organischer Substanzen, Tensiden bzw. PFAS:

(Mills & Whetsel, 1956) (Chow et al., 2007) (Senevirathna, 2010) (Norvaisas et al., 2012) (Xiao, Simcik et al., 2013) (Lin, Wang et al., 2015)

ANHANG 6: LABORVORSCHRIFT FÜR DIE DURCHFÜHRUNG VON JAR-TESTS

1. Anwendungsgebiet:

Die nachstehende Durchführungsanweisung gilt für Batch-Versuche, bei denen die Leistungsfähigkeit sowie die einzusetzende Wirkstoffmenge von Sorptionsmitteln sowie dem spezialisierten Fällungsmittel PerfluorAd ermittelt werden soll. Diese Versuche dienen zur Vorbereitung einer späteren Anwendung des/r Wirkstoffe/s in einer Rührreaktor-Anlage.

Die Verfahrensstufen umfassen:

Stufe 1: Dosierung / Reaktion Reagenz 1 und ggf. Reagenz 2

Stufe 2: Sedimentation

Stufe 3: 1. Filtration

Stufe 4: 2. Filtration (optional)

Je nach Prozess können die Reagenzien und die Anzahl der Stufen variieren. Der Versuchsablauf ist dem jeweiligen Prozess anzupassen.

2. Sicherheitshinweise:

Es sind die allgemeinen Sicherheitshinweise für Arbeiten im Laborbereich zu beachten.

Die persönliche Schutzausrüstung (Arbeitskleidung, z.B. Laborkittel, Arbeitsschuhe, Schutzbrille, den jeweiligen Schadstoffen angepasste chemikalienbeständige Schutzhandschuhe) ist zu benutzen.

Für eine ausreichende Belüftung des Arbeitsraumes ist zu sorgen.

Um zu verhindern, dass sich leichtflüchtige Schadstoffe während der Versuchsdurchführung im Arbeitsbereich anreichern und mit der Atemluft aufgenommen werden, müssen das Ab-/Umfüllen der Proben sowie die Durchführung der Sorptionsversuche in einem Abzug erfolgen. Die abgesaugte Luft ist über eine geeignete Filteranlage an die Außenluft abzuführen.

Verschüttete Rohwasserproben bzw. Probenansätze und Chemikalien sind mit dafür geeigneten Mitteln aufzunehmen und zu ordnungsgemäß zu entsorgen. Die Hinweise der Hersteller sind hierbei zu beachten.

Die im Verlauf der Versuche anfallenden Probenreste, Versuchs- und Chemikalienrückstände sind ordnungsgemäß zu sammeln und abzureinigen bzw. zu entsorgen.

Ergänzende Hinweise der Hersteller zur Sicherheit und Entsorgung sind zu beachten.

3. Materialien:

- 1 Stück Reihenrührwerk mit mindestens vier Rührplätzen
- 8 Stück Bechergläser, 1000 ml, flache Form
- 1 Stück Filtergestell zur Aufnahme von vier Analysentrichtern
- 4 Stück Analysentrichter
- Filterpapier 4-7 μm , passend zu den Analysentrichtern
- Spritzen mit Vorsatzfiltern 0,2 μm
- Messzylinder 1000 ml
- 4 Stück Uhrgläser, passend zu den Bechergläsern
- Probenahmeflaschen

4. Versuchsdurchführung:

4.1. Vorbereitende Arbeiten:

Die in dem Batch-Versuch zum Einsatz kommenden Reagenzien sind vorzubereiten, so dass sie in der späteren Dosierform zur Verfügung stehen.

Die Art und Konzentration der unterschiedlichen Reagenzien richtet sich nach dem jeweiligen Untersuchungsprogramm und muss den ergänzenden, projektspezifischen Durchführungsanweisungen entnommen werden.

Bei dem Einsatz flüssiger Reagenzien ist darauf zu achten, dass die Konzentrationen derart gewählt werden, dass das Dosiervolumen klein im Vergleich zum Probenvolumen ist.

Herstellung der Stammlösungen: Es werden 2,0 g Perfluor Ad 1.5 D direkt in einem 1 Liter-Becherglas eingewogen und mit 500 ml Leitungswasser aufgefüllt (Stammlösungen mit 10,0 g/l). Dann wird die Lösung ca. 10 min bei ca. 400 U/min kräftig gerührt und darauf geachtet, dass auch der Bodensatz mitgelöst wird. Man erhält eine trübe, aber homogene Lösung, aus der die gewünschten Mengen abpipettiert und in die Wasserproben überführt werden können. Bitte beachten: Die Stammlösung ist nur eine begrenzte Zeit (Richtwert 3 Tage im Kühlschrank) haltbar und sollte immer frisch angesetzt werden.

Am besten dosiert man die gewünschte Menge in ml, also beispielsweise um 100 mg/l PerfluorAd zu dosieren, gibt man 10 ml der Stammlösung zu 1000 ml des zu untersuchenden Wassers.

Es ist sicherzustellen, dass die während der Versuche zum Einsatz kommenden Glasgeräte, Röhreinrichtungen und sonstigen Einrichtungen, welche mit den Proben oder den Reagenzien in Kontakt kommen, frei von Verunreinigungen sind. Gegebenenfalls sind die Geräte vor ihrer Verwendung zu reinigen und zu trocknen.

Die Bechergläser sind eindeutig zu kennzeichnen (z.B. 1 bis 4), so dass eine Verwechslung während der Versuche ausgeschlossen ist.

Von der Rohwasserprobe sind die Standard-Parameter (Temperatur, pH-Wert, Leitfähigkeit, Farbe, Geruch, Trübung) zu ermitteln und gemeinsam mit dem aktuellen Datum, den Angaben zur Projektbezeichnung, der Bezeichnung der Versuchsreihe, der Herkunft der Probe, dem Datum der Probenahme und ggf. der Nummer bzw. der Kennzeichnung des Probenbehälters zu protokollieren.

Je nach Art und Umfang der durchzuführenden Analysen ist eine ausreichende Menge des Rohwassers in geeignete Probenahmeflaschen abzufüllen und eindeutig zu kennzeichnen. Das Probenvolumen und die zu verwendenden Probenahmeflaschen sind der projektspezifischen Durchführungsanweisungen zu entnehmen.

Für jede Rohwasserprobe und jeden Versuchsansatz ist eine eindeutige Kennzeichnung festzulegen, die sowohl in den Versuchsprotokollen als auch auf den Probenahmeflaschen vermerkt wird.

Werden innerhalb einzelner Versuchsansätze zusätzliche Proben entnommen und analysiert, sind diese durch eine entsprechende Ergänzung der für diesen Ansatz gewählten Kennzeichnung zu markieren.

4.2. Durchführung der Sorptions- und Fällungsversuche:

Da die zum Einsatz kommenden Reagenzien und Reagenzienmengen sowie die Versuchsbedingungen variieren können, sind die zu verwendenden Reagenzien, die Konzentrationen der ggf. herzustellenden Stammlösungen, die Dosiermengen, die einzustellenden Drehzahlen und die Reaktionszeiten für die einzelnen Prozessschritte grundsätzlich den projektspezifischen Durchführungsanweisungen zu entnehmen.

In der nachfolgenden Beschreibung wird hierauf nicht mehr gesondert hingewiesen.

Jeweils 800 ml Rohwasser werden mit einem Messzylinder abgemessen und in einem 1000 ml Becherglas vorgelegt. Insgesamt werden vier Proben vorbereitet. Um ein versehentliches Eindringen von Fremdstoffen zu verhindern, werden die Bechergläser mit einem Uhrglas o.ä. abgedeckt.

Die abgedeckten Bechergläser werden anschließend in dem Reihenrührwerk platziert.

Sofern als erstes ein pulverförmiges Reagenz dosiert werden soll, sind die vorgesehenen Mengen einzuwiegen und den entsprechenden Proben zuzuführen. Flüssige Reagenzien können direkt in die Proben pipettiert werden.

Die Dosiermengen sind zu protokollieren.

Sobald die vorgesehene Menge Reagenz dem jeweiligen Becherglas zugeführt wurde, wird das Rührblatt in das Medium eingetaucht, das Rührwerk eingeschaltet und die Drehzahl auf den vorgesehenen Wert eingestellt. (z.B. 200 U/min – 30 min Rührzeit)

Die Uhrzeit des Versuchsbeginns ist zu protokollieren bzw. die Reaktionszeit zu starten.

Veränderungen und Auffälligkeiten in den Proben oder an den Versuchseinstellungen sind zu protokollieren.

Nach Ablauf der Reaktionszeit beginnt die Sedimentationsphase. Hierzu ist das Rührwerk auszuschalten und die Rührblätter aus den Proben zu entfernen. Nach kurzer Zeit wird ein Niederschlag sichtbar.

Der Beginn der Sedimentationsphase sowie die Beobachtungen des Sedimentationsverhaltens bzw. sonstiger Veränderungen sind zu protokollieren.

Nach Ablauf der Sedimentationszeit werden die in den Proben enthaltenen Feststoffe durch Filtration abgetrennt. Die Proben werden standardmäßig über einen 4-7 µm-Papierfilter filtriert.

Das Filtrat wird in gereinigten und gekennzeichneten 1000 ml Bechergläsern aufgefangen und ggf. für weitere Versuchsschritte zur Verfügung gestellt. Die Flüssigkeitsverluste sollten möglichst geringgehalten werden.

Sofern eine Analyse des Filtrats vorgesehen ist, können die erforderlichen Probenvolumen abgefüllt und die Probenahmeflaschen eindeutig gekennzeichnet werden.

Nach Abschluss der Versuche werden die verwendeten Glasgeräte und Einrichtungen gründlich gereinigt:

Um Anhaftungen fluorierter Verbindungen an den Versuchsgeräten möglichst auszuschließen, werden Flüssigkeitsreste zunächst in einen Chemikaliensammelbehälter entleert und das Gefäß mit etwas Wasser nachgespült. Anschließend wird eine verdünnte PerfluorAd-Lösung in die Gefäße gegeben und sie damit gründlich mit einem Flaschenbesen gereinigt. Diese Lösung wird ebenfalls in den Chemikaliensammelbehälter gegeben und auch hier wird mit etwas Wasser nachgespült. Dann werden alle Versuchsgeräte in warmem Wasser mit Spülmittel gründlich vorgereinigt und in der Spülmaschine zunächst mit PerfluorAd (50°C), anschließend mit Geschirrspülmittel (70°C) gespült.

ANHANG 7: LABORVORSCHRIFT FÜR DIE TITRATION UNTER EINSATZ TENSID-SENSITIVER ELEKTRODEN

1. Messprinzip:

Die verwendete Methode dient der Bestimmung ionischer Tenside in wässrigen Lösungen. Das Messprinzip beruht auf der Reaktion von anionenaktiven Tensiden mit kationenaktiven Tensiden. Diese bilden zusammen wasserunlösliche Komplexe. Es handelt sich dabei um eine potentiometrische Titration, d.h. es wird die Potentialdifferenz zwischen einer tensidempfindlichen Elektrode und einer Bezugelektrode mit festem Potential, die sich beide in der zu titrierenden anionischen Tensidlösung befinden, gemessen. Beobachtet wird die Potentialänderung während der kontinuierlichen Zugabe des kationischen Tensids. Am Wendepunkt der Potentialkurve entsprechen die Äquivalente des zudosierten Kationentensids denjenigen des Anionentensids in der Probelösung. Das ist in der folgenden Abbildung anhand einer PerfluorAd-Titrationskurve gegen ein Löschmittel dargestellt.

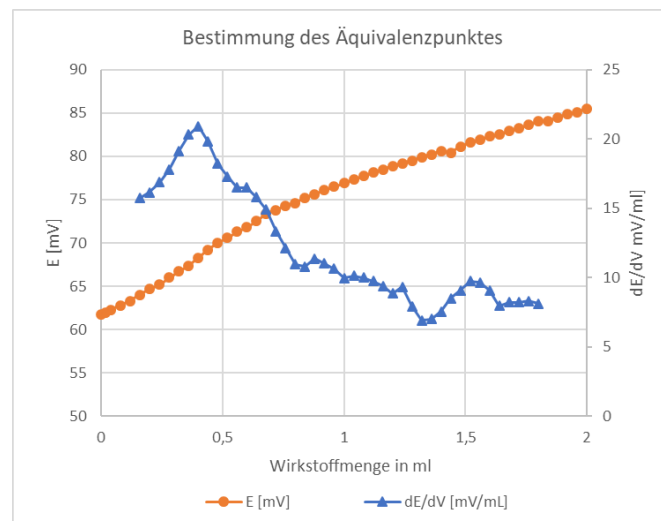


Abbildung Anhang 8-1: Bestimmung des Äquivalenzpunktes aus der Steigung der Messpunkte der Tensidelektrode mit zunehmender Wirkstoffzugabe (Beispiel eines Löschwassers)

2. Modell und dessen Aufbau

Es wurde das Modell Mettler Toledo T9 verwendet. Dieser Titrator wurde für den halbautomatischen Betrieb eingerichtet und speziell auf die zuvor beschriebene Anwendung programmiert.

Der Titrator T9 besteht aus den Büretteneinheiten (2 Stück) mit Zuleitungen, drei Beschickungs- bzw. Austragspumpen und einer Reaktionskammer mit Rührer, Tensid- und Bezugelektrode und Grundablass. Für die automatische Spülung nach der Titration verfügt das Gerät noch über ein Umschaltventil, um das Lösungsmittel für die Spülung zu wechseln. Die Steuerung erfolgt

wahlweise über das Display oder über das Computerprogramm LabX. Darüber ist auch eine Fernsteuerung des Titrators möglich. Abbildung Anhang 8-2 zeigt das Gerät:

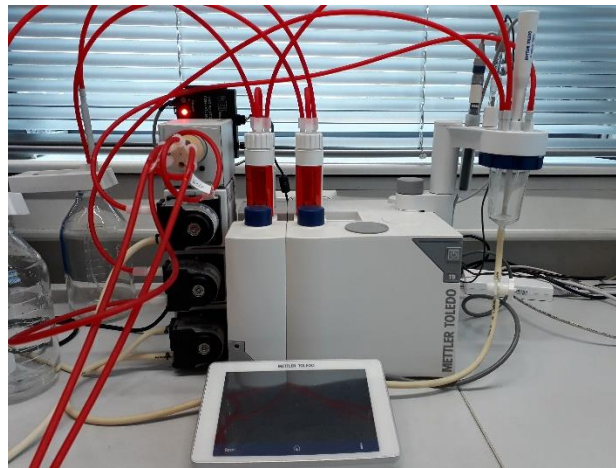


Abbildung Anhang 8-2: Aufbau des Titrators

3. Praktische Durchführung:

Bevor die Tensidelektrode gestartet wird, wird eine 1:100 PerfluorAd-Lösung als Titrationsmittel angesetzt. Die Elektroden werden in die Reaktionskammer gehängt und das Programm Lab X gestartet. Dann wird die Tensidelektrode zunächst für mindestens 10 min mit der Probenlösung konditioniert. Anschließend wird ein passendes Titrationsprogramm gewählt und gestartet. Die Programme wurden so geschrieben, dass die gesamte Titration automatisch durchgeführt wird. Nach Abschluss des Durchlaufs erhält man eine Titrationskurve, wie sie in Abbildung Anhang 8-1 abgebildet ist.

ANHANG 8: METHODENBESCHREIBUNG PFAS-ANALYTIK NACH DIN 38407-42

Von dem externen akkreditierten Umweltlabor, welches die PFAS-Analytik im Rahmen der Arbeit angefertigt hat, wurde die nachfolgend beschriebene Methode verwendet.

Die Analytik wurde mittels LC-MS/MS durchgeführt. Die Empfindlichkeit des verwendeten Massenspektrometers (6500 Qtrap, Fa. Sciex) war bei einer 100- μ L-Direktinjektion für eine Detektion der Verbindungen mit einer Bestimmungsgrenze von 10 ng/L je Analyt ausreichend. Somit konnte auf eine Anreicherung mit Festphasenextraktion verzichtet werden. Vor der Analytik wurde die Probe mit ¹³C-markierten internen Standards versehen. Die Trennung der Analyten erfolgte an einer Reversed-Phase-Säule (Synergi Fusion-RP, Fa. Phenomenex) in einem Gradienten aus 2 mM Ammoniumacetatlösung in Wasser und Methanol. Die Ionisierung erfolgte im negativen Modus unter Verwendung einer ESI-Quelle. Die Detektion erfolgte im scheduled-MRM-Modus. Sofern verfügbar, wurden die zwei intensivsten Übergänge je Analyt detektiert. Kalibriert wurde über einen Bereich von 0,01 bis 2,0 μ g/L. Proben, deren Konzentration diesen Bereich überschritten, wurden vor der Zugabe des internen Standards verdünnt. Die Auswertung erfolgte mittels linearer Regression. Mit jeder Messreihe wurden der Blindwert sowie die Kalibrierung anhand einer Kontrollprobe bekannter Konzentration überprüft.

ANHANG 9: ERGÄNZENDE ABBILDUNGEN UND TABELLEN ZU DEN KAPITELN 3 & 4

zu Kapitel 3.3

Abb. 3.3-1 a: In Normcontainer eingebaute Pilotanlage mit Rührreaktor und Beutelfilter



Abb. 3.3-1 b: PerfluorAd-Dosiereinheit mit Dosiervorlage für Fällmittel und Dosierpumpen



Abb. 3.3-1 c: Parallel geschaltete Säulenkolonnen für die Betrachtung des Durchbruchverhaltens verschiedener Adsorbentmaterialien



zu Kapitel 4.1.1

Ergänzung zu Tabelle 4.1.1-1: PFAS-Belastung im Rohwasser mit Zusammensetzung [ng/l] und Anteile an der Gesamtbelastung [%]

Abb. A9 / 1

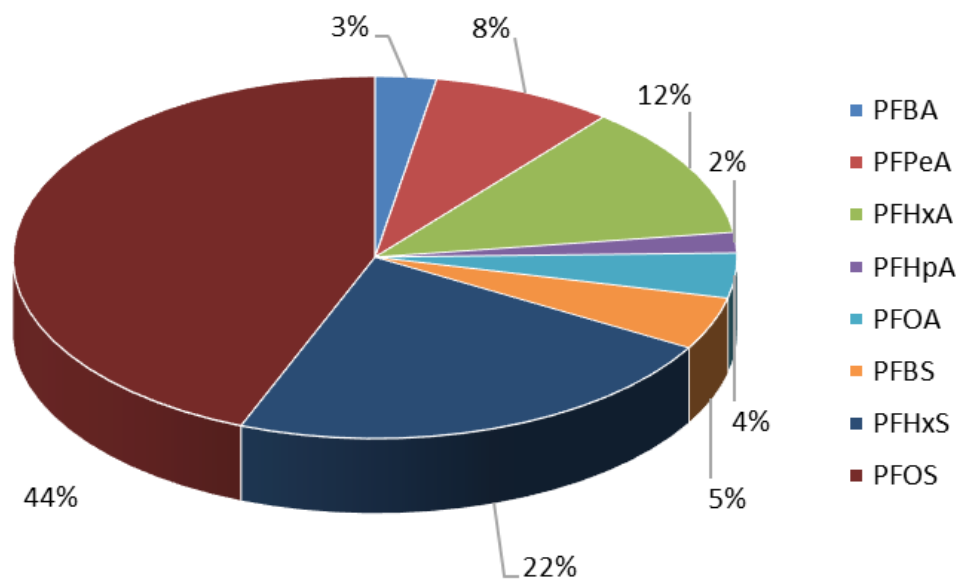


Abb. A9 / 2

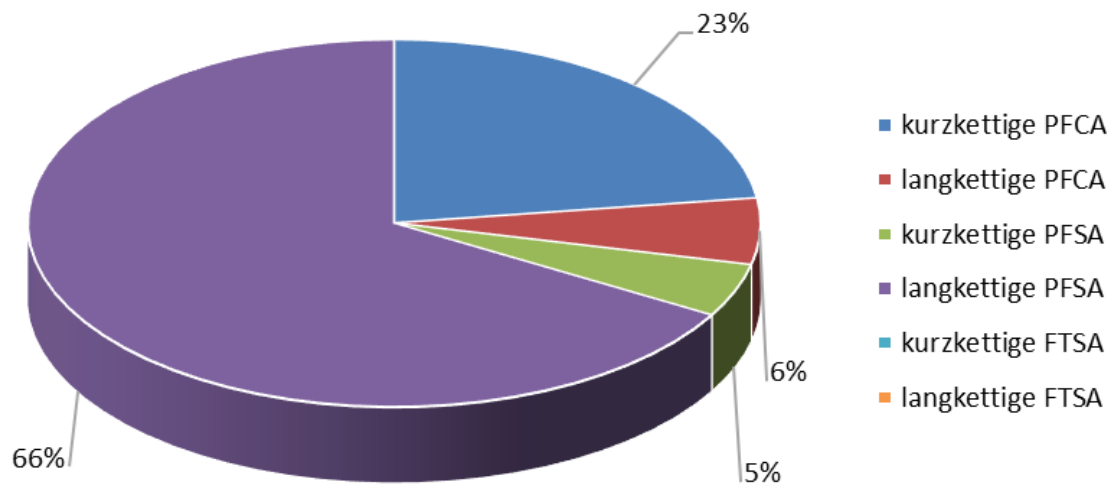
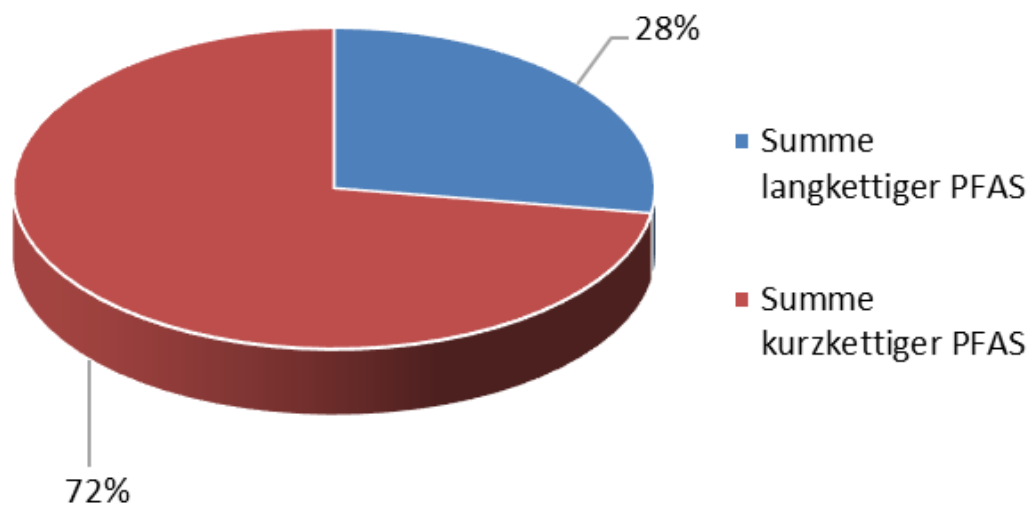


Abb. A9 / 3



zu Kapitel 4.1.2

Ergänzung zu Tabelle 4.1.2-1: PFAS-Belastung im Rohwasser mit Zusammensetzung [ng/l] und Anteile an der Gesamtbelastung [%]

Abb. A9 / 4

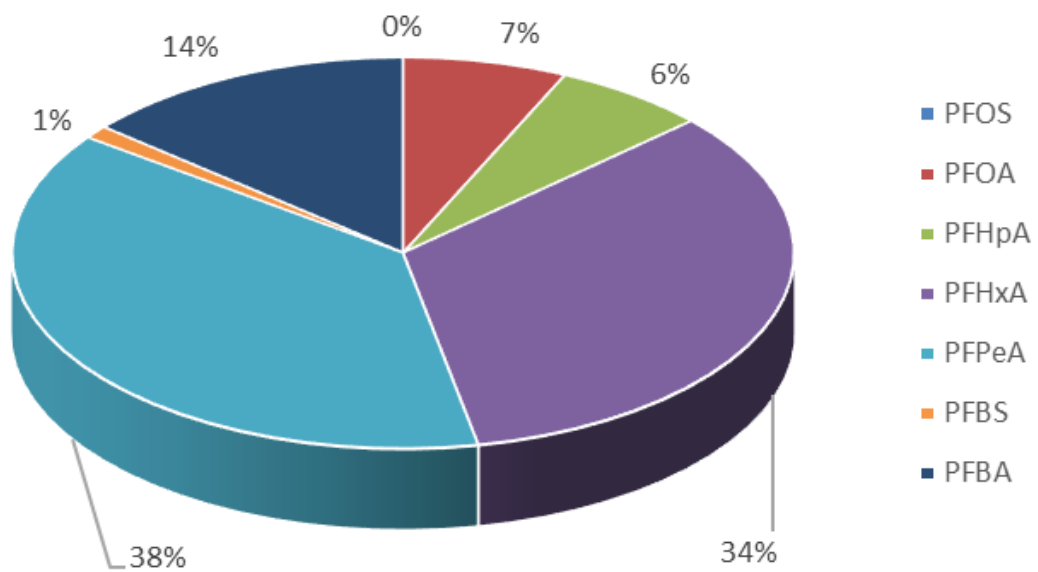


Abb. A9 / 5

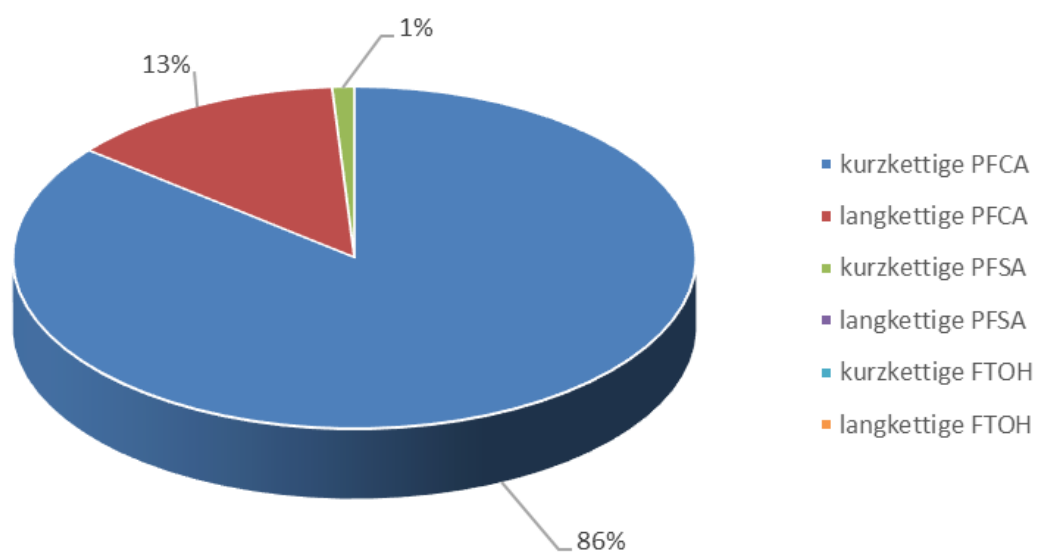
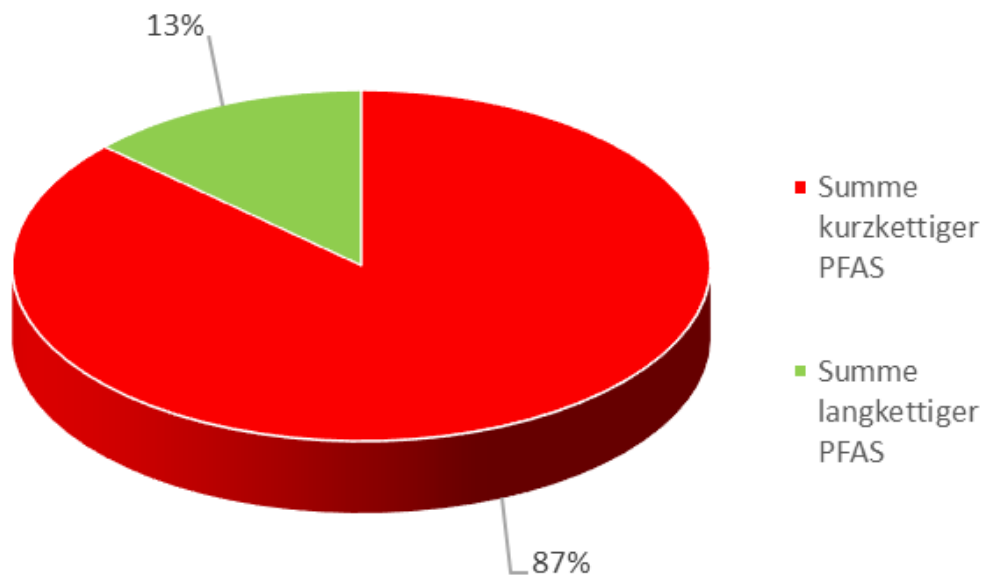


Abb. A9 / 6



Ergänzung zu Abbildungen 4.1.2.-2 u. 3:

Durchbruchverhalten eines Aktivkohlefilters in verschiedenen Filterbettiefen; dargestellt anhand von relativen Konzentrationen c/c_i [-] mit $i=0...5$

c_i = Konzentration im Ablauf der jeweils vorhergehenden Filtersäule

Ermittlung der BV erfolgte auf lediglich einem Meter Schütthöhe)

Abb. A9 / 7

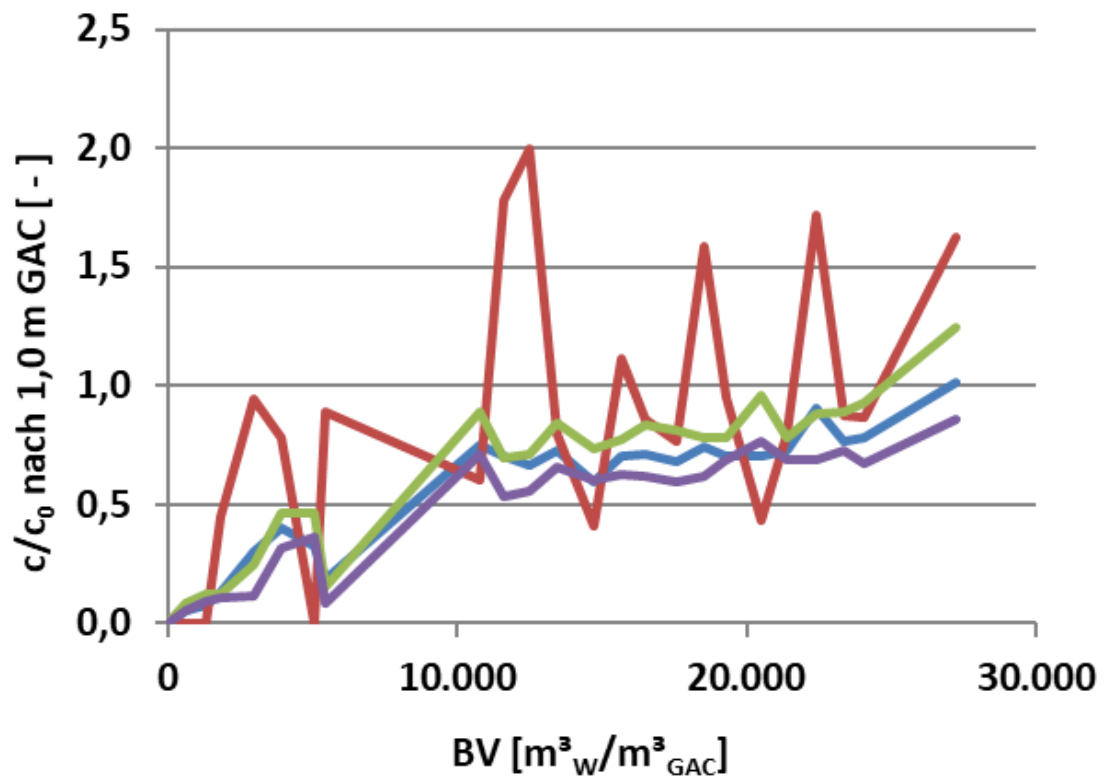


Abb. A9 / 8

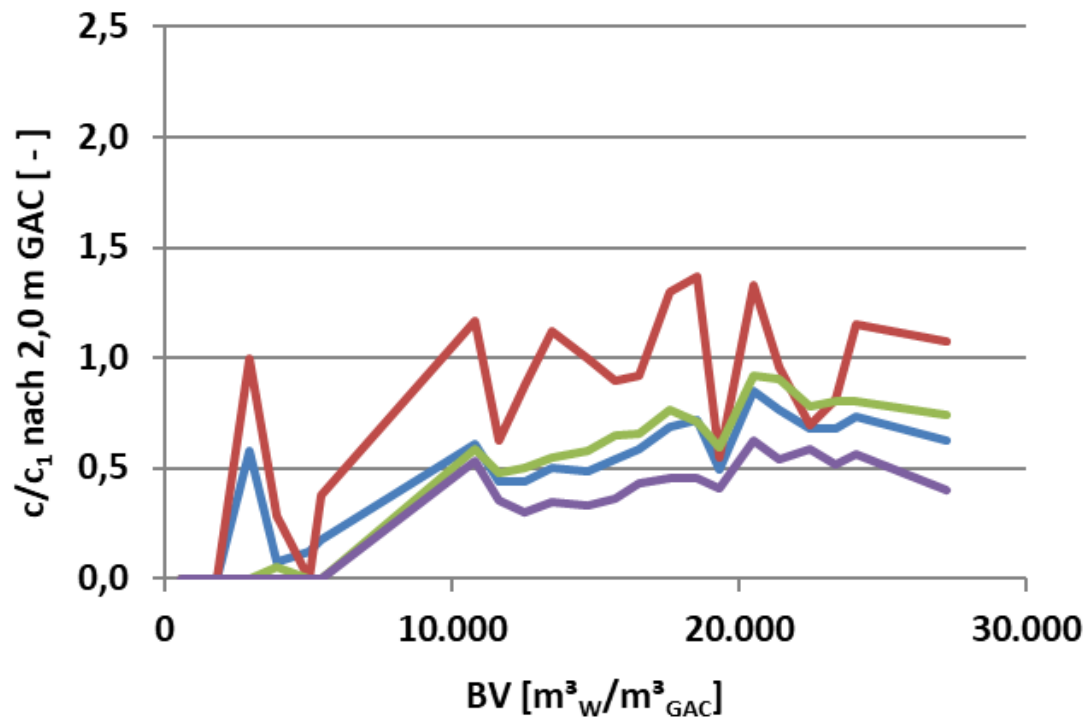


Abb. A9 / 9

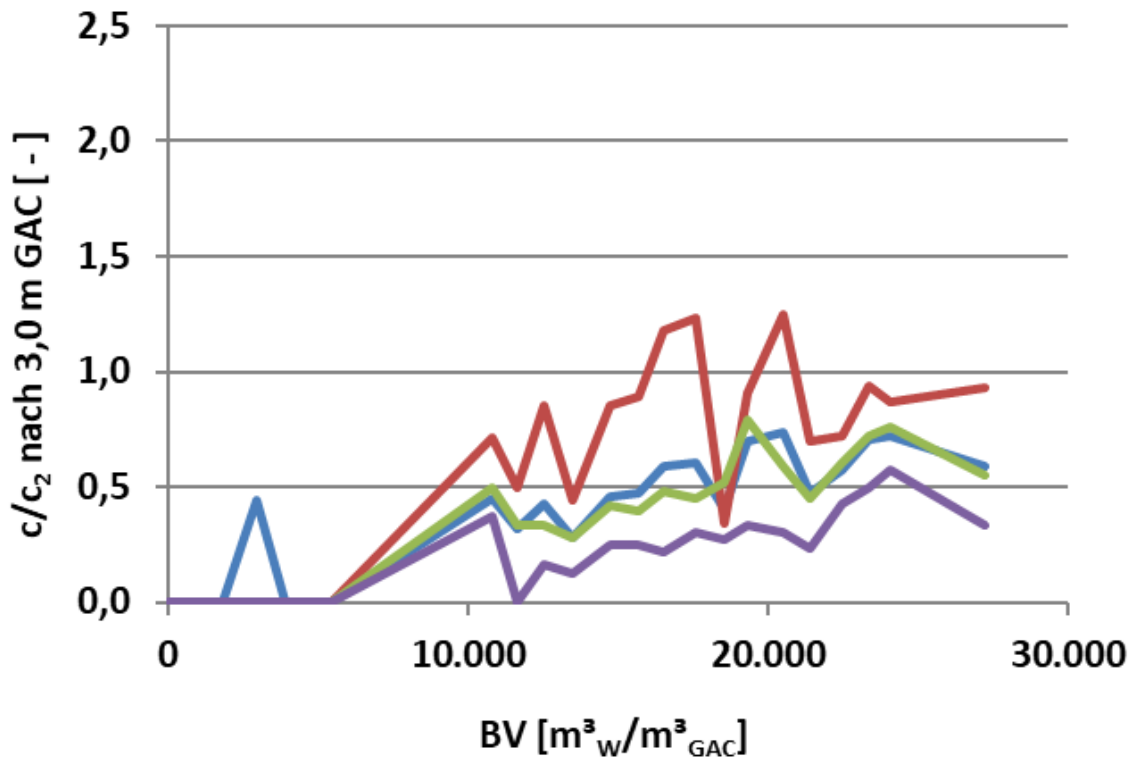


Abb. A9 / 10

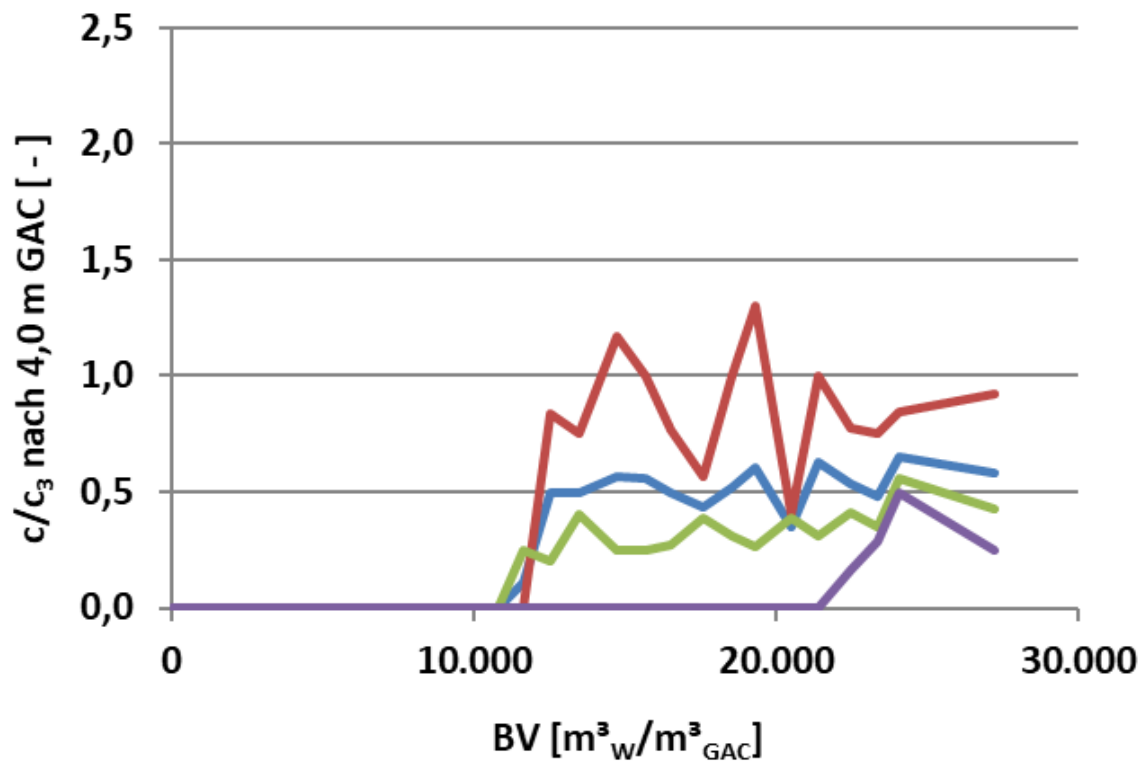


Abb. A9 / 11

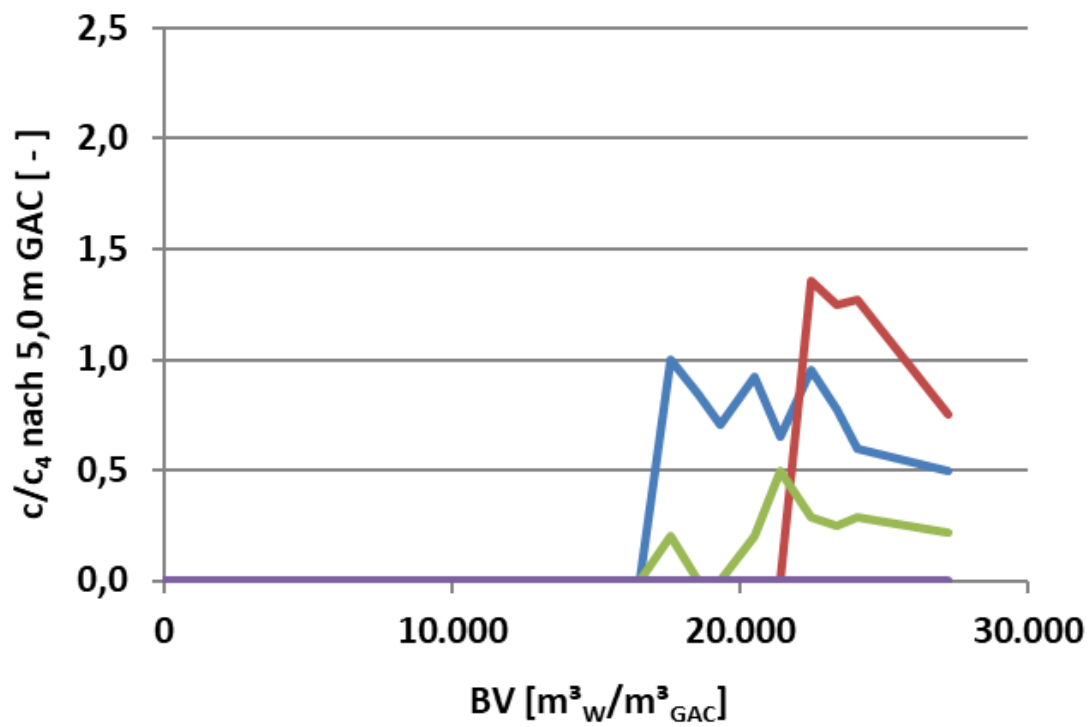
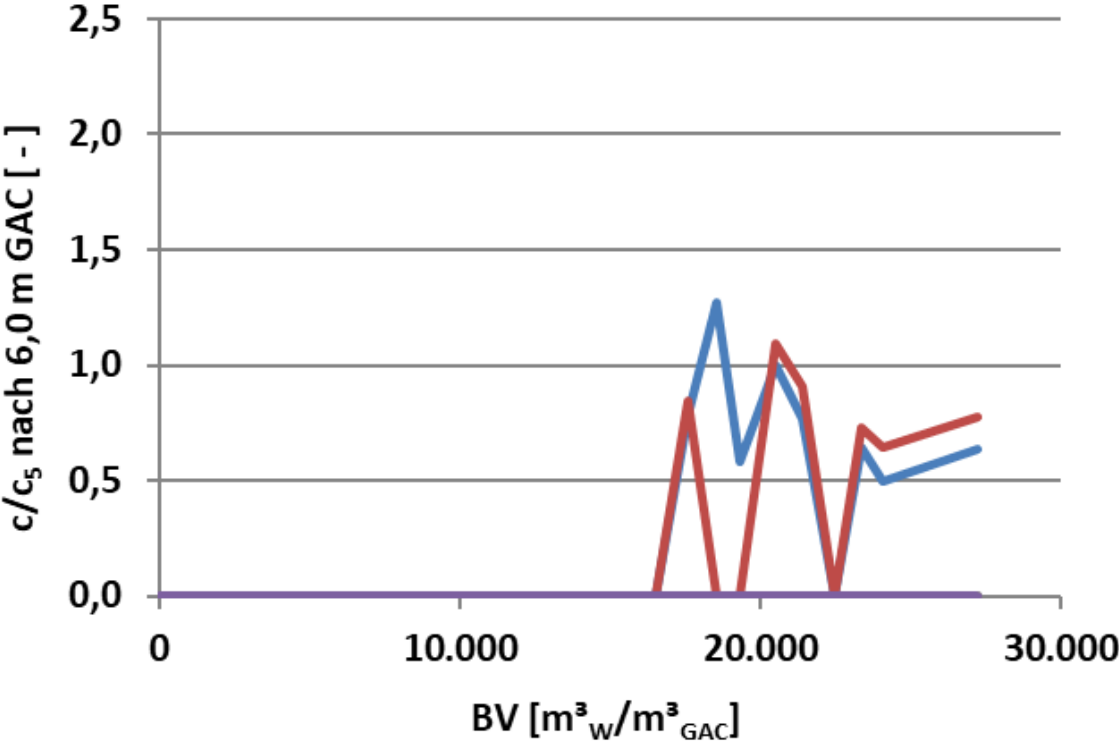


Abb. A9 / 12



zu Kapitel 4.1.3

Ergänzung zu Tabelle 4.1.3-1: PFAS-Belastung im Rohwasser mit Zusammensetzung [ng/l] und Anteile an der Gesamtbelastung [%]

Abb. A9 / 13

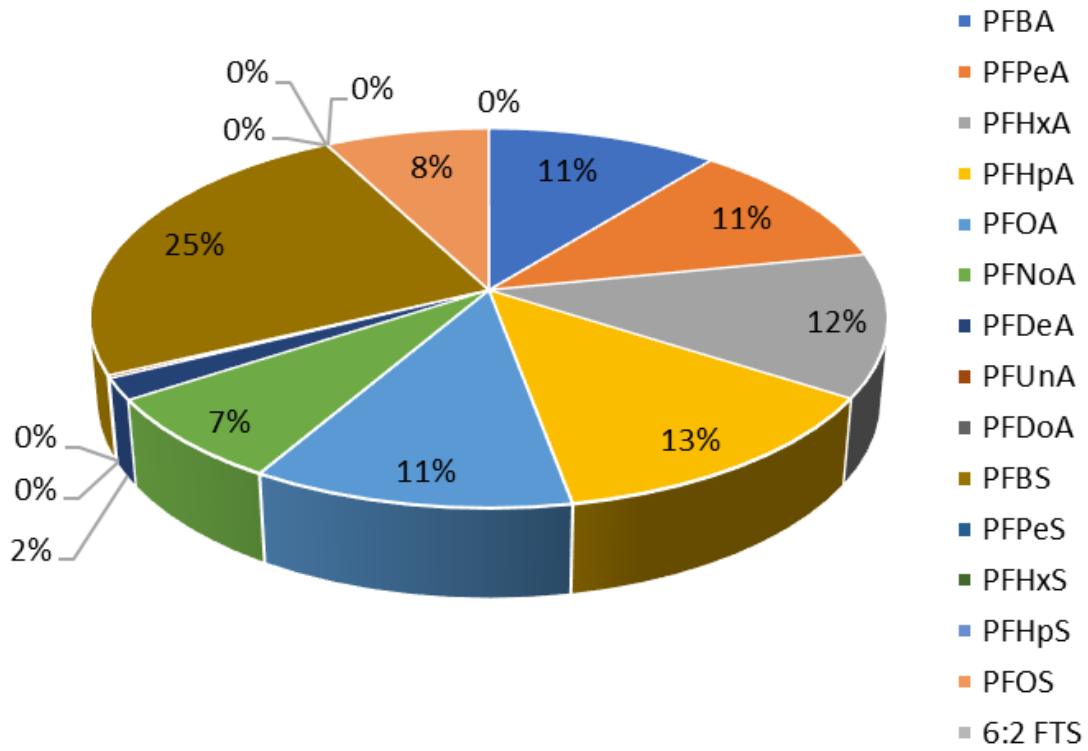


Abb. A9 / 14

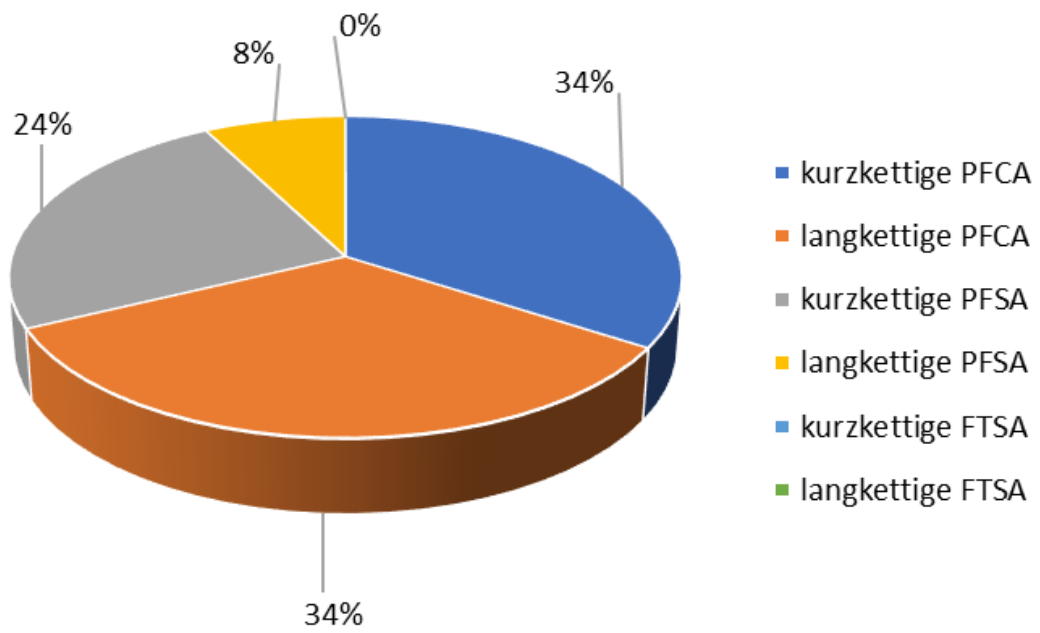
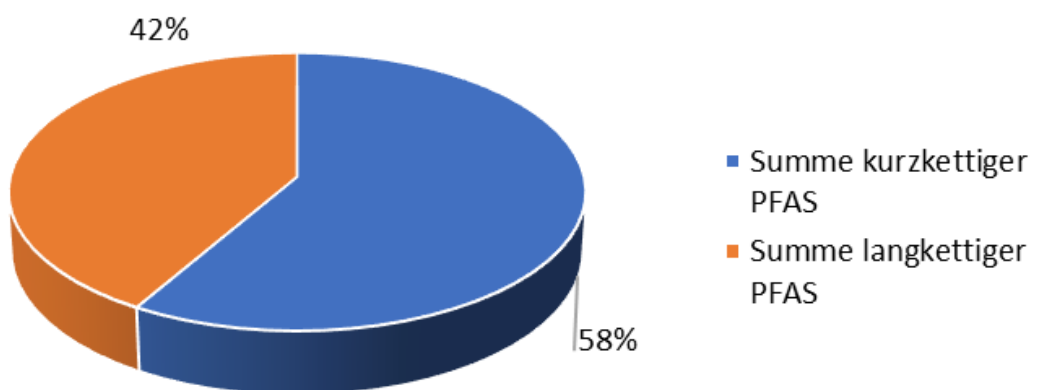


Abb. A9 / 15



Ergänzung zu den Abbildungen 4.1.3-1 a-h:

Durchbruchverhalten von **PFOA** bei verschiedenen Adsorbentien, dargestellt als Ablaufkonzentration **PFOA** [$\mu\text{g/l}$] und c/c_0 **PFOA** [-]

Abb. A9 / 16

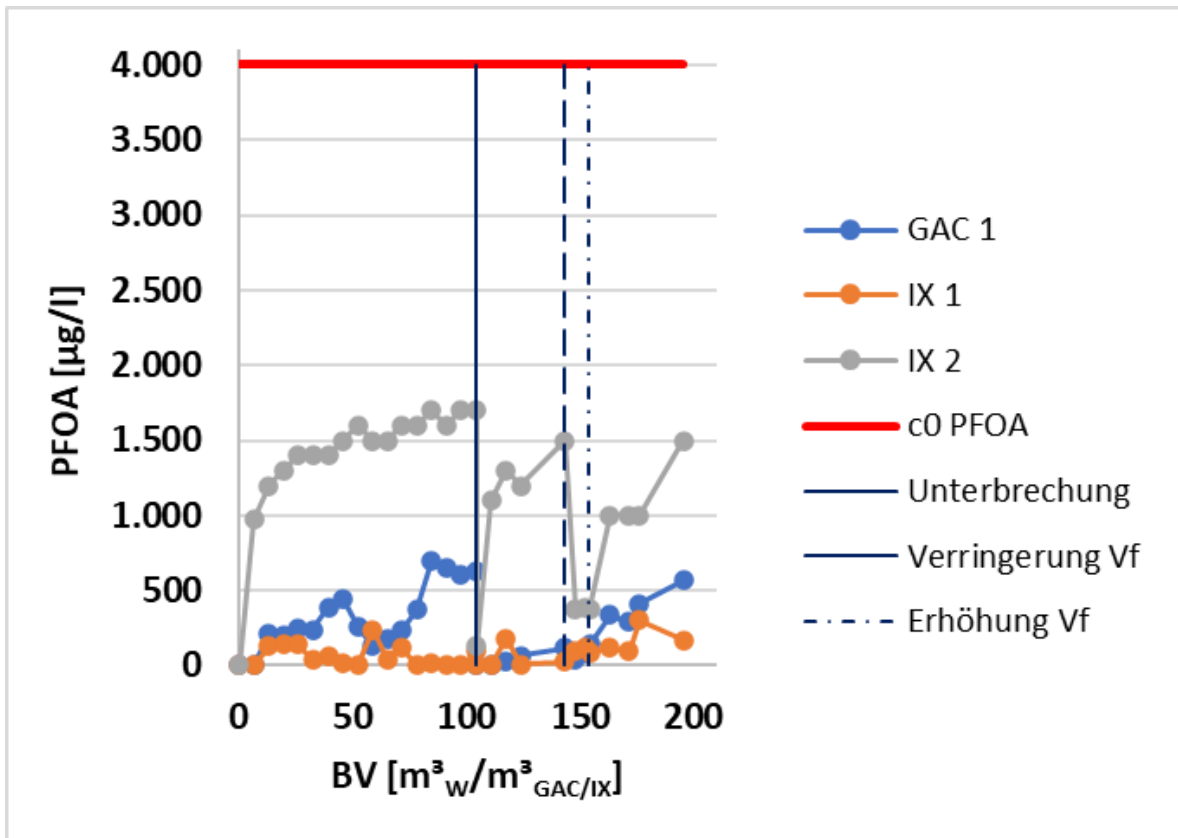
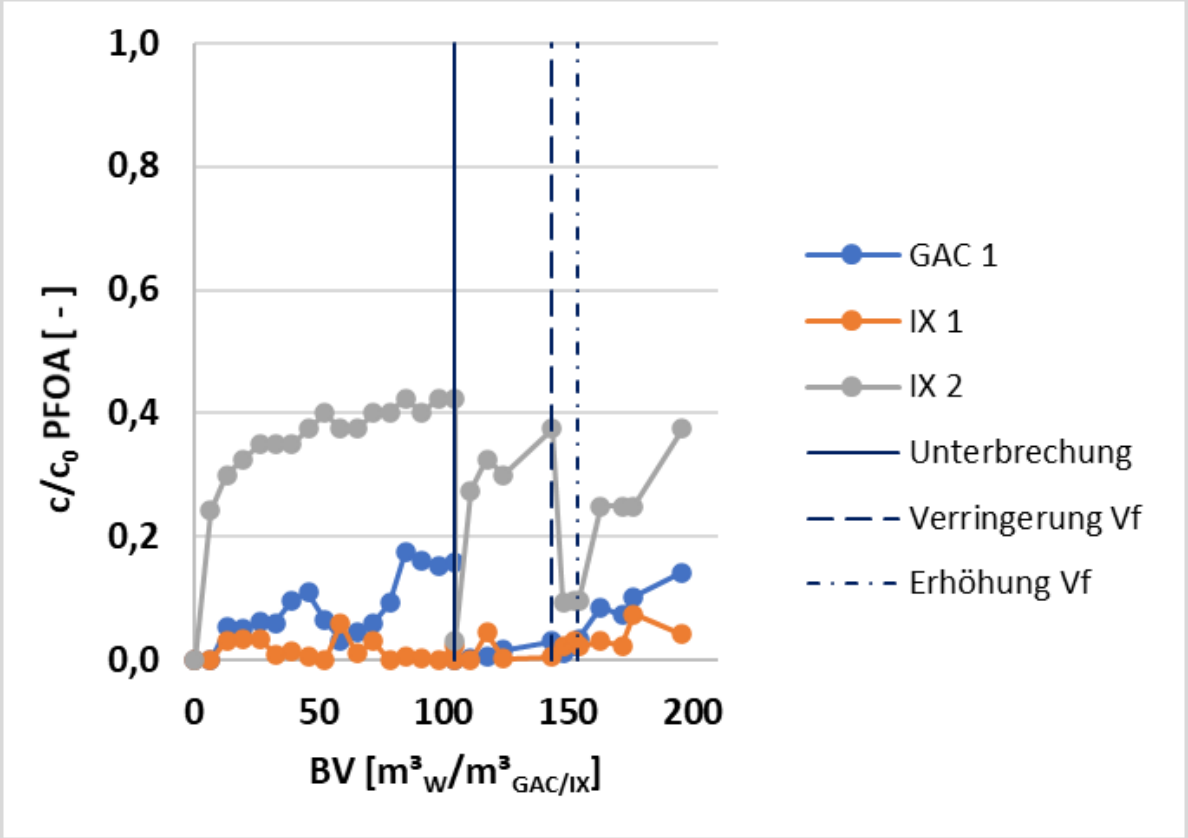


Abb. A9 / 17



Ergänzung zu den Abbildungen 4.1.3-1 a-h:

Durchbruchverhalten von PFBS bei verschiedenen Adsorbentien, dargestellt als Ablaufkonzentration PFBS [$\mu\text{g/l}$] und c/c_0 PFBS [-]

Abb. A9 / 18

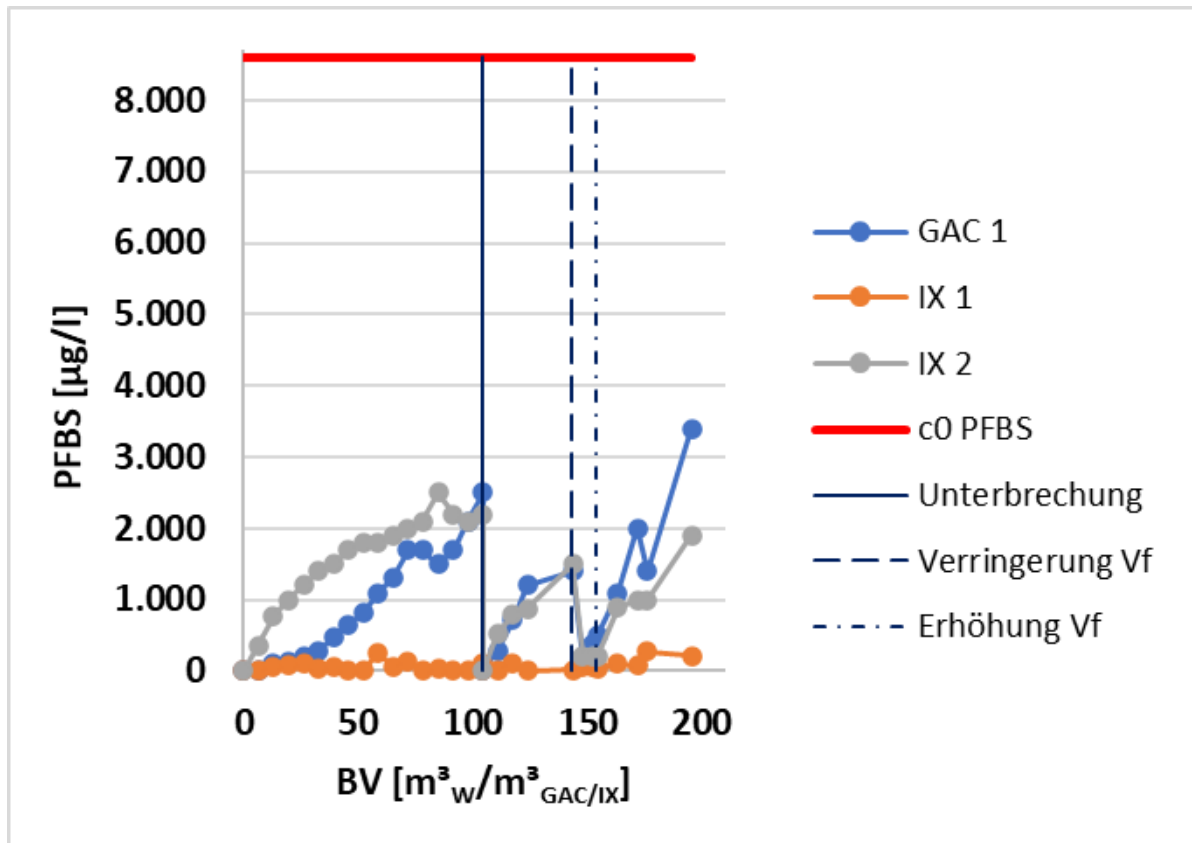
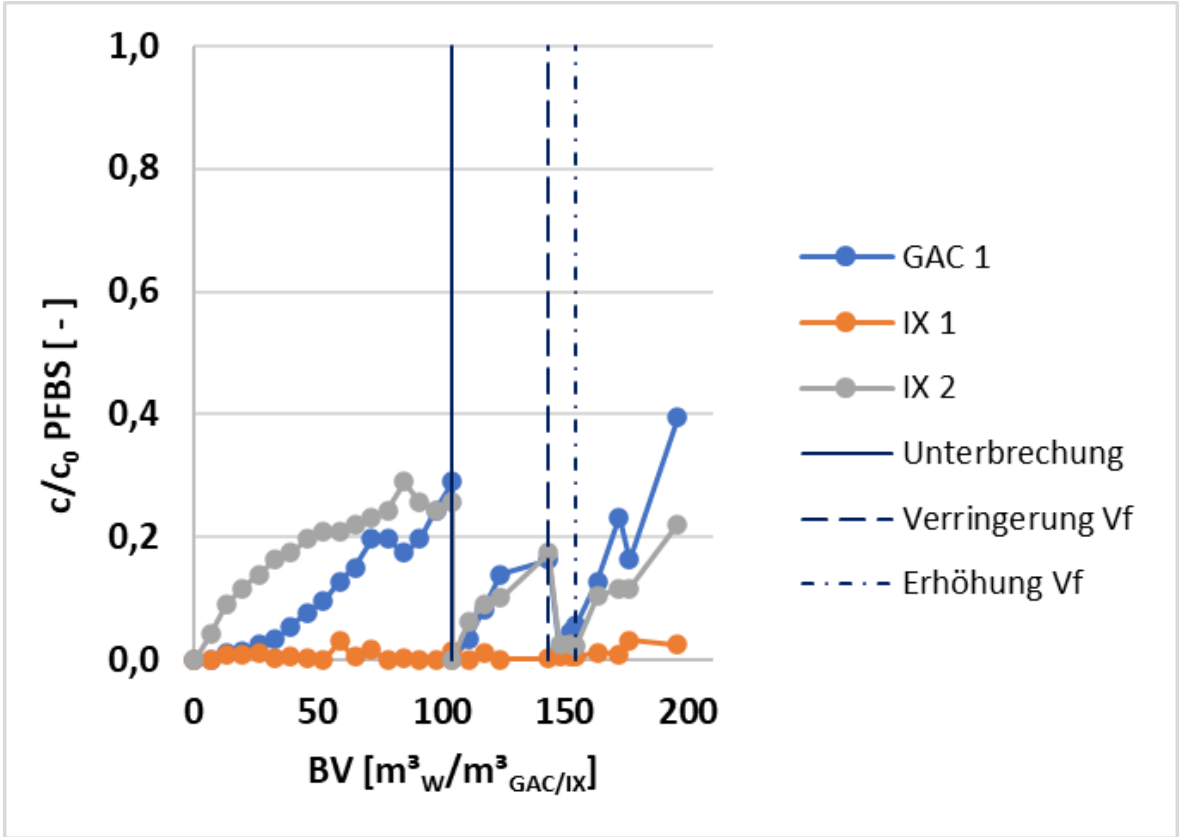


Abb. A9 / 19



Ergänzung zu den Abbildungen 4.1.3-2 a-l:

Durchbruchverhalten von PFOA bei verschiedenen Adsorbentien, dargestellt als Ablaufkonzentration PFOA [$\mu\text{g/l}$] und c/c_0 PFOA [-]

Abb. A9 / 20

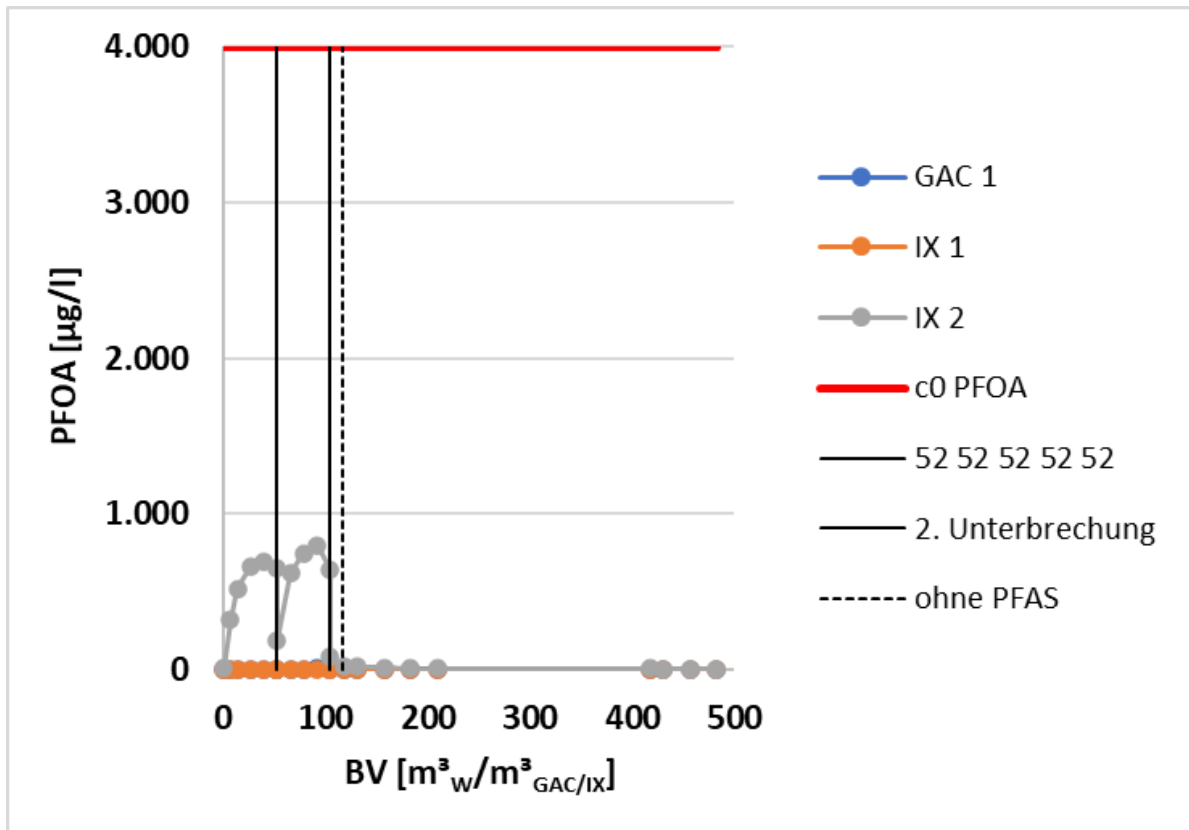


Abb. A9 / 21

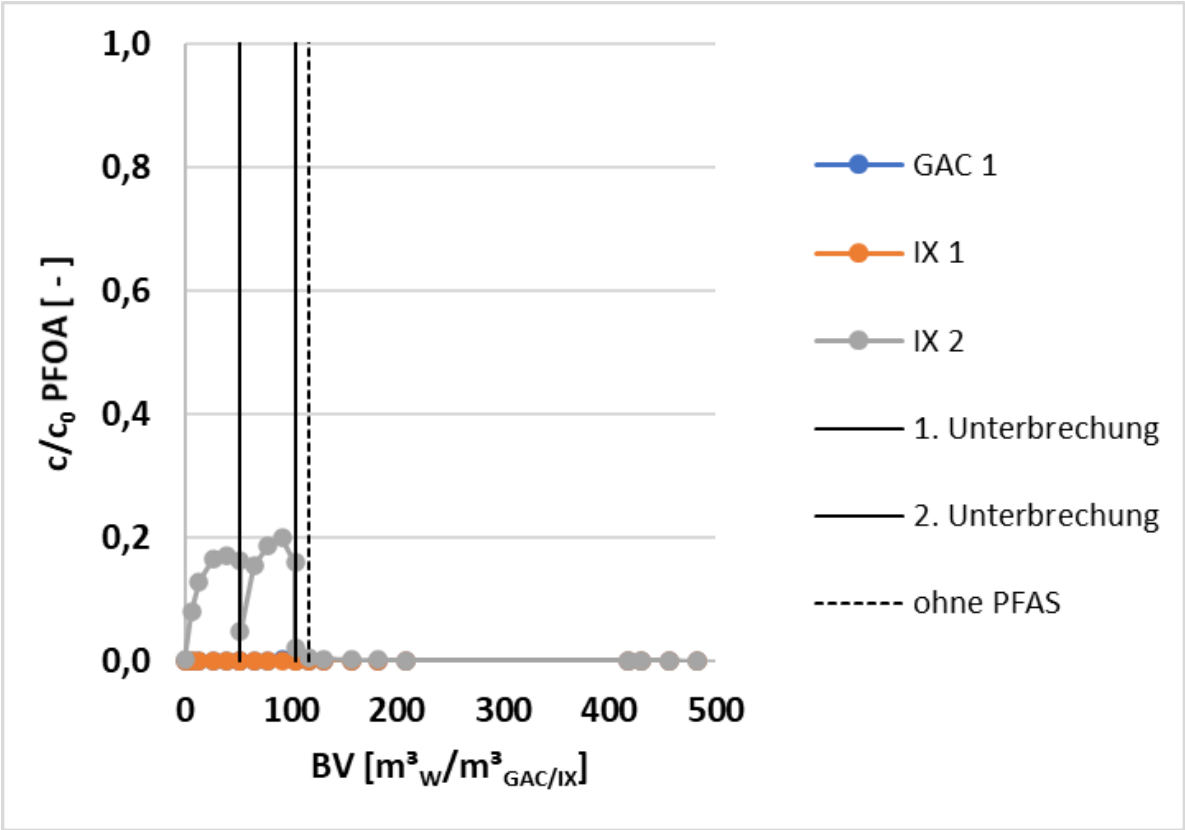
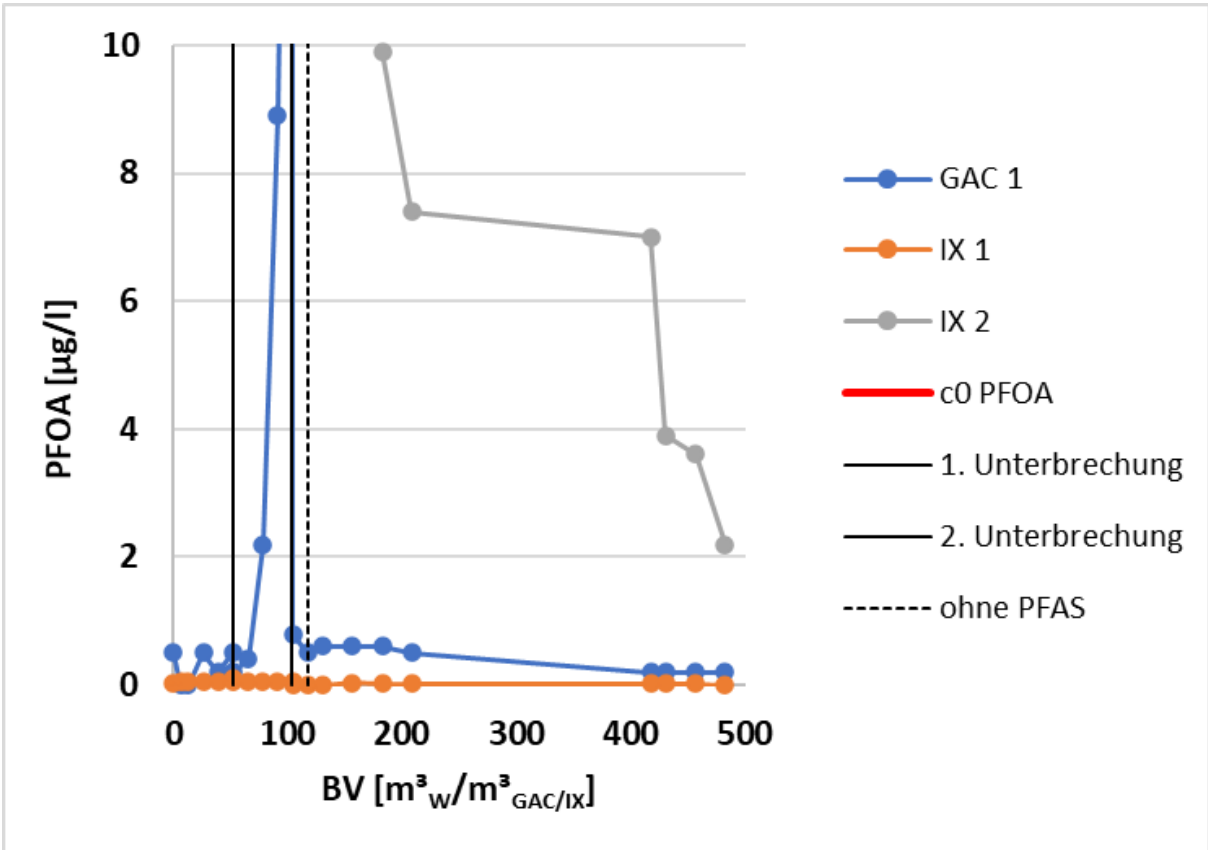


Abb. A9 / 22



Ergänzung zu den Abbildungen 4.1.3-2 a-l:

Durchbruchverhalten von PFBS bei verschiedenen Adsorbentien, dargestellt als Ablaufkonzentration PFBS [$\mu\text{g/l}$] und c/c_0 PFBS [-]

Abb. A9 / 23

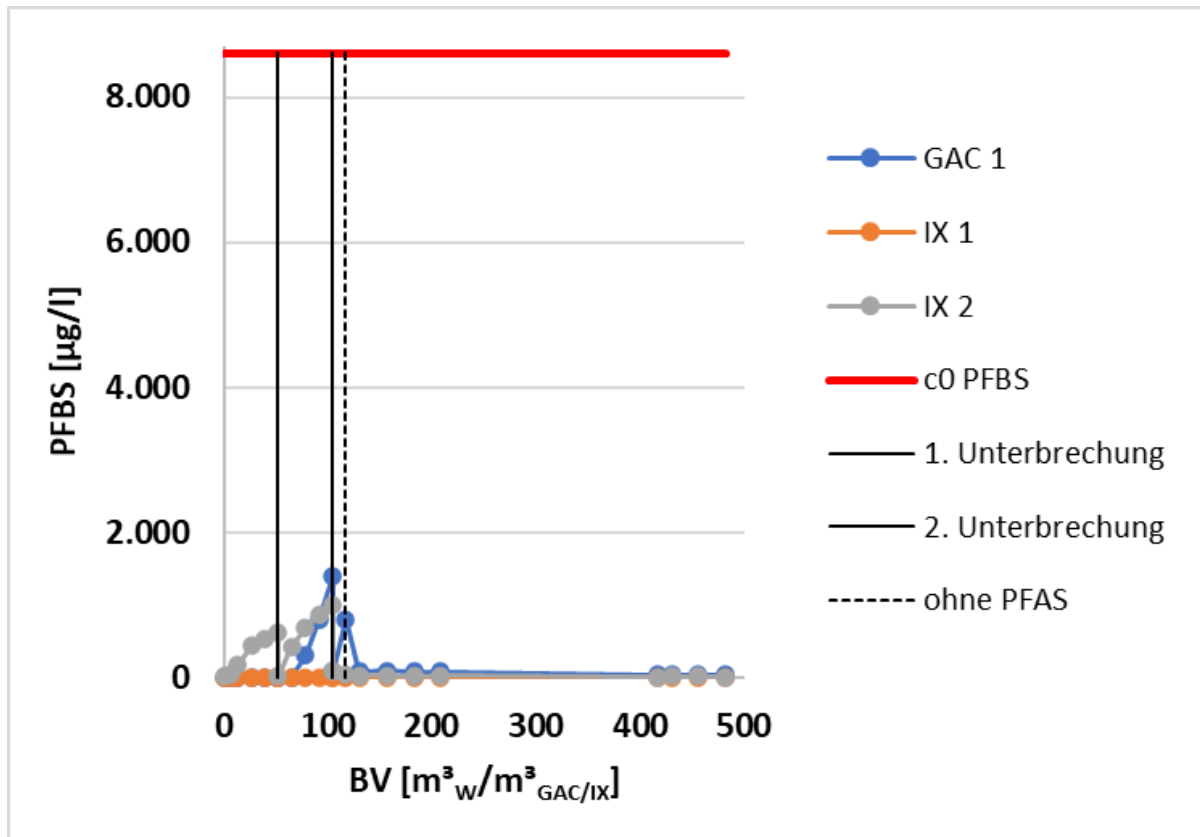


Abb. A9 / 24

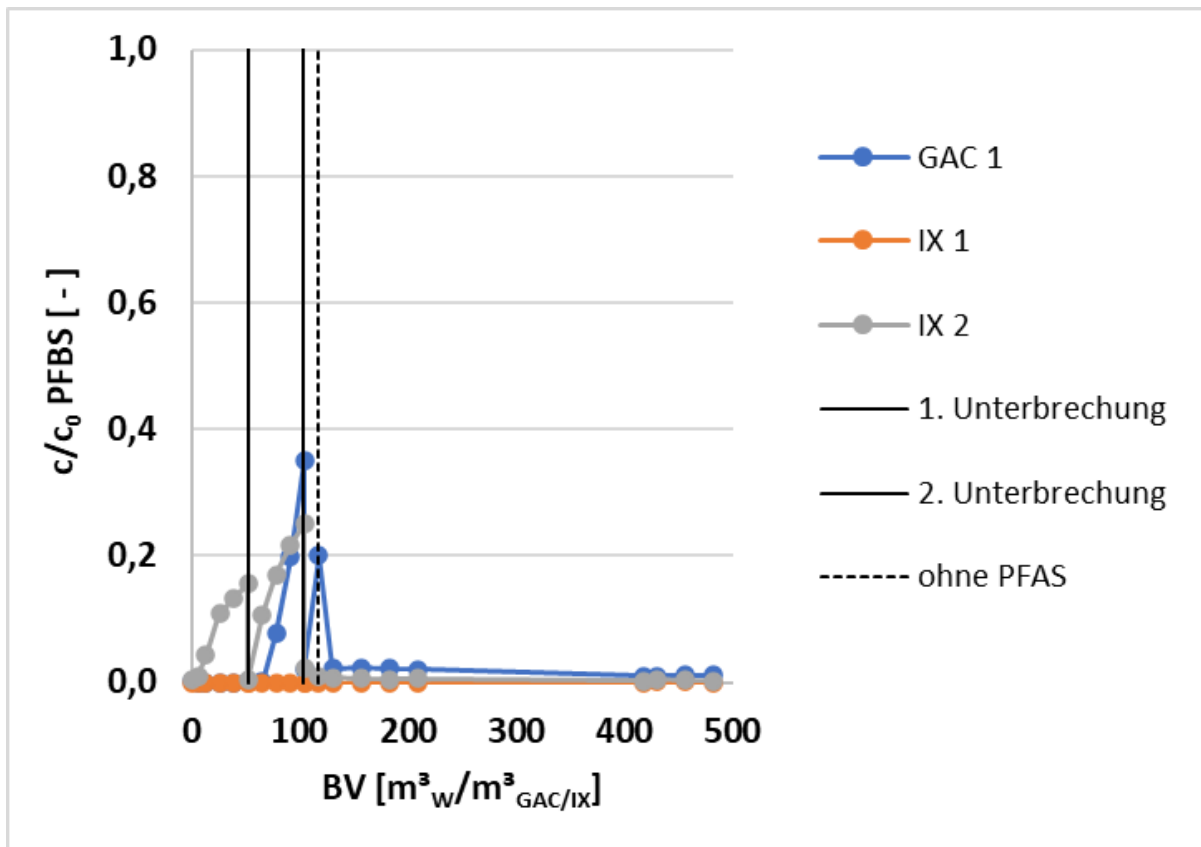
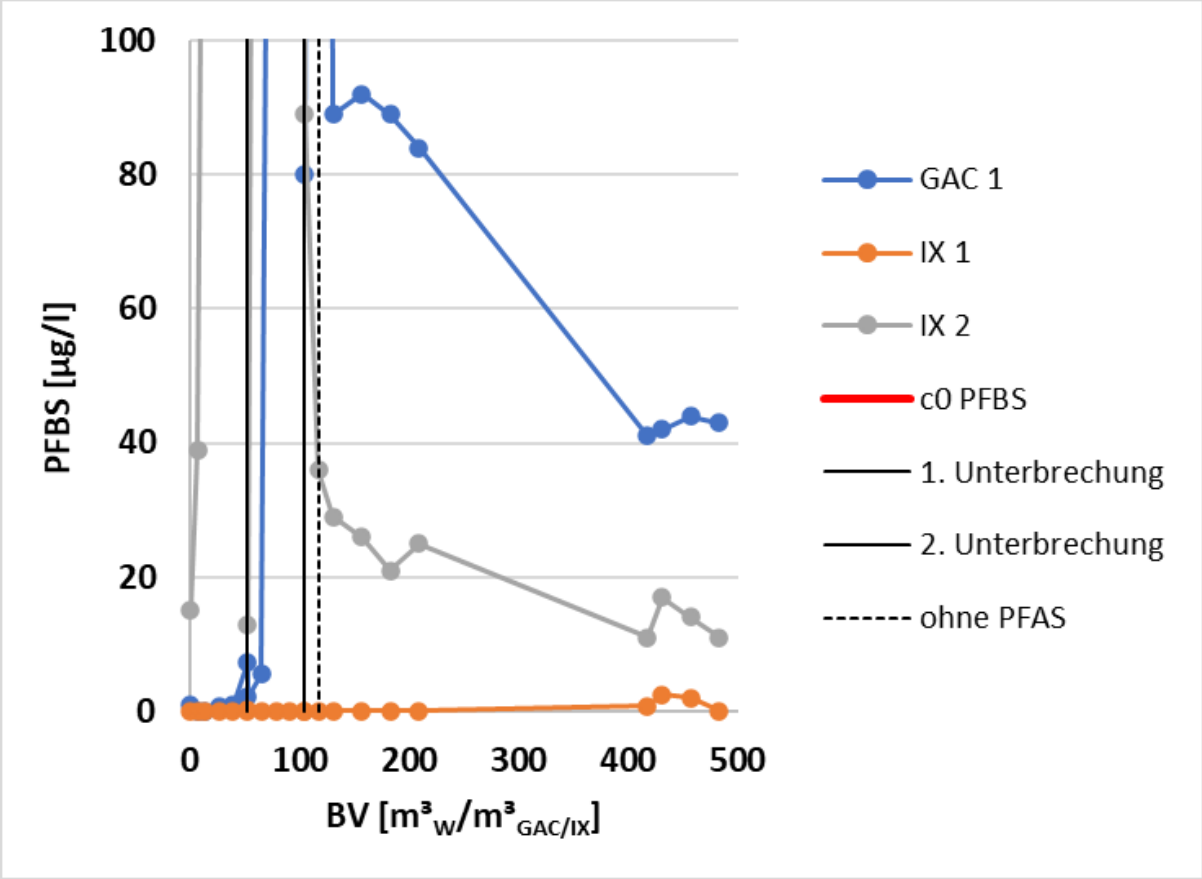


Abb. A9 / 25



zu Kap. 4.1.4

Ergänzungen zu den in Abbildungen 4.1.4-1 a-d:

Durchbruchverhalten von Summe Capstone als Ablaufkonzentration **Summe der Capstone [$\mu\text{g/l}$]** und c/c_0 Summe der Capstone [-]

Abb. A9 / 26

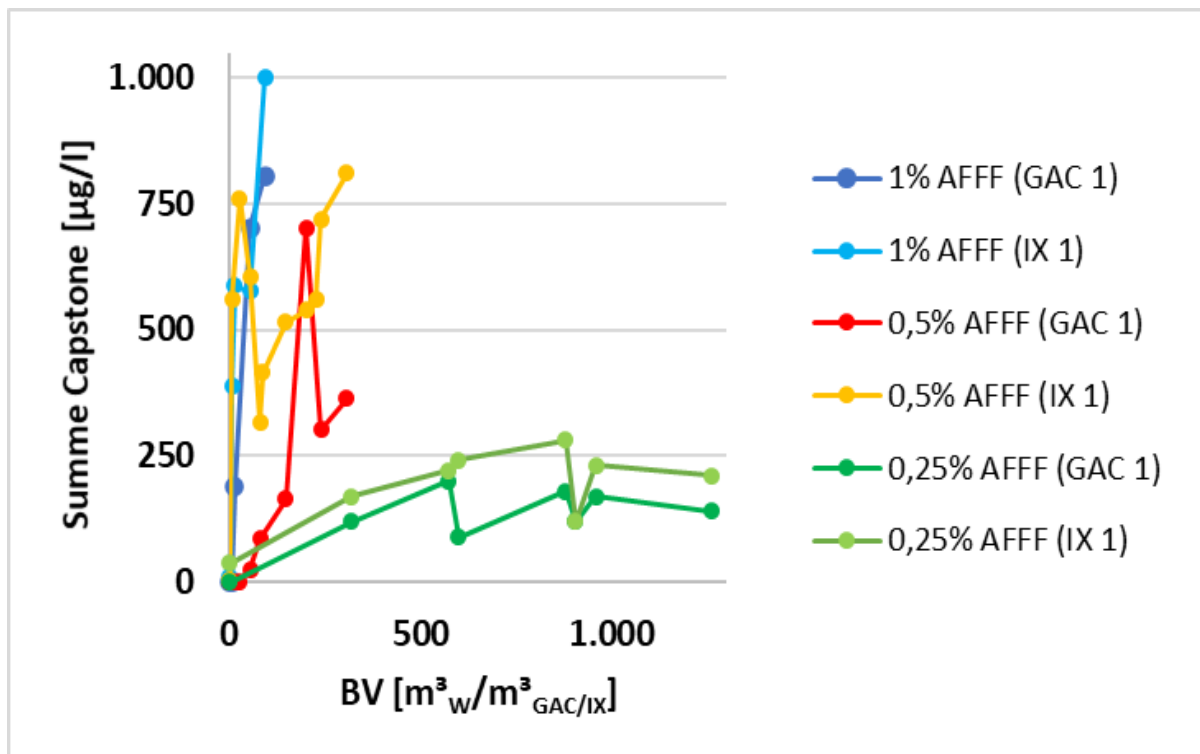
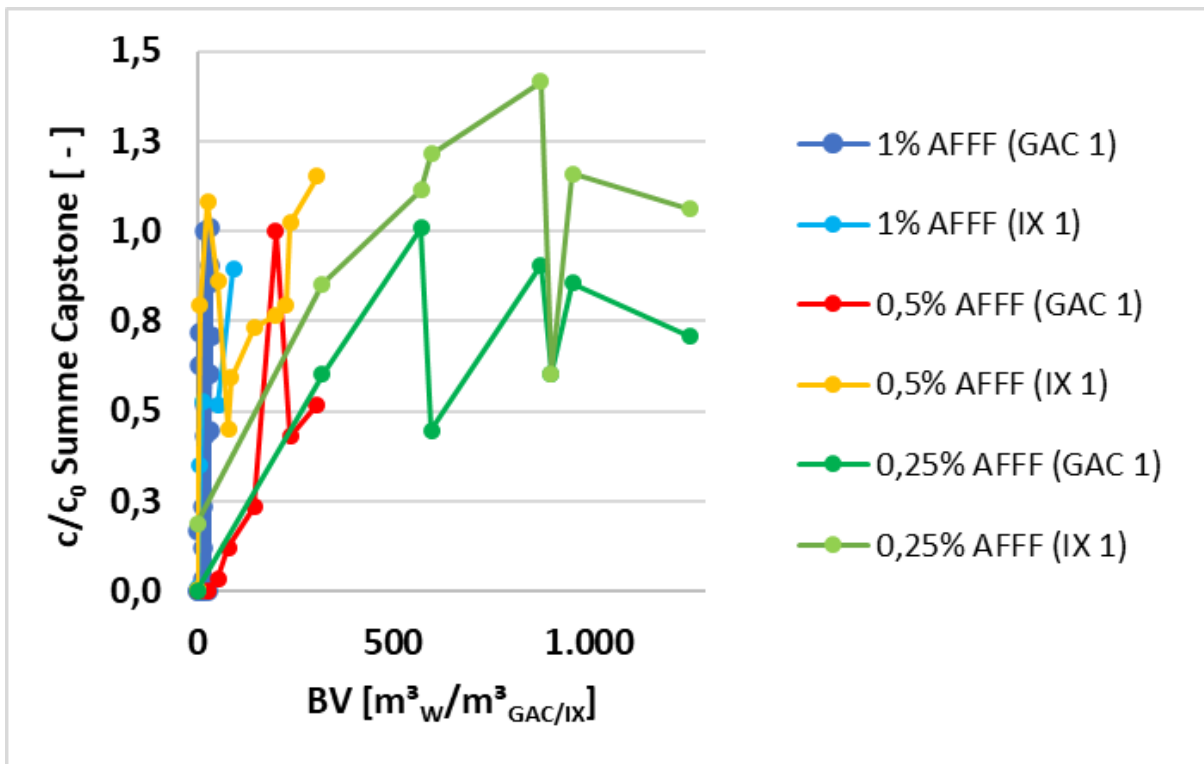


Abb. A9 / 27



Ergänzungen zu den in Abb. 4.1.4-1 a-d gezeigten Abbildungen:

Durchbruchverhalten von 6:2 FTS als Ablaufkonzentration 6:2 FTS [$\mu\text{g/l}$] und c/c_0 6:2 FTS [-]

Abb. A9 / 28

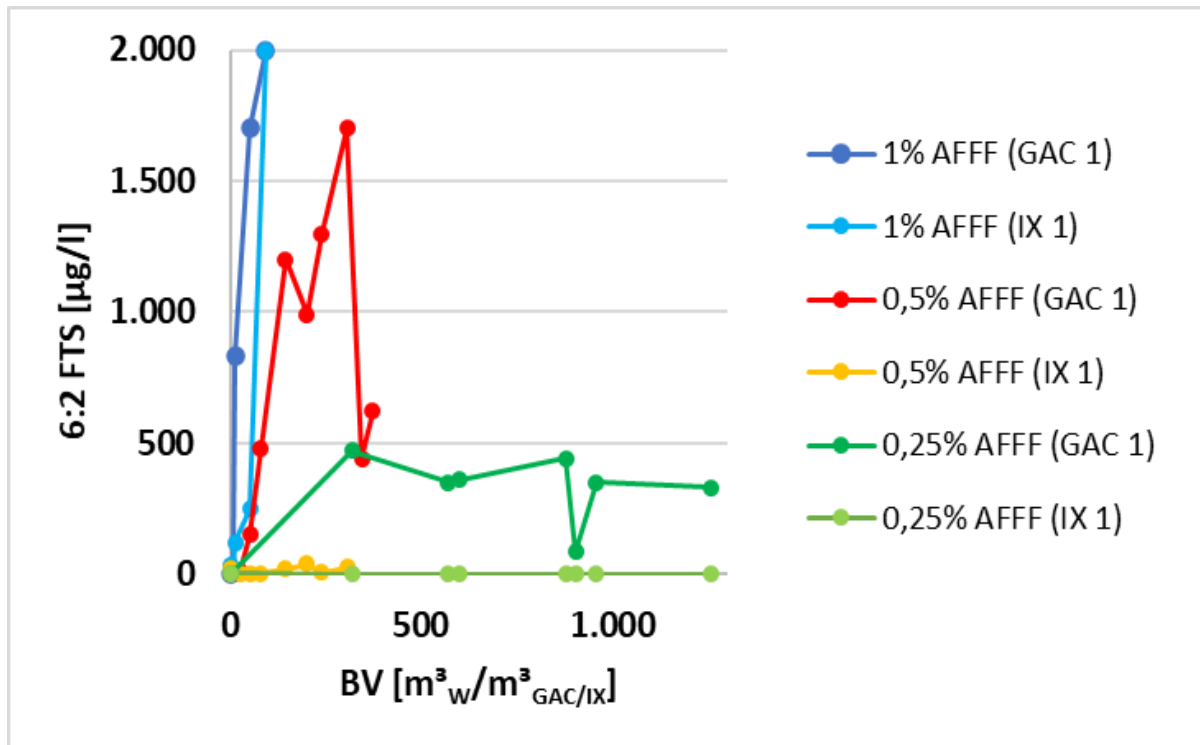
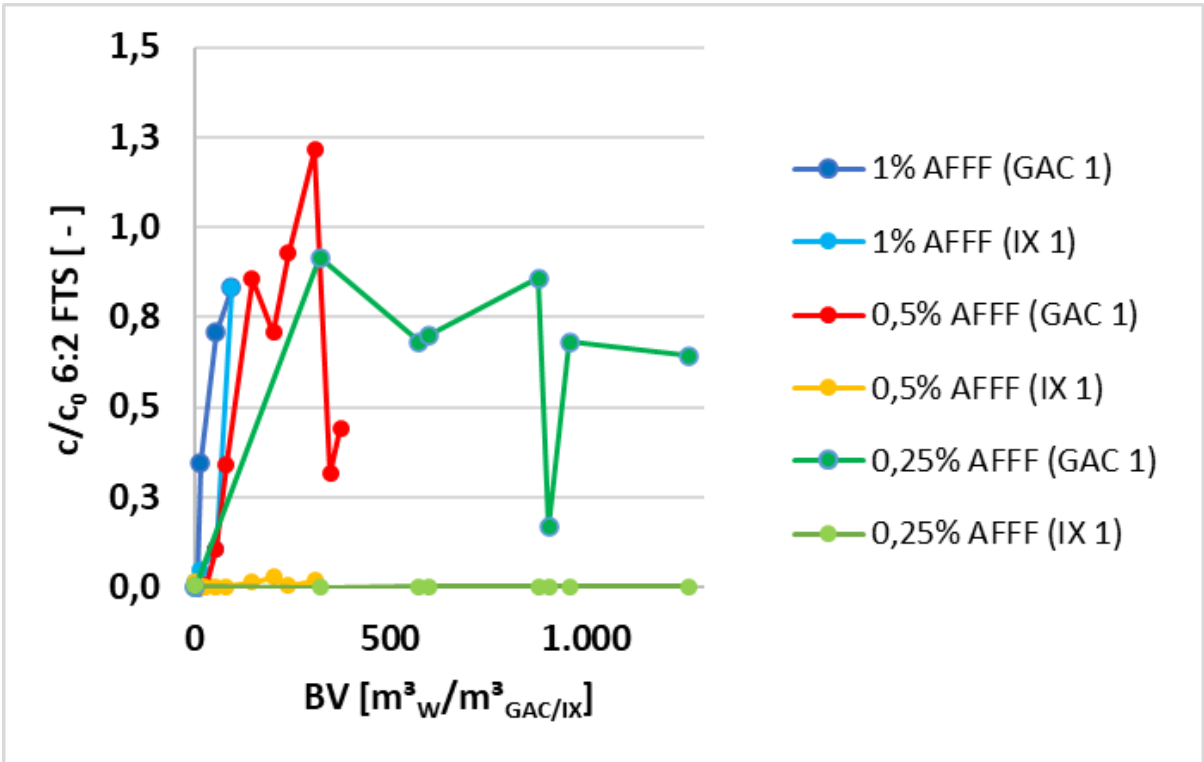


Abb. A9 / 29



Ergänzung zu Tab. 4.1.4-4: PFAS-Belastung im Rohwasser mit Zusammensetzung [ng/l] und Anteile an der Gesamtbelastung [%]

Abb. A9 / 30

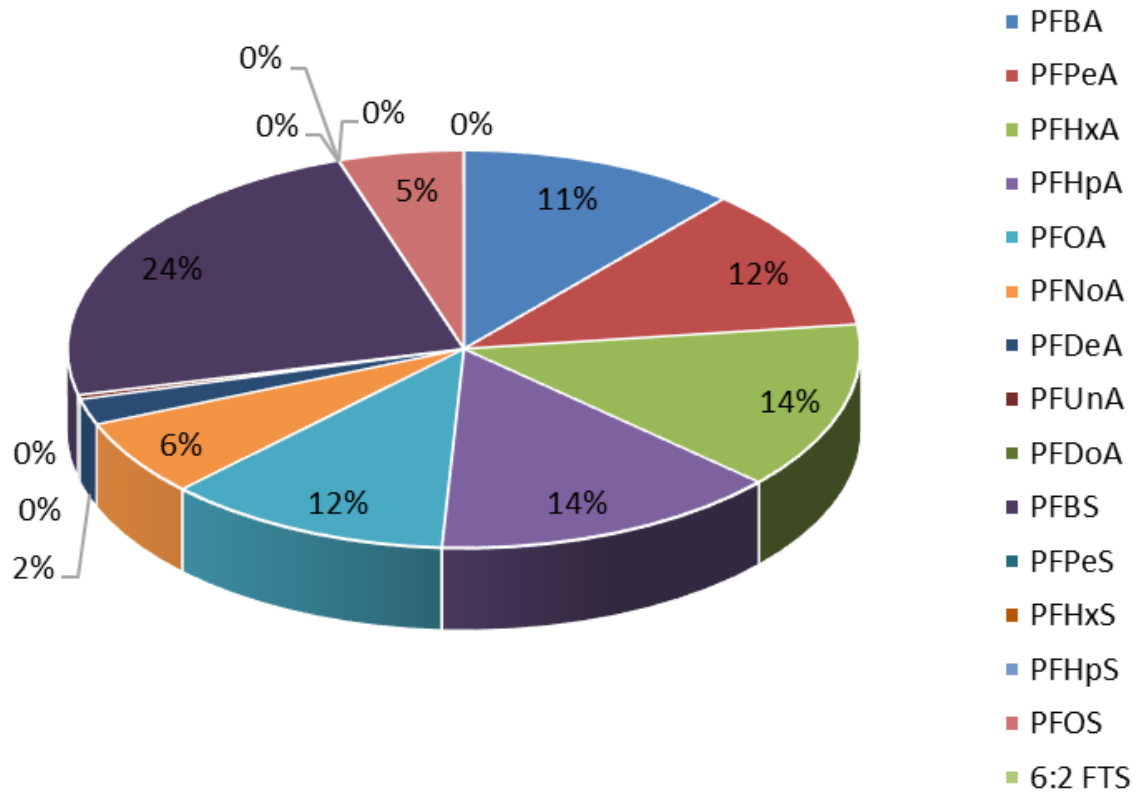


Abb. A9 / 31

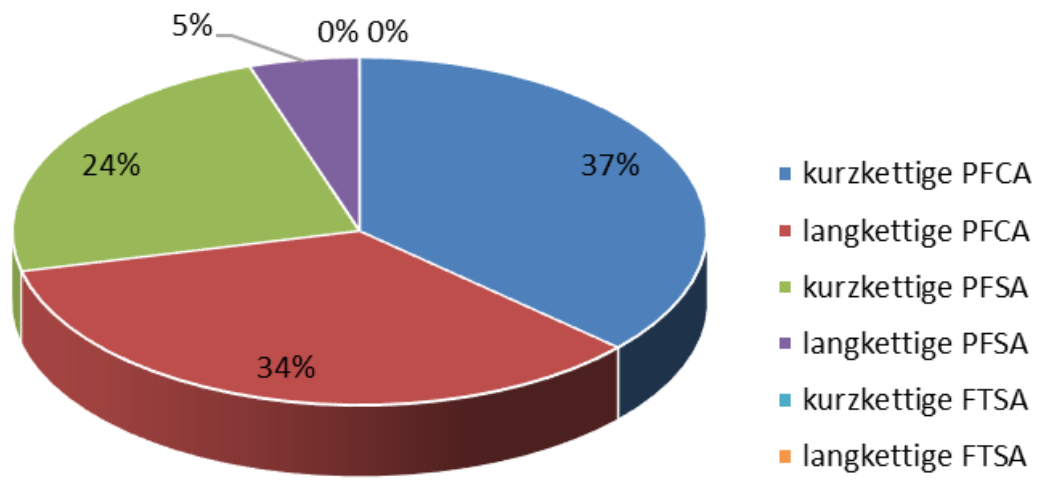
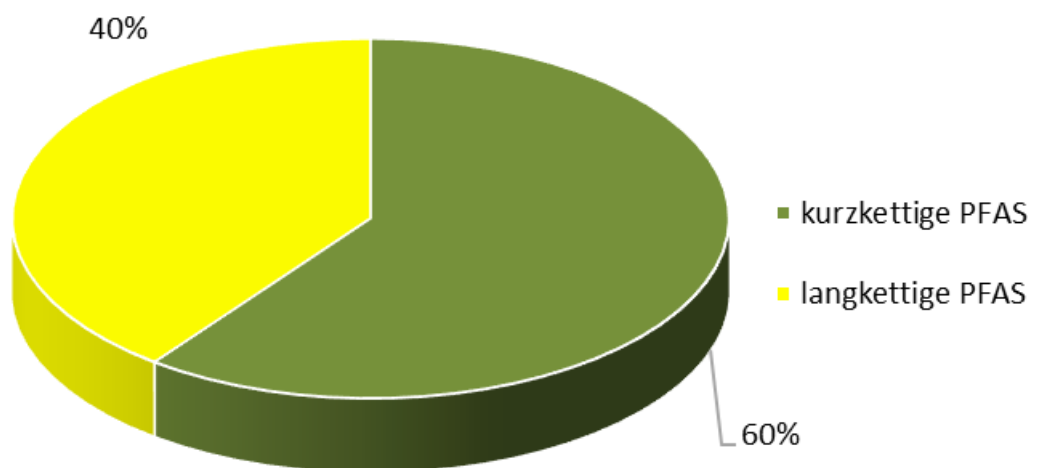


Abb. A9 / 32



Ergänzungen zu Abbildungen 4.1.4-4 a-f:

Elimination [%] für PFAS-Einzelsubstanzen bei Einsatz unterschiedlicher GAC-Mengen und einer DOC-Hintergrundbelastung von **4,4 mg/l**

Tab. A9 / 33

	50 mg/l GAC	100 mg/l GAC	200 mg/l GAC	300 mg/l GAC	400 mg/l GAC	500 mg/l GAC
	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]
PFBA	10,0	10,0	10,0	7,5	15,0	92,0
PFPeA	9,8	19,5	31,7	43,9	68,3	77,8
PFHxA	22,9	41,7	70,8	91,9	97,1	98,3
PFHpA	44,0	83,0	95,6	99,3	99,8	99,8
PFOA	73,2	97,3	99,1	99,9	99,9	99,9
PFNoA	91,8	99,5	99,5	99,9	99,9	99,9
PFDeA	96,8	99,8	99,5	99,9	99,9	99,9
PFUnA	98,3	99,9	99,7	100,0	100,0	100,0
PFDoA	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
PFBS	9,6	28,9	61,5	88,1	95,7	97,2
PFHxS	71,4	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
PFHpS	85,7	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
PFOS	93,9	99,7	99,4	99,9	99,9	99,9
6:2 FTS	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
Summe PFAS	35,4	52,9	67,9	78,9	85,2	95,6
DOC	2,3	22,7	34,1	22,7	36,4	43,2

Elimination [%] für PFAS-Einzelsubstanzen bei Einsatz unterschiedlicher GAC-Mengen und einer DOC-Hintergrundbelastung von **27 mg/l**

Tab. A9 / 34

	50 mg/l GAC	100 mg/l GAC	200 mg/l GAC	300 mg/l GAC	400 mg/l GAC	500 mg/l GAC
	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]
PFBA	0,00	0,0	0,0	2,5	0,0	0,0
PFPeA	7,3	7,3	9,8	2,4	24,4	0,0
PFHxA	4,2	10,4	0,0	10,4	14,6	0,0
PFHpA	2,0	4,0	0,0	12,0	26,0	96,0
PFOA	2,4	0,0	2,4	41,5	70,7	89,0
PFNoA	22,7	31,8	50,0	84,5	95,0	98,4
PFDeA	40,5	73,0	88,8	98,0	99,6	99,8
PFUnA	81,7	98,7	98,7	99,8	100,0	100,0
PFDoA	97,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
PFBS	0,0	0,0	0,0	1,2	0,0	4,8
PFHxS	32,1	17,9	17,9	32,1	60,7	85,7
PFHpS	0,0	7,1	28,6	64,3	92,9	100,0
PFOS	0,0	27,8	44,4	91,1	98,3	99,4
6:2 FTS	0,0	0,0	11,8	47,1	82,4	88,2
Summe PFAS	2,9	5,9	6,8	21,1	29,1	38,9
DOC	78,1	79,3	80,4	84,1	81,9	83,3

Elimination [%] für PFAS-Einzelsubstanzen bei Einsatz unterschiedlicher GAC-Mengen und einer DOC-Hintergrundbelastung von **84 mg/l**

Tab. A9 / 35

	50 mg/l GAC	100 mg/l GAC	200 mg/l GAC	300 mg/l GAC	400 mg/l GAC	500 mg/l GAC
	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]
PFBA	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
PFPeA	7,3	0,0	4,9	0,0	0,0	0,0
PFHxA	0,0	0,0	6,3	0,0	0,0	6,3
PFHpA	0,0	4,0	2,0	0,0	0,0	0,0
PFOA	0,0	2,4	2,4	0,0	0,0	2,4
PFNoA	9,1	22,7	18,2	18,2	18,2	31,8
PFDeA	23,0	43,2	35,1	66,2	70,3	78,4
PFUnA	50,8	69,2	75,0	91,7	95,2	96,5
PFDoA	89,4	95,5	97,0	100,0	100,0	100,0
PFBS	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
PFHxS	3,6	17,9	21,4	0,0	0,0	14,3
PFHpS	0,0	0,0	0,0	21,4	21,4	17,9
PFOS	0,0	0,0	0,0	5,6	11,1	27,8
6:2 FTS	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	11,8
Summe PFAS	0,4	0,2	1,6	0,6	0,1	2,6
DOC	56,0	70,2	77,4	65,5	72,6	81,0

Elimination [%] für PFAS-Einzelsubstanzen bei Einsatz unterschiedlicher GAC-Mengen und einer DOC-Hintergrundbelastung von **170 mg/l**

Tab. A9 / 36

	50 mg/l GAC	100 mg/l GAC	200 mg/l GAC	300 mg/l GAC	400 mg/l GAC	500 mg/l GAC
	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]
PFBA	0,0	0,0	0,0	7,5	7,5	7,5
PFPeA	0,0	0,0	7,3	9,8	12,2	12,2
PFHxA	4,2	0,0	0,0	10,4	12,5	14,6
PFHpA	6,0	0,0	0,0	12,0	12,0	12,0
PFOA	17,1	0,0	0,0	12,2	12,2	9,8
PFNoA	18,2	4,5	0,0	9,1	9,1	18,2
PFDeA	24,3	14,9	0,0	67,6	62,2	70,3
PFUnA	27,5	48,3	38,3	83,3	85,0	92,5
PFDoA	0,0	72,7	81,8	100,0	100,0	100,0
PFBS	0,0	0,0	0,0	0,0	1,2	0,0
PFHxS	0,0	3,6	3,6	0,0	28,6	0,0
PFHpS	0,0	0,0	7,1	0,0	0,0	0,0
PFOS	11,1	0,0	0,0	33,3	33,3	27,8
6:2 FTS	0,0	0,0	0,0	100,0	100,0	100,0
Summe PFAS	0,3	0,1	0,0	10,5	11,3	11,2
DOC	5,9	0,0	0,0	54,1	44,8	62,4

Elimination [%] für PFAS-Einzelsubstanzen bei Einsatz unterschiedlicher GAC-Mengen und einer DOC-Hintergrundbelastung von **370 mg/l**

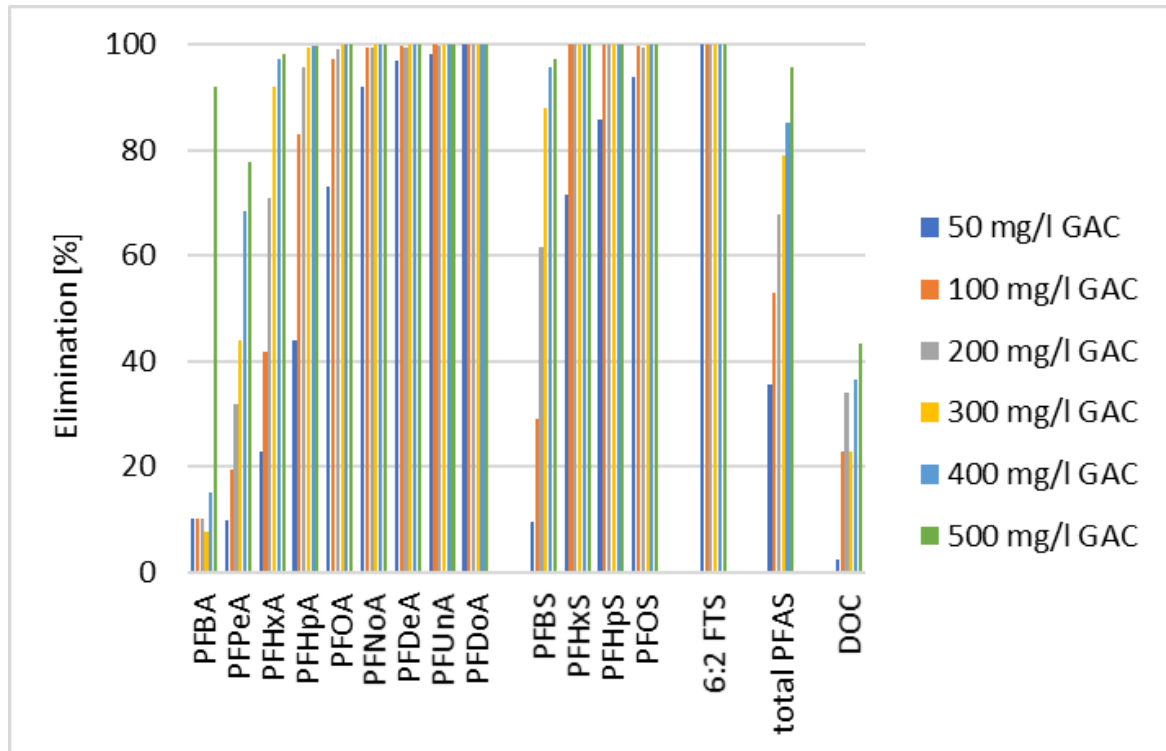
Tab. A9 / 37

	50 mg/l GAC	100 mg/l GAC	200 mg/l GAC	300 mg/l GAC	400 mg/l GAC	500 mg/l GAC
	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]
PFBA	5,0	0,0	0,0	2,5	2,5	5,0
PFPeA	12,2	0,0	0,0	9,8	9,8	14,6
PFHxA	10,4	0,0	0,0	4,2	6,3	8,3
PFHpA	6,0	0,0	0,0	4,0	4,0	6,0
PFOA	7,3	0,0	0,0	2,4	2,4	2,4
PFNoA	0,0	0,0	0,0	4,5	4,5	0,0
PFDeA	41,9	55,4	31,1	64,9	52,7	25,7
PFUnA	36,7	49,2	65,8	84,2	79,2	70,0
PFDoA	54,5	54,5	100,0	100,0	100,0	100,0
PFBS	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
PFHxS	0,0	0,0	0,0	0,0	28,6	0,0
PFHpS	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
PFOS	0,0	11,1	0,0	22,2	22,2	16,7
6:2 FTS	0,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
Summe PFAS	4,4	0,0	0,0	3,9	4,2	5,3
DOC	5,4	27,0	0,0	0,0	0,0	2,7

Ergänzungen zu Abbildungen 4.1.4-4 a-f:

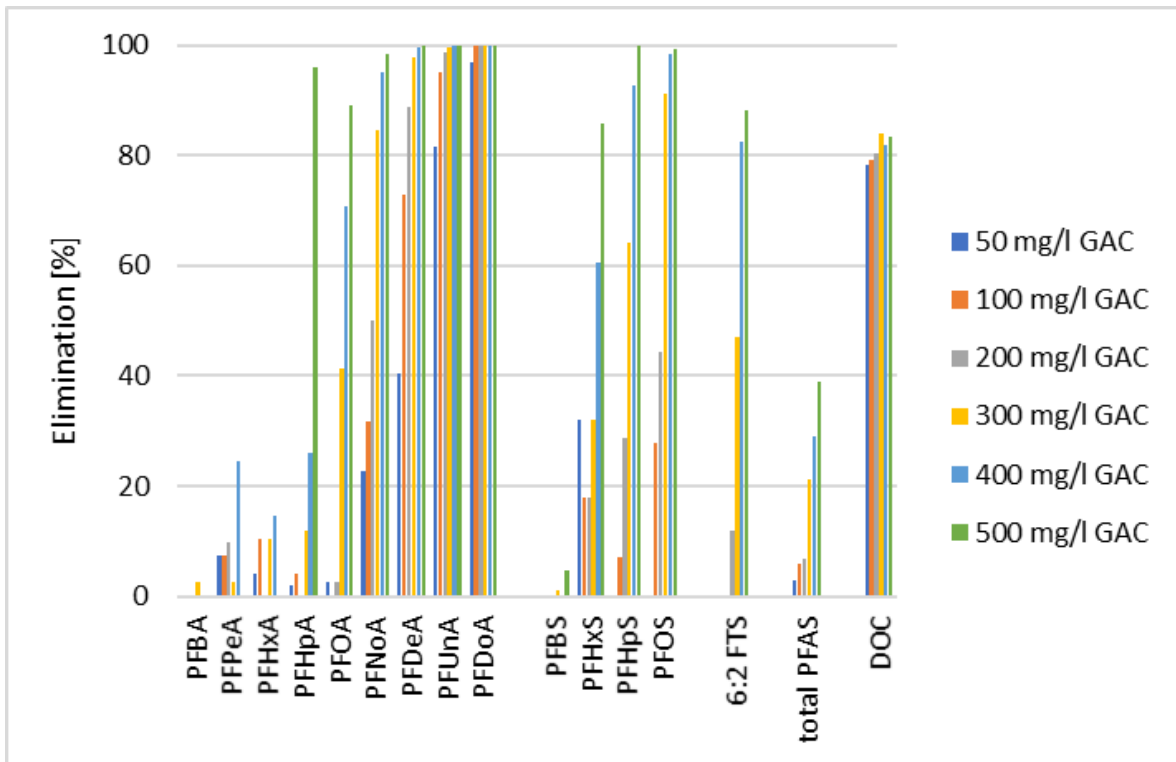
Elimination [%] für PFAS-Einzelsubstanzen bei Einsatz unterschiedlicher GAC-Mengen und einer DOC-Hintergrundbelastung von **4,4 mg/l**

Abb. A9 / 38



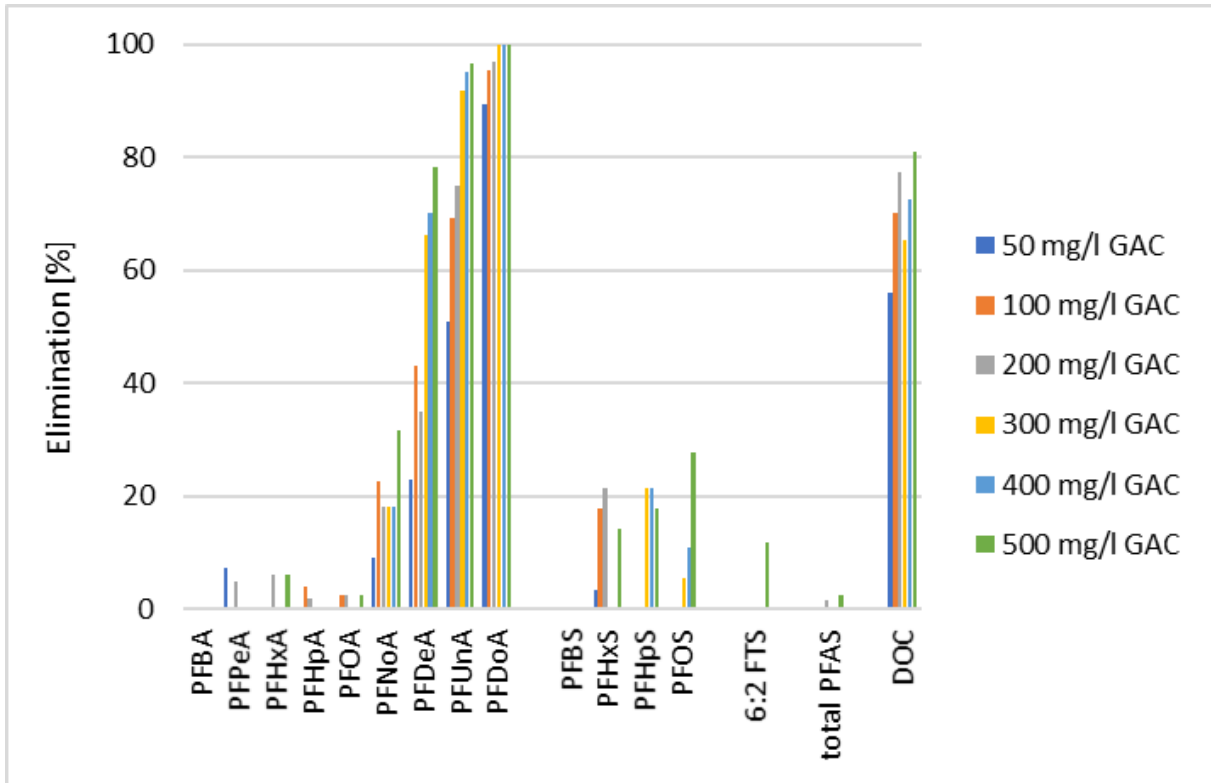
Elimination [%] für PFAS-Einzelsubstanzen bei Einsatz unterschiedlicher GAC-Mengen und einer DOC-Hintergrundbelastung von **27 mg/l**

Abb. A9 / 39



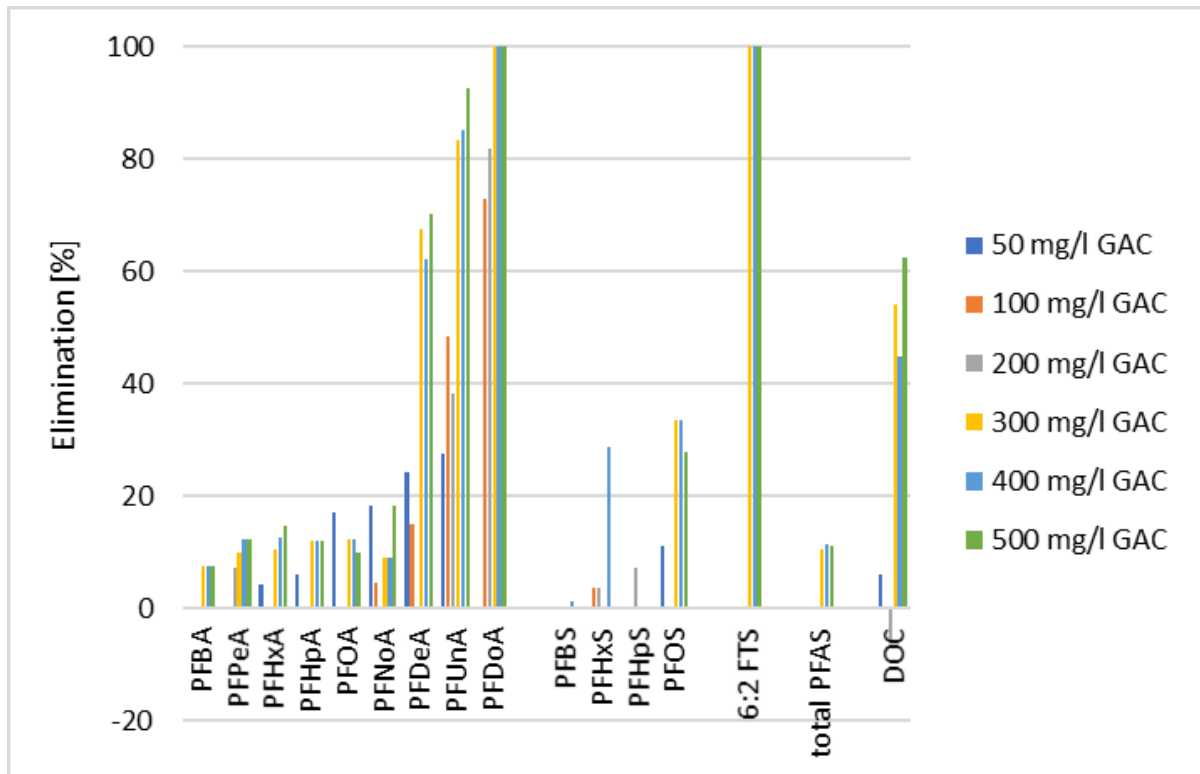
Elimination [%] für PFAS-Einzelsubstanzen bei Einsatz unterschiedlicher GAC-Mengen und einer DOC-Hintergrundbelastung von **84 mg/l**

Abb. A9 / 40



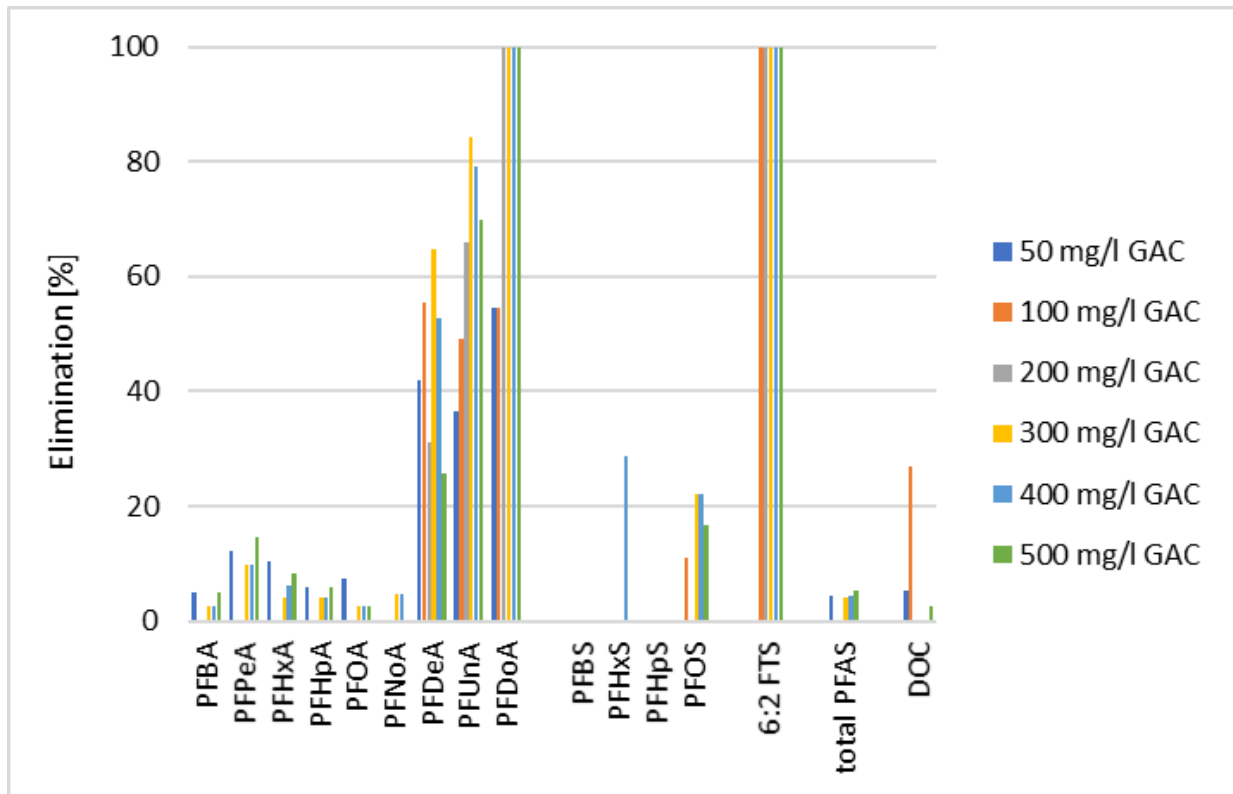
Elimination [%] für PFAS-Einzelsubstanzen bei Einsatz unterschiedlicher GAC-Mengen und einer DOC-Hintergrundbelastung von **170 mg/l**

Abb. A9 / 41



Elimination [%] für PFAS-Einzelsubstanzen bei Einsatz unterschiedlicher GAC-Mengen und einer DOC-Hintergrundbelastung von **370 mg/l**

Abb. A9 / 42



zu Kap. 4.3.1

Ergänzungen zu Tabelle 4.3.1.1-1:

PFAS-Belastung im Rohwasser mit Zusammensetzung [ng/l] und Anteile an der Gesamtbelastung [%]

Abb. A9 / 43

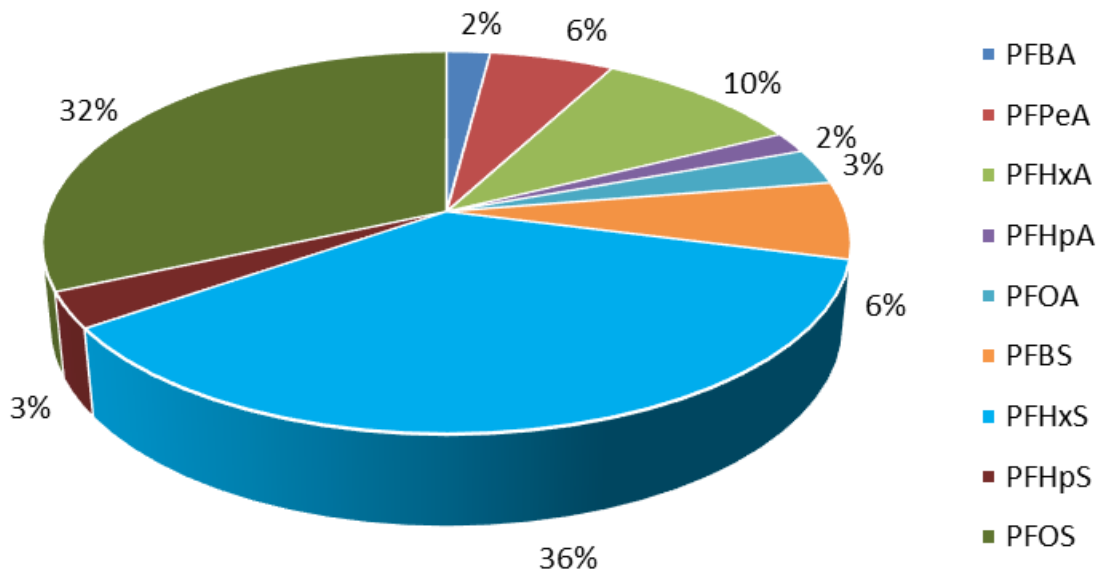


Abb. A9 / 44

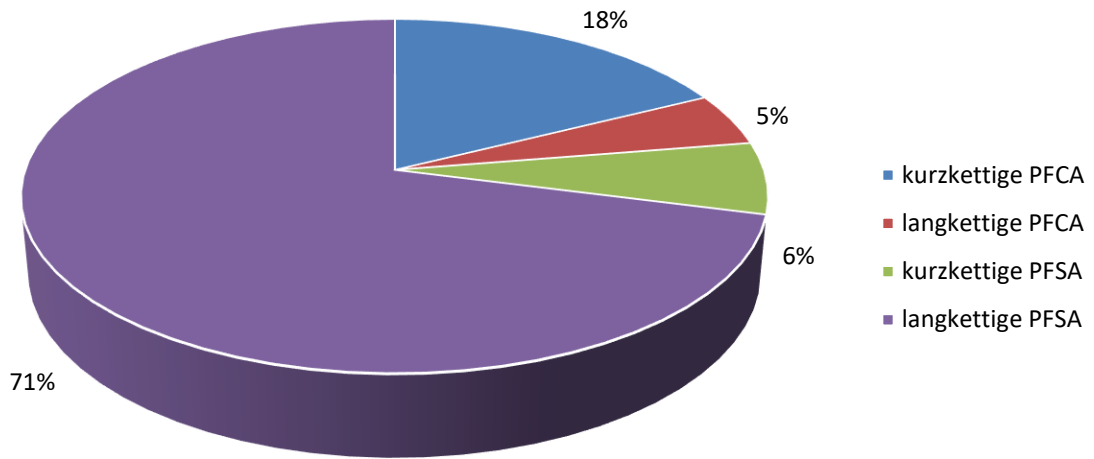
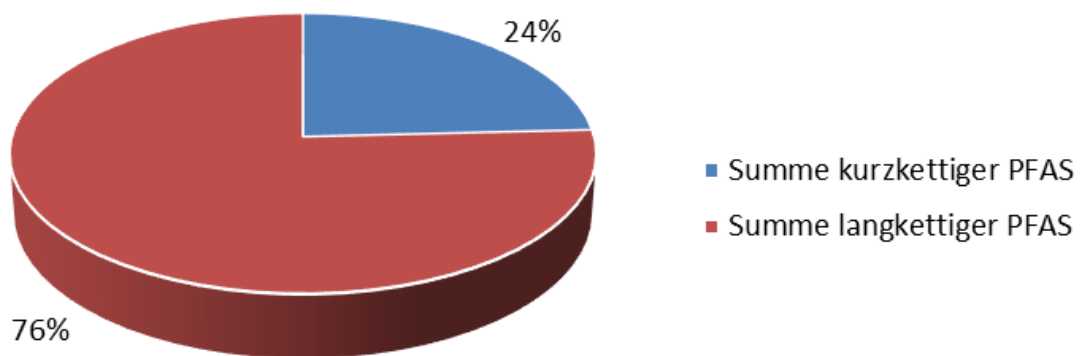


Abb. A9 / 45



Ergänzungen zu Tabelle 4.3.1.2-1:

PFAS-Belastung im Rohwasser mit Zusammensetzung [ng/l] und Anteile an der Gesamtbelastung [%]

Abb. A9 / 46

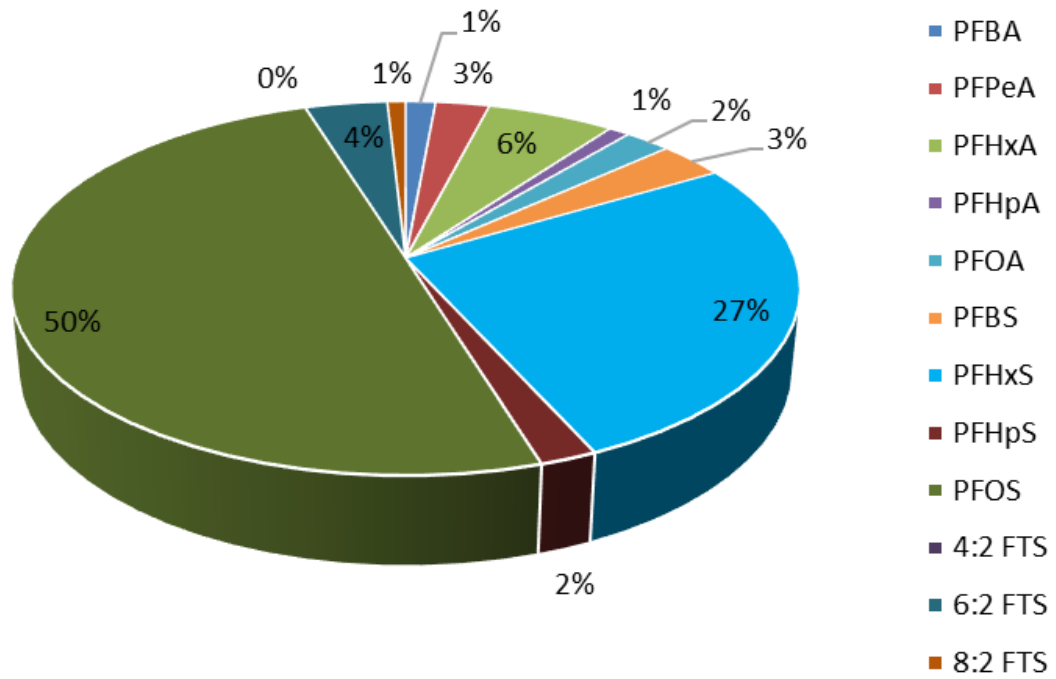


Abb. A9 / 47

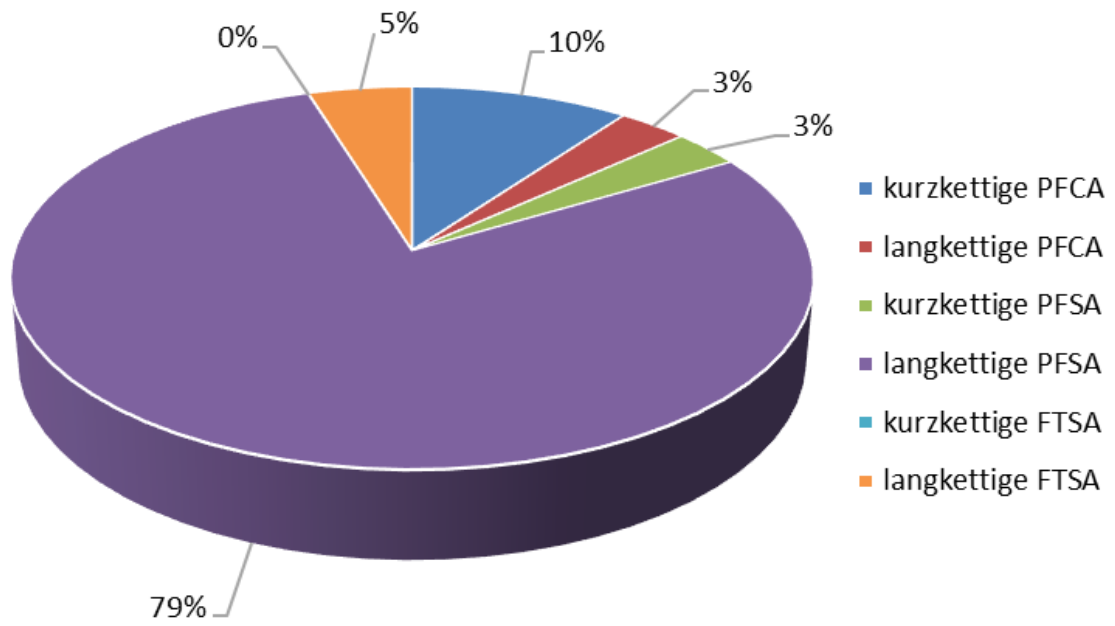
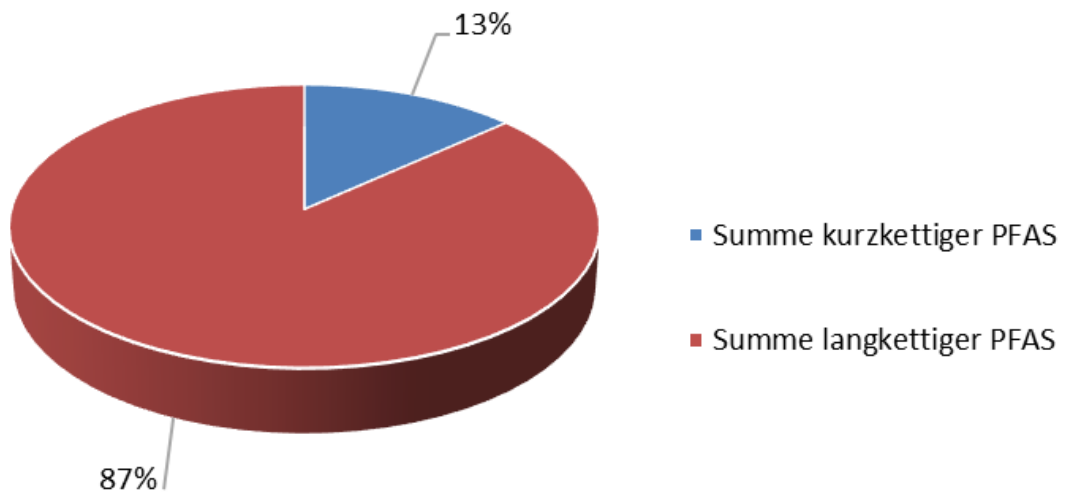


Abb. A9 / 48



zu Kap. 4.3.2.1

Ergänzungen zu Tabelle 4.3.2.1-1:

PFAS-Belastung im Rohwasser mit Zusammensetzung [ng/l] und Anteile an der Gesamtbelastung [%]

Abb. A9 / 49

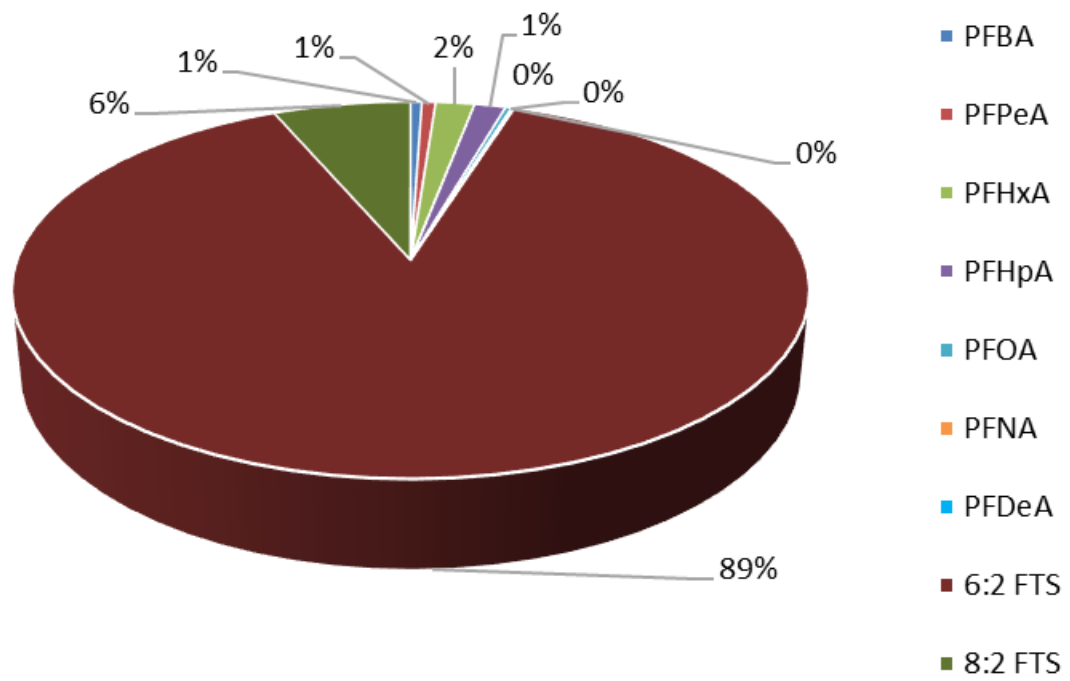


Abb. A9 / 50

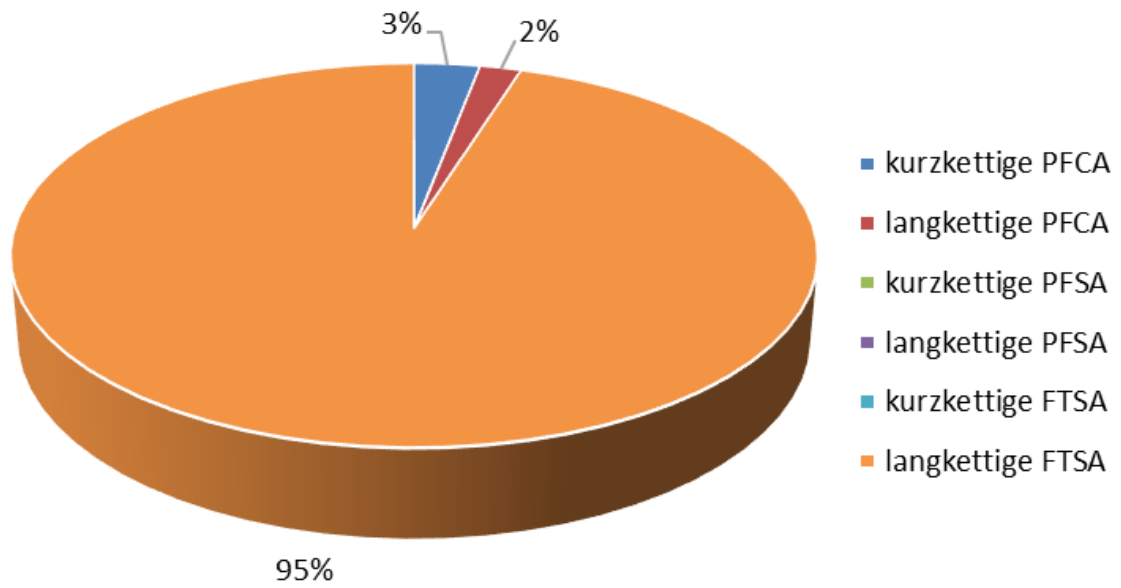
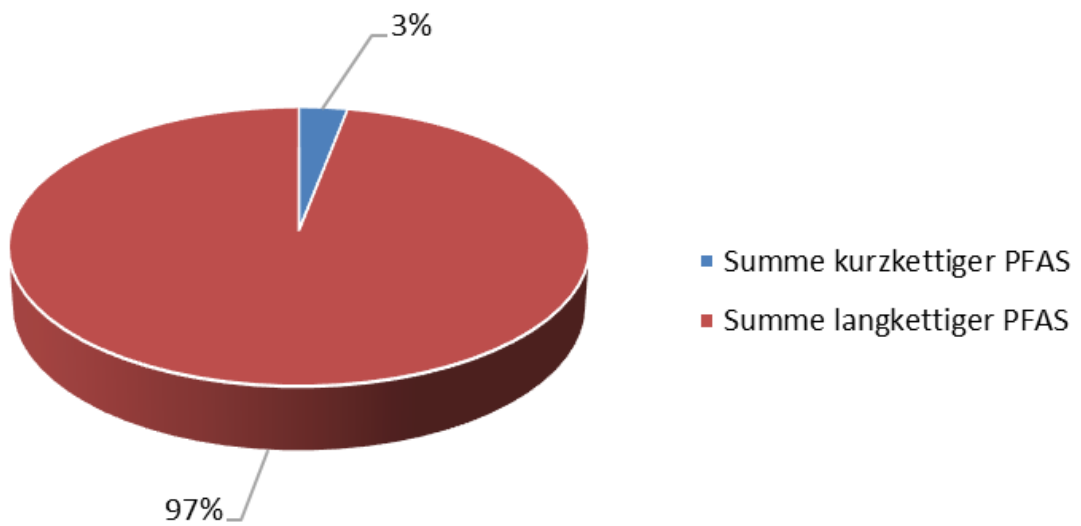


Abb. A9 / 51



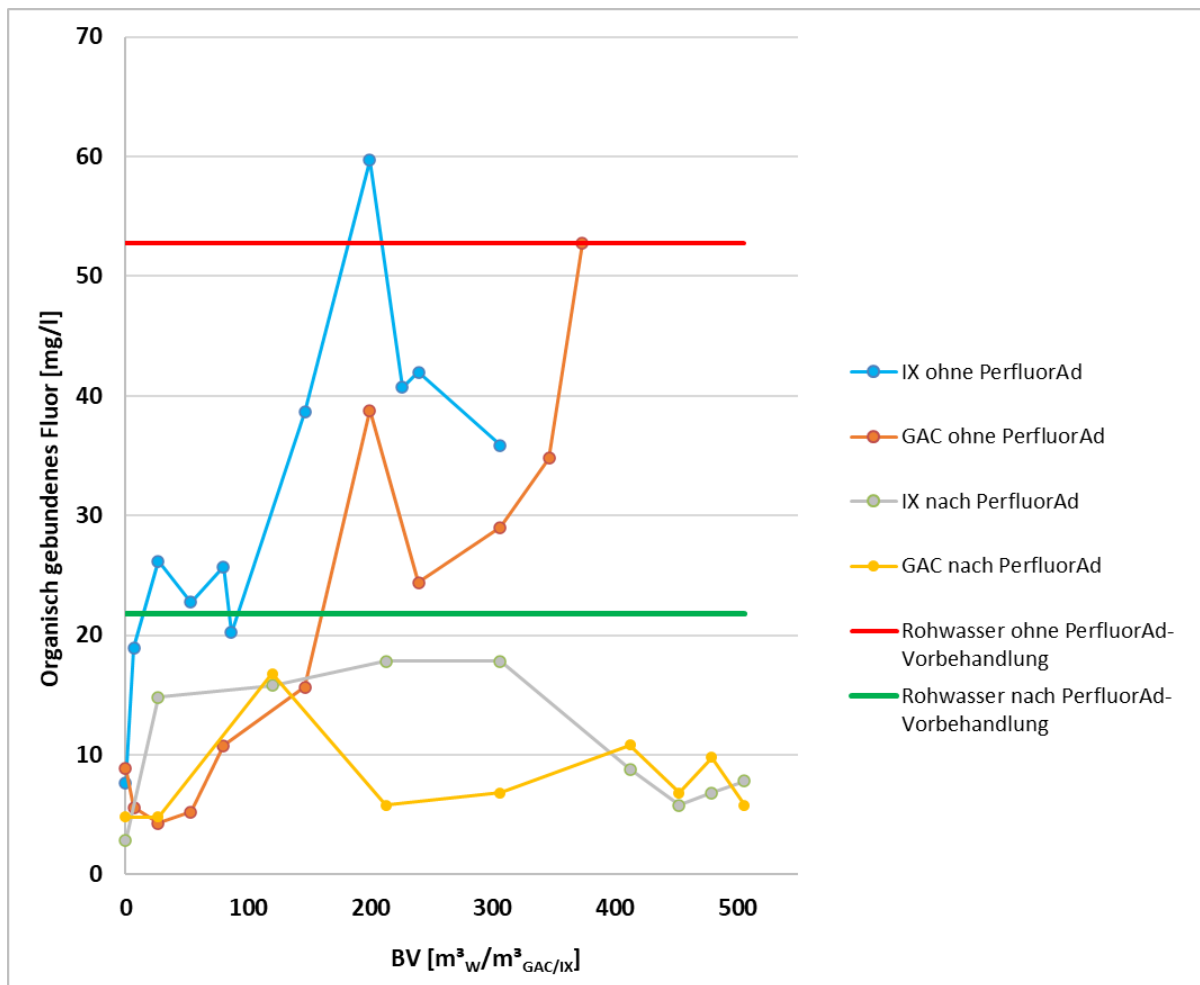
zu Kap. 4.3.2.2

Ergänzungen zu den Abbildungen 4.3.2.2-1 a-f:

Durchbruchverhalten bei Aufbereitung eines Löschwassers als **0,5% AFFF-Premix**:

Ablaufkonzentration **organisch gebundenes Fluor [mg/l]**

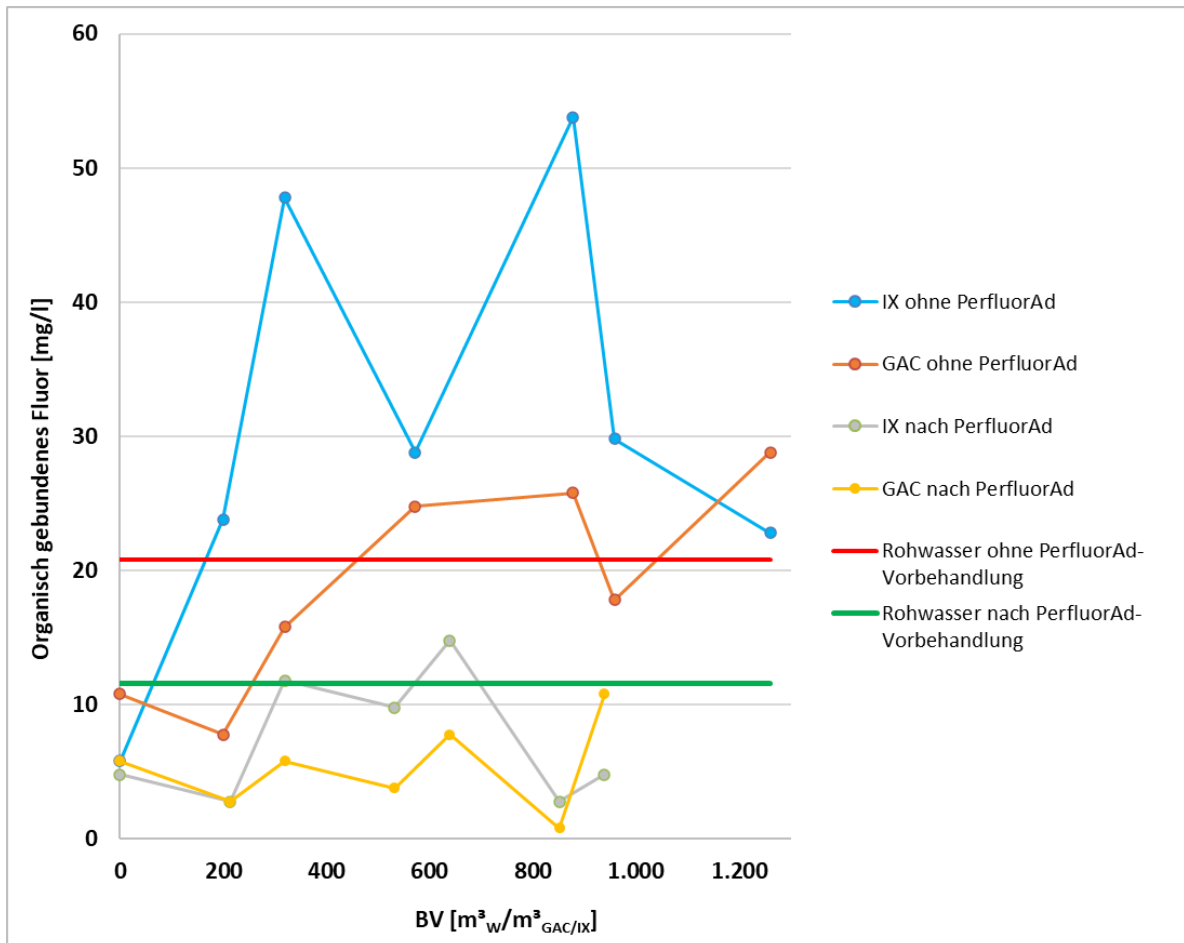
Abb. A9 / 52



Durchbruchverhalten bei Aufbereitung eines Löschwassers als **0,25% AFFF-Premix**:

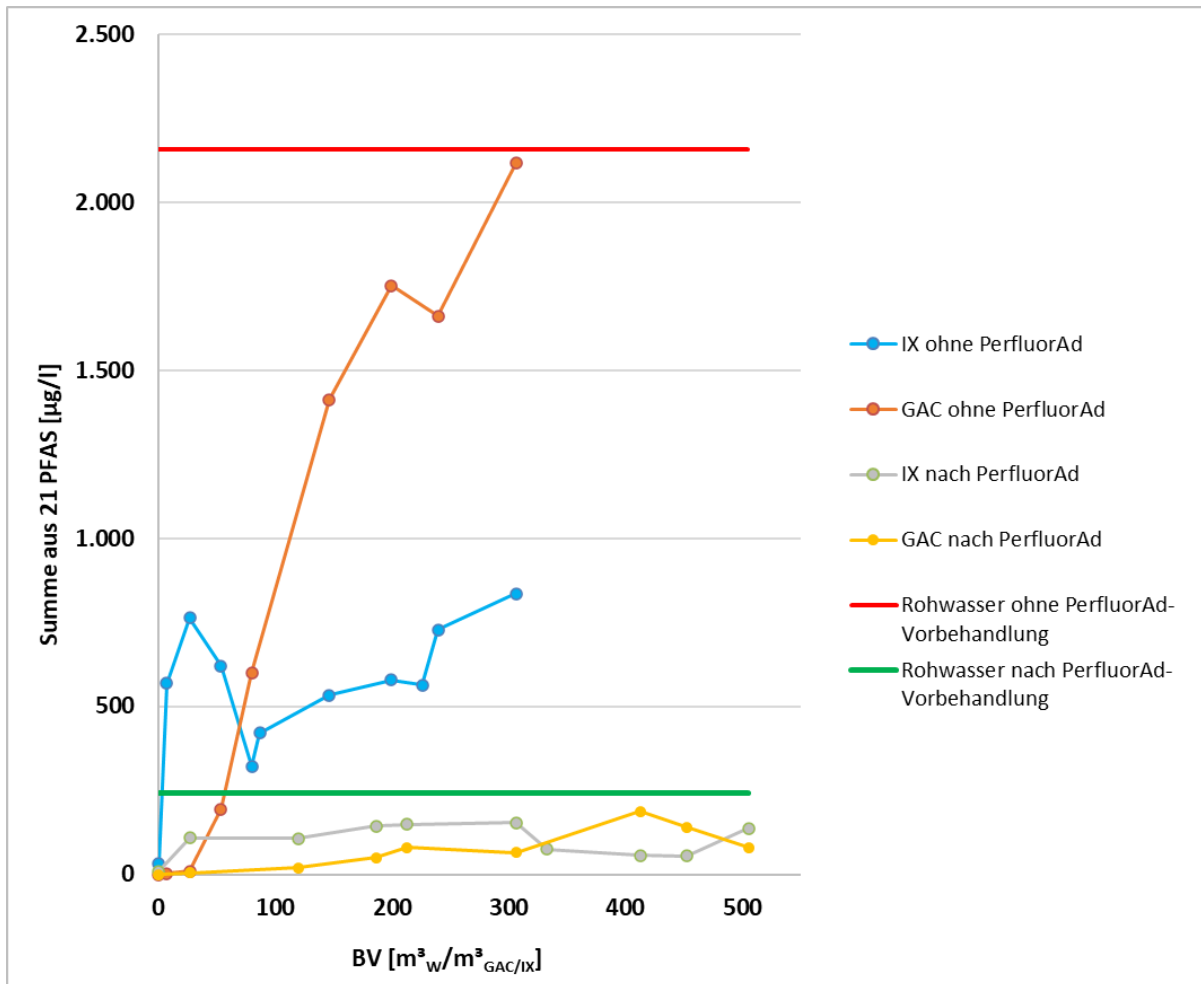
Ablaufkonzentration **organisch gebundenes Fluor [mg/l]**

Abb. A9 / 53



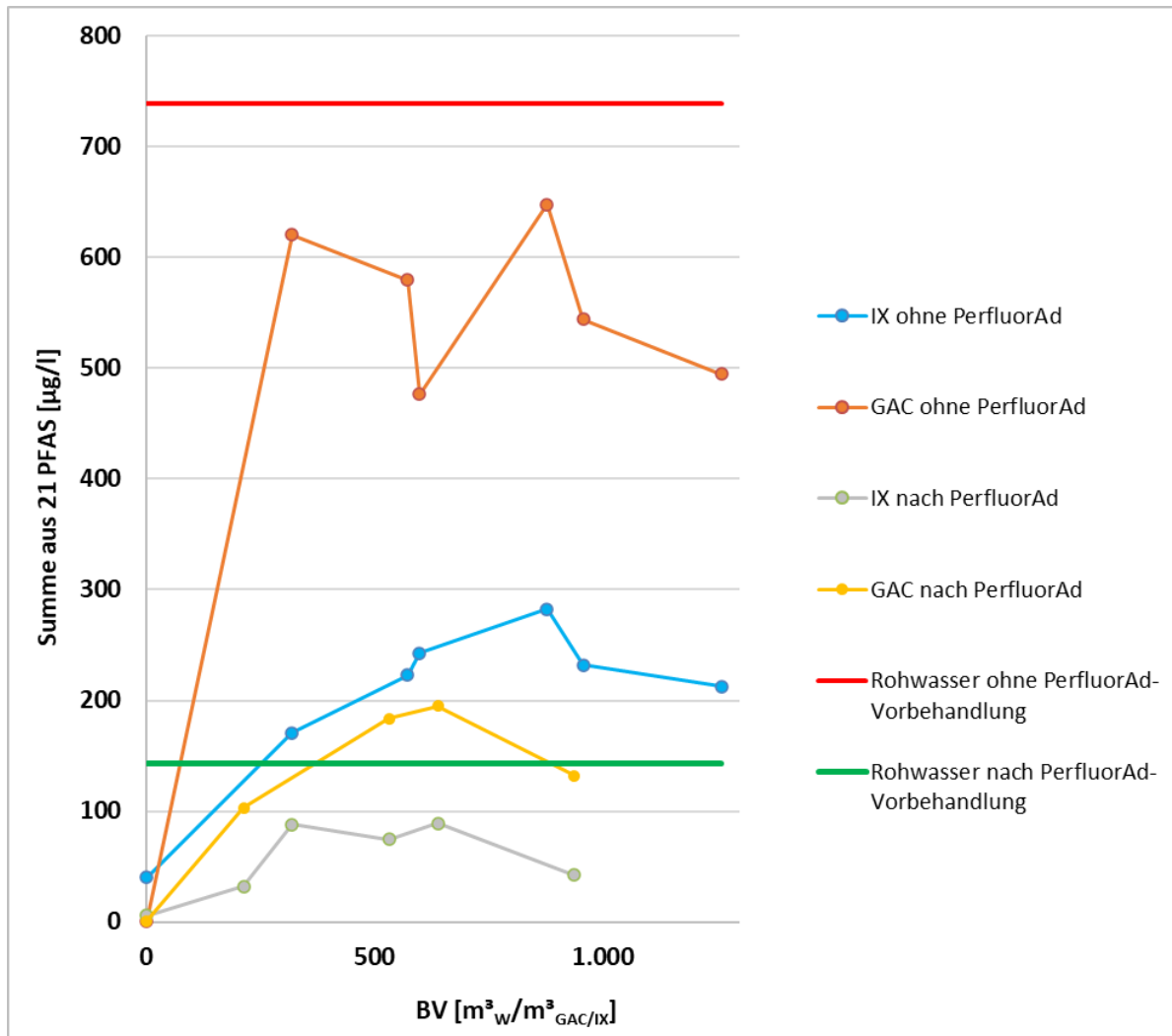
Durchbruchverhalten bei Aufbereitung eines Löschwassers als **0,5% AFFF-Premix**
 Ablaufkonzentration **Summe aus 21 PFAS-Substanzen [$\mu\text{g}/\text{l}$]**

Abb. A9 / 54



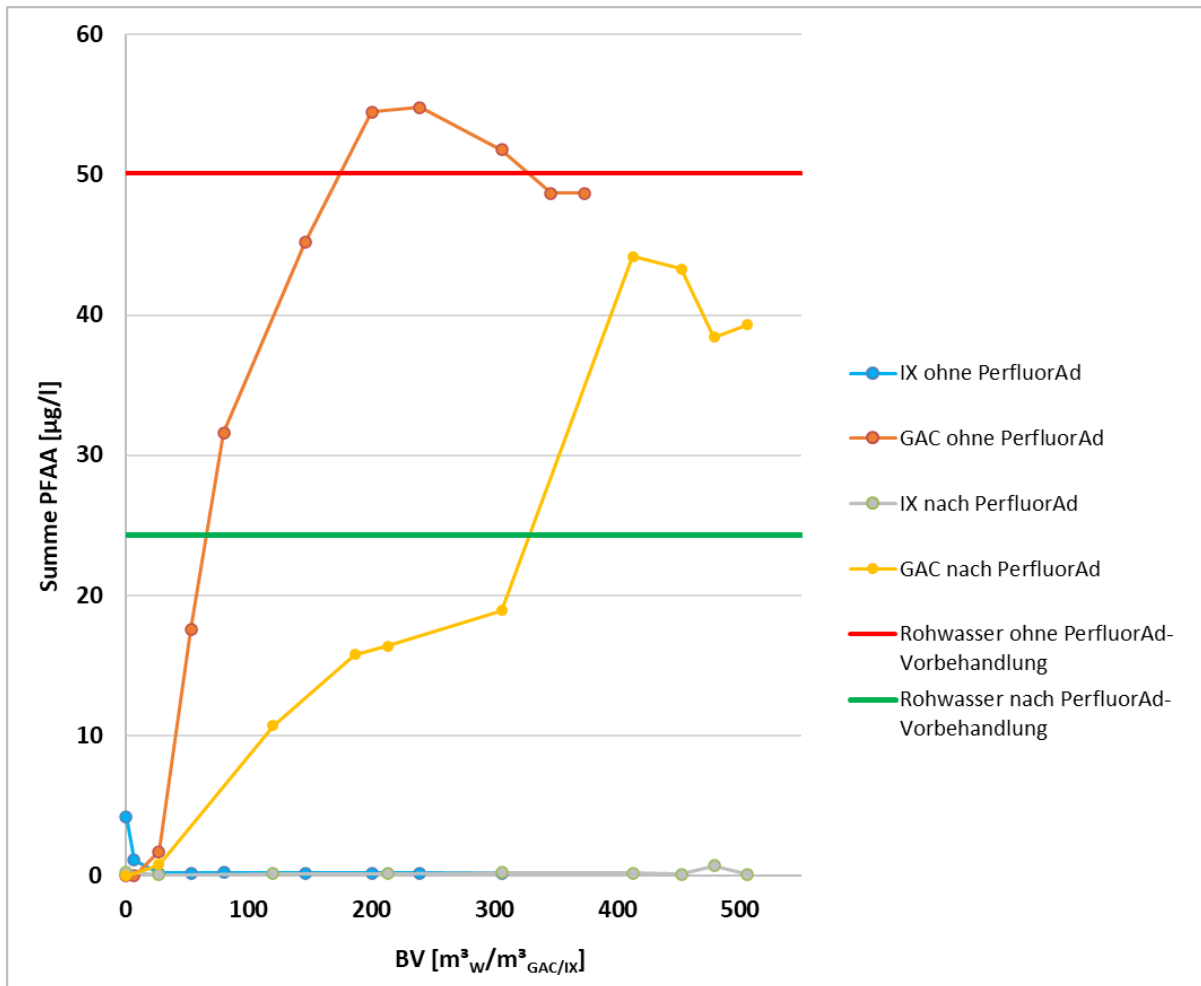
Durchbruchverhalten bei Aufbereitung eines Löschwassers als **0,25% AFFF-Premix**
 Ablaufkonzentration **Summe aus 21 PFAS-Substanzen** [$\mu\text{g/l}$]

Abb. A9 / 55



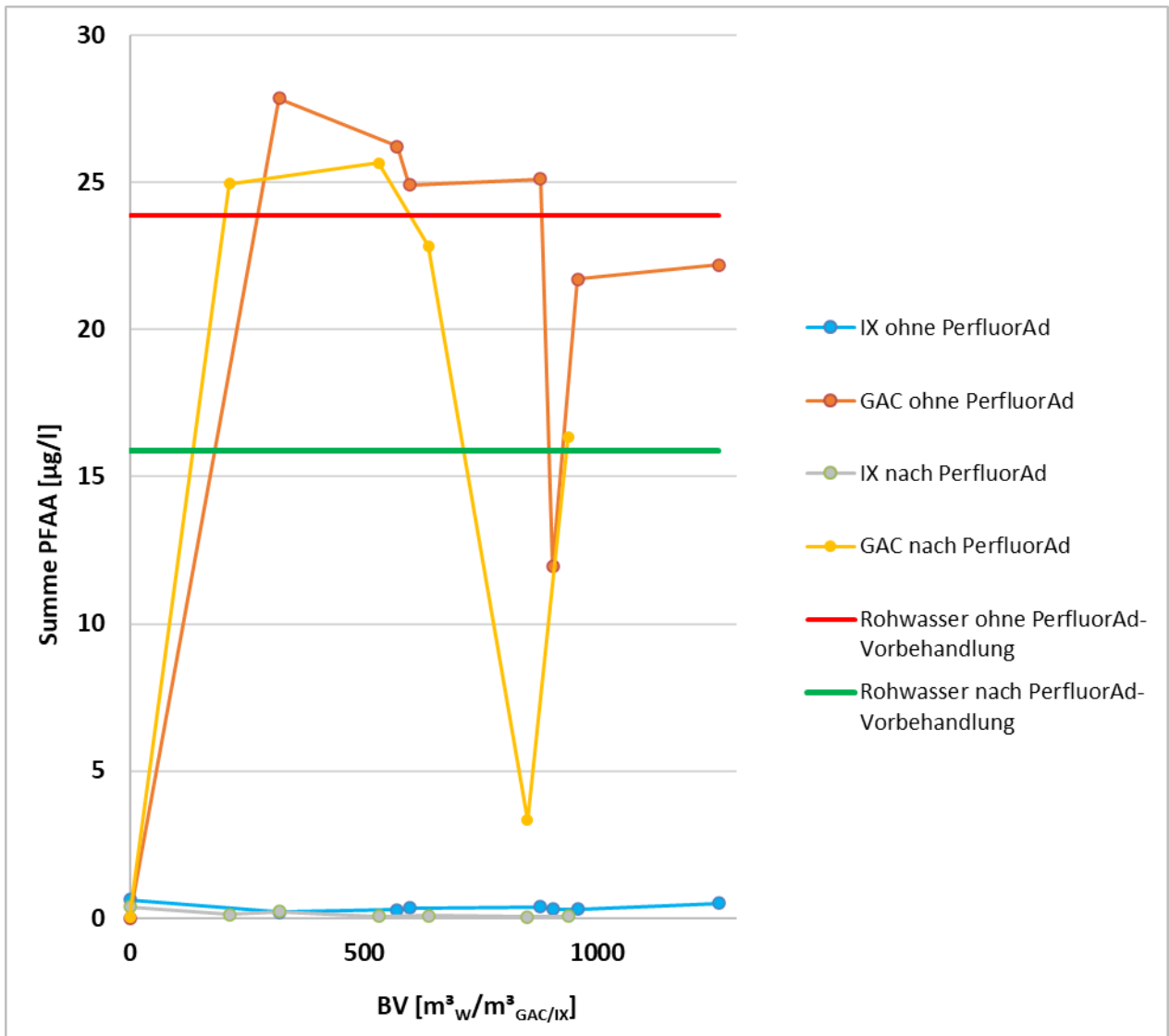
Durchbruchverhalten bei Aufbereitung eines Löschwassers als **0,5% AFFF-Premix**
Ablaufkonzentration **Summe PFAA [$\mu\text{g}/\text{l}$]**

Abb. A9 / 56



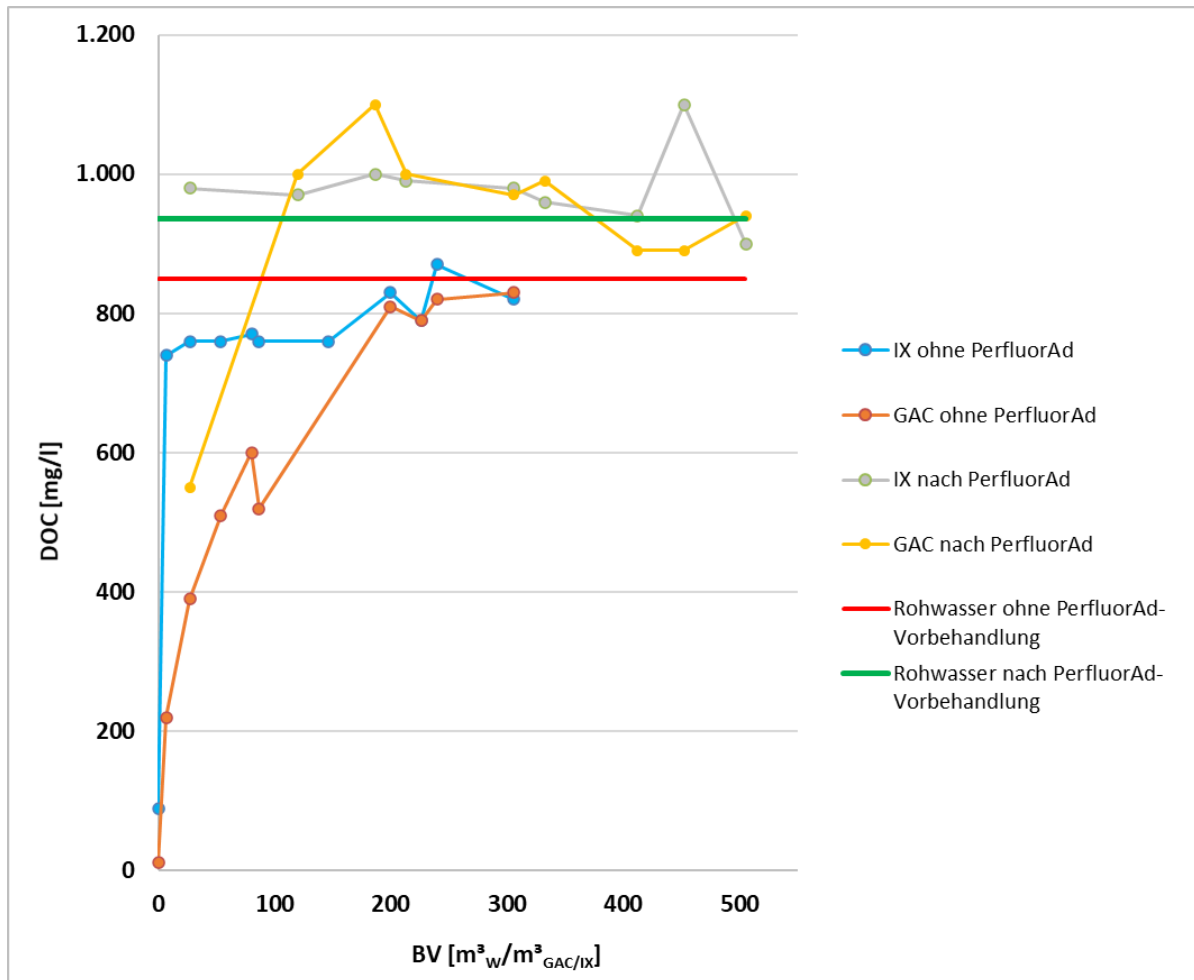
Durchbruchverhalten bei Aufbereitung eines Löschwassers als **0,25% AFFF-Premix**
 Ablaufkonzentration **Summe PFAA [$\mu\text{g/l}$]**

Abb. A9 / 57



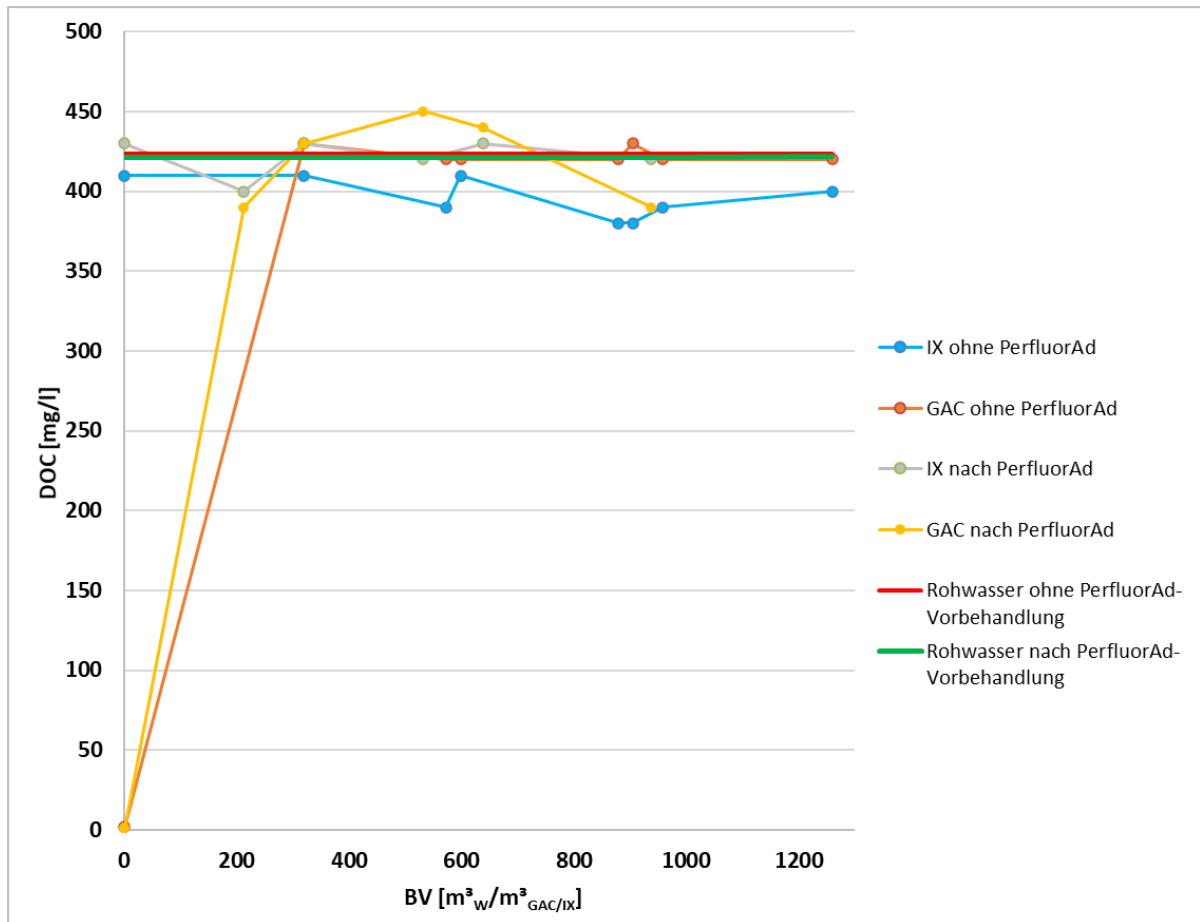
Durchbruchverhalten bei Aufbereitung eines Löschwassers als **0,5% AFFF-Premix**
 Ablaufkonzentration DOC [mg/l]

Abb. A9 / 58



Durchbruchverhalten bei Aufbereitung eines Löschwassers als **0,25% AFFF-Premix**
 Ablaufkonzentration DOC [mg/l]

Abb. A9 / 59



zu Kap. 4.3.3.1

Ergänzungen zu den Abbildungen 4.3.3.1-1 a-f:

Elimination [%] für PFAS-Einzelsubstanzen bei Einsatz unterschiedlicher GAC-Mengen und einer DOC-Hintergrundbelastung von **4,4 mg/l**

Tab. A9 / 60

	50 mg/l GAC	100 mg/l GAC	200 mg/l GAC	300 mg/l GAC	400 mg/l GAC	500 mg/l GAC
	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]
PFBA	15,0	17,5	22,5	20,0	30,0	22,5
PFPeA	29,3	46,3	53,7	61,0	77,3	56,1
PFHxA	77,1	75,0	80,4	91,5	97,3	83,8
PFHpA	95,4	94,2	94,6	98,8	99,7	96,4
PFOA	99,0	98,4	96,6	99,5	99,9	98,8
PFNoA	99,7	99,4	99,5	99,8	99,9	99,6
PFDeA	99,9	99,6	99,6	99,9	100,0	99,9
PFUnA	99,9	99,8	99,7	100,0	100,0	100,0
PFDoA	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
PFBS	94,5	94,0	93,3	94,9	97,6	91,3
PFHxS	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
PFHpS	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
PFOS	99,9	99,8	99,8	100,0	100,0	99,9
6:2 FTS	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
Summe PFAS	76,9	78,5	80,3	83,7	88,4	81,1
DOC	-377,3	-331,8	-331,8	-263,6	-195,5	-240,9

Elimination [%] für PFAS-Einzelsubstanzen bei Einsatz unterschiedlicher GAC-Mengen und einer DOC-Hintergrundbelastung von **27 mg/l**

Tab. A9 / 61

	50 mg/l GAC	100 mg/l GAC	200 mg/l GAC	300 mg/l GAC	400 mg/l GAC	500 mg/l GAC
	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]
PFBA	2,5	5,0	5,0	5,0	5,0	7,5
PFPeA	7,3	12,2	14,6	14,6	17,1	22,0
PFHxA	10,4	16,7	16,7	22,9	33,3	54,2
PFHpA	42,0	38,0	44,0	92,0	74,0	89,0
PFOA	70,7	68,3	70,7	79,0	92,2	97,7
PFNoA	92,7	91,8	82,3	94,1	98,3	99,5
PFDeA	98,7	98,4	98,1	98,9	99,7	99,9
PFUnA	99,8	99,8	99,7	99,8	99,9	100,0
PFDoA	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
PFBS	12,0	16,9	20,5	25,3	54,2	78,3
PFHxS	33,3	85,7	89,3	89,3	100,0	100,0
PFHpS	82,1	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
PFOS	99,3	99,2	99,1	99,5	99,9	100,0
6:2 FTS	82,4	76,5	88,2	100,0	100,0	100,0
Summe PFAS	33,0	34,9	37,2	47,1	54,9	67,1
DOC	14,8	18,5	22,2	29,6	37,0	40,7

Elimination [%] für PFAS-Einzelsubstanzen bei Einsatz unterschiedlicher GAC-Mengen und einer DOC-Hintergrundbelastung von **84 mg/l**

Tab. A9 / 62

	50 mg/l GAC	100 mg/l GAC	200 mg/l GAC	300 mg/l GAC	400 mg/l GAC	500 mg/l GAC
	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]
PFBA	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0
PFPeA	14,6	14,6	17,1	9,8	17,1	17,1
PFHxA	16,7	14,6	12,5	18,8	16,7	18,8
PFHpA	14,0	24,0	20,0	20,0	22,0	22,0
PFOA	39,0	43,9	36,6	36,6	36,6	36,6
PFNoA	71,4	77,7	65,9	70,0	65,5	69,1
PFDeA	94,1	96,5	95,1	96,2	93,1	94,3
PFUnA	98,3	98,3	98,3	99,2	98,3	98,3
PFDoA	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
PFBS	6,0	8,4	2,4	9,6	9,6	6,0
PFHxS	64,3	64,3	28,6	64,3	64,3	64,3
PFHpS	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
PFOS	96,2	97,5	97,3	98,5	95,9	96,0
6:2 FTS	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
Summe PFAS	24,8	27,6	24,0	26,0	26,4	26,1
DOC	42,9	35,7	34,5	38,1	40,5	45,2

Elimination [%] für PFAS-Einzelsubstanzen bei Einsatz unterschiedlicher GAC-Mengen und einer DOC-Hintergrundbelastung von **170 mg/l**

Tab. A9 / 63

	50 mg/l GAC	100 mg/l GAC	200 mg/l GAC	300 mg/l GAC	400 mg/l GAC	500 mg/l GAC
	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]
PFBA	0,0	0,0	5,0	0,0	5,0	10,0
PFPeA	4,9	0,0	14,6	0,0	12,2	17,1
PFHxA	2,1	2,1	10,4	0,0	10,4	16,7
PFHpA	4,0	8,0	12,0	0,0	14,0	22,0
PFOA	19,5	12,2	17,1	0,0	24,4	43,9
PFNoA	36,4	22,7	22,7	31,8	36,4	76,4
PFDeA	71,6	66,2	68,9	74,3	74,3	96,8
PFUnA	39,2	48,3	34,2	53,3	60,0	97,5
PFDoA	0,0	24,2	0,0	24,2	24,2	100,0
PFBS	0,0	0,0	0,0	0,0	3,6	7,2
PFHxS	28,6	28,6	0,0	28,6	28,6	100,0
PFHpS	28,6	28,6	28,6	28,6	0,0	100,0
PFOS	48,9	48,3	44,4	57,2	64,4	96,9
6:2 FTS	100,0	100,0	100,0	0,0	0,0	41,2
Summe PFAS	8,7	5,8	12,1	0,0	16,4	27,5
DOC	5,9	5,9	5,9	0,0	11,8	17,6

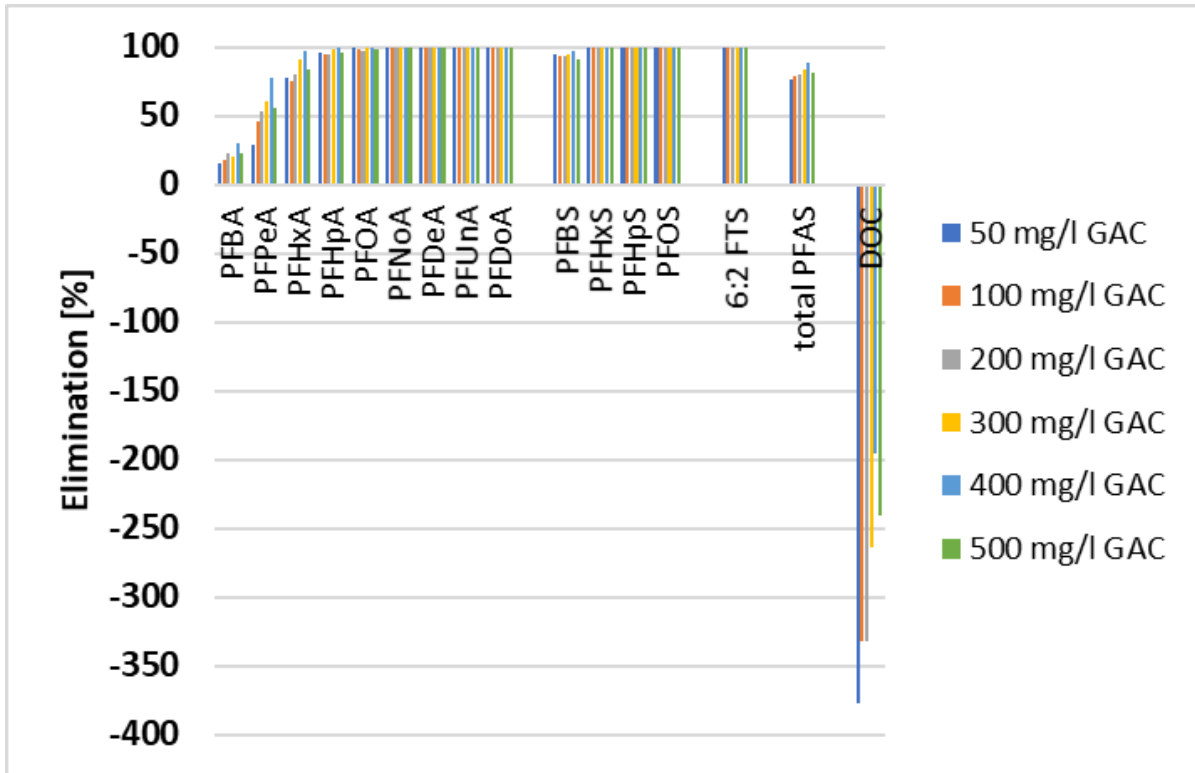
Elimination [%] für PFAS-Einzelsubstanzen bei Einsatz unterschiedlicher GAC-Mengen und einer DOC-Hintergrundbelastung von **370 mg/l**

Tab. A9 / 64

	50 mg/l GAC	100 mg/l GAC	200 mg/l GAC	300 mg/l GAC	400 mg/l GAC	500 mg/l GAC
	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]
PFBA	10,0	10,0	10,0	10,0	12,5	12,5
PFPeA	14,6	14,6	17,1	14,6	22,0	19,5
PFHxA	12,5	12,5	16,7	12,5	16,7	14,6
PFHpA	10,0	16,0	14,0	16,0	14,0	16,0
PFOA	24,4	22,0	26,8	24,4	26,8	26,8
PFNoA	31,8	22,7	31,8	26,4	36,4	40,9
PFDeA	59,5	59,5	66,2	67,6	63,5	71,6
PFUnA	8,3	0,0	8,3	40,0	37,5	32,5
PFDoA	0,0	0,0	0,0	100,0	100,0	24,2
PFBS	3,6	2,4	4,8	4,8	3,6	7,2
PFHxS	0,0	28,6	100,0	28,6	0,0	0,0
PFHpS	0,0	28,6	0,0	28,6	28,6	28,6
PFOS	16,7	16,7	28,6	45,6	44,4	44,4
6:2 FTS	0,0	0,0	0,0	100,0	100,0	0,0
Summe PFAS	13,8	13,5	16,2	17,0	18,2	19,3
DOC	0,0	0,0	0,0	18,9	0,0	8,1

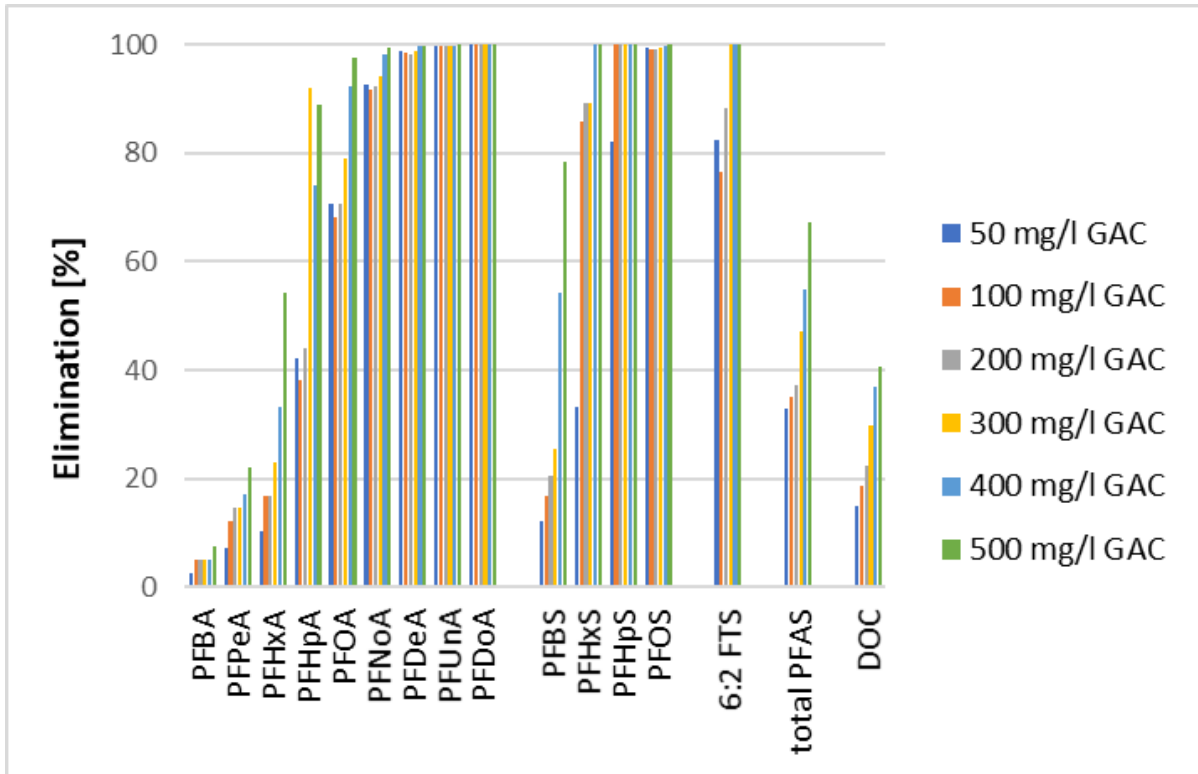
Eliminationen für PFAS-Einzelsubstanzen bei einer Vorbehandlung des Wassers mit 150 mg/l PerfluorAd und einer nachfolgenden Anwendung unterschiedlicher GAC-Mengen bei einer DOC-Hintergrundbelastungen des Wassers von **4,4 mg/l**

Abb. A9 / 65



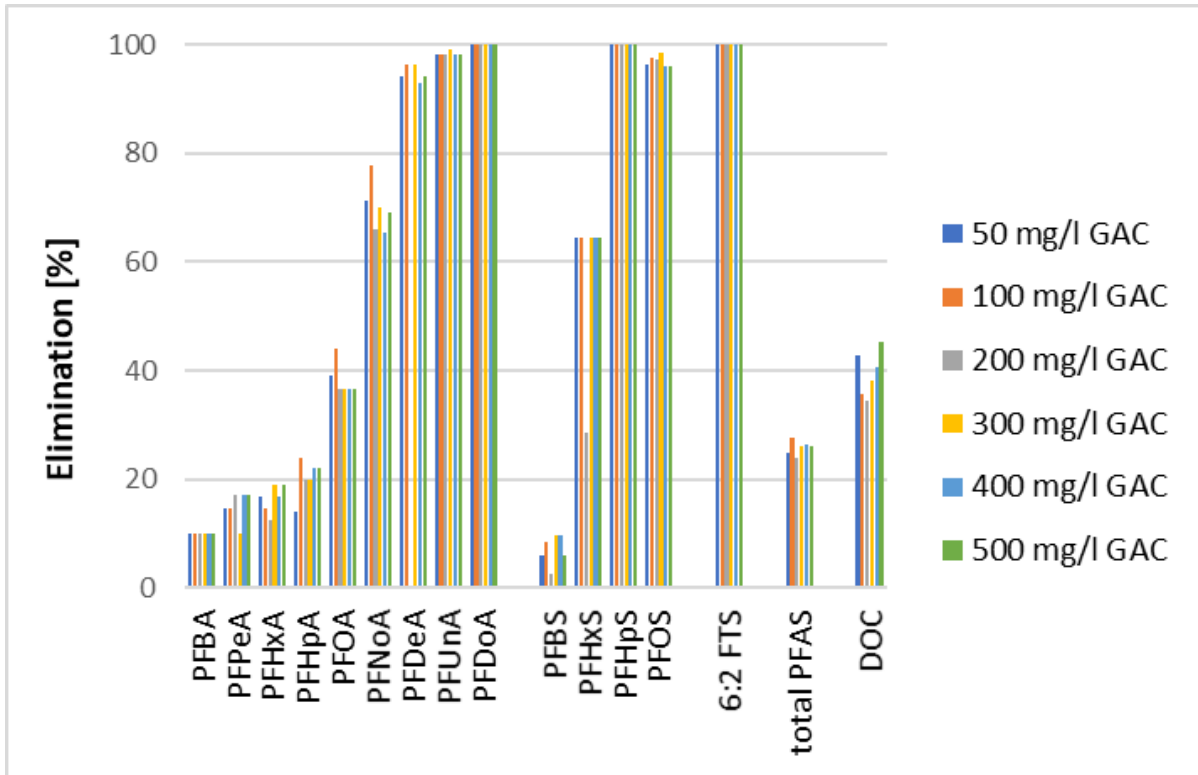
Eliminationen für PFAS-Einzelsubstanzen bei einer Vorbehandlung des Wassers mit 150 mg/l PerfluorAd und einer nachfolgenden Anwendung unterschiedlicher GAC-Mengen bei einer DOC-Hintergrundbelastungen des Wassers von 27 mg/l

Abb. A9 / 66



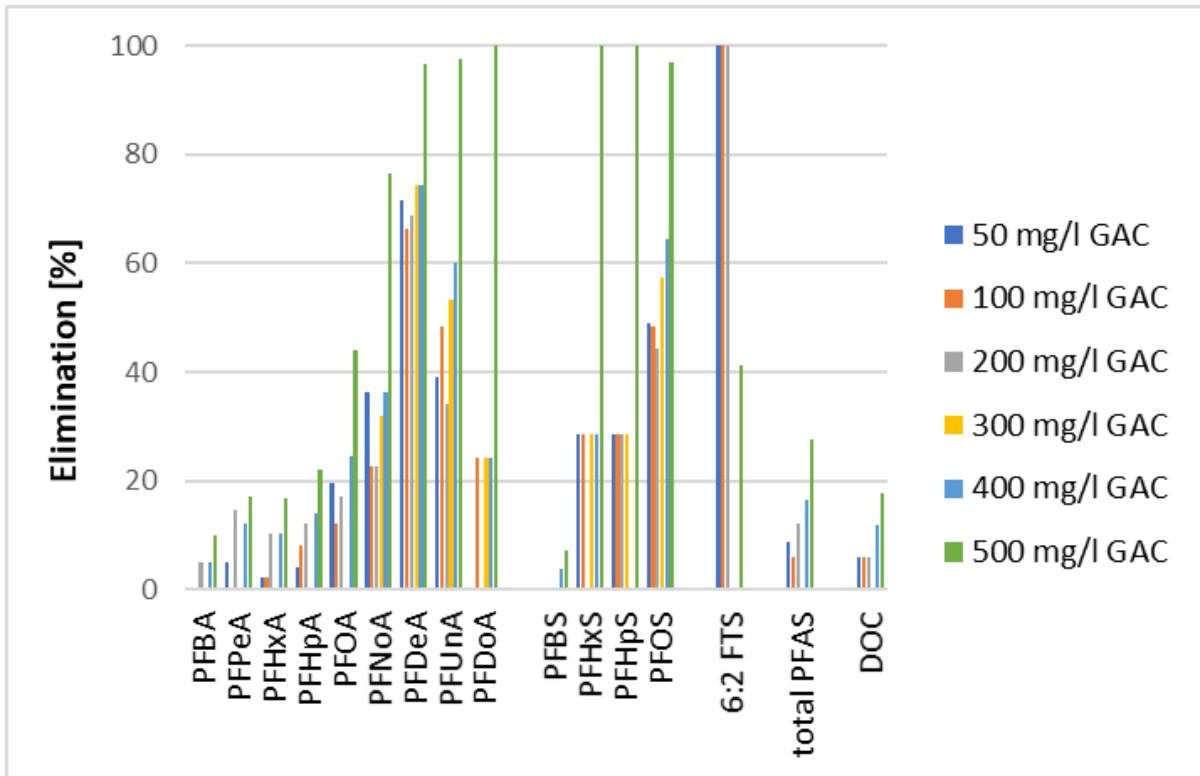
Eliminationen für PFAS-Einzelsubstanzen bei einer Vorbehandlung des Wassers mit 150 mg/l PerfluorAd und einer nachfolgenden Anwendung unterschiedlicher GAC-Mengen bei einer DOC-Hintergrundbelastungen des Wassers von **84 mg/l**

Abb. A9 / 67



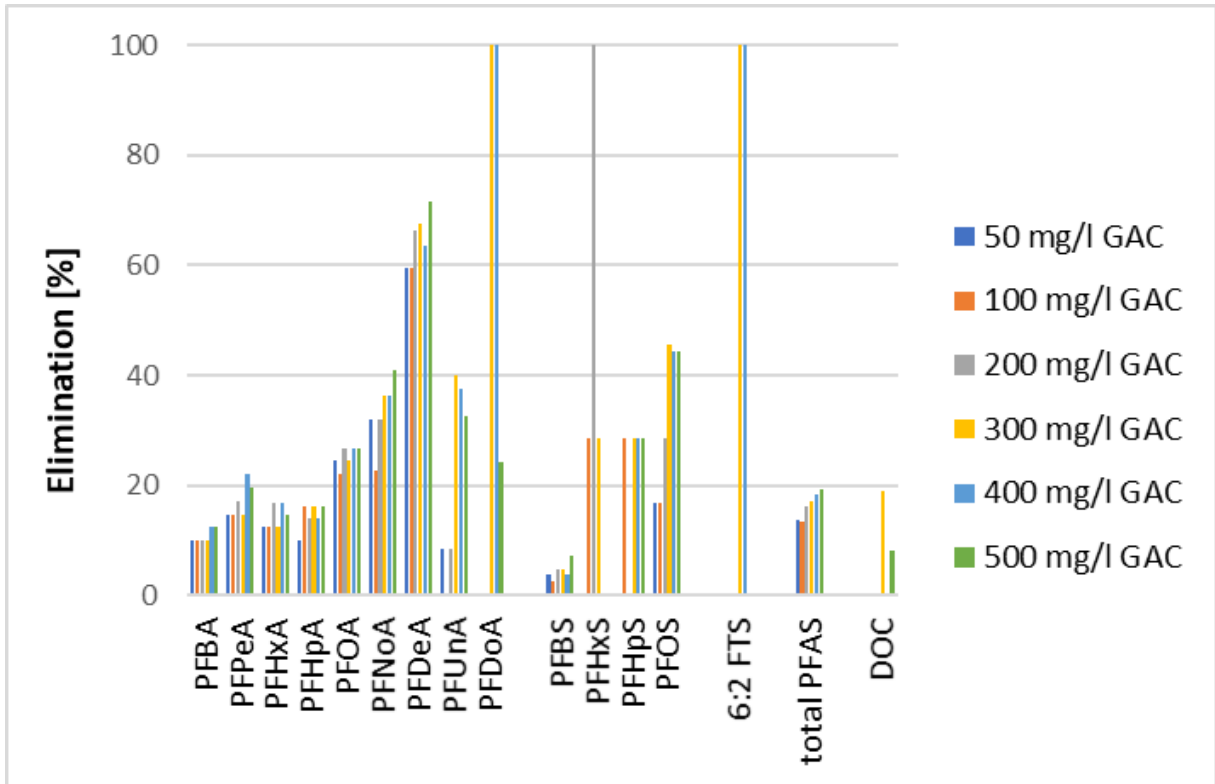
Eliminationen für PFAS-Einzelsubstanzen bei einer Vorbehandlung des Wassers mit 150 mg/l PerfluorAd und einer nachfolgenden Anwendung unterschiedlicher GAC-Mengen bei einer DOC-Hintergrundbelastungen des Wassers von **170 mg/l**

Abb. A9 / 68



Eliminationen für PFAS-Einzelsubstanzen bei einer Vorbehandlung des Wassers mit 150 mg/l PerfluorAd und einer nachfolgenden Anwendung unterschiedlicher GAC-Mengen bei einer DOC-Hintergrundbelastungen des Wassers von **370 mg/l**

Abb. A9 / 69



zu Kap. 4.3.3.1

Ergänzungen zu den Abbildungen 4.3.3.1-2 a-f:

Differenz der erzielten Eliminationen für PFAS-Einzelsubstanzen bei einer Vorbehandlung des Wassers mit 150 mg/l PerfluorAd und einer nachfolgenden Anwendung unterschiedlicher GAC-Mengen sowie bei einer ausschließlichen Anwendung von GAC; DOC-Hintergrundbelastung des Wassers **4,4 mg/l**

Abb. A9 / 70

	50 mg/l GAC	100 mg/l GAC	200 mg/l GAC	300 mg/l GAC	400 mg/l GAC	500 mg/l GAC
	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]
PFBA	5,0	7,5	12,5	12,5	15,0	-69,5
PFPeA	19,5	26,8	22,0	17,1	9,0	-21,7
PFHxA	54,2	33,3	9,6	-0,4	0,2	-14,5
PFHpA	51,4	11,2	-1,0	-0,5	-0,1	-3,4
PFOA	25,8	1,1	-2,5	-0,4	-0,1	-1,2
PFNoA	7,9	-0,1	0,0	-0,2	-0,1	-0,4
PFDeA	3,1	-0,2	0,1	0,0	0,0	-0,1
PFUnA	1,7	-0,1	0,0	0,0	0,0	0,0
PFDoA	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
PFBS	84,9	65,1	31,9	6,8	1,9	-5,9
PFHxS	28,6	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
PFHpS	14,3	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
PFOS	6,0	0,0	0,3	0,1	0,0	-0,1
6:2 FTS	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Summe PFAS	41,5	25,6	12,4	4,8	3,2	-14,5
DOC	-379,6	-354,5	-365,9	-302,2	-231,9	-284,1

Differenz der erzielten Eliminationen für PFAS-Einzelsubstanzen bei einer Vorbehandlung des Wassers mit 150 mg/l PerfluorAd und einer nachfolgenden Anwendung unterschiedlicher GAC-Mengen sowie bei einer ausschließlichen Anwendung von GAC; DOC-Hintergrundbelastung des Wassers **27 mg/l**

Abb. A9 / 71

	50 mg/l GAC	100 mg/l GAC	200 mg/l GAC	300 mg/l GAC	400 mg/l GAC	500 mg/l GAC
	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]
PFBA	2,5	5,0	5,0	2,5	5,0	7,5
PFPeA	0,0	4,9	4,8	12,2	-7,3	22,0
PFHxA	6,2	6,3	16,7	12,5	18,7	54,2
PFHpA	40,0	34,0	44,0	80,0	48,0	-7,0
PFOA	68,3	68,3	68,3	37,5	21,5	8,7
PFNoA	70,0	60,0	42,3	9,6	3,3	1,1
PFDeA	58,2	25,4	9,3	0,9	0,1	0,1
PFUnA	18,1	4,8	1,0	0,0	-0,1	0,0
PFDoA	3,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
PFBS	12,0	16,9	20,5	24,1	54,2	73,5
PFHxS	1,2	68,8	71,4	57,2	39,3	14,3
PFHpS	82,1	92,9	71,4	35,7	7,1	0,0
PFOS	99,3	71,4	54,7	8,4	1,6	0,6
6:2 FTS	82,4	76,5	76,4	52,9	17,6	11,8
Summe PFAS	30,1	29,0	30,4	25,9	25,8	28,2
DOC	-63,3	-60,8	-58,2	-54,5	-44,9	-42,6

Differenz der erzielten Eliminationen für PFAS-Einzelsubstanzen bei einer Vorbehandlung des Wassers mit 150 mg/l PerfluorAd und einer nachfolgenden Anwendung unterschiedlicher GAC-Mengen sowie bei einer ausschließlichen Anwendung von GAC; DOC-Hintergrundbelastung des Wassers **84 mg/l**

Abb. A9 / 72

	50 mg/l GAC	100 mg/l GAC	200 mg/l GAC	300 mg/l GAC	400 mg/l GAC	500 mg/l GAC
	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]
PFBA	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0
PFPeA	7,3	14,6	12,2	9,8	17,1	17,1
PFHxA	16,7	14,6	6,3	18,8	16,7	12,6
PFHpA	14,0	20,0	18,0	20,0	22,0	22,0
PFOA	39,0	41,5	34,2	36,6	36,6	34,2
PFNoA	62,3	55,0	47,7	51,8	47,3	37,3
PFDeA	71,1	53,3	60,0	30,0	22,8	15,9
PFUnA	47,5	29,1	23,3	7,5	3,1	1,8
PFDoA	10,6	4,5	3,0	0,0	0,0	0,0
PFBS	6,0	8,4	2,4	9,6	9,6	6,0
PFHxS	60,7	46,4	7,2	64,3	64,3	50,0
PFHpS	100,0	100,0	100,0	78,6	78,6	82,1
PFOS	96,2	97,5	97,3	92,9	84,8	68,2
6:2 FTS	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	88,2
Summe PFAS	24,2	27,6	22,4	25,4	26,4	23,5
DOC	-13,1	-34,5	-42,9	-27,4	-32,1	-35,8

Differenz der erzielten Eliminationen für PFAS-Einzelsubstanzen bei einer Vorbehandlung des Wassers mit 150 mg/l PerfluorAd und einer nachfolgenden Anwendung unterschiedlicher GAC-Mengen sowie bei einer ausschließlichen Anwendung von GAC; DOC-Hintergrundbelastung des Wassers **170 mg/l**

Abb. A9 / 73

	50 mg/l GAC	100 mg/l GAC	200 mg/l GAC	300 mg/l GAC	400 mg/l GAC	500 mg/l GAC
	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]
PFBA	0,0	0,0	5,0	-7,5	-2,5	2,5
PFPeA	4,9	0,0	7,3	-9,8	0,0	4,9
PFHxA	-2,1	2,1	10,4	-10,4	-2,1	2,1
PFHpA	-2,0	8,0	12,0	-12,0	2,0	10,0
PFOA	2,4	12,2	17,1	-12,2	12,2	34,1
PFNoA	18,2	18,2	22,7	22,7	27,3	58,2
PFDeA	47,3	51,3	68,9	6,7	12,1	26,5
PFUnA	11,7	0,0	-4,1	-30,0	-25,0	5,0
PFDoA	0,0	-48,5	-81,8	-75,8	-75,8	0,0
PFBS	0,0	0,0	0,0	0,0	2,4	7,2
PFHxS	28,6	25,0	-3,6	28,6	0,0	100,0
PFHpS	28,6	28,6	21,5	28,6	0,0	100,0
PFOS	37,8	48,3	44,4	23,9	31,1	69,1
6:2 FTS	100,0	100,0	100,0	-100,0	-100,0	-58,5
Summe PFAS	8,4	5,8	12,1	-10,5	5,1	16,3
DOC	0,0	5,9	11,8	-54,1	-32,9	-44,8

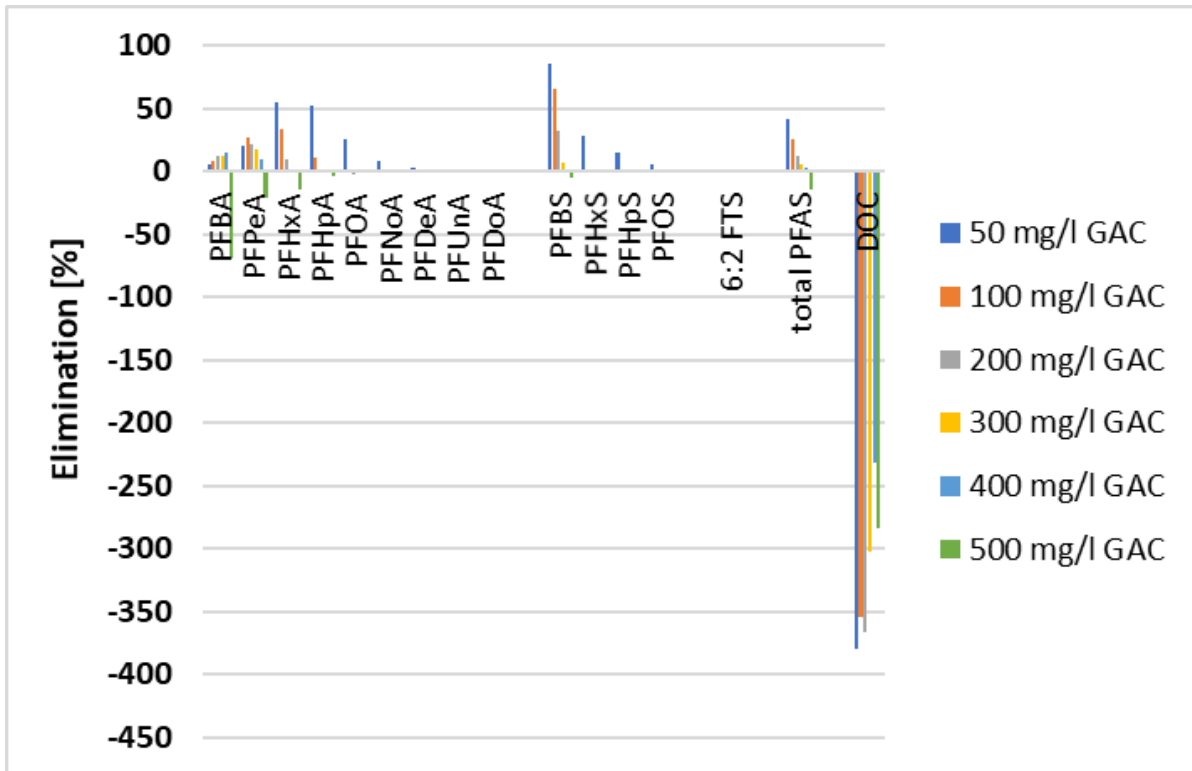
Differenz der erzielten Eliminationen für PFAS-Einzelsubstanzen bei einer Vorbehandlung des Wassers mit 150 mg/l PerfluorAd und einer nachfolgenden Anwendung unterschiedlicher GAC-Mengen sowie bei einer ausschließlichen Anwendung von GAC; DOC-Hintergrundbelastung des Wassers **370 mg/l**

Abb. A9 / 74

	50 mg/l GAC	100 mg/l GAC	200 mg/l GAC	300 mg/l GAC	400 mg/l GAC	500 mg/l GAC
	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]
PFBA	5,0	10,0	10,0	7,5	10,0	7,5
PFPeA	2,4	14,6	17,1	4,8	12,2	4,9
PFHxA	2,1	12,5	16,7	8,3	10,5	6,3
PFHpA	4,0	16,0	14,0	12,0	10,0	10,0
PFOA	17,1	22,0	26,8	22,0	24,4	24,4
PFNoA	31,8	22,7	31,8	31,9	31,9	40,9
PFDeA	17,6	4,1	35,1	2,7	10,8	45,9
PFUnA	-28,4	-49,2	-57,5	-44,2	-41,7	-37,5
PFDoA	-54,5	-54,5	-100,0	0,0	0,0	-75,8
PFBS	3,6	2,4	4,8	4,8	3,6	7,2
PFHxS	0,0	28,6	100,0	28,6	-28,6	0,0
PFHpS	0,0	28,6	0,0	28,6	28,6	28,6
PFOS	16,7	5,6	28,6	23,4	22,2	27,7
6:2 FTS	0,0	-100,0	-100,0	0,0	0,0	-100,0
Summe PFAS	9,4	13,5	16,2	13,1	14,0	14,0
DOC	-16,2	-37,8	0,0	27,0	-5,4	5,4

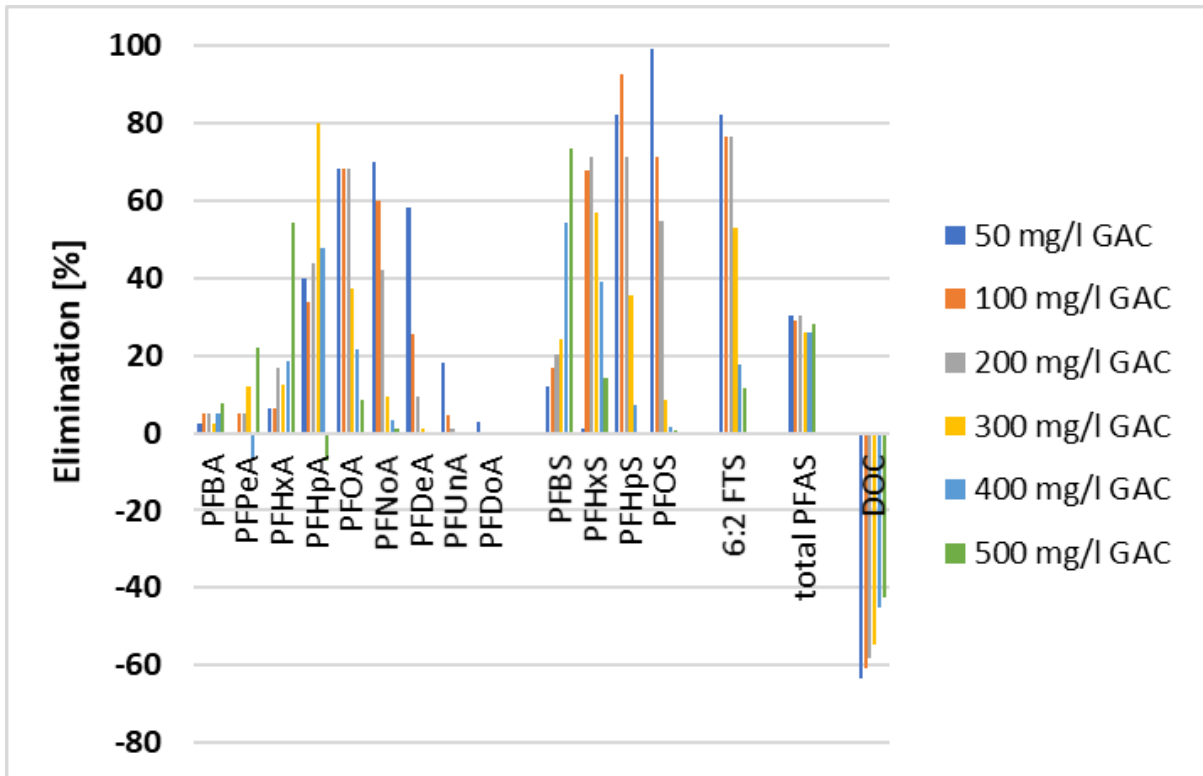
Differenz der erzielten Eliminationen für PFAS-Einzelsubstanzen bei einer Vorbehandlung des Wassers mit 150 mg/l PerfluorAd und einer nachfolgenden Anwendung unterschiedlicher GAC-Mengen sowie bei einer ausschließlichen Anwendung von GAC; bei DOC-Hintergrundbelastungen des Wassers von 4,4 mg/l

Abb. A9 / 75



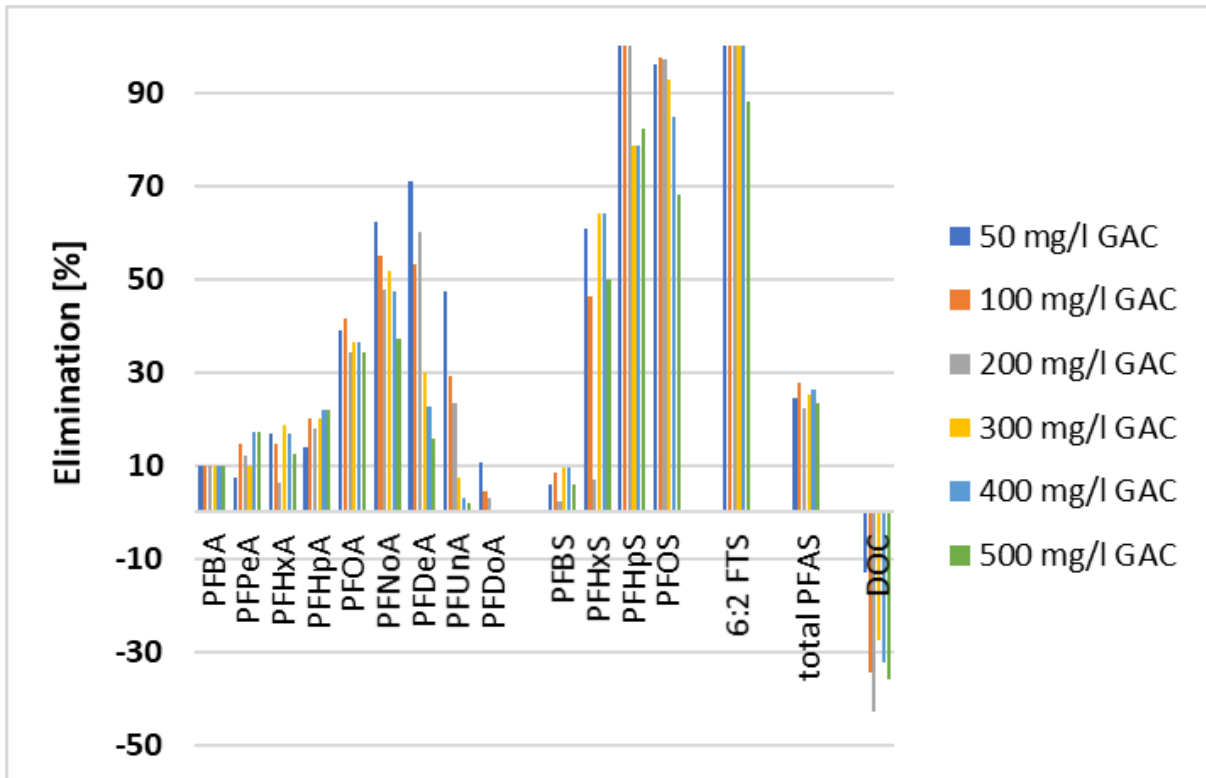
Differenz der erzielten Eliminationen für PFAS-Einzelsubstanzen bei einer Vorbehandlung des Wassers mit 150 mg/l PerfluorAd und einer nachfolgenden Anwendung unterschiedlicher GAC-Mengen sowie bei einer ausschließlichen Anwendung von GAC; bei DOC-Hintergrundbelastungen des Wassers von 27 mg/l

Abb. A9 / 76



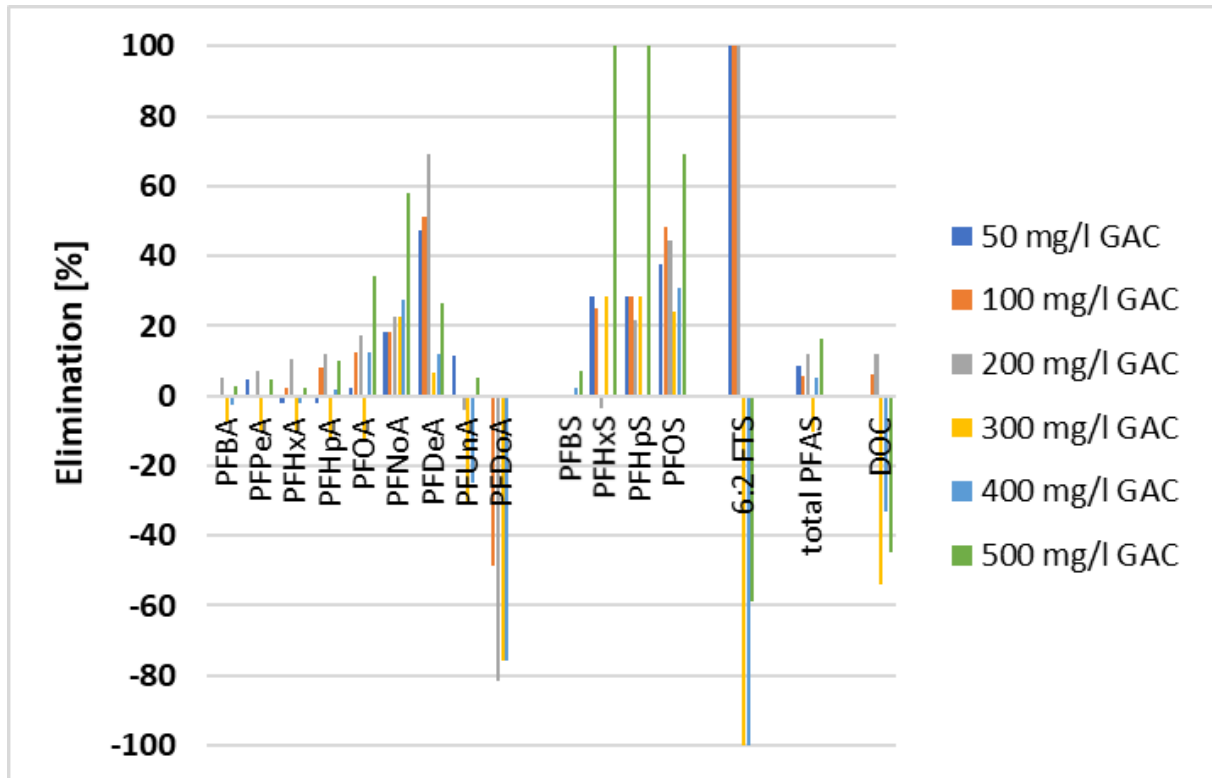
Differenz der erzielten Eliminationen für PFAS-Einzelsubstanzen bei einer Vorbehandlung des Wassers mit 150 mg/l PerfluorAd und einer nachfolgenden Anwendung unterschiedlicher GAC-Mengen sowie bei einer ausschließlichen Anwendung von GAC; bei DOC-Hintergrundbelastungen des Wassers von 84 mg/l

Abb. A9 / 77



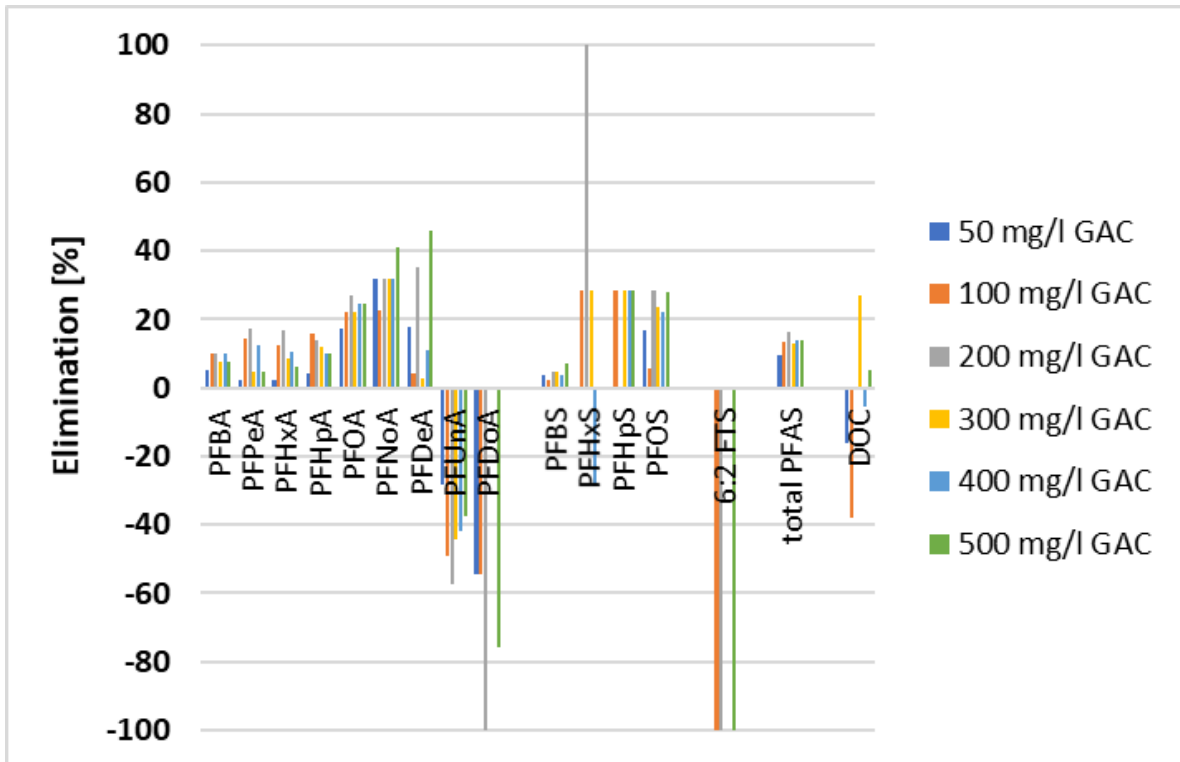
Differenz der erzielten Eliminationen für PFAS-Einzelsubstanzen bei einer Vorbehandlung des Wassers mit 150 mg/l PerfluorAd und einer nachfolgenden Anwendung unterschiedlicher GAC-Mengen sowie bei einer ausschließlichen Anwendung von GAC; bei DOC-Hintergrundbelastungen des Wassers von 170 mg/l

Abb. A9 / 78



Differenz der erzielten Eliminationen für PFAS-Einzelsubstanzen bei einer Vorbehandlung des Wassers mit 150 mg/l PerfluorAd und einer nachfolgenden Anwendung unterschiedlicher GAC-Mengen sowie bei einer ausschließlichen Anwendung von GAC; bei DOC-Hintergrundbelastungen des Wassers von **370 mg/l**

Abb. A9 / 79



ANHANG 10: UNTERSUCHUNGSBERICHT DES TRINKWASSERS DER STADTWERKE ESSEN FÜR 2020

Analyse 2020 für das Trinkwasser aus dem Verbundwasserwerk Essen

Seite 1/2

Stadtwerkessen
Wir sind Zuhause.

Analysen: Westfälische Wasser- und Umweltanalytik GmbH (WWU) und Hygiene-Institut des Ruhrgebiets

Parameter	Maßeinheit	Grenzwert Trinkwasserverordnung	Jahresmittelwert	Nachweisgrenze (WWU)
-----------	------------	------------------------------------	------------------	-------------------------

Allgemeine Parameter

Temperatur	°C	-	13,1	-
Elektrische Leitfähigkeit	µS/cm	2790 bei 25 °C	468	-
pH-Wert	-	≥ 6,5 und ≤ 9,5	7,89	-
Färbung (SAK 436 nm)	m ²	0,5	nicht nachweisbar	0,10
Trübung	NTU	1,0	0,06	0,05
Organisch gebundener Kohlenstoff (TOC)	mg/l	ohne anormale Veränderung	0,8	0,5
Sauerstoff	mg/l	-	10,7	0,1
Säurekapazität bis pH 4,3	mmol/l	-	1,98	0,01
Basekapazität bis pH 8,2	mmol/l	-	0,05	0,01
Härte	mmol/l	-	1,32	0,03
Gesamthärte	°dH	-	7,4	0,2
Karbonathärte	°dH	-	5,5	0,1
Härtebereich	-	-	weich	-
Calcitlösekapazität	mg/l	5	eingehalten	-

Kationen

Ammonium	mg/l	0,50	nicht nachweisbar	0,05
Calcium	mg/l	-	40	1
Eisen	mg/l	0,200	nicht nachweisbar	0,010
Kalium	mg/l	-	4,5	1,0
Magnesium	mg/l	-	7,5	0,1
Mangan	mg/l	0,050	nicht nachweisbar	0,002
Natrium	mg/l	200	39	2

Anionen

Bromat	mg/l	0,010	nicht nachweisbar	0,0025
Chlorid	mg/l	250	55	1
Cyanid	mg/l	0,050	nicht nachweisbar	0,005
Fluorid	mg/l	1,5	0,11	0,05
Kieselsäure (SiO ₂)	mg/l	-	5,0	0,5
Nitrat	mg/l	50	9,1	0,5
Nitrit	mg/l	0,10	nicht nachweisbar	0,01
Phosphat	mg/l	-	0,19	0,03
Sulfat	mg/l	250	40	1

Härtebereich gemäß Waschmittelgesetz = weich	Die Gesamthärte von 1,32 mmol/l entspricht 7,4 °dH (Grad deutscher Härte)
Härtebereich weich = 8,4 °dH (weniger als 1,5 Millimol Calciumcarbonat je Liter) Härtebereich hart = mehr als 14 °dH (mehr als 2,5 Millimol Calciumcarbonat je Liter)	Härtebereich mittel = 8,4–14 °dH (1,5 bis 2,5 Millimol Calciumcarbonat je Liter)

Analyse 2020 für das Trinkwasser aus dem Verbundwasserwerk Essen

Seite 2/2

Stadtwerkessen
Wir sind Zuhause.

Analysen: Westfälische Wasser- und Umweltanalytik GmbH (WWU) und Hygiene-Institut des Ruhrgebiets

Parameter	Maßeinheit	Grenzwert Trinkwasserverordnung	Jahresmittelwert	Nachweisgrenze (WWU)
-----------	------------	------------------------------------	------------------	-------------------------

Anorganische Spurenelemente

Aluminium	mg/l	0,200	nicht nachweisbar	0,010
Antimon	mg/l	0,0050	nicht nachweisbar	0,001
Arsen	mg/l	0,010	nicht nachweisbar	0,001
Blei	mg/l	0,010	nicht nachweisbar	0,001
Bor	mg/l	1,0	0,05	0,05
Cadmium	mg/l	0,0030	nicht nachweisbar	0,0003
Chrom	mg/l	0,050	nicht nachweisbar	0,0005
Kupfer	mg/l	2,0	nicht nachweisbar	0,005
Nickel	mg/l	0,020	nicht nachweisbar	0,002
Quecksilber	mg/l	0,0010	nicht nachweisbar	0,0001
Selen	mg/l	0,010	nicht nachweisbar	0,001
Uran	mg/l	0,010	nicht nachweisbar	0,001

Radioaktivitätsparameter

Radon-Aktivitätskonzentration	Bq/l	100	nicht nachweisbar	-
Richtdosis	mSv/a	0,1	eingehalten	-

Organische Spurenstoffe

Benzo-[a]-pyren	µg/l	0,010	nicht nachweisbar	0,0025
Polzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe	µg/l	0,10	nicht nachweisbar	0,005
Benzol	µg/l	1,0	nicht nachweisbar	0,1
1,2-Dichlorethan	µg/l	3,0	nicht nachweisbar	0,2
Tetrachlorethan und Trichlorethan	µg/l	10	nicht nachweisbar	0,1
Trihalogenmethane Summe	µg/l	10	nicht nachweisbar	0,1
Pflanzenschutzmittel insgesamt	µg/l	0,50	nicht nachweisbar	0,005
Perfluorierte Tenside (Summe PFOA und PFOS)	µg/l	0,3 (Leitwert)	nicht nachweisbar	0,010

Mikrobiologische Parameter

Clostridium perfringens	/100 ml	0	0	0
Coliforme Bakterien	/100 ml	0	0	0
Enterokokken	/100 ml	0	0	0
Escherichia coli (E. coli)	/100 ml	0	0	0
Koloniezahl bei 22 °C	/ml	20	0	0
Koloniezahl bei 36 °C	/ml	100	0	0

Die Beschaffenheit des gelieferten Trinkwassers kann sich ändern, z. B. durch Schwankungen in der Rohwasserqualität, durch Umstellungen in der Aufbereitung, durch Versorgung aus einem anderen Wasserwerk oder durch Reaktionen in den Transportleitungen. Eine Haftung aufgrund der Analysenangaben muss daher ausgeschlossen werden.

ANHANG 11: SICHERHEITSDATENBLATT EINES AFFF-SCHAUMMITTELS



Sicherheitsdatenblatt gemäß Verordnung (EG) Nr. 1907/2006 (REACH)

MOUSSOL®-APS 1/3

V-09

Druckdatum: 09.05.14

Seite 1 von 12

ABSCHNITT 1: Bezeichnung des Stoffs bzw. des Gemischs und des Unternehmens	
Produktidentifikatoren	
MOUSSOL®-APS 1/3	
Relevante identifizierte Verwendungen des Stoffs oder Gemischs und Verwendungen, von denen abgeraten wird	
Verwendung des Stoffs/Gemischs Feuerlöschmittel	
Einzelheiten zum Lieferanten, der das Sicherheitsdatenblatt bereitstellt	
Hersteller	Fabrik chemischer Präparate von Dr. R. Sthamer GmbH & Co. KG
Straße	Liebigstraße 5
Postleitzahl/Ort	D-22113 Hamburg
Land	Deutschland
Telefon	+49 (0)40/736168-0
Telefax	+49 (0)40/736168-60
E-Mail (fachkundige Person)	labor@sthamer.com
Webseite	http://sthamer.com
Auskunft gebender Bereich	Dr. Prall, +49 (0)40/736168-31
Notrufnummer	+49 (0)40/736168-0
Notrufnummer	
Giftnformationszentrum-Nord der Universität Göttingen	
Telefon	+49 (0)551/19240

ABSCHNITT 2: Mögliche Gefahren	
Einstufung des Stoffs oder Gemischs	
Einstufung gemäß Richtlinie 67/548/EWG oder 1999/45/EG Xi; Reizend; R36	
Kennzeichnungselemente	
Kennzeichnung (67/548/EWG oder 1999/45/EG) Gefährlichkeitsmerkmale	
	Reizend
R-Sätze	R36 Reizt die Augen.
S-Sätze	S24/25 Berührung mit den Augen und der Haut vermeiden.
Sonstige Gefahren	
Das Produkt enthält biologisch nicht abbaubare Fluortenside. Kann bei Eintritt in Oberflächengewässer die aquatische Fauna schädigen. Kann bei Eintritt in die Kanalisation die Bakterienpopulation im Klärwerk schädigen. Beim Ansprühen von Personen beachten, dass im Schaum keine Atmungsmöglichkeit besteht.	

ABSCHNITT 3: Zusammensetzung / Angaben zu Bestandteilen	
Stoffe	
-	
Gemische	
1,2-ETHANDIOL	



Sicherheitsdatenblatt gemäß Verordnung (EG) Nr. 1907/2006 (REACH)
MOUSSOL®-APS 1/3

V-09
Druckdatum: 09.05.14
Seite 2 von 12

CAS-Nr.: 107-21-1
EG-Nr.: 203-473-3
Konzentration: < 20%
Einstufung gemäß Richtlinie 67/548/EWG oder 1999/45/EG: Xn; R22
Einstufung gemäß Verordnung (EG) Nr. 1272/2008 [CLP]: Acute Tox. 4-STOT RE 2; H302-H373

2-(2-BUTOXYETHOXY)ETHANOL

CAS-Nr.: 112-34-5
EG-Nr.: 203-961-6
Konzentration: < 5%
Einstufung gemäß Richtlinie 67/548/EWG oder 1999/45/EG: Xi; R36
Einstufung gemäß Verordnung (EG) Nr. 1272/2008 [CLP]: Eye Irrit. 2; H319

OCTYLSULFATE

CAS-Nr.: 142-31-4
EG-Nr.: 205-535-5
Konzentration: < 5%
Einstufung gemäß Richtlinie 67/548/EWG oder 1999/45/EG: Xi; R38-41
Einstufung gemäß Verordnung (EG) Nr. 1272/2008 [CLP]: Acute Tox. 4, Skin Irrit. 2, Eye Dam. 1; H302, H315, H318

DECYLSULFATE

CAS-Nr.: 142-87-0
EG-Nr.: 205-568-5
Konzentration: < 5%
Einstufung gemäß Richtlinie 67/548/EWG oder 1999/45/EG: Xi; R38-41
Einstufung gemäß Verordnung (EG) Nr. 1272/2008 [CLP]: Acute Tox. 4, Skin Irrit. 2, Eye Dam. 1; H302-H315-H318

ALKYLPOLYGLYCOSIDE

CAS-Nr.: 68515-73-1
EG-Nr.: 500-220-1
Konzentration: < 5%
Einstufung gemäß Richtlinie 67/548/EWG oder 1999/45/EG: Xi; R41
Einstufung gemäß Verordnung (EG) Nr. 1272/2008 [CLP]: Eye Dam. 1; H318

FLUOROSURFACTANT

CAS-Nr.: 161278-39-3
EG-Nr.: 500-631-6
Konzentration: < 5%
Einstufung gemäß Richtlinie 67/548/EWG oder 1999/45/EG: ; R52/53
Einstufung gemäß Verordnung (EG) Nr. 1272/2008 [CLP]: ; H412

Wortlaut der R-, H- und EUH-Sätze: siehe Abschnitt 16.

ABSCHNITT 4: Erste-Hilfe-Maßnahmen

Beschreibung der Erste-Hilfe-Maßnahmen

Allgemeine Hinweise

Beschmutzte, getränkte Kleidung sofort ausziehen.
Gründliche Körperreinigung vornehmen (Dusch- oder Vollbad).
Bei Erbrechen Aspirationsgefahr beachten.
In allen Zweifelsfällen oder wenn Symptome vorhanden sind, ärztlichen Rat einholen.

Nach Einatmen

Für Frischluft sorgen.
Bei Einatmen von Sprühnebeln einen Arzt konsultieren und Verpackung oder Etikett vorzeigen.



<p>Bei Hautkontakt Sofort abwaschen mit Wasser</p> <p>Nach Augenkontakt Bei Berührung mit den Augen sofort bei geöffnetem Lidspalt 10 bis 15 Minuten mit fließendem Wasser spülen und Augenarzt aufsuchen.</p> <p>Nach Verschlucken KEIN Erbrechen herbeiführen. Nach Verschlucken den Mund mit reichlich Wasser ausspülen (nur wenn die Person bei Bewusstsein ist) und sofort medizinische Hilfe holen.</p> <p>Wichtigste akute oder verzögert auftretende Symptome und Wirkungen</p> <p>Berommenheit Übelkeit Magen-Darm-Beschwerden</p> <p>Hinweise auf ärztliche Soforthilfe oder Spezialbehandlung</p> <p>Bei Bewusstlosigkeit in stabile Seitenlage bringen und ärztlichen Rat einholen. BEI VERSCHLUCKEN: Sofort GIFTINFORMATIONSZENTRUM/Arzt/... anrufen.</p>
--

ABSCHNITT 5: Maßnahmen zur Brandbekämpfung
Löschmittel
Das Produkt selbst brennt nicht. Löschmaßnahmen auf die Umgebung abstimmen.
Besondere vom Stoff oder Gemisch ausgehende Gefahren
Das Produkt selbst brennt nicht.
Hinweise für die Brandbekämpfung
Kontaminiertes Löschwasser getrennt sammeln. Nicht in die Kanalisation oder Gewässer gelangen lassen.

ABSCHNITT 6: Maßnahmen bei unbeabsichtigter Freisetzung
Personenbezogene Vorsichtsmaßnahmen, Schutzausrüstungen und in Notfällen anzuwendende Verfahren
Für ausreichende Lüftung sorgen.
Umweltschutzmaßnahmen
Kanalisation abdecken. Nicht in den Untergrund/Erdbreich gelangen lassen. Nicht in die Kanalisation oder Gewässer gelangen lassen.
Methoden und Material für Rückhaltung und Reinigung
Mechanisch aufnehmen und in geeigneten Behältern zur Entsorgung bringen. Das aufgenommene Material gemäß Abschnitt Entsorgung behandeln. Geeignetes Material zum Aufnehmen Sand Sägemehl Chemiebindler, säurehaltig
Verweis auf andere Abschnitte
Sichere Handhabung: siehe Abschnitt 7 Persönliche Schutzausrüstung: siehe Abschnitt 8



ABSCHNITT 7: Handhabung und Lagerung

Schutzmaßnahmen zur sicheren Handhabung

Vermeiden von
Hautkontakt
Augenkontakt
Persönliche Schutzausrüstung tragen (siehe Kapitel 8).

Brandschutzmaßnahmen

Das Produkt ist nicht
Brandfördernd
Brennbar
Entzündlich
Explosionsgefährlich
Leichtentzündlich
Keine besonderen Brandschutzmaßnahmen erforderlich.

Umweltschutzmaßnahmen

Schächte und Kanäle sind gegen das Eindringen des Produktes zu schützen.
Siehe Kapitel 8.

Hinweise zur allgemeinen Industriehygiene
Am Arbeitsplatz nicht essen, trinken, rauchen, schnupfen.

Bedingungen zur sicheren Lagerung unter Berücksichtigung von Unverträglichkeiten

Technische Maßnahmen und Lagerbedingungen
Nicht aufbewahren bei Temperaturen über: +50°C

Anforderungen an Lagerräume und Behälter

Geeignetes Material für Behälter/Anlagen
Edelstahl
Polyethylen
Ungeeignetes Material für Behälter/Anlagen
Aluminium
Leichtmetall
Kupfer
Zink
Legierung, kupferhaltig
Legierung, leichtmetallhaltig
Eisen
Stahl

Zusammenlagerungshinweise

Lagerklasse
12: Nicht brennbare Flüssigkeiten

Spezifische Endanwendungen

Schaum-Feuerlöschmittel auf Basis synthetischer Tenside
Nicht zu Reinigungszwecken verwenden.

Empfehlung

Technisches Merkblatt beachten.



ABSCHNITT 8: Begrenzung und Überwachung der Exposition/Persönliche Schutzausrüstungen

Zu überwachende Parameter

Arbeitsstoff: 2-(2-Butoxyethoxy)ethanol
 CAS-Nr.: 112-34-5
 EG-Nr.: 203-961-6

Deutschland
 Langzeit-Arbeitsplatzgrenzwert: 10 ppm; Grenzwerttyp (Herkunftsland) AGW (DE)
 Kurzzeit-Arbeitsplatzgrenzwert: 15 ppm; Grenzwerttyp (Herkunftsland) Peak (DE)
 Spitzenbegrenzung: --; Grenzwerttyp (Herkunftsland) Ceil (DE)

Europäische Union
 Langzeit-Arbeitsplatzgrenzwert: 10 ppm; Grenzwerttyp (Herkunftsland) TWA (EC)
 Kurzzeit-Arbeitsplatzgrenzwert: 15 ppm; Grenzwerttyp (Herkunftsland) STEL (EC)
 Spitzenbegrenzung: --; Grenzwerttyp (Herkunftsland) Ceil (EC)

Österreich
 Langzeit-Arbeitsplatzgrenzwert: 10 ppm; Grenzwerttyp (Herkunftsland) MAK (AT)
 Kurzzeit-Arbeitsplatzgrenzwert: 15 ppm; Grenzwerttyp (Herkunftsland) MAK (AT)
 Spitzenbegrenzung: --; Grenzwerttyp (Herkunftsland) Ceil (AT)

Schweiz
 Langzeit-Arbeitsplatzgrenzwert: 10 ppm; Grenzwerttyp (Herkunftsland) MAK (CH)
 Kurzzeit-Arbeitsplatzgrenzwert: 15 ppm; Grenzwerttyp (Herkunftsland) STEL (CH)
 Spitzenbegrenzung: --; Grenzwerttyp (Herkunftsland) Ceil (CH)

Luxemburg
 Langzeit-Arbeitsplatzgrenzwert: 10 ppm; Grenzwerttyp (Herkunftsland) TWA (LU)
 Kurzzeit-Arbeitsplatzgrenzwert: 15 ppm; Grenzwerttyp (Herkunftsland) STEL (LU)
 Spitzenbegrenzung: --; Grenzwerttyp (Herkunftsland) Ceil (LU)

Arbeitsstoff: 1,2-Ethandiol
 CAS-Nr.: 107-21-1
 EG-Nr.: 203-473-3

Deutschland
 Langzeit-Arbeitsplatzgrenzwert: 10 ppm; Grenzwerttyp (Herkunftsland) AGW (DE)
 Kurzzeit-Arbeitsplatzgrenzwert: 20 ppm; Grenzwerttyp (Herkunftsland) Peak (DE)
 Spitzenbegrenzung: --; Grenzwerttyp (Herkunftsland) Ceil (DE)

Europäische Union
 Langzeit-Arbeitsplatzgrenzwert: 20 ppm; Grenzwerttyp (Herkunftsland) TWA (EC)
 Kurzzeit-Arbeitsplatzgrenzwert: 40 ppm; Grenzwerttyp (Herkunftsland) STEL (EC)
 Spitzenbegrenzung: --; Grenzwerttyp (Herkunftsland) Ceil (EC)

Österreich
 Langzeit-Arbeitsplatzgrenzwert: 10 ppm; Grenzwerttyp (Herkunftsland) MAK (AT)
 Kurzzeit-Arbeitsplatzgrenzwert: 20 ppm; Grenzwerttyp (Herkunftsland) MAK (AT)
 Spitzenbegrenzung: --; Grenzwerttyp (Herkunftsland) Ceil (AT)

Schweiz
 Langzeit-Arbeitsplatzgrenzwert: 10 ppm; Grenzwerttyp (Herkunftsland) MAK (CH)
 Kurzzeit-Arbeitsplatzgrenzwert: 20 ppm; Grenzwerttyp (Herkunftsland) STEL (CH)
 Spitzenbegrenzung: --; Grenzwerttyp (Herkunftsland) Ceil (CH)

Luxemburg
 Langzeit-Arbeitsplatzgrenzwert: 20 ppm; Grenzwerttyp (Herkunftsland) TWA (LU)
 Kurzzeit-Arbeitsplatzgrenzwert: 40 ppm; Grenzwerttyp (Herkunftsland) STEL (LU)
 Spitzenbegrenzung: --; Grenzwerttyp (Herkunftsland) Ceil (LU)

Begrenzung und Überwachung der Exposition

Hinweise zur allgemeinen Industriehygiene



Sicherheitsdatenblatt gemäß Verordnung (EG) Nr. 1907/2006 (REACH)
MOUSSOL®-APS 1/3

V-09
Druckdatum: 09.05.14
Seite 6 von 12

Mindeststandards für Schutzmaßnahmen beim Umgang mit Arbeitsstoffen sind in der TRGS 500 aufgeführt.
Kontakt mit Haut, Augen und Kleidung vermeiden.
Beschmutzte, getränkte Kleidung ausziehen.
Verschmutzte Kleidungsstücke sind vor der Wiederverwendung zu waschen.
Vor den Pausen und bei Arbeitsende Hände waschen.
Hautpflegeprodukte nach der Arbeit verwenden.

Augen-/Gesichtschutz
Geeigneter Augenschutz
Gestellbrille mit Seitenschutz
Korkbrille
Gesichtsschutzschild
Empfohlene Augenschutzfabrikate
DIN EN 166

Handschutz
Geeigneter Handschuhtyp
Stulpenhandschuhe
Geeignetes Material
NBR (Nitrilkautschuk)
Butylkautschuk
Durchdringungszeit (maximale Tragedauer)
120 min.
Empfohlene Handschuhfabrikate
DIN EN 374
Durchdringungszeiten und Quelleigenschaften des Materials sind zu berücksichtigen.

Körperschutz
Körperschutz: nicht erforderlich.

Atemschutz
Normalerweise kein persönlicher Atemschutz notwendig.

Begrenzung und Überwachung der Umweltexposition
Konzentrat den Vorschriften entsprechend (VAVS) lagern.
Konzentrat nicht in die Umwelt gelangen lassen.
Anwendungslösung wenn möglich zurückhalten und nach Verwendung entsorgen.

ABSCHNITT 9: Physikalische und chemische Eigenschaften

Angaben zu den grundlegenden physikalischen und chemischen Eigenschaften

Aggregatzustand	:	flüssig		
Farbe	:	gelb / braun		
pH-Wert	bei °C 20	:	6,5 - 8,5	DIN 19268
Dichte	bei °C 20	:	1,030 - 1,070 g/ml	DIN 12791
Viskosität, dynamisch	bei °C 20	:	< 250(100) mPa*s @ 75(375) 1/s	DIN 53019 strukturviskos
Viskosität, dynamisch	bei °C -15	:	< 500(200) mPa*s @ 75(375) 1/s	DIN 53019 strukturviskos
Stockpunkt	:		-15°C	DIN ISO 3016
Siedebeginn und Siedebereich	:		> 100°C	DIN 51751
Wasserlöslichkeit (g/L)	:		vollständig mischbar	OECD 105
Flammpunkt	:		Kein Flammpunkt bis 100 °C.	

Physikalische Gefahren

Beim Ansprühen von Personen beachten, dass im Schaum keine Atmungsmöglichkeit besteht.



Sonstige Angaben
—

ABSCHNITT 10: Stabilität und Reaktivität
Reaktivität
Zu vermeidende Stoffe Alkalien (Laugen), konzentriert Alkalimetalle Säure, konzentriert Oxidationsmittel, stark Reduktionsmittel, stark Säurehalogenide
Chemische Stabilität
Es sind keine besonderen Maßnahmen erforderlich.
Möglichkeit gefährlicher Reaktionen
Es sind keine besonderen Maßnahmen erforderlich.
Zu vermeidende Bedingungen
Nicht aufbewahren bei Temperaturen über: +50°C
Unverträgliche Materialien
Siehe Abschnitt 7. Es sind keine darüber hinausgehenden Maßnahmen erforderlich.
Gefährliche Zersetzungsprodukte
Pyrolyseprodukte, fluorhaltig Fluorierte Kohlenwasserstoffe Fluorwasserstoffsäure

ABSCHNITT 11: Toxikologische Angaben
Angaben zum Gemisch
Nicht humantoxikologische Daten
Akute orale Toxizität
LD50 > 2000 mg/kg Die orale akute Toxizität entspricht der GHS-Kategorie 5.
Spezies Ratte
Methode Limit-Test
Akute dermale Toxizität
Das Produkt wurde nicht geprüft.
Akute inhalative Toxizität
Das Produkt wurde nicht geprüft.
Reizung und Ätzwirkung
Ätz-/Reizwirkung auf die Haut
nicht reizend.
Spezies —
Methode Das Produkt wurde nicht geprüft. Test wurde mit einer ähnlichen Zubereitung/Mischung durchgeführt.



Augenschädigung/-reizung	
Reizend.	
Spezies	—
Methode	Das Produkt wurde nicht geprüft. Test wurde mit einer ähnlichen Zubereitung/Mischung durchgeführt.
Reizung der Atemwege	
Das Produkt wurde nicht geprüft.	
Sensibilisierung der Atemwege/Haut	
Das Produkt wurde nicht geprüft.	
Toxizität bei wiederholter Verabreichung	
Das Produkt wurde nicht geprüft.	
Karzinogenität	
Das Produkt wurde nicht geprüft.	
In-vivo-Mutagenität/Genotoxizität	
Das Produkt wurde nicht geprüft.	
Reproduktionstoxizität	
Das Produkt wurde nicht geprüft.	

ABSCHNITT 12: Umweltbezogene Angaben

Toxizität

Akute (kurzfristige) Fischtoxizität

Wirksamkeit	LC50	: ~ 1800	mg/L
Expositionsduer		: 48 h	
Spezies		: <i>Leuciscus idus</i> (Goldorfe)	
Methode		: DIN 38412 / Teil 15	

Akute (kurzfristige) Toxizität für Krebstiere

Wirksamkeit	EC50	: ~ 3300	mg/L
Expositionsduer		: 24 h	
Spezies		: <i>Daphnia magna</i> (Großer Wasserfloh)	
Methode		: DIN 38412 / Teil 11	

Akute (kurzfristige) Toxizität für Algen und Cyanobakterien

Wirksamkeit	EC50	: ~ 75	mg/L
Expositionsduer		: 72 h	
Spezies		: <i>Scenedesmus subspicatus</i>	
Methode		: DIN 38412 / Teil 9	

Verhalten in Kläranlagen

Methode	: Atmungshemmung von kommunalem Belebtschlamm.		
3300 mg/L	► Konzentration	: 100%	Verklümmung : > 303
110000 mg/L	► Konzentration	: 3%	Verklümmung : > 9

Bei sachgemäßer Einleitung geringer Konzentrationen in adaptierte biologische Kläranlagen sind Störungen der Abbaukapazität von Belebtschlamm nicht zu erwarten.

Das Produkt kann in Kläranlagen zur Schaumbildung führen.



Sicherheitsdatenblatt gemäß Verordnung (EG) Nr. 1907/2006 (REACH)
MOUSSOL®-APS 1/3

V-09
Druckdatum: 09.05.14
Seite 9 von 12

Bemerkung
Lokale Entwässerungsbestimmungen beachten.
Spezielle Vorbehandlungen sind erforderlich.

Persistenz und Abbaubarkeit

Biologischer Abbau

Leicht biologisch abbaubar (nach OECD-Kriterien).

Abbaurate (%) : ~ 89,4%
Testdauer : 12 d
Analysemethode : BSB (% des CSB).
Methode : OECD 302B/ ISO 9888/ EEC 92/69V, C.9
Art : Aerobische biologische Behandlung

Chemischer Sauerstoffbedarf (CSB)

~ 587300 mg*O2/L ▶ Konzentration : 100% Methode DIN EN 38409-H41-1
~ 17610 mg*O2/L ▶ Konzentration : 3% Methode DIN EN 38409-H41-1

Biochemischer Sauerstoffbedarf (BSB)

~ 366700 mg*O2/L ▶ Konzentration : 100% Methode DIN EN 1899-1 Testdauer 5 d
~ 11000 mg*O2/L ▶ Konzentration : 3% Methode DIN EN 1899-1 Testdauer 5 d

BSB/CSB-Quotient
62%

Bioakkumulationspotenzial

1,2-ETHANDIOL: Kein Hinweis auf Bioakkumulationspotenzial.
2-(2-BUTOXYETHOXY)ETHANOL: Kein Hinweis auf Bioakkumulationspotenzial.
OCTYLSULFATE: Kein Hinweis auf Bioakkumulationspotenzial.
DECYLSULFATE: Kein Hinweis auf Bioakkumulationspotenzial.
ALKYLPOLYGLYCOSIDE: Kein Hinweis auf Bioakkumulationspotenzial.
FLUROSURFACTANT: Kein Hinweis auf Bioakkumulationspotenzial.

Mobilität im Boden

Bei einem Einbringen in den Erdkoden ist das Produkt mobil und kann das Grundwasser verunreinigen.

Ergebnisse der PBT- und vPvB-Beurteilung

1,2-ETHANDIOL: Dieser Stoff erfüllt nicht die PBT-vPvB-Kriterien der REACH-Verordnung, Annex XIII.
2-(2-BUTOXYETHOXY)ETHANOL: Dieser Stoff erfüllt nicht die PBT-vPvB-Kriterien der REACH-Verordnung, Annex XIII.
OCTYLSULFATE: Dieser Stoff erfüllt nicht die PBT-vPvB-Kriterien der REACH-Verordnung, Annex XIII.
DECYLSULFATE: Dieser Stoff erfüllt nicht die PBT-vPvB-Kriterien der REACH-Verordnung, Annex XIII.
ALKYLPOLYGLYCOSIDE: Dieser Stoff erfüllt nicht die PBT-vPvB-Kriterien der REACH-Verordnung, Annex XIII.
FLUROSURFACTANT: Dieser Stoff erfüllt nicht die PBT-vPvB-Kriterien der REACH-Verordnung, Annex XIII.

Andere schädliche Wirkungen

Das Produkt enthält biologisch nicht abbaubare Fluorenside.

ABSCHNITT 13: Hinweise zur Entsorgung

Verfahren der Abfallbehandlung

Entsorgung gemäß Kreislaufwirtschafts- und Abfallgesetz (KwV-AbfG).
Entsorgung gemäß den behördlichen Vorschriften.

Vorschlagsliste für Abfallschlüssel/Abfallbezeichnungen gemäß EAKV

Abfallschlüssel Produkt



18	ABFÄLLE, DIE NICHT ANDERSWO IM VERZEICHNIS AUFGEFÜHRT SIND
1803	Fehlchargen und ungebrauchte Erzeugnisse
180305*	organische Abfälle, die gefährliche Stoffe enthalten
Abfallschlüssel Verpackung	
15	VERPACKUNGSABFALL, AUFSAUGMASSEN, WISCHTÜCHER, FILTERMATERIALIEN UND SCHUTZKLEIDUNG (a. n. g.)
1501	Verpackungen (einschließlich getrennt gesammelter kommunaler Verpackungsabfälle)
150110*	Verpackungen, die Rückstände gefährlicher Stoffe enthalten oder durch gefährliche Stoffe verunreinigt sind
Bemerkung	
Übergabe an zugelassenes Entsorgungsunternehmen. Unter Beachtung behördlicher Vorschriften einer Sonderabfallvertrennung zuführen. Unter Beachtung der behördlichen Vorschriften beseitigen.	

ABSCHNITT 14: Angaben zum Transport	
UN-Nummer	keine/keiner
Ordnungsgemäße UN-Versandbezeichnung	nicht anwendbar
Transportgefahrenklassen	Landtransport (ADR/RID) Kein Gefahrgut im Sinne dieser Transportvorschriften. Binnenschifftransport (ADN) Kein Gefahrgut im Sinne dieser Transportvorschriften. Seeschifftransport (IMDG) Kein Gefahrgut im Sinne dieser Transportvorschriften. Lufttransport (ICAO-TI / IATA-DGR) Kein Gefahrgut im Sinne dieser Transportvorschriften.
Verpackungsgruppe	nicht anwendbar
Umweltgefahren	keine/keiner Marine pollutant : No
Besondere Vorsichtsmaßnahmen für den Verwender	keine/keiner
Massengutbeförderung gemäß Anhang II des MARPOL-Übereinkommens 73/78 und gemäß IBC-Code	nicht anwendbar

ABSCHNITT 15: Rechtsvorschriften	
Vorschriften zu Sicherheit, Gesundheits- und Umweltschutz/spezifische Rechtsvorschriften für den Stoff oder das Gemisch	EU-Vorschriften Verordnung (EG) Nr. 2037/2000 über Stoffe, die zum Abbau der Ozonschicht führen. nicht anwendbar



Verordnung (EG) Nr. 304/2003 des europäischen Parlamentes und des Rates über die Aus- und Einfuhr gefährlicher Chemikalien
nicht anwendbar

PCB-Richtlinie (98/59/EG)
nicht anwendbar

Verordnung (EG) Nr. 648/2004 über Detergenzien
Die in dieser Zubereitung enthaltenen Tenside erfüllen die Bedingungen der biologischen Abbaubarkeit wie sie in der Verordnung (EG) Nr. 648/2004 über Detergenzien festgelegt sind.

Angaben zur Richtlinie 1999/13/EG über die Begrenzung von Emissionen flüchtiger organischer Verbindungen (VOC-RL)
Gehalt an flüchtigen organischen Verbindungen (VOC) in Gewichtsprozent: max. 5

Verordnung (EG) Nr. 842/2006 über bestimmte fluorierte Treibhausgase (Chemikalien-Ozonschichtverordnung)
nicht anwendbar

Nationale Vorschriften
Störfallverordnung
Unterliegt nicht der StörfallVO.

Wassergefährdungsklasse (WGK)
schwach wassergefährdend (WGK 1)
Einstufung gemäß VwVwS, Anhang 4.

Anhang Chemikalien-Verbotsverordnung (ChemVerbotsV)
nicht anwendbar

Stoffsicherheitsbeurteilung

Stoffsicherheitsbeurteilung

ABSCHNITT 16: Sonstige Angaben

Das im Sicherheitsdatenblatt beschriebene Produkt darf nur zum vorgesehenen Zweck verwendet werden. Bei Übungen sind die Empfehlungen des BMULAWA Fachausschusses zu beachten. Die Angaben stützen sich auf den heutigen Stand unserer Kenntnisse und dienen dazu, das Produkt im Hinblick auf die zu treffenden Sicherheitsvorkehrungen zu beschreiben. Sie stellen jedoch keine Zusicherung von Produkteigenschaften dar und begründen kein vertragliches Rechtsverhältnis.

Für weitere Informationen bitte auch unsere Internetseiten zu Rate ziehen: www.sthamer.com

Die Angaben in diesem Sicherheitsdatenblatt entsprechen nach bestem Wissen unseren Erkenntnissen bei Drucklegung. Die Informationen sollen Ihnen Anhaltspunkte für den sicheren Umgang mit dem in diesem Sicherheitsdatenblatt genannten Produkt bei Lagerung, Verarbeitung, Transport und Entsorgung geben. Die Angaben sind nicht übertragbar auf andere Produkte. Soweit das Produkt mit anderen Materialien vermengt, vermischt oder verarbeitet wird, oder einer Bearbeitung unterzogen wird, können die Angaben in diesem Sicherheitsdatenblatt, soweit sich hieraus nicht ausdrücklich etwas anderes ergibt, nicht auf das so gefertigte neue Material übertragen werden.

Wortlaut der R-, H- und EUH-Sätze (Nummer und Volltext)

- R22 Gesundheitsschädlich beim Verschlucken.
- R36 Reizt die Augen.
- R38 Reizt die Haut.
- R41 Gefahr ernster Augenschäden.
- R52/53 Schädlich für Wasserorganismen, kann in Gewässern längerfristig schädliche Wirkungen haben.

- H302 Gesundheitsschädlich bei Verschlucken.
- H315 Verursacht Hautreizungen.



Sicherheitsdatenblatt gemäß Verordnung (EG) Nr. 1907/2006 (REACH)

MOUSSOL®-APS 1/3

V-09

Druckdatum: 09.05.14
Seite 12 von 12

H318	Verursacht schwere Augenschäden.
H319	Verursacht schwere Augenreizung.
H373	Kann die Leber bei längerer oder wiederholter Exposition durch Einatmen schädigen.
H412	Schädlich für Wasserorganismen, mit langfristiger Wirkung.

Anhang 12: AUSZUG WÄHREND DER DISSERTATION VERÖFFENTLICHTER PUBLIKATIONEN UND GEHALTENER VORTRÄGE

Teile dieser Arbeit bzw. einzelne Aspekte wurden bereits im Vorfeld veröffentlicht. Nachfolgend werden auszugsweise wesentliche Publikationen und Vorträge, die auf Tagungen gehalten wurden, ohne Anspruch auf Vollständigkeit aufgeführt.

Inhalte eigener Veröffentlichungen und Vorträge werden innerhalb der Dissertation nicht gesondert kenntlich gemacht.

Publikationen:

- Cornelsen, Martin (2015), Neues Verfahren zur Entfernung von per- und polyfluorierten Chemikalien aus komplex belasteten Wässern, *gwf-Wasser / Abwasser*, S. 918-925, 9/2015 **(peer-reviewed)**
- Cornelsen, Martin - Stenert, Verena - Zeilinger, Stephan (2018), Behandlung PFAS (PFC)-verunreinigter Wässer unter Anwendung funktioneller Fällmittel nach dem PerfluorAd-Verfahren, *KA Korrespondenz Abwasser, Abfall*, 65 Nr. 7, S. 612-621, 7/2018 **(peer-reviewed)**
- Cornelsen, Martin (2019) Neue Strategien zur erfolgreichen Reinigung von PFC-belasteten Behältern, Ausrüstungen und Wässern, *WFV-Info*, S. 14-21, I/2019
- Bluteau, Cornelsen, Day, Holmes, Klein, Olsen, McDowall, Steward, Tisbury, Webb, Whitehead & Ystanes (2019), *IPEN-Whitepaper - The Global PFAS Problem*
- Bluteau, Cornelsen, Hilmes, Klein, McDowall, Shaefer, Tisbury & Whitehead (2019), *IPEN-Whitepaper - PFHxS - Socio-Economic Impact, Exposure, and the precautionary Principle*
- Cornelsen, Weber & Panglisch (2021), Minimizing the environmental impact of PFAS by using specialized coagulants for the treatment of PFAS polluted waters and for the decontamination of firefighting equipment, *Emerging Contaminants*, 7, S. 63-76, 02/2021 **(peer reviewed)**
- Cornelsen (2021) - Behandlung von Wässern mit hohen Belastungen an Per- und Polyfluorierten Chemikalien sowie komplexem organischen Hintergrund unter Anwendung konventioneller Adsorptionsmittel und Ionenaustauscher sowie spezialisierter Fällmittel, *Handbuch der Altlastensanierung*, 90. Ausgabe

Vorträge:

- Fachtagung des Verbandes für Flächenrecycling und Altlastensanierung NRW (AAV), Hattingen, 2016
- UmweltCluster Bayern, Augsburg, 2016
- Karlsruher Altlastenseminar, Karlsruhe, 2016
- Firefighting Foam Seminar, Queensland Government, Brisbane/**Australien**, 2017
- ALGA Industry Discussion, Canberra/**Australien**, 2017
- Strategien zur Sanierung von Boden & Grundwasser, DECHEMA, Frankfurt, 2017
- Firefighting Foam Summit, LASTFIRE, Budapest/**Ungarn**, 2017
- 5th ALGA Contaminated Land Conference, Christchurch/**Neuseeland**, 2018
- Altlasten-Symposium, Ingenieurtechnischer Verband für Altlastenmanagement und Flächenrecycling e.V. (ITVA), Mainz, 2018
- Löschschaumseminar, Bergische Universität Wuppertal, Wuppertal, 2018
- PFAS-Workshop des Umweltbundesamtes (UBA), Berlin, 2018
- Symposium des Werkfeuerwehrverbandes Deutschland e.V. (WFVD), Bad Dürkheim, 2018
- Schaum-Workshop, Hergers-Seminar, Weeze, 2019
- US Corps of Engineers, Omaha/**USA**, 2019
- Foam-Workshop der Petrochemischen Industrie, Houston/**USA**, 2019
- IPEN Side Event on 15. POPRC (Stockholm Convention), Rom/**Italien**, 2019
- 3. PFC-Expertenforum der Stadtwerke Rastatt, Rastatt, 2019
- Bildungszentrum für die Ver- und Entsorgungswirtschaft (BEW), Duisburg, 2019
- US Navy, Port Hueneme/**USA**, 2019
- United States Environmental Protection Agency (USEPA), Washington D.C./**USA**, 2020
- Environmental Security Technology Certification Programm (ESTCP), Washington D.C./**USA**, 2020
- LASTFIRE-Online-Forum, 2020
- Strategien zur Sanierung von Boden & Grundwasser, DECHEMA, Online, 2020
- LASTFIRE Foam Summit 2021, Paris/**Frankreich**, 2021

Anhang 13: KOMMERZIELL ANALYSIERBARE PFAS-KONGENERE

Nr.	Stoffname	Kurzbezeichnung	Kettenlänge	CAS-Nr.
1	Perfluorbutansäure	PFBA	3*	375-22-4
2	Perfluorpentansäure	PFPeA	4*	2706-90-3
3	Perfluorhexansäure	PFHxA	5*	307-24-4
4	Perfluorheptansäure	PFHpA	6*	375-85-9
5	Perfluoroktansäure	PFOA	7*	335-67-1
6	Perfluornonansäure	PFNA	8*	375-95-1
7	Perfluordekansäure	PFDA	9*	335-76-2
8	Perfluorundekansäure	PFUnA	10*	2058-94-8
9	Perfluordodekansäure	PFDoA	11*	307-55-1
10	Perfluorbutansulfonsäure	PFBS	4*	29420-49-3
11	Perfluorpentansulfonsäure	PFPeS	5*	2706-91-4
12	Perfluorhexansulfonsäure	PFHxS	6*	355-46-4
13	Perfluorheptansulfonsäure	PFHpS	7*	357-92-8
14	Perfluoroktansulfonsäure	PFOS	8*	56773-42-3
15	Perfluordekansulfonsäure	PFDS	10*	335-77-3
16	Fluorotelomersulfonat 4:2	4:2 FTS / H4PFHxS	4**	757124-72-4
17	Fluortelomersulfonat 6:2	6:2 FTS / H4PFOS	6**	27619-97-2
18	Fluorotelomersulfonat 8:2	8:2 FTS / H4PFDS	8**	39108-34-4
19	Perfluoroktansulfonamid	PFOSA	8*	754-91-6
20	DPOSA	Capstone A	6**	80475-32-7
21	CDPOS	Capstone B	6**	34455-29-3

* angegeben ist die Anzahl der vollständig fluorierten Kohlenstoff-Atome

** angegeben ist die Anzahl der vollständig fluorierten Kohlenstoff-Atome nach erfolgter Transformation der polyfluorierten zur perfluorierten Verbindung

DuEPublico

Duisburg-Essen Publications online

UNIVERSITÄT
DUISBURG
ESSEN

Offen im Denken

ub

universitäts
bibliothek

Diese Dissertation wird via DuEPublico, dem Dokumenten- und Publikationsserver der Universität Duisburg-Essen, zur Verfügung gestellt und liegt auch als Print-Version vor.

DOI: 10.17185/duepublico/75897

URN: urn:nbn:de:hbz:465-20220502-143127-0

Alle Rechte vorbehalten.