

# **Entwicklung von Sanierungsverfahren für PFC-Schadensfälle am Beispiel des Flughafens Nürnberg**

## **Schlussbericht**

**Projektlaufzeit: April 2012 - Dezember 2013**

**Auftraggeber**                    **Bayerisches Landesamt für Umwelt (LfU)**  
**Dr. Michael Gierig**  
**Bürgermeister-Ulrich-Straße 160**  
**86179 Augsburg**

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

**BearbeiterInnen**            **Dr. Kathrin Schmidt, Dr.-Ing. Pia Lipp,**  
**Dipl.-Ing. Andreas Trautmann, Dr. Andreas Tiehm**

**Karlsruhe, den 17.12.2014**

## Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis .....	I
Abkürzungsverzeichnis .....	III
Abbildungsverzeichnis.....	IV
Tabellenverzeichnis.....	VI
1 Zusammenfassung .....	1
2 Veranlassung .....	2
3 Untersuchungskonzept.....	2
4 Ergebnisse .....	3
4.1 Position 1: Arbeitspaket 1: Auswertung der Standortdaten .....	3
4.1.1 Chemische Analytik an Grundwasserproben .....	3
4.1.2 Huminstoff-Analytik an Grundwasserproben .....	5
4.2 Position 2: Arbeitspaket 2: Umbau der Sanierungsanlage .....	7
4.2.1 Aufnahme von Adsorptionsisothermen in Batchversuchen .....	7
Durchführung .....	7
Ergebnisse .....	8
4.2.2 Konzepterstellung Anlagenumbau.....	11
4.3 Position 3: Arbeitspaket 3: Variantenvergleich und Wirtschaftlichkeitsbetrachtung.....	11
4.4 Position 4: Arbeitspaket 4: Entwicklung einer optimierten Sanierungsstrategie	14
4.4.1 Membranfiltration.....	14
Theoretischer Hintergrund.....	14
Durchführung .....	14
Ergebnisse .....	15
4.4.2 Elektrochemischer Abbau .....	17
Theoretischer Hintergrund.....	17
Durchführung .....	17
Ergebnis-Übersicht.....	19
Diskussion der Versuche in destilliertem Wasser.....	19
Diskussion der Versuche mit Original-Grundwasser – PFC-Umsetzung.....	21

	Diskussion der Versuche mit Original-Grundwasser – Nebenprodukt-Bildung	23
	Diskussion der Versuche mit Konzentraten aus der Membranfiltration .....	24
4.4.3	Biologischer Abbau von Transformationsprodukten des elektrochemischen Abbaus .....	26
	Theoretischer Hintergrund.....	26
	Durchführung .....	27
	Ergebnisse .....	27
4.4.4	Biologischer Abbau der Begleitkontaminanten in Original-Grundwasser .....	30
	Theoretischer Hintergrund.....	30
	Durchführung .....	30
	Ergebnisse .....	31
4.4.5	Flockung/ Fällung .....	34
	Theoretischer Hintergrund.....	34
	Durchführung .....	34
	Diskussion der Flockungsversuche ohne gezielte Aerobisierung.....	35
	Diskussion der Flockungsversuche mit gezielter Aerobisierung.....	36
4.4.6	Konzepterstellung Sanierungsoptimierung und Bewertung der Übertragbarkeit .....	36
	Bewertung der PFC-Entfernung durch elektrochemischen Abbau .....	36
	Bewertung des Schadstoff-Abbaus durch biologischen Abbau .....	37
	Bewertung der PFC-/ DOC-Entfernung durch Flockung/ Fällung .....	37
	Bewertung der PFC-Entfernung mit Membranfiltration.....	37
	Wirtschaftlichkeitsbetrachtung.....	39
5	Verwendete Literatur .....	40

## Abkürzungsverzeichnis

AK	Aktivkohle
AOF	Adsorbierbare organische Fluorverbindungen
AOX	Adsorbierbare organisch gebundene Halogene
BDD	Bor-dotierte Diamant-Elektroden
BTEX	Benzol, Toluol, Ethylbenzol, Xylol
cDCE	cis-1,2-Dichlorethen
cDOC	chromatographisch erfassbarer, hydrophiler DOC
DOC	Dissolved Organic Carbon
GL	Giftigkeit für Leuchtbackterien
HOC	Hydrophober DOC
IA	Ionenaustauscher
LF	Leitfähigkeit
LfU	Bayerisches Landesamt für Umwelt
LPRO	Low Pressure Reverse Osmosis, Niederdruck-Umkehrosiose
NF	Nanofiltration
NOM	Natural Organic Matter
PACl	Polyaluminiumchlorid
PBT	Persistent, Bioakkumulierbar, Toxisch
PCE	Perchlorethen
PFC	Perfluorinated Chemicals/ Compounds, perfluorierte Verbindungen
PFT	Perfluortenside
POC	Particulate Organic Carbon, partikulärer organischer Kohlenstoff
RO	Umkehrosiose
SAK	Spektraler Absorptionskoeffizient
SSK	Spektraler Schwächungskoeffizient
TCE	Trichlorethen
TOC	Total Organic Carbon
TZW	DVGW-Technologiezentrum Wasser
UF	Ultrafiltration
VC	Vinylchlorid

PFC-Einzelverbindungen:

PFBA	Perfluorbutansäure
PFPA	Perfluorpentansäure
PFHxA	Perfluorhexansäure
PFHpA	Perfluorheptansäure
PFOA	Perfluoroctansäure
PFNA	Perfluornonansäure
PFDA	Perfluordecansäure
PFUnA	Perfluorundecansäure
PFDoA	Perfluordodecansäure
PFBS	Perfluorbutansulfonsäure
PFHxS	Perfluorhexansulfonsäure
PFOS	Perfluoroctansulfonsäure
PFDS	Perfluordecansulfonsäure
PFOSA	Perfluoroctansulfonsäureamid
HPFHpA	7H-Dodecafluorheptansäure
H2PFDA	2H,2H-Perfluordecansäure
H4PFUnA	2H,2H,3H,3H-Perfluorundecansäure
H4PFOS	1H,1H,2H,2H-Perfluoroctansulfonsäure

**Abbildungsverzeichnis**

Abbildung 1	Zusammensetzung des TOC in den verschiedenen Stufen der Pilotanlage.....	6
Abbildung 2	Prozentualer Konzentrationsrückgang des TOC in den verschiedenen Stufen der Pilotanlage.....	6
Abbildung 3	Prozentuale Sorption bei Sorptionsversuchen mit dotiertem Leitungswasser und 4 Tagen Inkubationszeit.....	9
Abbildung 4	Prozentuale Sorption bei Sorptionsversuchen mit Grundwasser und 4 Tagen Inkubationszeit.....	10
Abbildung 5	Prozentuale Sorption bei Sorptionsversuchen mit Grundwasser und 10 min Inkubationszeit.....	10
Abbildung 6	Anzahl der Publikationen zum Thema Aufbereitungsverfahren für PFC (Recherche auf <a href="http://www.sciencedirect.com">www.sciencedirect.com</a> am 15.01.2014 mit den Suchwörtern „perfluor* AND treatment“). ...	13
Abbildung 7	Versuchsaufbau Membranfiltration. Links: Plattenmodul. Rechts: Membranteststand. ....	15

Abbildung 8	Ergebnisse der Membranfiltrations-Versuche. Oben NF270, unten: XLE. ....	16
Abbildung 9	Membran XLE nach Versuchsabschluss. ....	16
Abbildung 10	Versuchsaufbau elektrochemische Abbauprobungen. ....	17
Abbildung 11	Konzentrationsverlauf von PFOS, PFHxS, PFBS, DOC und Fluorid beim elektrochemischen Abbauprobung PFC_8. ....	20
Abbildung 12	PFC-, DOC-, Fluorid- und AOF-Konzentrationen bei Start und Ende der elektrochemischen Abbauprobungen mit Grundwasser GWB5 (Versuch PFC_14), GWB8 (Versuch PFC_16), GWB10 (Versuch PFC_17) und GWB13 (Versuch PFC_18). ....	22
Abbildung 13	Brom-Umsetzungsprozesse in elektrochemischen Abbauprobungen mit Grundwasser. ....	23
Abbildung 14	Chlor-Umsetzungsprozesse in elektrochemischen Abbauprobungen mit Grundwasser. Chlorat ( $\text{ClO}_3^-$ ) wurde nur bei Versuchsende in sehr geringen Konzentrationen von maximal 0,08 $\mu\text{M}$ gemessen. ....	24
Abbildung 15	AOX- und DOC-Umsetzung in elektrochemischen Abbauprobungen mit Grundwasser. ....	24
Abbildung 16	PFC-Konzentrationen bei Start und Ende des elektrochemischen Abbauprobungen mit NF270-Konzentrat (Versuch PFC_15) und XLE-Konzentrat (Versuch PFC_19). ....	25
Abbildung 17	Abbaumechanismus für perfluorierte Sulfonsäuren nach Zhuo (2011 und 2012). ....	26
Abbildung 18	OxiTop®-System (Bildquelle: www.wtw.com). ....	26
Abbildung 19	Sauerstoff-Zehrung (oben) und PFOS-, PFHxS-, PFBS-, DOC- und Fluorid-Konzentration im elektrochemisch behandelten EB-Ansatz (unten) beim biologischen Abbau nach Elektrolyse von dotiertem destilliertem Wasser (Versuch PFC_10). ....	28
Abbildung 20	Sauerstoff-Zehrung und Fluorid-Konzentration im elektrochemisch behandelten EB-Ansatz (Einschübe) beim biologischen Abbau nach Elektrolyse des NF270-Konzentrats (Versuch PFC_15) und des XLE-Konzentrats (Versuch PFC_19). ....	29
Abbildung 21	Versuchsaufbau biologische Abbauprobungen in Batch-Mikrokosmen. ....	30
Abbildung 22	Biologische Abbauprobungen mit Grundwasser aus GWB8. Oben: BTEX-Konzentrationen, unten: PFC-Konzentrationen. Der Startwert gibt die Konzentrationen im verwendeten Grundwasser an. Beim Ansatz der Mikrokosmen kam es zu Verlusten bei den leichtflüchtigen BTEX (Vergleich der Startwerte im Grundwasser mit den Endwerten der Sterilkontrolle (ST)). ....	32
Abbildung 23	Biologische Abbauprobungen mit Grundwasser aus GWB13. Oben: Chlorethen-Konzentrationen, unten: PFC-Konzentrationen. Der Startwert gibt die Konzentrationen im verwendeten Grundwasser an. Beim Ansatz der Mikrokosmen kam es zu Verlusten bei den leichtflüchtigen Chlorethenen (Vergleich der Startwerte im Grundwasser mit den Endwerten der Sterilkontrolle (ST)). ....	33
Abbildung 24	Jartester. ....	34
Abbildung 25	Ergebnisse der Flockungsversuche ohne gezielte Aerobisierung. ....	35
Abbildung 26	Ergebnisse der Flockungsversuche mit gezielter Aerobisierung. ....	36
Abbildung 27	Schematische Darstellung eines mehrstufigen Verfahrenskonzeptes. ....	38

## Tabellenverzeichnis

Tabelle 1	Ergebnisse der am TZW Karlsruhe durchgeführten PFC-Analytik. Probenahme durch das LfU am 15.05.2012. In dieser Tabelle sind alle am TZW analysierten PFC-Einzelstoffe aufgelistet. In den nachfolgenden Darstellungen werden nur noch die Verbindungen mit Befund > Bestimmungsgrenze aufgeführt. ....4	4
Tabelle 2	Ergebnisse der am TZW Karlsruhe durchgeführten Grundwasser-Analytik, Probenahme durch das TZW am 30.10.2012. ....4	4
Tabelle 3	Versuchsdurchführung der Batch-Sorptionsversuche. Unterschiede zwischen den drei Versuchsreihen werden in der jeweiligen Spalte aufgeführt. ....7	7
Tabelle 4	Für Batch-Sorptionsversuche verwendete Sorptionsmaterialien. ....8	8
Tabelle 5	Literaturübersicht zur Bewertung von Aufbereitungsverfahren für PFC. Bei den fettgedruckten Literaturstellen handelt es sich um Übersichtsartikel. Die aufgeführten Verfahren sind teilweise lediglich im Labormaßstab getestet worden. D.h. nicht für alle hier als prinzipiell geeignet eingestuften Eliminations-Verfahren sind praktische Anwendbarkeit zur Grundwasser-Sanierung, Wirtschaftlichkeit etc. belegt. ....11	11
Tabelle 6	Zusammenfassung der Ergebnisse der Membranfiltrations-Versuche. ....15	15
Tabelle 7	Versuchsübersicht der elektrochemischen Abbauversuche. Mit dem Abstand wird der Abstand zwischen Anode und Kathode angegeben. LF = Leitfähigkeit. ....18	18
Tabelle 8	Ergebnisübersicht der elektrochemischen Abbauversuche. Angegeben sind die PFC-Summen. ....19	19
Tabelle 9	Versuchsübersicht biologische Abbauversuch im OxiTop®-System. ....27	27
Tabelle 10	Versuchsübersicht der biologischen Abbauversuche. ....31	31
Tabelle 11	Kostenvergleich für Filtrationsverfahren. Die Investitionskosten beinhalten die erforderliche Verfahrenstechnik sowie Planungsleistungen. Die angegebenen Kosten beziehen sich lediglich auf die Membranstufe ohne Vor- bzw. Nachbereitung. Die Betriebskosten enthalten keine Kosten für die Abwasserentsorgung. ....39	39

# 1 Zusammenfassung

Perfluorierte Verbindungen (PFC = perfluorinated chemicals/ compounds), die für eine Vielzahl von industriellen und häuslichen Anwendungen eingesetzt werden, stellen ein weit verbreitetes Problem in der aquatischen Umwelt dar. Aufgrund ihrer hohen Stabilität sind sie sehr resistent sowohl gegenüber chemischen als auch gegenüber biologischen Abbauprozessen.

Durch den langjährigen Einsatz von (zugelassenen) Feuerlöschschäumen liegen am Flughafen Nürnberg erhebliche, teils weiträumige Verunreinigungen von Böden, Grundwasser und Oberflächengewässern mit PFC (insbesondere PFOS (Perfluorooctansulfonsäure) und PFHxS (Perfluorhexansulfonsäure)) vor. Die Projektkonzeption beruhte auf einer zweigleisigen Strategie: Zunächst wurden Sorptionsversuche im Labor durchgeführt, mit dem Ziel, die Sorptionsstufe in der bestehenden Sanierungsanlage zu optimieren. Im zweiten Projektteil wurde die Elimination von PFC per Membranfiltration und elektrochemischen Abbau mit Standortproben vom Flughafen Nürnberg darauf getestet, ob sie für eine optimierte Sanierungsstrategie geeignet sind.

Des Weiteren wurde der biologische Abbau der Begleitkontaminanten BTEX und Chlorethene in Grundwasser-Mikrokosmen nachgewiesen. Laborversuche zeigten, dass Flockung/ Fällung lediglich zur Verminderung von Eisen, Färbung und Trübung, jedoch nicht zur Entfernung von DOC und PFC geeignet waren.

Mit der Membranfiltration konnten hohe Entfernungsgrade für die PFC erreicht werden, wobei die Konzentrationen im Permeat aufgrund der hohen Ausgangskonzentrationen teilweise über den derzeitigen Schwellenwerten für Grundwasser lagen. Die Membranfiltration ist daher nicht als alleinige Behandlungsstufe geeignet. Die erforderliche Nachbehandlung von Permeat und Konzentrat sowie die aufgrund der Wassermatrix nötige Vorbehandlung des Grundwassers macht diese Technik für Grundwasser in der Regel unwirtschaftlich.

Der elektrochemische Abbau erreichte hohe Mineralisierungsgrade für die PFC. Dabei hängt der erforderliche Energieeintrag überwiegend von dem zu behandelnden Wasservolumen und nicht von der enthaltenen PFC-Konzentration ab. Aufgrund der hohen Stromkosten ist die Behandlung eines nicht aufkonzentrierten Grundwassers daher nicht wirtschaftlich.

Aus den am TZW durchgeführten Sorptionsversuchen mit 17 verschiedenen Materialien wurden geeignete Materialien für weitergehende Laborversuche am LfU ausgewählt. Anschließend wurde durch das LfU eine Pilotanlage zur Testung der ausgewählten Materialien am Standort Flughafen Nürnberg aufgebaut.

Ausgehend von den in diesem Projekt erzielten Ergebnissen ist die Sorptionstechnik die wirtschaftlichste und effizienteste Methode zur Sanierung von PFC-Kontaminationen im Grundwasser.



## 2 Veranlassung

Perfluorierte Verbindungen (PFC = perfluorinated chemicals/ compounds), die für eine Vielzahl von industriellen und häuslichen Anwendungen eingesetzt werden, stellen ein weit verbreitetes Problem in der aquatischen Umwelt dar. Aufgrund ihrer hohen Stabilität sind sie sehr resistent sowohl gegenüber chemischen als auch gegenüber biologischen Abbauprozessen. Eine wichtige Untergruppe sind die Perfluortenside (PFT), die einen hydrophilen/ lipophoben und einen sowohl hydrophoben als auch lipophoben Molekülteil aufweisen. PFC gehören zu den sogenannten PBT-Chemikalien: persistent, bioakkumulierbar und toxisch. Leitsubstanzen der PFC sind PFOS (Perfluorooctansulfonsäure) und PFOA (Perfluorooctansäure). Diese werden industriell produziert und sind außerdem Endprodukte des Abbaus von Vorläuferverbindungen (Eschauzier, 2012b; Lange, 2006; Lindstrom, 2011; Liou, 2010; Lud, 2010; Rayne, 2009; Rumsby, 2009).

Durch den langjährigen Einsatz von (zugelassenen) Feuerlöschschäumen liegen am Flughafen Nürnberg erhebliche, teils weiträumige Verunreinigungen von Böden, Grundwasser und Oberflächengewässern mit PFC (insbesondere PFOS und PFHxS, Perfluorhexansulfonsäure) vor. Stand der Technik für die Sanierung von PFC-Schadensfällen sind derzeit Sorptionsverfahren. Nachteile sind hier die relativ geringen Beladungskapazitäten, die einen häufigen Austausch des Sorptionsmaterials und/ oder groß dimensionierten Sanierungsanlagen erfordern.

Deswegen sollten im Rahmen eines Pilotvorhabens am Beispiel des Flughafens Nürnberg neue Techniken zur Sanierung von PFC-Schäden erprobt werden. Am Flughafen Nürnberg ist dabei besonders zu beachten, dass eine Mischkontamination von PFC und weiteren Schadstoffen – insbesondere BTEX und Chlorethene – vorliegt. Bei Sorptionsverfahren kann es beim Vorliegen besserer sorbierender Substanzen (z.B. natürlicher DOC (Dissolved Organic Carbon), anthropogene Schadstoffe) zu einer verschlechterten Sorption der PFC und sogar zu einer Verdrängung der PFC von den Sorptionsplätzen kommen.

## 3 Untersuchungskonzept

Die Projektkonzeption beruhte auf einer zweigleisigen Strategie. Um in möglichst kurzer Zeit ein Sanierungsverfahren für den Flughafen Nürnberg Bereich „Löschbecken Ost“ zur Verfügung zu haben, sollte die bestehende Sanierungsanlage für die Entfernung von PFC aus dem Grundwasser umgebaut werden. Die dafür angestrebte Technik war Adsorption an Aktivkohle und/ oder Ionenaustauschern. Im zweiten Projektteil sollte eine optimierte Sanierungsstrategie entwickelt werden. Bei allen Sanierungsverfahren ist die vorliegende Mischkontamination zu beachten.

Im Rahmen von **Arbeitspaket 1** wurden dem TZW vom LfU und dem Flughafen Nürnberg zur Verfügung gestellte Standortdaten ausgewertet. Des Weiteren wurden Grundwasser-Analysen durchgeführt.

Auf Basis der Standortdaten sowie von Adsorptionsversuchen im Labormaßstab wurde in **Arbeitspaket 2** die im Bereich „Löschbecken Ost“ bestehende Sanierungsanlage für die

Entfernung von PFC umgebaut. Am TZW wurden hierzu Kurz-Sorptionsversuche im Batch durchgeführt. Labor-Säulenversuche zur Bestimmung der Beladungskapazität sowie die Errichtung und Betreuung der Pilotanlage am Standort Nürnberg wurden vom LfU durchgeführt.

In Absprache mit dem LfU wurden folgende Sanierungsstrategien für die Erprobung in Laborversuchen ausgewählt (**Arbeitspaket 3 und Arbeitspaket 4**):

- Entfernung von PFC per Membranfiltration in einem Membranteststand
- Elektrochemischer Abbau von PFC in Batchversuchen
- Biologischer Abbau mit elektrochemisch behandeltem Wasser im OxiTop®-System
- Biologischer Abbau der Begleitkontaminanten BTEX und Chlorethene in Grundwasser-Mikrokosmen
- Flockung/ Fällung zur Entfernung von DOC, Eisen und PFC in Becherglas-Versuchen

Die mit Originalproben vom Flughafen Nürnberg getesteten optimierten Sanierungsstrategien wurden dahingehend bewertet, ob 1) eine Verbesserung der Sanierungseffizienz im Vergleich zu der bestehenden Sanierungsanlage erreicht werden kann und 2) die Verfahren wirtschaftlich angewandt werden können.

Bei der Berichtserstellung in **Arbeitspaket 5** wurden die gewonnenen Erkenntnisse zusammengefasst und detailliert dargestellt. Es erfolgte eine umfassende Bewertung vor dem Hintergrund der Standortbedingungen sowie des aktuellen Standes von Wissenschaft und Technik. Die Übertragbarkeit der für den Flughafen Nürnberg Bereich „Löschbecken Ost“ geprüften Sanierungsstrategien auf andere Standorte wurde beurteilt.

## 4 Ergebnisse

### 4.1 Position 1: Arbeitspaket 1: Auswertung der Standortdaten

Im gesamten Projektverlauf wurden kontinuierlich Standortdaten, die vom LfU und dem Flughafen Nürnberg zur Verfügung gestellt wurden, ausgewertet.

#### 4.1.1 Chemische Analytik an Grundwasserproben

Im Rahmen des vom LfU am 15.05.2012 durchgeführten Grundwasser-Screenings wurden Proben am TZW auf ihre Gehalte an PFC analysiert (Tabelle 1). In dieser Tabelle sind alle am TZW analysierten PFC-Einzelstoffe aufgeführt. In den nachfolgenden Darstellungen werden nur noch die Verbindungen mit Befund > Bestimmungsgrenze aufgelistet. Die am 30.10.2012 vom TZW entnommenen Grundwasserproben wurden auf das in Tabelle 2 angegebene Parameterspektrum untersucht.

**Tabelle 1 Ergebnisse der am TZW Karlsruhe durchgeführten PFC-Analytik. Probenahme durch das LfU am 15.05.2012. In dieser Tabelle sind alle am TZW analysierten PFC-Einzelstoffe aufgelistet. In den nachfolgenden Darstellungen werden nur noch die Verbindungen mit Befund > Bestimmungsgrenze aufgeführt.**

Messstelle		GWB 5	GWB 8	GWB 9	GWB 10	GWB 13	GWB 14	GWB 16	GWB 18
Datum		15.05.2012	15.05.2012	15.05.2012	15.05.2012	15.05.2012	15.05.2012	15.05.2012	15.05.2012
Parameter	Einheit								
Perfluorbutanoat (PFBA)	µg/L	3,5	1,5	1,1	5,6	3,8	7,4	2,1	1,2
Perfluoroctanoat (PFOA)	µg/L	7,4	1,2	2,3	13	6,1	12	1,5	1,9
Perfluoroctansulfonat (PFOS)	µg/L	450	81	140	270	130	180	7,8	130
Perfluorpentanoat (PFPA)	µg/L	6,5	2,7	3,1	8,5	6,1	11	5,6	4,3
Perfluorundecanoat (PFUnA)	µg/L	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01
Perfluorhexanoat (PFHxA)	µg/L	18	7,3	3,1	22	18	31	11	4,1
Perfluorheptanoat (PFHpA)	µg/L	2,4	1,6	1,7	3,1	2,3	3,8	1,3	2,4
Perfluornonanoat (PFNA)	µg/L	0,29	0,076	0,53	0,25	0,24	0,22	0,034	0,61
Perfluordecanoat (PFDA)	µg/L	0,051	0,011	0,04	0,016	0,017	0,021	< 0,01	0,025
Perfluordodecanoat (PFDoA)	µg/L	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01
Perfluorbutansulfonat (PFBS)	µg/L	11	5,7	1,6	17	12	18	6,5	1,4
Perfluorhexansulfonat (PFHxS)	µg/L	100	42	21	220	100	170	45	22
Summe (12 PFC)	µg/L	599	143	174	559	279	433	81	168
Perfluordecansulfonat (PFDS)	µg/L	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01
Perfluoroctansulfonsäureamid (PFOSA)	µg/L	0,09	0,012	< 0,01	0,025	0,014	< 0,01	< 0,01	0,015
7H-Dodecafluorheptanoat (HPFHpA)	µg/L	0,014	< 0,01	< 0,01	0,055	0,014	0,037	< 0,01	< 0,01
2H,2H-Perfluordecanoat (H2PFDA)	µg/L	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01
2H,2H,3H,3H-Perfluorundecanoat (H4PFUnA)	µg/L	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01
1H,1H,2H,2H-Perfluorooctansulfonat (H4PFOS)	µg/L	13	3,9	5,4	17	5,1	9,5	2,8	2,5

**Tabelle 2 Ergebnisse der am TZW Karlsruhe durchgeführten Grundwasser-Analytik, Probenahme durch das TZW am 30.10.2012.**

PFC	Einheit	GWB5	GWB8	GWB10	GWB13
PFBA	µg/L	5	2	5	5
PFPA	µg/L	6	< 1	7	7
PFHxA	µg/L	24	11	22	25
PFHpA	µg/L	5	2	4	5
PFOA	µg/L	11	5	12	9
PFBS	µg/L	17	8	15	18
PFHxS	µg/L	120	57	150	110
PFOS	µg/L	380	120	240	120
H4PFOS	µg/L	15	5	17	7
Summe	µg/L	583	210	472	306
Hydrochemie	Einheit	GWB5	GWB8	GWB10	GWB13
Methan	mg/L	2,947	5,200	4,264	1,692
Ethen	mg/L	0,210	< 0,133	< 0,133	< 0,133
Ethan	mg/L	< 0,440	0,832	< 0,440	< 0,440
Chlorid	mg/L	16	30	15	20
Nitrat	mg/L	< 1	1,593	< 1	< 1
Nitrit	mg/L	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5
Sulphat	mg/L	25	12	24	40
Phosphat	mg/L	< 1	< 1	< 1	< 1
Ammonium	mg/L	5,4	0,15	1,0	0,43
DOC	mg/L	22	14	25	23
Biologie	Einheit	GWB5	GWB8	GWB10	GWB13
Gesamtkeimzahl	Keime/mL	7,7*10 <sup>^2</sup>	4,2*10 <sup>^3</sup>	4,2*10 <sup>^2</sup>	5,6*10 <sup>^3</sup>
Leuchtbakterien	GL	8	16	8	4
Vor-Ort-Parameter	Einheit	GWB5	GWB8	GWB10	GWB13
Temperatur	°C	11	10,7	12,9	11,7
pH-Wert		6,4	6,1	6,12	6,04
Sauerstoff	mg/L	0,71	0,31	0,49	0,54
Redoxpotential, unkorrigiert	mV	-101	-92	-90	-38
Leitfähigkeit	mS/m	667	417	510	495
BTEX	Einheit	GWB8			
Benzol	µg/L	16,5			
Toluol	µg/L	20			
Ethylbenzol	µg/L	59			
m+p-Xylol	µg/L	289			
o-Xylol	µg/L	100			
Styrol	µg/L	4,4			
iso-Propylbenzol	µg/L	2,0			
n-Propylbenzol	µg/L	< 1			
1-Methyl-3+4-ethylbenzol	µg/L	5,8			
1,3,5-Trimethylbenzol	µg/L	2,8			
1-Methyl-2-ethylbenzol	µg/L	9,0			
1,2,4-Trimethylbenzol	µg/L	16			
1,2,3-Trimethylbenzol	µg/L	11			
Indan	µg/L	4,1			
Inden	µg/L	< 1			
1,3-Diethylbenzol	µg/L	< 1			
1,4-Diethylbenzol	µg/L	5,0			
1,2-Diethylbenzol	µg/L	< 1			
cis-Dekalin	µg/L	< 1			
Tetralin	µg/L	1,4			
1,1-Biphenyl	µg/L	< 1			
Summe	µg/L	546			
Chlorethene	Einheit	GWB13			
Perchlorethen	µg/L	0,79			
Trichlorethen	µg/L	58			
cis-1,2-Dichlorethen	µg/L	163			
trans-1,2-Dichlorethen	µg/L	< 11			
1,1-Dichlorethen	µg/L	< 16			
Vinylchlorid	µg/L	66			
Summe	µg/L	288			

#### 4.1.2 Huminstoff-Analytik an Grundwasserproben

Grundwasserproben von GWB5, GWB8, GWB10 und GWB13 der Probenahme des TZWs am 30.10.2012 sowie Proben aus der Pilotanlage (Zulauf, Ablauf Sandfilter, Ablauf Opferfilter, Ablauf Filtersäule 1b, Ablauf Filtersäule 1a) der Probenahme des LfU am 13.05.2013 wurden am TZW Dresden mit LC-OCD (Liquid Chromatography - Organic Carbon Detection) auf ihre Gehalte an Huminstoffen analysiert.

Bei der Huminstoff-Analytik wurden folgende Einzelparameter gemessen (Huber, 1998; www.doc-labor.de; www.geodiz.com):

- TOC: Total Organic Carbon: HOC (= chromatographisch nicht erfassbarer, hydrophober DOC) + POC (= partikulärer organischer Kohlenstoff, wird vor der Messung durch Filtration entfernt) + cDOC (= chromatographisch erfassbarer, hydrophiler DOC)
- der cDOC besteht aus:
  - Polysaccharide (Molekulargewicht > 20.000 g/mol): biologisch abbaubare Stoffwechselprodukte von Mikroorganismen; charakteristisch für Oberflächengewässer
  - Huminstoffe (Molekulargewicht: 350-10.000 g/mol): biologisch stabile Ab- und Umbauprodukte organischer Substanzen
  - Building Blocks (Molekulargewicht: < 350 g/mol): schlecht abbaubare Abbauprodukte oder Vorstufen von Huminstoffen
  - Niedermolekulare Säuren (Molekulargewicht: < 350 g/mol): biologisch abbaubare Oxidationsprodukte der Huminstoffe
  - Neutralstoffe + Amphiphile (Molekulargewicht: < 350 g/mol): schwer abbaubare Abbauprodukte oder Vorstufen von Huminstoffen
- anorganische Kolloide: z.B. Oxyhydrate von Eisen; negativ geladen

Die TOC-Werte lagen für die Grundwässer aus GWB5, GWB10 und GWB13 zwischen 18 und 20 mg/L. Bis auf Grundwasser aus GWB8 bestand der cDOC zu mindestens einem Drittel aus hochmolekularen Huminstoffen und geringeren Anteilen an Substanzen mit einem Molekulargewicht von < 350 g/mol. Der cDOC von GWB8 setzte sich zu circa gleichen Teilen aus Building Blocks, niedermolekularen Verbindungen sowie Neutralstoffen + Amphiphilen zusammen bei einem deutlich geringeren TOC von 8,2 mg/L. Polysaccharide, die typisch für Oberflächengewässer sind, machten nur einen sehr geringen Anteil des cDOC aus.

Beim Durchlaufen der Pilotanlage wurde der TOC von 13 auf gut 4 mg/L reduziert. Huminstoffe und Building Blocks reicherten sich dabei prozentual etwas an (Abbildung 1). Insgesamt wurden circa 50 bzw. 60% der Huminstoffe bzw. Building Blocks entfernt. HOC+POC, niedermolekulare Verbindungen sowie Neutralstoffe + Amphiphile erreichten Entfernungsleistungen von 75-88% (Abbildung 2). Hochmolekulare Verbindungen können eine geringe Sorptionsneigung aufweisen, wenn die Sorptionsporen kleiner als die Moleküle sind. Wenn eine Erhöhung der Eliminationsleistung für den TOC angestrebt wird, müssen daher insbesondere die Huminstoffe berücksichtigt werden.

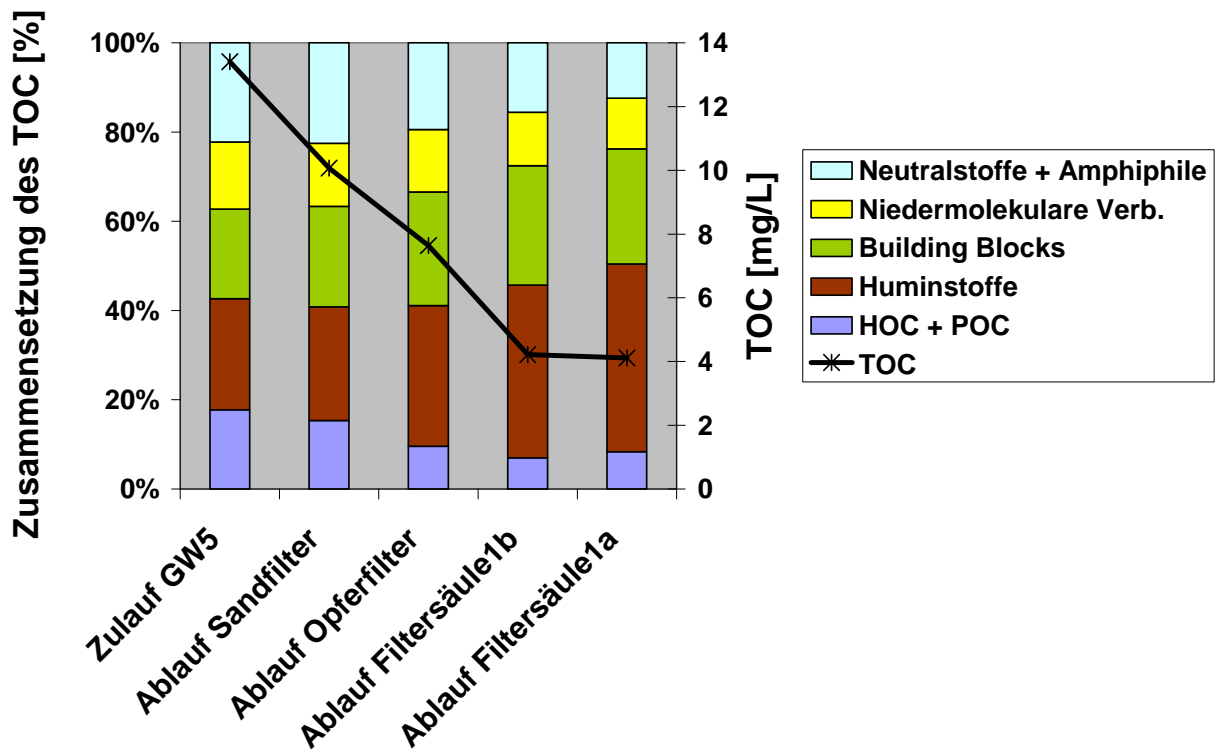


Abbildung 1 Zusammensetzung des TOC in den verschiedenen Stufen der Pilotanlage.

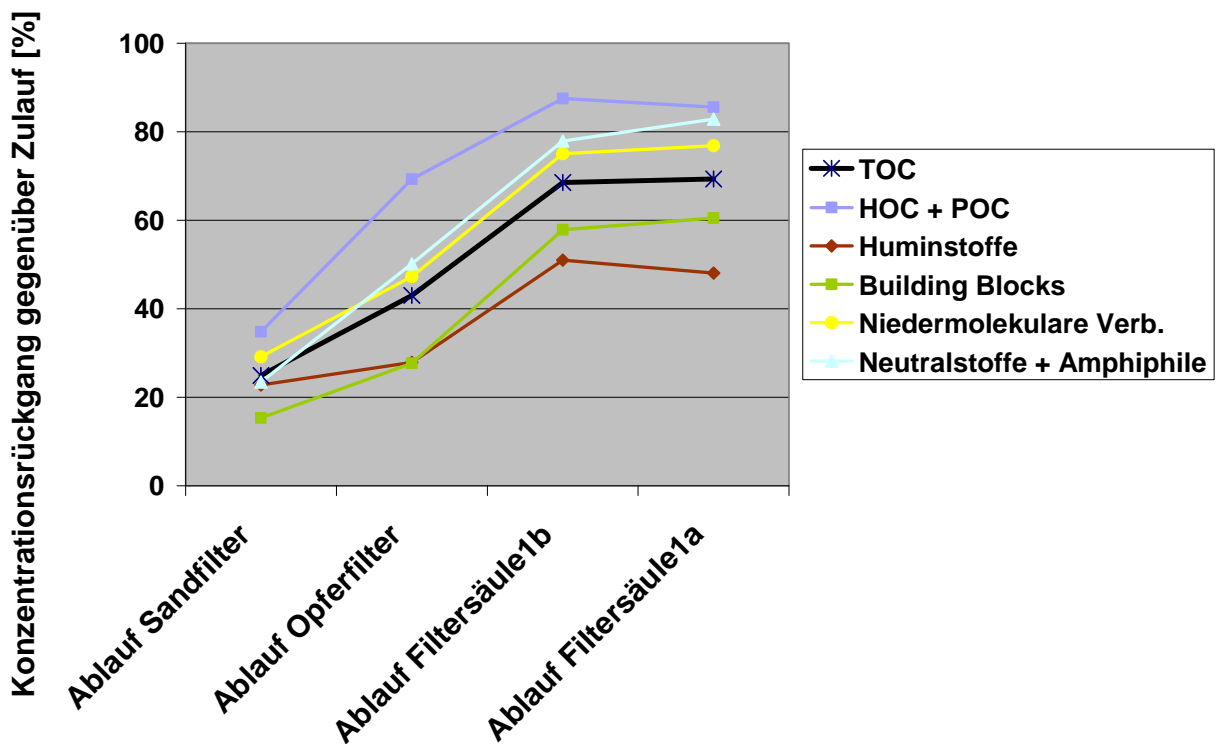


Abbildung 2 Prozentualer Konzentrationsrückgang des TOC in den verschiedenen Stufen der Pilotanlage.

## 4.2 Position 2: Arbeitspaket 2: Umbau der Sanierungsanlage

### 4.2.1 Aufnahme von Adsorptionsisothermen in Batchversuchen

#### Durchführung

In Absprache mit dem LfU wurden am TZW schnelle Batch-Sorptionsversuche zur Vorauswahl geeigneter Sorptionsmaterialien (AK = Aktivkohle, IA = Ionenaustauscher; siehe Tabelle 4 für verwendete Materialien) gemäß der in Tabelle 3 dargestellten Versuchsdurchführung durchgeführt:

- Leitungswasser, dotiert mit PFBS (Perfluorbutansulfonsäure), PFHxS und PFOS in Anpassung an die Schadstoffgehalte in den hoch belasteten Messstellen des Standortes Nürnberg; Inkubationszeit: 4 Tage
- Grundwasser aus GWB 5; Inkubationszeit: 4 Tage
- Grundwasser aus GWB 5; Inkubationszeit: 10 min

Weiterführende Versuche (Beladungskapazität, Säulenversuche) wurden am LfU durchgeführt.

**Tabelle 3 Versuchsdurchführung der Batch-Sorptionsversuche. Unterschiede zwischen den drei Versuchsreihen werden in der jeweiligen Spalte aufgeführt.**

dotiertes Leitungswasser	Grundwasser aus GWB 5	Grundwasser aus GWB 5
Einzelansätze je Sorptionsmaterial (insgesamt 17 je Wassermatrix und Inkubationszeit)		
2 Kontrollansätze mit Stammlösungen ohne Sorptionsmittel	2 Kontrollansätze mit Grundwasser ohne Sorptionsmittel	
1 Kontrollansatz (Blind) mit Leitungswasser ohne Sorptionsmittel		
pyrolysierte 250 mL-Steilbrustflaschen mit Glasschliffstopfen		
Einwaage der Sorptionsmittel: 200 mg		
Flüssigkeitsvolumen: 200 mL		
4 Tage schütteln auf Horizontal-Schüttler (75 rpm) bei 20°C		10 min schütteln auf Horizontal-Schüttler (75 rpm) bei 20°C
Wasserprobe abnehmen und zentrifugieren bei 4000 g für 5 min		
Analytik des Überstands auf PFC	Analytik des Überstands auf PFC und DOC	
Die Sorptionsversuche mit Material AK 12 wurden nachträglich mit einer zusätzlichen Stammlösung und einem zusätzlichen Kontrollansatz ohne Sorptionsmittel sowie folgenden Abweichungen zur oben stehenden Versuchsbeschreibung durchgeführt: zusätzlich Analytik auf DOC zusätzlich 10-minütige Kontaktzeit	Sorptionsversuche mit Material AK 12 wurden nachträglich mit einem zusätzlichen Kontrollansatz ohne Sorptionsmittel durchgeführt.	

**Tabelle 4 Für Batch-Sorptionsversuche verwendete Sorptionsmaterialien.**

Abkürzung	Bezeichnung	Hersteller	Material
AK 1	AquaSorb5000	Jacobi	Braunkohle
AK 2	AquaSorb 6300	Jacobi	Steinkohle
AK 3	k.A.	k.A.	Steinkohle
AK 4	k.A.	k.A.	Steinkohle
AK 5	k.A.	k.A.	Steinkohle
AK 6	k.A.	k.A.	nicht bekannt
AK 7	k.A.	k.A.	Steinkohle
AK 8	k.A.	k.A.	Kokosnuss
AK 9	AquaSorb1000	Jacobi	Steinkohle
AK 10	k.A.	k.A.	Steinkohle
AK 11	k.A.	k.A.	Steinkohle
AK 12	k.A.	k.A.	Kokosnuss
IA I	Lewatit K 6362	Lanxess	stark basischer Ionenaustauscher auf Polystyrolbasis
IA II	Lewatit DW 630	Lanxess	stark basischer Ionenaustauscher auf Polystyrolbasis
IA III	k.A.	k.A.	schwach basischer Ionenaustauscher
PA	PerfluorAd	Cornelsen	oberflächenbehandelte nachwachsende Rohstoffe
synth. AK I	synth. AK I	Blücher	synthetische Aktivkohle

## Ergebnisse

Bei den Sorptions-Versuchen in **dotiertem Leitungswasser** wurde nach **4 Tagen** eine hohe prozentuale Sorption von PFBS, PFHxS und PFOS von 90-100% bei allen Sorptionsmaterialien außer Material IA III beobachtet (Abbildung 3). Die prozentuale Sorption war am höchsten bei PFBS, gefolgt von PFHxS und PFOS. Dies widerspricht der Erwartung einer besseren Sorption mit höherer Kettenlänge (Ochoa-Herrera, 2008; Senevirathna, 2011; Zhao, 2011; Xiao, 2012) und wurde daher wahrscheinlich durch die verschiedenen Ausgangskonzentrationen verursacht. Im Abgleich mit den vorläufigen Schwellenwerten für Grundwasser aus den „Leitlinien zur vorläufigen Bewertung von PFC-

Verunreinigungen in Wasser und Boden“ des LfU (LfU, 2013) sind die Restgehalte von PFHxS (3-8 µg/L) und PFOS (6-32 µg/L) relativ hoch.

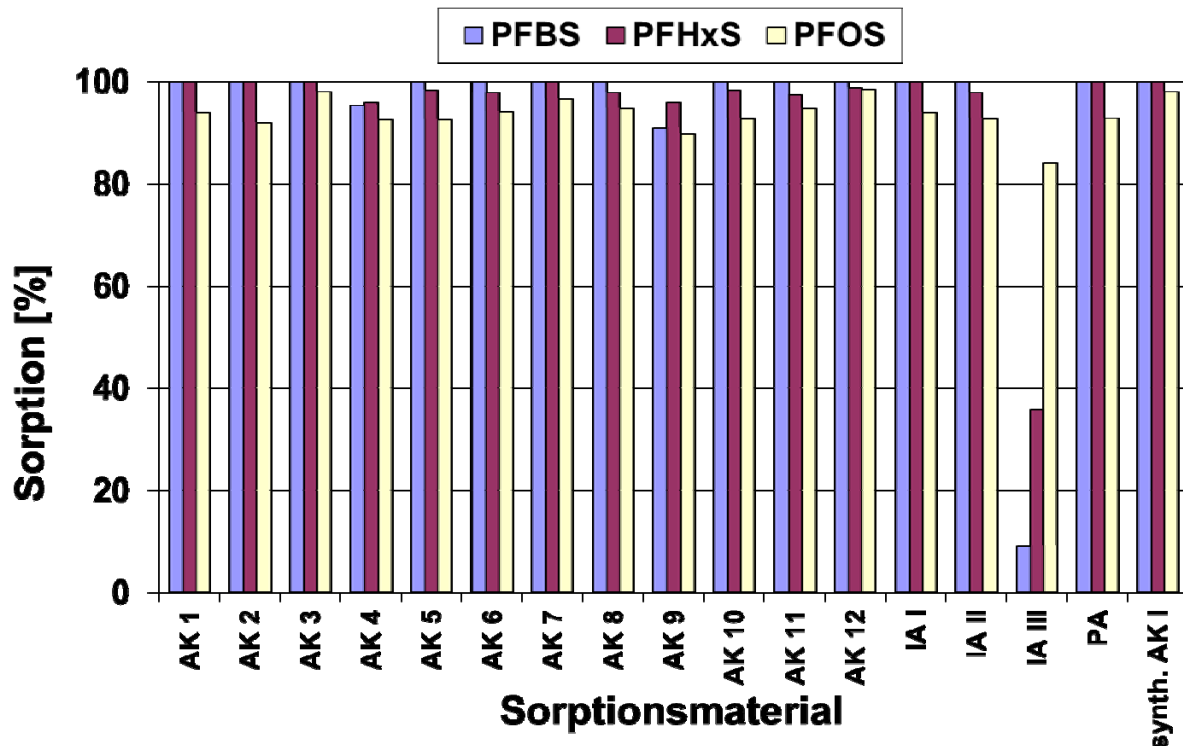


Abbildung 3 Prozentuale Sorption bei Sorptionsversuchen mit dotiertem Leitungswasser und 4 Tagen Inkubationszeit.

Im **Grundwasser** fand in **4 Tagen** eine deutlich geringere Sorption statt (Abbildung 4), was durch Störungen durch den im Grundwasser enthaltenen DOC von 18-20 mg/L erklärt wird (Yu, 2012). Lediglich die Materialien IA I und PA erreichten eine prozentuale Sorption der Summe PFC von über 96%. Alle anderen Materialien zeigten hier maximal 74%. Die prozentuale Sorption der PFC korrelierte positiv mit der prozentualen Sorption des unspezifischen DOCs. Eine Ausnahme stellt hier Material PA dar, das den DOC-Gehalt des Grundwassers nicht veränderte.

Bei der kurzen Inkubationszeit von **10 min** fand in **Grundwasser** nur in Gegenwart von Material PA deutliche Sorption von 79% der Summe PFC statt (Abbildung 5). Die DOC-Konzentration wurde dabei nicht vermindert. Die übrigen Sorptionsmaterialien ließen die PFC- sowie die DOC-Konzentrationen überwiegend unverändert in einem Bereich von  $\pm 31\%$ .



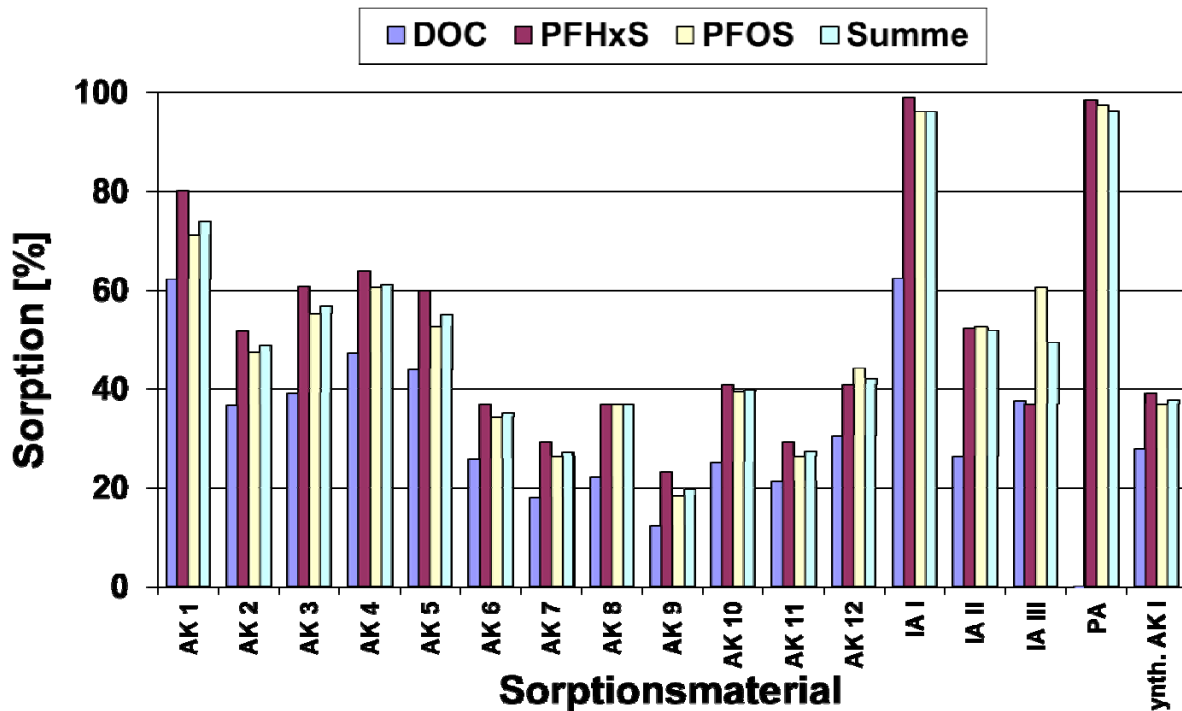


Abbildung 4 Prozentuale Sorption bei Sorptionsversuchen mit Grundwasser und 4 Tagen Inkubationszeit.

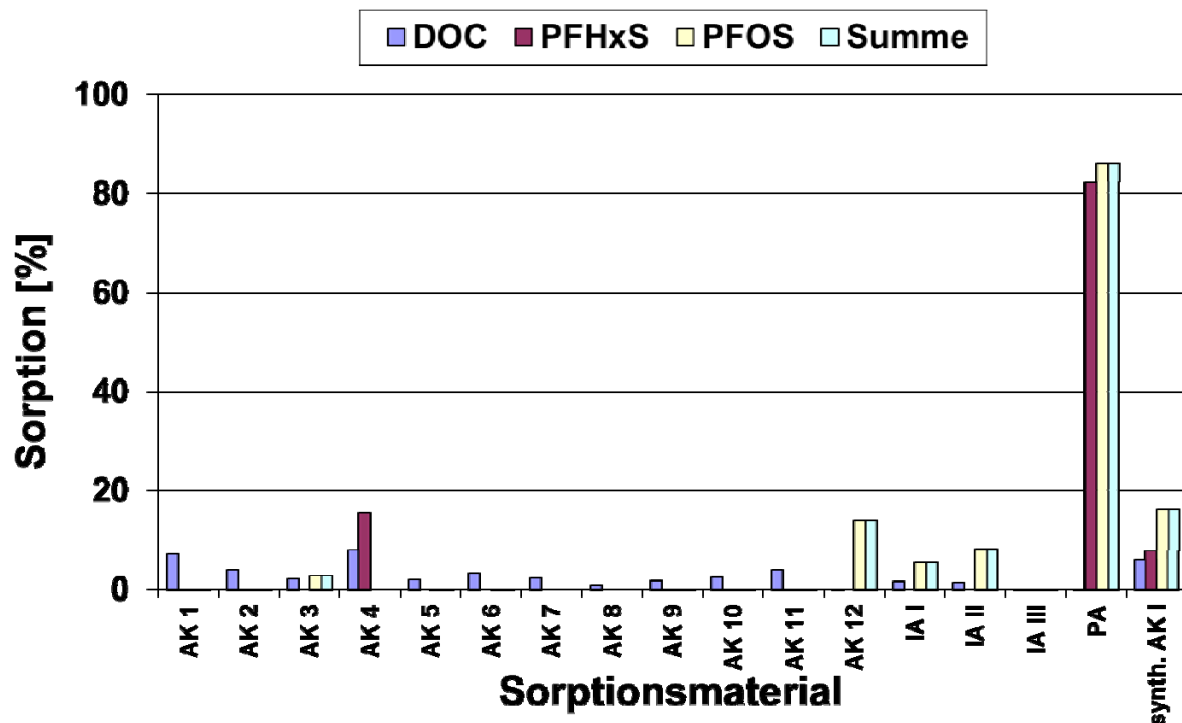


Abbildung 5 Prozentuale Sorption bei Sorptionsversuchen mit Grundwasser und 10 min Inkubationszeit.

#### 4.2.2 Konzepterstellung Anlagenumbau

Bezüglich der Pilotanlage des LfU war das TZW telefonisch sowie per E-Mail beratend tätig:

- Beim Einsatz von Aktivkohlen mit dem Ziel der DOC-Entfernung ist ein relativ schneller Durchbruch des DOC zu erwarten.
- Bei einer Ozonung ist lediglich von einem Umbau zu ggf. besser biologisch abbaubaren Verbindungen aber weniger von einer Mineralisierung des DOC auszugehen (von Sonntag, 2012). Ohne biologische Behandlungsstufe wird daher die Ozonung als nicht geeignet für eine verbesserte DOC-Entfernung bei der Grundwasserbehandlung am Standort Nürnberg betrachtet.
- Eine pH-Wert-Erhöhung zur verbesserten Eisenfällung wird als nicht zielführend eingeschätzt, da die DOC-Entfernung bei niedrigen pH-Werten besser abläuft.

#### 4.3 Position 3: Arbeitspaket 3: Variantenvergleich und Wirtschaftlichkeitsbetrachtung

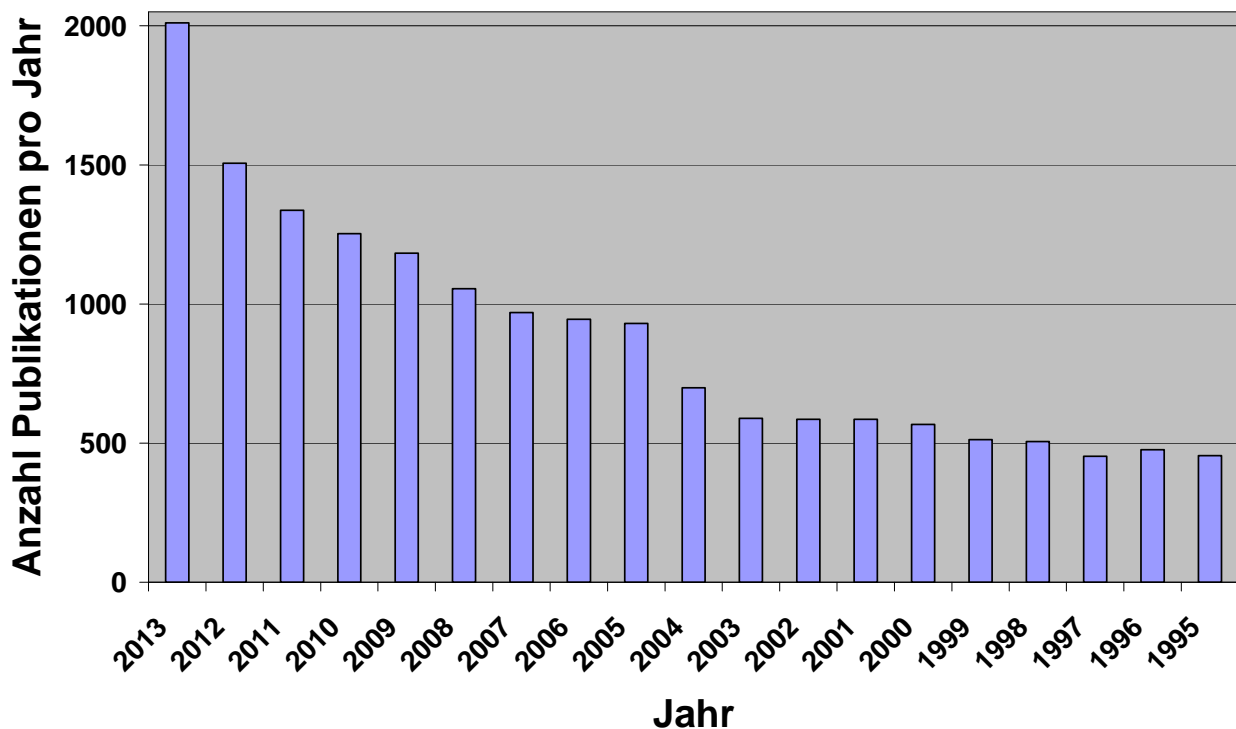
Ausgehend von einer umfassenden Literaturrecherche zu Aufbereitungsverfahren für PFC (Tabelle 5) wurde in Absprache mit dem LfU die PFC-Entfernung durch Membranfiltration sowie der elektrochemische Abbau von PFC als vielversprechend für eine Untersuchung im Labormaßstab mit Proben vom Standort Nürnberg im Rahmen von Arbeitspaket 4 „Entwicklung einer optimierten Sanierungsstrategie“ identifiziert. Sorptionsverfahren wurden bereits in Arbeitspaket 2 untersucht. Zur Entfernung der organischen Begleit-substanzen BTEX, Chlorethene sowie DOC wurden biologische Abbauversuche durchgeführt. Des Weiteren wurde untersucht, ob die DOC-Entfernung im Sandfilter durch die Zugabe von Flockungsmitteln verbessert werden kann.

**Tabelle 5 Literaturübersicht zur Bewertung von Aufbereitungsverfahren für PFC. Bei den fettgedruckten Literaturstellen handelt es sich um Übersichtsartikel. Die aufgeführten Verfahren sind teilweise lediglich im Labormaßstab getestet worden. D.h. nicht für alle hier als prinzipiell geeignet eingestuftten Eliminations-Verfahren sind praktische Anwendbarkeit zur Grundwasser-Sanierung, Wirtschaftlichkeit etc. belegt.**

Verfahren	prinzipiell geeignet	eingeschränkt bis gar nicht geeignet
Aktivkohle	Appleman, 2014 und 2013; Chularueangaksorn, 2013; <b>Rahman, 2014</b> ; Eschauzier, 2012a; <b>Lutze, 2012</b> ; Chen, 2011; Senevirathna, 2011; Takagi, 2011; Hansen, 2010; Schröder, 2010; Shivakoti, 2010; Qu, 2009; <b>Rayne, 2009</b> ; <b>Rumsby, 2009</b> ; <b>Vecitis, 2009</b> ; Yu, 2009; Ochoa-Herrera, 2008; <b>Fujii, 2007</b>	Thompson, 2011
Ionenaustauscher	Appleman, 2014; Chularueangaksorn, 2013; <b>Rahman, 2014</b> ; <b>Lutze, 2012</b> ; Xiao, 2012; Senevirathna, 2011 und 2010a, b; Deng, 2010; <b>Rayne, 2009</b> ; Yu, 2009; Lampert, 2007	

Verfahren	prinzipiell geeignet	eingeschränkt bis gar nicht geeignet
Membranfiltration (Nanofiltration, Umkehrosmose)	Appleman, 2014 und 2013; <b>Rahman, 2014</b> ; Kwon, 2012; <b>Lutze, 2012</b> ; Thompson, 2011; Schröder, 2010; <b>Rayne, 2009</b> ; <b>Rumsby, 2009</b> ; <b>Vecitis, 2009</b> ; <b>Fujii, 2007</b> ; Tang, 2007 und 2006	
Biologischer Abbau		<b>Rahman, 2014</b> ; <b>Lutze, 2012</b> ; Liou, 2010; Schröder, 2010; Ferrey, 2009; <b>Rayne, 2009</b> ; Parsons, 2008; Meesters, 2004
Elektrochemischer Abbau	Lin, 2013 und 2012; Niu, 2013 und 2012; <b>Lutze, 2012</b> ; Zhuo, 2012 und 2011; Fath, 2011; Ochiai, 2011; Liao, 2009; <b>Rayne, 2009</b> ; Carter, 2008; <b>Fujii, 2007</b>	
chemische Reduktion	Song, 2013; Park, 2009; <b>Vecitis, 2009</b>	<b>Lutze, 2012</b> ; <b>Rayne, 2009</b>
Thermolyse	<b>Rumsby, 2009</b> ; <b>Vecitis, 2009</b>	<b>Rayne, 2009</b>
Chlorung		Appleman, 2014; <b>Rahman, 2014</b> ; <b>Rayne, 2009</b> ; <b>Rumsby, 2009</b>
Ozonung		Appleman, 2014; <b>Rahman, 2014</b> ; Eschauzier, 2012a; <b>Lutze, 2012</b> ; Takagi, 2011; Thompson, 2011; Schröder, 2010; <b>Rayne, 2009</b>
UV-Strahlung / Photolyse	Appleman, 2014; Ohno, 2014; Liu, 2013; Li, 2012; <b>Rumsby, 2009</b> ; <b>Vecitis, 2009</b> ; <b>Fujii, 2007</b>	<b>Rahman, 2014</b> ; <b>Lutze, 2012</b> ; Schröder, 2010; <b>Rayne, 2009</b> ; <b>Rumsby, 2009</b>
Wasserstoffperoxid		<b>Lutze, 2012</b> ; Schröder, 2010; <b>Rumsby, 2009</b>
Fentons Reagenz	Mitchell, 2014; Schröder, 2010	<b>Lutze, 2012</b> ; <b>Rayne, 2009</b>
Ultraschall	<b>Rayne, 2009</b> ; <b>Vecitis, 2009</b> ; <b>Fujii, 2007</b>	<b>Lutze, 2012</b>
Persulfat	Lee, 2013; <b>Lutze, 2012</b> ; <b>Rayne, 2009</b>	
Sandfiltration	Thompson, 2011	Eschauzier, 2012a; Takagi, 2011; <b>Rayne, 2009</b> ; <b>Rumsby, 2009</b>
Sedimentation		<b>Rahman, 2014</b> ; Takagi, 2011
Flockung/ Fällung	Xiao, 2013; Deng, 2011	Appleman, 2014; <b>Rahman, 2014</b> ; Thompson, 2011

Die durchgeführte Literaturrecherche zeigt deutlich, dass PFC sowie geeignete Sanierungsverfahren aktuelles Sujet wissenschaftlicher Forschung sind. In 2013 wurden dazu mehr als viermal so viele und Anfang 2014 bereits mehr Artikel publiziert als in 1995 (Abbildung 6). Dies zeigt, dass der recherchierte Kenntnisstand der Literatur lediglich den aktuellen Zwischenstand des Stands des Wissens darstellen kann.



**Abbildung 6** Anzahl der Publikationen zum Thema Aufbereitungsverfahren für PFC (Recherche auf [www.sciencedirect.com](http://www.sciencedirect.com) am 15.01.2014 mit den Suchwörtern „perfluor\* AND treatment“).

Tabelle 5 beschränkt sich auf die Angabe klassischer Aufbereitungsverfahren, über die mehrfach berichtet wurde. Die teilweise unterschiedliche Bewertung der Verfahren ergibt sich aus unterschiedlichen Versuchsbedingungen sowie daraus, dass manche Veröffentlichungen mehrere Verfahren vergleichen und andere lediglich eine Methode beschreiben. Es gibt des Weiteren Einzel-Berichte z.B. über die Zerstörung von PFC in einer Kugelmühle (Zhang, 2013). Ein weiteres Beispiel ist die für den Altlastenbereich entwickelte, patentierte ([www.google.com/patents/WO2013119121A1?cl=en](http://www.google.com/patents/WO2013119121A1?cl=en)) SCISOR-Technik, eine Kombination von chemischer Oxidation und Reduktion (Pancras, 2013, Hawley, 2012). Hierzu liegen jedoch bislang keine Anwendungsstudien vor.

Im Gegensatz zu Veröffentlichungen über im Labormaßstab wissenschaftlich untersuchte Verfahren sind relativ wenige Berichte zum Praxiseinsatz verfügbar. Die vorliegenden Praxisberichte beziehen sich außerdem überwiegend auf Trinkwasser-Aufbereitungsanlagen und nicht auf Grundwasser-Sanierungsanlagen (Eschauzier, 2012a; Takagi, 2011; Thompson, 2011; Shivakoti, 2010). Die vorliegenden Berichte aus der Altlasten-Sanierungspraxis beschreiben stets Aktivkohle oder andere Sorptionsmittel als Aufbereitungsverfahren (Bantz, 2013; Kaiser, 2013; LUBW, 2012; Stupp, 2012; Cornelsen, 2010). Dabei gibt es kontinuierlich Weiterentwicklungen in der Industrie - z.B. PerfluorAd (Cornelsen, 2014) - sowie in der Forschung - z.B. carbon nanotubes als Sorptionsmittel (Deng, 2012; Chen, 2011; Li, 2011) sowie Kombinationsverfahren wie z.B. Aktivkohle + Persulfat (Lee, 2013) oder Aktivkohle + Ultraschall (Zhao, 2011).

## **4.4 Position 4: Arbeitspaket 4: Entwicklung einer optimierten Sanierungsstrategie**

### **4.4.1 Membranfiltration**

#### **Theoretischer Hintergrund**

PFC liegen üblicherweise als gelöste Substanzen vor. Eine Entfernung gelöster Stoffe gelingt mittels Membranfiltration nur über Membranen der Umkehrosmose (RO) bzw. Nanofiltration (NF). NF-Membranen lassen prinzipiell einwertige Ionen und kleinere Moleküle leichter passieren als die dichteren RO-Membranen, mit denen eine weitgehende Entsalzung der aufbereiteten Wässer gelingt.

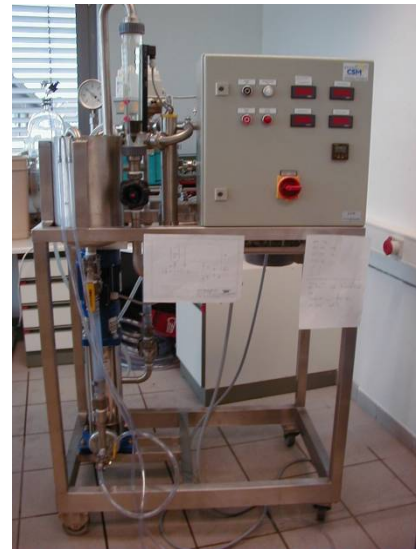
Ausgehend von Literatur-Daten (Tang, 2006 und 2007; Loi-Brügger, 2008; Steinle-Darling, 2008; Lipp, 2010; Appleman, 2013) sowie den am TZW vorliegenden Erfahrungen wurden zwei für die öffentliche Trinkwasseraufbereitung typische Membranen von DOW FILMTEC eingesetzt: Niederdruck-RO-Membran (LPRO) XLE sowie NF-Membran NF270.

#### **Durchführung**

Aufgrund der hohen PFC-Konzentration bei sehr geringen Konzentrationen der Begleitkontaminanten BTEX und Chlorethene wurde das Grundwasser aus GWB10 für die Membranfiltrations-Versuche ausgewählt. Die Grundwasserprobenahme wurde am 30.10.2012 durch das TZW durchgeführt. Das untersuchte Grundwasser war stark mit Trübstoffen belastet (Kolloid-Index > 5 %/min).

Der verwendete Membranteststand bestand aus einer Pumpe, einem offenen Vorlagebehälter mit einem Fassungsvermögen von 10 L, einem Plattenmodul, in den flache Membranmuster eingelegt werden, sowie den Zu- und Ableitungen und Messwertaufnehmer für Temperatur, Druck (absolut und Differenz) und Volumenstrom für Konzentrat und Permeat. Da mit dem Betrieb der Versuchsanlage auch eine Aufkonzentrierung des Wassers für weiterführende Versuche erreicht werden sollte, wurde das Konzentrat in den Vorlagebehälter zurückgeführt, während das Permeat separat gesammelt wurde.

Während der Versuchsdauer von zwei Wochen wurden die Betriebsdaten wie z.B. Temperatur, Druck, Flächenbelastung, Konzentratstrom und Differenzdruck über der Zeit aufgenommen. Zur Ermittlung des Rückhalts wurden Proben vom Konzentrat und Permeat entnommen und arbeitstäglich auf den DOC sowie zu ausgewählten Zeitpunkten auf PFC, elektrische Leitfähigkeit, Trübung, pH-Wert, SSK-254 (Spektraler Schwächungskoeffizient, unfiltrierte Probe), SSK-436, SAK-254 (Spektraler Absorptionskoeffizient, filtrierte Probe), Färbung (SAK-436), Kolloid-Index, Chlorid, Nitrat, Nitrit, Phosphat und Sulfat analysiert.



**Abbildung 7 Versuchsaufbau Membranfiltration. Links: Plattenmodul. Rechts: Membranteststand.**

## Ergebnisse

Mit beiden Membranen wurden hohe Rückhaltevermögen nachgewiesen, wobei erwartungsgemäß die NF geringere Werte aufweist als die RO (Abbildung 8, Tabelle 6). Beide Membranverfahren sind daher prinzipiell geeignet, um PFC aus dem Grundwasser weitgehend zu entfernen. Ein Vergleich der Permeat-Messwerte mit den PFC-Schwellenwerten für Grundwasser (LfU, 2013) zeigt, dass diese nicht für alle Substanzen eingehalten werden, obwohl der Rückhalt einen hohen Prozentsatz aufweist.

Der Rückgang der Permeabilitäten (Tabelle 6) zeigt zunehmende Verblockungen der Membranen, die auch visuell beobachtet wurden (Abbildung 9). Im Versuchsverlauf lagerte sich außerdem PFC-haltiges Material im Inneren des Teststandes ab, wie die Analyse des Spülwassers nach Versuchsabschluss ergab.

**Tabelle 6 Zusammenfassung der Ergebnisse der Membranfiltrations-Versuche.**

Membran	NF270	XLE
Typ	Nanofiltration	Umkehrosmose
PFC-Summe: maximale Permeat-Konzentration	84 µg/L	4,5 µg/L
PFC-Summe: Rückhalt	87 – 95%	99%
DOC: maximale Permeat-Konzentration	3,1 mg/L	0,74 mg/L
DOC: Rückhalt	94 – 98%	97 – 99%
Permeabilität	9 – 13 L/m <sup>2</sup> /h/bar	3,2 – 4,2 L/m <sup>2</sup> /h/bar

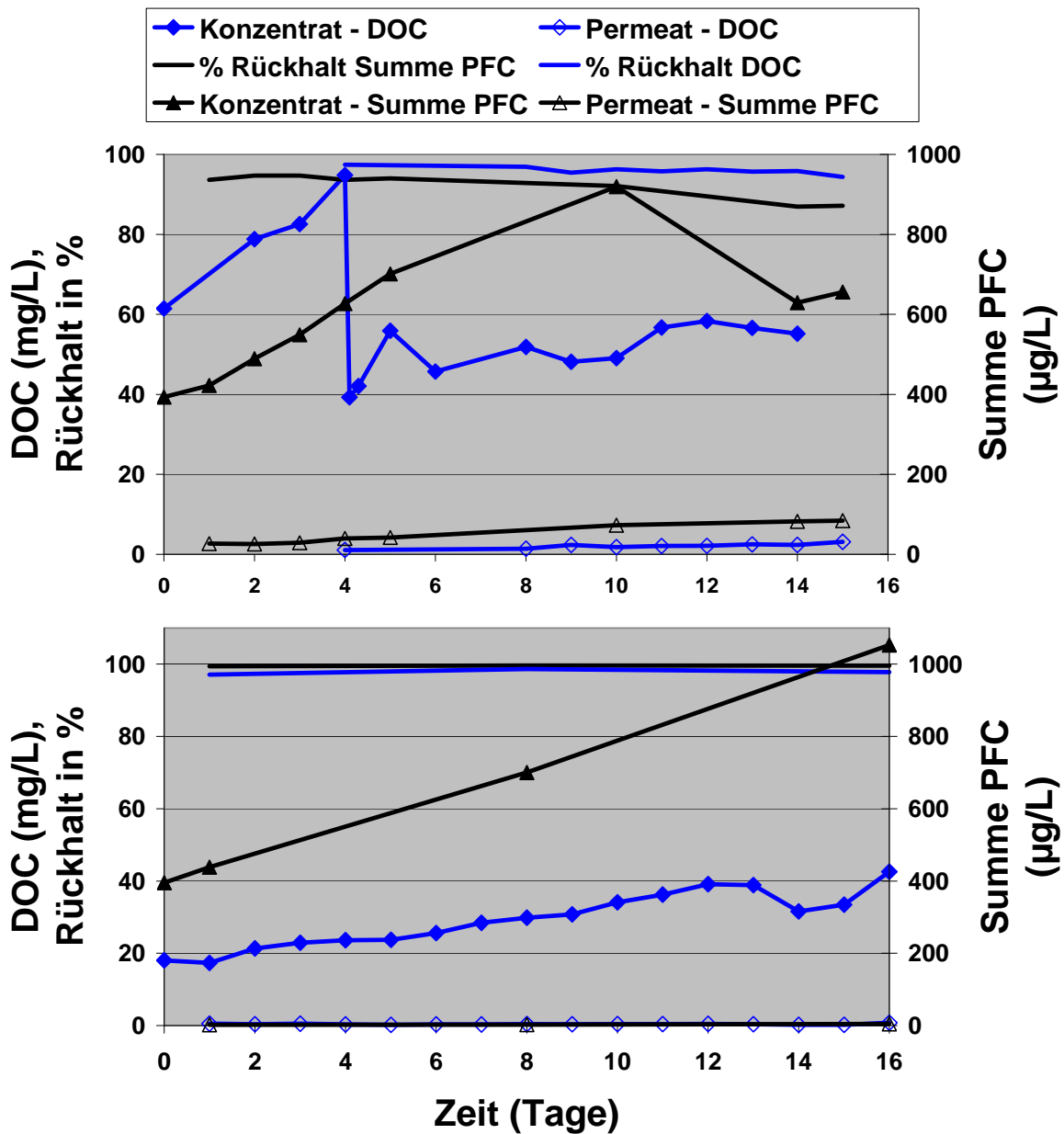


Abbildung 8 Ergebnisse der Membranfiltrations-Versuche. Oben NF270, unten: XLE.



Abbildung 9 Membran XLE nach Versuchsabschluss.

## 4.4.2 Elektrochemischer Abbau

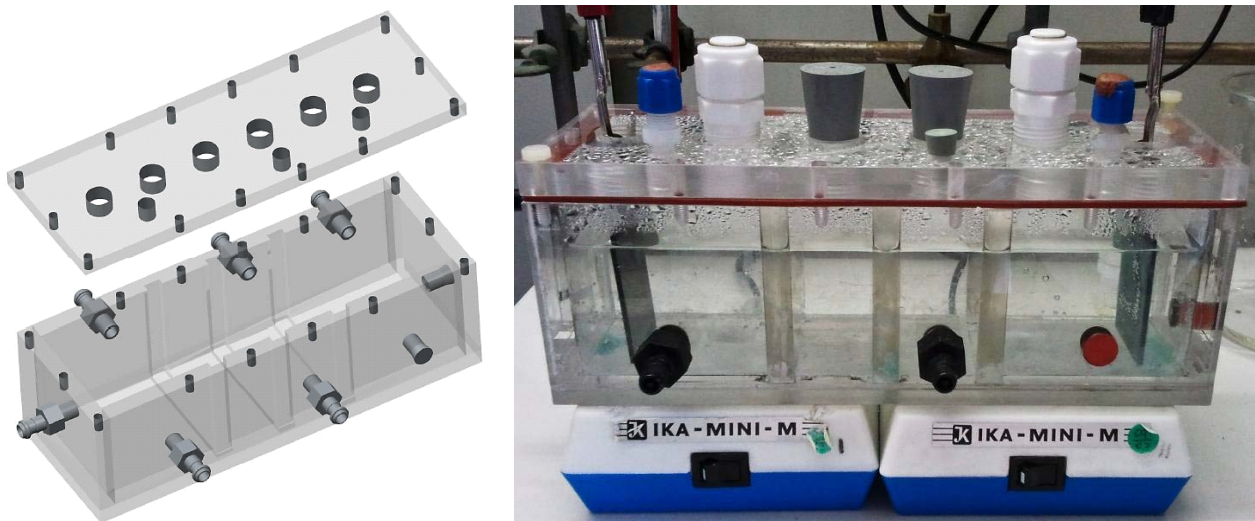
### Theoretischer Hintergrund

Das elektrochemische Oxidationsverfahren ist eine vielversprechende Methode zum Schadstoffabbau in wässrigen Systemen. Da sämtliche Oxidationsmittel in situ erzeugt werden, sind der Transport und die Lagerung von Chemikalien überflüssig. Der Abbau erfolgt hauptsächlich mittels direkter Oxidation an der Anode bzw. indirekter Oxidation durch anodisch produzierte Oxidantien wie z.B. OH-Radikale, Ozon und Wasserstoffperoxid. Für PFC gilt die direkte Elektronenabgabe an die Anode resultierend in einer Oxidation des PFC-Moleküls als Hauptabbauweg (Zhuo, 2012; Ochiai, 2011; Xiao, 2011; Carter, 2008).

### Durchführung

Für die elektrochemischen Abbauprobversuche wurde eine 1L-Plexiglaszelle mit den Außenmaßen 25 x 8 x 9 cm (B x H x T) eingesetzt (Abbildung 10). Die Elektrolysezelle wurde mit einem Liter Versuchslösung gefüllt und mit Hilfe von zwei Magnetrührern durchmischt.

Wegen ihrer hohen chemischen, mechanischen und thermischen Stabilität sowie ihrer hohen Abbaueffizienz aufgrund der großen Überspannung für die Sauerstoff-Entwicklung wurden Bor-dotierte Diamant-Elektroden (BDD) verwendet (Liao, 2009; Panizza, 2005). BDD-Elektroden sind sowohl als Kathode als auch als Anode einsetzbar. Da einige Literaturquellen auf eine Carbonisierung oder Fluorierung der BDD-Elektrodenoberfläche hinweisen (Ochiai, 2011; Zhu, 2008; Guan, 2007), fand nach jedem Versuch eine Umpolarisierung der Elektroden statt.



**Abbildung 10** Versuchsaufbau elektrochemische Abbauprobversuche.

Tabelle 7 gibt eine Übersicht über die durchgeführten elektrochemischen Abbauprobversuche. Zur Ermittlung der für einen PFC-Abbau geeigneten Versuchsbedingungen wurden zunächst Versuche mit dotiertem (PFOS, PFHxS und PFBS) destilliertem Wasser mit Dinatriumsulfat ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) oder Natriumperchlorat ( $\text{NaClO}_4$ ) als Elektrolyt durchgeführt (Tabelle 7). Teilweise wurde Salzsäure (HCl) zugegeben, da Literaturstellen einen



verbesserten Abbau unter sauren Bedingungen beschreiben (Lin, 2012; Del Río, 2009; Martínez-Huitle, 2009; Carvalho, 2007; Panizza, 2005; Szpyrkowicz, 2000).

Nach Festlegung geeigneter Versuchsbedingungen wurden die Grundwässer aus GWB5, GWB8, GWB10 und GWB13 sowie die Konzentrate aus den Membranfiltrations-Versuchen (siehe Kapitel „Membranfiltration“, Seite 14) einem elektrochemischen Abbau unterzogen. Die Grundwasserprobenahme wurde am 30.10.2012 durch das TZW durchgeführt. Bei den Versuchen mit den Konzentraten wurden zusätzlich PFOS, PFHxS und PFBS dotiert, um ausreichend Substanzmenge für einen anschließenden biologischen Abbau im Oxitop zur Verfügung zu haben (siehe Kapitel „Biologischer Abbau von Transformationsprodukten des elektrochemischen Abbaus“, Seite 26).

Für die Probenahme wurde der Stromfluss pausiert. Leitfähigkeit, pH-Wert und Temperatur wurden direkt in der Elektrolyselösung mittels pH- und Leitfähigkeitselektrode gemessen. Proben für die chemische Analytik wurden mit einer 10 mL Glasspritze entnommen. Zu Versuchs-Beginn und –Ende wurden folgende Parameter gemessen: PFC, DOC, Ionenchromatographie (Fluorid, Chlorid, Nitrat, Nitrit, Sulfat, Phosphat), Leitfähigkeit und pH-Wert. Bei Versuchen mit Original-Grundwässern wurden eine erweiterte Analytik auf Bromid, Bromat, Chlorat, Perchlorat, AOX (Adsorbierbare organisch gebundene Halogene) und AOF (Adsorbierbare organische Fluorverbindungen; siehe Lange, 2013; Wagner, 2013) durchgeführt. Der AOF ist ein Summenparameter für organische Fluorverbindungen in Wasserproben. Die Messung erfolgte durch Adsorption an einer synthetischen Aktivkohle. Die beladene Aktivkohle wurde anschließend mittels Ionenchromatographie nach Verbrennungsaufschluss analysiert.

**Tabelle 7 Versuchsübersicht der elektrochemischen Abbauversuche. Mit dem Abstand wird der Abstand zwischen Anode und Kathode angegeben. LF = Leitfähigkeit.**

Kürzel	Strom- dichte	Abstand	pH <sub>Start</sub>	pH <sub>Ende</sub>	+	LF	Elektrolyt
	[mA/cm <sup>2</sup> ]	[cm]					
Synt3+HCl	0,6-1,2	0,5-0,8		4,0	+	40	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
GW5	0,052-1,0	0,5-0,8	6,4	8,6	-	0,5-0,7	GWB5
GW5+HCl	0,84-1,3	0,5-0,8	3,5	3,2	+	1	GWB5
PFC_4	2,3	2	3,4	3,2	+	10	NaClO <sub>4</sub>
PFC_5	1,1	2	4,1	4,5	+	16	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
PFC_6	2,3	8,5	3,5	4,3	+	16	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
PFC_7	1,1	2	3,3	3,6	+	16	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
PFC_8	2,3	2	5,9	10,4	-	16	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
PFC_10*	2,3	2	6,3	9,3	-	16	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
PFC_11	2,3	2	6,2	8,7	-	0,42	GWB5
PFC_12	2,3	2	6,7	10,0	-	16	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
PFC_14#	2,3	2	6,1	8,8	-	0,48	GWB5
PFC_15*	2,3	2	8,3	5,6	-	0,61	NF270
PFC_16#	2,3	2	6,1	8,2	-	0,34	GWB8
PFC_17#	2,3	2	6,9	8,1	-	0,42	GWB10
PFC_18#	2,3	2	6,1	7,9	-	0,52	GWB13
PFC_19*	2,3	2	8,4	7,2	-	0,78	XLE

\*anschließend biologischer Abbau im OxiTop

# erweiterte Analytik

## Ergebnis-Übersicht

**Tabelle 8 Ergebnisübersicht der elektrochemischen Abbauprobe. Angegeben sind die PFC-Summen.**

Kürzel	PFC (Start) [mg/L]	PFC (Ende) [mg/L]	PFC Abbau [%]	DOC (Start) [mg/L]	DOC (Ende) [mg/L]	DOC Abbau [%]	Energie [Wh]	Energie/ PFC [Wh/mg]
Synt3+HCl	25	17	35	5,3	6,5	-22	5280	600
GW5	1,6	0,74	53	22	22	0	3931	4742
GW5+HCl	0,81	0,29	64	22	13	38	9720	18656
PFC_4	60	9,6	84	4,8	3,0	37	9	0,18
PFC_5	38	27	27	4,3	4,6	-6,0	8,2	0,8
PFC_6	33	5	84	4,4	1,1	75	20	0,7
PFC_7	24	20	16	4,7	3,6	23	8,3	2,1
PFC_8	29	2,9	90	4,6	1,0	78	18	0,63
PFC_10*	44	7,7	83	5,2	2,6	50	6,7	0,18
PFC_11	0,31	0,02	94	12	1,3	89	96	332
PFC_12	139	10	93	17	3,0	82	31	0,25
PFC_14#	0,26	0,01	96	13	0,48	96	169	665
PFC_15*	39	7,6	81	38	18	53	18	0,56
PFC_16#	0,30	0,02	93	7,8	0,65	92	201	703
PFC_17#	0,56	0,02	96	20	1,5	93	221	403
PFC_18#	0,30	0,01	97	20	0,48	98	161	558
PFC_19*	34	2,9	91	38	20	47	17	0,5

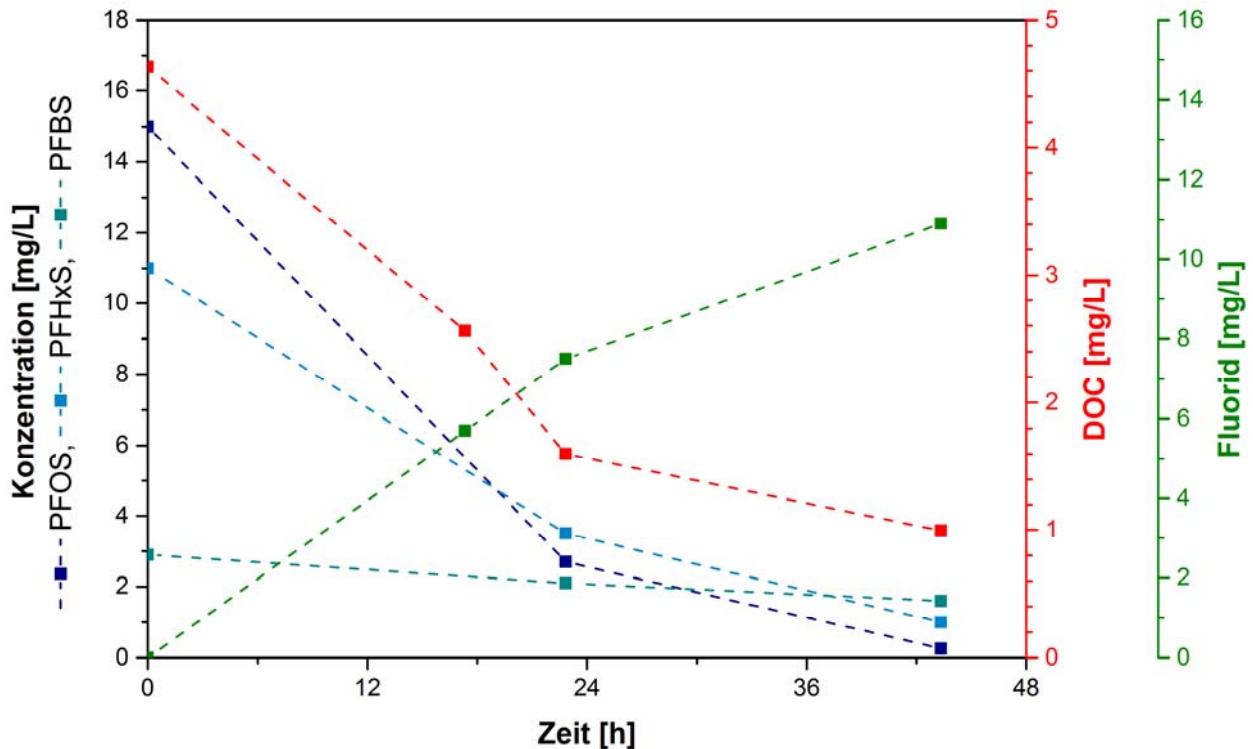
< 30% Abbau
30-90% Abbau
> 90% Abbau

\*anschließend biologischer Abbau im OxiTop

# erweiterte Analytik

## Diskussion der Versuche in destilliertem Wasser

Je länger die PFC-Kette ist, desto höhere Abbaugrade wurden erreicht. Höhere PFC-Abbaugrade gingen mit einem stärkeren DOC-Rückgang einher (Abbildung 11, Tabelle 8). Außerdem wurde eine Freisetzung von Fluorid gemessen, so dass von einer teilweisen Mineralisierung der PFC ausgegangen werden kann. Ein genauer stöchiometrischer Bezug zwischen PFC-Abbau und Fluorid-Bildung konnte nicht belegt werden, was vermutlich mit Messwert-Schwankungen und Probenahme-Effekten begründet werden kann. Eine Bildung von Metaboliten, die bei der PFC-Standardanalytik (Parameterumfang siehe Tabelle 1) erfasst werden, wurde nicht beobachtet.



**Abbildung 11** Konzentrationsverlauf von PFOS, PFHxS, PFBS, DOC und Fluorid beim elektrochemischen Abbauersuch PFC\_8.

#### Einfluss des verwendeten Elektrolyten

In der Literatur wird oft Natriumperchlorat als Elektrolyt eingesetzt (Lin, 2012; Niu, 2012; Zhuo, 2012; Ochiai, 2011; Carter, 2008). Im Hinblick auf eine Einleitung des behandelten Grundwassers z.B. in einen Vorfluter wurde eine Alternative für das starke Oxidationsmittel Perchlorat gesucht. Da mit Natriumperchlorat (Versuch PFC\_4) im Vergleich zu Dinatriumsulfat kein besserer Abbau erreicht wurde, wurde für die weiteren Versuche Dinatriumsulfat als Elektrolyt verwendet.

#### Einfluss der Zugabe von Salzsäure

In der Literatur wird oft eine unterstützende Wirkung durch die Anwesenheit von Chlorid-Ionen bzw. eines sauren Elektrolyten angegeben (Lin, 2012; Del Río, 2009; Martínez-Huitle, 2009; Carvalho, 2007; Panizza, 2005; Szpyrkowicz, 2000). Das Ansäuern der Versuchsansätze Synt3+HCl, GW5+HCL sowie PFC\_4 bis PFC\_7 auf pH-Werte zwischen 3,2 und 4,5 hatte jedoch keinen verbesserten Abbau zu Folge, so dass die weiteren Versuche nicht angesäuert wurden, um diesen unnötigen zusätzlichen Verfahrensschritt zu vermeiden.

#### Einfluss des Elektroden-Abstands

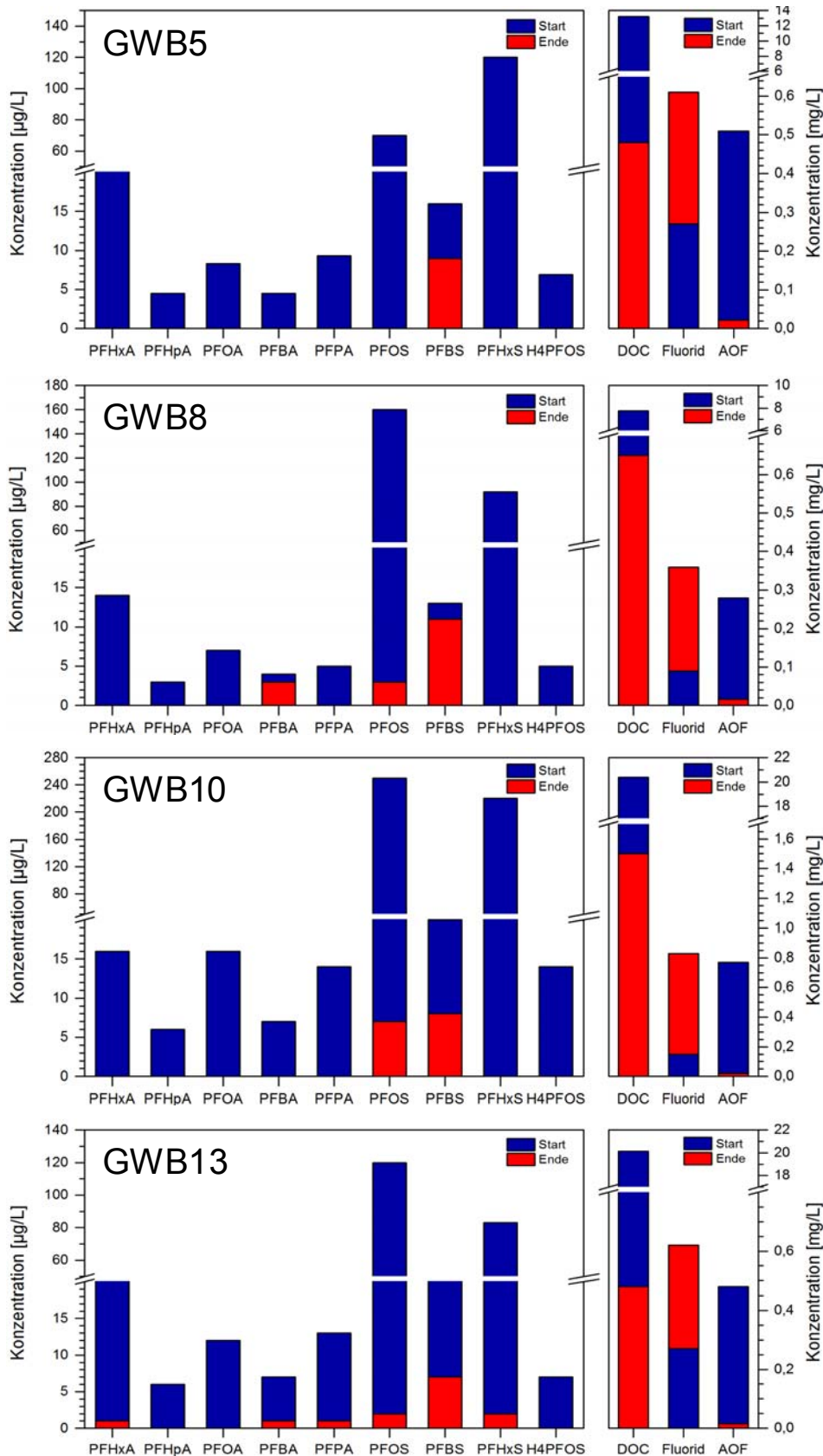
Lin (2012) beschreiben einen steigenden PFOA-Konzentrationsrückgang (Detektion von kürzerkettigen Perfluorverbindungen) und eine sinkende Defluorierungsrate mit abnehmendem Elektroden-Abstand, weswegen eine Variation des Elektroden-Abstands erprobt wurde. Jedoch konnte kein direkter Zusammenhang zwischen Abstand der Elektroden, Mineralisierung und Defluorierung ermittelt werden, so dass für die weiteren Versuche ein Elektroden-Abstand von 2 cm verwendet wurde.

## Diskussion der Versuche mit Original-Grundwasser – PFC-Umsetzung

In allen verwendeten Grundwasserproben konnten hohe Abbaugrade von bis zu 97% – bezogen auf die Summe PFC – erreicht werden (Tabelle 8). Wie in den Versuchen mit destilliertem Wasser erreichten längerkettige PFC bessere Abbaugrade als kürzerkettige (Abbildung 12). In Versuch GW5+HCl wurde für PFBA, PFPA, PFHxA und PFBS eine leichte Konzentrationszunahme beobachtet. Die DOC-Abnahme erreichte ähnliche Abbaugrade wie der PFC-Abbau.

Zu Versuchsbeginn lagen die AOF-Gehalte höher als die Fluor-Gehalte der gemessenen PFC-Einzelsubstanzen. Literaturdaten zeigen, dass in Grundwasser zwischen 42% und 50% des gemessenen AOF mit nachgewiesenen Einzel-Substanzen belegt werden kann (Wagner, 2013). Die AOF-Gehalte wurden während des Abbaus sehr stark reduziert. Des Weiteren war die während des Abbaus gemessene Fluorid-Bildung höher als die aus dem Stoffumsatz der gemessenen PFC-Einzelstoffe berechnete. Daher wird davon ausgegangen, dass im Grundwasser weitere PFC, die mit der Stoff-spezifischen PFC-Analytik nicht erfasst wurden, enthalten waren und elektrochemisch umgesetzt wurden. Feuerlöschschäume enthalten eine große Anzahl an fluorierten Substanzen, die mit der gängigen Einzelstoff-Analytik nicht detektiert werden (D’Agostino, 2014).

Bei Versuchsende lagen die deutlich reduzierten AOF-Gehalte ebenfalls höher als die Fluor-Gehalte der gemessenen PFC-Einzelsubstanzen. Es liegen demnach neben den identifizierten PFC noch weitere organische Fluorverbindungen in geringen Konzentrationen vor. Von einer Bildung von PFC-Verbindungen in relevanten Konzentrationen, die mit der Stoff-spezifischen Analytik nicht erfasst werden, ist aufgrund der deutlich erniedrigten AOF-Gehalte nicht auszugehen.



**Abbildung 12** PFC-, DOC-, Fluorid- und AOF-Konzentrationen bei Start und Ende der elektrochemischen Abbauprobungen mit Grundwasser GWB5 (Versuch PFC\_14), GWB8 (Versuch PFC\_16), GWB10 (Versuch PFC\_17) und GWB13 (Versuch PFC\_18).

### Diskussion der Versuche mit Original-Grundwasser – Nebenprodukt-Bildung

Bei allen Grundwasser-Versuchen war eine starke Bildung von Bromat ( $\text{BrO}_3^-$ ), Perchlorat ( $\text{ClO}_4^-$ ) und AOX festzustellen (Abbildung 13 bis Abbildung 15). Bei Versuchsende wurden AOX-Konzentrationen von bis zu 5,3 mg/L (GWB8) gemessen. Bei den elektrochemischen Versuchen wurde demnach ein Teil des im Grundwasser enthaltenen DOCs halogeniert. Die Menge des gebildeten AOX korreliert dabei nicht mit den DOC-Startkonzentrationen (siehe Abbildung 15). Beim gebildeten AOX handelt es sich nicht um fluorierte Substanzen, wie anhand der stark sinkenden AOF-Konzentrationen nachgewiesen wurde (siehe Abbildung 12).

Der Grenzwert für Abwasser für AOX als Summenparameter für Organohalogen-Verbindungen liegt bei 0,5 – 1 mg/L (Henkel, 2003). Bromat, Chlorat und Perchlorat sind starke Oxidationsmittel (Ternes, 2013; Parker, 2008). Bromat steht außerdem unter Verdacht, Krebs zu erzeugen (Petri, 2008). Mit der Trinkwasserverordnung wurde ab Januar 2003 ein Bromat-Grenzwert von 25  $\mu\text{g/L}$  eingeführt, welcher ab Januar 2008 auf 10  $\mu\text{g/L}$  gesenkt wurde (TrinkwV, 2001). Chlorat oxidiert das im Hämoglobin gebundene Eisen und hindert den Sauerstofftransport der roten Blutkörperchen. Die internationale Empfehlung der WHO für einen Trinkwasser-Grenzwert liegt bei 0,7 mg/L (WHO, 2004 und 2000). In den Vereinigten Staaten wurden seit einigen Jahren alarmierende Konzentrationen von Perchlorat im Trinkwasser gefunden, weswegen dort Perchlorat-Grenzwerte von 1-25  $\mu\text{g/L}$  empfohlen werden (Böhlke, 2009). In Deutschland gibt es bisher keine Reglementierungen. Allerdings konnte Perchlorat in deutschen Grund- und Oberflächengewässern mit Konzentrationen um 1  $\mu\text{g/L}$  nachgewiesen werden. Perchlorat wird verdächtigt, die Schilddrüsenfunktion zu beeinträchtigen (Scheytt, 2011).

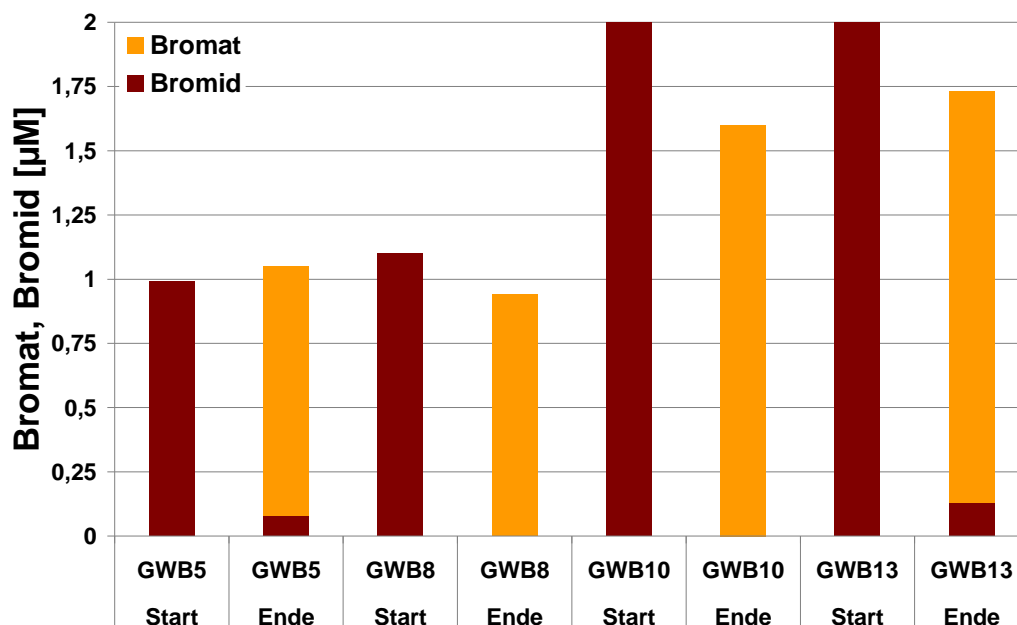


Abbildung 13 Brom-Umsetzungsprozesse in elektrochemischen Abbauversuchen mit Grundwasser.

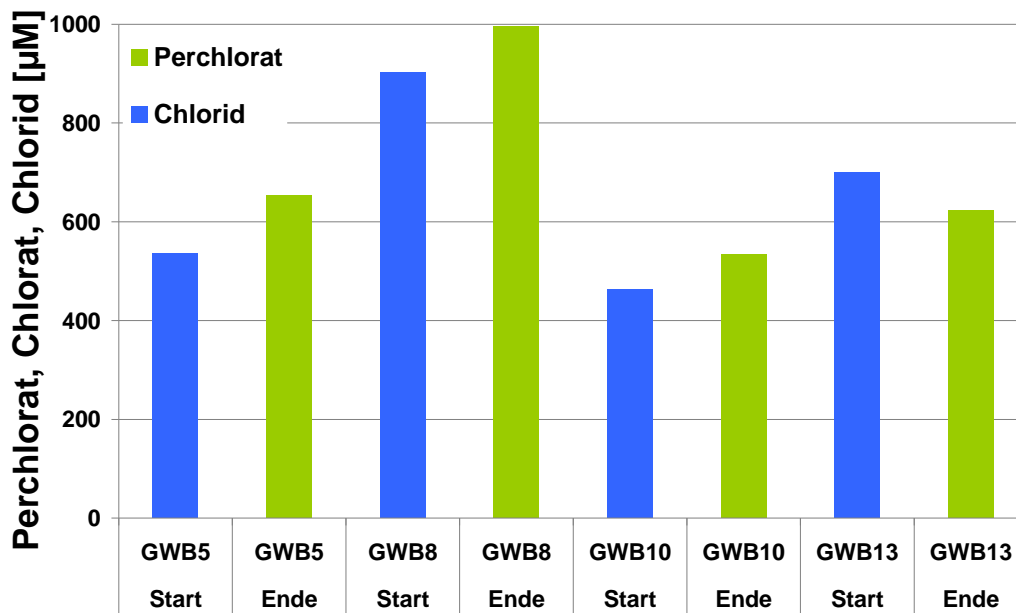


Abbildung 14 Chlor-Umsetzungsprozesse in elektrochemischen Abbauversuchen mit Grundwasser. Chlorat ( $\text{ClO}_3^-$ ) wurde nur bei Versuchsende in sehr geringen Konzentrationen von maximal  $0,08 \mu\text{M}$  gemessen.

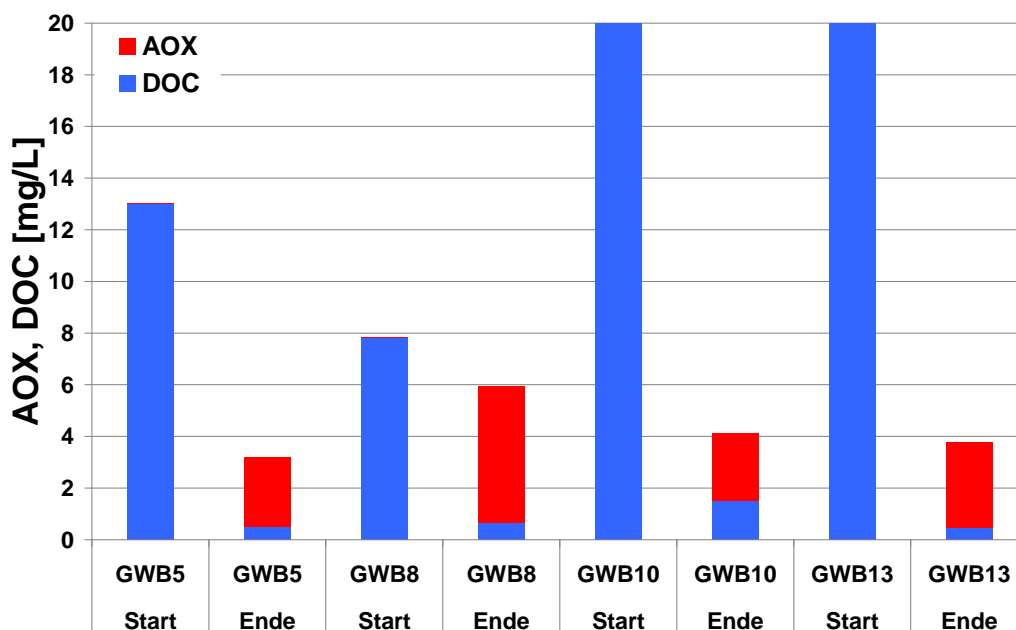
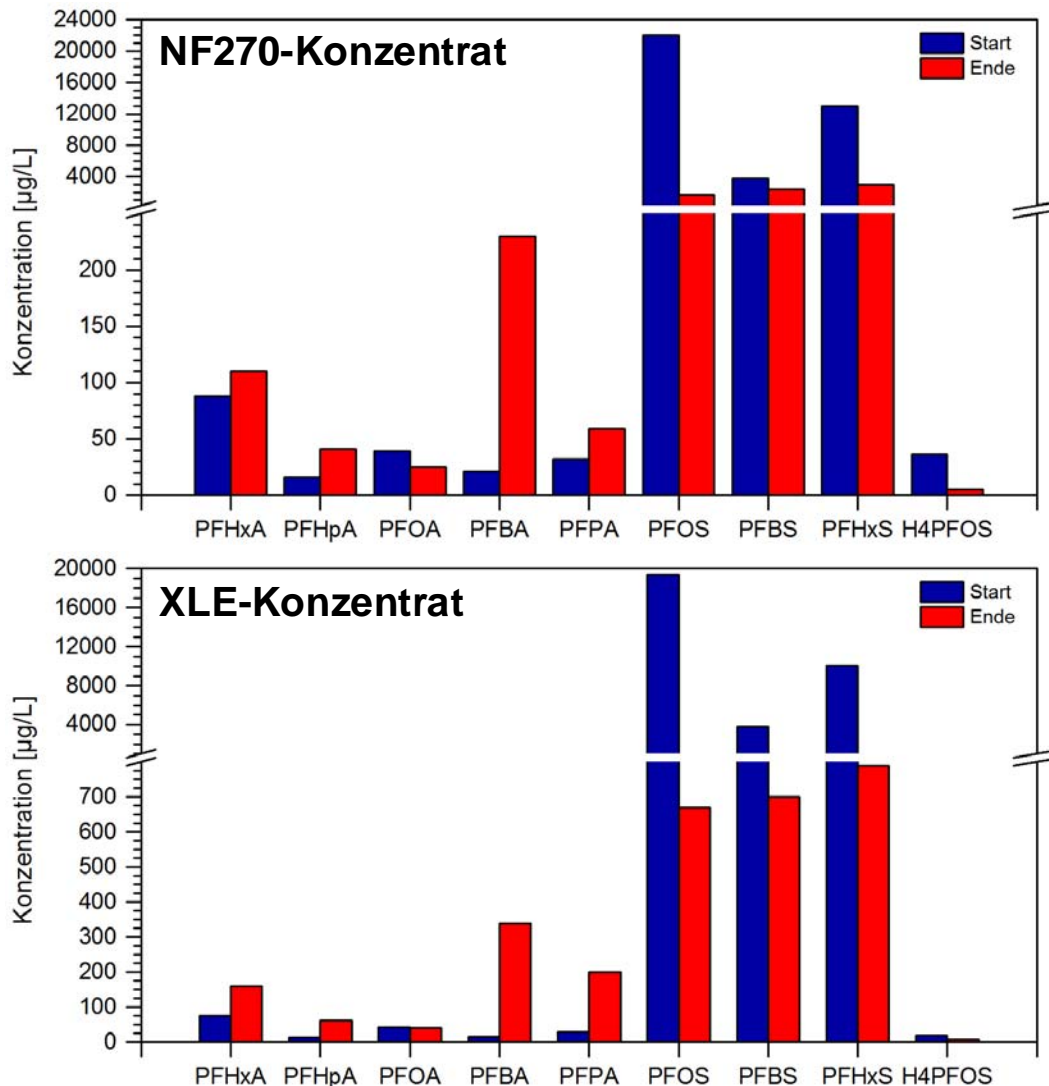


Abbildung 15 AOX- und DOC-Umsetzung in elektrochemischen Abbauversuchen mit Grundwasser.

### Diskussion der Versuche mit Konzentraten aus der Membranfiltration

In den elektrochemischen Versuchen mit Konzentraten aus der Membranfiltration gingen die Konzentrationen der Sulfonsäuren PFOS, PFBS, PFHxS und H4PFOS teilweise deutlich zurück, während die Gehalte der Carbonsäuren PFHxA, PFHpA, PFBA und PFPA anstiegen (Abbildung 16). PFOA zeigte nur geringe Konzentrationsänderungen. Des Weiteren wurden ein DOC-Rückgang und eine Fluorid-Bildung gemessen, was eine teilweise Mineralisierung der PFC belegt. Die Bildung von Metaboliten kann mit der

kürzeren Versuchslaufzeit von 18 Stunden und dem daraus resultierenden geringeren Energieeintrag erklärt werden.

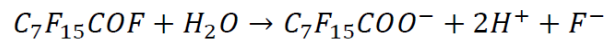
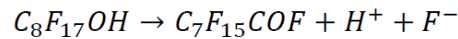
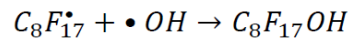
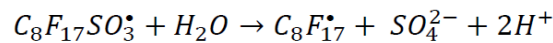
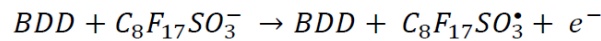


**Abbildung 16** PFC-Konzentrationen bei Start und Ende des elektrochemischen Abbaus mit NF270-Konzentrat (Versuch PFC\_15) und XLE-Konzentrat (Versuch PFC\_19).

Die Transformation von Sulfonsäuren zu - um ein perfluoriertes Kohlenstoffatom verkürzten - Carbonsäuren kann mit dem von Zhuo (2012) vorgeschlagenen Abbaumechanismus erklärt werden, nachdem die Sulfonatgruppe zunächst abgespalten und anschließend durch eine Carboxylgruppe ersetzt wird. Am Beispiel von PFOS wäre der erste Schritt ein direkter Elektronentransfer an der BDD-Anode, gefolgt von der Reaktion des entstandenen Radikals mit Wasser (Abbildung 17). Das gebildete  $C_8F_{17}\cdot$  reagiert anschließend mit einem  $\cdot OH$ -Radikal zu einem Perfluoralkohol, welcher zu einem Perfluorcarbonylfluorid transformiert wird. Durch Hydrolyse entsteht letztendlich PFOA.

Carbonsäuren werden beim elektrochemischen Abbau jeweils um ein perfluoriertes Kohlenstoffatom verkürzt. D.h. aus PFOA entsteht PFHpA usw. (Zhuo, 2012).





**Abbildung 17** Abbaumechanismus für perfluorierte Sulfonsäuren nach Zhuo (2011 und 2012).

#### 4.4.3 Biologischer Abbau von Transformationsprodukten des elektrochemischen Abbaus

##### Theoretischer Hintergrund

Durch chemische Umsetzungsprozesse, bei denen keine vollständige Mineralisierung der organischen Substanz erfolgt, können biologisch abbaubare Metabolite aus zuvor biologisch schlecht bzw. nicht angreifbaren Substanzen entstehen (Trautmann, 2013; Boxler, 2012; Fontmorin, 2012).

Bei aeroben bakteriellen Abbauprozessen wird Sauerstoff als Elektronen-Akzeptor verbraucht und Kohlenstoffdioxid produziert. Das OxiTop®-System (Abbildung 18) ermöglicht die Messung dieses biologischen Sauerstoffverbrauchs. In den geschlossenen Flaschen wird das entstehende Kohlenstoffdioxid (Gas) mit Natronlauge zu Natriumcarbonat (Feststoff) umgesetzt, so dass durch den Sauerstoffverbrauch ein Unterdruck entsteht. In den Messköpfen wird dieser Unterdruck gemessen und über einen Controller ausgelesen. Anhand des Sauerstoffverbrauchs lässt sich die Abbaubarkeit unbekannter Substanzen testen. Je schneller der Sauerstoff gezehrt wird, desto leichter ist eine Substanz abbaubar. Je mehr Sauerstoff verbraucht wird, desto vollständiger ist eine Substanz abbaubar.



**Abbildung 18** OxiTop®-System (Bildquelle: [www.wtw.com](http://www.wtw.com)).

## Durchführung

Mit den elektrochemisch behandelten Konzentraten aus den zwei Membranfiltrations-Versuchen sowie einem elektrochemisch behandelten Ansatz mit dotiertem destilliertem Wasser wurden biologische Abbauprobungen im OxiTop®-System durchgeführt. Bei diesen elektrochemischen Versuchen wurde eine verkürzte Elektrolysedauer angewandt, um die vollständige Mineralisation der Schadstoffe zu vermeiden und die gebildeten Transformationsprodukte als Kohlenstoff-Quelle zu bewahren.

Die biologisch aktive Mikroflora wurde durch die Dosierung von Kläranlagen-Belebtschlamm in Mineralmedium in die Versuchsansätze eingebracht. Als Positivkontrolle wurde Pepton als Wachstumssubstrat verwendet. Des Weiteren wurden eine Blindwert-Kontrolle (Belebtschlamm, ohne Wachstumssubstrat), ein Hemmtest (Belebtschlamm, elektrochemisch behandeltes Wasser, Wachstumssubstrat) sowie eine Steril-Kontrolle (Belebtschlamm, elektrochemisch behandeltes Wasser, Quecksilberchlorid) mitgeführt (Tabelle 9).

**Tabelle 9 Versuchsübersicht biologische Abbauprobung im OxiTop®-System.**

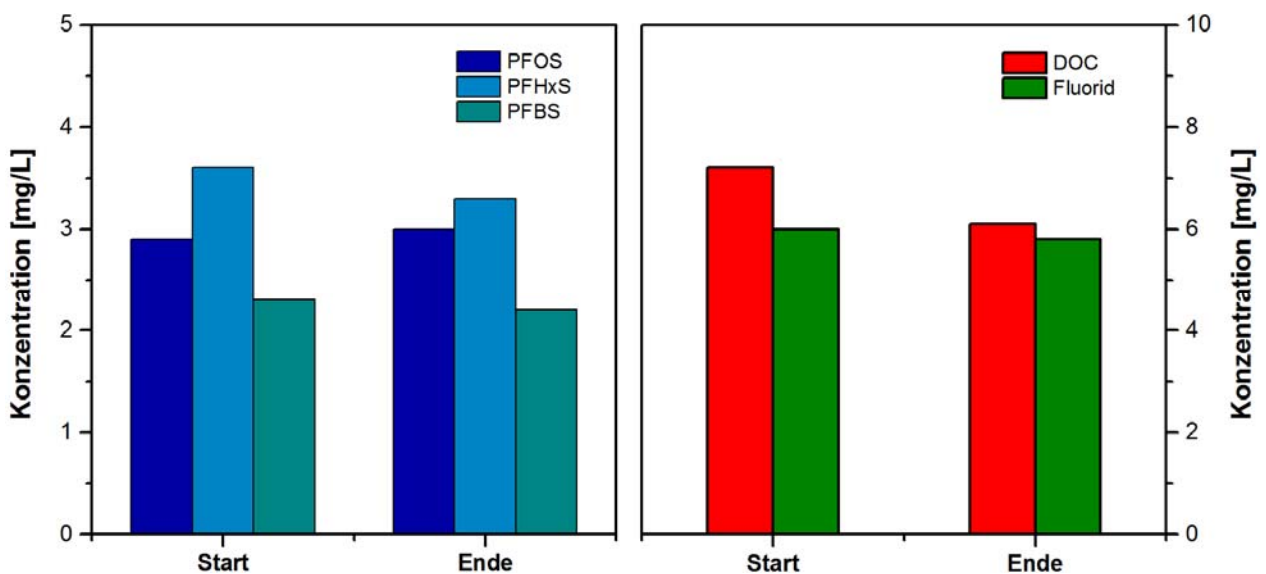
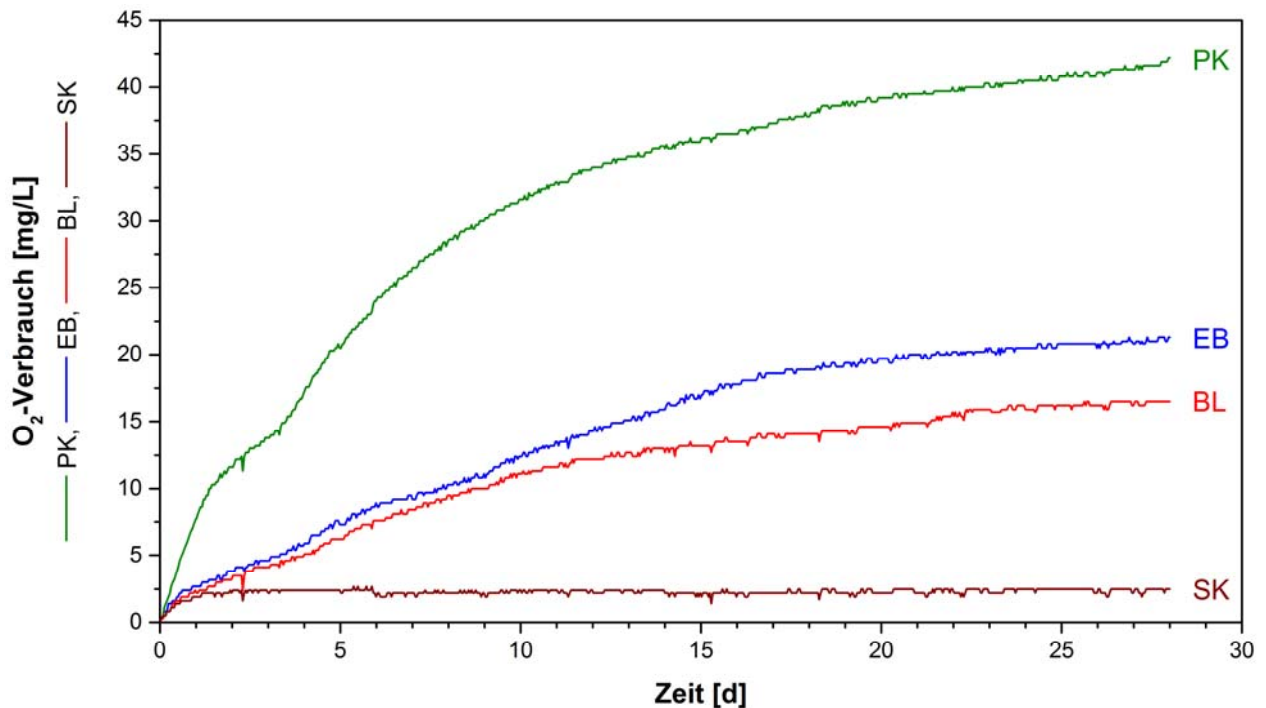
Ansatz	Kürzel	Zielstellung	Zusammensetzung				Durchführung mit		
			Elektrolyse-Versuchslösung	Pepton	Quecksilberchlorid	Belebtschlamm	dotiertem destilliertem Wasser	NF270-Konzentrat	XLE-Konzentrat
Elektrochemisch behandelt	EB	Untersuchung der mikrobiologischen Abbaubarkeit elektrochemisch gebildeter Transformationsprodukte	X	-	-	X	X	X	
Positiv-Kontrolle	PK	Untersuchung der mikrobiologischen Aktivität bei Zugabe einer gut verwertbaren Kohlenstoffquelle (Pepton)	-	X	-	X	X	X	
Blindwert	BL	Untersuchung des Sauerstoff-Verbrauchs durch den Belebtschlamm	-	-	-	X	X	X	
Hemmtest	HT	Untersuchung einer Hemmung des Belebtschlammes durch elektrochemisch gebildete Produkte	X	X	-	X	-	X	
Steril-Kontrolle	SK	Untersuchung abiotischer Verluste	X	-	X	X	-	-	

## Ergebnisse

Beim biologischen Abbauprobung unter Verwendung des elektrochemisch behandelten destillierten Wassers (Versuche PFC\_10) zeigte die Positiv-Kontrolle erwartungsgemäß die höchste Sauerstoffzehrung während in der Sterilkontrolle kein Sauerstoffverbrauch gemessen wurde (Abbildung 19, oben). Der elektrochemisch behandelte Ansatz zeigte einen geringfügig höhere Sauerstoffzehrung als der Blindwert (Abbildung 19, oben).

Signifikante Veränderungen der PFC- und Fluorid-Konzentrationen wurden dabei nicht gemessen (Abbildung 19, unten). Die Persistenz der analysierten PFC-Einzelstoffe gegenüber biologischem Abbau ist aus der Literatur bekannt (Liou, 2010; Schröder, 2010; Rayne, 2009). Die konstant bleibenden Fluorid-Konzentrationen zeigen darüber hinaus, dass keine biologisch abbaubaren mit der chemischen Analytik nicht nachgewiesenen Metabolite beim elektrochemischen Abbau entstanden waren. In den biologischen Abbauprobungen unter Verwendung von elektrochemisch behandelten Membranfiltrations-

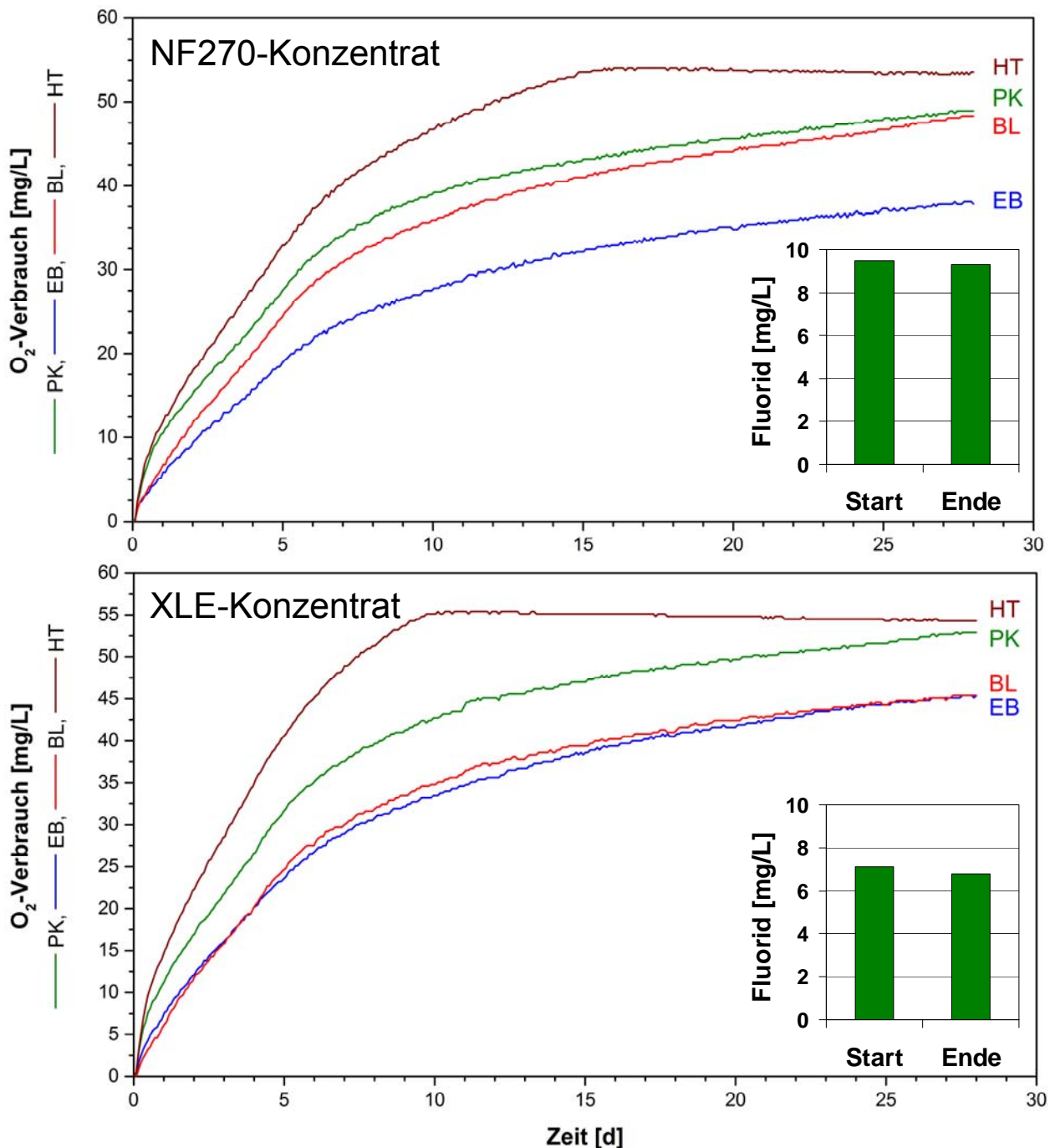
Konzentrationen wurde ebenfalls keine Veränderung der Fluorid-Konzentrationen gemessen (Abbildung 20).



**Abbildung 19 Sauerstoff-Zehrung (oben) und PFOS-, PFHxS-, PFBS-, DOC- und Fluorid-Konzentration im elektrochemisch behandelten EB-Ansatz (unten) beim biologischen Abbau nach Elektrolyse von dotiertem destilliertem Wasser (Versuch PFC\_10).**

Bei den biologischen Abbauprobungen mit den Konzentrationen war die hohe Sauerstoff-Zehrung bei den Blindwert-Ansätzen auffällig (Abbildung 20). Ursache dafür war wahrscheinlich, dass der verwendete Belebtschlamm zu frisch war und außerdem nicht ausreichend gewaschen wurde, so dass er verwertbare organische Substanz enthielt.

Die Sauerstoff-Zehrung lag bei beiden Konzentraten in allen vier Ansätzen in einem ähnlichen Bereich. Daher kann davon ausgegangen werden, dass die in den Ansätzen „elektrochemisch behandelt“ sowie Hemmtest enthaltenen elektrochemischen Abbauprodukte keine hemmenden Effekte auf die im Belebtschlamm enthaltenen Bakterien hatten. Weder die Umsetzung des Peptons (Abgleich Ansätze Hemmtest und Positiv-Kontrolle) noch der im Belebtschlamm enthaltenen Organik (Abgleich Ansätze „elektrochemisch behandelt“ und Blindwert) war inhibiert (Abbildung 19 und Abbildung 20).



**Abbildung 20** Sauerstoff-Zehrung und Fluorid-Konzentration im elektrochemisch behandelten EB-Ansatz (Einschübe) beim biologischen Abbau nach Elektrolyse des NF270-Konzentrats (Versuch PFC\_15) und des XLE-Konzentrats (Versuch PFC\_19).

#### 4.4.4 Biologischer Abbau der Begleitkontaminanten in Original-Grundwasser

##### Theoretischer Hintergrund

Die Begleitkontamination am Flughafen Nürnberg besteht überwiegend aus BTEX-Aromaten sowie niederchlorierten Chlorethenen (siehe Tabelle 2, Seite 4). Beide Substanzklassen sind mikrobiologisch unter aeroben Bedingungen abbaubar (u.a. Schmidt, 2011; Tiehm, 2011; Schulze, 2004; Tiehm, 2003).

Mit Abbauversuchen in Batch-Mikrokosmen (Abbildung 21) werden fundierte Informationen über mikrobiell abbaubare Substanzen, die auftretenden Abbauprodukte und die Abbaukinetik (Geschwindigkeit, Reihenfolge des Abbaus) gewonnen. Durch die exemplarische Untersuchung von Abbauprozessen mit Grundwasser unter umwelt-relevanten Bedingungen in kleinem Maßstab sind Rückschlüsse auf das Abbauverhalten in der Umwelt möglich. Durch spezielle Techniken für Probenentnahme, -Transport und -Lagerung bleiben die autochthone Mikroflora und die natürlichen, oft anaeroben, Standortverhältnisse erhalten. Die Bedingungen können im Labor jedoch auch gezielt verändert werden. Damit werden Erkenntnisse über den Abbau unter z.B. verschiedenen Redoxbedingungen gewonnen.

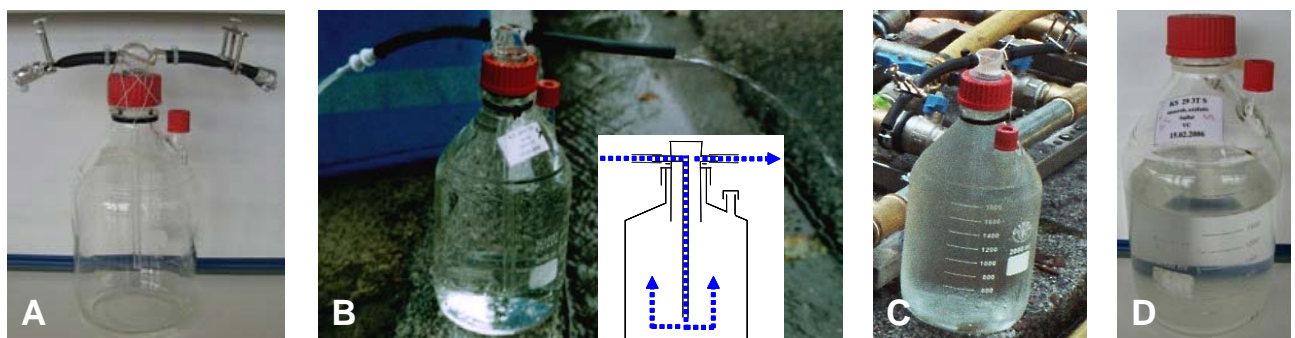


Abbildung 21 Versuchsaufbau biologische Abbauversuche in Batch-Mikrokosmen.

##### Durchführung

Entsprechend den am Standort vorliegenden Begleitkontaminanten wurde Grundwasser aus GWB8 zur Untersuchung des aeroben Abbaus von BTEX sowie Grundwasser aus GWB13 zur Untersuchung des aeroben Abbaus von Chlorethenen verwendet (Tabelle 10). Die Grundwasserprobenahme wurde am 30.10.2012 durch das TZW durchgeführt.

Um eine mögliche Limitierung biologischer Abbauprozesse zu beheben bzw. um Stimulierungsmöglichkeiten der biologischen Abbauprozesse zu testen, wurden in Vergleichsansätze anorganische Nährstoffe (Stickstoff, Phosphat, Spurenelemente) zugegeben. Zur Stimulierung eines cometabolischen Abbaus von Chlorethenen wurde Ethen als Auxiliarsubstrat (Koziollek, 1999) in einen weiteren Vergleichsansatz dosiert. Zur Unterscheidung von biologischem Abbau von abiotischen Schadstoffminderungsprozessen wie z.B. Verflüchtigung wurde je Grundwasser eine mit Kupfersulfat ( $\text{CuSO}_4$ ) vergiftete Sterilkontrolle mitgeführt.

**Tabelle 10** Versuchsübersicht der biologischen Abbauprobungen.

Ansatz	Grundwasser	anorganische Nährstoffe	organisches Auxiliarsubstrat	Vergiftung
8	aus GWB8	-	-	-
8 NS	Summe BTEX: 550 µg/L	+	-	-
8 ST	Summe PFC: 210 µg/L	-	-	2 g/L CuSO <sub>4</sub>
13	aus GWB13	-	-	-
13 NS	Summe Chlorethene: 290 µg/L	+	-	-
13 NSE	Summe PFC: 300 µg/L	+	0,8 mL Ethen	-
13 ST		-	-	2 g/L CuSO <sub>4</sub>

## Ergebnisse

Die biologischen Abbauprobungen zeigten, dass in Grundwasser von GWB8 aerober Abbau von BTEX (Abbildung 22, oben) sowie in Grundwasser von GWB13 (Abbildung 23, oben) aerober Abbau von den niedrigerchlorierten Substanzen cis-1,2-Dichlorethen (cDCE) und Vinylchlorid (VC) stattfand. Die PFC wurden biologisch nicht abgebaut (Abbildung 22 und Abbildung 23, unten). Die Dosierung von anorganischen Nährstoffen hatte keine stimulierende Wirkung, so dass davon ausgegangen werden kann, dass das verwendete Grundwasser ausreichend Nährstoffe für biologische Abbauprozesse enthält.

In Grundwasser von GWB13 wurden alle analysierten BTEX innerhalb von 29 Tagen bis unter die Bestimmungsgrenze von 1 µg/L abgebaut (Abbildung 22, oben).

In Grundwasser von GWB13 wurde VC innerhalb von 29 Tagen bis unter die Bestimmungsgrenze von 5 µg/L abgebaut. Der Abbau von cDCE fand nur in Anwesenheit von Ethen als Auxiliarsubstrat nach 119 Tagen bis unter die Bestimmungsgrenze von 0,13 µg/L statt. Die höherchlorierten Substanzen Trichlorethen (TCE) und Perchlorethen (PCE) wurden unter aeroben Bedingungen biologisch nicht abgebaut.

Durch die Konzentrationsminderung der Schadstoffe wurde die niedrige Toxizität im Leuchtbakterienhemmtest der verwendeten Grundwässer von GL-Werten von 16 (GWB8) bzw. 4 (GWB13) bis unter die Bestimmungsgrenze von 2 reduziert. Der GL-Wert (Giftigkeit für Leuchtbakterien) gibt an, wie stark eine Probe verdünnt werden muss, damit sie nicht mehr toxisch wirkt. Original-Grundwasser von GWB8 musste demnach 16-fach und Grundwasser von GWB13 4-fach verdünnt werden, um nicht mehr toxisch auf Leuchtbakterien zu wirken.

Bei einer Ausgangskonzentration von 11 mg/l DOC im Grundwasser von GWB8 fand im Vergleich zur Sterilkontrolle eine DOC-Reduktion von 1,5 bis 4 mg/L statt. In Grundwasser von GWB13 wurden die DOC-Ausgangskonzentrationen zwischen 21 und 23 mg/l DOC um 3 bis 6 mg/L reduziert. Der Großteil des DOC war demnach nicht biologisch abbaubar, was mit seiner Zusammensetzung aus z.B. schwer abbaubaren hochmolekularen Huminstoffen erklärt werden kann (siehe Kapitel „Position 1: Arbeitspaket 1: Auswertung der Standortdaten“, Seite 3).

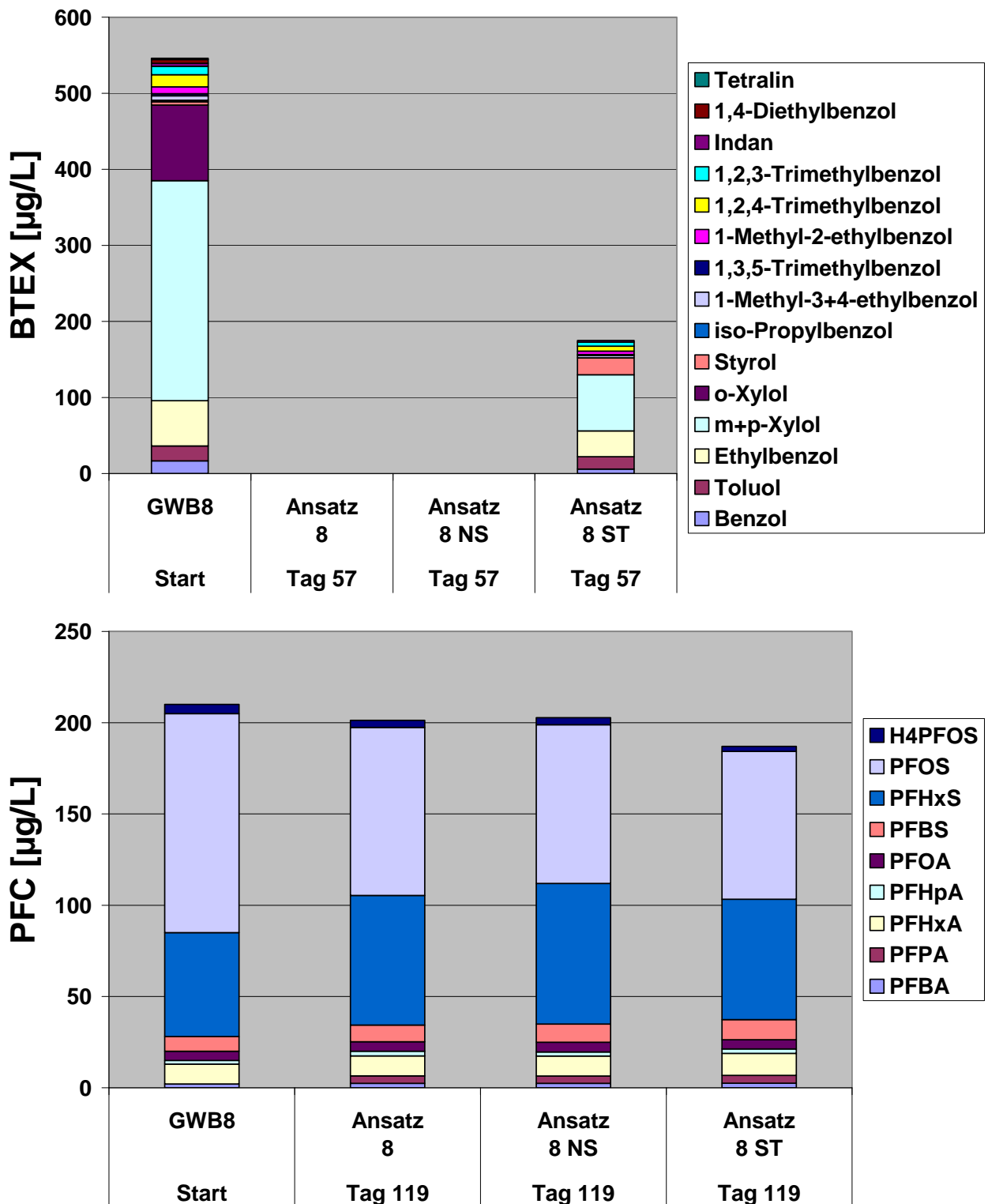


Abbildung 22 Biologische Abbauprobungen mit Grundwasser aus GWB8. Oben: BTEX-Konzentrationen, unten: PFC-Konzentrationen. Der Startwert gibt die Konzentrationen im verwendeten Grundwasser an. Beim Ansatz der Mikrokosmen kam es zu Verlusten bei den leichtflüchtigen BTEX (Vergleich der Startwerte im Grundwasser mit den Endwerten der Sterilkontrolle (ST)).

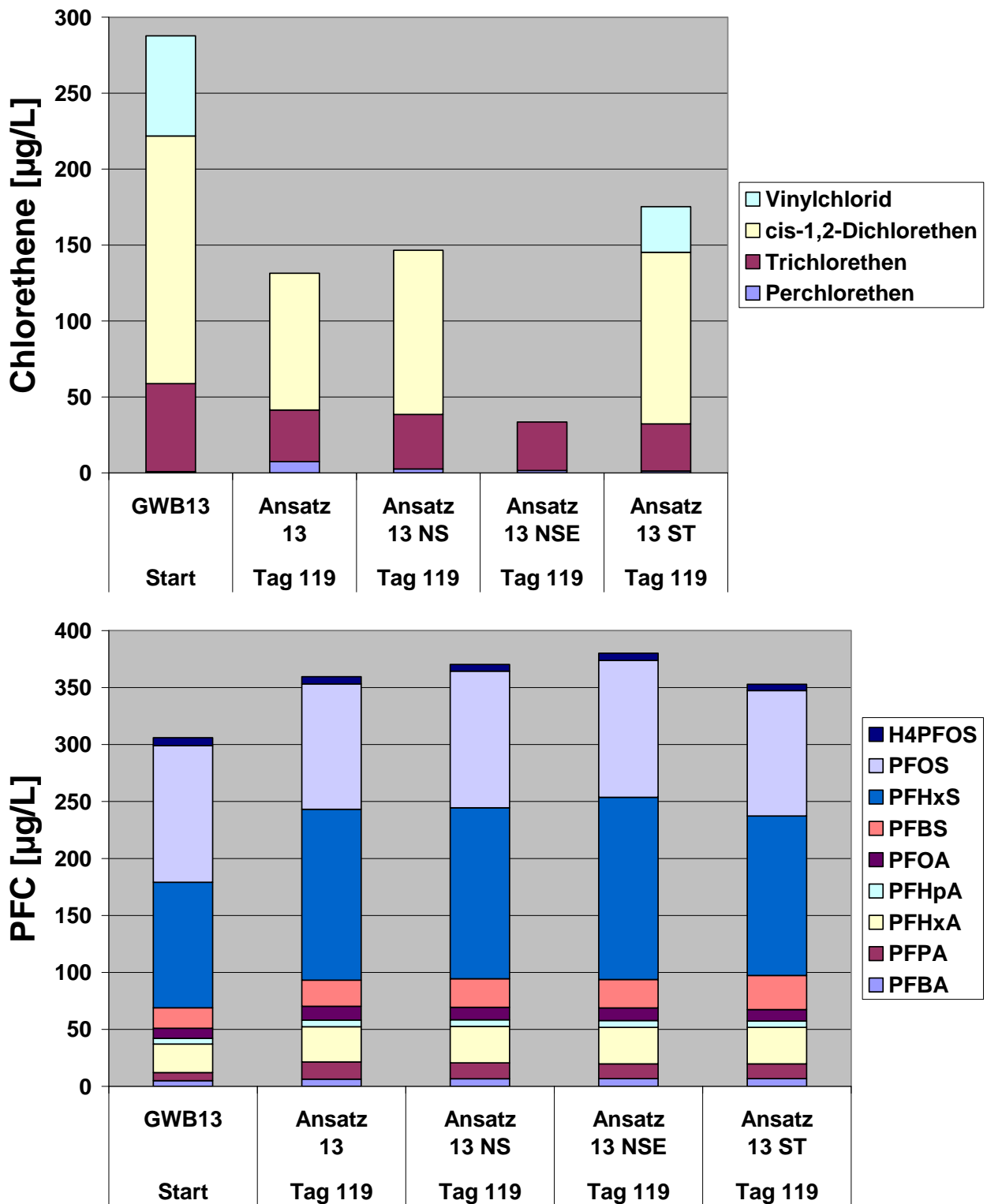


Abbildung 23 Biologische Abbaubersuche mit Grundwasser aus GWB13. Oben: Chlorethen-Konzentrationen, unten: PFC-Konzentrationen. Der Startwert gibt die Konzentrationen im verwendeten Grundwasser an. Beim Ansatz der Mikrokosmen kam es zu Verlusten bei den leichtflüchtigen Chlorethenen (Vergleich der Startwerte im Grundwasser mit den Endwerten der Sterilkontrolle (ST)).



#### 4.4.5 Flockung/ Fällung

##### Theoretischer Hintergrund

In der Wasseraufbereitung werden Flockungs-/Fällungs-Verfahren routinemäßig zur Entfernung von Eisen und Trübung angewandt (DVGW, 1998; Bernhardt, 1996). Außerdem gibt es aus der Literatur Hinweise, dass auch PFC sowie natürliches organisches Material (NOM, natural organic matter) durch Flockung/ Fällung entfernt werden können (Xiao, 2013; Deng, 2011). Da sich des Weiteren im Membranteststand PFC- und DOC-haltige Feststoffe anlagerten, bestand Grund zur Annahme, dass bei Ausfällung von Eisen aus dem Grundwasser PFC und DOC mit entfernt werden. Es wurde daher untersucht, inwieweit durch die Zugabe von Flockungsmittel die PFC in die Flocken mit eingebunden und mit ausgefällt werden.

##### Durchführung



**Abbildung 24** Jartester.

Für die Versuche wurde Grundwasser aus GWB5 verwendet. Die Grundwasserprobenahme erfolgte durch das LfU am 13.05.2013 sauerstofffrei in Glasflaschen (Versuche ohne gezielte Aerobisierung) sowie am 20.08.2013 in Kanister mit möglichem Sauerstoffzutritt (Versuche mit gezielter Aerobisierung).

Die Flockungsversuche wurden mit einem Jartester (Abbildung 24) in 1 L Bechergläsern durchgeführt. Zunächst wurde das Flockungsprotokoll angelehnt an das DVGW Arbeitsblatt W218 (DVGW, 1998) zu Flockungsverfahren ohne gezielte Aerobisierung durchgeführt. Als Flockungsmittel wurden die im Wasserwerksbereich üblicherweise eingesetzten Flockungsmittel (Eisen(III)chlorid, Polyaluminiumchlorid (PACl) und Aluminiumsulfat) ausgewählt. Die Zugabemenge orientierte sich an dem im Grundwasser vorliegenden DOC-Gehalt. Diese Vorgehensweise führt beispielsweise bei der Aufbereitung von Talsperrenwasser zu dem gewünschten Flockungserfolg.

Bei den Versuchen mit gezielter Aerobisierung wurde das Grundwasser zunächst für 30 min feinblasig belüftet. Anschließend wurden unter hohem Energieeintrag (10 sec bei ca. 20.000 Upm mit Ultra-Turrax®) die Flockungsmittel Eisen(III)chlorid (20 mg/L) und PACI (10 mg/L) zugegeben.

Nach Abtrennung der Flocken durch Sedimentation wurde der Trübungsrückgang gemessen sowie Proben für die Messung von Eisen, Aluminium, pH-Wert, Leitfähigkeit, SAK-254, Färbung (SAK-436), PFC und DOC entnommen. Für die Messung von SAK, PFC und DOC wurden die Proben filtriert.

### Diskussion der Flockungsversuche ohne gezielte Aerobisierung

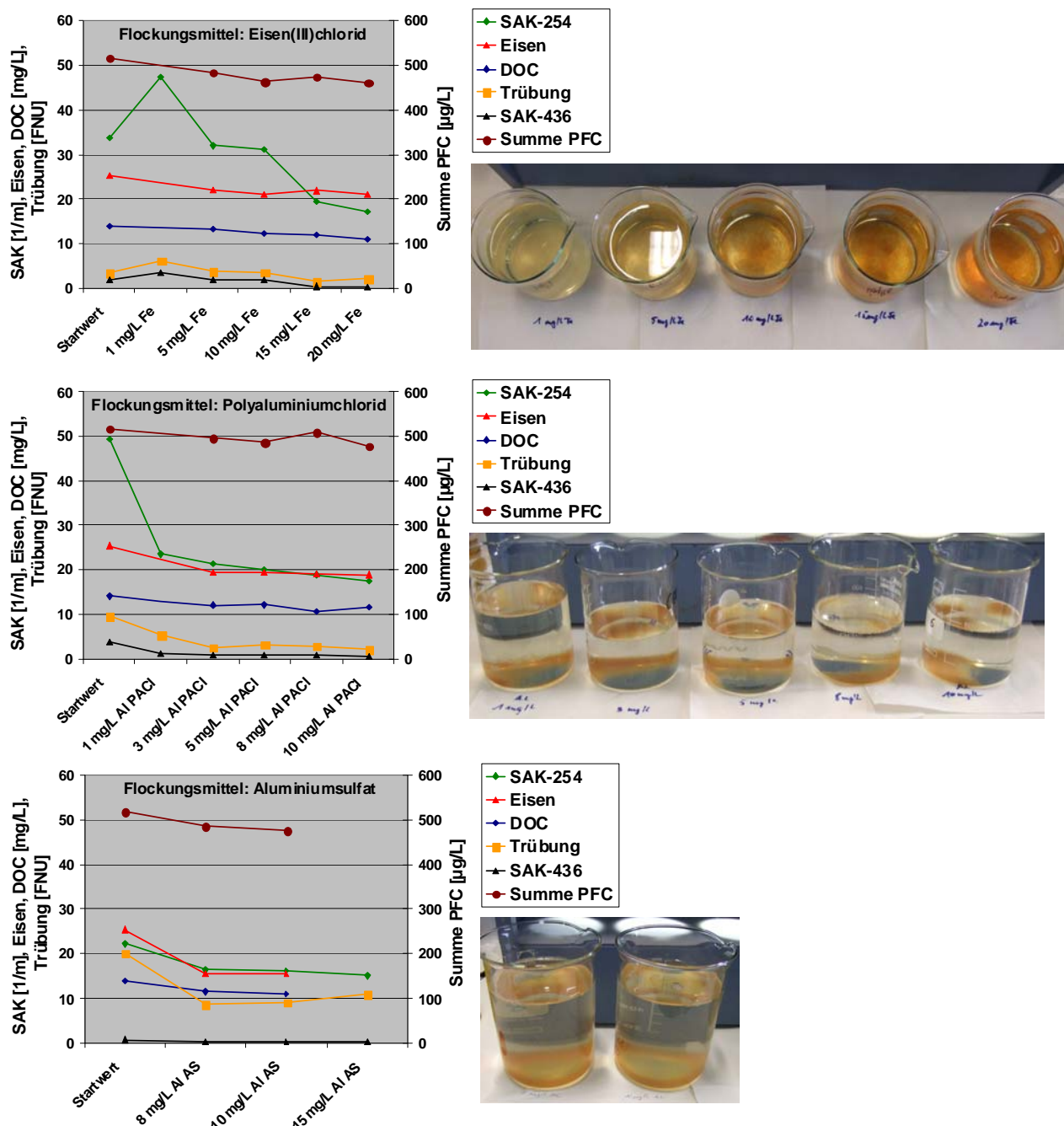


Abbildung 25 Ergebnisse der Flockungsversuche ohne gezielte Aerobisierung.

Mit den beiden Flockungsmitteln Eisen(III)chlorid und PACl gelang eine Verminderung der relevanten Parameter Trübung, SAK-254 und Färbung (SAK-436), wobei mit steigender Zugabemenge die Elimination zunahm (Abbildung 25). Mit der Zugabe von höheren Konzentrationen Aluminiumsulfat war ein Anstieg der Trübung bei gleichzeitiger Verringerung von SAK-254 und Färbung (SAK-436) verbunden. Ferner wurde eine Abnahme des pH-Wertes beobachtet.

Eisen wurde in geringem Umfang entfernt. Die größte Verminderung gelang mit Aluminiumsulfat. Allerdings sind bei Aluminium-haltigen Flockungsmitteln die Rest-aluminiumgehalte erwartungsgemäß höher als bei Einsatz des Eisen(III)chlorids. In den meisten Versuchen fand eine geringe DOC-Entfernung statt. Der PFC-Gehalt blieb bei allen drei Flockungsmitteln im Wesentlichen unverändert.

### Diskussion der Flockungsversuche mit gezielter Aerobisierung

Die Belüftung hatte kaum Effekte auf die untersuchten Parameter, lediglich die PFC-Konzentration ging leicht zurück (Abbildung 26). Nach der Flockung mit Eisen und Aluminium wurde eine deutliche Reduktion von Trübung und Eisen beobachtet. Des Weiteren wurde die Färbung (SAK-436) annähernd halbiert. Mit Aluminium wurde darüber hinaus ein weiterer leichter Rückgang von PFC gemessen.

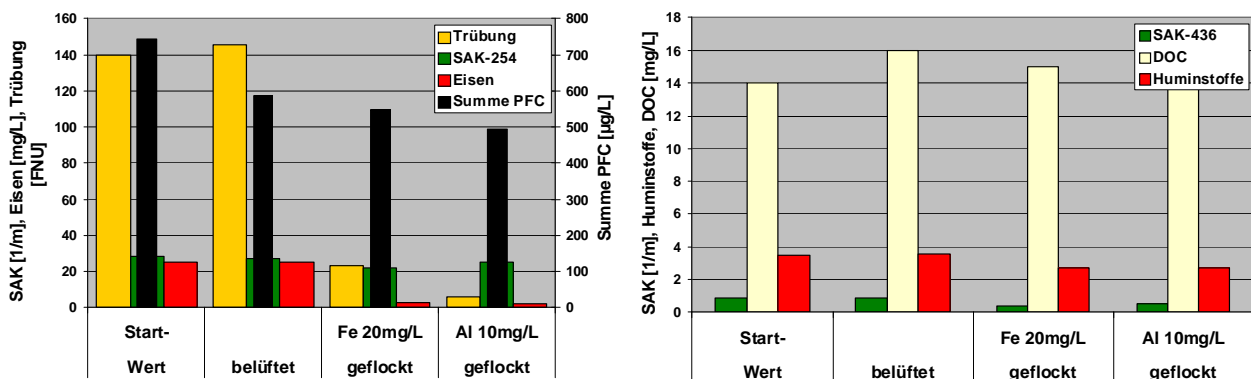


Abbildung 26 Ergebnisse der Flockungsversuche mit gezielter Aerobisierung.

#### 4.4.6 Konzepterstellung Sanierungsoptimierung und Bewertung der Übertragbarkeit

Die vorgenommene Bewertung und Wirtschaftlichkeitsbetrachtung gilt überwiegend sowohl für den Standort Flughafen Nürnberg als auch für andere Standorte mit PFC-Kontaminationen im Grundwasser. Aussagen, die nur für den Standort Flughafen Nürnberg gelten, sind entsprechend gekennzeichnet.

#### Bewertung der PFC-Entfernung durch elektrochemischen Abbau

In allen verwendeten Grundwasserproben konnten hohe Abbaugrade von bis zu 97% – bezogen auf die Summe PFC – erreicht werden (vergleiche Tabelle 6, Seite 15). Längerkettige PFC erreichten bessere Abbaugrade als kürzerkettige. Die Konzentrationen der gebildeten Nebenprodukte Bromat, Perchlorat und AOX lagen über den vorgeschriebenen

Grenzwerten. Durch Modifikationen des Elektroden-Materials sowie durch die Reduzierung von Stromstärke/ Spannung kann die Nebenproduktbildung reduziert werden. Entsprechende Weiterentwicklungen sind Gegenstand laufender und geplanter Forschungs- und Entwicklungs-Projekte.

### **Bewertung des Schadstoff-Abbaus durch biologischen Abbau**

Die PFC gelten als nicht biologisch abbaubar (Liou, 2010; Schröder, 2010; Rayne, 2009) und wurden in den hier durchgeführten Versuchen nicht biologisch abgebaut. Der aerobe biologische Abbau ist hingegen prinzipiell zur Elimination von BTEX und Chlorethenen (insbesondere VC) geeignet. Für eine biologische Behandlungsstufe müssen allerdings ausreichende Verweilzeiten sichergestellt sein.

Die Labordaten legen nahe, dass am Standort Flughafen Nürnberg sowie in der Pilotanlage biologische Abbauprozesse ablaufen können. Für einen biologischen Abbau von cDCE ist die Dosierung von z.B. Ethen als Auxiliarsubstrat erforderlich. Die Daten aus dem Betrieb der Pilotanlage zeigen, dass BTEX und Chlorethene mitentfernt werden und die Elimination der PFC nicht wesentlich stören. Ausgehend von diesen Erfahrungen wird eine zusätzliche biologische Behandlungsstufe zur Entfernung von den Begleitkontaminanten nicht für notwendig gehalten.

### **Bewertung der PFC-/ DOC-Entfernung durch Flockung/ Fällung**

Unter den hier gewählten Versuchsbedingungen wurde durch die Flockung weder die gewünschte Mitfällung der PFC noch eine Verringerung des DOCs erreicht, während eine deutliche Eisen-Entfernung bei den aerobisierten Versuchen stattfand. Die PFC verblieben nach Flockung und Filtration weitgehend im gelösten Zustand. Beim derzeitigen Stand des Wissens ist nicht davon auszugehen, dass an anderen Standorten die Dosierung von Flockungsmitteln zur PFC-/ DOC-Entfernung zielführend ist.

Auch in der durch das LFU betriebenen Pilotanlage am Standort Flughafen Nürnberg war die Eisen-Entfernung mit annähernd 100% (Vergleich Zulauf - Ablauf Sandfilter) deutlich besser als die PFC-Entfernung mit bis zu 50% und die TOC-Entfernung mit maximal 40%. Aufgrund der hier erzielten Ergebnisse ist nicht davon auszugehen, dass durch die Zugabe von Flockungsmittel in der Pilotanlage eine verbesserte DOC-/ TOC-Entfernung erreicht werden kann.

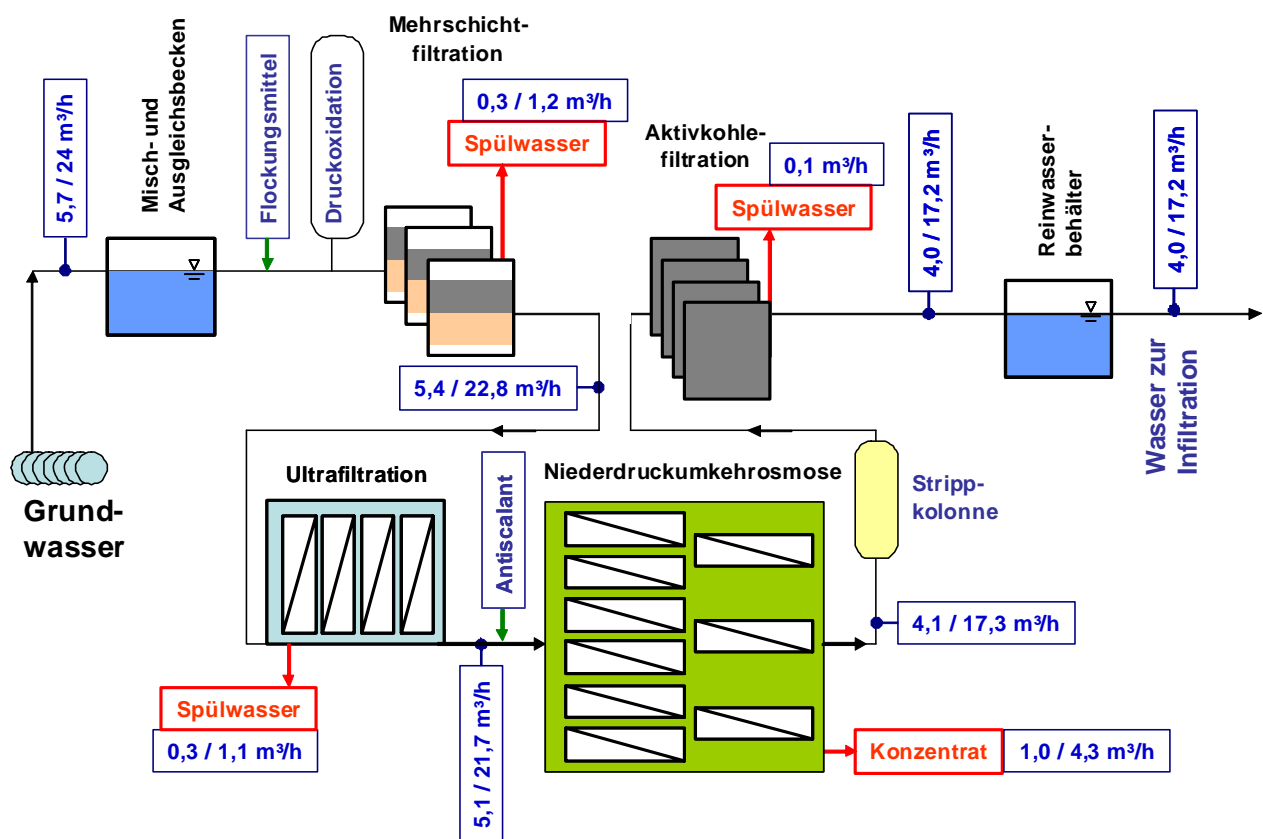
### **Bewertung der PFC-Entfernung mit Membranfiltration**

Mit der LPRO kann ein sehr hoher Rückhalt von PFC erreicht werden. Aufgrund der hohen Ausgangskonzentrationen im Grundwasser vom Standort Flughafen Nürnberg lagen jedoch im resultierenden Permeat nach der Aufbereitung immer noch zu hohe PFC-Werte vor. Zum Erreichen der Schwellenwerte für Grundwasser müsste daher eine geeignete Verfahrenskombination gewählt werden.

Generell muss das der LPRO zugeführte Wasser soweit vorbehandelt werden, dass die Anforderungen der Membranhersteller hinsichtlich Trübstoffgehalt (Kolloidindex üblicherweise kleiner 3 %/min) erfüllt sind. Die in großtechnischen Anlagen eingesetzten RO-Spiralwickelmodule würden ohne eine Vorbehandlung sehr schnell verblocken, da sie

nicht spülbar sind. Geeignete Vorbehandlungen zur Partikelentfernung sind z.B. eine konventionelle Sandfiltration mit Flockungsmitteldosierung oder eine Ultrafiltration.

Aufgrund des hohen Gehalts an organischen Wasserinhaltsstoffen ist mit einem hohen Fouling beim Betrieb einer UF-Anlage zu rechnen. Durch Flockung mit nachgeschalteter Sandfiltration sollte eine ausreichende Entfernung von störenden Inhaltsstoffen gelingen, sodass mit diesem so vorbehandelten Wasser der Betrieb einer UF sowie der nachgeschalteten LPRO möglich sein sollte. In Abbildung 27 ist ein mögliches mehrstufiges Verfahrenskonzept schematisch dargestellt. Sollte bereits allein mit der Aktivkohlefiltration eine ausreichende Entfernung der PFC gelingen, so kann auf die Membranfiltrationsstufe bestehend aus UF und LPRO sowie Strippkolonne verzichtet werden. Zu prüfen wäre dann, ob eine Strippkolonne zur Entfernung flüchtiger Substanzen wie z.B. Methan (Gehalte im Grundwasser siehe Tabelle 2, Seite 4) nach der Aktivkohle benötigt wird.



**Abbildung 27** Schematische Darstellung eines mehrstufigen Verfahrenskonzeptes.

Zu beachten ist bei der Verfahrensvariante LPRO, dass mit der PFC-Entfernung auch eine weitgehende Entsalzung des Grundwassers erfolgt. Es ist davon auszugehen, dass eine direkte Infiltration eines Permeats dieser Beschaffenheit nicht genehmigungsfähig sein wird und deswegen eine weitergehende Nachbehandlung erforderlich ist. Beim Einsatz des LPRO-Verfahrens im Bereich der Trinkwasseraufbereitung wird bei einer Anlagenkonzeption im Vollstrom üblicherweise eine Filtration über Calciumkarbonat nachgeschaltet, um die Anforderungen der Trinkwasserverordnung hinsichtlich pH-Wert bzw. Calcitlösekapazität einhalten zu können. Eine große Anzahl an LPRO-Anlagen wird

demgegenüber im Teilstrom betrieben, bei dem nur ein Anteil von etwa 50% über LPRO behandelt wird. Die Nachbehandlung des dabei resultierenden Permeats erfolgt über Verschnitt mit unbehandeltem Rohwasser und gemeinsamer mechanischer Entsäuerung. Diese Verfahrensvariante ist für Grundwasser nicht zielführend, da im unbehandelten Teilstrom keine PFC-Entfernung statt findet.

Ein weiterer wesentlicher Aspekt bei einer großtechnischen Realisierung ist die Entsorgung des bei der Spülung der Filteranlagen und der UF-Anlage anfallenden schlammhaltigen Wassers sowie des bei Betrieb der LPRO-Anlage kontinuierlich anfallenden Konzentrats. Wird von Seiten der Behörden eine Ableitung in die Kanalisation gefordert, so erhöhen sich die spezifischen Betriebskosten um die Kosten für die Abwassereinleitung.

### Wirtschaftlichkeitsbetrachtung

Für eine Kostenbetrachtung (Tabelle 11) wurden folgende Nennleistungen zugrunde gelegt:

- 5,7 m<sup>3</sup>/h bei Förderung aus den Brunnen GWB5, GWB8, GWB10, GWB13 und GWB14 zur Abstomsicherung. Aus den vorliegenden Konzentrationsniveaus sowie den Förderraten wurde eine PFC-Summe von 320 µg/L für das geförderte Mischwasser berechnet.

- 24 m<sup>3</sup>/h bei Förderung aus den Brunnen GWB5, GWB8, GWB9, GWB10, GWB13, GWB14, GWB15, GWB22, GWB26 und GWB27 zur Sanierung der hochkontaminierten Bereiche sowie zur Abstomsicherung. Aus den vorliegenden Konzentrationsniveaus sowie den Förderraten wurde eine PFC-Summe von 130 µg/L für das geförderte Mischwasser berechnet.

**Tabelle 11 Kostenvergleich für Filtrationsverfahren. Die Investitionskosten beinhalten die erforderliche Verfahrenstechnik sowie Planungsleistungen. Die angegebenen Kosten beziehen sich lediglich auf die Membranstufe ohne Vor- bzw. Nachbereitung. Die Betriebskosten enthalten keine Kosten für die Abwasserentsorgung.**

	Grundwasser-Fördervolumen 5,7 m <sup>3</sup> /h			Grundwasser-Fördervolumen 24 m <sup>3</sup> /h		
	Investitions- kosten	Investitions- kosten / Zulauf	Betriebs- kosten / produzierte Wasser- menge	Investitions- kosten	Investitions- kosten / Zulauf	Betriebs- kosten / produzierte Wasser- menge
<b>Ultra- filtration</b>	Anlagen-Zulauf (Feed) 5,7 m <sup>3</sup> /h Produzierte Wassermenge 5,1 m <sup>3</sup> /h			Anlagen-Zulauf (Feed) 24 m <sup>3</sup> /h Produzierte Wassermenge 22 m <sup>3</sup> /h		
	68.000 €	12.000 €/ (m <sup>3</sup> /h)	0,20 €/m <sup>3</sup>	170.000 €	7.000 €/ (m <sup>3</sup> /h)	0,15 €/m <sup>3</sup>
<b>Nano- filtration/ Umkehr- Osmose</b>	Anlagen-Zulauf (Feed) 5,1 m <sup>3</sup> /h Produzierte Wassermenge 4,0 m <sup>3</sup> /h			Anlagen-Zulauf (Feed) 22 m <sup>3</sup> /h Produzierte Wassermenge 17 m <sup>3</sup> /h		
	65.000 €	12.700 €/ (m <sup>3</sup> /h)	1,00 €/m <sup>3</sup>	260.000 €	12.000 €/ (m <sup>3</sup> /h)	0,50 €/m <sup>3</sup>

Aufgrund der vergleichsweise geringen aufzubereitenden Wassermengen und des erforderlichen Aufwandes für die Vorbehandlung des Rohwassers und die Nachbehandlung des Permeats würden hohe spezifische Kosten beim Einsatz der **Membranfiltration** am Standort Nürnberg anfallen. Dies gilt entsprechend für andere Standorte, insbesondere wenn die Grundwasserqualität z.B. durch einen hohen DOC ungünstig für die Anwendung der Membranfiltration ist.

Bei einer ausreichenden Leitfähigkeit, die durch eine Aufsalzung erreicht werden kann, werden beim **elektrochemischen Abbau** eine niedrigere Spannung und damit ein geringerer Stromverbrauch benötigt. An Strom- sowie Chemikalienkosten fallen dann 2,0 €/m<sup>3</sup> behandeltes Wasser an. Im Vergleich zu anderen Oxidationsverfahren kann der elektrochemische Abbau energieeffizienter sein (Lin, 2013; Lutze, 2012).

Beim elektrochemischen Abbau ist eine Besonderheit, dass die Versuchsbedingungen - insbesondere die erforderlichen Stromstärken - nahezu unabhängig von der zu behandelnden PFC-Konzentration sind. Der benötigte Energieeintrag und somit die Stromkosten hängen lediglich vom zu behandelnden Wasser-Volumen ab. Daraus resultiert, dass die Behandlung hochkonzentrierter Wässer generell deutlich energieeffizienter und somit kostensparender ist. Dies wird auch bei Betrachtung der pro mg PFC eingesetzten Energiemengen bei den Laborversuchen deutlich (vergleiche Tabelle 8, Seite 19).

## 5 Verwendete Literatur

- Appleman T. D., Dickenson E. R. V., Bellona C., Higgins C. P. (2013) Nanofiltration and granular activated carbon treatment of perfluoroalkyl acids. *J. Hazard. Mater.* 260, 740-746.
- Appleman T. D., Higgins C. P., Quinones O., Vanderford B. J., Kostad C., Zeigler-Holady J. C., Dickenson E. R. V. (2014) Treatment of poly- and perfluoroalkyl substances in U.S. full-scale water treatment systems. *Water Res.* 51: 246-255.
- Bantz I., Hähnle J., Schroers S., Valentin I. (2013) Schaden durch Feuerlöschschaum. *TerraTech* 4/2013, 12-16.
- Bernhardt, H. (1996) *Trinkwasseraufbereitung*. Siegburg: Wahnbachtalsperrenverband, 1996.
- Böhlke J. K., Hatzinger P. B., Sturchio N. C., Baohua G., Abbene I., Mroczkowski S.J. (2009) Atacama perchlorate as an agricultural contaminant in groundwater: isotopic and chronologic evidence from Long Island, New York. *Environ. Sci. Technol.* 43 (15), 5619–5625.
- Boxler, M. (2012) *Experimentelle Untersuchungen zur elektrochemisch mikrobiologischen Eliminierung von Arzneimittelrückständen bei der Abwasserbehandlung*. Masterthesis. DVGW-Technologiezentrum Wasser, Karlsruhe/ Hochschule Karlsruhe – Technik und Wirtschaft.
- Carter K. E., und Farrell J. (2008) Oxidative destruction of perfluorooctane sulfonate using boron-doped diamond film electrodes. *Environ. Sci. Technol.* 42 (16), 6111-6115.
- Carvalho C., Fernandes A., Lopes A., Pinheiro H., Gonçalves I. (2007) Electrochemical degradation applied to the metabolites of Acid Orange 7 anaerobic biotreatment. *Chemosphere* 67 (7), 1316–1324.
- Chen X., Xia X., Wang X., Qiao J., Chen H. (2011) A comparative study on sorption of perfluorooctane sulfonate (PFOS) by chars, ash and carbon nanotubes. *Chemosphere* 83 (10), 1313-1319.

- Chularueangaksorn P., Tanaka S., Fujii S., Kunacheva C. (2013) Adsorption of perfluorooctanoic acid (PFOA) onto anion exchange resin, non-ion exchange resin, and granular-activated carbon by batch and column. *Desalination and Water Treatment* DOI:10.1080/19443994.2013.815589.
- Cornelsen M. (2010) Erfahrungen in der Abreinigung PFT-belasteter Grundwässer und technologischer Ausblick. AAV Fachtagung Boden und Grundwasser in Hattingen am 08.12.2010. download von [http://www.cornelsen-umwelt.de/fileadmin/user\\_upload/Reinigung\\_PFT-belasteter\\_Grundwaesser.pdf](http://www.cornelsen-umwelt.de/fileadmin/user_upload/Reinigung_PFT-belasteter_Grundwaesser.pdf) am 16.01.2014.
- Cornelsen Umwelttechnologie GmbH (2014) PerfluorAd. download von [http://www.cornelsen-umwelt.de/fileadmin/user\\_upload/PDF/Spezialgebiete\\_PerfluorAd.pdf](http://www.cornelsen-umwelt.de/fileadmin/user_upload/PDF/Spezialgebiete_PerfluorAd.pdf) am 16.01.2014.
- D'Agostino L. A., Mabury S. A. (2014) Identification of novel fluorinated surfactants in aqueous film forming foams and commercial surfactant concentrates. *Environ. Sci. Technol.* 48: 121-129.
- Del Río A. I., Molina J., Bonastre J., Cases F. (2009) Influence of electrochemical reduction and oxidation processes on the decolourisation and degradation of C.I. Reactive Orange 4 solutions. *Chemosphere* 75 (10), 1329–1337.
- Deng S., Yu Q., Huang J., Yu G. (2010) Removal of perfluorooctane sulfonate from wastewater by anion exchange resins: Effects of resin properties and solution chemistry. *Water Res.* 44 (18), 5188-5195.
- Deng S., Zhang Q., Nie Y., Wei H., Wang B., Huang J., Yu G., Xing B. (2012) Sorption mechanisms of perfluorinated compounds on carbon nanotubes. *Environmental Pollution* 168, 138-144.
- Deng S., Zhou Q., Yu G., Huang J., Fan Q. (2011) Removal of perfluorooctanoate from surface water by polyaluminium chloride coagulation. *Water Res.* 45:1774-1780.
- DVGW (1998) Arbeitsblatt W 218, Flockung in der Wasseraufbereitung; Teil 2: Flockungstestverfahren.
- Eschauzier C., Beerendonk E., Scholte-Veenendaal P., de Voogt P. (2012a) Impact of treatment processes on the removal of perfluoroalkyl acids from the drinking water production chain. *Environ. Sci. Technol.* 46 (3), 1708-1715.
- Eschauzier C., de Voogt P., Brauch H.-J., Lange F. T. (2012b) Polyfluorinated chemicals in European surface waters, ground- and drinking waters. In: Knepper T. P., Lange F. T. (Eds) *Polyfluorinated chemicals and transformation products*. Springer Verlag Berlin Heidelberg, 73-102.
- Fath A. (2011) Elektrochemischer PFT-Abbau in Galvanikindustrieabwässern und Entwicklung einer PFT-Recyclinganlage. Abschlussbericht. download von <http://www.um.baden-wuerttemberg.de/servlet/is/104604/Abschlussbericht.pdf?command=-downloadContent&filename=Abschlussbericht.pdf> am 02.12.2013.
- Ferrey M., Wilson J. T., Adair C. (2009) Extent of sorption and biodegradability of perfluorooctanoic acid (PFOA) and perfluorooctanesulfonic acid (PFOS) in aquifer sediment. In: G.B. Wickramanayake and H.V. Rectanus (Chairs), *In situ and on-site bioremediation – 2009*. Proceedings of the tenth international in situ and on-site bioremediation symposium, 05-08 May, Baltimore, USA: F-02.
- Fontmorin J.-M., Huguet S., Fourcade F., Geneste F., Floner D., Amrane A. (2012) Electrochemical oxidation of 2,4-Dichlorophenoxyacetic acid: Analysis of by-products and improvement of the biodegradability. *Chemical Engineering Journal* 195-196, 208-217.
- Fujii S., Polprasert C., Tanaka S., Lien N. P. H., Qiu Y. (2007) New POPs in the water environment: distribution, bioaccumulation and treatment of perfluorinated compounds – a review paper. *J. Wat. Res. Supply Res. Technol. AQUA* 56 (5), 313-326.



- Guan, B., Zhi, J., Zhang, X., Murakami, T., Fujishima, A. (2007) Electrochemical route for fluorinated modification of boron-doped diamond surface with perfluorooctanoic acid. *Electrochemistry Communications* 9 (12), 2817–2821.
- Hansen M. C., Borresen M. H., Schlabach M., Cornelissen G. (2010) Sorption of perfluorinated compounds from contaminated water to activated carbon. *J. Soils Sediments* 10 (2), 179.185.
- Hawley E. L., Pancras T., Burdick J. (2012) Remediation technologies for perfluorinated compounds (PFCs), including perfluorooctane sulfonate (PFOS) and perfluorooctanoic acid (PFOA). An ARCADIS White Paper. download von <http://www.pollutionengineering.com/ext/resources/PE/Home/Files/PDFs/RemediationTechforPFCsPFOSPFSA.pdf> am 16.01.2014.
- Henkel (2003) Abwasserrelevante Schadstoffe und deren Bewertung - Information für Führungskräfte und Entscheidungsträger in Betrieben. Abwasserbeseitigungsbetrieb der Stadt Pirmasens. Zugriff 17.10.2013, [http://www.pirmasens.de/dante-cms/app\\_data/adam/repo/-22479\\_AOX\\_-infoblatt.pdf](http://www.pirmasens.de/dante-cms/app_data/adam/repo/-22479_AOX_-infoblatt.pdf)
- Huber S. A., und Gluschke M. (1998) Chromatographic characterization of TOC in process water treatment. *Ultrapure Water*. March, 48-52.
- Kaiser H. (2013) PFT: Stoffeigenschaften, Bewertung, Sanierung. *atlastenforum Baden-Württemberg e. V. af-info* 2/2013, 20-23.
- Koziollek P., Bryniok D., Knackmuss H. J. (1999) Ethene as an auxiliary substrate for the cooxidation of cis-1,2-dichloroethene and vinyl chloride. *Arch. Microbiol.* 172 (4), 240-246.
- Kwon Y.-N., Shih K., Tang C., Leckie J. O. (2012) Adsorption of perfluorinated compounds on thin-film composite polyamide membranes. *Journal of Applied Polymer Science* 124 (2), 1041-1049.
- Lampert D. J., Frisch M. A., Speitel G. E. (2007) Removal of perfluorooctanoic acid and perfluorooctane sulfonate from wastewater by ion exchange. *Pract. Period. Hazard. Toxic Radioact. Waste Manage.* 11 (1), 60-68.
- Lange F. T. (2006) Perfluorierte Verbindungen – Sehen wir erst die Spitze des Eisbergs? 11. TZW-Kolloquium, 12. Dezember, Karlsruhe. In: *Organische Spurenstoffe in der Wasserversorgung, Veröffentlichungen aus dem Technologiezentrum Wasser (ISSN 1434-5765), Band 30*, 25-38.
- Lange F. T., Wagner A., Worch E., Willach S., Brauch H.-J. (2013) Bestimmung von adsorbierbarem organisch gebundenem Fluor (AOF) in der aquatischen Umwelt: Wie viel Organofluor ist über die PFC-Einzelsubstanzanalytik erklärbar? *Vom Wasser* 111/3, 75-77.
- Lee Y.-C., Lo S.-L., Kuo J., Huang C.-P. (2013) Promoted degradation of perfluorooctanoic acid by persulfate when adding activated carbon. *J. Hazard. Mater.* 261: 463-469.
- LfU (2013) Leitlinien zur vorläufigen Bewertung von PFC-Verunreinigungen in Wasser und Boden, März 2013. download von [http://www.lfu.bayern.de/analytik\\_stoffe/loeschschaeume/doc/pfc\\_bewertungsleitlinien\\_03\\_2013.pdf](http://www.lfu.bayern.de/analytik_stoffe/loeschschaeume/doc/pfc_bewertungsleitlinien_03_2013.pdf) am 25.11.2013.
- Li X., Chen S., Quan X., Zhang Y. (2011) Enhanced adsorption of PFOA and PFOS on multiwalled carbon nanotubes under electrochemical assistance. *Environ. Sci. Technol.* 45 (19), 8498-8505.
- Li X., Zhang P., Jin L., Shao T., Li Z., Cao J. (2012) Efficient photocatalytic decomposition of perfluorooctanoic acid by indium oxide and its mechanism. *Environ. Sci. Technol.* 46 (10), 5528-5534.
- Liao Z., und Farrell Z. (2009) Electrochemical oxidation of perfluorobutane sulfonate using boron-doped diamond film electrodes. *J. Appl. Electrochem.* 39 (10), 1993-1999.
- Lin H., Niu J., Ding S., Zhang L. (2012) Electrochemical degradation of perfluorooctanoic acid (PFOA) by Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb, Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb/PbO<sub>2</sub> and Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb/MnO<sub>2</sub> anodes. *Water Res.* 46 (7), 2281-2289.

- Lin H., Niu J., Xu J., Huang H., Li D., Yue Z., Feng C. (2013) Highly efficient and mild electrochemical mineralization of long-chain perfluorocarboxylic acids (C9–C10) by Ti/SnO<sub>2</sub>–Sb–Ce, Ti/ SnO<sub>2</sub>–Sb/Ce–PbO<sub>2</sub>, and Ti/BDD electrodes. *Environ. Sci. Technol.* 47 (22), 13039-13046.
- Lindstrom A. B., Strynar M. J., Libelo E. L. (2011) Polyfluorinated Compounds: Past, Present, and Future. *Environ. Sci. Technol.* 45 (19), 7954-7961.
- Liou J. S.-C., Szostek B., DeRito C. M., Madsen E. L. (2010) Investigating the biodegradability of perfluorooctanoic acid. *Chemosphere* 80 (2), 176-183.
- Lipp P., Sacher F., Baldauf G. (2010) Removal of organic micro-pollutants during drinking water treatment by nanofiltration and reverse osmosis. *Desalination and Water Treatment* 13 (1-3), 226.
- Liu D., Xiu Z., Liu F., Wu G., Adamson D., Newell C., Vikesland P., Tsai A.-L., Alvarez P. J. (2013) Perfluorooctanoic acid degradation in the presence of Fe(III) under natural sunlight. *J. Hazard. Mater.* 262, 456-463.
- Loi-Brügger A., Panglisch S., Hoffmann G., Buchta P., Gimbel R., Nacke C.-J. (2008) Removal of trace organic substances from river bank filtrate – performance study of RO and NF membranes. *Wa. Sci. Technol.* 8 (1), 85-92.
- LUBW, Landesanstalt für Umwelt, Messungen und Naturschutz Baden-Württemberg (2012) Perfluorierte Tenside (PFT) - Bedeutung für Mensch und Umwelt. download von [http://www.fachdokumente.lubw.baden-wuerttemberg.de/servlet/is/104895/endfassung\\_praktikum\\_pft\\_laura-wildner.pdf?command=downloadContent&filename=endfassung\\_praktikum\\_pft\\_laura-wildner.pdf&FIS=161](http://www.fachdokumente.lubw.baden-wuerttemberg.de/servlet/is/104895/endfassung_praktikum_pft_laura-wildner.pdf?command=downloadContent&filename=endfassung_praktikum_pft_laura-wildner.pdf&FIS=161) am 16.01.2014.
- Lud D., Thelen H. P., Dieter H. H. (2010) Bewertung von Wasserbelastungen durch „kurzkettige“ Perfluortenside anhand neuer Bewertungskriterien. *altlasten spektrum* 01, 5-9.
- Lutze H., Panglisch S., Bergmann A., Schmidt T. C. (2012) Treatment options for the removal and degradation of polyfluorinated chemicals. In: Knepper T. P., Lange F. T. (Eds) *Polyfluorinated chemicals and transformation products*. Springer Verlag Berlin Heidelberg, 103-125.
- Martínez-Huitle C.A., und Brillas E. (2009) Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods: A general review. *Applied Catalysis B: Environmental.* 87 (3-4), 105–145.
- Meesters R. H., und Schröder H. F. (2004) Perfluorooctane sulfonate – a quite mobile anionic anthropogenic surfactant, ubiquitously found in the environment. *Water Sci. Technol.* 50 (5), 235-242.
- Mitchell S. M., Ahmad M., Teel A. L., Watts R. J. (2014) Degradation of perfluorooctanoic acid by reactive species generated through catalyzed H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> propagation reactions. *Environ. Sci. Technol. Letters* 1: 117-121.
- Niu J., Lin H., Gong C., Sun X. (2013) Theoretical and experimental insights into the electrochemical mineralization mechanism of perfluorooctanoic acid. *Environ. Sci. Technol.* 47: 14341-14349.
- Niu J., Lin H., Xu J., Wu H., Li Y. (2012) Electrochemical mineralization of perfluorocarboxylic acids (PFCAs) by Ce-doped modified porous nanocrystalline PbO<sub>2</sub> film electrode. *Environ. Sci. Technol.* 46 (18), 10191-10198.
- Ochiai T., Iizuka Y., Nakata K., Murakami T., Tryk D. A., Fujishima A., Koide Y., Morito Y. (2011) Efficient electrochemical decomposition of perfluorocarboxylic acids by the use of a boron-doped diamond electrode. *Diamond & Related Materials* 20 (2), 64-67.
- Ochoa-Herrera V., Sierra-Alvarez R. (2008) Removal of perfluorinated surfactants by sorption onto granular activated carbon, zeolite and sludge. *Chemosphere* 72 (10), 1588-1593.

- Ohno M., Ito M., Ohkura R., Mino A. E. R., Kose T., Okuda T., Nakai S., Kawata K., Nishijima W. (2014) Photochemical decomposition of perfluorooctanoic acid mediated by iron in strongly acidic conditions. *J. Hazard. Mater.* 268: 150-155.
- Pancras T., Plaisier W., Barbier A., Ondreka J., Burdick J., Hawley E. (2013) Challenges of PFOS remediation. Präsentation bei der AquaConSoil 2013, Barcelona download von [http://www.aquaconsoil.org/AquaConSoil2013/Pres\\_Theme\\_D\\_files/D4.2\\_Pancras\\_\\_etal\\_02.pdf](http://www.aquaconsoil.org/AquaConSoil2013/Pres_Theme_D_files/D4.2_Pancras__etal_02.pdf) am 16.01.2014.
- Panizza M., und Cerisola G. (2005) Application of diamond electrodes to electrochemical processes. *Electrochimica Acta* 51 (2), 191–199.
- Park H., Vecitis C. D., Cheng J., Choi W., Mader B. T., Hoffmann M. R. (2009) Reductive defluorination of aqueous perfluorinated alkyl surfactants: effects of ionic headgroup and chain length. *J. Phys. Chem. A* 113 (4), 690-696.
- Parker, D. R., Seyfferth A. L., Reese B. K. (2008) Perchlorate in Groundwater: A Synoptic Survey of “Pristine” Sites in the Conterminous United States. *Environ. Sci. Technol.* 42 (5), 1465–1471.
- Parsons J. R., Sáez M., Dolfing J., de Voogt P. (2008) Biodegradation of perfluorinated compounds. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology* 196, 53-71.
- Petri M. (2008) Empfindliche Bestimmung von Brom- und Iodspezies im Bodenseewasser mittels IC-ICPMS. Zweckverband Bodensee-Wasserversorgung: Wissensdurst 07/2008.
- Qu Y., Zhang C., 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. *J. Hazard. Mater.* 169 (1-3), 146-152.
- Rahman M. F., Perdszus S., Anderson W. B. (2014) Behaviour and fate of perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances (PFASs) in drinking water treatment: A review. *Water Res.* 50: 318-340.
- Rayne S., und Forest K. (2009) Perfluoroalkyl sulfonic and carboxylic acids: A critical review of physicochemical properties, levels and patterns in waters and wastewaters, and treatment methods. *Journal of Environmental Science and Health Part A* 44 (12), 1145–1199.
- Rumsby P. C., McLaughlin C. L., Hall T. (2009) Perfluorooctane sulphonate and perfluorooctanoic acid in drinking and environmental waters. *Phil. Trans. R. Soc. A* 367 (1904), 4119–4136.
- Scheytt T. J., Freywald, J., Ptacek C. J. (2011) Untersuchung ausgewählter Oberflächen-, Grund- und Bodenwasserproben auf Perchlorat in Deutschland: Erste Ergebnisse. *Grundwasser - Zeitschrift der Fachsektion Hydrogeologie* 16 (1), 37–43.
- Schmidt K. R., und Tiehm A. (2011) Natural attenuation am Chlorethen-Standort Frankenthal: Bedeutung des sequentiell anaerob-aeroben Bio-Abbaus. *altlasten spektrum* 05, 212-219.
- Schröder H. F., José H. J., Gebhardt W., Moreira R. F. P. M., Pinnekamp J. (2010) Biological wastewater treatment followed by physicochemical treatment for the removal of fluorinated surfactants. *Water Sci. Technol.* 61 (12), 32083215.
- Schulze S., und Tiehm A. (2004) Assessment of microbial natural attenuation in groundwater polluted with gasworks residues. *Water Sci. & Technol.* 50 (5), 347-353.
- Senevirathna S. T. M. L. D., Tanaka S., Fujii S., Kunacheva C., Harada H., Shivakoti B. R., Dinh H., Ariyadasa T. (2011) Adsorption of four perfluorinated acids on non ion exchange polymer sorbents. *Water Sci. Technol.* 63 (10), 2106-2113.
- Senevirathna S. T. M. L. D., Tanaka S., Fujii S., Kunacheva C., Harada H., Ariyadasa B. H. A. K. T., Shivakoti B. R. (2010a) Adsorption of perfluorooctane sulfonate (n-PFOS) onto non ion-exchange polymers and granular activated carbon: Batch and column test. *Desalination* 260 (1-3), 29-33.

- Senevirathna S. T. M. L. D., Tanaka S., Fujii S., Kunacheva C., Harada H., Shivakoti B. R., Okamoto R. (2010b) A comparative study of adsorption of perfluorooctane sulfonate (PFOS) onto granular activated carbon, ion-exchange polymers and non-ion-exchange polymers. *Chemosphere* 80 (6), 647-651.
- Shivakoti B. R., Fujii S., Nozoe M., Tanaka S., Kunacheva C. (2010) Perfluorinated chemicals (PFCs) in water purification plants (WPPs) with advanced treatment processes. *Wa. Sci. Technol.* 10 (1), 87-95.
- Song Z., Tang H., Wang N., Zhu L. (2013) Reductive defluorination of perfluorooctanoic acid by hydrated electrons in a sulfite-mediated UV photochemical system. *J. Hazard. Mater.* 262, 332-338.
- Steinle-Darling E., Reinhard M. (2008) Nanofiltration for trace organic contaminant removal: structure, solution, and membrane fouling effects on the rejection of perfluorochemicals. *Environ. Sci. Technol.* 42 (14), 5292-5297.
- Stupp H. D., und Gass M. (2012) Problemfall Perfluorierte Tenside. *TerraTech* 4/2012, 9-11.
- Szpyrkowicz L., Juzzolino C., Kaul S.N., Daniele S., De Faveri M.D. (2000) Electrochemical oxidation of dyeing baths bearing disperse dyes. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 39 (9), 3241–3248.
- Takagi S., Adachi F., Miyano K., Koizumi Y., Tanaka H., Watanabe I., Tanabe S., Kannan K. (2011) Fate of Perfluorooctanesulfonate and perfluorooctanoate in drinking water treatment processes. *Water Res.* 45 (13), 3925-3932.
- Tang C. Y., Fu Q. S., Criddle C. S., Leckie J. O. (2007) Effect of flux (transmembrane pressure) and membrane properties on fouling and rejection of reverse osmosis and nanofiltration membranes treating perfluorooctane sulfonate containing wastewater. *Environ. Sci. Technol.* 41 (6), 2008-2014.
- Tang C. Y., Fu Q. S., Robertson A. P., Criddle C. S., Leckie J. O. (2006) Use of reverse osmosis membranes to remove perfluorooctane sulfonate (PFOS) from semiconductor wastewater. *Environ. Sci. Technol.* 40 (23), 7343-7349.
- Ternes W. (2013) *Biochemie der Elemente, Elemente der 17. Gruppe: die Halogene*. 1. Auflage, Springer Berlin Heidelberg. ISBN: 978-3-8274-3019-9.
- Thompson J., Eaglesham G., Reungoat J., Poussade Y., Bartkow M., Lawrence M., Mueller J. F. (2011) Removal of PFOS, PFOA and other perfluoroalkyl acids at water reclamation plants in South East Queensland Australia. *Chemosphere* 82 (1), 9-17.
- Tiehm A., Schulze S. (2003) Intrinsic aromatic hydrocarbon biodegradation for groundwater remediation. *Oil & Gas Science and Technology – Rev. IFP* 58 (4), 449-462.
- Tiehm A., und Schmidt K. R. (2011) Sequential anaerobic/ aerobic biodegradation of chloroethenes – aspects of field application. *Curr. Opin. Biotechnol.* 22 (3), 415-421.
- Trautmann A. (2013) Kombination von elektrochemischer Transformation und Bioabbau zur Elimination von persistenten Substanzen. Diplomarbeit. DVGW-Technologiezentrum Wasser, Karlsruhe/ Karlsruher Institut für Technologie.
- TrinkwV (2001) Verordnung über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch, Trinkwasserverordnung in der Fassung der Bekanntmachung vom 2. August 2013 (BGBl. 1 S. 2977).
- Vecitis C. D., Park H., Cheng J., Mader B. T., Hoffmann M. R. (2009) Treatment technologies for aqueous perfluorooctanesulfonate (PFOS) and perfluorooctanoate (PFOA). *Front. Environ. Sci. Engin. China* 3 (2), 129-151.
- von Sonntag C., und von Gunten U. (2012) *Chemistry of ozone in water and wastewater treatment*. IWA Publishing, London.

- Wagner A., Raue B., Brauch H-J., Worch E., Lange F. T. (2013) Determination of adsorbable organic fluorine from aqueous environmental samples by adsorption to polystyrene-divinylbenzene based activated carbon and combustion ion chromatography. *Journal of Chromatography A* 1295, 82–89.
- WHO (2000) Environmental Health Criteria 216: Disinfectants and Disinfectant By-Products: Chapter 4: Toxicology of Disinfectant By-products. Zugriff 17.10.2013, [http://www.who.int/ipcs/publications/ehc/ehc\\_216/en/](http://www.who.int/ipcs/publications/ehc/ehc_216/en/)
- WHO (2004) Chlorite and chlorate in drinking water. Background document for preparation of WHO Guidelines for drinking-water quality. Geneva, World Health Organization.
- Xiao F., Davidsavor K. J., Park S., Nakayama M., Phillips B. R. (2012) Batch and column study: Sorption of perfluorinated surfactants from water and cosolvent systems by Amberlite XAD resins. *Journal of Colloid and Interface Science* 368 (1), 505-511.
- Xiao F., Simcik M F., Gulliver J. S. (2013) Mechanisms for removal of perfluorooctane sulfonate (PFOS) and perfluorooctanoate (PFOA) from drinking water by conventional and enhanced coagulation. *Water Res.* 47 (1), 49-56.
- Xiao H., Lv B., Zhao G., Wang Y., Li M., Li D. (2011) Hydrothermally Enhanced Electrochemical Oxidation of High Concentration Refractory Perfluorooctanoic Acid. *The Journal of Physical Chemistry A* 115 (47), 13836–41.
- Yu J., Lv L., Lan P. Zhang S., Pan B., Zhang W. (2012) Effect of effluent organic matter on the adsorption of perfluorinated compounds onto activated carbon. *J. Hazard. Mater.* 225-226, 99-106.
- Yu Q., Zhang R., Deng S., Huang J., Yu G. (2009) Sorption of perfluorooctane sulfonate and perfluorooctanoate on activated carbons and resin: Kinetic and isotherm study. *Wat. Res.* 43 (4), 1150-1158.
- Zhang K., Huang J., Yu G., Zhang Q., Deng S., Wang B. (2013) Destruction of perfluorooctane sulfonate (PFOS) and perfluorooctanoic acid (PFOA) by ball milling. *Environ. Sci. Technol.* 47 (12), 6471-6477.
- Zhao D., Chang J., Vecitis C. D., Hoffmann M. R. (2011) Sorption of perfluorochemicals to granular activated carbon in the presence of ultrasound. *J. Physical Chemistry* 115 (11), 2250-2257.
- Zhu X. P., Tong M. P., Shi S. Y., Zhao H. Z., Ni J. R. (2008) Essential explanation of the strong mineralization performance of boron-doped diamond electrodes. *Environmental Science & Technology* 42 (13), 4914–4920.
- Zhuo Q., Deng S., Yang B., Huang J., Yu G. (2011) Efficient electrochemical oxidation of perfluorooctanoate using a Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb-Bi Anode. *Environ. Sci. Technol.* 45 (7), 2973-2979.
- Zhuo Q., Denga S., Yangc B., Huang J., Wanga B., Zhanga T., Yua G. (2012) Degradation of perfluorinated compounds on a boron-doped diamond electrode. *Electrochimica Acta* 77, 17–22.

Karlsruhe, den 17.12.2014

i.V. Dr. A. Tiehm

i.A. Dr. K. Schmidt