

Per- und polyfluorierte
Alkylsubstanzen

Methodenvergleich zur Bestimmung
von PFAS in Wasserproben



PER- UND POLYFLUORIERTE ALKYLSUBSTANZEN

Methodenvergleich zur Bestimmung von PFAS in Wasserproben

Andreas-Marius Kaiser

REPORT
REP-0859

WIEN 2023

Projektleitung Andreas-Marius Kaiser

Mitarbeiter:innen Christian Artner, Heike Brielmann, Gernot Döberl, Katharina Drucker, Martina Göß, Anna-Lena Grabher, Christina Hartmann, Sebastian Köppel, Katharina Lenz, Frank Narendja, Sigrid Scharf, Petra Siegl, Markus Simon, Philipp Steinbichl, Maria Uhl, Stefan Weiß und Dennis Worgull

Lektorat Karin Weber

Layout Thomas Lössl

Umschlagfoto © B. Gröger

Auftraggeber Bundesministerium für Klimaschutz, Umwelt, Energie, Mobilität, Innovation und Technologie (BMK)

Bundesministerium für Land- und Forstwirtschaft, Regionen und Wasserwirtschaft (BML)

Publikationen Weitere Informationen zu Umweltbundesamt-Publikationen unter:
<https://www.umweltbundesamt.at/>

Impressum

Medieninhaber und Herausgeber: Umweltbundesamt GmbH
Spittelauer Lände 5, 1090 Wien/Österreich

Diese Publikation erscheint ausschließlich in elektronischer Form auf <https://www.umweltbundesamt.at/>.

© Umweltbundesamt GmbH, Wien, 2023

Alle Rechte vorbehalten

ISBN 978-3-99004-696-8

INHALTSVERZEICHNIS

ZUSAMMENFASSUNG	5
SUMMARY	9
1 EINLEITUNG	13
2 METHODEN	18
2.1 Probenmaterial	18
2.2 Probenaufbereitung und Analytik	19
2.2.1 Gezielte Analytik (Target Analytik)	21
2.2.2 Adsorbierbares organisch gebundenes Fluor (AOF)	22
2.2.3 Extrahierbares organisch gebundenes Fluor (EOF)	23
2.2.4 Total Oxidizable Precursor Assay (TOPA)	24
2.2.5 Biologischer Wirktest (TTR-TR β CALUX [®] Bioassay)	24
2.2.6 Nachweis- und Bestimmungsgrenzen der angewendeten analytischen Methoden	25
3 ERGEBNISSE UND DISKUSSION	26
3.1 Gezielte Analytik (Target Analytik)	26
3.1.1 Grundwasser	26
3.1.2 Oberflächengewässer	28
3.1.3 Kläranlagenablauf	30
3.1.4 Kläranlagenzulauf	32
3.1.5 Deponiesickerwasser	33
3.1.6 Diskussion der Messergebnisse und der Anwendbarkeit der gezielten Analytik	35
3.2 Adsorbierbares organisch gebundenes Fluor (AOF) und extrahierbares organisch gebundenes Fluor (EOF)	37
3.2.1 Grundwasser	37
3.2.2 Oberflächengewässer	38
3.2.3 Kläranlagenablauf	39
3.2.4 Kläranlagenzulauf	40
3.2.5 Deponiesickerwasser	40
3.2.6 Korrelationen zwischen den Parametern	41
3.2.7 Diskussion der Messergebnisse und der Anwendbarkeit des adsorbierbar organisch gebundenen Fluors (AOF)	42
3.2.8 Diskussion der Messergebnisse und der Anwendbarkeit des extrahierbar organisch gebundenen Fluors (EOF)	44
3.3 Total Oxidizable Precursor Assay (TOPA)	45

3.3.1	Grundwasser	45
3.3.2	Oberflächengewässer	47
3.3.3	Kläranlagenablauf	49
3.3.4	Kläranlagenzulauf.....	51
3.3.5	Deponiesickerwasser	54
3.3.6	Korrelationen zwischen den Parametern.....	55
3.3.7	Diskussion der Ergebnisse und der Anwendbarkeit des Total Oxidizable Precursor Assays (TOPA)	56
3.4	Biologischer Wirkttest (TTR-TRβ CALUX® Bioassay).....	57
3.4.1	Oberflächengewässer und Kläranlagenablauf	58
3.4.2	Kläranlagenzulauf und Deponiesickerwasser.....	62
3.4.3	Diskussion der Messergebnisse und der Anwendbarkeit des biologischen Wirkttests	63
3.5	Vergleich der analytischen Methoden	64
3.5.1	Gezielte Analytik	68
3.5.2	Adsorbierbares organisch gebundenes Fluor (AOF).....	69
3.5.3	Extrahierbares organisch gebundenes Fluor (EOF)	70
3.5.4	Total Oxidizable Precursor Assay (TOPA)	72
3.5.5	Biologischer Wirkttest (TTR-TRβ CALUX® Bioassay).....	73
3.6	Schlussfolgerungen und Ausblick	74
4	ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS.....	78
5	LITERATUR	81
6	ANHANG	87

ZUSAMMENFASSUNG

Hintergrund Per- und polyfluorierte Alkylsubstanzen (PFAS) sind anthropogene Chemikalien, die seit Jahrzehnten aufgrund ihrer einzigartigen Eigenschaften in einer Reihe von Anwendungen und Produkten eingesetzt werden. Problematisch ist, dass diese Substanzen sehr persistent und manche von ihnen auch bioakkumulativ, toxisch und sehr mobil sind. PFAS können weltweit in nahezu allen Umweltmedien, Tieren und Menschen nachgewiesen werden. Gemäß der neuen Definition der Organisation für wirtschaftliche Zusammenarbeit und Entwicklung (Organisation for Economic Co-operation and Development (OECD)) für PFAS gibt es mehr als sechs Millionen Substanzen, die zu dieser Chemikaliengruppe gehören. Diese sehr umfangreiche Stoffgruppe stellt daher auch für die Analytik eine Herausforderung dar. Insbesondere der Nachweis der PFAS-Gesamtbelastung ist für Monitoring und Risikobewertung höchst relevant.

Methoden Mittels gezielter Analytik (z. B. mit Hochleistungs-Flüssigkeitschromatographie gekoppelt mit Tandem-Massenspektrometrie (HPLC-MS/MS)) ist die Bestimmung einer begrenzten Anzahl ausgewählter PFAS möglich. Während hier Einzelsubstanzen hochspezifisch identifiziert und quantifiziert werden, kann mittels neuer analytischer Ansätze ein größeres unspezifisches Spektrum an PFAS und damit annähernd die PFAS-Gesamtbelastung in einer Probe ermittelt werden. Hier ist zu berücksichtigen, dass wahrscheinlich die tatsächliche PFAS-Gesamtkonzentration in der Probe zumeist höher als der gemessene Wert ist, da es einerseits zu Verlusten während der Messung bzw. Probenvorbereitung kommen kann, sowie andererseits bestimmte einzelne PFAS aufgrund ihrer vielfältigen Eigenschaften nicht mit einer einzelnen Methode erfasst werden können. Mittels Verbrennungs-Ionenchromatographie (Combustion Ion-Chromatography (CIC)) kann über die Bestimmung der Konzentrationen des organisch gebundenen Fluors annähernd die PFAS-Gesamtbelastung ermittelt werden. Auch die Ergebnisse der gezielten Analytik können in fluoräquivalente Konzentrationen umgerechnet werden, was einen Vergleich der Ergebnisse beider Messmethoden ermöglicht. Methoden zur Ermittlung der PFAS-Gesamtbelastung, wie z. B. die Bestimmung des adsorbierbar organisch gebundenen Fluors (AOF), extrahierbar organisch gebundenen Fluors (EOF), die Anwendung des Total Oxidizable Precursor Assay (TOPA) oder eines biologischen Wirktests (TTR-TRβ CALUX® Bioassay) sind Gegenstand der vorliegenden Studie.

Üblicherweise werden PFAS-Belastungen durch die Analyse von Einzelsubstanzen und entsprechende, auf Basis von Risikobewertungen abgeleitete Grenzwerte oder Qualitätsnormen überprüft. Gerade bei der großen Stoffgruppe der PFAS sind aber summarische Ansätze zur Erfassung und Bewertung von großem Interesse. Zum einen können damit bisher nicht berücksichtigte PFAS erfasst werden, zum anderen können analytische Methoden, die eine Erfassung der annähernden PFAS-Gesamtkonzentration in Wasserproben erlauben, die Kosten des Umweltmonitorings senken. Die verschiedenen Methoden haben unterschiedliche Vorteile und unterscheiden sich hinsichtlich ihrer Anwendbar-

keit sowie ihrer Aussagekraft. Ihr Einsatz ist daher im Einzelfall je nach Fragestellung und Anwendungsbereich abzuwägen und gegebenenfalls auch zu kombinieren.

Parameter gemäß TWRL Die neue Trinkwasserrichtlinie (TWRL, Richtlinie (EU) 2020/2184 i.d.g.F.), die im Jänner 2021 in Kraft getreten ist, gibt zwei Parameter für PFAS als Grenzwerte vor: „Summe der PFAS“ und „PFAS gesamt“. Für den Parameter „Summe der PFAS“ gilt ab 2026 ein Grenzwert von 0,10 µg/l. Dieser umfasst die Summe 20 ausgewählter perfluorierter Alkylsäuren (PFAAs). Der Parameter „PFAS gesamt“ bezeichnet die Gesamtheit der PFAS mit einem Grenzwert von 0,50 µg/l in Trinkwasser ab 2026. Die Europäische Kommission muss bis zum 12. Jänner 2024 technische Leitlinien zur Bestimmung der zwei beschriebenen Parameter in Trinkwasser festlegen. Die Mitgliedstaaten können anschließend entscheiden, entweder einen oder beide der Parameter anzuwenden.

Parameter gemäß Entwurf der neuen GWRL und UQN-RL Für Grundwasser, Oberflächengewässer und Biota veröffentlichte die Europäische Kommission am 26. Oktober 2022 einen Entwurf der neuen Grundwasserrichtlinie (GWRL) und Umweltqualitätsnorm-Richtlinie (UQN-RL), in dem neue Qualitätsnormen für die Summe von 24 ausgewählten PFAS, ausgedrückt in PFOA-äquivalenten Konzentrationen („Summe der PFOA-Äquivalente“), vorgeschlagen werden. Diese umfassen Umweltqualitätsnormen (UQN) für Oberflächengewässer von 0,0044 µg PFOA-Äquivalente/l und für Biota von 0,077 µg PFOA-Äquivalente/kg Nassgewicht sowie für Grundwasser eine Qualitätsnorm (QN) von ebenfalls 0,0044 µg PFOA-Äquivalente/l.

Darüber hinaus ist zu erwarten, dass diese oder ähnliche Parameter in Zukunft auch für andere Wasser- und Umweltmatrizes (z. B. Grundwasser und Oberflächengewässer, Biota und Boden) relevant sein werden.

Ziel und Ablauf der Studie Ziel der vorliegenden Studie war der Vergleich unterschiedlicher analytischer Methoden zur Bestimmung von PFAS-Parametern in unterschiedlichen Wassermatrizes: „Summe der PFAS“, „PFAS gesamt“ und „Summe der PFOA-Äquivalente“. Dazu wurden 20 Proben in fünf verschiedenen Wassermatrizes (Grundwasser, Oberflächengewässer, Kläranlagenzu- und -ablauf, Deponiesickerwasser) mit unterschiedlicher PFAS-Belastung untersucht.

Es wurden 28 einzelne PFAS in allen Proben analysiert, wobei 20 PFAS gemäß TWRL und 19 von insgesamt 24 PFAS gemäß GWRL- und UQN-RL-Entwurf abgedeckt wurden. Die angewendeten Methoden umfassten die gezielte Analytik von Einzelsubstanzen zur Bestimmung des Parameters „Summe der PFAS“ gemäß TWRL sowie zur Bestimmung der „Summe der PFOA-Äquivalente“ gemäß GWRL- bzw. UQN-RL-Entwurf. Zur Bestimmung des Parameters „PFAS gesamt“ erfolgte die Messung des adsorbierbar organisch gebundenen Fluors (AOF), des extrahierbar organisch gebundenen Fluors (EOF), die Anwendung des Total Oxidizable Precursor Assay (TOPA) sowie die Anwendung eines biologischen Wirktests (TTR-TRß CALUX® Bioassay). Es wurden fünf verschiedene Wassermatrizes untersucht, wobei Grundwasser, Oberflächengewässer und Kläranlagenablauf zu den für viele Umweltlabore leichter zu untersuchenden Matrizes (einfache Matrizes) gezählt werden und Kläranlagenzulauf und Deponiesickerwasser oft schwieriger zu untersuchen sind (komplexe Matrizes).

Ergebnisse Die Ergebnisse zeigen, unter welchen Bedingungen die angewendeten Analyseverfahren für die Bestimmung der Parameter „Summe der PFAS“, „PFAS gesamt“ und „Summe der PFOA-Äquivalente“ geeignet sein könnten.

Für die Bestimmung der Parameter „Summe der PFAS“ und „Summe der PFOA-Äquivalente“, also die Überwachung des Trinkwassergrenzwertes bzw. der Grundwasser-QN und der Oberflächengewässer-UQN, ist nur die gezielte Analytik geeignet.

Der Parameter „Summe der PFAS“ war in fast allen untersuchten Wassermatrizes um ein Vielfaches niedriger als der Parameter AOF und EOF.

Bei komplexen Matrizes (z. B. in der vorliegenden Studie bei Deponiesickerwasser) kann es mitunter zu Extraktionsverlusten bei der Probenaufbereitung kommen. Enthält die Probe eine hohe Anzahl von Partikeln oder organischen Stoffen, konkurrieren diese mit PFAS um Adsorptionsplätze und es kommt zu Adsorptionsverlusten. Bei der gezielten Analytik können diese Verluste mithilfe von isopenmarkierten Substanzen kompensiert werden. Bei der Bestimmung des organisch gebundenen Fluors mittels Verbrennungs-Ionenchromatographie ist dies nicht möglich. Deshalb kann bei komplexen Matrizes die „Summe der PFAS“ im Einzelfall höher ausfallen als die Parameter AOF und EOF.

Generell liegen die Vorteile der Bestimmung von AOF und EOF in der Erfassung eines größeren Spektrums an PFAS.

Polyfluorierte Alkylsäuren werden unter oxidativen Bedingungen zu den extrem persistenten perfluorierten Alkylsäuren transformiert. Enthält eine Wasserprobe unbekannt polyfluorierte Alkylsäuren, können diese mittels TOPA nach der Oxidation als perfluorierte Alkylsäuren gezielt analysiert werden, wodurch sich die PFAS-Gesamtkonzentration annähernd ermitteln lässt. Der TOPA funktioniert jedoch nur dann, wenn auch tatsächlich polyfluorierte Alkylsubstanzen in der Wasserprobe vorhanden sind und zu persistenten perfluorierten Alkylsäuren (vollständig fluoriertes Kohlenstoffgerüst) umgewandelt werden können.

Unter den genannten Rahmenbedingungen können in einfachen und komplexen Wassermatrizes AOF und EOF bestimmt und der TOPA angewendet werden. Eine Überprüfung des Parameters „PFAS gesamt“ nach TWRL ist allerdings so nicht möglich, da nicht die Gesamtheit aller vorkommenden PFAS erfasst werden kann.

In diesem Kontext ist hervorzuheben, dass die in der Studie getesteten Methoden nur unter bestimmten Voraussetzungen zur Überprüfung des Parameters „PFAS gesamt“ geeignet sind. Der Parameter „PFAS gesamt“ bezeichnet die Gesamtheit der PFAS, da jedoch die Gesamtheit der PFAS tatsächlich nicht zu 100 % erfasst werden kann, stellt der Parameter nur das größtmögliche Spektrum an unspezifisch analysierten PFAS nach dem aktuellen Stand der Technik und unter vertretbarem Aufwand dar. Eine genauere Festlegung bzw. Definition des Parameters „PFAS gesamt“ ist notwendig.

Die Ergebnisse des biologischen Wirktests waren plausibel, wie die Korrelationen mit den Parametern AOF, EOF, „Summe der PFAS“ und „Summe der PFOA-

Äquivalente“ zeigten. Der biologische Wirkttest hat das Potenzial, auf ein großes Spektrum an PFAS zu reagieren. Er eignet sich jedoch eher für Screening-Zwecke und nicht für die Überwachung von Grenzwerten, da die Wirkung auf die Zellen nicht eindeutig spezifischen Substanzen zugeordnet werden kann, sondern diese auch von anderen Substanzen mit ähnlichen Wirkmechanismen, wie beispielweise den Chlorparaffinen, beeinflusst wird.

Ultra-kurzkettige PFAS, z. B. die Trifluoressigsäure (TFA), werden mit den untersuchten summarischen Parametern (AOF, EOF und TOPA) bisher kaum bis gar nicht (direkt) miterfasst.

Schlussfolgerungen

Der Parameter „PFAS gesamt“ deckt im Vergleich zum Parameter „Summe der PFAS“ ein größeres Spektrum der PFAS ab. Die Bestimmung des AOF und des EOF wurde in der vorliegenden Studie als die geeignetste Methode für die Bestimmung des Parameters „PFAS gesamt“ identifiziert, unter der Voraussetzung, dass die notwendigen Bestimmungsgrenzen erreicht werden können. Dies kann durch den Einsatz eines größeren Probenvolumens erfolgen. Da allerdings mit allen getesteten Methoden nicht die Gesamtheit aller PFAS zu 100 % erfasst werden kann, ist eine Überprüfung des Parameters „PFAS gesamt“ so nicht möglich. Es bedarf einer umfassenden Definition des Parameters.

Der TOPA ist im Vergleich zu AOF und EOF mit einem höheren Aufwand verbunden, da mehrere perfluorierte Alkylsäuren mittels gezielter Analytik einmal vor und einmal nach der Oxidation analysiert werden müssen.

Die Bestimmung des Parameters „Summe der PFAS“ kann ausschließlich mittels gezielter Analytik erfolgen, da die Konzentrationen von 20 Einzelsubstanzen addiert werden müssen. Auch die Bestimmung der Grundwasserqualitätsnorm sowie der Umweltqualitätsnorm gemäß GWRL- bzw. UQN-RL-Entwurf ist ausschließlich mit der gezielten Analytik von 24 Einzelsubstanzen möglich.

Mittels biologischen Wirkttest können in einfachen Wassermatrizes erste Abschätzungen der PFAS-Gesamtbelastung gemacht werden.

SUMMARY

background Per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) are anthropogenic chemicals that have been used for decades in a range of applications and products due to their unique properties. Problematically, these substances are highly persistent and some of them are also bioaccumulative, toxic and highly mobile. PFAS can be detected in nearly all the environmental compartments, animals and humans worldwide. According to the new definition of the Organisation for Economic Co-operation and Development (OECD) for PFAS, there are more than six million substances that belong to this group of chemicals. This very extensive group of substances therefore also poses a challenge to analytical methods. In particular, the detection of the total PFAS load is highly relevant for monitoring and risk assessment.

methods By means of targeted analysis (e. g. by high-performance liquid chromatography coupled with tandem mass spectrometry (HPLC-MS/MS)), the determination of a limited number of selected PFAS is possible. Whereas single substances can be identified and quantified in a highly specific manner, new analytical approaches can be used to determine a larger non-specific spectrum of PFAS and thus approximately the total PFAS load in a sample. However, it has to be taken into account that the actual total PFAS concentration in a sample is probably higher than the measured value, since on the one hand losses may occur during measurement or sample preparation and on the other hand certain individual PFAS cannot be detected by a single method due to their manifold properties. Combustion ion chromatography (CIC) can be used to approximate the total PFAS load by determining the concentrations of organically bound fluorine. The results of the targeted analysis can also be converted into fluorine-equivalent concentrations, which allows to compare the results of both analytical methods. Methods to determine the total PFAS load, such as the determination of adsorbable organofluorine (AOF), extractable organofluorine (EOF), the application of the Total Oxidizable Precursor Assay (TOPA) or a bioassay (TTR-TRβ CALUX® Bioassay) are the subject of the present study.

PFAS contamination is usually assessed by analysis of individual substances and the corresponding limit values or quality standards derived on the basis of risk assessments. Particularly for a large group of substances such as PFAS, summary approaches for the measurement and evaluation are of great interest. On the one hand, PFAS that have not been taken into account so far could be measured, and on the other hand, analytical methods that allow for the approximate determination of the total PFAS concentration in water samples could reduce the costs of environmental monitoring. The different methods have different advantages and differ in their applicability and informative value. Their use must therefore be assessed on a case-by-case basis depending on the question and scope of application and, if necessary, also combined.

parameters in accordance with DWD The new Drinking Water Directive (DWD, Directive (EU) 2020/2184 as amended), which entered into force in January 2021, specifies two parameters as limit values for PFAS: "Sum of PFAS" and "PFAS Total". For the parameter "Sum of PFAS",

a limit value of 0.10 µg/l will apply from 2026. This comprises the sum of 20 selected perfluoroalkyl acids (PFAAs). The parameter "PFAS Total" refers to the totality of PFAS with a limit value of 0.50 µg/l in drinking water from 2026. The European Commission must establish technical guidelines for the determination of the two described parameters in drinking water by January 12, 2024. The Member States can then decide to apply either one or both of the parameters.

**parameters in
accordance with draft
new GWD and EQSD**

For groundwater, surface water and biota, the European Commission published a draft of the new Groundwater Directive (GWD) and Environmental Quality Standards Directive (EQSD) on October 26, 2022, proposing new quality standards for the sum of 24 selected PFAS expressed in PFOA-equivalent concentrations ("sum of PFOA equivalents"). These include environmental quality standards (EQS) of 0.0044 µg PFOA-equivalents/l for surface water and of 0.077 µg PFOA-equivalents/kg wet weight for biota, and a quality standard (QS) of also 0.0044 µg PFOA-equivalents/l for groundwater.

Furthermore, it is expected that these or similar parameters will be relevant for other water and environmental matrices (e. g. ground and surface water, biota and soil) in the future.

**aim and study
procedure**

The aim of the present study was to compare different analytical methods for the determination of PFAS parameters in different water matrices: "Sum of PFAS", "PFAS Total" and "sum of PFOA-equivalents". For this purpose, 20 samples were analysed in five different water matrices (groundwater, surface water, wastewater treatment plant influent and effluent, landfill wastewater) with different PFAS loads.

28 individual PFAS were analysed in all samples, covering 20 PFAS in accordance with the DWD and 19 out of a total of 24 PFAS in accordance with the draft GWD and EQSD. The methods applied included the targeted analysis of individual substances for the determination of the parameter "PFAS Total" in accordance with the DWD and for the determination of the "sum of PFOA-equivalents" in accordance with the draft GWD and EQSD. For the determination of the parameter "PFAS Total" the measurement of adsorbable organofluorine (AOF), extractable organofluorine (EOF), the application of the Total Oxidizable Precursor Assay (TOPA) as well as the application of a bioassay (TTR-TRβ CALUX® Bioassay) were performed. Five different water matrices were investigated, with groundwater, surface water, and wastewater treatment plant effluent being simple matrices for many environmental laboratories, whereas wastewater treatment plant influent and landfill leachate are often more complex matrices to investigate.

results

The results show under which conditions the applied analytical methods could be suitable for the determination of the parameters "Sum of PFAS", "PFAS Total" and "sum of PFOA-equivalents".

For the determination of the parameters "Sum of PFAS" and "sum of PFOA-equivalents", *i. e.* the monitoring of the drinking water limit value, the groundwater QS and the surface water EQS, only targeted analysis is suitable.

The parameter "Sum of PFAS" was several times lower than the parameter AOF and EOF in almost all of the water matrices assessed.

In the case of complex matrices (*e. g.* landfill leachate in the present study), extraction losses may occur during sample preparation. If the sample contains a large number of particles or organic substances, these compete with PFAS for adsorption sites and adsorption losses occur. In targeted analysis, these losses can be compensated by the application of isotope-labeled substances. This is not possible in the determination of organically bound fluorine by combustion ion chromatography. Therefore, in, for complex matrices, the "Sum of PFAS" may be higher than the AOF and EOF parameters.

In general, the advantage of AOF and EOF determination is the coverage of a wider spectrum of PFAS.

Polyfluoroalkyl substances are transformed under oxidative conditions to the extremely persistent perfluoroalkyl acids. If a water sample contains unknown polyfluoroalkyl substances, these can be specifically analysed as perfluoroalkyl acids by means of TOPA after oxidation, which allows the total PFAS concentration to be determined approximately. However, TOPA only works if polyfluoroalkyl substances are actually present in the water sample and can be converted to persistent perfluoroalkyl acids (*i.e.* fully fluorinated carbon backbone).

Under the conditions described, AOF and EOF can be determined in simple and complex water matrices and the TOPA can be applied. However, the assessment of the parameter "PFAS Total" in accordance with the DWD is not possible, since the totality of all PFAS present cannot be determined.

In this context, it has to be emphasized that the methods tested in the study are only suitable for assessing the parameter "PFAS Total" under certain conditions. The parameter "PFAS Total" designates the totality of PFAS, but since the totality of PFAS cannot be detected 100 %, the parameter only represents the largest possible spectrum of non-specifically analyzed PFAS according to the current state of the art and with reasonable effort. A more precise definition of the parameter "PFAS Total" is necessary.

The results of the bioassay were plausible, as shown by the correlations with the parameters AOF, EOF, "Sum of PFAS" and "sum of PFOA-equivalents". The bioassay has the potential to respond to a wide range of PFAS. However, it is more suitable for screening purposes and not for monitoring limit values, since the effects cannot be clearly assigned to specific substances, but are also influenced by other substances with similar mechanisms of action, such as chlorinated paraffins.

Ultra-short-chain PFAS, *e. g.* trifluoroacetic acid (TFA), are hardly or not at all (directly) included in the summary parameters investigated (AOF, EOF and TOPA).

conclusions

The parameter "PFAS Total" covers a wider range of PFAS compared to the parameter "Sum of PFAS". The determination of the AOF and the EOF was identified in the present study as the most suitable method for the determination of the parameter "PFAS Total", provided that the required limits of quantification can be achieved.

This can be done by using a higher sample volume. However, since the entirety of all PFAS cannot be detected with all the methods tested, it is not possible to measure the parameter "PFAS Total" in this way. A comprehensive definition of the parameter is required.

Compared to AOF and EOF, the TOPA requires more time and effort, since several perfluoroalkyl acids have to be analysed by means of targeted analysis once before and once after oxidation.

The determination of the parameter "Sum of PFAS" can only be carried out by means of targeted analysis, since the concentrations of 20 individual substances must be summarized. The determination of the groundwater quality standard as well as the environmental quality standard in accordance with the draft GWD and EQSD is also only possible by the targeted analysis of 24 individual substances.

Using bioassay, initial estimates of the total PFAS load can be made in simple water matrices.

1 EINLEITUNG

Per- und polyfluorierte Alkylsubstanzen (PFAS) sind global in allen Umweltmedien und auch im Menschen nachweisbar (EFSA, 2020). Problematisch ist, dass diese Substanzen sehr persistent und manche von ihnen auch bioakkumulativ, toxisch und sehr mobil sind. Während im Jahr 2018 noch 4.730 PFAS mit einer gültigen CAS-Nummer identifiziert wurden (OECD, 2018), umfassen aktualisierte Zahlen aus dem Jahr 2022 mehr als 6 Millionen Substanzen, die der aktuellen PFAS-Definition entsprechen (PubChem, 2022). Kommerziell relevant sind nach jetzigem Kenntnisstand einige hundert PFAS (Buck et al., 2021).

allgemeine PFAS-Definition

PFAS sind fluorierte Verbindungen, die mindestens ein vollständig fluoriertes Methyl- oder Methylen-Kohlenstoffatom (ohne ein daran gebundenes H/Cl/Br/I-Atom) enthalten. Dies bedeutet, dass mit einigen wenigen Ausnahmen jede Chemikalie mit mindestens einer perfluorierten Methylgruppe (-CF₃) oder einer perfluorierten Methylengruppe (-CF₂-) zur Gruppe der PFAS zählt (OECD, 2021).

Perfluorierte Alkylsubstanzen haben im Gegensatz zu polyfluorierten Alkylsubstanzen ein vollständig fluoriertes Kohlenstoffgerüst (d. h. alle H-Atome in der Kohlenwasserstoffkette wurden durch F-Atome ersetzt), bei polyfluorierten Alkylsubstanzen ist die Kohlenwasserstoffkette hingegen nicht vollständig fluoriert.

Eigenschaften, Anwendungen und Vorkommen

Aufgrund der Kohlenstoff-Fluor-(C-F)-Bindung, welche die stärkste bekannte chemische Einfachbindung in der organischen Chemie ist, weisen PFAS spezifische Eigenschaften auf, die z. B. für viele Pharmazeutika, Pestizide und Arbeitsschutzkleidung (derzeit) als unverzichtbar gelten und in vielen Industriebranchen und Alltagsgegenständen (z. B. wasserabweisende Textilien) vorteilhaft sind. Viele PFAS sind wasser-, fett- und schmutzabweisend, eine vorhandene CF₃-Gruppe in einem Molekül kann dessen biologische Haltbarkeit verlängern. Aromaten mit einer fluorierten Seitenkette kommen z. B. häufig in Pharmazeutika oder Pestiziden vor (Inoue, Sumii und Shibata, 2020, Ogawa et al., 2020).

Allerdings ist der negative Einfluss von PFAS auf Umwelt und Gesundheit besorgniserregend, insbesondere, da die vier am besten erforschten und erwiesenermaßen toxischen PFAS (Perfluorhexansulfonsäure (PFHxS), Perfluorooctansulfonsäure (PFOS), Perfluorooctansäure (PFOA) und Perfluorononansäure (PFNA)) bereits global nachweisbar sind (Cousins et al., 2022, EFSA, 2020).

Im Rahmen des Stockholmer Übereinkommens sind Verbote und Beschränkungen für PFOS und PFOA in der Europäischen Union (EU) bereits seit 2010 bzw. seit 2020 in der POP-Verordnung¹ geregelt (ECHA, 2022). PFHxS wurde 2022 in das Stockholmer Übereinkommen aufgenommen und die Aufnahme von langkettigen perfluorierten Carbonsäuren (PFCAs) mit Kohlenstoffkettenlängen von C9–C21 wird derzeit geprüft (Stockholm Convention, 2023).

¹ Verordnung (EU) 2019/1021 des Europäischen Parlaments und des Rates vom 20. Juni 2019 über persistente organische Schadstoffe.

Vor allem das Risiko für das Immunsystem durch die Summe der oben beschriebenen vier PFAS wird als kritisch erachtet (EFSA, 2020). Im Jänner 2023 wurde ein von fünf europäischen Ländern – Dänemark, Deutschland, Niederlande, Norwegen und Schweden – erarbeitetes Dossier für eine Beschränkung aller PFAS als Gruppe bei der Europäischen Chemikalienagentur (ECHA) eingereicht. Dieses sieht eine Beschränkung aller PFAS für alle Sektoren/Verwendungskategorien vor, außer ihre Verwendung wird als „nachweislich unverzichtbar für das Allgemeinwohl“ eingestuft (ECHA, 2023a).

**aktuell gültige UQN für
Oberflächengewässer
und Biota**

In der Europäischen Union wurde mit der Richtlinie 2013/39/EU in Bezug auf prioritäre Stoffe in der Wasserpolitik die Perfluorooctansulfonsäure (PFOS) und ihre Derivate in die Liste der prioritären Stoffe aufgenommen und auch Umweltqualitätsnormen (UQN) festgelegt. In Österreich erfolgte die Umsetzung in nationales Recht mit der Qualitätszielverordnung Chemie Oberflächengewässer (QZV Chemie OG, BGBl. II Nr. 96/2006 i.d.g.F.). Für PFOS und ihre Derivate ist hier aktuell eine Jahresdurchschnitts-(JD)-UQN von 0,00065 µg/l und eine Zulässige Höchstkonzentration-(ZHK)-UQN von 36 µg/l in Oberflächengewässern sowie eine UQN von 9,1 µg/kg Nassgewicht in Biota festgesetzt.

**vorgeschlagene UQN
gemäß UQN-RL-
Entwurf**

Am 26. Oktober 2022 veröffentlichte die Europäische Kommission einen Entwurf zur Änderung der Wasserrahmenrichtlinie (WRRL, 2000/60/EG i.d.g.F.), der Grundwasser-Richtlinie (GWRL, 2006/118/EC) und der Umweltqualitätsnormen-Richtlinie (UQN-RL, 2008/105/EC i.d.g.F.)². Dieser enthält einen Vorschlag für UQN für die Summe von 24 ausgewählten PFAS (siehe Tabelle 2 in Kapitel 2.2), in Oberflächengewässern und in Biota, ausgedrückt in PFOA-äquivalenten Konzentrationen. Es werden als JD-UQN 0,0044 µg PFOA-Äquivalente/l in Oberflächengewässern und 0,077 µg PFOA-Äquivalente/kg Nassgewicht in Biota vorgeschlagen. Für die Summenbildung werden hier je Substanz die Ergebnisse der gezielten Analytik mit einem relativen Potenzialfaktor (*relative potency factor, RPF*) multipliziert (siehe Tabelle 2 in Kapitel 2.2) und anschließend aufsummiert.

**vorgeschlagene QN
gemäß GWRL-Entwurf**

Der Entwurf der Europäischen Kommission umfasst auch einen Vorschlag zur Änderung der Grundwasserrichtlinie (GWRL, 2006/118/EG i.d.g.F.), in dem eine neue Grundwasserqualitätsnorm von 0,0044 µg PFOA-Äquivalente/l für die Summe von 24 PFAS vorgeschlagen wird.

**Parameter
gemäß TWRL**

Die neue Trinkwasserrichtlinie (TWRL, Richtlinie (EU) 2020/2184), die im Jänner 2021 in Kraft getreten ist und von Österreich innerhalb von zwei Jahren in nationales Recht umzusetzen ist, umfasst zwei neue Parameter für PFAS: „Summe der PFAS“ und „PFAS gesamt“. Für den Parameter „Summe der PFAS“ gilt ab 2026 ein Grenzwert von 0,10 µg/l für die Summe von 20 ausgewählten perfluorierten Alkylsäuren (PFAAs, siehe Tabelle 2 in Kapitel 2.2).

Der Parameter „PFAS gesamt“ nach Trinkwasserrichtlinie bezeichnet die Gesamtheit der PFAS und ab 2026 gilt ein Grenzwert von 0,50 µg/l in Trinkwasser.

² Proposal for a Directive of the European Parliament and of the Council amending Directive 2000/60/EC establishing a framework for Community action in the field of water policy, Directive 2006/118/EC on the protection of groundwater against pollution and deterioration and Directive 2008/105/EC on environmental quality standards in the field of water policy.

Bis zum 12. Jänner 2024 wird die Europäische Kommission technische Leitlinien zur Bestimmung der zwei beschriebenen Parameter festlegen. Die Mitgliedstaaten können anschließend entscheiden, entweder einen oder beide der Parameter „PFAS gesamt“ oder „Summe der PFAS“ zu verwenden. Ab 12. Jänner 2026 haben die Mitgliedstaaten Maßnahmen zu ergreifen, damit die national umgesetzten Parameterwerte im Trinkwasser nicht überschritten werden.

Es ist anzumerken, dass mit den derzeit verfügbaren analytischen Messmethoden der Parameter „PFAS gesamt“ im Sinne der absoluten Gesamtheit aller PFAS nicht bestimmt werden kann. Vielmehr wird ein möglichst großes Spektrum an PFAS erfasst.

Analytik Zur Messung von einzelnen PFAS werden spezifische Einzelsubstanzen zielgerichtet analysiert. Für die Bestimmung des vorgeschlagenen Parameters „PFAS gesamt“ gibt es mehrere analytische Ansätze, wobei die Bestimmung des adsorbierbar organisch gebundenen Fluors (AOF), des extrahierbar organisch gebundenen Fluors (EOF) sowie die Anwendung des Total Oxidizable Precursor (TOP) Assays (TOPA) zu den aktuell vielversprechendsten Methoden zählen (Umweltbundesamt, 2020, Kärrman et al., 2021). Auch der biologische Wirkttest (TTR-TRß CALUX® Bioassay) könnte zukünftig unter bestimmten Voraussetzungen für die Bestimmung des Parameters „PFAS gesamt“ angewendet werden.

gezielte (Target) Analytik In der vorliegenden Studie wurde die gezielte Analytik mittels Flüssigkeitschromatographie gekoppelt mit Tandem-Massenspektrometrie-Techniken (LC-MS/MS) durchgeführt.

AOF und EOF Für die Parameter AOF und EOF wurde die Verbrennungs-Ionenchromatographie (*Combustion Ion-Chromatography* (CIC)) angewendet, wobei beide Parameter in µg Fluor/l angegeben werden. Die jeweiligen PFAS-Konzentrationen der gezielten Analytik können in die fluoräquivalenten Konzentrationen (µg F/l) umgerechnet und so den Ergebnissen der AOF- bzw. EOF-Bestimmung gegenübergestellt werden (Miyake et al., 2007).

TOPA Das Prinzip des TOPA beruht darauf, dass perfluorierte Alkylsäuren auch unter stark oxidativen Bedingungen sehr stabil sind, polyfluorierte Alkylsäuren jedoch unter oxidativen Bedingungen zu den sehr persistenten perfluorierten Alkylsäuren transformiert werden. Durch die Konzentrationsdifferenz der perfluorierten Alkylsäuren vor und nach der Oxidation lässt sich daher die PFAS-Gesamtkonzentration ermitteln (Houtz und Sedlak, 2012). Für den TOPA ist die gezielte Analytik von mehreren perfluorierten Alkylsäuren vor und nach der Oxidation notwendig. Die Ergebnisse der Einzelsubstanzen können in fluoräquivalente Konzentrationen umgerechnet und anschließend mit den Parametern AOF und EOF verglichen werden.

**biologische Wirktest
(TTR-TR β CALUX[®]
Bioassay)**

Beim biologischen Wirktest (TTR-TR β CALUX³[®] Bioassay) wird die PFAS-Konzentration indirekt über die Abnahme eines Lumineszenzsignals bestimmt, das durch die Konkurrenz an der Thyroxin (T4)-Transthyretin (TTR)-Bindung⁴ durch PFAS verursacht wird. Die Wirkung wird in Bezug auf PFOA als Referenzsubstanz gemessen und die Messwerte in PFOA-äquivalenten Konzentrationen angegeben (Collet et al., 2020).

**Summenparameter für
verschiedene Matrices
relevant**

Es ist zu erwarten, dass die Summenparameter bzw. Methoden zur Bestimmung von AOF und EOF sowie der TOPA in Zukunft auch im Umweltmonitoring von z. B. Grund-, Oberflächen-, und Deponiesickerwasser von Relevanz sein werden (EC, 2020), da mit der gezielten Analytik nur Bruchteile der PFAS-Gesamtbelastung identifiziert werden können, jedoch mittels AOF, EOF, TOPA, und Bioassay, ein umfangreicheres Spektrum an PFAS quantifizierbar ist. Der TOPA kann für spezifische Untersuchungen interessant sein (z. B. Untersuchung von besonderen Industrieabwässern), da auch Rückschlüsse auf bestimmte Molekülstrukturen möglich sind. Die Evaluierung verfügbarer Methoden zur Bestimmung von PFAS-Summenparametern ist daher von hoher Aktualität.

Ziele der Studie

Im Rahmen der vorliegenden Studie wurde die Anwendung analytischer Methoden zur Bestimmung von PFAS-Parametern für einfache (Grundwasser, Oberflächengewässer, Kläranlagenablauf) und komplexe (Deponiesickerwasser, Kläranlagenzulauf) Wassermatrizes untersucht. Ziel der Studie war es

- Unterschiede und Potenziale der analytischen Ansätze zu erkennen,
- Vor- und Nachteile der analytischen Methoden darzustellen,
- matrixspezifische Empfehlungen für die Bestimmung des Parameters „PFAS gesamt“ zu geben,
- die Vergleichbarkeit der Ergebnisse, die mit den unterschiedlichen Methoden generiert werden, zu diskutieren und zu bewerten.

Zusätzlich wurden mögliche Ursachen für potenzielle Mehr- oder Minderbefunde (z. B. durch Bestimmung der Trifluoressigsäure (TFA) und Berücksichtigung des anorganischen Fluorids) untersucht.

Die Projektergebnisse sollen den europäischen Prozess der Erstellung von technischen Leitlinien zur Bestimmung des Parameters „PFAS gesamt“ entsprechend den Vorgaben der TWRL unterstützen.

Es wurden in der Studie jeweils vier Grundwasser-, Oberflächengewässer-, Kläranlagenzulauf-, Kläranlagenablauf- und Deponiesickerwasserproben mit fünf unterschiedlichen analytischen Ansätzen zur Bestimmung der Parameter

³ *Chemically Activated Luciferase Expression*

⁴ Thyroxin (T4) ist ein natürliches Hormon, welches an das Schilddrüsentransportprotein Transthyretin (TTR) bindet und dadurch in den Zellen, die für diesen Assay verwendet werden, ein messbares Lumineszenzsignal erzeugt. Da z. B. die Perfluorooctansäure (PFOA) mit T4 um Bindungsstellen am TTR Protein konkurriert, wird durch die Anwesenheit von PFOA in der Probe das Lumineszenzsignal reduziert.

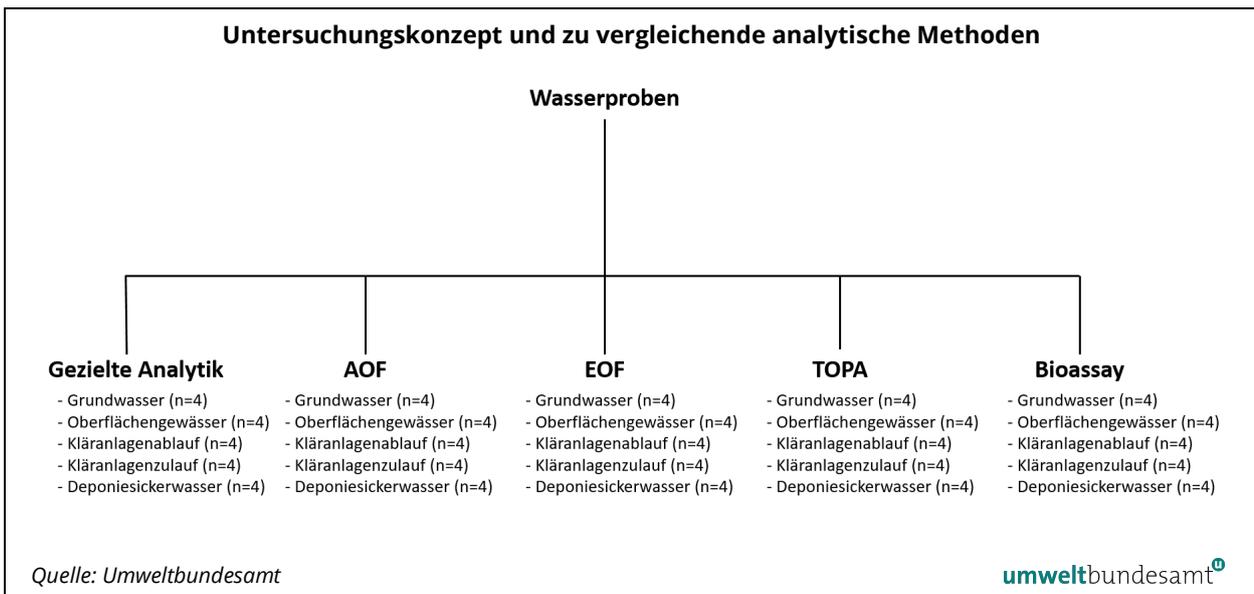
„Summe der PFAS“, „Summe der PFOA-Äquivalente“ und „PFAS gesamt“ untersucht. Diese sind:

- | | |
|-------------------------------------|---|
| Einzelsubstanzen | <ul style="list-style-type: none"> • Gezielte (Target) Einzelsubstanzbestimmung von 27 ausgewählten PFAS (Target 27) in µg/l (Ergebnisse können in fluoräquivalente Konzentrationen (µg F/l) umgerechnet werden). |
| „Summe der PFAS“ | <ul style="list-style-type: none"> • Gezielte Einzelsubstanzbestimmung von 20 ausgewählten PFAS gemäß Trinkwasserrichtlinie (Target 20) in µg/l und Summenbildung. |
| „Summe der PFOA-Äquivalente“ | <ul style="list-style-type: none"> • Gezielte Einzelsubstanzbestimmung von 19 der insgesamt 24 PFAS gemäß GWRL- und UQN-RL-Entwurf in µg/l, daraus resultierend Berechnung der PFOA-Äquivalente unter Berücksichtigung der relativen Potenzfaktoren (<i>relative potency factors</i> (RPF)) orientiert an Perfluorooctansäure (PFOA) und anschließende Summenbildung. |
| „PFAS gesamt“ | <ul style="list-style-type: none"> • Analyse des adsorbierbar organisch gebundenen Fluors (AOF) in µg F/l • Analyse des extrahierbar organisch gebundenen Fluors (EOF) in µg F/l • Anwendung des Total Oxidizable Precursor Assays (TOPA) <ul style="list-style-type: none"> • Gezielte Analytik von 20 PFAS nach der Oxidation (TOPA 20) • Gezielte Analytik von 27 PFAS nach der Oxidation (TOPA 27) • Anwendung des biologischen Wirktests (TTR-TRβ CALUX® Bioassay). |

2 METHODEN

Untersuchungskonzept Das allgemeine Untersuchungskonzept der vorliegenden Studie ist in Abbildung 1 dargestellt. Mit jeder angewendeten analytischen Methode wurden fünf verschiedene Wassermatrizes untersucht: Grundwasser-, Oberflächengewässer- und Kläranlagenablaufproben als einfache Matrizes sowie Kläranlagenzulauf- und Deponiesickerwasserproben als komplexe Matrizes.

Abbildung 1: Untersuchungskonzept der Studie und zu vergleichende analytische Methoden.



Abkürzungen: AOF=adsorbierbar organisch gebundenes Fluor, EOF=extrahierbar organisch gebundenes Fluor, TOPA=Total Oxidizable Precursor Assay.

2.1 Probenmaterial

untersuchte Proben Es wurden Proben aus vorangegangenen Untersuchungen herangezogen (siehe Tabelle 1), für die eine PFAS-Belastung bekannt oder von einer solchen auszugehen war, um Konzentrationen über den Bestimmungsgrenzen der jeweiligen Methoden zu messen.

Tabelle 1:
Übersicht über die untersuchten Proben

Probenbezeichnung	Information zur Probe
Grundwasser	
GW1–GW4	Belastete Standorte
Oberflächengewässer	
OW1	FW80224047 Dornbirnerach / Lauterach, Einzugsgebiet 197 km ²
OW2	FW10000027 Wulka / WGEV-Stelle Seehof, Einzugsgebiet 395 km ²
OW3	FW31000137 Schwechat/Mannswörth, Einzugsgebiet 1490 km ²
OW4	FW31000177 Fische/Fischamend, Einzugsgebiet 562 km ²
Kläranlagenzulauf und Kläranlagenablauf	
KAL1 + KZL1	kommunal (~90%) / industriell (~10 %)
KAL2 + KZL2	kommunal (~55%) / industriell (~45 %)
KAL3 + KZL3	kommunal (65 %) / industriell (~35 %)
KAL4 + KZL4	kommunal (~20 %) / industriell (~80 %)

2.2 Probenaufbereitung und Analytik

Parameter

Tabelle 2 fasst die 28 PFAS zusammen, die im Rahmen der Studie gezielt analysiert wurden und die jene 20 ausgewählten perfluorierten Alkylsäuren beinhalten, deren Summe für den Parameter „Summe der PFAS“ gemäß TWRL herangezogen wird. Weiters sind jene 24 PFAS angeführt, die gemäß des am 26. Oktober 2022 veröffentlichten GWRL- und UQN-RL-Entwurfs für die Bestimmung der QN in Grundwasser bzw. der UQN in Oberflächengewässern und in Biota vorgeschlagen werden. Von diesen 24 PFAS wurden in der vorliegenden Studie 19 Verbindungen analysiert. Die fünf Verbindungen Perfluorhexadecansäure (PFHxDA), Perfluoroctadecansäure (PFODA), 6:2 Fluortelomeralkohol (6:2 FTOH), 8:2 Fluortelomeralkohol (8:2 FTOH) und Perfluor{[(5-methoxy-1,3-dioxolan-4-yl)oxy]essigsäure} (C6O4) wurden aus den folgenden Gründen nicht untersucht: Die Substanzen PFHxDA und PFODA weisen eine hohe Apolarität auf und sind daher mit der angewendeten Methode nur schwer zugänglich, für die Messung der beiden Fluortelomeralkohole 8:2 FTOH und 6:2 FTOH wird ebenfalls eine andere analytische Methode benötigt und für C6O4 muss ein analytischer Standard erst organisiert werden.

Für die Bestimmung der Parameter wurden die Proben weder zentrifugiert noch filtriert.

Tabelle 2: Einzelsubstanzen, die im Rahmen der vorliegenden Studie untersucht wurden (fett hervorgehoben) und/oder gemäß TWRL oder GWRL- und UQN-RL-Entwurf von Relevanz sind.

Analyt (Abkürzung)	CAS-Nummer	Summenformel	Masse (g/mol)	TWRL	GWRL und UQN-RL (Entwurf 2022)¹	RPF (dimensionslos)
Perfluorbutansäure (PFBA)	375-22-4	$C_4HF_7O_2$	214	ja	ja	0,05
Perfluorpentansäure (PFPeA)	2706-90-3	$C_5HF_9O_2$	264	ja	ja	0,03
Perfluorhexansäure (PFHxA)	307-24-4	$C_6HF_{11}O_2$	314	ja	ja	0,01
Perfluorheptansäure (PFHpA)	375-85-9	$C_7HF_{13}O_2$	364	ja	ja	0,505
Perfluoroctansäure (PFOA)	335-67-1	$C_8HF_{15}O_2$	414	ja	ja	1
Perfluornonansäure (PFNA)	375-95-1	$C_9HF_{17}O$	464	ja	ja	10
Perfluordecansäure (PFDA)	335-76-2	$C_{10}HF_{19}O_2$	514	ja	ja	7
Perfluorundecansäure (PFUnDA)	2058-94-8	$C_{11}HF_{21}O_2$	564	ja	ja	4
Perfluordodecansäure (PFDoDA)	307-55-1	$C_{12}HF_{23}O_2$	614	ja	ja	3
Perfluortridecansäure (PFTrDA)	72629-94-8	$C_{13}HF_{25}O_2$	664	ja	ja	1,65
Perfluortetradecansäure (PFTeDA)	376-06-7	$C_{14}HF_{27}O_2$	714	nein	ja	0,3
Perfluorhexadecansäure (PFHxDA)	67905-19-5	$C_{16}HF_{31}O_2$	814	nein	ja	0,02
Perfluoroctadecansäure (PFODA)	16517-11-6	$C_{18}HF_{35}O_2$	914	nein	ja	0,02
Perfluorbutansulfonsäure (PFBS)	375-73-5	$C_4HF_9O_3S$	300	ja	ja	0,001
Perfluorpentansulfonsäure (PFPeS)	2706-91-4	$C_5HF_{11}O_3S$	350	ja	ja	0,3005
Perfluorhexansulfonsäure (PFHxS)	355-46-4	$C_6HF_{13}O_3S$	400	ja	ja	0,6
Perfluorheptansulfonsäure (PFHpS)	375-92-8	$C_7HF_{15}O_3S$	450	ja	ja	1,3
Perfluoroctansulfonsäure (PFOS)	1763-23-1	$C_8HF_{17}O_3S$	500	ja	ja	2
Perfluornonansulfonsäure (PFNS)	68259-12-1	$C_9HF_{19}O_3S$	550	ja	nein	-
Perfluordecansulfonsäure (PFDS)	335-77-3	$C_{10}HF_{21}O_3S$	600	ja	ja	2
Perfluorundecansulfonsäure (PFUnDS)	749786-16-1	$C_{11}HF_{23}O_3S$	650	ja	nein	-
Perfluordodecansulfonsäure (PFDoDS)	79780-39-5	$C_{12}HF_{25}O_3S$	700	ja	nein	-

Analyt (Abkürzung)	CAS-Nummer	Summenformel	Masse (g/mol)	TWRL	GWRL und UQN-RL (Entwurf 2022) ¹	RPF (dimensionslos)
Perfluortridecansulfonsäure (PFTrDS)	791563-89-8	C ₁₃ HF ₂₇ O ₃ S	750	ja	nein	-
4:2 Fluortelomersulfonsäure (4:2 FTS)	757124-72-4	C ₆ H ₅ F ₉ O ₃ S	328	nein	nein	-
6:2 Fluortelomersulfonsäure (6:2 FTS)	27619-97-2	C ₈ H ₅ F ₁₃ O ₃ S	428	nein	nein	-
8:2 Fluortelomersulfonsäure (8:2 FTS)	39108-34-4	C ₁₀ H ₅ F ₁₇ O ₃ S	528	nein	nein	-
Perfluoro-4,8-dioxa-3H-nonansäure (DONA) ¹	919005-14-4	C ₇ H ₂ F ₁₂ O ₄	378	nein	ja	0,03
9-Hexadecafluoro-3-oxononansulfonat (F-53B)	73606-19-6 (Kaliumsalz)	C ₈ ClF ₁₆ KO ₄ S	570	nein	nein	-
Perfluor-2-propoxypropan-säure (GenX) ¹	122499-17-6	C ₆ F ₁₁ O ₃	329	nein	ja	0,06
Trifluoressigsäure (TFA)	76-05-1	C ₂ HF ₃ O ₂	114	nein	nein	-
6:2 Fluortelomeralkohol (6:2 FTOH)	647-42-7	C ₈ H ₅ F ₁₃ O	364	nein	ja	0,02
8:2 Fluortelomeralkohol (8:2 FTOH)	678-39-7	C ₁₀ H ₅ F ₁₇ O	464	nein	ja	0,04
Perfluor{[(5-methoxy-1,3-dioxolan-4-yl)oxy]essigsäure} (C6O4)	1190931-41-9	C ₆ HF ₉ O ₆	340	nein	ja	0,06

¹ Im Vorschlag der GWRL und der UQN-RL wird das Ammoniumsalz ausgewiesen. Eine analytische Unterscheidung der Verbindung mit oder ohne Ammonium ist jedoch nicht möglich.

Abkürzungen: CAS=Chemical Abstract Service; GWRL=Grundwasserrichtlinie (2006/118/EG); UQN-RL=Umweltqualitätsnormrichtlinie (Richtlinie 2008/105/EG); RPF=relative potency factor, TWRL=Trinkwasserrichtlinie (Richtlinie (EU) 2020/2184). Quelle:¹(EC, 2022).

2.2.1 Gezielte Analytik (Target Analytik)

Probenaufbereitung

Die zu untersuchenden Wasserproben wurden gemäß der Norm DIN 38407-42:2011-03⁵ aufbereitet. Im Unterschied zur Analyse aller untersuchten PFAS wurde die Trifluoressigsäure (TFA) ohne vorherige Probenaufbereitung separat mittels Direktinjektion der Wasserprobe gemessen. Ausschließlich für die Bestimmung der TFA mussten die Deponiesickerwasser- und Kläranlagenzulaufproben vor der Direktinjektion zentrifugiert werden.

⁵ Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung – Gemeinsam erfassbare Stoffgruppen (Gruppe F) – Teil 42: Bestimmung ausgewählter polyfluorierter Verbindungen (PFC) in Wasser – Verfahren mittels Hochleistungs-Flüssigkeitschromatographie und massenspektrometrischer Detektion (HPLC-MS/MS) nach Fest-Flüssig-Extraktion (F 42) DIN 38407-42:2011-03 (2011).

Den wässrigen Proben wurde ein Surrogat-Mix (siehe Tabelle 11 im Anhang) zugesetzt. Nach Konditionierung der verwendeten schwachen anionenaustauscher Chromatobond HR-XAW Kartuschen wurden die Proben geladen, die Kartuschen gespült und mit einem Methanol (MeOH)-Ammoniak-Gemisch eluiert. Das Eluat wurde eingedampft und abschließend mit einem MeOH-Wasser-Gemisch aufgefüllt.

Messung Die Analysen erfolgten mittels Hochleistungs-Flüssigkeitschromatographie gekoppelt mit Tandem-Massenspektrometrie (HPLC-MS/MS).

Qualitätskontrolle Bei jeder Probenaufbereitungscharge wurde je ein Blindwert und eine dotierte Probe zur Überprüfung der Wiederfindungen mitaufbereitet. Es wurde eine 10-Punkt-Kalibrationkurve verwendet und die Nachweis- und Bestimmungsgrenzen (NG und BG) wurden gemäß der Norm DIN 32645:2008-11⁶ ermittelt (siehe Tabelle 11 im Anhang). Für die Auswertung der Ergebnisse wurden alle Werte <NG gleich 0 und Werte <BG jedoch >NG auf $BG/\sqrt{2}$ gesetzt.

2.2.2 Adsorbierbares organisch gebundenes Fluor (AOF)

Probenaufbereitung Die Bestimmung des AOF erfolgte gemäß der Norm DIN 38409-59:2022-10⁷. Die Proben wurden dabei mit einer Natriumnitrat (NaNO_3)-Lösung versetzt und über zwei in Serie angeordnete Aktivkohleröhrchen geleitet, damit die organischen Substanzen an der Aktivkohle adsorbieren konnten. Die Aktivkohleröhrchen wurden anschließend mit einer Nitratlösung zur Entfernung der anorganischen Halogenide gespült.

Messung Die beladenen Aktivkohleröhrchen wurden im Sauerstoffstrom bei 1.050 °C verbrannt und anschließend die in einer Wasserstoffperoxid (H_2O_2)-Lösung adsorbierten Fluorid-Ionen mittels nachgeschalteter Ionenchromatographie über die Leitfähigkeit gemessen.

Qualitätskontrolle Eine 7-Punkt-Kalibrationskurve wurde mittels einer Fluoridlösung vorbereitet. Mindestens drei Blindwerte, welche über die Verbrennungseinheit liefen, wurden vor und nach der Messung der Proben analysiert. Zur Kontrolle der Genauigkeit der Analysen wurde eine 4-Fluorbenzoesäure-Lösung als Kontrollstandard

⁶ Chemische Analytik – Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze unter Wiederholbedingungen – Begriffe, Verfahren, Auswertung DIN 32645:2008-11 (2008).

⁷ Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung – Summarische Wirkungs- und Stoffkenngrößen (Gruppe H) – Teil 59: Bestimmung von adsorbierbarem organisch gebundenem Fluor, Chlor, Brom und Iod (AOF, AOCl, AOBr, AOI) mittels Verbrennung und nachfolgender ionenchromatographischer Messung (H 59) DIN 38409-59:2022-10 (2022).

eingesetzt. Die Kalibration und die Kontrolllösung lief nicht über die Verbrennungseinheit⁸, jedoch wurden die Konzentrationen der Blindwerte von den Realproben abgezogen, um die Fluor-Hintergrundkontamination zu berücksichtigen.

Zur Berechnung der verfahrensangepassten NG und BG (siehe Tabelle 3 in Kapitel 2.2.6) wurde zum Mittelwert von drei Blindwerten dreimal bzw. zehnmal die Standardabweichung addiert. Für die Auswertung der Ergebnisse wurden alle Werte <NG gleich 0 gesetzt.

2.2.3 Extrahierbares organisch gebundenes Fluor (EOF)

Probenaufbereitung Für die Analyse des EOF wurden die Proben gemäß der Norm DIN 38407-42:2011-03⁹ aufbereitet, mit der Abweichung, dass nach dem Laden der Probe zur Entfernung des anorganischen Fluors Ammoniakwasser verwendet wurde (Miyake et al., 2007).

Messung Mit Quarzpapier gefüllte Röhrchen¹⁰ wurden im Sauerstoffstrom bei 1.050 °C verbrannt und anschließend die in einer H₂O₂-Lösung adsorbierten Fluoridionen mittels nachgeschalteter Ionenchromatographie über die Leitfähigkeit gemessen.

Qualitätskontrolle Eine 7-Punkt-Kalibration wurde mittels eines PFNA-Standards vorbereitet, welche über die Verbrennungseinheit lief. Zusätzlich wurde zur Kontrolle eine zweite 7-Punkt-Kalibration mittels einer Fluoridlösung verwendet, welche nicht über die Verbrennungseinheit lief.

Zur Berechnung der verfahrensbezogenen NG und BG wurde der Mittelwert mehrerer Blindwertproben plus drei bzw. zehn Standardabweichungen verwendet. Für die Auswertung der Ergebnisse wurden alle Werte <NG gleich 0 gesetzt.

Um zu überprüfen, welchen Einfluss anorganisches Fluor auf die EOF-Werte hat, wurden zur Qualitätskontrolle Milli-Q-Wasserproben mit einer anorganischen Fluoridlösung versetzt.

⁸ Die Fluorid- und Kontrolllösung enthält Alkalimetalle, diese sollten nicht über die Verbrennungseinheit laufen, da sie das Quarzrohr im Verbrennungsofen beschädigen können.

⁹ Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung – Gemeinsam erfassbare Stoffgruppen (Gruppe F) – Teil 42: Bestimmung ausgewählter polyfluorierter Verbindungen (PFC) in Wasser – Verfahren mittels Hochleistungs-Flüssigkeitschromatographie und massenspektrometrischer Detektion (HPLC-MS/MS) nach Fest-Flüssig-Extraktion (F 42) DIN 38407-42:2011-03 (2011).

¹⁰ Das Quarzröhrchen enthielt ca. 1 cm² Quarzpapier mit 100 µL adsorbiertem Probenextrakt.

2.2.4 Total Oxidizable Precursor Assay (TOPA)

Polyfluorierte Alkylsäuren werden unter oxidativen Bedingungen zu den extrem persistenten perfluorierten Alkylsäuren transformiert. Unbekannte polyfluorierte Alkylsäuren können mit dem TOPA nach der Oxidation als perfluorierte Alkylsäuren gezielt analysiert werden, wodurch sich die PFAS-Gesamtkonzentration ermitteln lässt.

Probenaufbereitung

Die Oxidation der Wasserproben erfolgte nach dem von Houtz und Sedlak beschriebenen Prinzip des TOPA (Houtz und Sedlak, 2012). Jede Probe wurde unter dem Zusatz von Kaliumpersulfat und Kaliumhydroxid im Wasserbad bei 85 °C für 15–20 Stunden oxidiert. Nach der Oxidation der Probe wurde ihr ein Surrogat-Mix (siehe Tabelle 11 im Anhang) zugesetzt.

Zur Qualitätssicherung wurde der TOPA für jede Probe zweimal durchgeführt, um potenzielle Kontaminationen während der Probenaufbereitung zu identifizieren: i) Probenaufbereitung nach der Oxidation wie bei der gezielten Analytik gemäß DIN 38407-42:2011-03 und ii) Direktinjektion¹¹ der Probe nach der Oxidation ohne zusätzliche Probenaufbereitung. Die angegebenen Messwerte je Probe und Substanz sind die Mittelwerte der zwei durchgeführten Analysen.

Messung

Die Analysen erfolgten mittels HPLC-MS/MS.

Qualitätskontrolle

Zur Qualitätskontrolle bzw. als Positivkontrolle wurde den Proben vor der Oxidation ein isotope markierter Standard (6:2 FTS-13C2) zugesetzt, um über die Bestimmung der Wiederfindung der Substanz nach der Oxidation die Vollständigkeit der Oxidation abzuschätzen. Für die Auswertung der Ergebnisse wurden alle Werte <NG gleich 0 und Werte <BG jedoch >NG auf BG/√2 gesetzt.

2.2.5 Biologischer Wirktest (TTR-TRβ CALUX® Bioassay)

Der TTR-TRβ CALUX®-Test ist ein *in-vitro* Bioassay, bei welchem eine speziell modifizierte humane Osteosarkoma-Zelllinie verwendet wird. Wenn das Hormon T4 an den TTR-Rezeptor bindet, wird das Luciferase-Gen aktiviert und das Enzym erzeugt ein Lumineszenzsignal, das messbar ist. PFAS konkurrieren mit T4 um Bindungsstellen am TTR-Rezeptor und inhibieren so die Erzeugung des Lumineszenzsignals. Über die Reduktion des Signals kann auf indirektem Weg die PFAS-Konzentration bestimmt werden. Die Wirkung der Probe auf die Zellen wird mit einer entsprechender PFOA-Konzentration als Referenz verglichen und entsprechend als PFOA-Äquivalente (PFOA-EQ/l) ausgedrückt.

Probenaufbereitung und Etablierung der Zellkultur

Die Probenaufbereitung erfolgte nach den Vorgaben der Herstellerfirma BioDetection Systems (BDS) mittels Festphasenextraktion, wobei die Proben vor der Probenaufbereitung nicht filtriert wurden. Für die Festphasenextraktion wurden

¹¹ Für den TOPA wurden ausschließlich für die Direktinjektion die Deponiesickerwasser- und Kläranlagenzulaufproben vor der Oxidation (aber nicht nach der Oxidation) zentrifugiert.

dieselben Kartuschen wie bei der gezielten Analytik verwendet (d. h. Kartuschen für einen schwachen Austausch von Anionen).

Für die Anwendung des Bioassays wurden die Probenextrakte mit TTR und einer konstanten Menge T4 inkubiert. Die Zellen der humanen Osteosarkom-Zelllinie U2OS der Firma BDS wurden anschließend mit dem TTR/T4- bzw. dem TTR/PFAS-Komplex in einer 96-Well-Plate behandelt und die Lumineszenz gemessen.

Messung Die Messung der Lumineszenz erfolgte mittels Luminometer.

Qualitätskontrolle Eine 9-Punkt-Kalibration erfolgte mittels eines PFOA-Referenzstandards. Zur Qualitätskontrolle wurde die Bestimmung der PFOA-Äquivalente (EQ) in µg/l im Triplikate durchgeführt.

2.2.6 Nachweis- und Bestimmungsgrenzen der angewendeten analytischen Methoden

In Tabelle 3 sind die Nachweis- und Bestimmungsgrenzen (NG und BG) aller fünf angewendeten analytischen Methoden dargestellt. Anzumerken ist hier, dass die Nachweis- und Bestimmungsgrenzen der gezielten Analytik und des TOPA noch etwas niedriger sind, wenn die Konzentrationen in Fluor-Äquivalente umgerechnet werden.

Tabelle 3:
Übersicht der
Nachweis- und
Bestimmungsgrenzen.

Methoden	Einheit	Nachweisgrenze	Bestimmungsgrenze	Geeignet für
Gezielte Analytik	µg PFAS/l	0,00025–0,00050	0,00050–0,0010	a, c
TOPA	µg PFAS/l	0,00025–0,00050	0,00050–0,0010	b ¹
AOF	µg F/l	0,14–0,56	0,20–0,80	b ¹
EOF	µg F/l	0,10–0,20	0,20–0,40	b ¹
Bioassay	µg PFOA-EQ/l	-	0,80–1,70	

Abkürzungen: AOF=adsorbierbar organisch gebundenes Fluor, EOF=extrahierbar organisch gebundenes Fluor, EQ=Äquivalente, F=Fluor, TOPA=Total Oxidizable Precursor Assay, PFAS=per- und polyfluorierte Alkylsubstanzen.

Erläuterung: a=„Summe der PFAS“ gemäß Trinkwasserrichtlinie, b=„PFAS gesamt“ gemäß Trinkwasserrichtlinie und c=„Summe der PFOA-Äquivalente“ gemäß GWRL- bzw. UQN-RL-Entwurf, wobei im Rahmen der vorliegenden Studie lediglich 19 von 24 PFAS analysiert wurden.

¹ Die Überprüfbarkeit des Parameters „PFAS gesamt“ ist so aktuell nicht gegeben, da dies einschließen würde, dass alle existierenden PFAS zu 100 % erfasst werden. Es ist eine genauere Definition des Parameters „PFAS gesamt“ notwendig, um die Frage der Eignung abschließend beurteilen zu können.

3 ERGEBNISSE UND DISKUSSION

3.1 Gezielte Analytik (Target Analytik)

3.1.1 Grundwasser

Einzelsubstanzen In den vier Grundwasserproben waren 13 der untersuchten 28 PFAS (inkl. TFA) nachweisbar (siehe Tabelle 12 im Anhang). Wie in Abbildung 2 und Abbildung 3 sowie Abbildung 35 im Anhang dargestellt, wurde TFA (0,57–0,97 µg/l) in allen Proben in den höchsten Konzentrationen nachgewiesen, gefolgt von PFOS (0,022–0,32 µg/l), PFHxS (0,019–0,12 µg/l), PFPeA (0,010–0,20 µg/l) und PFHxA (0,010–0,11 µg/l). Im Vergleich zu PFOA (0,0030–0,013 µg/l) waren die PFOS-Konzentrationen (0,022–0,32 µg/l) in allen Proben höher. 6:2 FTS (n.n.–0,025 µg/l) war die einzige nachweisbare Vorläufersubstanz, sie wurde in drei der vier untersuchten Grundwasserproben detektiert.

Die Bandbreite der Summenkonzentrationen (Target 27) der perfluorierten Carbonsäuren (PFCAs; C4–C9; 0,032–0,39 µg/l) entsprechen in den Grundwasserproben der Bandbreite der Summenkonzentrationen der perfluorierten Sulfonsäuren (PFSAs; C4–C8; 0,047–0,46 µg/l).

„Summe der PFAS“ gemäß TWRL Von den 20 PFAS, die nach TWRL den Parameter „Summe der PFAS“ (Target 20, siehe Tabelle 12 im Anhang) bilden, wurden 11 in den Grundwasserproben nachgewiesen. Die Konzentrationen lagen zwischen 0,079–0,85 µg/l, wobei in den Proben GW1, GW2 und GW3 der ab 2026 gültige Grenzwert von 0,10 µg/l „Summe der PFAS“ überschritten wurde.

„Summe der PFOA-Äquivalente“ gemäß GWRL-Entwurf Von den 24 PFAS, die nach GWRL-Entwurf berücksichtigt werden sollen, wurden im Rahmen der vorliegenden Studie 19 PFAS untersucht (siehe Tabelle 2 in Kapitel 2.2). Die Konzentrationen der Einzelsubstanzen werden hier vor der Summenbildung mit den jeweiligen RPF (siehe Tabelle 2) multipliziert, um die Summe der PFOA-äquivalenten Konzentrationen zu erhalten. Wie in Tabelle 4 dargestellt, ergeben sich dadurch PFOA-äquivalente Konzentrationen von 0,065–0,76 µg PFOA-Äquivalente/l. Die vorgeschlagene Qualitätsnorm von 0,0044 µg PFOA-Äquivalente/l für Grundwasser wurde in allen untersuchten Grundwasserproben überschritten. Es ist anzumerken, dass für den im Rahmen dieser Studie durchgeführten Methodenvergleich mit PFAS belastete Proben herangezogen wurden.

Tabelle 4:
Parameter gemäß TWRL
und GWRL-Entwurf

Probe	„Summe der PFAS“ gemäß TWRL (in µg/l)	„Summe der PFOA-Äquivalente“ gemäß GWRL-Entwurf (µg PFOA-Äquivalente/l)
GW1	0,27	0,20
GW2	0,85	0,76
GW3	0,38	0,29
GW4	0,079	0,065

Abkürzungen: GW=Grundwasser, GWRL=Grundwasserrichtlinie, PFAS=per- und polyfluorierte Alkylsubstanzen, PFOA=Perfluorooctansäure, TWRL=Trinkwasserrichtlinie.

Abbildung 2: PFAS-Konzentrationen (inklusive TFA) in den vier untersuchten Grundwasserproben.

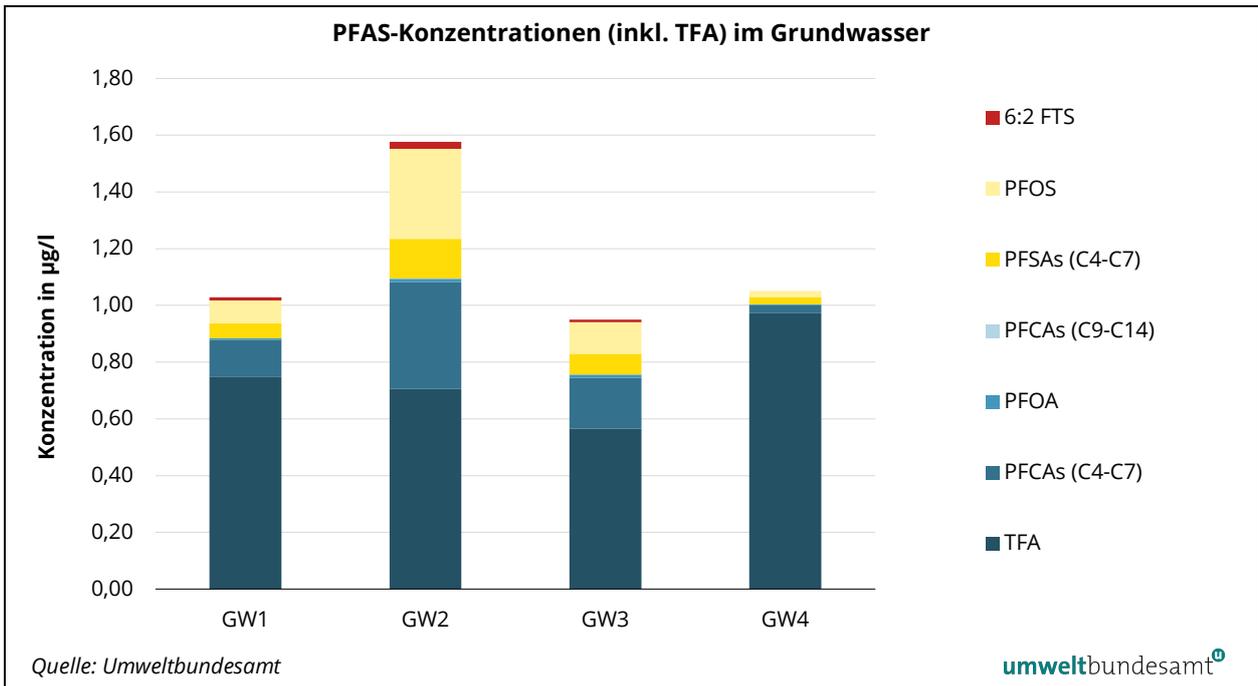
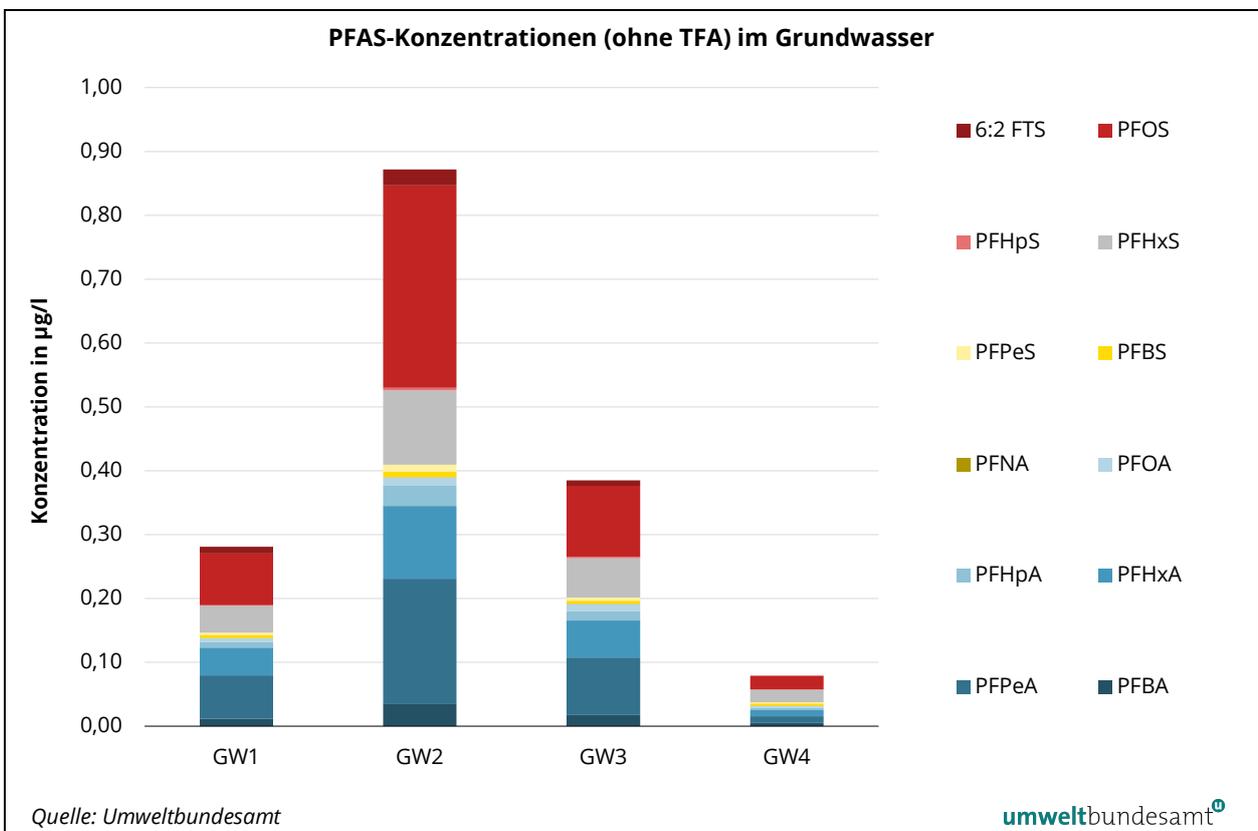


Abbildung 3: PFAS-Konzentrationen (ohne TFA) in den vier untersuchten Grundwasserproben.



Die Abbildung zeigt die Konzentrationen der jeweiligen PFAS, die in den Grundwasserproben detektiert wurden. Bis auf 6:2 FTS werden alle detektierten und dargestellten Substanzen in der TWRL und im GWRL-Entwurf berücksichtigt.

3.1.2 Oberflächengewässer

Einzelsubstanzen

In den vier Oberflächengewässerproben waren 12 der untersuchten 28 PFAS (inkl. TFA) nachweisbar (siehe Tabelle 12 im Anhang). Wie in den Abbildungen 4, 5 und Abbildung 36 (im Anhang) dargestellt, wurde TFA mit einer Bandbreite von 0,36–1,2 µg/l in allen Proben in den höchsten Konzentrationen nachgewiesen, gefolgt von 6:2 FTS (n.n.–0,017 µg/l), PFHxA (0,0011–0,0057 µg/l), PFBA (<BG–0,0046 µg/l) und PFPeA (n.n.–0,0034 µg/l). Die Konzentrationen von PFOS lagen zwischen n.n.–0,0038 µg/l, jene von PFOA zwischen <BG–0,0024 µg/l.

Summenkonzentrationen der nachweisbaren PFCAs (C4–C10; 0,0032–0,019 µg/l) waren in allen Proben höher als Summenkonzentrationen der nachweisbaren PFSAAs (C4, C6, und C8; <BG–0,0064 µg/l).

„Summe der PFAS“ gemäß TWRL

Von den 20 PFAS, die gemäß TWRL den Parameter „Summe der PFAS“ (Target 20) bilden, wurden 10 in den Oberflächengewässerproben detektiert (siehe Tabelle 12 im Anhang). Die nachgewiesenen Konzentrationen lagen hier zwischen 0,0039–0,025 µg/l. Der ab 2026 geltende Grenzwert für Trinkwasser von 0,10 µg/l wurde in den untersuchten Oberflächengewässerproben eingehalten.

„Summe der PFOA-Äquivalente“ gemäß UQN-RL-Entwurf

Im Rahmen der vorliegenden Studie wurden 19 der insgesamt 24 PFAS untersucht, die gemäß UQN-RL-Entwurf für die JD-UQN von 0,0044 µg PFOA-Äquivalente/l zu berücksichtigen sind (siehe Tabelle 2). In den untersuchten Oberflächengewässerproben lagen die Konzentrationen zwischen 0,00060–0,017 µg PFOA-Äquivalente/l (siehe Tabelle 5). Die vorgeschlagene JD-UQN wurde in drei der untersuchten Oberflächengewässerproben überschritten.

Tabelle 5:
Parameter gemäß TWRL
und UQN-RL-Entwurf

Probe	„Summe der PFAS“ gemäß TWRL (in µg/l)	„Summe der PFOA-Äquivalente“ gemäß UQN-RL-Entwurf (µg PFOA-Äquivalente/l)
OW1	0,015	0,012
OW2	0,025	0,017
OW3	0,018	0,014
OW4	0,0039	0,00060

Abkürzungen: OW=Oberflächengewässer, PFAS=per- und polyfluorierte Alkylsubstanzen, PFOA=Perfluorooctansäure, TWRL=Trinkwasserrichtlinie, UQN-RL=Umweltqualitätsnormrichtlinie.

Abbildung 4: PFAS-Konzentrationen (inklusive TFA) in den vier untersuchten Oberflächengewässerproben.

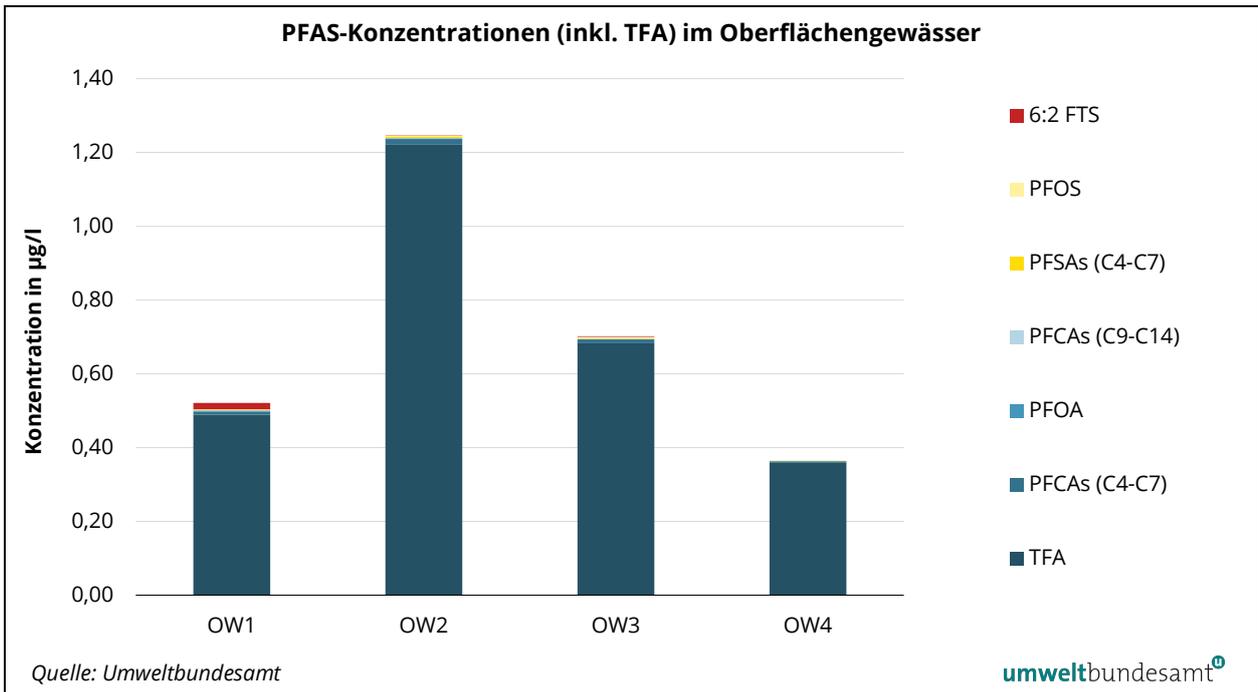
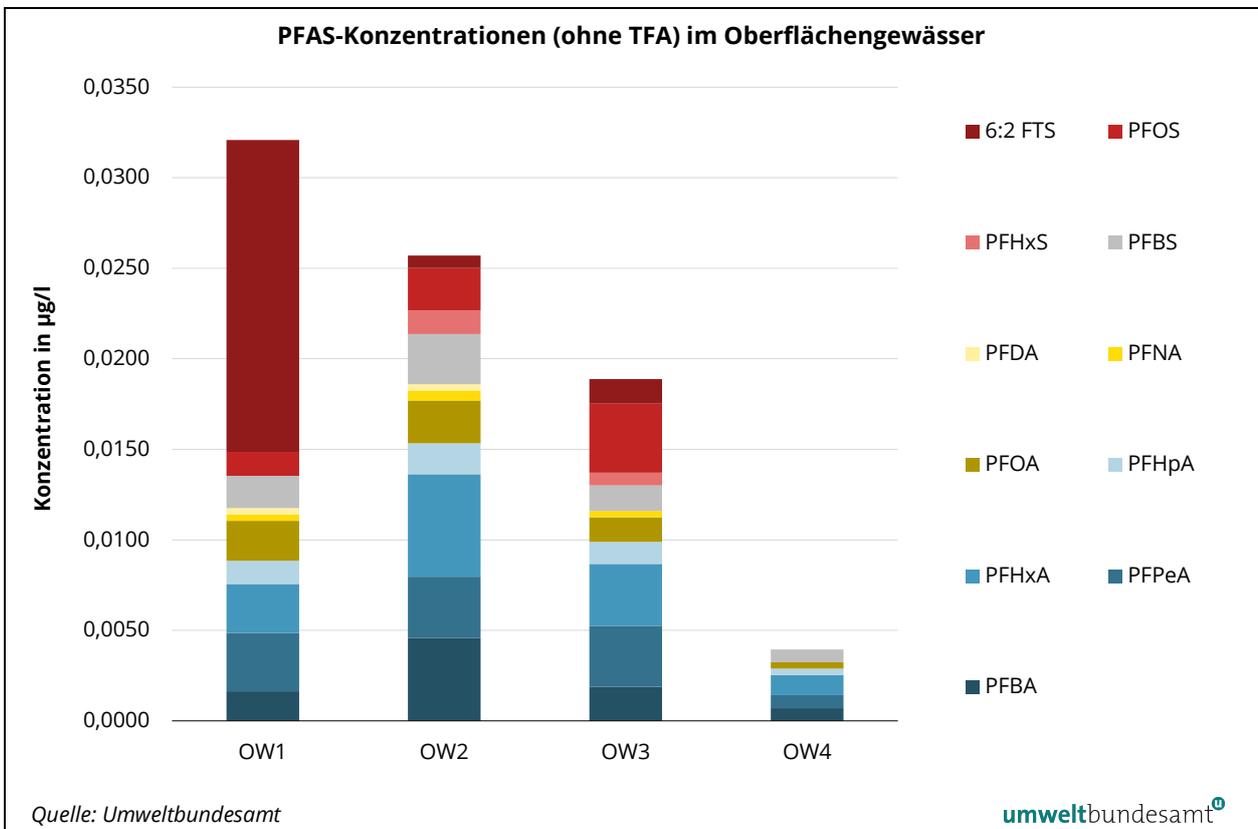


Abbildung 5: PFAS-Konzentrationen (ohne TFA) in den vier untersuchten Oberflächengewässerproben.



Die Abbildung zeigt die Konzentrationen der jeweiligen PFAS, die in den Oberflächengewässerproben detektiert wurden. Bis auf 6:2 FTS werden alle detektierten und dargestellten Substanzen in der TWRL und im UQN-RL-Entwurf berücksichtigt.

3.1.3 Kläranlagenablauf

Einzelsubstanzen In den vier Kläranlagenablaufproben konnten 16 der 28 untersuchten PFAS (inkl. TFA) nachgewiesen werden (siehe Tabelle 12 im Anhang). Wie in Abbildung 6, Abbildung 7 und Abbildung 37 (im Anhang) dargestellt, wurde TFA (0,58–1,5 µg/l) in allen Proben in den höchsten Konzentrationen nachgewiesen, gefolgt von PFHxA (0,0019–0,022 µg/l), PFOS (0,0096–0,021 µg/l), PFBA (0,0012–0,0080 µg/l) und PFPeA (<BG–0,0098 µg/l). Die Konzentrationen von PFOA lagen zwischen 0,0019–0,0063 µg/l.

Die Summenkonzentrationen der nachweisbaren PFCAs (C4–C10; 0,0072–0,051 µg/l) waren höher als die Summenkonzentrationen der nachweisbaren PFSAs (C4–C8; 0,0058–0,025 µg/l). 6:2 FTS (0,00093–0,012 µg/l) war in allen vier, 8:2 FTS (n.n.–0,0050 µg/l) in drei Proben (KAL1, KAL2 und KAL4) nachweisbar. DONA wurde in einer Probe (KAL2) mit einer Konzentration <BG detektiert.

„Summe der PFAS“ gemäß TWRL In den Kläranlagenabläufen wurden von den 20 untersuchten PFAS 12 Verbindungen nachgewiesen. Der Parameter „Summe der PFAS“ (Target 20) lag in den untersuchten Proben zwischen 0,020–0,070 µg/l.

„Summe der PFOA-Äquivalente“ gemäß UQN-RL-Entwurf Für die Summe der PFOA-Äquivalente gemäß UQN-RL-Entwurf ergaben sich Konzentrationen von 0,018–0,069 µg PFOA-Äquivalente/l (Tabelle 6). Die für Oberflächengewässer vorgeschlagene JD-UQN von 0,0044 µg PFOA-Äquivalente/l wurde in allen untersuchten Kläranlagenablaufproben überschritten.

Tabelle 6:
Parameter gemäß TWRL
und UQN-RL-Entwurf

Probe	„Summe der PFAS“ gemäß TWRL (in µg/l)	„Summe der PFOA-Äquivalente“ gemäß UQN-RL-Entwurf (µg PFOA-Äquivalente/l)
KAL1	0,020	0,031
KAL2	0,070	0,069
KAL3	0,037	0,018
KAL4	0,051	0,060

Abkürzungen: KAL=Kläranlagenablauf, PFAS=per- und polyfluorierte Alkylsubstanzen, PFOA=Perfluorooctansäure, TWRL=Trinkwasserrichtlinie, UQN-RL=Umweltqualitätsnormrichtlinie.

Abbildung 6: PFAS-Konzentrationen (inklusive TFA) in den vier untersuchten Kläranlagenablaufproben.

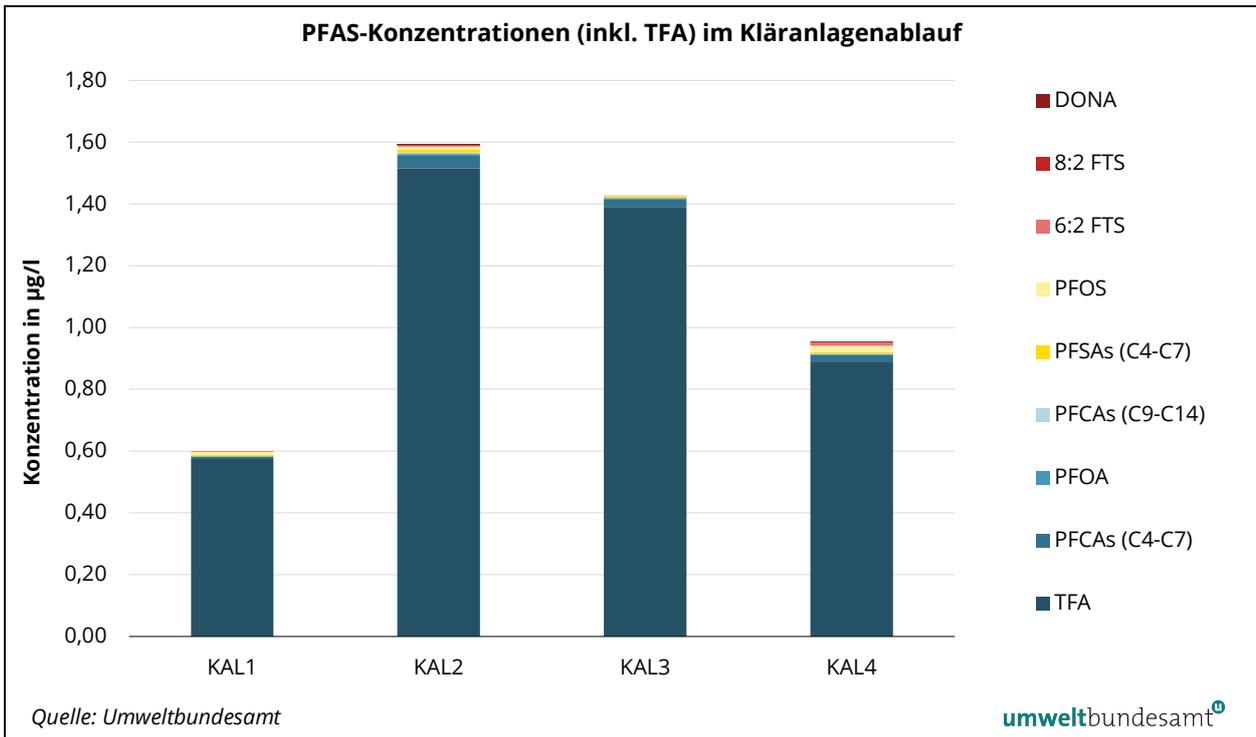
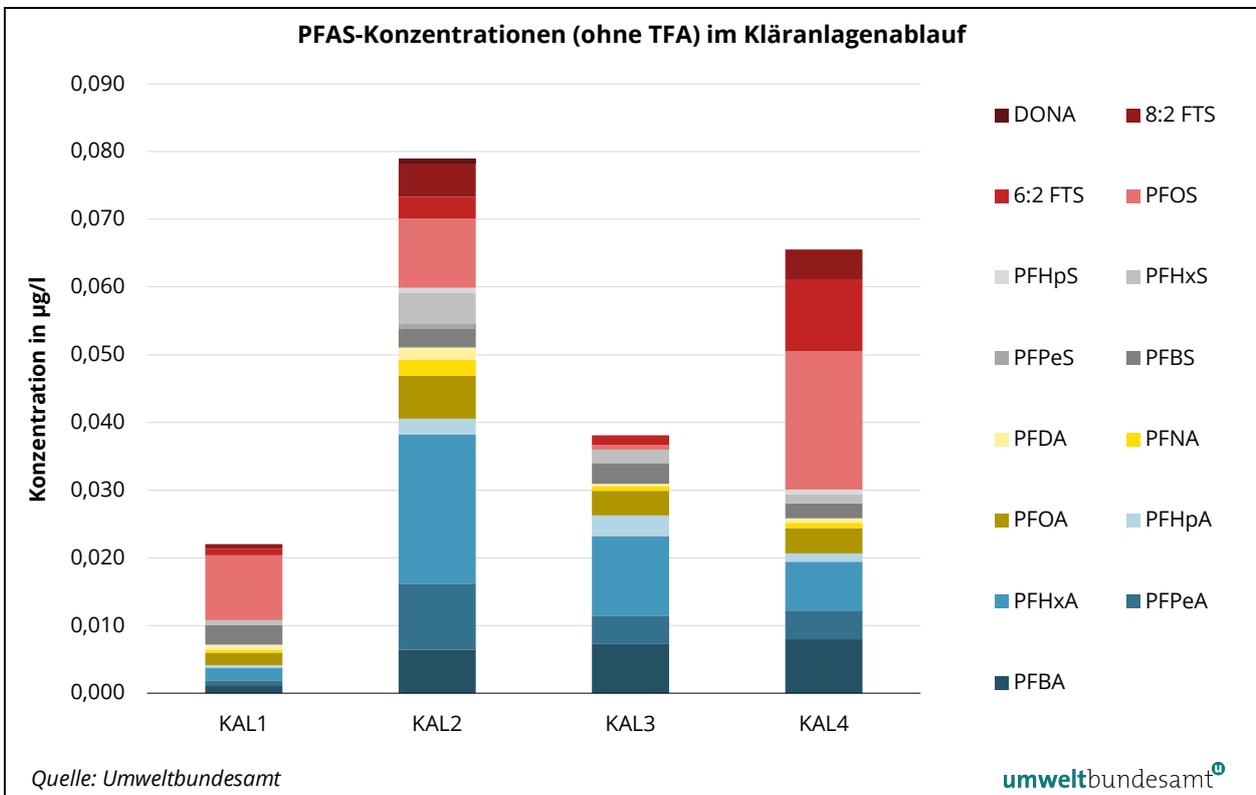


Abbildung 7: PFAS-Konzentrationen (ohne TFA) in den vier untersuchten Kläranlagenablaufproben.



Bis auf 6:2 FTS, 8:2 FTS und DONA werden alle detektierten und dargestellten Substanzen in der TWRL berücksichtigt.

Bis auf 6:2 FTS und 8:2 FTS werden alle detektierten und dargestellten Substanzen im UQN-RL-Entwurf berücksichtigt.

3.1.4 Kläranlagenzulauf

Einzelsubstanzen In den vier Kläranlagenzulaufproben waren 16 der 28 untersuchten PFAS (inkl. TFA) nachweisbar (siehe Tabelle 13 im Anhang). TFA (0,069–1,4 µg/l) wurde in allen Proben in den höchsten Konzentrationen detektiert, gefolgt von PFBA (0,0024–0,011 µg/l), 6:2 FTS (0,0017–0,010 µg/l), PFHxA (0,0012–0,0085 µg/l) und PFBS (0,0011–0,0039 µg/l). Die Konzentrationen von PFOA lagen zwischen 0,0010–0,0038 µg/l, jene von PFOS zwischen 0,0015–0,0035 µg/l (siehe Abbildung 8, Abbildung 9 und Abbildung 38 (im Anhang).

Die Summenkonzentrationen der nachweisbaren PFCAs (C4–C10; 0,0063–0,032 µg/l) waren höher als die Summenkonzentrationen der nachweisbaren PFASs (C4–C6 und C8; 0,0053–0,0090 µg/l). 8:2 FTS (n.n.–0,0036 µg/l) war in zwei Proben nachweisbar. DONA bzw. GenX wurden jeweils in einer Probe (KZL2 bzw. KZL4) <BG detektiert.

„Summe der PFAS“ gemäß TWRL Elf der 20 PFAS, die gemäß TWRL den Parameter „Summe der PFAS“ (Target 20) bilden, wurden in den Kläranlagenzulaufproben nachgewiesen. Die Konzentrationen lagen hier zwischen 0,013–0,040 µg/l.

„Summe der PFOA-Äquivalente“ gemäß UQN-RL-Entwurf Die nach UQN-RL-Entwurf berechneten Summen der PFOA-äquivalenten Konzentrationen lagen in den untersuchten Kläranlagenzulaufproben zwischen 0,011–0,028 µg PFOA-Äquivalente/l (siehe Tabelle 7).

Tabelle 7:
Parameter gemäß TWRL
und UQN-RL-Entwurf

Probe	„Summe der PFAS“ gemäß TWRL (in µg/l)	„Summe der PFOA-Äquivalente“ gemäß UQN-RL-Entwurf (µg PFOA-Äquivalente/l)
KZL1	0,013	0,011
KZL2	0,040	0,028
KZL3	0,029	0,019
KZL4	0,022	0,020

Abkürzungen: KZL=Kläranlagenzulauf, PFAS=per- und polyfluorierte Alkylsubstanzen, PFOA=Perfluorooctansäure, TWRL=Trinkwasserrichtlinie, UQN-RL=Umweltqualitätsnormrichtlinie.

Abbildung 8: PFAS-Konzentrationen (inklusive TFA) in den vier untersuchten Kläranlagenzulaufproben.

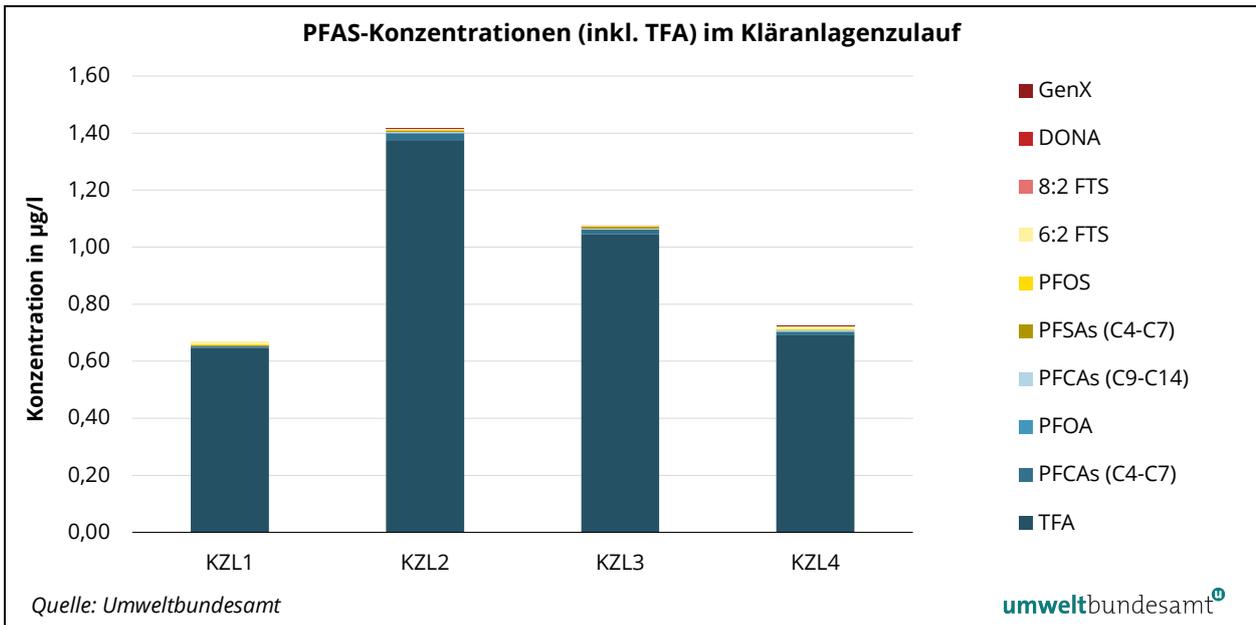
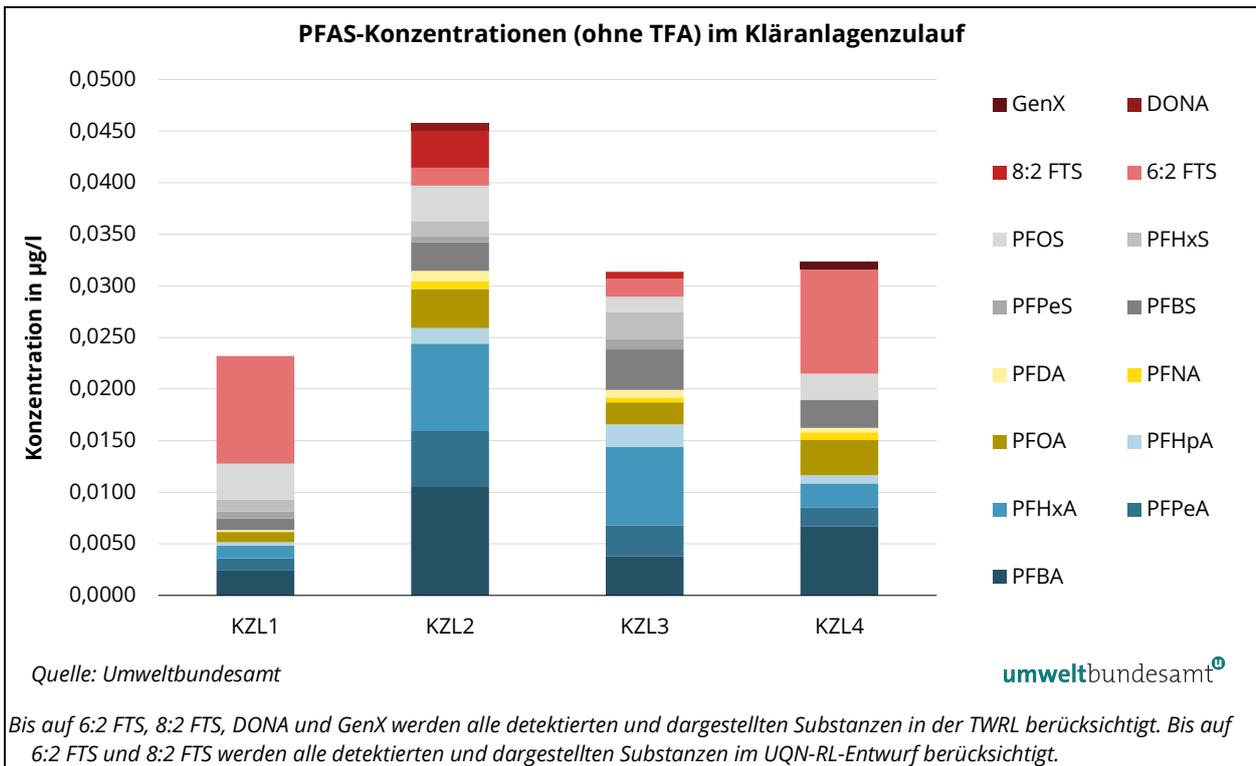


Abbildung 9: PFAS-Konzentrationen (ohne TFA) in den vier untersuchten Kläranlagenzulaufproben.



3.1.5 Deponiesickerwasser

Einzelsubstanzen In den vier Deponiesickerwasserproben wurden von den insgesamt 28 untersuchten PFAS (inkl. TFA) 18 Substanzen detektiert. TFA wurde in allen Proben in

den höchsten Konzentrationen (5,7–37 µg/l) nachgewiesen, gefolgt von PFBA (0,097–4,8 µg/l), PFHxA (0,084–6,6 µg/l), PFOA (0,044–6,6 µg/l) und PFBS (0,070–2,4 µg/l); die Konzentrationen von PFOS lagen zwischen 0,032–0,81 µg/l (siehe Abbildung 10, Abbildung 11 und Abbildung 39 (im Anhang)).

Die PFCAs-Summenkonzentrationen (C4–C12; 0,33–22 µg/l) waren höher als die PFSA-Summenkonzentrationen (C4–C9; 0,47–3,9 µg/l), was eventuell auf PFCA-Vorläufersubstanzen zurückzuführen ist. Die Substanz 6:2 FTS (0,014–0,044 µg/l) war in allen vier Proben, 8:2 FTS (n.n.–0,0024 µg/l) in zwei Proben nachweisbar.

„Summe der PFAS“ gemäß TWRL

In den Deponiesickerwasserproben wurden 15 der 20 PFAS detektiert, die gemäß TWRL den Parameter „Summe der PFAS“ (Target 20) bilden. Die „Summe der PFAS“ lag zwischen 0,44–26 µg/l.

„Summe der PFOA-Äquivalente“ gemäß UQN-RL-Entwurf

Die Summen der PFOA-äquivalenten Konzentrationen in den untersuchten Sickerwasserproben lagen zwischen 0,22–16 µg PFOA-Äquivalente/l und sind in Tabelle 8 dargestellt.

Tabelle 8:
Parameter gemäß TWRL und GWRL-Entwurf

Probe	„Summe der PFAS“ gemäß TWRL (in µg/l)	„Summe der PFOA-Äquivalente“ gemäß GWRL-Entwurf (µg PFOA-Äquivalente/l)
DSW1	6,6	0,92
DSW2	5,8	1,1
DSW3	0,44	0,22
DSW4	26	16

Abkürzungen: DSW=Deponiesickerwasser, PFAS=per- und polyfluorierte Alkylsubstanzen, PFOA=Perfluorooctansäure, TWRL=Trinkwasserrichtlinie, GWRL=Grundwasserrichtlinie.

Abbildung 10: PFAS-Konzentrationen (inklusive TFA) in den vier untersuchten Deponiesickerwasserproben.

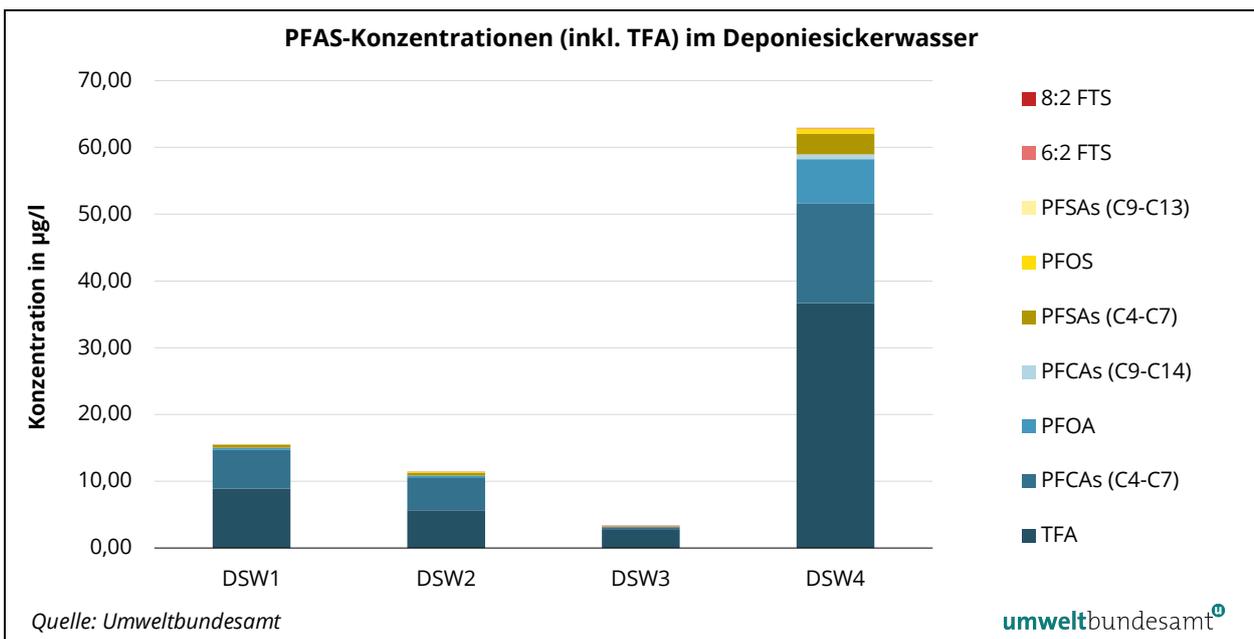
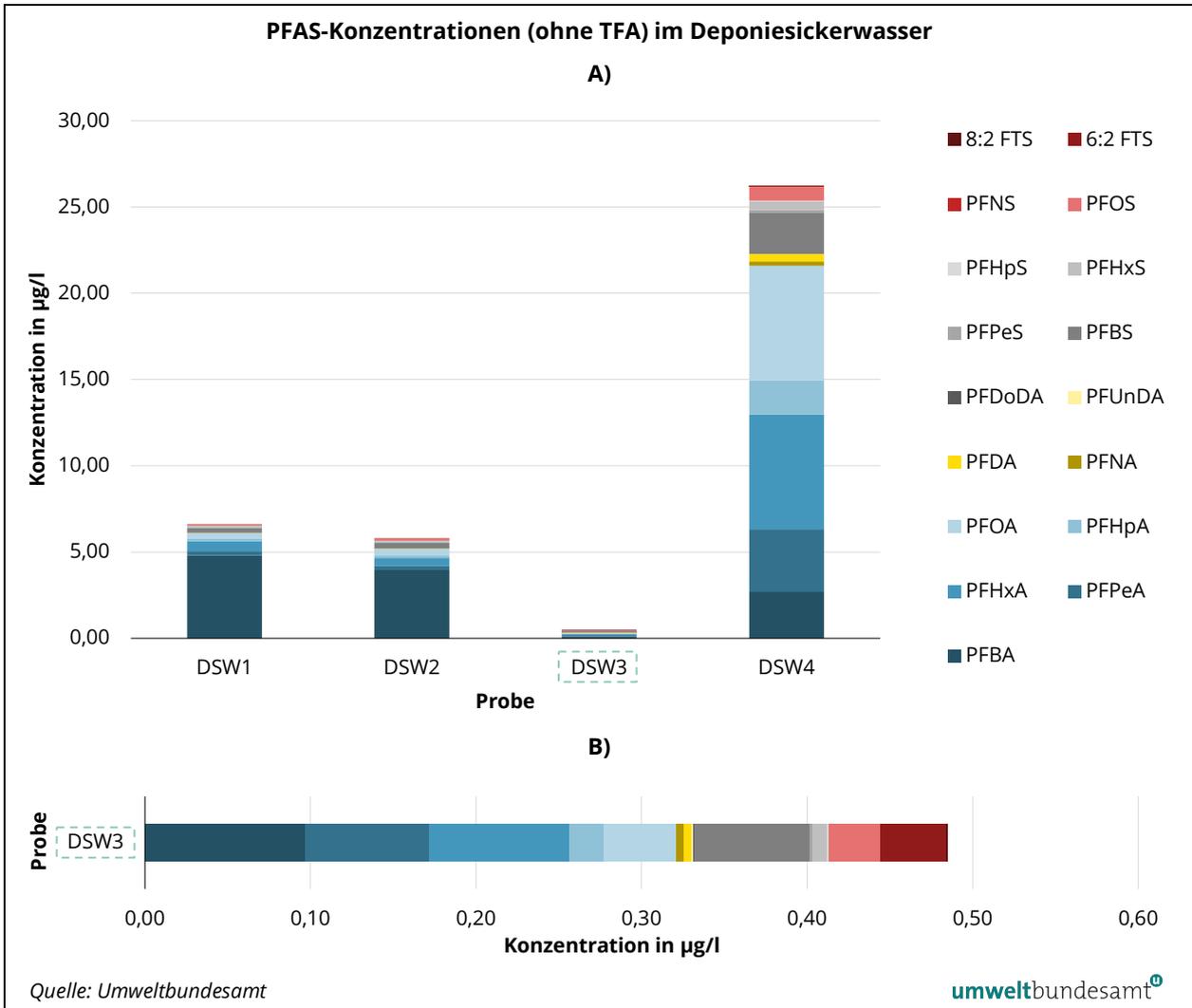


Abbildung 11: **A)** PFAS-Konzentrationen (ohne TFA) in den vier untersuchten Deponiesickerwasserproben.
B) PFAS-Konzentrationen (ohne TFA) in der untersuchten Deponiesickerwasserprobe DSW3.



Die Abbildung zeigt die Konzentrationen der jeweiligen PFAS, die in den Deponiesickerwasserproben detektiert wurden. Bis auf 6:2 FTS und 8:2 FTS werden alle detektierten und dargestellten Substanzen in der TWRL berücksichtigt. Bis auf PFNS, 6:2 FTS und 8:2 FTS werden alle detektierten und dargestellten Substanzen im GWRL-Entwurf berücksichtigt.

3.1.6 Diskussion der Messergebnisse und der Anwendbarkeit der gezielten Analytik

**allgemeine
Bewertung der
Methode**

Für die Bestimmung des Parameters „Summe der PFAS“ nach TWRL werden die Konzentrationen von 20 ausgewählten Einzelsubstanzen (siehe Tabelle 2), die mittels gezielter Analytik gemessen werden, aufsummiert. Für die Bestimmung des Parameters „PFAS gesamt“ nach TWRL ist die Gesamtheit der in der Probe enthaltenen PFAS zu analysieren. Für die Bestimmung des Parameters „Summe der PFOA-Äquivalente“ nach GWRL- bzw. UQN-RL-Entwurf werden 24 PFAS (siehe Tabelle 2) gezielt analysiert, die Konzentrationen durch Multiplikation mit den jeweiligen RPF in PFOA-Äquivalente umgerechnet und aufsummiert.

Die gezielte Analytik kann für alle fünf untersuchten Wassermatrizes angewendet werden. Die im Rahmen der vorliegenden Studie angewendete Messmethode zur gezielten Analyse von ausgewählten PFAS erlaubt die Bestimmung des Parameters „Summe der PFAS“ gemäß TWRL. Die gezielte Analytik ist zur Bestimmung der Parameter „Summe der PFOA-Äquivalente“ gemäß GWRL- und UQN-RL-Entwurf ebenfalls grundsätzlich geeignet. Die angewendete Messmethode umfasst derzeit allerdings nur 19 der 24 für die Summenbildung notwendigen PFAS, was eine Erweiterung der Methode um die noch fehlenden Substanzen bzw. die Anwendung mehrerer Methoden notwendig macht. Die Gründe hierfür sind in Kapitel 2.2 angeführt. Für den Parameter „PFAS gesamt“ nach TWRL ist die gezielte Analytik für den TOPA von Relevanz (siehe dazu Kapitel 3.3).

Die Ergebnisse der Studie zeigen, dass die beiden Parameter „Summe der PFAS“ und „Summe der PFOA-Äquivalente“ die PFAS-Gesamtbelastung unterschätzen. Beispielsweise wurde 6:2 FTS in je drei von vier Grundwasser- (GW1, GW2 und GW3) und Oberflächengewässerproben (OW1, OW2 und OW3) sowie in allen Kläranlagenablauf-, Kläranlagenzulauf- und Deponiesickerwasserproben nachgewiesen. 6:2 FTS ist laut Selbsteinstufung im Kontext der Risikobewertung unter anderem STOT RE 2¹² und akut toxisch der Kategorie 4 (ECHA, 2023b).

**lineare und
verzweigte PFAS**

Die genannten Parameter beziehen sich vornehmlich auf lineare lang- und kurzkettige PFAS. Verzweigte lang- und kurzkettige PFAS und ultra-kurzkettige PFAS werden derzeit kaum bis gar nicht berücksichtigt. Auch im Rahmen der vorliegenden Studie wurden lediglich lineare PFAS analysiert und die jeweiligen verzweigten Isomere nicht ausgewertet, da für die Isomere keine analytischen Standards vorhanden waren. Zwar können verzweigte Isomere, sofern diese im Chromatogramm identifizierbar sind, auch mittels linearer Standards ausgewertet werden, jedoch erhöht sich dadurch die Messunsicherheit.

Für die meisten PFAS existieren verschiedene Isomere. Somit ergäbe sich z. B. die PFOS-Gesamtkonzentration aus der Summe der linearen (L-PFOS) und verzweigten PFOS (br-PFOS)-Konzentration. Für die Bestimmung des Parameters „Summe der PFAS“ nach TWRL ist zu klären, ob die jeweiligen verzweigten Isomere der ausgewählten 20 PFAS miteingefasst werden müssen, oder nicht. Für verzweigte Isomere gibt es zwar mittlerweile auch vereinzelt chemische Standards, doch unter der Berücksichtigung, dass z. B. für PFOS alleine 89 Kongenere möglich sind (Rayne, Forest und Friesen, 2008) würden die Analysenkosten um ein Vielfaches steigen. Untersuchungen in Schweden zeigten, dass der Anteil verzweigter Isomere von PFOA, PFHxS, PFHpS und PFOS (z. B. 1m-PFOS) an der jeweiligen Gesamtkonzentration der Substanz zwischen 16–66 % ausmacht (Koch et al., 2019).

ultra-kurzkettige PFAS

Des Weiteren zeigten die Ergebnisse dieses Projektes, dass vor allem die Konzentrationen der ultra-kurzkettigen TFA in allen untersuchten Wassermatrizes vergleichsweise hoch waren. Viele Pharmazeutika und Pestizide enthalten fluorierte Strukturelemente (Inoue, Sumii und Shibata, 2020, Ogawa et al., 2020), die

¹² Spezifisch toxisch für das Zielorgan Niere bei wiederholter Exposition

früher oder später zu sehr persistenten ultra-kurzkettigen PFAAs abgebaut werden. Über deren Auswirkungen auf Gesundheit und Umwelt ist derzeit noch wenig bekannt. Aufgrund des immer häufigeren Nachweises in der Umwelt ist aber anzunehmen, dass auch die Berücksichtigung ultra-kurzkettiger PFAS bei Untersuchungen zukünftig relevant wird. Es ist zu erwarten, dass die Umweltkonzentrationen ultra-kurzkettiger PFAS in Zukunft zunehmen, da z. B. TFA ein Abbauprodukt vieler fluorierter Gase, Pharmazeutika und Pestizide ist (Cousins et al., 2019, Brunn et al., 2023). Aufgrund der unterschiedlichen Risikobewertung von ultra-kurzkettigen PFAS wurden diese bisher bei der Festlegung und dem Vorschlag von Grenzwerten und Qualitätsnormen bewusst ausgenommen.

***per- und polyfluorierte
Alkylethersäuren***

Während die zwei ebenfalls analysierten per- und polyfluorierten Alkylethersäuren DONA und GenX nur in sehr niedrigen Konzentrationen vereinzelt in Proben nachweisbar waren, wurde F-53B in keiner Probe detektiert. Nachgewiesene Konzentrationen von F-53B sind bisher nur aus China bekannt, z. B. wurde F-53B in chinesischen Oberflächengewässerproben in Konzentrationen zwischen 0,089–5,0 ng/l nachgewiesen (Jiao et al., 2022). Abgesehen von den in dieser Studie untersuchten per- und polyfluorierten Alkylethersäuren können grundsätzlich auch weitere, bisher unbekannte, per- und polyfluorierte Alkylethersäuren im Wasser vorkommen (Strynar et al., 2015).

3.2 Adsorbierbares organisch gebundenes Fluor (AOF) und extrahierbares organisch gebundenes Fluor (EOF)

Analysemethode Die Parameter AOF und EOF werden mittels Verbrennungs-Ionenchromatographie bestimmt, wobei die Ergebnisse in µg F/l angegeben werden. Die F-äquivalenten Messergebnisse aller Proben sind in Tabelle 16 und Tabelle 17 (im Anhang) zusammengefasst.

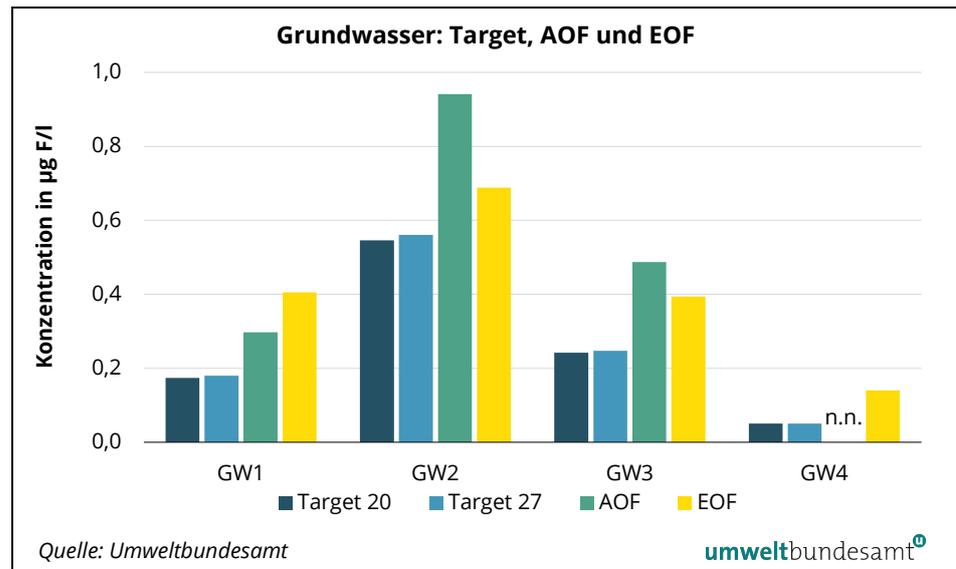
Qualitätskontrolle Die Qualitätskontrolle beim EOF zeigte, dass nach der Anwendung eines zusätzlich Waschschriffs (siehe Kapitel 2.2.3) bei der Probenaufbereitung kein anorganisches Fluor mehr nachweisbar war. Des Weiteren zeigte sich, dass die Messwerte der beiden angewendeten Kalibrationen, d. h. Fluoridlösungen, die nicht über die Verbrennungseinheit liefen, und die PFNA-Standards, die über die Verbrennungseinheit liefen, sehr gut übereinstimmten.

3.2.1 Grundwasser

Ergebnisse Die Ergebnisse der Analyse der Einzelsubstanzen sowie des AOF und des EOF in µg F/l sind in Tabelle 16 (im Anhang) dargestellt. Die Konzentrationen lagen in den untersuchten Grundwasserproben zwischen n.n.–0,94 µg F/l für AOF und zwischen <BG–0,69 µg F/l für EOF.

In Abbildung 12 sind die Parameter „Summe der PFAS“ nach TWRL (Target 20), die Summe aller untersuchten 27 PFAS (Target 27), AOF und EOF in $\mu\text{g F/l}$ dargestellt. Der Parameter „Summe der PFAS“ nach TWRL (Target 20), umgerechnet in $\mu\text{g F/l}$, erfasste im Vergleich zum Parameter „PFAS gesamt“ (AOF bzw. EOF) nur einen kleinen Prozentanteil der PFAS-Belastung. Je nach Grundwasserprobe waren dies in der vorliegenden Studie zwischen 50–59 % bezogen auf AOF und 21–64 % bezogen auf EOF (siehe dazu auch die Kapitel 3.2.7 und 3.2.8).

Abbildung 12:
Konzentrationen der
Parameter „Summe der
PFAS“ nach TWRL
(Target 20), „Summe von
27 PFAS“ (Target 27), AOF
und EOF in $\mu\text{g F/l}$ im
Grundwasser.

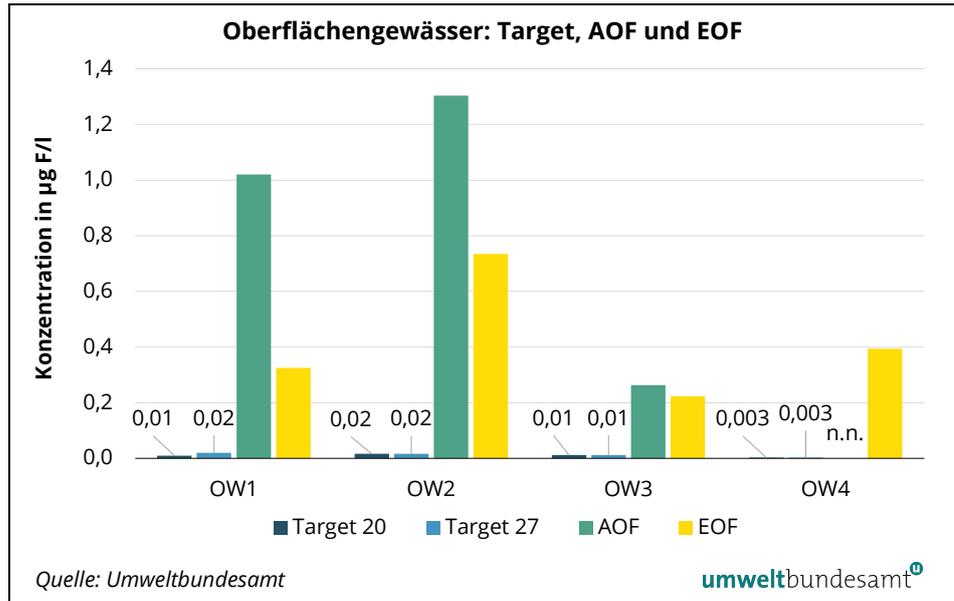


3.2.2 Oberflächengewässer

Ergebnisse In den untersuchten Oberflächengewässerproben lagen die Konzentrationen des AOF zwischen n.n.–1,3 $\mu\text{g F/l}$, wobei in drei Proben Gehalte über der Nachweisgrenze ermittelt wurden, und die Konzentrationen des EOF zwischen 0,22–0,73 $\mu\text{g F/l}$ (vgl. Tabelle 16 im Anhang).

Wie in Abbildung 13 dargestellt, erfasste der TWRL-Parameter „Summe der PFAS“ (Target 20) im Vergleich zum Parameter „PFAS gesamt“ (AOF und EOF) auch hier nur einen kleinen Prozentanteil der PFAS-Belastung. Abhängig von der jeweiligen Probe waren dies in der vorliegenden Studie zwischen 0,9–4,3 % bezogen auf AOF und 0,6–5,1 % bezogen auf EOF. Unterschiede zwischen den Ergebnissen des AOF und des EOF werden in Kapitel 3.2.7 und 3.2.8 diskutiert.

Abbildung 13:
Konzentrationen der Parameter „Summe der PFAS“ nach TWRL (Target 20), „Summe von 27 PFAS“ (Target 27), AOF und EOF in µg F/l im Oberflächengewässer.



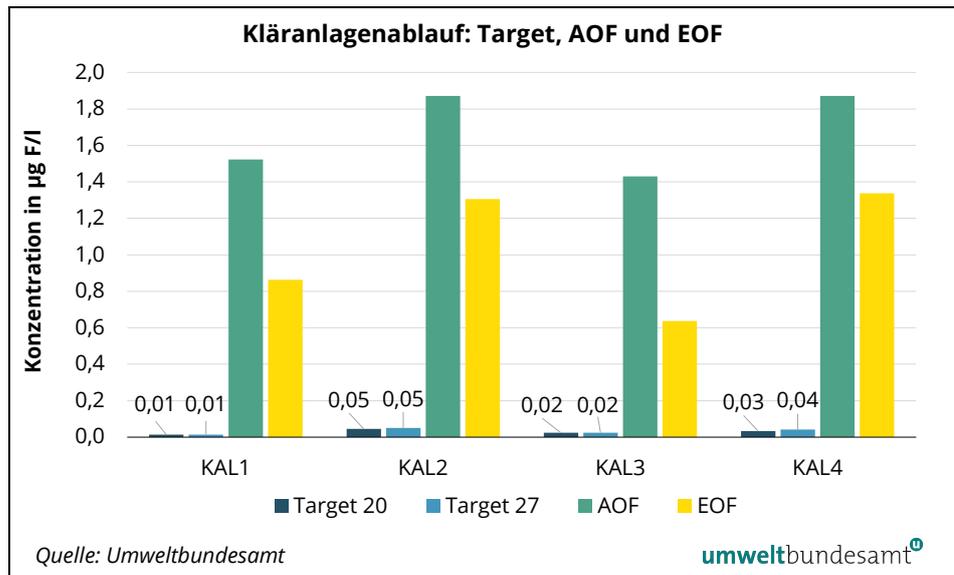
3.2.3 Kläranlagenablauf

Ergebnisse

In den untersuchten Kläranlagenablaufproben lagen die AOF-Konzentrationen zwischen 1,4–1,9 µg F/l sowie die EOF-Konzentrationen zwischen 0,64–1,3 µg F/l. Die Ergebnisse sind in Tabelle 16 (im Anhang) dargestellt.

Abbildung 14 zeigt, dass der TWRL-Parameter „Summe der PFAS“ (Target 20) im Vergleich zum Parameter „PFAS gesamt“ (AOF und EOF) hier ebenfalls nur einen kleinen Prozentanteil der PFAS-Belastung ausmachte, und je nach Probe zwischen 0,9–2,5 % bezogen auf AOF und 1,5–3,7 % bezogen auf EOF betrug. Die Unterschiede zwischen AOF und EOF werden auch im Vergleich zu den untersuchten Kläranlagenzulaufproben in Kapitel 3.2.7 und 3.2.8 diskutiert.

Abbildung 14:
Konzentrationen der Parameter „Summe der PFAS“ nach TWRL (Target 20), „Summe von 27 PFAS“ (Target 27), AOF und EOF in µg F/l im Kläranlagenablauf.

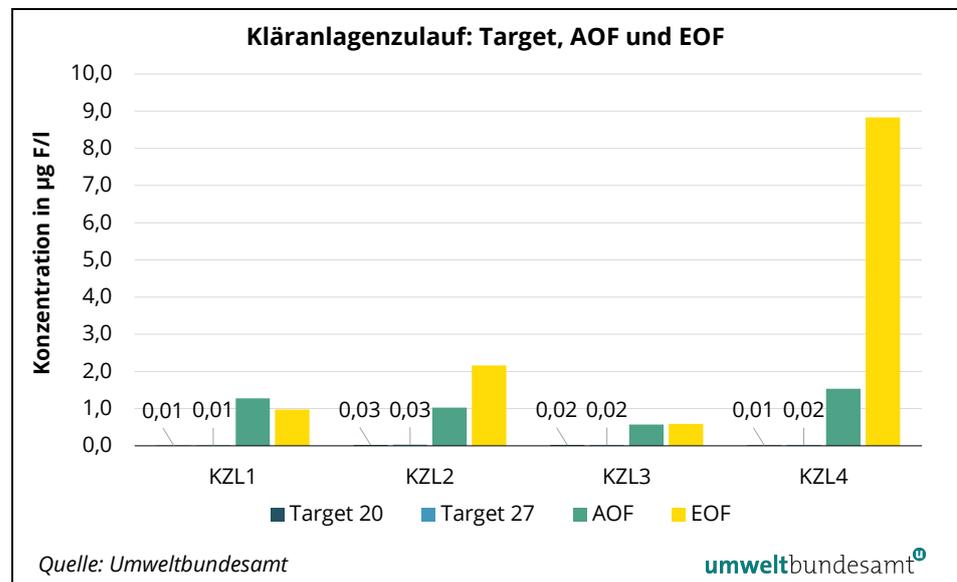


3.2.4 Kläranlagenzulauf

Ergebnisse In den vier untersuchten Kläranlagenzulaufproben lagen die Konzentrationen des AOF zwischen 0,57–1,5 µg F/l, jene des EOF zwischen 0,59–8,8 µg F/l. Im Detail sind die Ergebnisse in Tabelle 17 (im Anhang) angeführt.

Wie bei den oben bereits beschriebenen Wassermatrizes erfasste der TWRL-Parameter „Summe der PFAS“ (Target 20) nur einen kleinen Prozentanteil der PFAS-Belastung im Vergleich zum Parameter „PFAS gesamt“ (AOF und EOF; siehe Abbildung 15). Je nach Probe waren dies zwischen 0,6–3,3 % bezogen auf AOF und 0,2–3,2 % bezogen auf EOF (siehe dazu auch die Kapitel 3.2.7 und 3.2.8).

Abbildung 15:
Konzentrationen der Parameter „Summe der PFAS“ nach TWRL (Target 20), „Summe von 27 PFAS“ (Target 27), AOF und EOF in µg F/l im Kläranlagenzulauf.

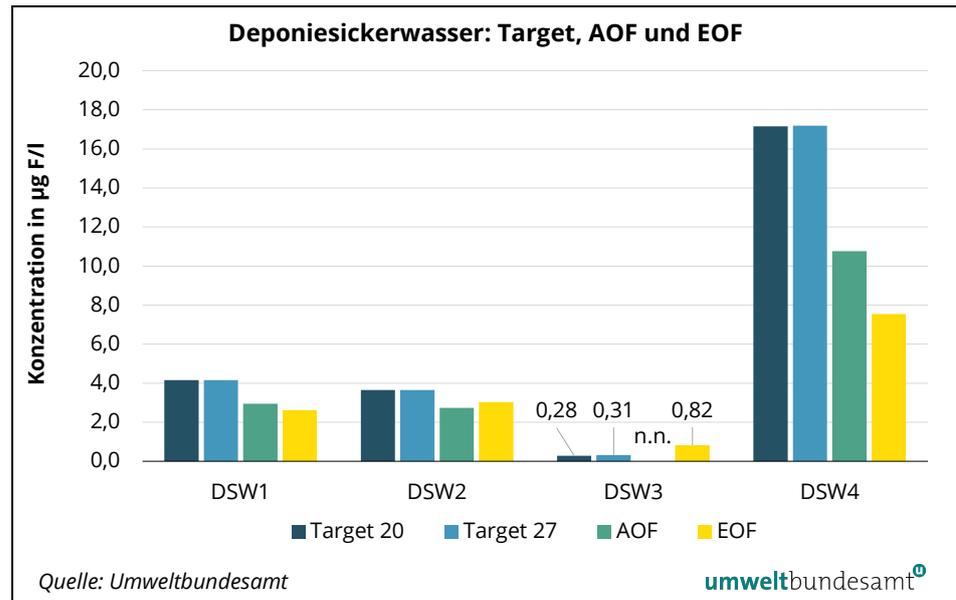


3.2.5 Deponiesickerwasser

Ergebnisse Im untersuchten Deponiesickerwasser wurde AOF in drei Proben (DSW1, DSW2 und DSW4) in Konzentrationen zwischen 2,7–11 µg F/l sowie EOF in allen vier Proben in Konzentrationen zwischen 0,82–7,5 µg F/l nachgewiesen. Tabelle 17 (im Anhang) zeigt die Ergebnisse im Detail.

Im Gegensatz zu den anderen untersuchten Wassermatrizes erfasste der TWRL-Parameter „Summe der PFAS“ (Target 20) im Vergleich zum Parameter „PFAS gesamt“ (AOF und EOF) bei fast jeder Sickerwasserprobe einen größeren Prozentanteil der PFAS-Belastung (siehe Abbildung 16). Je nach Probe waren dies zwischen 133–159 % bezogen auf AOF und 34,5–227 % bezogen auf EOF. Unterschiede zwischen EOF und AOF werden in Kapitel 3.2.7 und 3.2.8 beschrieben.

Abbildung 16:
Konzentrationen der
Parameter „Summe der
PFAS“ nach TWRL
(Target 20), „Summe von
27 PFAS“ (Target 27), AOF
und EOF in µg F/l im
Deponiesickerwasser.



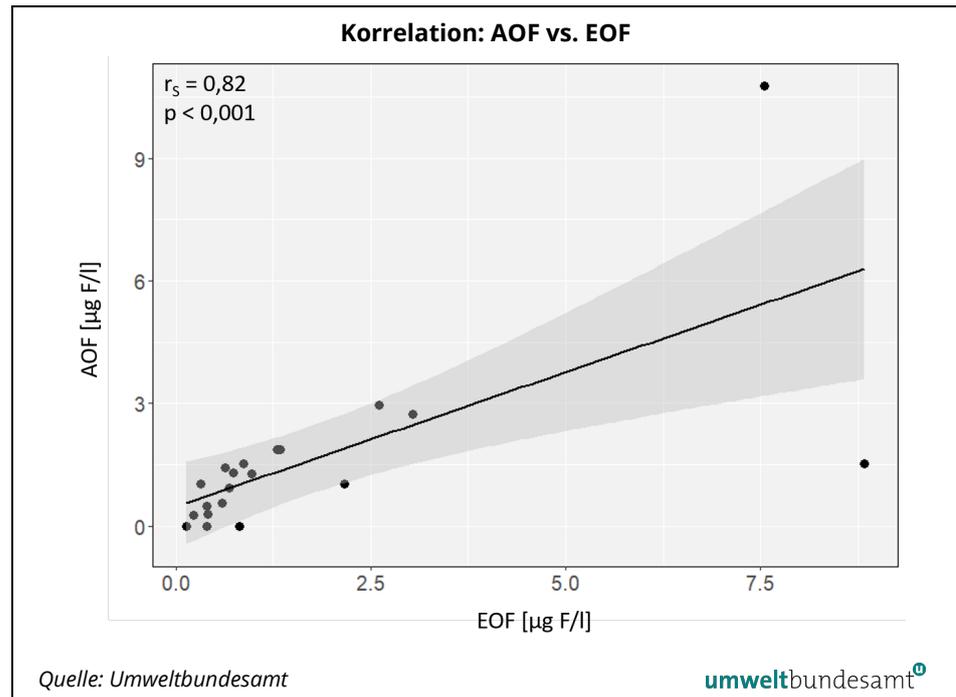
3.2.6 Korrelationen zwischen den Parametern

Korrelation der Parameter

Wie in Abbildung 17 dargestellt, korrelierten die Konzentrationen der Summenparameter AOF und EOF statistisch signifikant miteinander ($r_s^{13}=0,82$; $p<0,001$). Der Parameter „Summe der PFAS“ nach TWRL (Target 20) korrelierte mit keinem der beiden Summenparameter AOF oder EOF (d. h. mit „PFAS gesamt“) statistisch signifikant. Die Summen der PFOA-äquivalenten Konzentration gemäß GWRL- bzw. UQN-RL-Entwurf korrelierten statistisch signifikant mit dem Parameter „Summe der PFAS“ ($r_s=0,96$; $p<0,001$), nicht jedoch mit dem AOF und EOF.

¹³ Spearman-Korrelationskoeffizient (r_s)

Abbildung 17:
Statistisch signifikante
Korrelation zwischen
den beiden Summenpa-
rametern AOF und EOF.



Oben links: Spearman-Korrelationskoeffizient (r_s) und p -Wert bzw. Signifikanzwert.
Die dunkelgraue Fläche repräsentiert das 95 %-Konfidenzintervall.

3.2.7 Diskussion der Messergebnisse und der Anwendbarkeit des adsorbierbar organisch gebundenen Fluors (AOF)

allgemeine Bewertung der Methode

Mit der Bestimmung des AOF kann ein großes Spektrum an PFAS analytisch erfasst werden. Dieses erfasst alle PFAS bekannter und unbekannter Struktur, die an der Aktivkohle adsorbieren. Auch verzweigte Isomere und unbekannte per- und polyfluorierte Alkylethersäuren werden so erfasst. Mittels AOF kann eine gute Annäherung an die PFAS-Gesamtbelastung erreicht werden, die PFAS-Gesamtbelastung ist damit aber nicht zu 100 % bestimmbar.

Während der Probenaufbereitung wird das anorganische Fluor vom organisch gebundenen Fluor getrennt und nur letzteres verbleibt im Aktivkohleröhrchen. Gemessene organisch gebundene Fluorverbindungen sind ausschließlich anthropogenen Ursprungs (d. h. PFAS nach der OECD-Definition). Natürlich vorkommende Substanzen mit organisch gebundenem Fluor sind vernachlässigbar, da sie äußerst selten und nur in minimalen Mengen auf punktuelle Quellen, wie z. B. seltene tropische Pflanzen und Vulkanausbrüche zurückzuführen sind (Gribble, 2010, Isidorov, 1990, Kärrman et al., 2019); es handelt sich dabei nur um sehr kleine Moleküle mit ein bis drei Fluoratomen. Die Bestimmungsgrenzen sind in der vorliegenden Studie mit 200–800 ng F/l etwas höher als jene des EOF. Mit dem Einsatz eines größeren Probenvolumens bei der Probenaufbereitung kann die Bestimmungsgrenze des AOF herabgesetzt werden.

Der Parameter AOF eignet sich nach Anpassung der Bestimmungsgrenzen grundsätzlich zur Überprüfung des Parameters „PFAS gesamt“ nach TWRL. Da aber auch AOF nicht zu 100 % die Gesamtheit aller PFAS erfassen kann, ist eine

genaue Definition des Parameters „PFAS gesamt“ notwendig. Die Parameter „Summe der PFAS“ nach TWRL sowie die vorgeschlagenen (Umwelt-)Qualitätsnormen "Summe der PFOA-Äquivalente" nach GWRL- sowie UQN-RL-Entwurf können mit dieser Methode nicht überprüft werden.

einfache Matrizes

In den untersuchten Matrizes Grundwasser, Oberflächengewässer und Kläranlagenablauf waren die mittels AOF gemessenen Konzentrationen im Vergleich zu den anderen Methoden meistens am höchsten, wie in Abbildung 12, Abbildung 13 und Abbildung 14 in den Kapiteln 3.2.1, 3.2.2 und 3.2.3 ersichtlich. Es ist daher anzunehmen, dass vor allem langkettige lineare PFAS, aber auch ihre verzweigten Isomere, gut an der Aktivkohle adsorbieren und daher mittels AOF erfasst werden. Ähnlich den Ergebnissen der vorliegenden Studie erklärten in einer in Deutschland durchgeführten Untersuchung 17 mit der gezielten Analytik quantifizierten PFAS nur 1,47–41 % des AOF in den dort untersuchten Grundwasserproben, <5 % des AOF in den Oberflächengewässerproben und 8 % des AOF in den Kläranlagenablaufproben (Willach, Brauch und Lange, 2016).

Höhere PFAS-Konzentrationen bei der gezielten Analytik oder höhere EOF-Konzentrationen gegenüber dem AOF, wie sie in der aktuellen Studie z. B. bei der Grundwasserprobe GW4 identifiziert wurden, sind damit erklärbar, dass die Bestimmungsgrenze für AOF höher liegt. Auch kann die Probenaufbereitung (z. B. durch einen unbemerkt abweichend ausgeführten Arbeitsschritt) zu einer verringerten Adsorptionsleistung führen.

komplexe Matrizes

Vor allem bei komplexen Matrizes wie Kläranlagenzulauf und Deponiesickerwasser (siehe Abbildung 15 und Abbildung 16) kann die hohe Anzahl der in der Probe vorhandenen Partikel oder organischen Stoffe (außer PFAS) die Adsorptionsleistung in unterschiedlichem Ausmaß beeinflussen, da diese mit PFAS um Adsorptionsplätze konkurrieren. Auch können PFAS zu einem höheren Anteil in komplexen Strukturen eingeschlossen sein, wodurch es zu keinem Kontakt mit der Aktivkohle kommt. Zudem können bei der AOF-Analyse während der Probenaufbereitung auftretende Verluste im Gegensatz zur gezielten Analytik nicht mit Hilfe von isotope markierten PFAS kompensiert werden.

ultra-kurzkettige PFAS

Ultra-kurzkettige PFAS wie z. B. TFA adsorbieren sehr schlecht an der Aktivkohle und werden daher mit dem AOF kaum erfasst. Das Adsorptionspotenzial bzw. die Wiederfindungen der Einzelsubstanzen in der Aktivkohle wurden in einer deutschen Studie untersucht und lagen für PFBA bei 52 %, PFPeA bei 95 %, PFHxA bei 84 %, PFHpA bei 82 %, PFOA bei 64 %, PFNA bei 47 %, PFDA bei 41 %, PFBS bei 100 %, PFPeS bei 91 %, PFHxS bei 94 %, PFOS bei 64 %, 6:2 FTS bei 63 % und bei GenX bei 87 %. TFA war in der genannten Untersuchung nicht nachweisbar (Abercron et al., 2019). Aktivkohlen können sich jedoch hinsichtlich ihres Adsorptionspotenzials unterscheiden, was sich auf die jeweiligen Wiederfindungen der Einzelsubstanzen auswirkt und daher beim Vergleich von Studien berücksichtigt werden sollte.

3.2.8 Diskussion der Messergebnisse und der Anwendbarkeit des extrahierbar organisch gebundenen Fluors (EOF)

allgemeine Bewertung der Methode

Mit der Bestimmung des EOF kann, wie mit der Messung des AOF (siehe Kapitel 3.2.7), ein großes Spektrum an PFAS unspezifisch analytisch erfasst werden. Verzweigte Isomere und unbekannte per- und polyfluorierte Alkylethersäuren können ebenfalls erfasst werden. Das Prinzip ist ähnlich wie bei AOF, jedoch werden bei der Bestimmung des EOF die Analyten bei der Probenaufbereitung durch ein Lösemittel aus der Probe extrahiert. Mittels EOF ist eine gute Annäherung an die PFAS-Gesamtbelastung möglich. Die PFAS-Gesamtbelastung ist mittels EOF nicht zu 100 % bestimmbar.

Das anorganische Fluor ist bei der Probenaufbereitung vom organisch gebundenem Fluor zu trennen, dies erfolgt durch Festphasen-Flüssigextraktion nach Anwendung eines zusätzlichen Waschschrilles (Miyake et al., 2007, Kärman et al., 2021). Die Bestimmungsgrenzen sind in der vorliegenden Studie mit 200–400 ng F/l etwas niedriger im Vergleich zum AOF. Mit dem Einsatz eines größeren Probenvolumens bei der Probenaufbereitung können auch hier die Bestimmungsgrenzen herabgesetzt werden.

Zur Überprüfung des Parameters „PFAS gesamt“ nach TWRL könnte der EOF prinzipiell herangezogen werden. Da aber auch der EOF nicht die Gesamtheit aller PFAS erfassen kann, ist eine genaue Definition des Parameters „PFAS gesamt“ notwendig, um die Eignung abschließend bewerten zu können. Außerdem ist der Einsatz eines größeren Probenvolumens zur Herabsetzung der Bestimmungsgrenzen erforderlich. Für die Parameter „Summe der PFAS“ und „Summe der PFOA-Äquivalente“ ist die Bestimmung des EOF nicht geeignet.

einfache Matrices

In allen vier untersuchten Kläranlagenablaufproben lagen die gemessenen AOF-Konzentrationen deutlich höher als die EOF-Konzentrationen. Dies traf auch auf zwei der vier untersuchten Grundwasserproben sowie auf drei Oberflächengewässerproben zu. Hingegen konnte für die anderen zwei Grundwasserproben sowie eine Oberflächengewässerprobe das Gegenteil beobachtet werden – hier lagen die EOF-Gehalte über jenen des AOF. Dies könnte damit erklärt werden, dass die Bestimmungsgrenzen für EOF niedriger waren. Trotzdem deuten die Ergebnisse darauf hin, dass die Bestimmung des AOF für einfache Wassermatrizes wie Grundwasser, Oberflächengewässer oder Kläranlagenabläufe im Vergleich zur in der Studie angewendeten EOF-Methode besser geeignet ist, „PFAS gesamt“ zu bestimmen, unter der Voraussetzung, dass die Konzentrationen in der Probe ausreichend hoch sind, um die Bestimmungsgrenze zu erreichen bzw. zu überschreiten.

komplexe Matrices

In zwei von vier Kläranlagenzulaufproben sowie in zwei von vier Deponiesickerwasserproben lagen die EOF-Konzentrationen geringfügig über jenen des AOF (ohne Berücksichtigung der Messunsicherheit). Einerseits kann dies auf die niedrigeren Bestimmungsgrenzen bei AOF zurückgeführt werden (z. B. bei Probe DSW3), andererseits könnte die Komplexität der Matrices die Methoden in unterschiedlichem Ausmaß beeinflusst haben (z. B. Konkurrenz um Adsorptionsplätze, siehe dazu auch Kapitel 3.2.7). Lediglich in drei der untersuchten Depo-

niesickerwasserproben waren die Summenkonzentrationen der gezielten Analytik höher, was vermutlich darauf zurückzuführen ist, dass viele PFAS möglicherweise stärker an bestimmte Partikel im Deponiesickerwasser gebunden oder in Partikeln eingeschlossen waren und somit nicht mitextrahiert wurden und die Extraktionsverluste nicht wie bei der gezielten Analytik mit Surrogaten kompensiert werden konnten. Modifikationen in der Probenaufbereitung könnten hier die Extraktionsverluste mindern, z. B. optimierte Reinigungsschritte nach dem Laden der Probe.

ultra-kurzkettige PFAS

Ultra-kurzkettige PFAS werden mit dem Parameter EOF kaum bis gar nicht miterfasst, da TFA sehr schlecht an die in der aktuellen Studie verwendeten Chromabond HR-XAW Kartuschen sorbiert. In einer Studie, welche die Wiederfindungen nach der Extraktion untersuchte, zeigten sich für TFA, Trifluormethansulfonsäure (TFMS) und Perfluorpropansäure (PFPrA) Wiederfindungen von 1 %, 6 % und 8 % (Kärrman et al., 2021). Diese Extraktionsverluste könnten jedoch durch die Anwendung von modifizierten Kartuschen minimiert und TFA dadurch vermutlich mit dem Parameter EOF miterfasst werden.

3.3 Total Oxidizable Precursor Assay (TOPA)

Analysemethode

Das Prinzip des TOPA beruht darauf, dass unbekannte polyfluorierte Alkylsäuren (Vorläufersubstanzen) unter oxidativen Bedingungen zu den extrem persistenten und bekannten perfluorierten Alkylsäuren transformiert werden und somit nach der Oxidation als diese gezielt analysiert werden können. Die PFAS-Gesamtkonzentration in einer Probe lässt sich dadurch besser ermitteln. Da bei der Anwendung des TOPA die gezielte Analytik (siehe Kapitel 3.1) zum Einsatz kommt, können die Ergebnisse des TOPA ebenfalls in fluoräquivalente Konzentrationen (d. h. µg F/l) umgerechnet werden. Damit ist eine Vergleichbarkeit mit den Parametern AOF und EOF möglich. Klar hervorgehoben werden muss, dass mit dem TOPA ein größeres Spektrum an PFAS als in der herkömmlichen gezielten Einzelanalytik erfasst wird, weil auch unbekannte polyfluorierte Alkylsäuren als perfluorierte Alkylsäuren indirekt miterfasst werden können. Die PFAS-Gesamtbelastung kann – wie auch bei AOF und EOF – mittels TOPA nicht zu 100 % bestimmt werden (siehe dazu auch Kapitel 3.3.7).

Qualitätskontrolle

In allen untersuchten Proben wurde der isotoopenmarkierte Standard 6:2 FTS-13C2, welcher den Proben als Positivkontrolle zugesetzt wurde, zu >90 % abgebaut. Dies weist darauf hin, dass der TOPA bzw. die Oxidation sehr effizient war. In Tabelle 14 und Tabelle 15 (im Anhang) sind die Ergebnisse nach der Oxidation zusammengefasst.

3.3.1 Grundwasser

Ergebnisse nach der Oxidation

In den vier untersuchten Grundwasserproben lag sowohl die Summenkonzentration aus den 20 PFAS nach der Oxidation (TOPA 20, umfasst dieselben

20 PFAS wie der Parameter „Summe der PFAS“) sowie aus allen 27 analysierten PFAS nach der Oxidation (TOPA 27) zwischen 0,080–0,67 µg/l (vgl. Tabelle 14 im Anhang). In µg F/l ausgedrückt lagen die Konzentrationen zwischen 0,051–0,43 µg F/l (vgl. Tabelle 16 im Anhang).

Abbildung 18 zeigt, dass die PFAS-Konzentrationen (in µg F/l) nach der Oxidation (TOPA 20 und TOPA 27) in den drei Grundwasserproben GW1, GW2 und GW3 um 15–21 % niedriger waren als vor der Oxidation. Die PFAS-Konzentrationen der Grundwasserprobe GW4 waren vor (gezielte Analytik bzw. Target 20 und Target 27) und nach der Oxidation (TOPA 20 und TOPA 27) nahezu identisch. Während die PFBA-Konzentrationen in allen Proben nach der Oxidation zunahmen (zwischen 20–58 %), zeigte sich im Gegensatz dazu bei fast allen der PFSAs (C4–C8) eine Abnahme der Konzentration (siehe Abbildung 19). In Abbildung 19 (sowie in Abbildung 40 im Anhang) ist gut erkennbar, dass 6:2 FTS nach der Oxidation nicht mehr nachweisbar war. Mögliche Begründungen für diese Unterschiede werden in Kapitel 3.3.7 diskutiert.

Abbildung 18: Vergleich der Konzentrationen des TWRL-Parameters „Summe der PFAS“ (Target 20) und der „Summe von 27 PFAS“ (Target 27) vor und nach der Oxidation in µg F/l sowie Konzentrationen des AOF, des EOF und der TFA in µg F/l in den vier untersuchten Grundwasserproben.

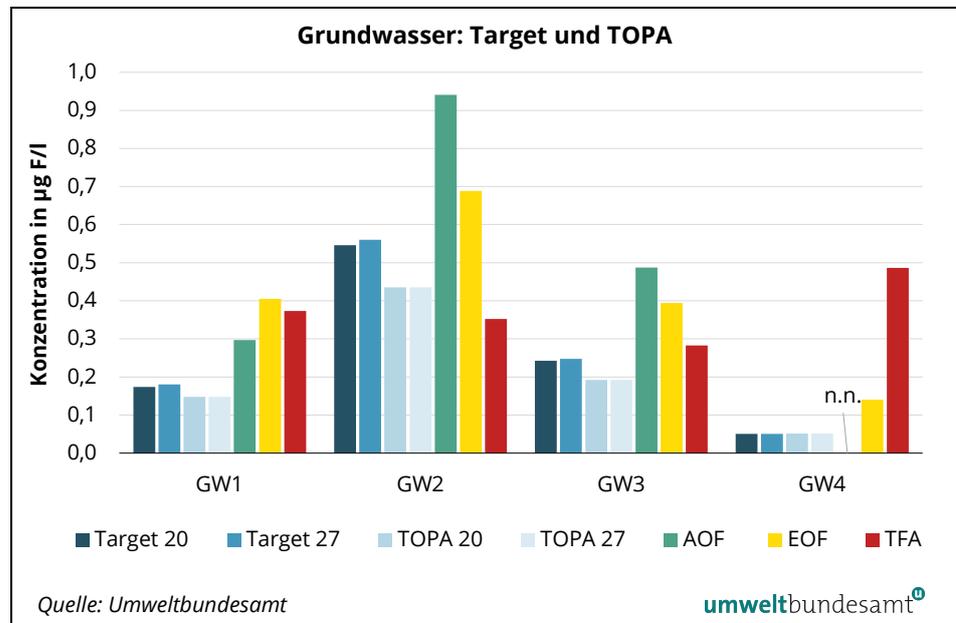
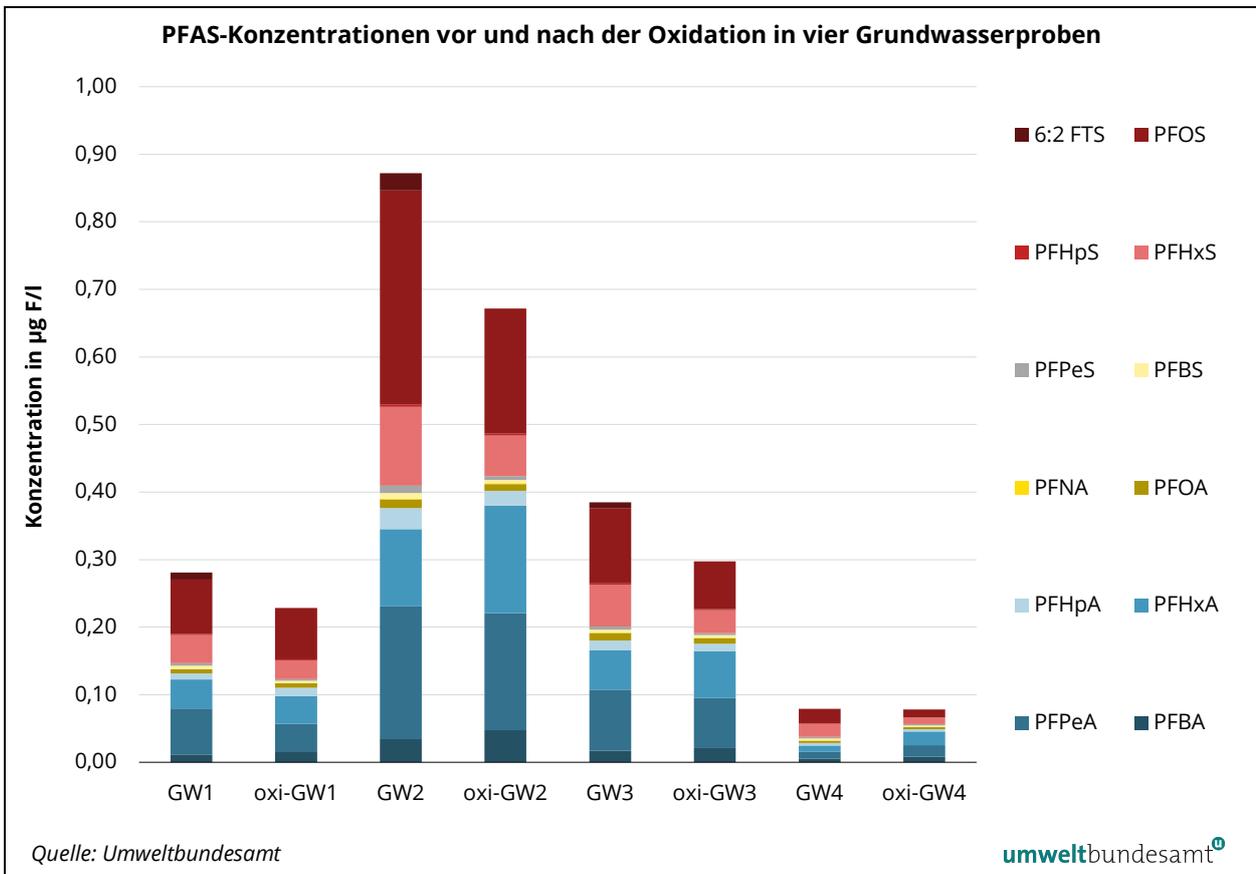


Abbildung 19: Konzentrationen der nachweisbaren PFAS in vier Grundwasserproben vor (GW1–GW4) und nach (oxi-GW1–oxi-GW4) der Oxidation in µg/l.



3.3.2 Oberflächengewässer

Ergebnisse nach der Oxidation

Nach der Oxidation wurde mittels gezielter Analytik die „Summe der PFAS“ (TOPA 20) sowie die „Summe der 27 PFAS“ (TOPA 27) bestimmt. Die gemessenen Konzentrationen lagen zwischen 0,050–0,068 µg/l (0,032–0,044 µg F/l). In Tabelle 14 im Anhang sind die Ergebnisse im Detail dargestellt. Die Ergebnisse bezogen auf µg F/l finden sich in Tabelle 16 (im Anhang).

Abbildung 20 (A und B) zeigt, dass die PFAS-Konzentrationen nach der Oxidation aller Oberflächengewässerproben höher waren als vor der Oxidation. Der Parameter „Summe der PFAS“ (Target 20) erfasste nur zwischen 8–48 % der Summenkonzentrationen, die mittels TOPA bestimmt wurden. Wie in Abbildung 20 (A) ersichtlich, liegen die gemessenen Summenkonzentrationen (in µg F/l), die mittels TOPA ermittelt wurden, jedoch weit unter den gemessenen Summenkonzentrationen der beiden Parameter AOF und EOF.

In den Oberflächengewässerproben stiegen die Konzentrationen der PFCAs (C4–C8) und der kurzkettigen PFASs (C4–C5) nach der Oxidation an (siehe Abbildung 21). Die PFBA-Konzentrationen stiegen um das 2–15-Fache, bei PFPeA um das 5–34-Fache, bei PFHxA um das 2–8-Fache, bei PFHpA um das 2–6-Fache und bei PFOA um das bis zu 5-Fache. Lediglich in den Proben OW3 und OW4 stieg

die PFBS-Konzentration nach der Oxidation um das 2–3-Fache an. In allen Oberflächengewässerproben war PFPeS nur nach der Oxidation nachweisbar (0,017–0,026 µg/l). 6:2 FTS war nach der Oxidation nicht mehr zu detektieren (siehe Abbildung 21, sowie Abbildung 41 im Anhang).

Abbildung 20:
A) Vergleich der Konzentrationen des TWRL-Parameters „Summe der PFAS“ (Target 20) und der Summen von 27 PFAS (Target 27) jeweils vor und nach der Oxidation sowie der Konzentrationen des AOF, EOF und der TFA in µg F/l in vier Oberflächengewässerproben.

B) Vergleich der Konzentrationen des TWRL-Parameters „Summe der PFAS“ (Target 20) und der Summen von 27 PFAS (Target 27) jeweils vor und nach der Oxidation in µg F/l für vier Oberflächengewässerproben.

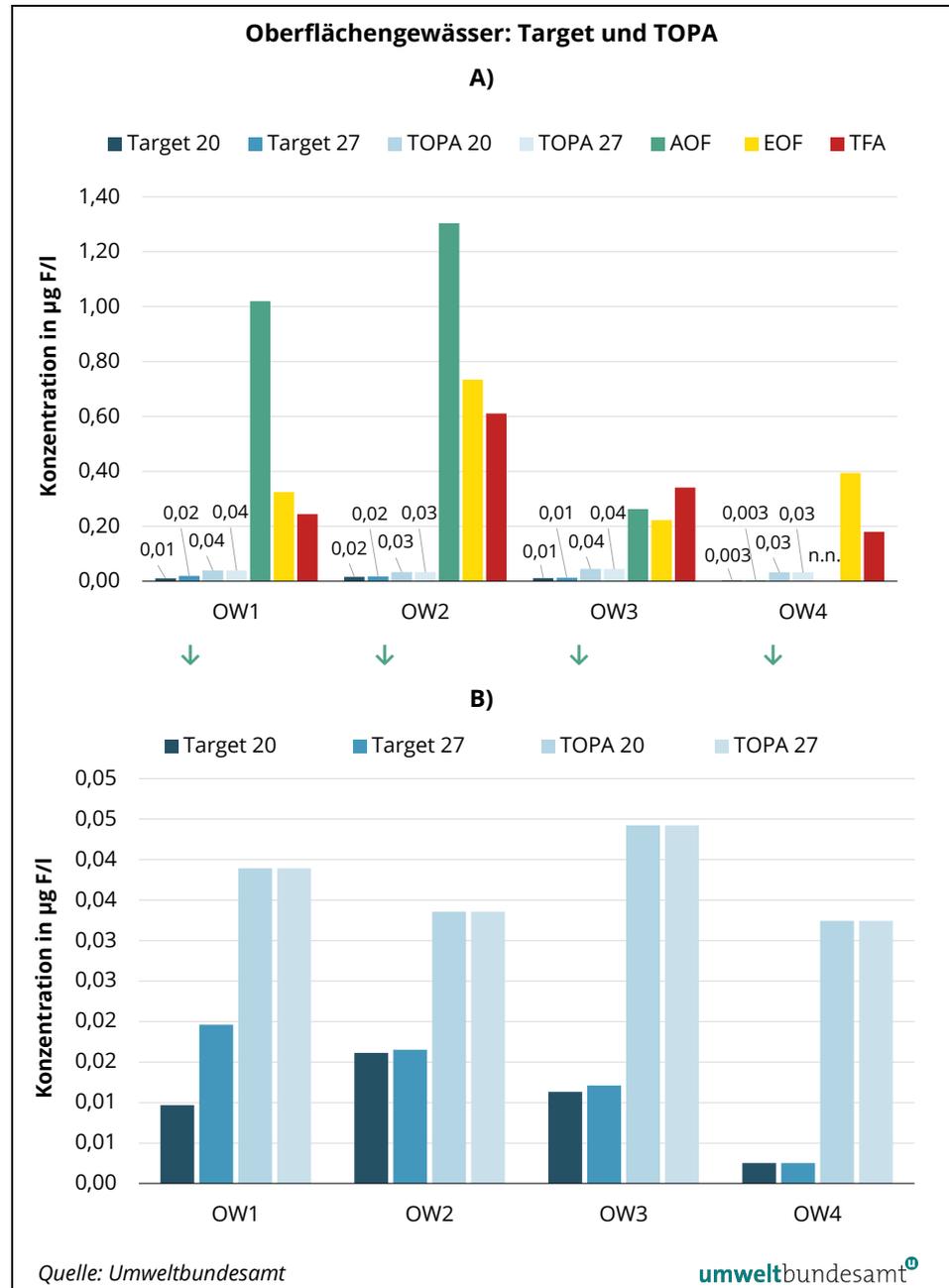
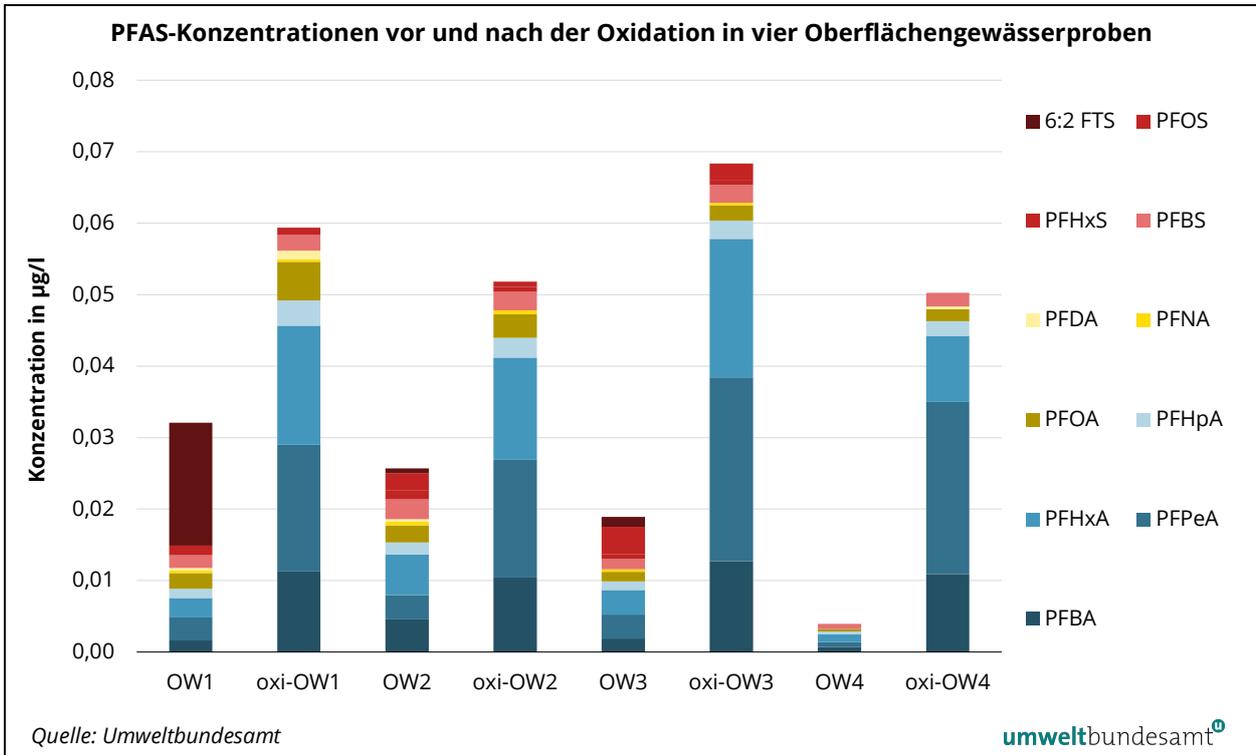


Abbildung 21: Konzentrationen der nachweisbaren PFAS in vier Oberflächengewässerproben vor (OW1-OW4) und nach (oxi-OW1-oxi-OW4) der Oxidation in µg/l.



3.3.3 Kläranlagenablauf

Ergebnisse nach der Oxidation

In den untersuchten Kläranlagenablaufproben lagen die Konzentrationen der „Summe der PFAS“ (Target 20) sowie der Summen von 27 PFAS (Target 27) nach der Oxidation zwischen 0,037–0,20 µg/l bzw. 0,024–0,13 µg F/l. Tabelle 14 und Tabelle 16 (im Anhang) zeigen die Ergebnisse im Detail.

Abbildung 22 (A) zeigt, dass die PFAS-Konzentrationen nach der Oxidation in drei Kläranlagenablaufproben (KAL1, KAL3 und KAL4) höher waren als vor der Oxidation (siehe Ergebnisse der gezielten Analytik). In der Probe KAL2, waren die Konzentrationen vor und nach der Oxidation nahezu identisch. Der Parameter „Summe der PFAS“ bzw. die Summe der 20 PFAS laut TWRL (Target 20) erfasste bei den drei Proben KAL1, KAL2 und KAL4 nur zwischen 26–55 % der mittels TOPA bestimmten Summenkonzentrationen. Wie in Abbildung 22 (B) ersichtlich, liegen die Summenkonzentrationen aller vier Kläranlagenablaufproben, die mittels TOPA erfasst wurden, weit unter den gemessenen Summenkonzentrationen der beiden Parameter AOF und EOF.

Nach der Oxidation stiegen die PFBA-Konzentrationen in allen vier Kläranlagenablaufproben um das 2–7-Fache an (siehe Abbildung 23). Die PFPeA-Konzentrationen in den Proben KAL1, KAL3 und KAL4 stiegen nach der Oxidation um das 10–28-Fache, bei PFHxA um das 2–5-Fache, bei PFHpA um das 5–7-Fache und bei PFOA in der Probe KAL3 um das 4-Fache. Die PFCA-Konzentrationen bei der Probe KAL2 änderten sich nach der Oxidation nicht wesentlich. Ähnliches wurde

bei den Proben KAL1, KAL2 und KAL4 für PFOA beobachtet. Bei den PFASs fiel lediglich bei der Probe KAL2 eine 13-fache Konzentrationszunahme von PFPeS auf. Bei allen anderen Proben waren die Konzentrationsunterschiede für die PFASs ansonsten vor und nach der Oxidation nahezu identisch. Wie in Abbildung 23 (und Abbildung 42 im Anhang) ersichtlich, waren die Vorläufersubstanzen 6:2 FTS und 8:2 FTS in den Kläranlagenablaufproben nach der Oxidation nicht mehr nachweisbar. DONA, welches in einer Kläranlagenablaufprobe (KAL2) in einer Konzentration <BG identifiziert wurde, wurde in der oxidierten Probe nicht mehr nachgewiesen.

Abbildung 22:
A) Vergleich der Konzentrationen des TWRL-Parameters „Summe der PFAS“ (Target 20) und der „Summe von 27 PFAS“ (Target 27) jeweils vor und nach der Oxidation sowie die Konzentrationen des AOF, EOF und der TFA in µg F/l in vier Kläranlagenablaufproben.
B) Vergleich der Konzentrationen des TWRL-Parameters „Summe der PFAS“ (Target 20) und der „Summe von 27 PFAS“ (Target 27) jeweils vor und nach der Oxidation in µg F/l für vier Kläranlagenablaufproben.

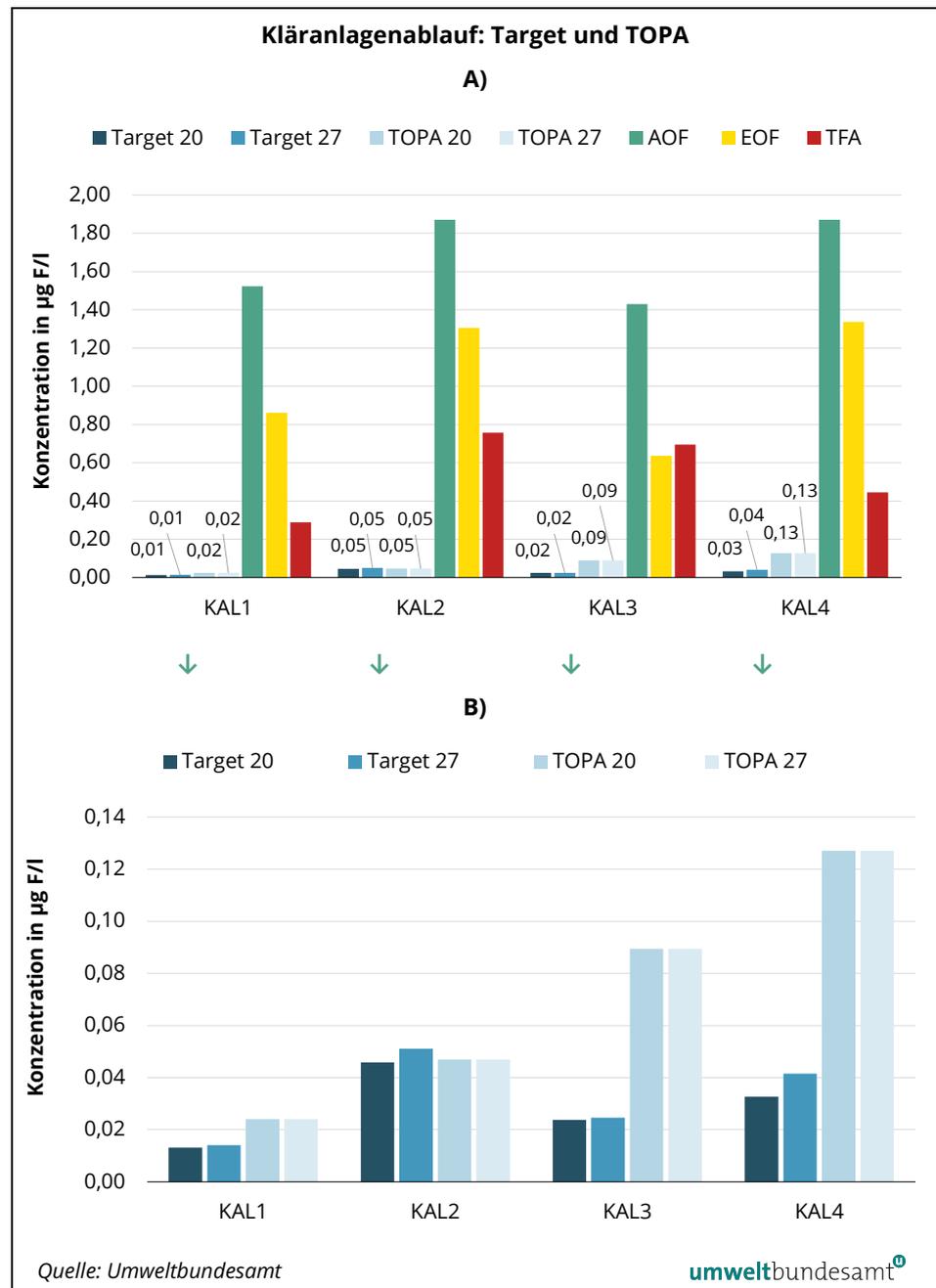
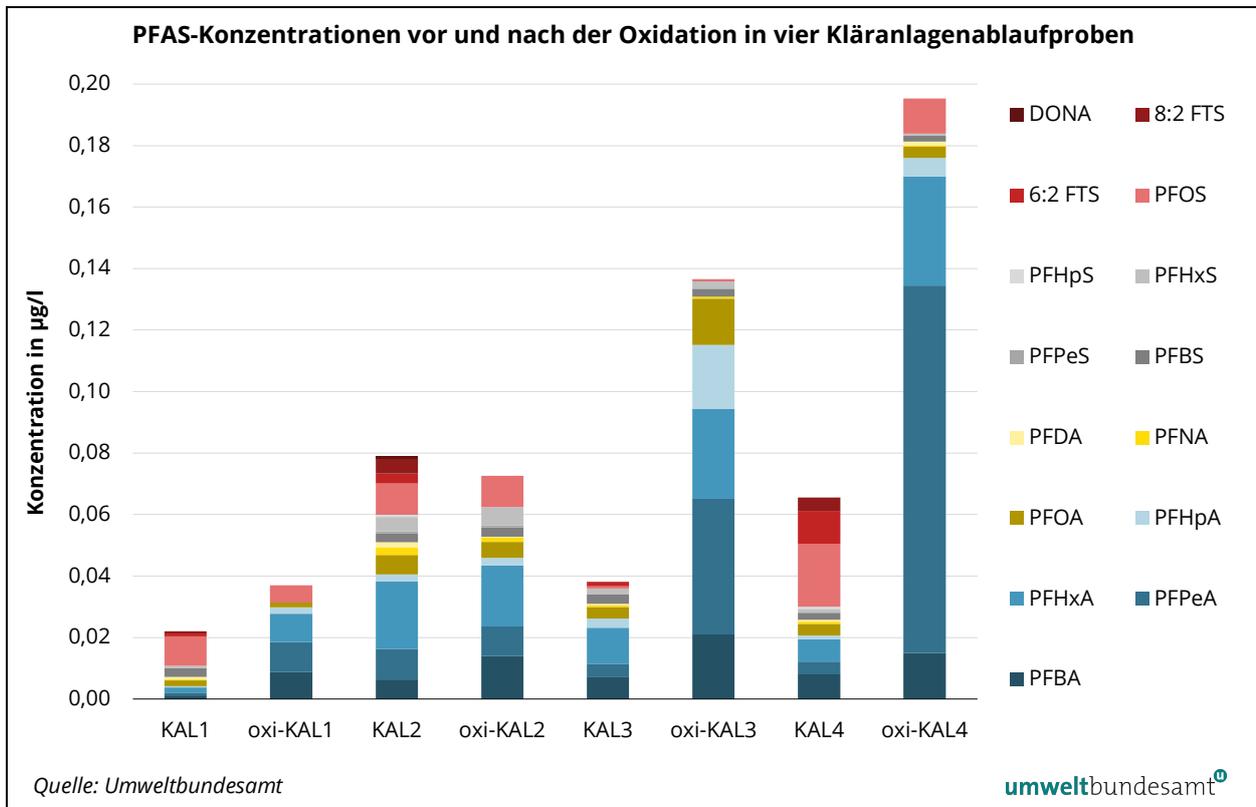


Abbildung 23: Konzentrationen der nachweisbaren PFAS in vier Kläranlagenablaufproben vor (KAL1–KAL4) und nach (oxi-KAL1–oxi-KAL4) der Oxidation in µg/l.



3.3.4 Kläranlagenzulauf

Ergebnisse nach der Oxidation

Die mittels gezielter Analytik nach der Oxidation ermittelten Summenkonzentrationen für 20 PFAS (TOPA 20) sowie für die Summe der 27 PFAS (TOPA 27) lagen jeweils zwischen 0,099–2,6 µg/l bzw. zwischen 0,064–1,7 µg F/l in den untersuchten Kläranlagenzulaufproben siehe Tabelle 15 und Tabelle 17 im Anhang).

Abbildung 24 (A) zeigt, dass die PFAS-Konzentrationen nach der Oxidation in allen vier Kläranlagenzulaufproben höher waren als vor der Oxidation. Der Parameter „Summe der PFAS“ nach TWRL (Target 20) erfasste nur zwischen 1,5–29 % der mit dem TOPA ermittelten Summenkonzentrationen. Wie in Abbildung 24 (B) ersichtlich, liegen die Summenkonzentrationen der Kläranlagenzulaufproben, die mittels TOPA erfasst wurden, unter den gemessenen Summenkonzentrationen der beiden Parameter AOF und EOF, lediglich bei der Probe KZL2 ist die Konzentration des AOF niedriger.

Nach der Oxidation stiegen die PFBA-Konzentrationen in allen vier Kläranlagenzulaufproben um das 4–43-Fache an. Für PFPeA stiegen die Konzentrationen um das 10–245-Fache, für PFHxA um das 3–84-Fache und für PFHpA um das 2–40-Fache sowie für PFOA in zumindest drei der vier Proben (KZL1, KZL 2 und KZL3) um das 5–6-Fache (siehe Abbildung 25). Bei den PFASs war lediglich die PFPeS-Konzentrationszunahme nach der Oxidation stark erhöht (29–2.400-fa-

che Konzentration). Bei allen anderen Proben waren die PFASs-Konzentrationsunterschiede vor und nach der Oxidation nahezu identisch. In Abbildung 25 (und Abbildung 43, im Anhang) ist ersichtlich, dass die Vorläufersubstanzen 6:2 FTS und 8:2 FTS in den Kläranlagenzulaufproben nach der Oxidation nicht mehr nachweisbar waren. DONA und GenX, welche in je einer Kläranlagenzulaufprobe (KZL2 und KZL4) in Gehalten <BG identifiziert wurden, wurden in den oxidierten Proben nicht mehr nachgewiesen.

Abbildung 24:
A) Vergleich der Konzentrationen des TWRL-Parameters „Summe der PFAS“ (Target 20) und der „Summe von 27 PFAS“ (Target 27) jeweils vor und nach der Oxidation, sowie die Konzentrationen des AOF, EOF und der TFA in µg F/l in vier Kläranlagenzulaufproben.

B) Vergleich der Konzentrationen des TWRL-Parameters „Summe der PFAS“ (Target 20) und der „Summe von 27 PFAS“ (Target 27) jeweils vor und nach der Oxidation in µg F/l für vier Kläranlagenzulaufproben.

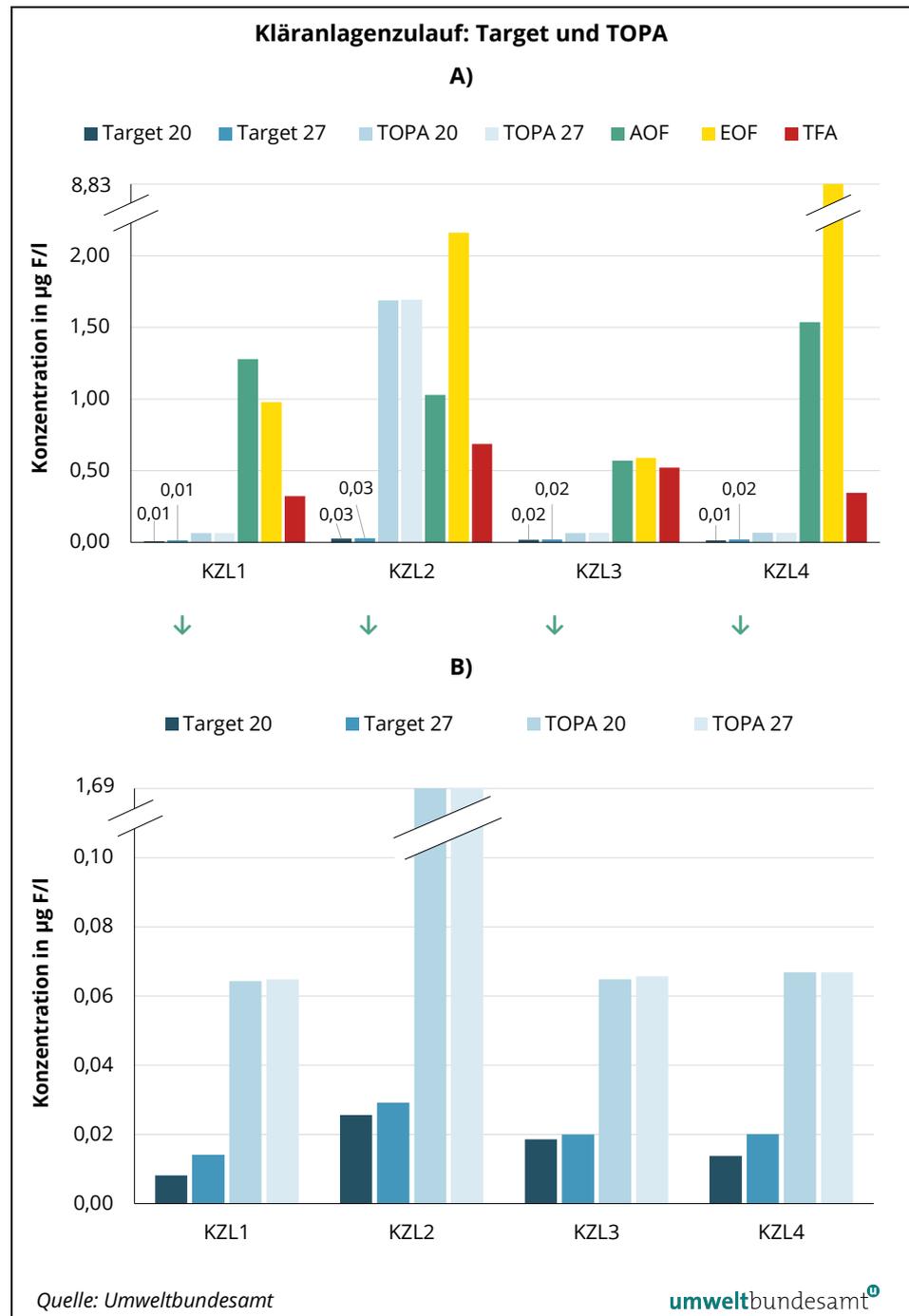
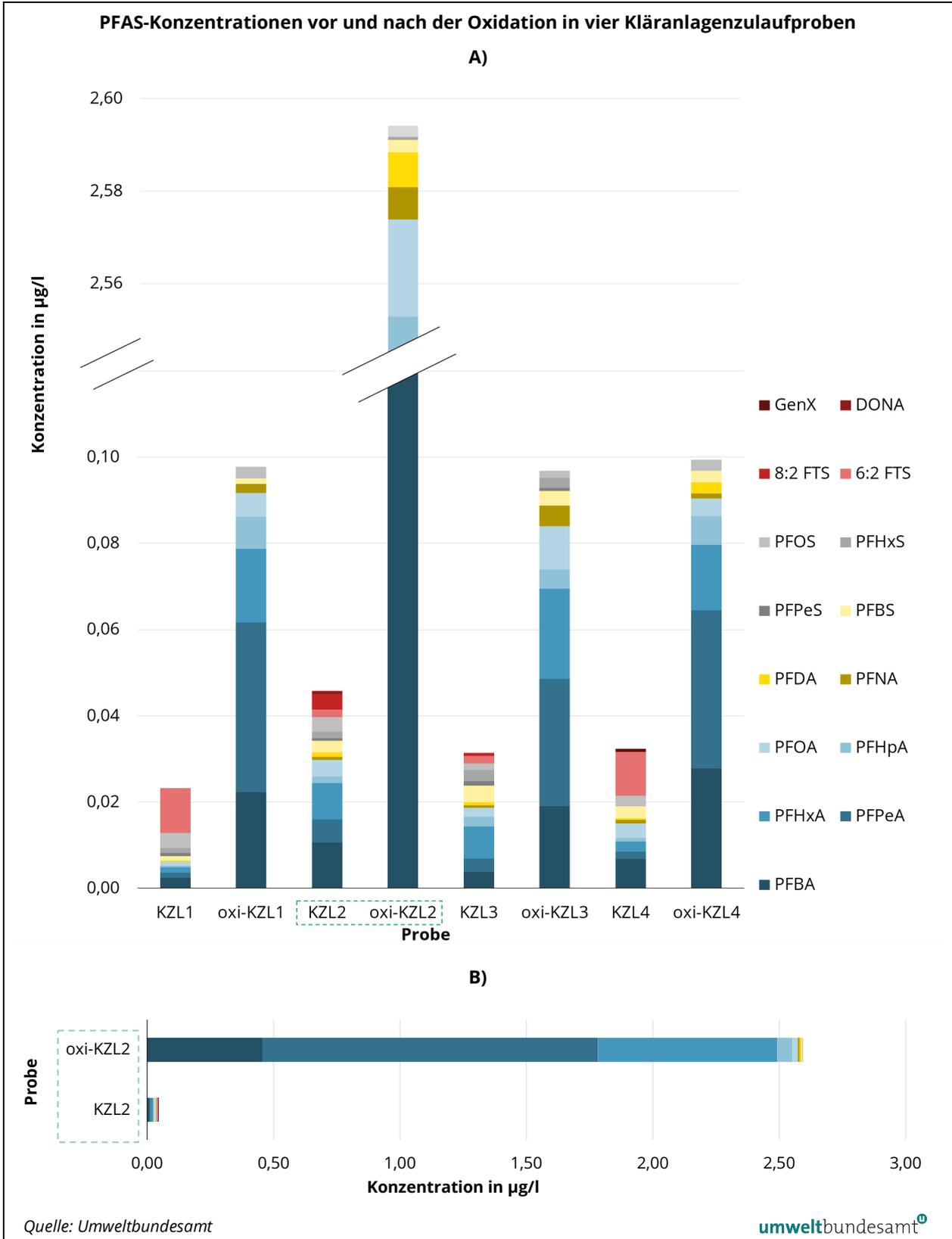


Abbildung 25: **A)** Konzentrationen der nachweisbaren PFAS in vier Kläranlagenzulaufproben vor (KZL1–KZL4) und nach (oxi-KZL1–oxi-KZL4) der Oxidation in µg/l.
B) Konzentrationen der nachweisbaren PFAS in der Kläranlagenzulaufprobe vor (KZL2) und nach (oxi-KZL2) der Oxidation in µg/l.



3.3.5 Deponiesickerwasser

Ergebnisse nach der Oxidation

Die Konzentrationen der mittels gezielter Analytik gemessen 20 PFAS (TOPA 20) sowie die Summe der 27 PFAS (TOPA 27) lagen in den Deponiesickerwasserproben nach der Oxidation jeweils zwischen 0,49–17 µg/l (vgl. Tabelle 15 im Anhang) bzw. zwischen 0,31–11 µg F/l (vgl. Tabelle 17 im Anhang).

Abbildung 26 zeigt, dass sich die PFAS-Konzentrationen nach der Oxidation in den Deponiesickerwasserproben kaum von den Konzentrationen vor der Oxidation unterschieden. In der Probe DSW4 waren die Konzentrationen nach der Oxidation sogar deutlich niedriger als davor. Diese Ergebnisse werden in Kapitel 3.3.7 diskutiert. Wie in Abbildung 26 ebenfalls ersichtlich unterschieden sich die Werte der Parameter „Summe der PFAS“ nach TWRL (Target 20) und „PFAS gesamt“ bzw. AOF, EOF und TOPA ebenfalls kaum voneinander, mit Ausnahme von Probe DSW4, in welcher die Konzentration vor der Oxidation höher als nach der Oxidation war (siehe dazu Kapitel 3.3.7).

Nach der Oxidation waren die Konzentrationen der PFCAs (C4–C9) etwa gleich oder sogar etwas niedriger als vor der Oxidation (siehe Abbildung 27), lagen jedoch innerhalb des Bereichs der Messunsicherheit. Dasselbe wurde auch für PFBS, PFHxS, PFHpS und PFOS beobachtet. Die PFPeS-Konzentrationen waren jedoch in allen Proben nach der Oxidation um den Faktor 8–93 erhöht. In Abbildung 27 (und Abbildung 44 im Anhang) ist ersichtlich, dass die nachgewiesenen Vorläufersubstanzen 6:2 FTS und 8:2 FTS in den Deponiesickerwasserproben nach der Oxidation nicht mehr nachweisbar waren.

Abbildung 26: Vergleich der Konzentrationen des TWRL-Parameters „Summe der PFAS“ (Target 20) und der „Summe von 27 PFAS“ (Target 27) jeweils vor und nach der Oxidation sowie die Konzentrationen des AOF, EOF und der TFA in µg F/l in vier Deponiesickerwasserproben.

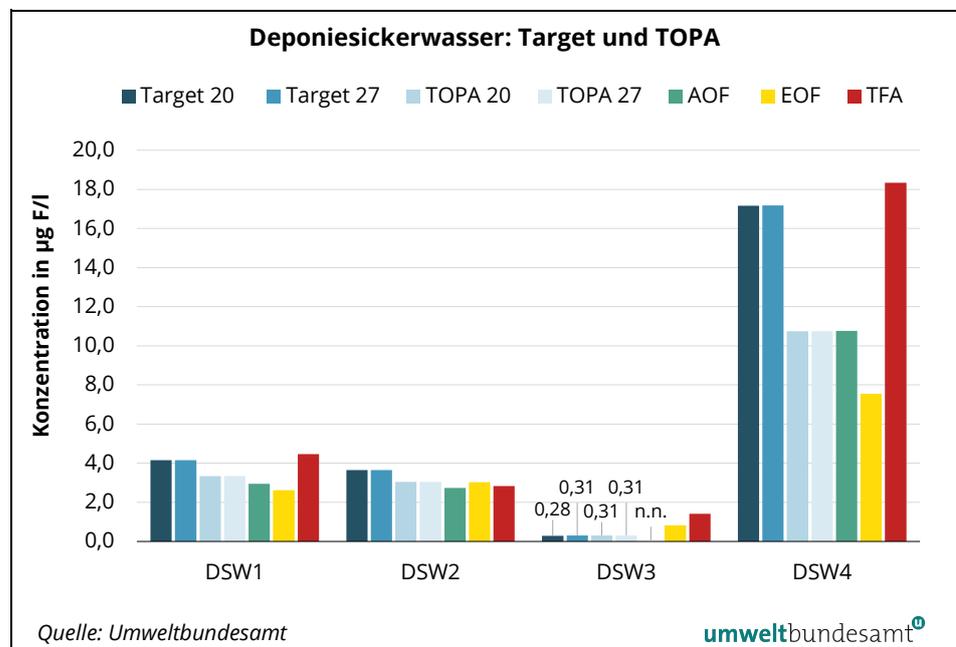
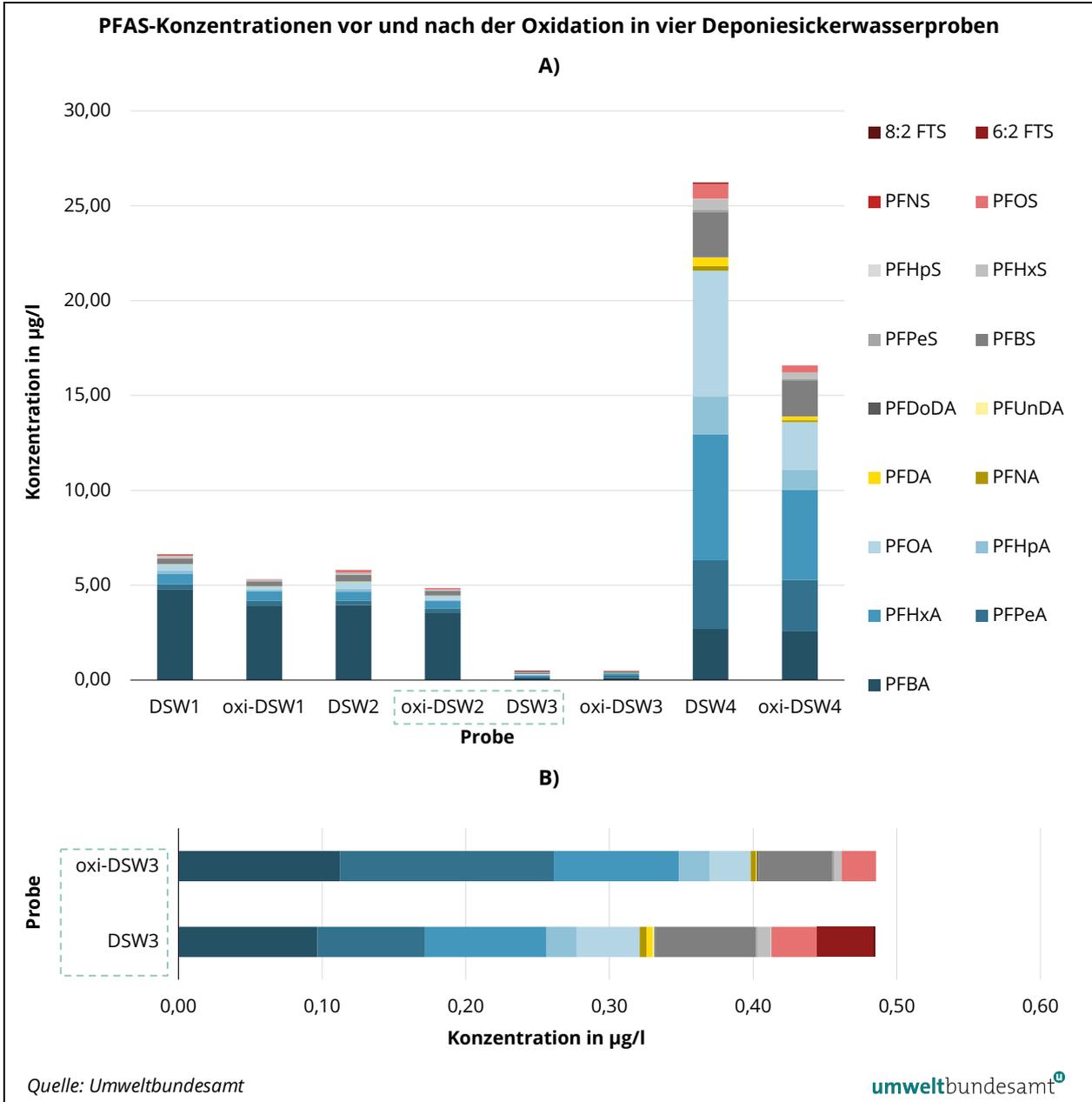


Abbildung 27: **A)** Konzentrationen der nachweisbaren PFAS in vier Deponiesickerwasserproben vor (DSW1–DSW4) und nach (oxi-DSW1–oxi-DSW4) der Oxidation in µg/l.
B) Konzentrationen der nachweisbaren PFAS in der Deponiesickerwasserprobe vor (DSW3) und (oxi-DSW3) nach der Oxidation in µg/l.



3.3.6 Korrelationen zwischen den Parametern

Korrelation der Parameter

Die Konzentrationen der Summenparameter TOPA 20 und TOPA 27 korrelierten statistisch signifikant mit den Summen der PFOA-äquivalenten Konzentrationen gemäß GWRL- bzw. UQN-RL-Entwurf ($r_s=0,77$; $p<0,001$) und mit dem Parameter „Summe der PFAS“ gemäß TWRL ($r_s=0,84$; $p<0,001$).

3.3.7 Diskussion der Ergebnisse und der Anwendbarkeit des Total Oxidizable Precursor Assays (TOPA)

allgemeine Bewertung der Methode

Der TOPA nutzt die Persistenz der perfluorierten Alkylsäuren sowie die Eigenschaft der polyfluorierten Alkylsäuren, zu perfluorierten Alkylsäuren zu transformieren. Die Konzentration der perfluorierten Alkylsäuren wird vor und nach der Oxidation gemessen, wobei es bei Vorhandensein von polyfluorierten Substanzen in der Probe zu einem Anstieg der Konzentration nach der Oxidation kommt. Ein häufig verwendeter TOPA, der auch in dieser Studie angewendet wurde, beruht auf der Thermolyse mit Persulfat bei einem $\text{pH} \geq 12$ (Houtz und Sedlak, 2012, Göckener et al., 2021). Auch die Verwendung eines anderen TOPA ist möglich, z. B. mit Ozon als Oxidationsmittel (Kaiser et al., 2021). Die Bestimmungsgrenzen liegen mit 0,50–1,0 ng/l im Vergleich zu AOF, EOF und biologischem Wirktest um ein Vielfaches niedriger.

Der TOPA eignet sich prinzipiell für die Bestimmung des Parameters „PFAS gesamt“, da auch viele polyfluorierte Alkylsubstanzen nach der Oxidation indirekt miterfasst werden können. Es muss aber klar hervorgehoben werden, dass der TOPA nicht die PFAS-Gesamtkonzentration zu 100 % messen kann, er bietet lediglich eine Annäherung daran. Eine Norm die sich auf den Parameter „PFAS gesamt“ bezieht wäre notwendig. Weiters ist zu berücksichtigen, dass der TOPA nur dann funktioniert, wenn auch polyfluorierte Alkylsubstanzen in der Probe vorkommen. Ist dies nicht der Fall sind die Ergebnisse der gezielten Analytik vor der Oxidation zu bevorzugen, da nach der Oxidation die gemessenen PFAS-Konzentrationen sogar niedriger als vor der Oxidation sein können.

einfache Matrices

In drei Grundwasserproben und einer der Kläranlagenablaufproben waren die Konzentrationen des TOPA im Vergleich zur gezielten Analytik geringfügig niedriger bzw. bei GW1 und KAL2 gleich, wenn die Messunsicherheit (20 %) berücksichtigt wird. Mögliche Erklärungen für die geringeren TOPA-Konzentrationen im Grundwasser sind, dass kaum Vorläufersubstanzen im Grundwasser vorkamen, oder/und das organisch gebundenes Fluor teilweise zu anorganischem Fluor transformierte. Möglich ist auch, dass manche lang- und kurzkettigen PFAS zu ultra-kurzkettigen PFAS bei der Oxidation abgebaut und somit nicht miterfasst wurden. Es wurden jedoch im Rahmen der Studie keine oxidierten Proben auf das Vorkommen von TFA analysiert, um diese Hypothese zu bestätigen. Laborexperimente haben allerdings bereits gezeigt, dass langkettige PFAS auch während der Oxidation teilweise gespalten werden (d. h. ein vollständig fluoriertes Methyl- oder Methylen-Kohlenstoffatom löst sich aus dem Molekülgerüst), wodurch ultra-kurzkettige PFAAs (<C4, z. B. TFA) entstehen (Janda et al., 2019).

komplexe Matrices

Während die TOPA-Konzentrationen in allen untersuchten Kläranlagenzulaufproben im Vergleich zur gezielten Analytik höher waren, waren die Konzentrationen in den untersuchten Deponiesickerwasserproben nach der Oxidation gleich¹⁴ (DSW1–3) oder niedriger (DSW4). Auch hier spricht die oben angeführte

¹⁴ Unter Berücksichtigung der Messunsicherheit von 20 %.

Hypothese dafür, dass perfluorierte Alkylsäuren teilweise zu anorganischem Fluor oder ultra-kurzkettigen PFAS oxidiert wurden.

Vorläufersubstanzen

In der vorliegenden Studie war 6:2 FTS nach der Oxidation in keiner Probe mehr nachweisbar. Andere Studien zeigten, dass 6:2 FTS und 8:2 FTS während der Oxidation zu 88–97 % in PFCAs transformiert wurden, unter anderem auch in die ultra-kurzkettige PFPrA¹⁵. 6:2 FTS oxidierte nachweislich zu PFPrA, PFBA, PFPeA, PFHxA und PFHpA. 8:2 FTS oxidierte nachweislich zu PFPrA, PFBA, PFPeA, PFHxA, PFHpA, PFOA und PFNA (Martin et al., 2019). Auch eine weitere Studie zeigte, dass z. B. die FTS nach der Oxidation zu PFCAs mit unterschiedlichen Kettenlängen abgebaut wurden (Joerss et al., 2020).

per- und polyfluorierte Alkylethersäuren

In der vorliegenden Studie zeigte sich, dass per- und polyfluorierte Alkylethersäuren (z. B. DONA, GenX und F-53B) nach der Oxidation nicht mehr in den Proben nachweisbar waren. Da DONA und GenX vor der Oxidation aber nur in Konzentrationen <BG nachgewiesen wurden, war eine Bewertung des Verhaltens von per- und polyfluorierte Alkylethersäuren beim TOPA bei den untersuchten Matrices hier nicht möglich. Per- und polyfluorierte Alkylethersäuren sind unter starken oxidativen Bedingungen normalerweise kaum bis gar nicht abbaubar (Zhang et al., 2019, Kaiser et al., 2021). In einer Studie oxidierten DONA und F-53B teilweise zu anderen Verbindungen, GenX jedoch verblieb auch unter den oxidativen Bedingungen des TOPA stabil (Joerss et al., 2020). Im Vergleich dazu berichtete eine weitere Studie, dass DONA zwar während der Anwendung des TOPA zur Perfluor-3-methoxypropansäure (PFMOPrA) oxidierte, sich F-53B jedoch wie GenX während der Oxidationsphase im TOPA nicht veränderte (Zhang et al., 2019). An dieser Stelle muss klar erwähnt werden, dass es bisher keine Norm für den TOPA gibt und daher unterschiedliche TOPA-Varianten bei Studien zum Einsatz kommen, was dazu führt, dass sich Ergebnisse dann schwer miteinander vergleichen lassen. Eine Norm für den TOPA wäre zu empfehlen.

3.4 Biologischer Wirkttest (TTR-TRβ CALUX® Bioassay)

Ergebnisse

Die Ergebnisse des biologischen Wirkttests sind in Tabelle 9 zusammengefasst, ausgenommen für die vier untersuchten Grundwasserproben, für welche auf Grund eines Problems bei der Probenvorbereitung keine Auswertung erfolgen konnte. Die Messwerte (in µg PFOA-EQ/l) lagen alle über der Bestimmungsgrenze.

¹⁵ Ultra-kurzkettige PFAA, die im Rahmen der vorliegenden Studie nicht analysiert wurde.

Tabelle 9:
Ergebnisse des
biologischen Wirktests

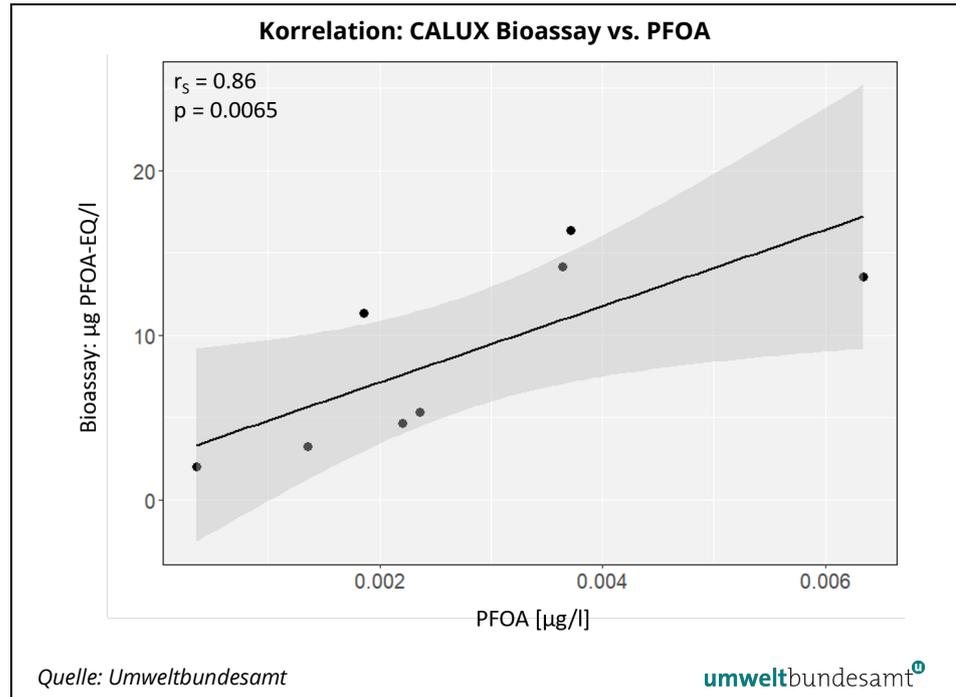
Probe	Messwert	BG	Einheit
OW1	4,7	1,25	µg PFOA-EQ/l
OW2	5,3	0,80	µg PFOA-EQ/l
OW3	3,2	0,80	µg PFOA-EQ/l
OW4	2,0	0,80	µg PFOA-EQ/l
KAL1	11	1,25	µg PFOA-EQ/l
KAL2	14	1,27	µg PFOA-EQ/l
KAL3	14	1,25	µg PFOA-EQ/l
KAL4	16	1,00	µg PFOA-EQ/l
KZL1	111	0,97	µg PFOA-EQ/l
KZL2	77	1,25	µg PFOA-EQ/l
KZL3	99	0,80	µg PFOA-EQ/l
KZL4	131	1,05	µg PFOA-EQ/l
DSW1	44	1,27	µg PFOA-EQ/l
DSW2	22	1,71	µg PFOA-EQ/l
DSW3	70	1,00	µg PFOA-EQ/l
DSW4	69	1,05	µg PFOA-EQ/l

Abkürzungen: BG=Bestimmungsgrenze, DSW=Deponiesickerwasser, KAL=Kläranlagenablauf, KZL=Kläranlagenzulauf, LIMS-Nr.=Laboratory Information Management System Number, OW=Oberflächengewässer, PFOA-EQ=Perfluorooctansäure-Äquivalente.

3.4.1 Oberflächengewässer und Kläranlagenablauf

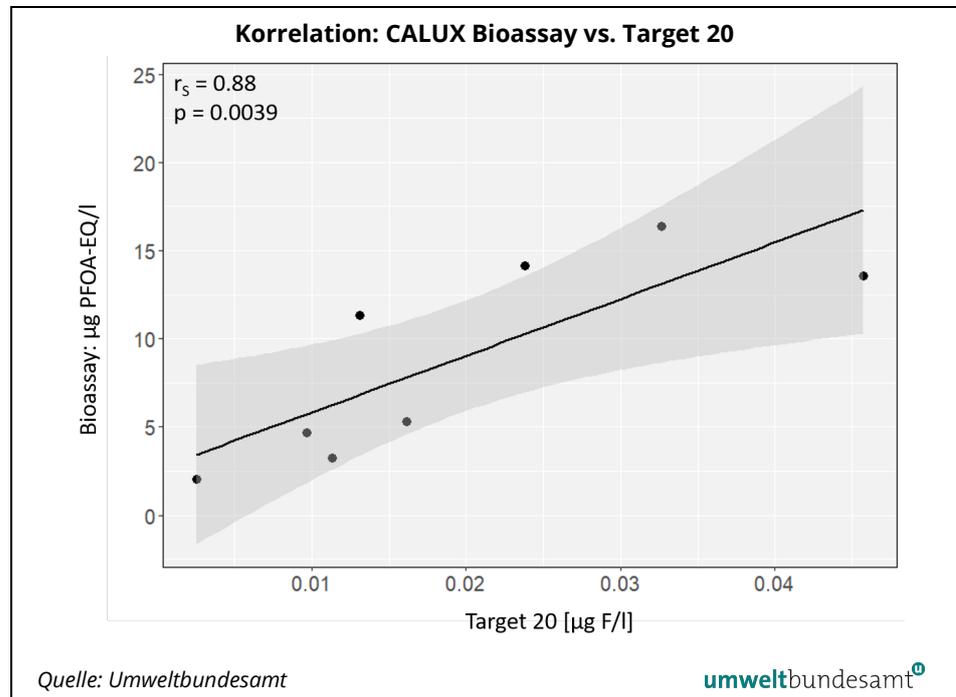
- Ergebnisse** Die Ergebnisse des biologischen Wirktests ergaben für die Oberflächengewässerproben Konzentrationen zwischen 2,0–5,3 µg PFOA-EQ/l sowie für die Kläranlagenablaufproben zwischen 11–16 µg PFOA-EQ/l (siehe Tabelle 9).
- Korrelation der Parameter** Die Messwerte (in µg PFOA-EQ/l) des biologischen Wirktests korrelierten im Oberflächengewässer und im Kläranlagenablauf statistisch signifikant mit den PFOA-Konzentrationen der gezielten Analytik (siehe Abbildung 28), mit dem Parameter „Summe der PFAS“ (Abbildung 29) sowie mit dem AOF (Abbildung 30) und EOF (Abbildung 31). Die Messwerte des biologischen Wirktests korrelierten im Oberflächengewässer und im Kläranlagenablauf ebenfalls statistisch signifikant mit den Summen der PFOA-äquivalenten Konzentrationen gemäß GWRL- bzw. UQN-RL-Entwurf ($r_s=0,86$; $p<0,01$, siehe Abbildung 32).
- Wie in Abbildung 33 ersichtlich, korrelieren die Messwerte des biologischen Wirktests nicht nur mit PFOA, sondern auch mit anderen PFAS, z. B. PFBA, PFPeA, PFHxA, PFNA, PFDA, PFBS und PFHxS, jedoch korrelieren viele dieser Verbindungen auch unter einander statistisch signifikant.

Abbildung 28:
Korrelation zwischen den Messwerten des biologischen Wirktests (CALUX Bioassay) und der PFOA-Konzentrationen für die Gruppe „Oberflächengewässer und Kläranlagenablauf“ (n=8).



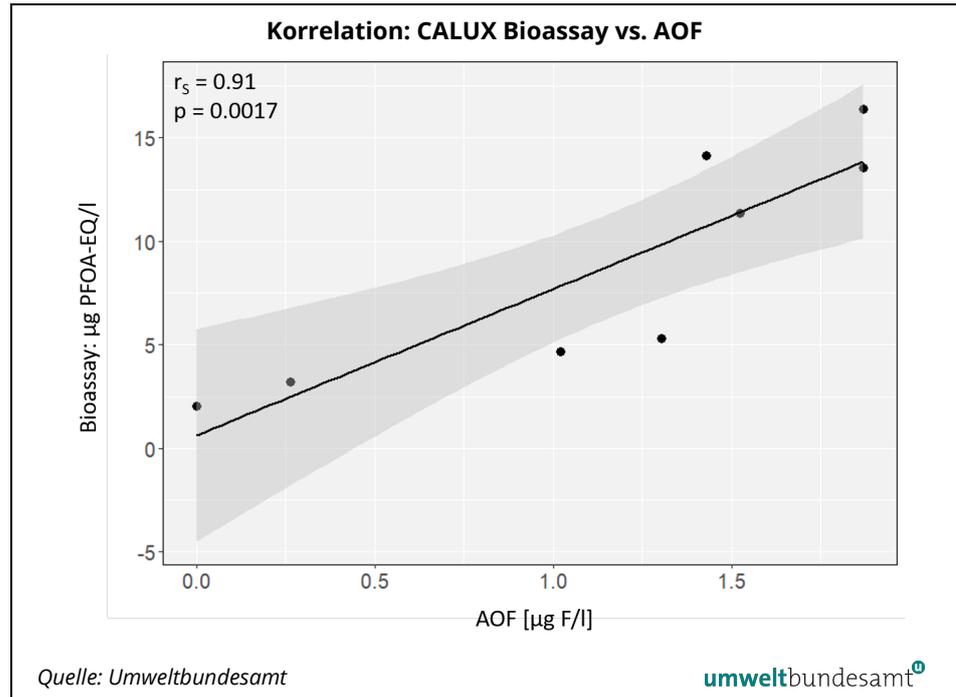
Oben links: Spearman-Korrelationskoeffizient (r_s) und p -Wert bzw. Signifikanzwert.
Die dunkelgraue Fläche repräsentiert das 95 %-Konfidenzintervall.

Abbildung 29:
Korrelation zwischen den Messwerten des biologischen Wirktests (CALUX Bioassay) und dem Parameter „Summe der PFAS“ nach Trinkwasserrichtlinie für die Gruppe „Oberflächengewässer und Kläranlagenablauf“, (n=8).



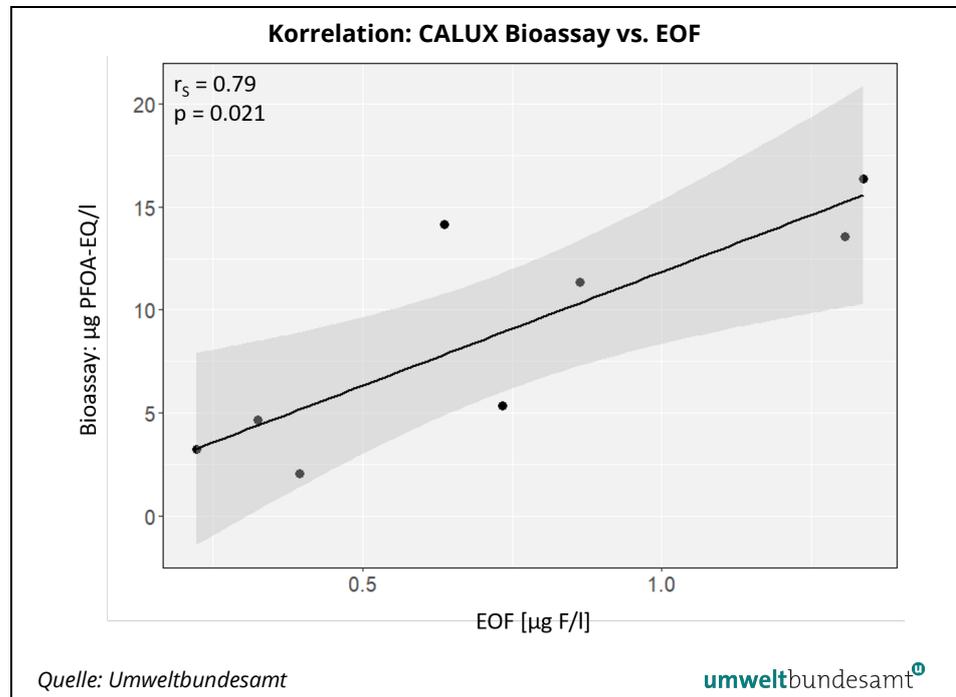
Oben links: Spearman-Korrelationskoeffizient (r_s) und p -Wert bzw. Signifikanzwert.
Die dunkelgraue Fläche repräsentiert das 95 %-Konfidenzintervall.

Abbildung 30:
Korrelation zwischen den Messwerten des biologischen Wirktests CALUX (Bioassay) und dem AOF („PFAS gesamt“) für die Gruppe „Oberflächengewässer und Kläranlagenablauf“, (n=8).



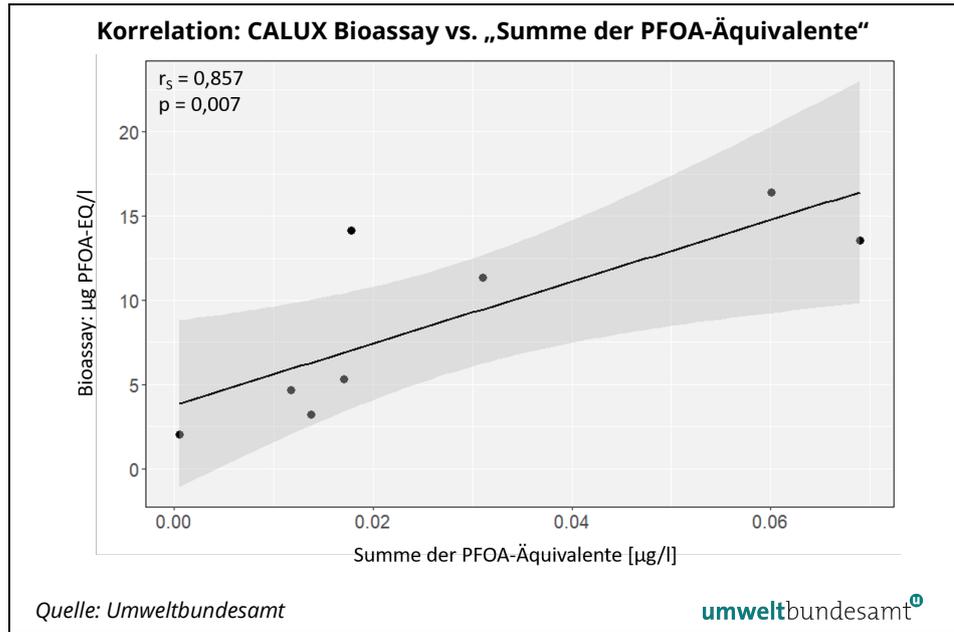
Oben links: Spearman-Korrelationskoeffizient (r_s) und p-Wert bzw. Signifikanzwert.
Die dunkelgraue Fläche repräsentiert das 95 %-Konfidenzintervall.

Abbildung 31:
Korrelation zwischen den Messwerten des biologischen Wirktests (CALUX Bioassay) und dem EOF („PFAS gesamt“) für die Gruppe „Oberflächengewässer und Kläranlagenablauf“, (n=8).



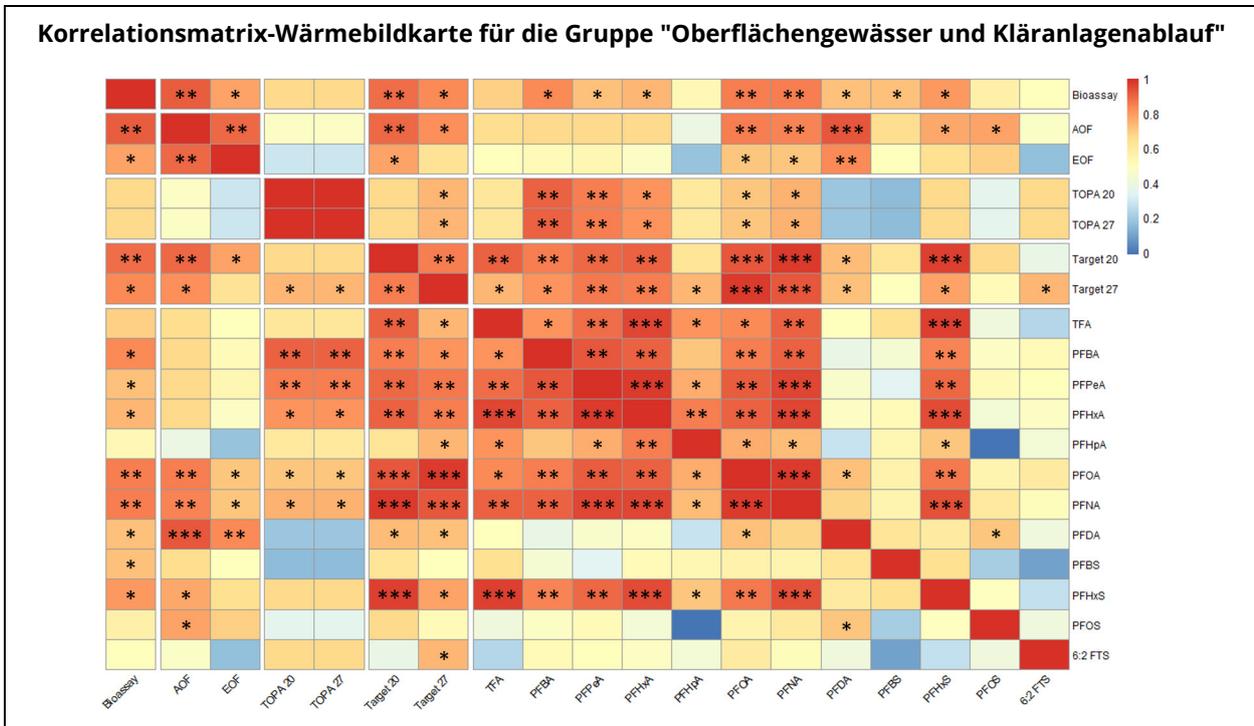
Oben links: Spearman-Korrelationskoeffizient (r_s) und p-Wert bzw. Signifikanzwert.
Die dunkelgraue Fläche repräsentiert das 95 %-Konfidenzintervall.

Abbildung 32: Korrelation zwischen den Messwerten des biologischen Wirktests (CALUX Bioassay) und der „Summe der PFOA-Äquivalente“ für die Gruppe „Oberflächengewässer und Kläranlagenablauf“, (n=8).



Oben links: Spearman-Korrelationskoeffizient (r_s) und p-Wert bzw. Signifikanzwert. Die dunkelgraue Fläche repräsentiert das 95 %-Konfidenzintervall.

Abbildung 33: Korrelationen zwischen den Ergebnissen des biologischen Wirktests (CALUX Bioassay), der summarischen Parameter und den Einzelsubstanzen für die Gruppe „Oberflächengewässer und Kläranlagenablauf“, (n=8).



Quelle: Umweltbundesamt

umweltbundesamt

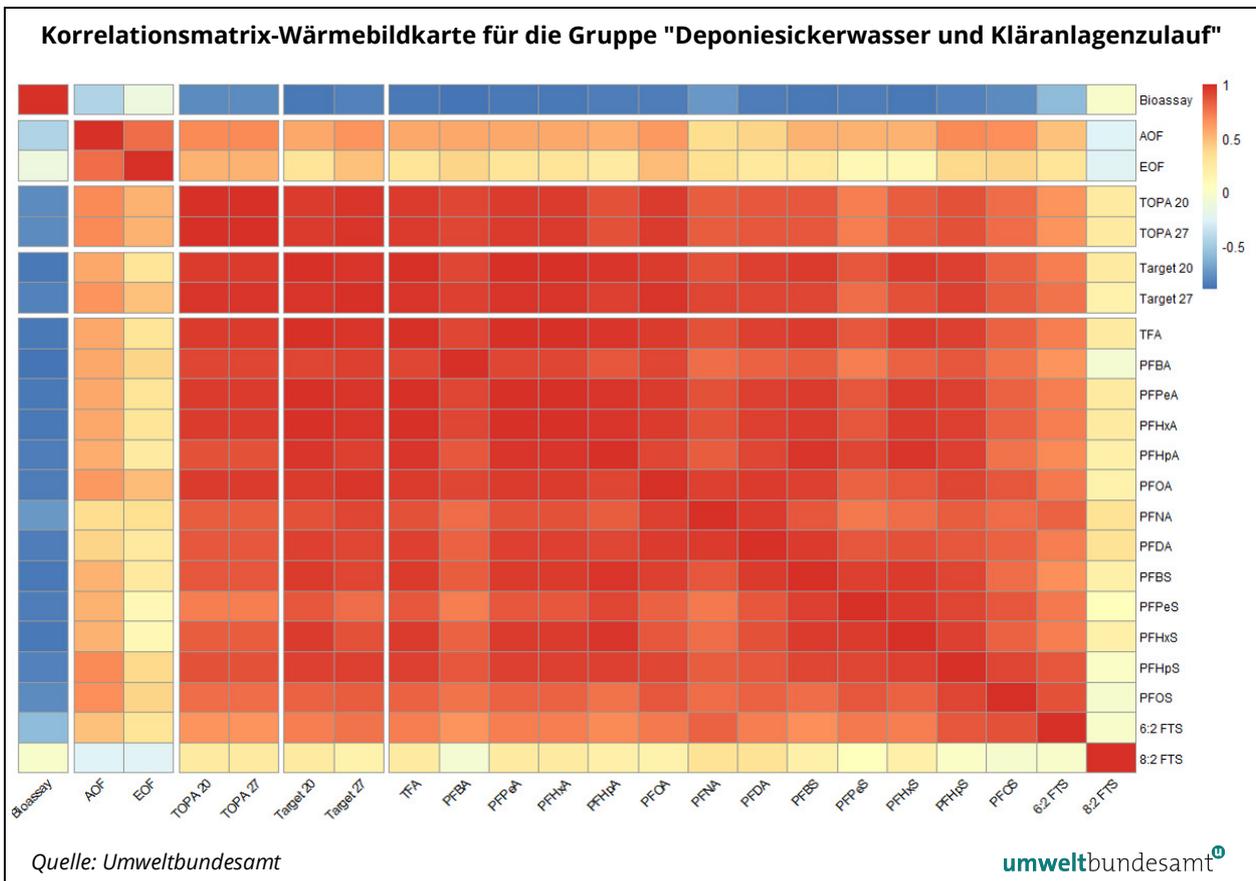
Die Anzahl der Sterne beschreibt die statistische Signifikanz (* <0,05; ** <0,01 und *** <0,001). TOPA 20=Summe der 20 PFAS gemäß TWRL, nach der Oxidation; TOPA 27=Summe der 27 PFAS, nach der Oxidation; Target 20=Summe der 20 PFAS gemäß TWRL, vor der Oxidation; Target 27=Summe der 27 PFAS, vor der Oxidation.

3.4.2 Kläranlagenzulauf und Deponiesickerwasser

Ergebnisse Die Ergebnisse des biologischen Wirktests ergaben für die Kläranlagenzulaufproben Konzentrationen zwischen 77–131 µg PFOA-EQ/l sowie für die Deponiesickerwasserproben Konzentrationen zwischen 22–70 µg PFOA-EQ/l (siehe Tabelle 9).

Korrelation der Parameter Wie in Abbildung 34 dargestellt, korrelieren die Messwerte des biologischen Wirktests im Kläranlagenzulauf und im Deponiesickerwasser nicht mehr plausibel mit den PFOA-Konzentrationen, den Konzentrationen anderer PFAS oder den summarischen Parametern. Dies ist vermutlich auf die hohe Anzahl an Partikeln und anderen Substanzen in den betreffenden komplexen Matrices zurückzuführen (vgl. Diskussion in Kapitel 3.4.3).

Abbildung 34: Korrelationen (ohne Angabe der statistischen Signifikanz) zwischen den Ergebnissen des biologischen Wirktests (CALUX Bioassay), der summarischen Parameter und den Einzelsubstanzen für die Gruppe „Deponiesickerwasser und Kläranlagenzulauf“, (n=8).



Die Anzahl der Sterne beschreibt die statistische Signifikanz (* <0,05; ** <0,01 und *** <0,001). TOPA 20=Summe der 20 PFAS gemäß TWRL, nach der Oxidation; TOPA 27=Summe der 27 PFAS, nach der Oxidation; Target 20=Summe der 20 PFAS gemäß TWRL, vor der Oxidation; Target 27=Summe der 27 PFAS, vor der Oxidation.

3.4.3 Diskussion der Messergebnisse und der Anwendbarkeit des biologischen Wirktests

allgemeine Bewertung der Methode

Der biologische Wirktest (CALUX Bioassay) beruht auf dem Prinzip, dass PFAS die Interaktion zwischen dem Hormon T4 und dem TTR-Rezeptor hemmen, wodurch kein Lumineszenzsignal mehr erzeugt bzw. dieses geschwächt wird. Diese Methode ist grundsätzlich geeignet, um für einfache Wassermatrizes die PFAS-Gesamtbelastung zu ermitteln. Die Bestimmungsgrenzen liegen bei 800–1.700 ng PFOA-EQ/l.

Im Gegensatz zu chemisch-analytischen Methoden, wie z. B. der gezielten Analytik, wird beim Bioassay effektebasiert die Wirkung aller Substanzen, die denselben biologischen bzw. toxikologischen Effekt haben, gemessen. Dies ist einer der wesentlichen Vorteile des Bioassays. Zudem können dadurch auch mögliche Interaktionen zwischen Substanzen sowie Mischungstoxizitäten von Substanzen mit ähnlichen Wirkungsweisen („Mode of Action“) berücksichtigt werden (BDS, 2022). Dies hat allerdings auch den Nachteil, dass Substanzen mit ähnlichen Wirkungen auf den TTR-Rezeptor wie PFAS, ebenfalls die Ergebnisse des entsprechenden biologischen Wirktests beeinflussen können und daher zu Verzerrungen der Ergebnisse oder zu falsch positiven Ergebnissen führen.

So zeigte beispielsweise eine Studie, dass Chlorparaffine, eine Gruppe anthropogener organohalogenierter Chemikalien, welche ebenfalls ubiquitär in der Umwelt vorkommen, mittels TTR-TR-CALUX-Assay erfasst werden. Mittel- und langkettige Chlorparaffine haben strukturelle Ähnlichkeit mit PFAS, zudem wurde für kurzkettige Chlorparaffine bereits früher eine Wirkung auf das Schilddrüsensystem nachgewiesen. Weiters zeigte die Studie, dass alle Arten von Chlorparaffinen (lang-, mittel- und kurzkettige) das Potenzial zur Beeinträchtigung des Schilddrüsensystems aufweisen (Sprengel et al., 2021).

Zwar korrelierten in der vorliegenden Studie die Ergebnisse des biologischen Wirktests für einfache Wassermatrizes statistisch signifikant mit den Parametern AOF, EOF, „Summe der PFAS“ sowie „Summe der PFOA-Äquivalente“, was auf die potenzielle Eignung des biologischen Wirktests für den Parameter „PFAS gesamt“ hinweist, jedoch ist hier erneut klar hervorzuheben, dass der biologische Wirktest nicht nur PFAS erfasst und somit anfällig für falsch positive Messwerte im Kontext der PFAS-Bestimmung sein kann. Um die Eignung des biologischen Wirktests zur Bestimmung des Parameters „PFAS gesamt“ nach TWRL abschließend zu bewerten, sind weitere wissenschaftliche Untersuchungen mit dem TTR-TR-CALUX zur Erfassung anderer Substanzen als PFAS notwendig.

Aus derzeitiger Sicht ist der biologische Wirktest jedoch aus den oben genannten Gründen weder für den Parameter „PFAS gesamt“ noch für die Überwachung von auf PFAS bezogener Grenzwerte, QN oder UQN im Allgemeinen geeignet. Für alle anderen Parameter („Summe der PFAS“ und „Summe der PFOA-Äquivalente“) ist der biologische Wirktest grundsätzlich nicht geeignet.

einfache Matrix

Die Ergebnisse zeigten, dass der biologische Wirktest für die Bestimmung des Parameters „PFAS gesamt“ für einfache Wassermatrizes interessant sein könnte. Die PFOA-EQ-Konzentrationen korrelierten im Oberflächengewässer

und Kläranlagenablauf statistisch signifikant mit den AOF- und EOF-Konzentrationen. Wie in Abbildung 33 ersichtlich, bindet der TTR-Rezeptor nicht nur an PFOA, sondern ebenfalls an viele andere PFAS. Allerdings können wie oben erläutert auch andere chemische Verbindungen wie die Chlorparaffine eine Wirkung im PFAS-CALUX-Assay auslösen und somit die Ergebnisse beeinflussen. Dies spricht derzeit eher für eine mögliche Anwendung dieses biologischen Wirktests für günstige Screeningzwecke, aber nicht für die Überwachung von auf PFAS bezogene Grenzwerte bzw. (Umwelt-)Qualitätsnormen.

Im Rahmen einer in Österreich durchgeführten Studie im Jahr 2021 (Amt der Vorarlberger Landesregierung, 2021), wurde der biologische Wirktest für Bodeneluate angewendet. Die Ergebnisse der Studie zeigten, wie auch die vorliegende Studie, dass die PFOA-EQ-Konzentrationen gut mit den bestimmten PFOA-Konzentrationen der gezielten Analytik korrelierten. Des Weiteren waren die PFOA-EQ-Konzentrationen im Vergleich zu den Ergebnissen der gezielten Analytik ebenfalls deutlich höher. Auch hier deuteten die Ergebnisse darauf hin, dass neben PFOA, auch andere PFAS an den TTR-Rezeptor binden.

In einer in Deutschland durchgeführten Studie, wurde der biologische Wirktest für den Nachweis von PFAS in Feuerlöschschäumen herangezogen. Im Rahmen der Studie, wurde ebenfalls untersucht, in welchem Ausmaß, verschiedene lang- und kurzkettige PFAS die Ergebnisse des biologischen Wirktests beeinflussen; ausgedrückt in berechneten Potenzfaktoren (*potency factors*), wobei PFOA den Werte 1 erhielt (Behnisch et al., 2021).

komplexe Matrix Für komplexe Matrices wie Kläranlagenzulauf- und Deponiesickerwasserproben ist der biologische Wirktest nicht geeignet, da zu viele Störstoffe (d. h. verschiedenste organische Partikel) auf die Zellen wirken und diese beeinflussen, wodurch keine nachvollziehbaren und schlüssigen Messergebnisse erzielt werden können (siehe Abbildung 34).

3.5 Vergleich der analytischen Methoden

Die neue Trinkwasserrichtlinie (TWRL (EU) 2020/2184) sieht zwei neue Grenzwerte für Trinkwasser vor: 0,10 µg/l für die „Summe der PFAS“, was der Summe von 20 ausgewählten PFAS (C4–C13-PFCAs und C4–C13-PFSAs; siehe Tabelle 2) entspricht, und 0,50 µg/l für „PFAS gesamt“ bzw. die unspezifische Summenkonzentration von PFAS. Im Einklang mit der Trinkwasserrichtlinie wurden im Rahmen der vorliegenden Studie fünf verschiedene Analyseverfahren zur Überwachung der Parameter „Summe der 20 PFAS“ und „PFAS gesamt“ für fünf unterschiedliche Wassermatrizes untersucht. Des Weiteren wurden auch die gemäß GWRL- und UQN-RL-Entwurf vom 26. Oktober 2022 vorgeschlagenen (Umwelt-)Qualitätsnormen für die Summe von 24 ausgewählten PFAS, ausgedrückt in PFOA-äquivalenten Konzentrationen, für diese fünf Wassermatrizes untersucht.

**„Summe der PFAS“
und „PFAS gesamt“
nach TWRL**

Der Parameter „Summe der PFAS“ nach TWRL kann nur mittels gezielter Analytik bestimmt werden, da die Konzentrationen für 20 ausgewählte PFAS bestimmt werden müssen. Die gemessenen Konzentrationen der Einzelsubstanzen können in fluoräquivalente Konzentrationen umgerechnet werden und sind somit direkt mit den Ergebnissen des AOF und EOF vergleichbar.

Die gemessenen Konzentrationen des Parameters „Summe der PFAS“ entsprechen 50–59 %, 0,9–4,3 %, 0,9–2,5 % und 0,6–3,3 % der mittels AOF bestimmten Summenkonzentrationen („PFAS gesamt“) im Grundwasser, Oberflächengewässer, Kläranlagenablauf und Kläranlagenzulauf. Bei drei Deponiesickerwasserproben lagen die ermittelten Konzentrationen des Parameters „Summe der PFAS“ über jenen des AOF („PFAS gesamt“), wobei AOF zwischen 63–75 % der „Summe der PFAS“ abdeckte. Bei Probe DSW3 lag der Messwert für AOF unterhalb der Nachweisgrenze.

Der Parameter „Summe der PFAS“ identifizierte 21–64 %, 0,6–5,1 %, 1,5–3,7 % und 0,2–3,2 % der mittels EOF gemessenen Summenkonzentrationen („PFAS gesamt“) im Grundwasser, Oberflächengewässer, Kläranlagenablauf und Kläranlagenzulauf. Wie auch für AOF, lagen die ermittelten Konzentrationen des Parameters „Summe der PFAS“ bei drei Deponiesickerwasserproben über jenen des EOF („PFAS gesamt“). Die EOF-Konzentrationen deckten bei diesen drei Proben zwischen 44–63 % des Parameters „Summe der PFAS“ ab. Bei der Probe DSW3 zeigte sich ein umgekehrtes Bild, mit dem Parameter „Summe der PFAS“ konnten nur 35 % des EOF („PFAS gesamt“) identifiziert werden.

Im Vergleich zum TOPA wurden mit dem Parameter „Summe der PFAS“ 7,8–48 %, 26–98 % und 1,5–29 % der Summenkonzentrationen („PFAS gesamt“) im Oberflächengewässer, Kläranlagenablauf und Kläranlagenzulauf identifiziert. Für Grundwasser und Deponiesickerwasser waren die mittels TOPA bestimmten Konzentrationen („PFAS gesamt“) ident mit jenen des Parameters „Summe der PFAS“ oder niedriger, was ein Hinweis dafür ist, dass in den untersuchten Grundwasser- und Deponiesickerwasserproben keine polyfluorierten Alkylsubstanzen bzw. Vorläufersubstanzen vorhanden waren. Mittels TOPA konnten jedoch nur 39–50 %, 2,6–17 %, 1,6–6,8 % und 4,4–11,6 % (ausgenommen KZL2) der AOF-Konzentrationen in den Grundwasser-, Oberflächengewässer-, Kläranlagenablauf- und Kläranlagenzulaufproben erfasst werden (wenn die BG des AOF erreicht wurde). Für Deponiesickerwasser waren die mittels TOPA und AOF bestimmten Konzentrationen ident, wenn man eine Messunsicherheit von 20 % berücksichtigt. Mittels TOPA konnten nur 36–63 %, 8,2–20 %, 2,8–14 % und 0,7–78 % des organisch gebundenen Fluors im Vergleich zum EOF in den Grundwasser-, Oberflächengewässer-, Kläranlagenablauf- und Kläranlagenzulaufproben erfasst werden. Für Deponiesickerwasser waren die mittels TOPA bestimmten PFAS-Summenkonzentrationen bis auf Probe DSW3 gleich oder höher im Vergleich zum EOF.

Höhere AOF- und EOF-Konzentrationen im Vergleich zu den mittels TOPA bestimmten Summenkonzentrationen lassen sich dadurch erklären, dass bei AOF und EOF auch viele unbekannte verzweigte Isomere miterfasst werden. Beim

TOPA ist dies nicht der Fall, da hier nur bekannte PFAS, für die Referenzchemikalien vorhanden sind, gezielt analysiert werden können. Weiters werden mit den in der vorliegenden Studie angewendeten Methoden für AOF und EOF ultra-kurzkettige PFAS zwar nicht direkt miterfasst, wenn aber Pharmaka oder Pestizide in der Probe enthalten sind, die ultra-kurzkettige fluorierte Strukturelemente enthalten (z. B. perfluorierte Methylgruppe (-CF₃) wie bei Fluopicolid (#CAS: 239110-15-7) oder Flufenacet (CAS: 142459-58-3)), können diese indirekt als Vorläufersubstanzen von ultra-kurzkettigen PFAS (z. B. TFA) mitanalysiert werden. Voraussetzung dafür ist, dass diese Substanzen an der Aktivkohle adsorbieren bzw. bei EOF mitextrahiert werden, worauf die vorliegenden Ergebnisse hindeuten. Beim TOPA wird die Probe oxidiert und perfluorierte Methylgruppen lösen sich von der polyfluorierten Alkylsubstanz (z. B. bei Fluopicolid möglich), wodurch die ultra-kurzkettige TFA entsteht und somit bei der gezielten Analytik nach der Oxidation nicht mehr miterfasst wird. Es wäre zwar möglich, die Proben nach der Oxidation auch auf ultra-kurzkettige PFAS zu untersuchen, dies würde aber die Kosten der Analytik erneut erhöhen und wurde daher auch im Rahmen der vorliegenden Studie nicht durchgeführt.

Die Ergebnisse des biologischen Wirktests konnten indirekt über die Korrelation mit den gemessenen Konzentrationen für den Parameter „Summe der PFAS“ und „Summe der PFOA-Äquivalente“ für die Oberflächengewässer- und Kläranlagenablaufproben verglichen werden, wobei die Korrelationen statistisch signifikant waren ($p < 0,01$). Die Korrelationen zwischen den Ergebnissen des biologischen Wirktests und des AOF und EOF waren ebenfalls statistisch signifikant ($p < 0,01$ und $p < 0,05$). Die Untersuchungen zeigten, dass der biologische Wirktest zwar für die Bestimmung von PFAS-Summenkonzentrationen grundsätzlich verwendet werden könnte, in diesem Kontext aber eher für rasche Screening-Zwecke relevant ist. Wie oben diskutiert, ist er aufgrund der möglichen Beeinflussung der Ergebnisse durch andere chemische Substanzen nicht zur Überwachung von PFAS-bezogenen Grenzwerten oder (Umwelt-)Qualitätsnormen geeignet.

„Summe der PFOA-Äquivalente“

Für die Ermittlung des Parameters „Summe der PFOA-Äquivalente“ (gemäß GWRL- bzw. UQN-RL-Entwurf) kann nur die gezielte Analytik eingesetzt werden, da für 24 ausgewählte PFAS die Konzentrationen bestimmt werden müssen. Da die Konzentrationen der Einzelsubstanzen mittels RPF in PFOA-äquivalente Konzentrationen umgerechnet werden, lässt sich der Parameter „Summe der PFOA-Äquivalente“ nicht direkt mit jenen der TWRL (d. h. „Summe der PFAS“ und „PFAS gesamt“) vergleichen.

Die Summe der PFOA-äquivalenten Konzentrationen korrelierte statistisch signifikant mit dem Parameter „Summe der PFAS“ nach TWRL ($p < 0,001$) und mit der Summe aller analysierten PFAS ($p < 0,001$), jedoch nicht mit AOF und EOF. Dies lässt sich dadurch erklären, dass die gezielt analysierten Substanzen der Parameter „Summe der PFAS“ und „Summe der PFOA-Äquivalente“ (in der vorliegenden Studie) fast ident sind, bei AOF und EOF aber auch bisher noch unbekannte PFAS mitanalysiert werden (z. B. verzweigte Isomere oder per- und polyfluorierte Alkylethersäuren), die beim Parameter „Summe der PFOA-Äquivalente“ nicht berücksichtigt werden.

Die Ergebnisse des biologischen Wirktests für einfache Wassermatrizes wie Oberflächengewässer und Kläranlagenabläufe korrelierten statistisch signifikant mit dem Parameter „Summe der PFOA-Äquivalente“ ($p < 0,01$). Dies lässt sich dadurch erklären, dass viele Substanzen die mit dem Parameter „Summe der PFOA-Äquivalente“ erfasst werden auch für die Wirkung des Bioassays relevant sind.

**Eignung der Methoden
für „Summe der PFAS“
nach TWRL**

Von allen im Rahmen der vorliegenden Studie angewendeten Analysemethoden eignet sich ausschließlich die gezielte Analytik zur Analyse der nach TWRL vorgeschriebenen 20 PFAS, welche zur Summenbildung herangezogen werden. Mit der in der vorliegenden Studie angewendeten Messmethode kann demnach dieser Parameter nach TWRL überprüft werden. Die anderen angewendeten Messmethoden schätzen die PFAS-Gesamtkonzentration ab sowie der biologische Wirktest die Wirkung in der Probe, weshalb sie für die Identifizierung der Einzelsubstanzen nicht geeignet sind.

**Eignung der Methoden
für „Summe der PFOA-
Äquivalente“ nach
GWRL- und UQN-RL-
Entwurf**

Für die Überprüfung der nach GWRL- und UQN-RL-Entwurf vorgeschlagenen (Umwelt-)Qualitätsnormen, ausgedrückt als "Summe der PFOA-Äquivalente", ist wie für den Parameter „Summe der PFAS“ nach TWRL (siehe oben) ausschließlich die gezielte Analytik geeignet. Hier werden insgesamt 24 Einzelsubstanzen berücksichtigt. Für die in der aktuellen Studie angewendeten Methode der gezielten Analytik wurden nur 19 dieser 24 PFAS analysiert. Die Messmethode muss noch um die fehlenden Substanzen erweitert werden, dann können damit die (Umwelt-)Qualitätsnormen überprüft werden. An der Stelle sei jedoch erwähnt, dass voraussichtlich nicht alle 24 PFAS mit derselben analytischen Methode erfasst werden können. Fluortelomeralkohole (FTOH) wie 6:2 FTOH und 8:2 FTOH werden auf Grund ihrer chemischen Eigenschaften üblicherweise mittels Gas-Chromatographie gekoppelt mit Massenspektrometrie (GC-MS/MS) analysiert. FTOH können auch mittels LC-MS/MS gemessen werden, jedoch sind nach derzeitigem Wissensstand zwei verschiedene Messmethoden notwendig. Sollten mehrere unterschiedliche analytische Methoden für die Überprüfung des Parameters „Summe der PFOA-Äquivalente“ notwendig sein, würde dies die Untersuchungskosten erhöhen.

**Eignung der Methoden
für „PFAS gesamt“
nach TWRL**

Gemäß TWRL bezeichnet der Parameter „PFAS gesamt“ die Gesamtheit der per- und polyfluorierten Alkylsubstanzen. Aufgrund der hohen Anzahl an PFAS und ihrer vielfältigen Eigenschaften ist es sehr unwahrscheinlich bzw. unmöglich, den 100 %igen PFAS-Gesamtgehalt in einer Probe zu bestimmen. Auch sind Verluste von PFAS bei der Probenahme sowie bei diversen Anreicherungs- und Reinigungsschritten im Labor nicht auszuschließen. Es ist klar hervorzuheben, dass die entsprechenden Methoden nur eine möglichst gute Annäherung an die PFAS-Gesamtkonzentration bieten. Unter Berücksichtigung dieser Tatsache, sind die untersuchten Parameter AOF, EOF und TOPA zur Bestimmung des „PFAS gesamt“ potenziell geeignet. Jedoch ist eine genaue Definition des Parameters „PFAS gesamt“ notwendig.

Weiters wird vermutlich eine Vorgabe für die Bestimmung des Parameters „PFAS gesamt“ sein, dass die Bestimmungsgrenze max. 30 % des Parameterwertes (d. h. 150 ng F/I) betragen darf (Kärrman et al., 2021). Während dies mit dem TOPA erreicht werden konnte, lagen die berechneten Bestimmungsgrenzen für

AOF und EOF in der vorliegenden Studie darüber. Die Nachweisgrenze lag jedoch zumindest für die einfachen Matrices Grundwasser, Oberflächengewässer und Kläranlagenablauf <30 % des Parameterwertes. Wenn das Probevolumen bei der Probenaufbereitung erhöht wird, kann jedoch die vorgegebene Bestimmungsgrenze zumindest bei „einfachen“ Matrices eingehalten werden.

3.5.1 Gezielte Analytik

Vergleich mit anderen Methoden

In der vorliegenden Studie lagen die Bestimmungsgrenzen der gezielten Analytik von 27 untersuchten PFAS mit 0,50–1,0 ng/l (bzw. 0,26–0,72 ng F/l) um ein Vielfaches niedriger als jene der Methoden AOF, EOF und biologischer Wirktest. Die Methode ist somit für die Bestimmung des Parameters „Summe der PFAS“ gemäß TWRL geeignet. Da lediglich 19 von den 24 PFAS gemäß GWRL- und UQN-RL-Entwurf im Rahmen dieser Studie analysiert wurden, ist eine vollständige Bewertung für den Parameter „Summe der PFOA-Äquivalente“ derzeit nicht möglich.

TFA als Vertreter der ultra-kurzkettigen PFAS wird derzeit nur (direkt) mit der gezielten Analytik¹⁶ erfasst und die Bestimmungsgrenze liegt bei 100 ng/l (bzw. 50 ng F/l).

Da für die Bestimmung von Einzelsubstanzen bei der gezielten Analytik je Substanz ein analytischer Standard benötigt wird, werden die meisten verzweigten Isomere, unbekannte polyfluorierte Alkylsubstanzen (d. h. Vorläufersubstanzen von PFAAs) und unbekannte per- und polyfluorierte Alkylethersäuren nicht mit-erfasst. Zwar können z. B. verzweigte Isomere teilweise mittels linearer Standards mitquantifiziert werden, sofern diese auch im Chromatogramm identifizierbar sind, aber die Messunsicherheit ist bedeutend höher. Verzweigte Isomere und unbekannte polyfluorierte Substanzen können auch mit sehr aufwändigen nicht-gezielten Methoden semi-quantitativ erfasst werden, für routinemäßige Untersuchungen sind nicht-gezielte analytische Methoden jedoch aufgrund des hohen Aufwandes ungeeignet.

Im Vergleich zu den anderen Analysemethoden ergeben sich folgende Vor- und Nachteile:

Vorteile

- Durch den Einsatz von isotoopenmarkierten Surrogat-Standards können Verluste, die bei der Probenaufbereitung auftreten, kompensiert werden.
- Durch die gezielte Analytik ist es möglich zu eruieren, in welchem Ausmaß die Einzelsubstanzen zur gemessenen PFAS-Summenkonzentration beitragen.
- Eine exakte Feststellung ist möglich, welche Substanzen in welchen Konzentrationen in der untersuchten Probe vorkommen.
- Der Parameter „Summe der PFAS“ gemäß TWRL kann direkt mit dem Parameter „PFAS gesamt“ verglichen werden.

¹⁶ Nicht nach der Norm DIN 38407-42:2011-03, sondern mittels Direktinjektion.

- Die Methode ist für die Überwachung des Parameterwertes „Summe der PFAS“ gemäß TWRL und „Summe der PFOA-Äquivalente“ gemäß GWRL und UQN-RL geeignet.

Nachteile

- Es werden nur bekannte und im Analyseumfang enthaltene Substanzen erfasst. Dies kann zur Unterschätzung der tatsächlichen PFAS-Belastung führen.
- Für die Analysen der Einzelsubstanzen müssen die jeweiligen Standards gekauft werden. Diese sind relativ teuer.
- Im Vergleich zu AOF, EOF und Bioassay ist die gezielte Analytik mit einem hohen Personalaufwand verbunden und damit auch teurer.

3.5.2 Adsorbierbares organisch gebundenes Fluor (AOF)

Vergleich mit anderen Methoden

Die Bestimmungsgrenzen für AOF lagen in der vorliegenden Studie je nach untersuchter Wassermatrix zwischen 200–800 ng F/l und somit um ein Vielfaches höher im Vergleich zur gezielten Analytik. Die Bestimmungsgrenzen sind je nach Wassermatrix gleich den Bestimmungsgrenzen des EOF oder leicht höher. Der Parameter AOF ist für die Bestimmung des Parameters „PFAS gesamt“ gemäß TWRL geeignet (siehe dazu auch Kapitel 3.2.7), jedoch müssen größere Probenvolumen (>400 ml) zur Qualitätssicherung (Bestimmungsgrenze <1/3 des Parameterwertes „PFAS gesamt“, d. h. 150 ng F/l) bei der Probenaufbereitung bzw. zur Aufkonzentrierung eingesetzt werden.

Bei der Ermittlung des AOF werden alle PFAS, die an der Aktivkohle adsorbieren, miterfasst. Verzweigte Isomere von perfluorierten Alkylsäuren, unbekannte polyfluorierte Alkylsubstanzen und unbekannte per- und polyfluorierte Alkylethersäuren können mit dem AOF miterfasst werden, sofern diese Substanzen an der Aktivkohle adsorbieren. Da langkettige PFAS gut an der Aktivkohle adsorbieren sind die Messwerte im Vergleich zum EOF in der vorliegenden Studie oft etwas höher, da die verwendeten Extraktionskartuschen für EOF in der aktuellen Studie für langkettige PFAS suboptimal sind, d. h. es kommt zu größeren Extraktionsverlusten. Mit dem Parameter AOF wird TFA im Unterschied zur gezielten Analytik kaum bis gar nicht (direkt) miterfasst, da TFA sehr schlecht an der Aktivkohle adsorbiert. Je nach eingesetzter Aktivkohle, können jedoch Adsorptionsverluste vermieden bzw. Adsorptionsleistungen verbessert werden.

In Tabelle 18 (im Anhang) sind die Ergebnisse der vorliegenden Studie jenen aus der internationalen Literatur gegenübergestellt.

Im Vergleich zu den anderen Analysemethoden ergeben sich folgende Vor- und Nachteile:

Vorteile

- Im Vergleich zur gezielten Analytik wird ein größeres Spektrum an PFAS mit dem Parameter erfasst.
- Auch verzweigte PFAS, sofern diese an der Aktivkohle adsorbieren, werden mitgemessen.

- PFAS, deren Struktur derzeit noch nicht bekannt ist, werden mit der Methode ebenso miterfasst, sofern diese an der Aktivkohle adsorbieren. Auch Vorläufersubstanzen von ultra-kurzkettigen PFAS können somit miterfasst werden.
- Die Methode ist einfach in der Anwendung und der Zeitaufwand ist geringer im Vergleich zur gezielten Analytik.
- Es werden keine chemischen Standards für die Einzelsubstanzen (d. h. PFAS) benötigt, außer eventuell ein PFAS-Standard für die Kalibration.
- Es ist bereits eine Norm vorhanden.

Nachteile

- Ultra-kurzkettige PFAS, wie z. B. TFA, werden kaum (direkt) miterfasst, da diese Substanzen nur sehr schlecht an der Aktivkohle adsorbieren.
- Es sind keine Rückschlüsse auf die Struktur der Einzelsubstanzen und deren individuellen Anteile an der Gesamtkonzentration möglich.
- Adsorptionsverluste können nicht wie bei der gezielten Analytik durch Wiederfindungskorrektur mit isotoopenmarkierten Standards kompensiert werden.
- Um die Sensitivität für die Überwachung der Vorgaben der TWRL (BG < 1/3 des Parameterwertes) zu erreichen wird ein größeres Probenvolumen (>400 ml) benötigt.
- Die Methode ist nicht für die Überwachung der Parameter „Summe der PFAS“ nach TWRL und „Summe der PFOA-Äquivalente“ nach GWRL und UQN-RL geeignet.

3.5.3 Extrahierbares organisch gebundenes Fluor (EOF)

Vergleich mit anderen Methoden

Für EOF lagen die Bestimmungsgrenzen in der vorliegenden Studie je nach untersuchter Wassermatrix zwischen 200–400 ng F/l und waren somit in etwa gleich den Bestimmungsgrenzen des AOF oder leicht niedriger. Im Vergleich zur gezielten Analytik lagen die Bestimmungsgrenzen für EOF um ein Vielfaches höher. Für die Bestimmung des Parameters „PFAS gesamt“ gemäß TWRL ist der Parameter EOF geeignet (siehe dazu auch Kapitel 3.2.8), jedoch müssen auch wie bei AOF größere Probenvolumen (>400 ml) zur Qualitätssicherung (Bestimmungsgrenze < 1/3 des Parameterwertes „PFAS gesamt“, d. h. 150 ng F/l) bei der Probenaufbereitung bzw. Aufkonzentrierung eingesetzt werden.

Bei der Ermittlung des EOF werden alle PFAS, die mit dem Sorbens der Festphasenextraktionskartuschen wechselwirken miterfasst. Sofern die verzweigten Isomere von perfluorierten Alkylsäuren, unbekannte polyfluorierte Substanzen und unbekannte per- und polyfluorierte Alkylethersäuren mit dem Sorbens der Festphasenextraktionskartuschen wechselwirken, können diese mit dem Parameter EOF miterfasst werden. Wie in Kapitel 3.5.2 beschrieben, werden langkettige PFAS bei den eingesetzten Festphasenextraktionskartuschen weniger effizient zurückgehalten, was zu höheren Verlusten dieser Substanzen bei der Probenaufbereitung im Vergleich zum AOF führt. Mit dem Einsatz von optimierten

Festphasenextraktionskartuschen können diese Verluste jedoch minimiert werden. Obwohl bei EOF Extraktionsverluste (wie auch bei AOF Adsorptionsverluste) im Unterschied zur gezielten Analytik nicht mittels isotopenmarkierter Surrogate kompensierbar sind, waren die Messwerte bei der Mehrheit der Proben um ein Vielfaches höher (siehe Kapitel 3.2). Mit dem Parameter EOF wird TFA kaum bis gar nicht (direkt) miterfasst, da diese sehr schlecht in den verwendeten Chromabond HR-XAW Kartuschen sorbiert. Bei EOF können jedoch Extraktionsverluste von ultra-kurzkettigen PFAS (z. B. TFA) durch die Anwendung von modifizierten Kartuschen minimiert werden, dies ermöglicht es vielleicht TFA mit dem Parameter EOF ebenfalls direkt mit zu erfassen.

In Tabelle 18 (im Anhang) sind die Ergebnisse der vorliegenden Studie jenen aus der internationalen Literatur gegenübergestellt.

Im Vergleich zu den anderen Analysemethoden ergeben sich folgende Vor- und Nachteile:

- | | |
|------------------|---|
| Vorteile | <ul style="list-style-type: none"> • Im Vergleich zur gezielten Analytik wird ein größeres Spektrum an PFAS mit dem Parameter erfasst. • Auch verzweigte PFAS, sofern diese mitextrahiert werden, werden mitgemessen. • PFAS, deren Struktur derzeit noch nicht bekannt ist, werden mit der Methode miterfasst, sofern diese mitextrahiert werden. Auch Vorläufersubstanzen von ultra-kurzkettigen PFAS können somit miterfasst werden. • Die Methode ist einfach in der Anwendung und der Zeitaufwand gering im Vergleich zur gezielten Analytik. • Es werden keine chemischen Standards für die Einzelsubstanzen (d. h. PFAS) benötigt, außer eventuell ein PFAS-Standard für die Kalibration. |
| Nachteile | <ul style="list-style-type: none"> • Ultra-kurzkettige PFAS, wie z. B. TFA, werden nach der Anwendung der Festphasen-Flüssigextraktion bisher kaum (direkt) miterfasst. • Es sind keine Rückschlüsse auf die Struktur der Einzelsubstanzen und deren individuellen Anteile an der Gesamtkonzentration möglich. • Extraktionsverluste können nicht wie bei der gezielten Analytik durch isotopenmarkierte Surrogate kompensiert werden. • Derzeit ist noch keine Norm vorhanden, was die Vergleichbarkeit von Ergebnissen unterschiedlicher Studien erschwert. • Um die Sensitivität für die Überwachung der Vorgaben der TWRL (BG < 1/3 des Parameterwertes) zu erreichen, muss ein größeres Probevolumen (>400 ml) aufkonzentriert werden. • Die Methode ist nicht für die Überwachung der Parameter „Summe der PFAS“ nach TWRL und „Summe der PFOA-Äquivalente“ nach GWRL und UQN-RL geeignet. • Bisher gibt es noch keine Norm. |

3.5.4 Total Oxidizable Precursor Assay (TOPA)

Vergleich mit anderen Methoden

Beim TOPA kommt ebenfalls die gezielte Analytik zur Anwendung und die Bestimmungsgrenzen der 27 untersuchten PFAS lagen in der vorliegenden Studie daher auch mit 0,50–1,0 ng/l (bzw. 0,26–0,72 ng F/l) um ein Vielfaches niedriger im Vergleich zu AOF, EOF und Bioassay. Die Methode ist somit für die Bestimmung des Parameters „PFAS gesamt“ gemäß TWRL unter bestimmten Voraussetzungen geeignet.

Mittels TOPA können auch unbekannte polyfluorierte Alkylsubstanzen (sofern in der Probe vorhanden) indirekt miterfasst werden, wodurch sich eine bessere Annäherung an die PFAS-Gesamtbelastung ergibt. Gegenüber AOF und EOF und in Hinblick auf „PFAS gesamt“ ist das durch den TOPA erfasste Substanzspektrum jedoch kleiner. Bei der gezielten Analytik, die auch beim TOPA zur Anwendung kommt, werden die verzweigten Isomere bisher kaum miterfasst, jedoch bei AOF und EOF mitberücksichtigt (siehe Kapitel 3.2.7 und 3.2.8). Auch Vorläufersubstanzen von ultra-kurzkettigen PFAS werden mit dem TOPA der vorliegenden Studie nicht miterfasst. Die Analyse von ultra-kurzkettigen PFAS nach der Oxidation der Probe wäre hier zwar potenziell möglich, wurde aber in der vorliegenden Studie nicht durchgeführt und würde auch die Kosten der Analytik erhöhen. Hinzu kommt, dass beim TOPA die teurere gezielte Analytik zweimal zum Einsatz kommt, da die Proben einmal vor und einmal nach der Oxidation gemessen werden. Zusätzlich ist zum TOPA anzumerken, dass es auch bei Anwendung einer Positivkontrolle nach der Oxidation der Proben ungewiss bleibt, wie viele PFAS tatsächlich vollständig oxidierten oder bei der Oxidation in anorganisches Fluor umgewandelt wurden. Trotzdem ist der TOPA für bestimmte Fragestellungen dem AOF und EOF vorzuziehen, z. B. wenn Rückschlüsse auf Strukturen der Vorläufersubstanzen von Interesse sind oder geringere BG benötigt werden.

Der TOPA könnte prinzipiell für die Bestimmung der Parameter „Summe der PFAS“, gemäß TWRL, und „Summe der PFOA-Äquivalente“, gemäß GWRL- und UQN-RL-Entwurf, interessant sein. Wenn die Wasserprobe vor der gezielten Analytik oxidiert wird, können unbekannte polyfluorierte Alkylsubstanzen teilweise mit den zwei letztgenannten Parametern miterfasst werden, da polyfluorierte Alkylsubstanzen zu jenen perfluorierten Alkylsäuren transformieren, welche in der TWRL bzw. im GWRL- und UQN-RL-Entwurf enthalten sind. Durch die Oxidation vor der gezielten Analytik kann durch die Parameter „Summe der PFAS“ und „Summe der PFOA-Äquivalente“ ein größeres Spektrum an PFAS abgedeckt werden.

Im Vergleich zu den anderen Analysemethoden ergeben sich folgende Vor- und Nachteile:

Vorteile

- Wenn bereits Instrumente für die gezielte Analytik von PFAS in einem Labor vorhanden sind, muss kein zusätzliches analytisches Instrument angeschafft werden.
- Rückschlüsse auf Strukturen von Einzelsubstanzen sind teilweise möglich, da die Zunahme bestimmter perfluorierter Alkylsäuren Hinweise auf mögliche Vorläufersubstanzen geben kann.

- Wenn unbekannte Vorläufersubstanzen in einer Probe vorhanden sind, können diese nach der Oxidation als transformierte perfluorierte Alkylsäuren indirekt miterfasst werden.
- Der TOPA ist unter bestimmten Voraussetzungen für die Bestimmung der Parameter „Summe der PFAS“, gemäß TWRL, und „Summe der PFOA-Äquivalente“, gemäß GWRL- und UQN-RL-Entwurf geeignet.

Nachteile

- Der Zeitaufwand der Methode ist relativ hoch, da die Proben vor und nach der Oxidation analysiert werden müssen.
- Die Vollständigkeit der Oxidation ist ungewiss, es besteht z. B. die Möglichkeit, dass manche Vorläufersubstanzen nicht oxidiert werden, weil sie nicht mit dem Oxidanten in Kontakt kommen. Eine gute Durchmischung muss daher gewährleistet sein. Perfluoretherverbindungen sind ebenfalls sehr persistent, oxidieren kaum bis gar nicht und werden, wenn sie nicht gezielt analysiert werden, mit dem TOPA nicht miterfasst.
- Per- und polyfluorierte Alkylsubstanzen können bei starken oxidativen Bedingungen teilweise zu anorganischem Fluor oxidiert werden, wodurch sie über die gezielte Analytik nicht mehr miterfasst werden.
- Bisher gibt es noch keine Norm.

3.5.5 Biologischer Wirktest (TTR-TRβ CALUX® Bioassay)

Vergleich mit anderen Methoden

In der vorliegenden Studie lag die Bestimmungsgrenze des TTR-TRβ CALUX® Bioassay zwischen 800–1700 ng PFOA-EQ/l. Einen rechtlich verbindlichen Grenzwert, Vorschlag eines Grenzwertes oder einer UQN für die Ergebniseinheit des TTR-TRβ CALUX® Bioassay gibt es derzeit nicht. Die Ergebnisse des biologischen Wirktest können nicht direkt mit jenen des Parameters „Summe der PFOA-Äquivalente“ verglichen werden (siehe Kapitel 3.4.3). Der TTR-TRβ CALUX® Bioassay ist potenziell für die Bestimmung einer PFAS-Summenkonzentration geeignet, wie die statistisch signifikanten Korrelationen mit den Parametern AOF, EOF und „Summe der PFAS“ zeigen, jedoch ist der Bioassay für die Überwachung von Grenzwerten nicht geeignet (siehe Kapitel 3.4.3). Eine direkte Vergleichbarkeit mit dem AOF, EOF, TOPA und der gezielten Analytik ist nicht möglich.

Wie auch beim AOF und EOF werden langkettige verzweigte Isomere mit dem TTR-TRβ CALUX® Bioassay (vermutlich teilweise) miterfasst. Ultra-kurzkettige PFAS (z. B. TFA) werden mit dem TTR-TRβ CALUX® Bioassay kaum bis gar nicht miterfasst. Für Screening-Zwecke bzw. zur Abschätzung einer PFAS-Gesamtbelastung ist der biologische Wirktest geeignet. Es ist aber auch zu berücksichtigen, dass es zur Beeinflussung der Ergebnisse durch andere chemische Substanzen mit ähnlichen Wirkungen auf das Schilddrüsensystem kommen kann (siehe Kapitel 3.4.3).

Im Vergleich zu den anderen Analysemethoden ergeben sich folgende Vor- und Nachteile:

- | | |
|------------------|---|
| Vorteile | <ul style="list-style-type: none"> • Im Vergleich zur gezielten Analytik und zum TOPA ist diese Methode günstiger. • Für einfache Matrices, wie z. B. Oberflächengewässer und Kläranlagenabläufe ist die Methode zur Bestimmung von PFAS-Belastungen für Screening Zwecke potenziell geeignet. • Für ein standardisiertes mikrobiologisches Labor müssen keine weiteren teuren Instrumente zugekauft werden. |
| Nachteile | <ul style="list-style-type: none"> • Für komplexe Matrices, wie z. B. Kläranlagenzuläufe und Deponiesickerwasser ist diese Methode nicht geeignet. • Die Lizenz und die Zelllinie müssen zugekauft werden. • Die Methode befindet sich noch in der Entwicklung, d. h. es gibt noch zahlreiche Datenlücken, weitere Untersuchungen sind daher notwendig bevor eine konkrete Eignung für den Parameter „PFAS gesamt“ angedacht werden kann. • Die Methode ist nicht für die Überwachung der Parameter „Summe der PFAS“ und „PFAS gesamt“ nach TWRL und „Summe der PFOA-Äquivalente“ nach GWRL und UQN-RL geeignet. • Bisher gibt es noch keine Norm. |

3.6 Schlussfolgerungen und Ausblick

**hochwertiges
Umweltmonitoring
notwendig**

Die seit den 1950er Jahren kommerziell vielseitig eingesetzten PFAS sind aufgrund ihrer Persistenz heute global in fast allen natürlichen und künstlichen Gewässern nachweisbar, teilweise sogar in gesundheitlich besorgniserregenden Konzentrationen (EFSA, 2020). Auch im Regenwasser sind PFAS global nachweisbar und manche Expert:innen vertreten die Meinung, dass die global tragbaren Grenzen (*planetary boundaries*) von PFAS in der Umwelt bereits überschritten wurden (Cousins et al., 2022). In manchen industrialisierten Ländern, überschreiten die PFAS-Konzentrationen im Regenwasser bereits die gesundheitlichen Empfehlungen für Trinkwasser (Cousins et al., 2022).

Ein qualitativ hochwertiges Umweltmonitoring von PFAS ist für Risikobewertungen unverzichtbar. Die unüberschaubare Anzahl der in der Umwelt vorkommenden PFAS stellt die PFAS-Analytik jedoch vor große Herausforderungen.

gezielte Analytik

Wie die vorliegende Studie zeigt, wird mit der gezielten Analytik (ohne vorherige Oxidation der Proben) in vielen Wasserproben nur ein Bruchteil der PFAS-Belastung erfasst. Bisher unbekannte PFAS (z. B. unbekannte verzweigte Isomere und unbekannte per- und polyfluorierte Alkylethersäuren), welche für die Gesundheit von Mensch und Umwelt ebenfalls bedenklich sein könnten, wer-

den (meistens) nicht erfasst. Hinzu kommt, dass die gezielte Analytik von Einzelsubstanzen sehr aufwendig und teuer ist, diese aber gemäß TWRL und GWRL- und UQN-RL-Entwurf weiterhin für das Monitoring unverzichtbar ist (für die Bestimmung der Parameter „Summe der PFAS“ und „Summe der PFOA-Äquivalente“).

„Summe der PFOA-Äquivalente“

Der Parameter „Summe der PFOA-Äquivalente“ berücksichtigt 24 PFAS inklusive deren Toxizität. Der Parameter enthält nach derzeitiger Einschätzung von Expert:innen die wichtigsten PFAS, die als Endabbauprodukte von polyfluorierten Alkylsubstanzen (Vorläufersubstanzen) und Fluorpolymeren in der Umwelt akkumulieren. Die Vorläufersubstanzen können jedoch ebenfalls lange in der Umwelt verbleiben, bevor sie zu den persistenteren PFAAs transformiert werden. In der vorliegenden Studie wurde z. B. 6:2 FTS in Grund- und Oberflächengewässern nachgewiesen. Verzweigte Isomere, die zu einem wesentlichen Anteil zur PFAS-Gesamtbelastung beitragen können, werden beim Parameter „Summe der PFOA-Äquivalente“ ebenfalls nicht mitberücksichtigt.

TOPA

Das Spektrum der erfassbaren PFAS kann zwar mittels gezielter Analytik durch die vorherige Oxidation der Probe erweitert werden (Anwendung des TOPA), jedoch zeigt die Studie, dass der Analyseumfang im Vergleich zu AOF und EOF weiterhin geringer ist.

AOF und EOF

Die Parameter AOF und EOF quantifizieren ein größeres Spektrum an PFAS im Vergleich zur gezielten Analytik. Im Gegensatz zur gezielten Analytik wird jedoch ein größeres Probenvolumen zur Einhaltung der erforderlichen Bestimmungsgrenzen zur Qualitätssicherung benötigt.

biologischer Wirktest

Im Unterschied zum Parameter „Summe der PFOA-Äquivalente“ gemäß GWRL- und UQN-RL-Entwurf können mittels TTR-TR β CALUX[®] Bioassay auch unbekannte polyfluorierte Alkylsubstanzen, per- und polyfluorierte Alkylethersäuren und verzweigte Isomere mitberücksichtigt werden. Die vorliegende Studie zeigte zwar, dass der TTR-TR β CALUX[®] Bioassay mit den Parametern AOF und EOF in einfachen Wassermatrizes statistisch signifikant korrelierte, für die Überwachung von PFAS-spezifischen Grenzwerten (z. B. „PFAS gesamt“) ist der Bioassay aber noch ungeeignet, da die Ergebnisse auch durch andere Chemikalien mit ähnlichen Wirkmechanismen beeinflusst werden können. Es lässt sich jedoch bereits jetzt sagen, dass der TTR-TR β CALUX[®] für komplexe Wassermatrizes, wie z. B. Kläranlagenzuläufe und Deponiesickerwasser für die Bestimmung von PFAS-Belastungen nicht geeignet ist, da starke Verunreinigungen in der Probe die Qualität des TTR beeinflussen. Der TTR-TR β CALUX[®] Bioassay könnte für erste Screening-Zwecke interessant sein, wobei jedoch noch weitere Untersuchungen zu empfehlen sind.

Vor- und Nachteile

Tabelle 10 fasst die Vor- und Nachteile der vier untersuchten analytischen Ansätze fürs „PFAS gesamt“ zusammen, in Tabelle 18 (im Anhang) werden die Nachweis- und Bestimmungsgrenzen fürs AOF und EOF dieser Studie mit jenen aus internationalen Studien verglichen.

Tabelle 10: Zusammenfassung der wesentlichen Vor- und Nachteile der summarischen Parameter und deren Eignung für die Überwachung des Parameters „PFAS gesamt“.

AOF und EOF	TOPA	TTR-TRß CALUX® Bioassay
<p>Vorteile</p> <ul style="list-style-type: none"> • einfach und geringer Aufwand • für AOF gibt es eine Norm • keine Standards der Einzelsubstanzen notwendig 	<p>Vorteile</p> <ul style="list-style-type: none"> • niedrige Bestimmungsgrenzen • geringere Kosten für die Laboradaption, sofern Analysensystem für die Bestimmung der PFAS schon vorhanden • Rückschlüsse auf die Struktur von unbekanntem Einzelsubstanzen möglich 	<p>Vorteile</p> <ul style="list-style-type: none"> • einfach und geringer Aufwand • keine Standards der Einzelsubstanzen notwendig
<p>Nachteile</p> <ul style="list-style-type: none"> • höhere Bestimmungsgrenzen • Extraktionsverluste nicht kompensierbar • Norm bisher nur für AOF • keine Informationen zu Einzelsubstanzen 	<p>Nachteile</p> <ul style="list-style-type: none"> • keine Norm • hoher Aufwand • Vollständigkeit der Oxidation ungewiss 	<p>Nachteile</p> <ul style="list-style-type: none"> • keine Norm • nur für einfache Wassermatrizes geeignet • keine Information zu Einzelsubstanzen • auch andere Substanz(-gruppen) können ähnliche Wirkungen haben
<p>Eignung für die Überwachung</p> <ul style="list-style-type: none"> • könnte unter bestimmten Voraussetzungen¹ für die Überwachung des Parameters „PFAS gesamt“ gemäß TWRL geeignet sein² • der Parameter „PFAS gesamt“ wird im GWRL- bzw. UQN-RL-Entwurf nicht berücksichtigt 	<p>Eignung für die Überwachung</p> <ul style="list-style-type: none"> • könnte unter bestimmten Voraussetzungen¹ für die Überwachung des Parameters „PFAS gesamt“ gemäß TWRL geeignet sein² 	<p>Eignung für die Überwachung</p> <ul style="list-style-type: none"> • für die Überwachung des Parameters „PFAS gesamt“ gemäß TWRL als auch für PFAS spezifische Grenzwerte im Allgemeinen nicht geeignet • für die Überwachung des Parameters „Summe der PFOA-Äquivalente“ gemäß GWRL- und UQN-RL-Entwurf nicht geeignet, weil sich die QN bzw. UQN lediglich auf 24 PFAS bezieht, der Assay aber „alle“ PFAS als Parameter erfasst. Weiters berücksichtigt der Bioassay einen anderen Wirkmechanismus (Mode of Action) als der GWRL- bzw. UQN-RL-Entwurf

¹ Der Parameter „PFAS gesamt“ bezeichnet die Gesamtheit der PFAS, da jedoch die tatsächliche 100 %ige Gesamtheit der PFAS nicht erfasst werden kann, stellt der Parameter nur das größtmögliche Spektrum an PFAS unspezifisch nach dem aktuellen Stand der Technik und unter vertretbarem Aufwand dar.

² Hier sei erneut darauf hingewiesen, dass der Parameter eine gute Annäherung an die PFAS-Gesamtbelastung bietet, da er unspezifisch ein großes Spektrum an PFAS abdeckt, keinesfalls aber wird damit die 100 %ige Gesamtheit der PFAS erfasst.

TFA und 6:2 FTS Wie die Ergebnisse dieser Studie zeigen, waren die Konzentrationen der ultra-kurzkettigen TFA in den untersuchten Wasserproben besonders hoch. Die polyfluorierte Verbindung 6:2 FTS war ebenfalls häufig nachweisbar. Diese Verbindungen werden bisher weder beim Parameter „Summe der PFAS“ gemäß TWRL, noch beim Parameter „Summe der PFOA-Äquivalente“ gemäß GWRL- und UQN-RL-Entwurf berücksichtigt. Aufgrund unterschiedlicher Risikobewertungen wurde TFA bisher bei der Festlegung bzw. bei den Vorschlägen von Grenzwerten und Qualitätsnormen noch bewusst ausgenommen. Es ist jedoch nicht ausgeschlossen, dass bei der Risikobewertung in Zukunft für TFA noch nachgeschärft wird. 6:2 FTS ist eine Vorläufersubstanz von persistenten perfluorierten Alkylsäuren (z. B. PFHxA), die lange in der Umwelt verbleiben kann, bevor sie zu einer perfluorierten Alkylsäure oxidiert, wie die Ergebnisse der vorliegenden Studie zeigen. Da 6:2 FTS laut Selbsteinstufung im Kontext der Risikobewertung unter anderem STOT RE 2¹⁷ und akut toxisch der Kategorie 4 ist (ECHA, 2023b), ist die Aufnahme von 6:2 FTS in Parameterlisten von Grenzwerten und Qualitätsnormen zu empfehlen.

Auch bei den in der vorliegenden Studie untersuchten Methoden zur Bestimmung des Parameters „PFAS gesamt“, der auch ultra-kurzkettige PFAS mitberücksichtigen sollte, wurde TFA kaum bis gar nicht (direkt) miterfasst. Vor allem ultra-kurzkettige PFAS als Abbauprodukte von fluorierten Gasen, Pharmazeutika, Pestiziden oder langkettigen PFAS sind in den letzten Jahren vermehrt in den Fokus gerückt. Neue Studien deuten auch darauf hin, dass eine Zunahme der TFA-Konzentrationen in der Umwelt in Zukunft zu erwarten ist (Cousins et al., 2019, BMLRT, 2021, Neuwald et al., 2022, Brunn et al., 2023).

Ausblick PFAS werden noch lange in der Umwelt nachweisbar sein und obwohl es unmöglich ist, die tatsächliche Gesamtheit der PFAS in einer Wasserprobe analytisch zu erfassen, bietet das analytische Instrumentarium bereits gute methodische Ansätze, um die PFAS-Gesamtbelastung besser abzuschätzen. Die Anwendung des AOF, EOF und TOPA könnte unter bestimmten Voraussetzungen¹⁸ zukünftig für die Untersuchung des Parameters „PFAS gesamt“ zur Bestimmung und Kontrolle der PFAS-Gesamtbelastung für verschiedene Wassermatrizes geeignet sein.

Für die Überwachung der Parameter „Summe der PFAS“ und „Summe der PFOA-Äquivalente“ kann nur die gezielte Analytik angewendet werden.

¹⁷ Spezifisch toxisch für das Zielorgan Niere bei wiederholter Exposition

¹⁸ Der Parameter „PFAS gesamt“ bezeichnet die Gesamtheit der PFAS, da jedoch die tatsächliche 100 %ige Gesamtheit der PFAS nicht erfasst werden kann, stellt der Parameter nur das größtmögliche Spektrum an PFAS unspezifisch nach dem aktuellen Stand der Technik und unter vertretbarem Aufwand dar.

4 ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS

4:2 FTS.....	4:2 Fluortelomersulfonsäure
6:2 FTS.....	6:2 Fluortelomersulfonsäure
8:2 FTS.....	8:2 Fluortelomersulfonsäure
ACN	Acetonitril
AOF.....	adsorbierbares organisch gebundenes Fluor
BG.....	Bestimmungsgrenze
CALUX	Chemically Activated Luciferase Expression
CIC	Verbrennungs-Ionenchromatographie (engl. combustion ion-chromatography)
DONA	Perfluoro-4,8-dioxa-3H-nonansäure
DSW.....	Deponiesickerwasser
EOF.....	extrahierbares organisch gebundenes Fluor
EQS.....	Environmental Quality Standards
EQSD	Environmental Quality Standards Directive
EU	Europäischen Union
F-53B	9-Hexadecafluoro-3-oxononan-sulfonat
GenX.....	Perfluor-2-propoxypropansäure
GW.....	Grundwasser
GWD	Groundwater Directive
GWRL	Grundwasserrichtlinie
HFA.....	Ameisensäure
HPLC-MS/MS	Flüssigkeitschromatographie gekoppelt mit Tandem-Massenspektrometrie
KAL	Kläranlagenablauf
KZL.....	Kläranlagenzulauf
MeOH.....	Methanol
n.n.	nicht nachweisbar
NG	Nachweisgrenze
OW.....	Oberflächengewässer

QN	Qualitätsnorm
PFAAs	perfluorierte Säuren
PFAS	per- und polyfluorierte Alkylsubstanzen
PFBA	Perfluorbutansäure
PFBS	Perfluorbutansulfonsäure
PFCAs	perfluorierte Carbonsäuren
PFDA.....	Perfluordecansäure
PFDoDA.....	Perfluordodecansäure
PFDoDS.....	Perfluordodecansulfonsäure
PFDS.....	Perfluordecansulfonsäure
PFHpA	Perfluorheptansäure
PFHpS.....	Perfluorheptansulfonsäure
PFHxA.....	Perfluorhexansäure
PFHxS.....	Perfluorhexansulfonsäure
PFMOPrA	Perfluor-3-methoxypropansäure
PFNA.....	Perfluornonansäure
PFNS.....	Perfluornonansulfonsäure
PFOA	Perfluoroctansäure
PFOS.....	Perfluoroctansulfonsäure
PFPeA	Perfluorpentansäure
PFPeS	Perfluorpentansulfonsäure
PFSAs.....	perfluorierte Sulfonsäuren
PFTeDA	Perfluortetradecansäure
PFTrDA.....	Perfluortridecansäure
PFTrDS	Perfluortridecansulfonsäure
PFUnDA.....	Perfluorundecansäure
PFUnDS.....	Perfluorundecansulfonsäure
PN-Datum.....	Probenahmedatum
r_s	Spearman-Korrelationskoeffizient
TFA.....	Trifluoressigsäure

TOP.....	Total Oxidizable Precursor
TOPA.....	Total Oxidizable Precursor Assay
TWRL.....	Trinkwasserrichtlinie
UQN.....	Umweltqualitätsnormen
UQN-RL.....	Umweltqualitätsnorm-Richtlinie

5 LITERATUR

- ABERCRON, E. von, S. FALK, T. STAHL, S. GEORGII, G. HAMSCHER, H. BRUNN und F. SCHMITZ, 2019. *Determination of adsorbable organically bound fluorine (AOF) and adsorbable organically bound halogens as sum parameters in aqueous environmental samples using combustion ion chromatography (CIC)* [online]. The Science of the Total Environment, **673**, 384-391. The Science of the Total Environment. Verfügbar unter: doi:10.1016/j.scitotenv.2019.04.068
- AMT DER VORARLBERGER LANDESREGIERUNG, 2021. *Per- und polyfluorierte Alkylsubstanzen (PFAS) in Vorarlberg* [online]. Bericht UI-05/2021 [Zugriff am: 29. April 2022]. Verfügbar unter: https://vorarlberg.at/documents/302033/844659/PFAS_in_Vorarlberg.pdf/c0309b72-cf69-29ef-4b5c-c91a73ca8804?t=1623823252212
- ARO, R., P. CARLSSON, C. VOGELANG, A. KÄRRMAN und L.W. YEUNG, 2021. *Fluorine mass balance analysis of selected environmental samples from Norway* [online]. Chemosphere, **283**, 131200. Chemosphere. Verfügbar unter: doi:10.1016/j.chemosphere.2021.131200
- BDS, 2022. *BioDetection System. Testing the PFC CALUX® bioassay for monitoring the effects of PFAS* [online]. Final report [Zugriff am: 28. Februar 2023]. Verfügbar unter: <https://edepot.wur.nl/587448>
- BEHNISCH, P.A., H. BESSELINK, R. WEBER, W. WILLAND, J. HUANG und A. BROUWER, 2021. *Developing potency factors for thyroid hormone disruption by PFASs using TTR-TRβ CALUX® bioassay and assessment of PFASs mixtures in technical products* [online]. Environment International, **157**, 106791. Environment International. Verfügbar unter: doi:10.1016/j.envint.2021.106791
- BMLRT, 2021. Bundesministerium für Landwirtschaft Region und Tourismus. *Spurenstoffe im Grundwasser 2018-2020. GZÜV-Sondermessprogramm zu PFAS, TFA, 1,4-Dioxan und den Metallen der Seltenen Erden an risikobasiert ausgewählten Grundwassermessstellen.*
- BRUNN, H., G. ARNOLD, W. KÖRNER, G. RIPPEN, K.G. STEINHÄUSER und I. VALENTIN, 2023. *PFAS: forever chemicals - persistent, bioaccumulative and mobile. Reviewing the status and the need for their phase out and remediation of contaminated sites* [online]. Environmental Sciences Europe, **35**(1). ISSN 2190-4707. Verfügbar unter: doi:10.1186/s12302-023-00721-8
- BUCK, R.C., S.H. KORZENIOWSKI, E. LAGANIS und F. ADAMSKY, 2021. *Identification and classification of commercially relevant per- and poly-fluoroalkyl substances (PFAS)* [online]. Integrated Environmental Assessment and Management, **17**(5), 1045-1055. Integrated Environmental Assessment and Management. Verfügbar unter: doi:10.1002/ieam.4450

- COLLET, B., E. SIMON, S. VAN DER LINDEN, N. EL ABDELLAOUI, M. NADERMAN, H.-Y. MAN, I. MIDDELHOF, B. VAN DER BURG, H. BESSELINK und A. BROUWER, 2020. *Evaluation of a panel of in vitro methods for assessing thyroid receptor β and transthyretin transporter disrupting activities* [online]. *Reproductive Toxicology*, **96**, 432-444. *Reproductive Toxicology*. Verfügbar unter: doi:10.1016/j.reprotox.2019.05.011
- COUSINS, I.T., G. GOLDENMAN, D. HERZKE, R. LOHMANN, M. MILLER, C.A. NG, S. PATTON, M. SCHERINGER, X. TRIER, L. VIERKE, Z. WANG und J.C. DEWITT, 2019. *The concept of essential use for determining when uses of PFASs can be phased out* [online]. *Environmental Science: Processes and Impacts*, **21**(11), 1803-1815. ISSN 2050-7887. Verfügbar unter: doi:10.1039/C9EM00163H
- COUSINS, I.T., J.H. JOHANSSON, M.E. SALTER, B. SHA und M. SCHERINGER, 2022. *Outside the Safe Operating Space of a New Planetary Boundary for Per- and Polyfluoroalkyl Substances (PFAS)* [online]. *Environmental Science and Technology*. ISSN 0013-936X. Verfügbar unter: doi:10.1021/acs.est.2c02765
- DIN 32645:2008-11, 2008. *Chemische Analytik - Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze unter Wiederholbedingungen - Begriffe, Verfahren, Auswertung* [online] [Zugriff am: 13. September 2022]. Verfügbar unter: <https://www.beuth.de/en/standard/din-32645/110729574>
- DIN 38407-42:2011-03, 2011. *Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung - Gemeinsam erfassbare Stoffgruppen (Gruppe F) - Teil 42: Bestimmung ausgewählter polyfluorierter Verbindungen (PFC) in Wasser - Verfahren mittels Hochleistungs-Flüssigkeitschromatographie und massenspektrometrischer Detektion (HPLC-MS/MS) nach Fest-Flüssig-Extraktion (F 42)* [online] [Zugriff am: 1. Februar 2023]. Verfügbar unter: <https://www.beuth.de/de/norm/din-38407-42/137282966>
- DIN 38409-59:2022-10, 2022. *Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung - Summarische Wirkungs- und Stoffkenngrößen (Gruppe H) - Teil 59: Bestimmung von adsorbierbarem organisch gebundenem Fluor, Chlor, Brom und Iod (AOF, AOCl, AOBr, AOI) mittels Verbrennung und nachfolgender ionenchromatographischer Messung (H 59)* [online] [Zugriff am: 1. Februar 2023]. Verfügbar unter: <https://webstore.ansi.org/standards/din/din38409592022de>
- EC, 2020. European Commission. *Commission Staff Working Document, Poly- and perfluoroalkyl substances (PFAS)* [online]. Accompanying the document Communication from the Commission to the European Parliament, the Council, the European Economic and Social Committee and the Committee of the Regions. Chemicals Strategy for Sustainability Towards a Toxic-Free Environment [Zugriff am: 6. Februar 2022]. Verfügbar unter: <https://op.europa.eu/en/publication-detail/-/publication/2614f1f2-0f02-11eb-bc07-01aa75ed71a1/language-en>

- EC, 2022. European Commission. *Proposal for a Directive of the European Parliament and of the Council amending Directive 2000/60/EC establishing a framework for Community action in the field of water policy, Directive 2006/118/EC on the protection of groundwater against pollution and deterioration and Directive 2008/105/EC on environmental quality standards in the field of water policy* [online] [Zugriff am: 28. Februar 2023]. Verfügbar unter: <https://environment.ec.europa.eu/system/files/2022-10/Proposal%20for%20a%20Directive%20amending%20the%20Water%20Framework%20Directive%2C%20the%20Groundwater%20Directive%20and%20the%20Environmental%20Quality%20Standards%20Directive.pdf>
- ECHA, 2022. European Chemical Agency. *Liste der Stoffe, die der POP-Verordnung unterliegen* [online] [Zugriff am: 24. Juni 2022]. Verfügbar unter: <https://echa.europa.eu/de/list-of-substances-subject-to-pops-regulation>
- ECHA, 2023a. European Chemical Agency. *All news - ECHA publishes PFAS restriction proposal* [online] [Zugriff am: 20. März 2023]. Verfügbar unter: <https://echa.europa.eu/de/-/echa-publishes-pfas-restriction-proposal>
- ECHA, 2023b. European Chemical Agency. *Summary of Classification and Labelling* [online]. 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-tridecafluorooctanesulphonic acid [Zugriff am: 13. Februar 2023]. Verfügbar unter: <https://echa.europa.eu/de/information-on-chemicals/cl-inventory-database/-/discli/details/123718>
- EFSA, 2020. European Food Safety Authority. *Risk to human health related to the presence of perfluoroalkyl substances in food* [online]. EFSA Panel on Contaminants in the Food Chain (EFSA CONTAM Panel). Scientific Opinion. EFSA Journal, **18(9)**. EFSA Journal [Zugriff am: 19. Juni 2022]. Verfügbar unter: <https://efsa.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.2903/j.efsa.2020.6223>
- GÖCKENER, B., A. FLIEDNER, H. RÜDEL, I. FETTIG und J. KOSCHORRECK, 2021. *Exploring unknown per- and polyfluoroalkyl substances in the German environment - The total oxidizable precursor assay as helpful tool in research and regulation* [online]. The Science of the Total Environment, **782**, 146825. The Science of the Total Environment. Verfügbar unter: doi:10.1016/j.scitotenv.2021.146825
- GRIBBLE, G.W., 2010. *Naturally Occurring Organohalogen Compounds. A comprehensive update*. Vienna: Springer Vienna. SpringerLink Bücher. 91. ISBN 9783211993231.
- HOUTZ, E.F. und D.L. SEDLAK, 2012. *Oxidative conversion as a means of detecting precursors to perfluoroalkyl acids in urban runoff* [online]. Environmental Science and Technology, **46(17)**, 9342-9349. ISSN 0013-936X. Verfügbar unter: doi:10.1021/es302274g
- INOUE, M., Y. SUMII und N. SHIBATA, 2020. *Contribution of Organofluorine Compounds to Pharmaceuticals* [online]. ACS Omega, **5(19)**, 10633-10640. ISSN 2470-1343. Verfügbar unter: doi:10.1021/acsomega.0c00830

- ISIDOROV, V.A., 1990. *Organic chemistry of the Earth's atmosphere*. Berlin: Springer-Verlag. ISBN 9783642750960.
- JANDA, J., K. NÖDLER, M. SCHEURER, O. HAPPEL, G. NÜRENBERG, C. ZWIENER und F.T. LANGE, 2019. *Closing the gap - inclusion of ultrashort-chain perfluoroalkyl carboxylic acids in the total oxidizable precursor (TOP) assay protocol* [online]. *Environmental Science: Processes and Impacts*, **21**(11), 1926-1935. ISSN 2050-7887. Verfügbar unter: doi:10.1039/c9em00169g
- JIAO, E., Z. ZHU, D. YIN, Y. QIU, A. KÄRRMAN und L.W.Y. YEUNG, 2022. *A pilot study on extractable organofluorine and per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) in water from drinking water treatment plants around Taihu Lake, China: what is missed by target PFAS analysis?* [online]. *Environmental Science: Processes and Impacts*, **24**(7), 1060-1070. ISSN 2050-7887. Verfügbar unter: doi:10.1039/d2em00073c
- JOERSS, H., T.-R. SCHRAMM, L. SUN, C. GUO, J. TANG und R. EBINGHAUS, 2020. *Per- and polyfluoroalkyl substances in Chinese and German river water - Point source- and country-specific fingerprints including unknown precursors* [online]. *Environmental Pollution*, **267**, 115567. *Environmental Pollution*. Verfügbar unter: doi:10.1016/j.envpol.2020.115567
- KAISER, A.-M., E. SARACEVIC, H.P. SCHAAR, S. WEISS und R. HORNEK-GAUSTERER, 2021. *Ozone as oxidizing agent for the total oxidizable precursor (TOP) assay and as a preceding step for activated carbon treatments concerning per- and polyfluoroalkyl substance removal* [online]. *Journal of Environmental Management*, **300**, 113692. *Journal of Environmental Management*. Verfügbar unter: doi:10.1016/j.jenvman.2021.113692
- KÄRRMAN, A., L.W.Y. YEUNG, K.M. SPAAN, F.T. LANGE, M.A. NGUYEN, M. PLASSMANN, C.A. de WIT, M. SCHEURER, R. AWAD und J.P. BENSKIN, 2021. *Can determination of extractable organofluorine (EOF) be standardized? First interlaboratory comparisons of EOF and fluorine mass balance in sludge and water matrices* [online]. *Environmental Science: Processes and Impacts*, **23**(10), 1458-1465. ISSN 2050-7887. Verfügbar unter: doi:10.1039/d1em00224d
- KÄRRMAN, A., T. WANG, R. KELLENBORN, A.M. LANGSETER, S.M. GRØNHØVD, M.E. RÆDER, J.L. LYCHE, L.W.Y. YEUNG, F. CHEN, U. ERIKSSON, R. ARO und F. FREDERIKSSON, 2019. *PFASs in the Nordic environment* [online]. Screening of Poly- and Perfluoroalkyl Substances (PFASs) and Extractable Organic Fluorine (EOF) in the Nordic Environment. Nordic Council of Ministers, **TemaNord 2019:515**, 1-156. Nordic Council of Ministers [Zugriff am: 27. April 2022]. Verfügbar unter: <http://norden.diva-portal.org/smash/get/diva2:1296387/FULLTEXT01.pdf>
- KOCH, A., A. KÄRRMAN, L.W.Y. YEUNG, M. JONSSON, L. AHRENS und T. WANG, 2019. *Point source characterization of per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs) and extractable organofluorine (EOF) in freshwater and aquatic invertebrates* [online]. *Environmental Science: Processes and Impacts*, **21**(11), 1887-1898. ISSN 2050-7887. Verfügbar unter: doi:10.1039/c9em00281b

- MARTIN, D., G. MUNOZ, S. MEJIA-AVENDAÑO, S.V. DUY, Y. YAO, K. VOLCHEK, C.E. BROWN, J. LIU und S. SAUVÉ, 2019. *Zwitterionic, cationic, and anionic perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances integrated into total oxidizable precursor assay of contaminated groundwater* [online]. *Talanta*, **195**, 533-542. *Talanta*. Verfügbar unter: doi:10.1016/j.talanta.2018.11.093
- MIYAKE, Y., N. YAMASHITA, P. ROSTKOWSKI, M.K. SO, S. TANIYASU, P.K.S. LAM und K. KANNAN, 2007. *Determination of trace levels of total fluorine in water using combustion ion chromatography for fluorine: a mass balance approach to determine individual perfluorinated chemicals in water* [online]. *Journal of Chromatography A*, **1143**(1-2), 98-104. ISSN 0021-9673. Verfügbar unter: doi:10.1016/j.chroma.2006.12.071
- NEUWALD, I.J., D. HÜBNER, H.L. WIEGAND, V. VALKOV, U. BORCHERS, K. NÖDLER, M. SCHEURER, S.E. HALE, H.P.H. ARP und D. ZAHN, 2022. *Ultra-Short-Chain PFASs in the Sources of German Drinking Water: Prevalent, Overlooked, Difficult to Remove, and Unregulated* [online]. *Environmental Science and Technology*. ISSN 0013-936X. Verfügbar unter: doi:10.1021/acs.est.1c07949
- OECD, 2018. *Organisation for Economic Co-operation and Development. Toward a new comprehensive global database of per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs): Summary report on updating the OECD 2007 list of per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs)*. [online]. OECD Environment, Health and Safety Publications Series on Risk Management, **39**. OECD Environment, Health and Safety Publications Series on Risk Management [Zugriff am: 18. Oktober 2021]. Verfügbar unter: [https://www.oecd.org/officialdocuments/publicdisplaydocumentpdf/?cote=ENV-JM-MONO\(2018\)7&doclanguage=en](https://www.oecd.org/officialdocuments/publicdisplaydocumentpdf/?cote=ENV-JM-MONO(2018)7&doclanguage=en)
- OECD, 2021. *Organisation for Economic Co-operation and Development. Reconciling Terminology of the Universe of Per- and Polyfluoroalkyl Substances: Recommendations and Practical Guidance*. [online]. OECD Environment, Health and Safety Publications Series on Risk Management, **61**. OECD Environment, Health and Safety Publications Series on Risk Management [Zugriff am: 28. August 2022]. Verfügbar unter: [https://www.oecd.org/officialdocuments/publicdisplaydocumentpdf/?cote=ENV/CBC/MONO\(2021\)25&docLanguage=en](https://www.oecd.org/officialdocuments/publicdisplaydocumentpdf/?cote=ENV/CBC/MONO(2021)25&docLanguage=en)
- OGAWA, Y., E. TOKUNAGA, O. KOBAYASHI, K. HIRAI und N. SHIBATA, 2020. *Current Contributions of Organofluorine Compounds to the Agrochemical Industry* [online]. *iScience*, **23**(9), 101467. *iScience*. Verfügbar unter: doi:10.1016/j.isci.2020.101467
- PUBCHEM, 2022. *PubChem Classification Browser* [online]. Browse Pubchem: PFAS and Fluorinated Organic Compounds in PubChem Tree [Zugriff am: 19. Mai 2022]. Verfügbar unter: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/classification/#hid=120>

- RAYNE, S., K. FOREST und K.J. FRIESEN, 2008. *Congener-specific numbering systems for the environmentally relevant C4 through C8 perfluorinated homologue groups of alkyl sulfonates, carboxylates, telomer alcohols, olefins, and acids, and their derivatives* [online]. *Journal of Environmental Science and Health*, **43**(12), 1391-1401. ISSN 1093-4529. Verfügbar unter: doi:10.1080/10934520802232030
- SPRENGEL, J., P.A. BEHNISCH, H. BESSELINK, A. BROUWER und W. VETTER, 2021. *In vitro human cell-based TTR-TR β CALUX assay indicates thyroid hormone transport disruption of short-chain, medium-chain, and long-chain chlorinated paraffins* [online]. *Archives of Toxicology*, **95**(4), 1391-1396. ISSN 1432-0738. Verfügbar unter: doi:10.1007/s00204-021-02994-5
- STOCKHOLM CONVENTION, 2023. *PFASs listed under the Stockholm Convention. Overview* [online] [Zugriff am: 12. März 2023]. Verfügbar unter: <http://chm.pops.int/Implementation/IndustrialPOPs/PFAS/Overview/tabid/5221/Default.aspx>
- STRYNAR, M., S. DAGNINO, R. MCMAHEN, S. LIANG, A. LINDSTROM, E. ANDERSEN, L. MCMILLAN, M. THURMAN, I. FERRER und C. BALL, 2015. *Identification of Novel Perfluoroalkyl Ether Carboxylic Acids (PFECAs) and Sulfonic Acids (PFESAs) in Natural Waters Using Accurate Mass Time-of-Flight Mass Spectrometry (TOFMS)* [online]. *Environmental Science and Technology*, **49**(19), 11622-11630. ISSN 0013-936X. Verfügbar unter: doi:10.1021/acs.est.5b01215
- UMWELTBUNDESAMT, 2020. *Final Workshop Report* [online]. Workshop and Workshop Report on PFAS Monitoring. European Commission [Zugriff am: 14. November 2022]. Verfügbar unter: <https://circabc.europa.eu/ui/group/65764c73-4a57-45dc-8199-473014cf65bf/library/34012063-b0e8-4630-b221-19ddc6e81d28/details>
- WILLACH, S., H.-J. BRAUCH und F.T. LANGE, 2016. *Contribution of selected perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances to the adsorbable organically bound fluorine in German rivers and in a highly contaminated groundwater* [online]. *Chemosphere*, **145**, 342-350. *Chemosphere*. Verfügbar unter: doi:10.1016/j.chemosphere.2015.11.113
- ZHANG, C., Z.R. HOPKINS, J. MCCORD, M.J. STRYNAR und D.R.U. KNAPPE, 2019. *Fate of Per- and Polyfluoroalkyl Ether Acids in the Total Oxidizable Precursor Assay and Implications for the Analysis of Impacted Water* [online]. *Environmental Science and Technology Letters*, **6**(11), 662-668. ISSN 2328-8930. Verfügbar unter: doi:10.1021/acs.estlett.9b00525

6 ANHANG

Tabelle 11:
Analyten

Analyt	Abkürzung	NG (ng/l)	BG (ng/l)	Surrogat
Perfluorbutansäure	PFBA	0,50	1,0	PFBA-13C2
Perfluorpentansäure	PFPeA	0,50	1,0	PFPeA-13C5
Perfluorhexansäure	PFHxA	0,25	0,50	PFHxA-13C2
Perfluorheptansäure	PFHpA	0,25	0,50	
Perfluoroctansäure	PFOA	0,25	0,50	PFOA-13C4
Perfluornonansäure	PFNA	0,25	0,50	PFNA-13C5
Perfluordecansäure	PFDA	0,25	0,50	PFDA-13C2
Perfluorundecansäure	PFUnDA	0,25	0,50	PFUnDA-13C2
Perfluordodecansäure	PFDoDA	0,25	0,50	PFDoDA-13C2
Perfluortridecansäure	PFTTrDA	0,50	1,0	
Perfluortetradecansäure	PFTeDA	0,50	1,0	PFTeDA-13C2
Perfluorbutansulfonsäure	PFBS	0,50	1,0	
Perfluorpentansulfonsäure	PFPeS	0,50	1,0	
Perfluorhexansulfonsäure	PFHxS	0,50	1,0	PFHxS-18O2
Perfluorheptansulfonsäure	PFHpS	0,50	1,0	
Perfluoroctansulfonsäure	PFOS	0,50	1,0	PFOS-13C4
Perfluornonansulfonsäure	PFNS	0,50	1,0	
Perfluordecansulfonsäure	PFDS	0,50	1,0	
Perfluorundecansulfonsäure	PFUnDS	0,50	1,0	
Perfluordodecansulfonsäure	PFDoDS	0,50	1,0	
Perfluortridecansulfonsäure	PFTTrDS	0,50	1,0	
4:2 Fluortelomersulfonsäure	4:2 FTS	0,25	0,50	
6:2 Fluortelomersulfonsäure	6:2 FTS	0,25	0,50	6:2 FTS-13C2
8:2 Fluortelomersulfonsäure	8:2 FTS	0,50	1,0	
Perfluoro-4,8-dioxa-3H-nonansäure	DONA	0,50	1,0	
9-Hexadecafluoro-3-oxononan-sulfonat	F-53B	0,50	1,0	
Perfluor-2-propoxypropan-säure	GenX	0,50	1,0	GenX-13C3
Trifluoressigsäure	TFA	50	100	

Erläuterung: Im Rahmen der Studie wurden ausschließlich die linearen Einzelsubstanzen analysiert, die verzweigten Isomere wurden nicht berücksichtigt.

Abkürzungen: NG=Nachweisgrenze und BG=Bestimmungsgrenze.

Tabelle 12: Konzentrationen der Einzelsubstanzen und deren Summen in µg/l im Grundwasser (GW), Oberflächengewässer (OW) und Kläranlagenablauf (KAL); Ergebnisse der gezielten Analytik.

Substanz bzw. Parameter	GW1	GW2	GW3	GW4	OW1	OW2	OW3	OW4	KAL1	KAL2	KAL3	KAL4
Target 20	0,27	0,85	0,38	0,079	0,015	0,025	0,018	0,0039	0,020	0,070	0,037	0,051
Target 27	0,28	0,87	0,38	0,079	0,032	0,026	0,019	0,0039	0,022	0,079	0,038	0,066
TFA	0,75	0,71	0,57	0,97	0,49	1,2	0,68	0,36	0,58	1,5	1,4	0,89
PFBA	0,012	0,034	0,017	0,0053	0,0016	0,0046	0,0019	<BG	0,0012	0,0064	0,0073	0,0080
PFPeA	0,068	0,20	0,090	0,010	0,0032	0,0034	0,0034	<BG	<BG	0,0098	0,0042	0,0042
PFHxA	0,043	0,11	0,058	0,0094	0,0027	0,0057	0,0034	0,0011	0,0019	0,022	0,012	0,0072
PFHpA	0,0090	0,032	0,015	0,0036	0,0013	0,0017	0,0012	<BG	<BG	0,0023	0,0031	0,0012
PFOA	0,0059	0,013	0,011	0,0033	0,0022	0,0024	0,0014	<BG	0,0019	0,0063	0,0036	0,0037
PFNA	<BG	0,0010	<BG	<BG	<BG	0,00060	<BG	n.n.	<BG	0,0024	0,0007	0,0008
PFDA	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	<BG	<BG	n.n.	n.n.	0,0008	0,0018	<BG	0,0007
PFUnDA	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
PFDoDA	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
PFTTrDA	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
PFTeDA	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
PFBS	0,0048	0,0086	0,0048	0,0033	0,0018	0,0028	0,0014	<BG	0,0029	0,0028	0,0030	0,0022
PFPeS	0,0036	0,011	0,0047	0,0023	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	<BG	n.n.	n.n.
PFHxS	0,042	0,12	0,062	0,019	n.n.	0,0013	<BG	n.n.	<BG	0,0047	0,0020	0,0013
PFHpS	0,0012	0,0039	0,0017	<BG	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	<BG	n.n.	<BG
PFOS	0,081	0,32	0,11	0,022	0,0013	0,0023	0,0038	n.n.	0,0096	0,010	<BG	0,021
PFNS	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
PFDS	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.

Substanz bzw. Parameter	GW1	GW2	GW3	GW4	OW1	OW2	OW3	OW4	KAL1	KAL2	KAL3	KAL4
PUnDS	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
PDoDS	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
PTrDS	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
4:2 FTS	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
6:2 FTS	0,011	0,025	0,0086	n.n.	0,017	<BG	0,0014	n.n.	0,00090	0,0032	0,0014	0,012
8:2 FTS	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	<BG	0,0050	n.n.	0,0043
DONA	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	<BG	n.n.	n.n.
F-53B	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
GenX	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.

Tabelle 13: Konzentrationen der Einzelsubstanzen und deren Summen in µg/l im Kläranlagenzulauf (KZL) und Deponiesickerwasser (DSW); Ergebnisse der gezielten Analytik.

Substanz bzw. Parameter	KZL1	KZL2	KZL3	KZL4	DSW1	DSW2	DSW3	DSW4
Target 20	0,013	0,040	0,029	0,022	6,6	5,8	0,44	26
Target 27	0,023	0,046	0,031	0,032	6,6	5,8	0,48	26
TFA	0,65	1,4	1,0	0,069	8,9	5,7	2,8	37
PFBA	0,0024	0,011	0,0038	0,0067	4,8	4,0	0,097	2,7
PFPeA	0,0012	0,0054	0,0030	0,0018	0,24	0,24	0,075	3,6
PFHxA	0,0012	0,0085	0,0076	0,0023	0,58	0,46	0,084	6,6
PFHpA	<BG	0,0015	0,0022	0,00080	0,17	0,16	0,021	2,0
PFOA	0,0010	0,0038	0,0021	0,0034	0,33	0,38	0,044	6,6
PFNA	n.n.	0,0008	0,0005	0,00080	0,0026	0,0029	0,0048	0,25

Substanz bzw. Parameter	KZL1	KZL2	KZL3	KZL4	DSW1	DSW2	DSW3	DSW4
PFDA	0,0002	0,0010	0,0008	0,0004	0,0019	0,0045	0,0044	0,44
PFUnDA	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	0,00070	0,0011	0,0063
PFDoDA	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	0,00080	n.n.
PFTTrDA	n.n.							
PFTeDA	n.n.							
PFBS	0,0011	0,0027	0,0039	0,0027	0,28	0,33	0,070	2,4
PFPeS	<BG	0,0006	0,0010	n.n.	0,016	0,026	0,0016	0,13
PFHxS	0,0012	0,0015	0,0026	n.n.	0,11	0,090	0,0087	0,52
PFHpS	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	0,0020	0,0020	0,00060	0,032
PFOS	0,0035	0,0035	0,0015	0,0025	0,069	0,14	0,032	0,81
PFNS	n.n.	<BG						
PFDS	n.n.							
PFUnDS	n.n.							
PFDoDS	n.n.							
PFTTrDS	n.n.							
4:2 FTS	n.n.							
6:2 FTS	0,010	0,0017	0,0017	0,010	0,024	0,014	0,040	0,044
8:2 FTS	n.n.	0,0036	<BG	n.n.	n.n.	n.n.	<BG	0,0024
DONA	n.n.	<BG	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
F-53B	n.n.							
GenX	n.n.	n.n.	n.n.	<BG	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.

Tabelle 14: Konzentrationen der Einzelsubstanzen und deren Summen in µg/l im Grundwasser (GW), Oberflächengewässer (OW) und Kläranlagenablauf (KAL) nach der Oxidation; Ergebnisse der gezielten Analytik.

Substanz bzw. Parameter	oxi-GW1	oxi-GW2	oxi-GW3	oxi-GW4	oxi-OW1	oxi-OW2	oxi-OW3	oxi-OW4	oxi-KAL1	oxi-KAL2	oxi-KAL3	oxi-KAL4
TOPA 20	0,23	0,67	0,30	0,080	0,060	0,052	0,068	0,050	0,037	0,073	0,14	0,20
TOPA 27	0,23	0,67	0,30	0,080	0,060	0,052	0,068	0,050	0,037	0,073	0,14	0,20
PFBA	0,017	0,048	0,021	0,0084	0,011	0,010	0,013	0,011	0,0088	0,014	0,021	0,015
PFPeA	0,041	0,17	0,075	0,017	0,018	0,017	0,026	0,024	0,0097	0,0096	0,044	0,12
PFHxA	0,041	0,16	0,069	0,020	0,017	0,014	0,019	0,0092	0,0093	0,020	0,029	0,036
PFHpA	0,012	0,022	0,011	0,0034	0,0036	0,0028	0,0026	0,0021	0,0020	0,0025	0,021	0,0060
PFOA	0,0069	0,010	0,0083	0,0034	0,0054	0,0033	0,0022	0,0017	0,0016	0,0052	0,015	0,0036
PFNA	<BG	0,0013	<BG	<BG	<BG	0,00050	<BG	n.n.	n.n.	0,0013	0,00070	0,00050
PFDA	n.n.	n.n.	n.n.	<BG	0,0012	n.n.	n.n.	<BG	n.n.	<BG	n.n.	0,0012
PFUnDA	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	<BG	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
PFDODA	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.								
PFTrDA	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.								
PFTeDA	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.								
PFBS	0,0032	0,0049	0,0043	0,0021	0,0022	0,0026	0,0025	0,0019	n.n.	0,0030	0,0025	0,0019
PFPeS	0,0026	0,0058	0,0029	0,0019	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	<BG	n.n.	n.n.
PFHxS	0,028	0,060	0,034	0,0099	n.n.	<BG	<BG	n.n.	n.n.	0,0059	0,0025	<BG
PFHpS	0,0013	0,0028	0,0010	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
PFOS	0,076	0,19	0,071	0,012	0,0010	<BG	0,0023	n.n.	0,0056	0,010	<BG	0,012
PFNS	n.n.	n.n.	n.n.	0,0012	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
PFDS	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.								
PFUnDS	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.								

Substanz bzw. Parameter	oxi-GW1	oxi-GW2	oxi-GW3	oxi-GW4	oxi-OW1	oxi-OW2	oxi-OW3	oxi-OW4	oxi-KAL1	oxi-KAL2	oxi-KAL3	oxi-KAL4
PFD _o DS	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.								
PFT _r DS	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.								
4:2 FTS	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.								
6:2 FTS	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.								
8:2 FTS	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.								
DONA	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.								
F-53B	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.								
GenX	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.								

Tabelle 15: Konzentrationen der Einzelsubstanzen und deren Summen in µg/l im Kläranlagenzulauf (KZL) und Deponiesickerwasser (DSW) nach der Oxidation; Ergebnisse der gezielten Analytik.

Substanz bzw. Parameter	oxi-KZL1	oxi-KZL2	oxi-KZL3	oxi-KZL4	oxi-DSW1	oxi-DSW2	oxi-DSW3	oxi-DSW4
TOPA 20	0,10	2,6	0,099	0,10	5,3	4,9	0,49	17
TOPA 27	0,10	2,6	0,10	0,10	5,3	4,9	0,49	17
PFBA	0,022	0,46	0,021	0,015	3,9	3,6	0,11	2,6
PFPeA	0,039	1,3	0,044	0,12	0,26	0,21	0,15	2,7
PFHxA	0,017	0,71	0,029	0,036	0,50	0,38	0,087	4,8
PFHpA	0,0075	0,060	0,021	0,0060	0,088	0,081	0,021	1,0
PFOA	0,0055	0,021	0,015	0,0036	0,16	0,22	0,029	2,5
PFNA	0,0021	0,0070	0,00070	0,00050	0,0024	n.n.	0,0034	0,11
PFDA	n.n.	0,0075	n.n.	0,0012	0,0064	<BG	0,00080	0,19

Substanz bzw. Parameter	oxi-KZL1	oxi-KZL2	oxi-KZL3	oxi-KZL4	oxi-DSW1	oxi-DSW2	oxi-DSW3	oxi-DSW4
PFUnDA	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	0,0021	n.n.	n.n.	0,0011
PFDoDA	0,0012	0,0053	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	0,0012	n.n.
PFTTrDA	n.n.	0,00070	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
PFTeDA	<BG	0,0019	0,0012	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
PFBS	0,0013	0,0027	0,0034	0,0027	0,25	0,24	0,051	1,9
PFPeS	n.n.	n.n.	<BG	n.n.	0,018	0,024	0,001	0,089
PFHxS	n.n.	<BG	0,0024	n.n.	0,069	0,051	0,0051	0,30
PFHpS	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	<BG	0,0024	n.n.	0,013
PFOS	0,0026	0,0024	0,0016	0,0025	0,040	0,074	0,024	0,39
PFNS	n.n.							
PFDS	n.n.							
PFUnDS	n.n.							
PFDoDS	n.n.							
PFTTrDS	n.n.							
4:2 FTS	n.n.							
6:2 FTS	n.n.							
8:2 FTS	n.n.							
DONA	n.n.							
F-53B	n.n.							
GenX	n.n.							

Tabelle 16: Konzentrationen der Einzelsubstanzen und deren Summen in µg F/l im Grundwasser (GW), Oberflächengewässer (OW) und Kläranlagenablauf (KAL); Ergebnisse der gezielten Analytik und der Verbrennungs-Ionenchromatographie.

Substanz bzw. Parameter	GW1	GW2	GW3	GW4	OW1	OW2	OW3	OW4	KAL1	KAL2	KAL3	KAL4
AOF	0,30	0,94	0,49	n.n.	1,0	1,3	0,26	n.n.	1,5	1,9	1,4	1,9
EOF	0,41	0,69	0,39	<BG	0,32	0,73	0,22	0,39	0,86	1,3	0,64	1,3
TOPA 20	0,15	0,43	0,19	0,051	0,039	0,034	0,044	0,032	0,024	0,047	0,089	0,13
TOPA 27	0,15	0,43	0,19	0,051	0,039	0,034	0,044	0,032	0,024	0,047	0,089	0,13
Target 20	0,17	0,55	0,25	0,051	0,0097	0,016	0,011	0,0025	0,013	0,046	0,024	0,033
Target 27	0,18	0,56	0,25	0,051	0,020	0,017	0,012	0,0025	0,014	0,051	0,025	0,041
TFA	0,38	0,35	0,28	0,49	0,24	0,61	0,34	0,18	0,29	0,76	0,69	0,45
PFBA	0,0071	0,021	0,011	0,0033	0,0010	0,0028	0,0012	0,00040	0,00070	0,0040	0,0045	0,0050
PFPeA	0,044	0,13	0,058	0,0066	0,0021	0,0022	0,0022	0,00050	0,00050	0,0063	0,0027	0,0027
PFHxA	0,029	0,076	0,039	0,0063	0,0018	0,0038	0,0023	0,00070	0,0013	0,015	0,0078	0,0048
PFHpA	0,0061	0,021	0,0098	0,0024	0,00090	0,0012	0,00080	0,00020	0,00020	0,0016	0,0021	0,00080
PFOA	0,0041	0,0088	0,0077	0,0022	0,0015	0,0016	0,00090	0,00020	0,0013	0,0044	0,0025	0,0026
PFNA	0,00020	0,00050	0,00020	0,00020	0,00020	0,00040	0,00020	n.n.	0,00020	0,0016	0,00050	0,00050
PFDA	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	0,00020	0,00020	n.n.	n.n.	0,00060	0,0013	0,00020	0,00050
PFUnDA	n.n.											
PFDODA	n.n.											
PFTTrDA	n.n.											
PFTeDA	n.n.											
PFBS	0,0027	0,0049	0,0028	0,0019	0,0010	0,0016	0,00080	0,00040	0,0017	0,0016	0,0017	0,0013
PFPeS	0,0022	0,0065	0,0028	0,0014	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	0,00040	n.n.	n.n.
PFHxS	0,026	0,072	0,038	0,012	n.n.	0,00080	0,0004	n.n.	0,00040	0,0029	0,0012	0,00080

Substanz bzw. Parameter	GW1	GW2	GW3	GW4	OW1	OW2	OW3	OW4	KAL1	KAL2	KAL3	KAL4
PFHpS	0,00070	0,0025	0,0011	0,00040	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	0,00040	n.n.	0,00040
PFOS	0,052	0,20	0,072	0,014	0,00090	0,0015	0,0025	n.n.	0,0062	0,0066	0,00050	0,013
PFNS	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
PFDS	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
PFUnDS	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
PFDoDS	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
PFTTrDS	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
4:2 FTS	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
6:2 FTS	0,0062	0,015	0,0050	n.n.	0,0099	0,00040	0,00080	n.n.	0,00050	0,0019	0,00080	0,0062
8:2 FTS	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	0,00040	0,0030	n.n.	0,0027
DONA	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	0,00040	n.n.	n.n.
F-53B	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
GenX	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.

Tabelle 17: Konzentrationen der Einzelsubstanzen und deren Summen in µg F/l im Kläranlagenzulauf (KZL) und Deponiesickerwasser (DSW); Ergebnisse der gezielten Analytik und der Verbrennungs-Ionenchromatographie.

Substanz bzw. Parameter	KZL1	KZL2	KZL3	KZL4	DSW1	DSW2	DSW3	DSW4
AOF	1,3	1,0	0,57	1,5	3,0	2,7	n.n.	11
EOF	0,98	2,2	0,59	8,8	2,6	3,0	0,82	7,5
TOPA 20	0,064	1,7	0,065	0,067	3,3	3,0	0,31	11
TOPA 27	0,065	1,7	0,066	0,067	3,3	3,0	0,31	11

Substanz bzw. Parameter	KZL1	KZL2	KZL3	KZL4	DSW1	DSW2	DSW3	DSW4
Target 20	0,0081	0,026	0,019	0,014	4,1	3,6	0,28	17
Target 27	0,014	0,029	0,020	0,020	4,2	3,7	0,31	17
TFA	0,32	0,69	0,522	0,35	4,5	2,8	1,41	18
PFBA	0,0015	0,0065	0,0023	0,0042	3,0	2,5	0,060	1,7
PFPeA	0,00080	0,0035	0,0020	0,0012	0,16	0,15	0,049	2,3
PFHxA	0,00080	0,0056	0,0050	0,0016	0,38	0,31	0,056	4,4
PFHpA	0,00020	0,0010	0,0015	0,00050	0,11	0,11	0,014	1,3
PFOA	0,00070	0,0026	0,0015	0,0023	0,23	0,26	0,030	4,6
PFNA	n.n.	0,00050	0,00030	0,00050	0,0018	0,0020	0,0033	0,17
PFDA	0,00010	0,00070	0,00050	0,00030	0,0013	0,0032	0,0031	0,31
PFUnDA	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	0,00050	0,00080	0,0044
PFDoDA	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	0,00050	n.n.
PFTTrDA	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
PFTeDA	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
PFBS	0,00060	0,0016	0,0022	0,0016	0,16	0,19	0,040	1,4
PFPeS	0,00040	0,00030	0,00060	n.n.	0,0098	0,015	0,0010	0,079
PFHxS	0,00070	0,00090	0,0016	n.n.	0,068	0,056	0,0054	0,32
PFHpS	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	0,0013	0,0012	0,00040	0,020
PFOS	0,0022	0,0022	0,0010	0,0016	0,044	0,088	0,020	0,52
PFNS	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	0,00010
PFDS	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
PFUnDS	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
PFDoDS	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
PFTTrDS	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.

Substanz bzw. Parameter	KZL1	KZL2	KZL3	KZL4	DSW1	DSW2	DSW3	DSW4
4:2 FTS	n.n.							
6:2 FTS	0,0060	0,0010	0,0010	0,0058	0,014	0,0081	0,023	0,026
8:2 FTS	n.n.	0,0022	0,00040	n.n.	n.n.	n.n.	0,00040	0,0015
DONA	n.n.	0,00040	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
F-53B	n.n.							
GenX	n.n.	n.n.	n.n.	0,00040	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.

Abbildung 35: Konzentrationsanteile in % der 27 PFAS (ohne TFA) in den vier Grundwasserproben.

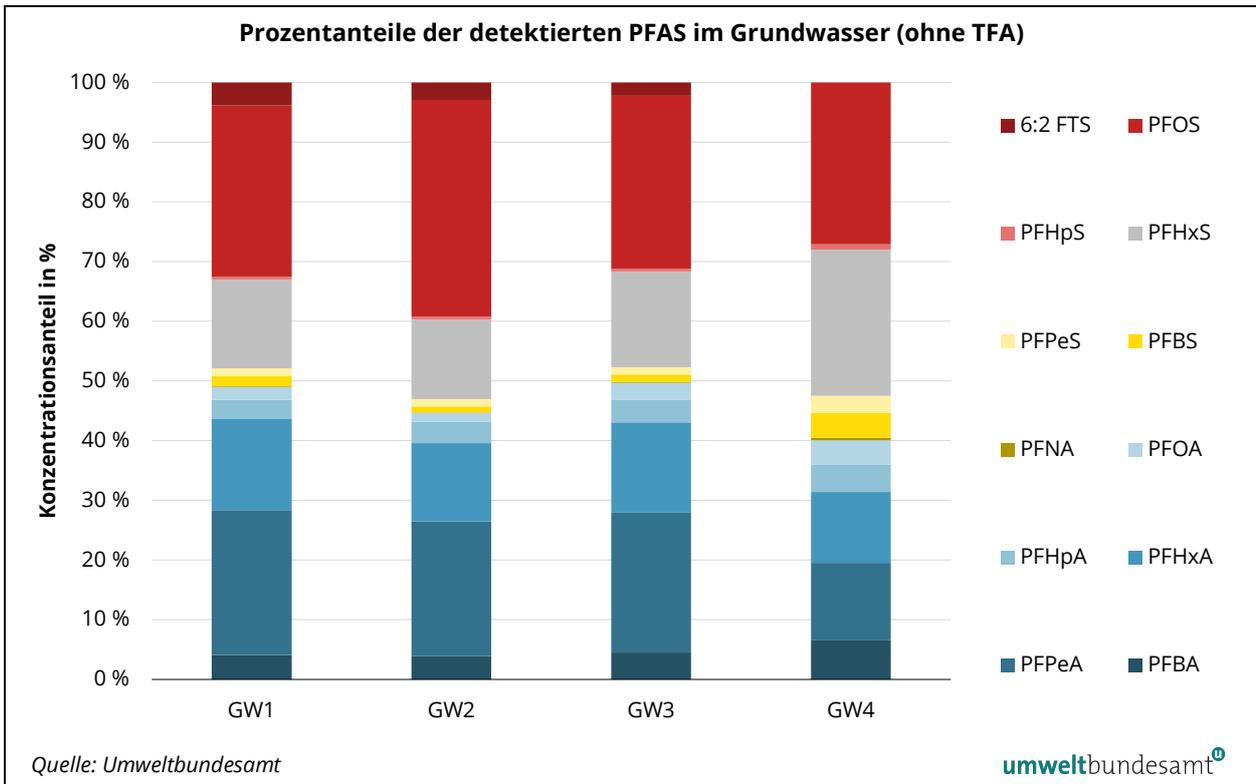


Abbildung 36: Konzentrationsanteile in % der 27 PFAS (ohne TFA) in den vier Oberflächengewässerproben.

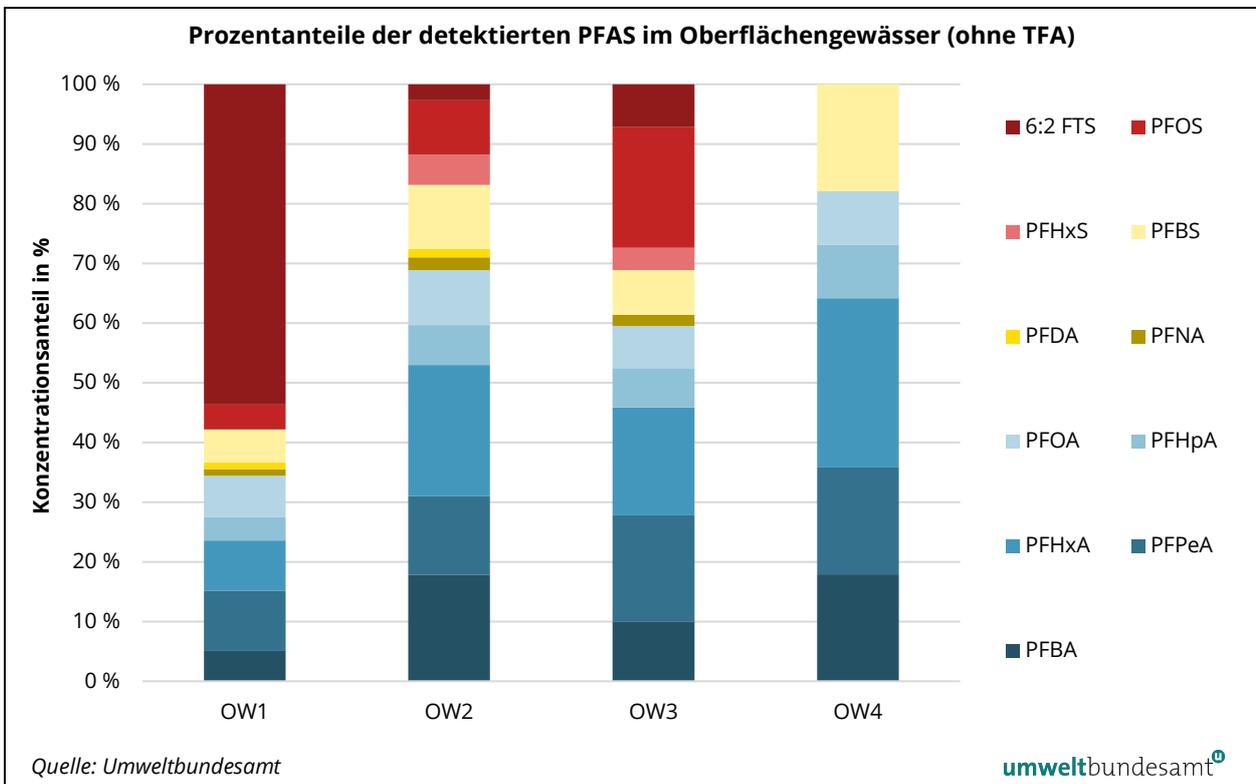


Abbildung 37: Konzentrationsanteile in % der 27 PFAS (ohne TFA) in den vier Kläranlagenablaufproben.

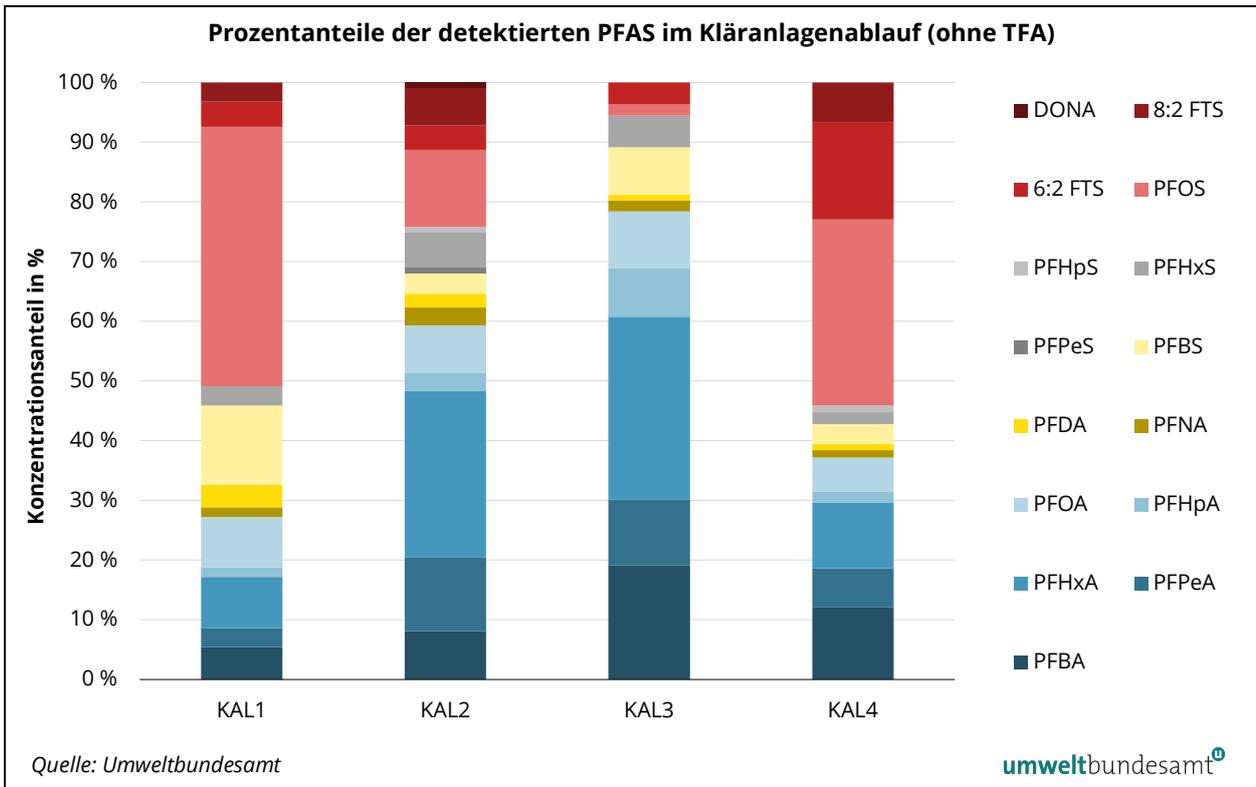


Abbildung 38: Konzentrationsanteile in % der 27 PFAS (ohne TFA) in den vier Kläranlagenzulaufproben.

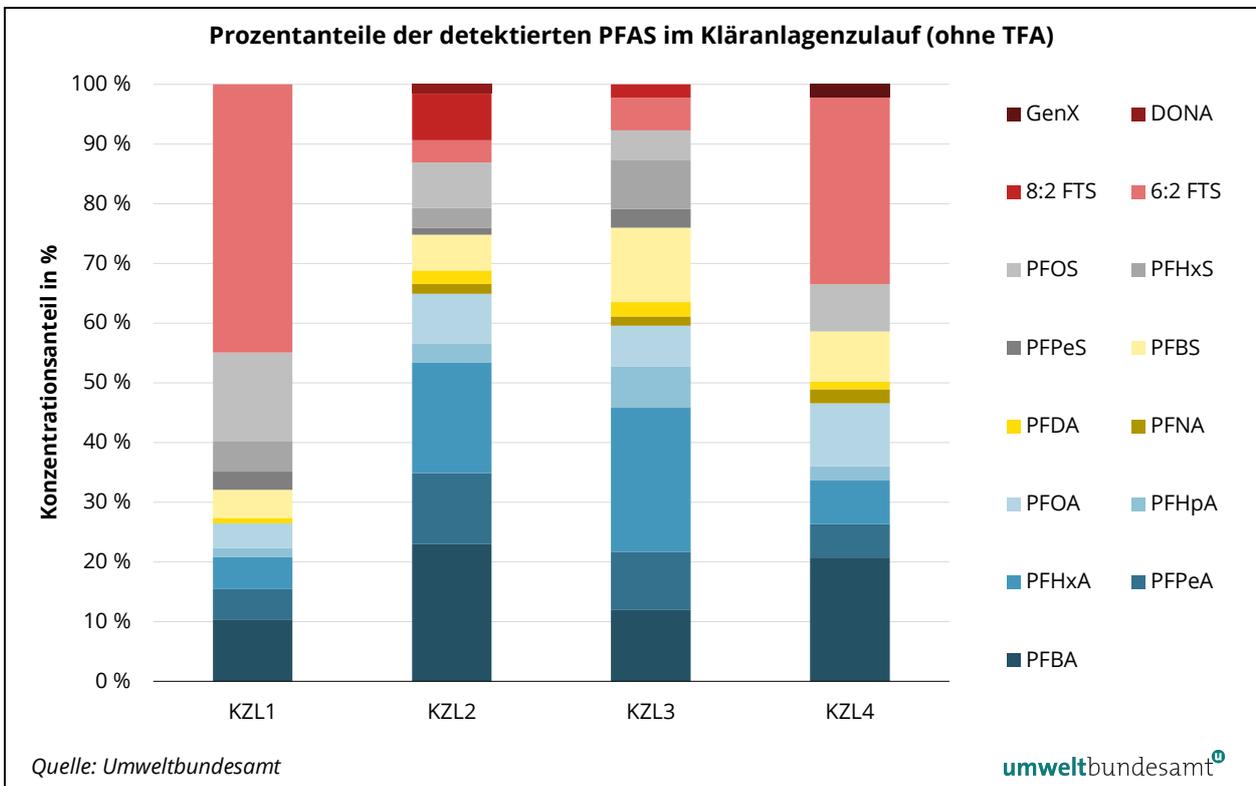


Abbildung 39: Konzentrationsanteile in % der 27 PFAS (ohne TFA) in den vier Deponiesickerwasserproben.

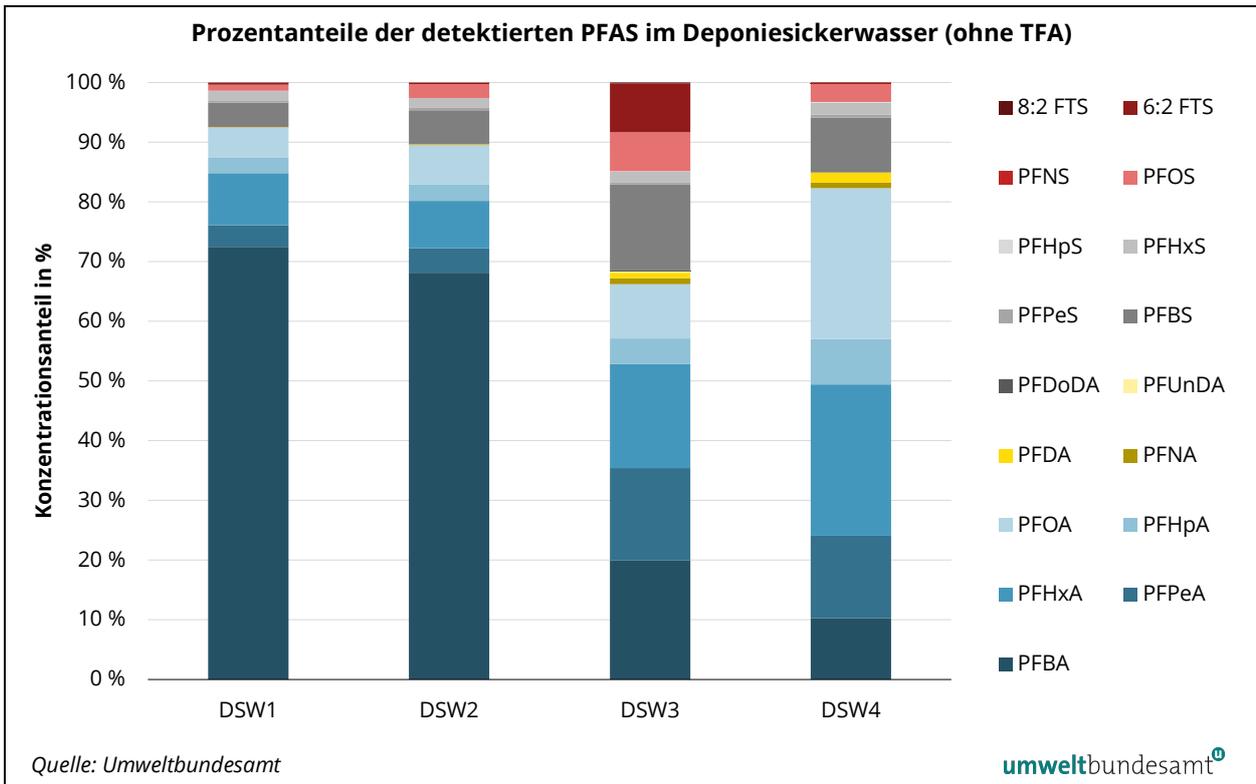


Abbildung 40: Konzentrationsanteile der nachweisbaren PFAS in vier Grundwasserproben vor (GW1–GW4) und nach der Oxidation (oxi-GW1–oxi-GW4).

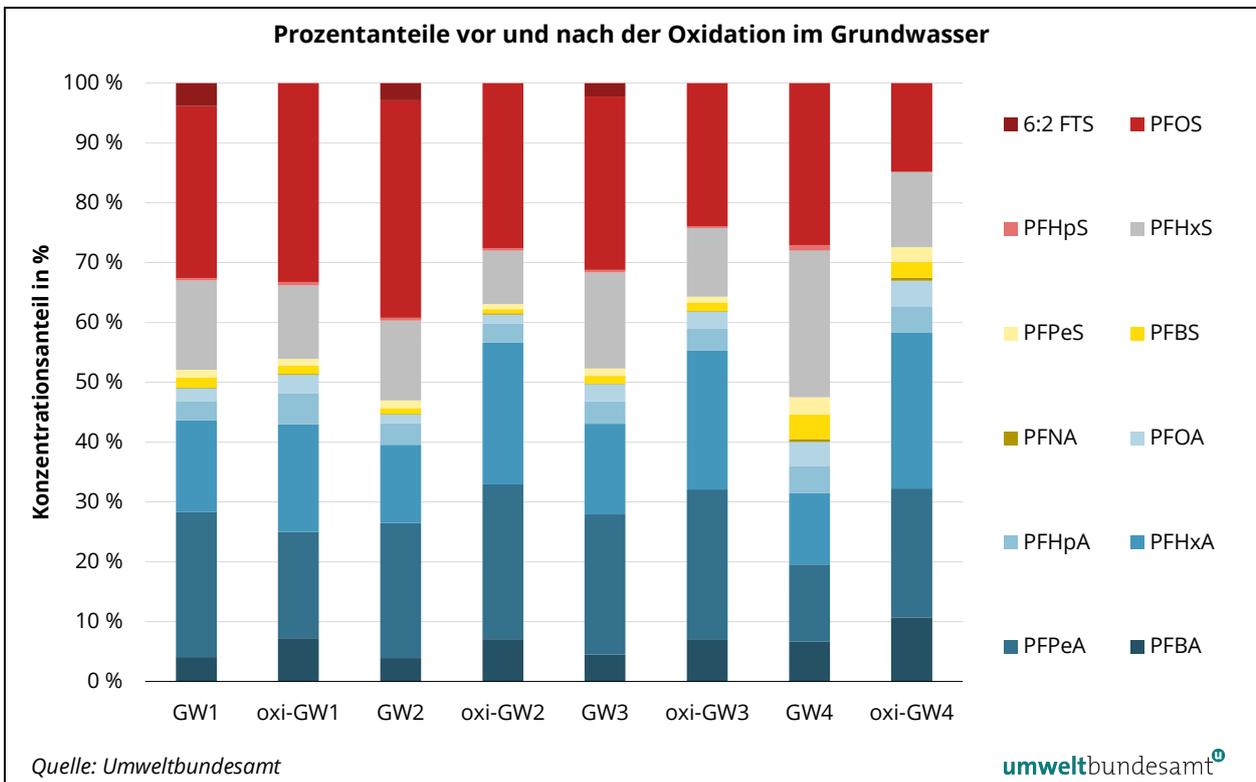


Abbildung 41: Konzentrationsanteile der nachweisbaren PFAS in vier Oberflächengewässerproben vor (OW1–OW4) und nach der Oxidation (oxi-OW1–oxi-OW4).

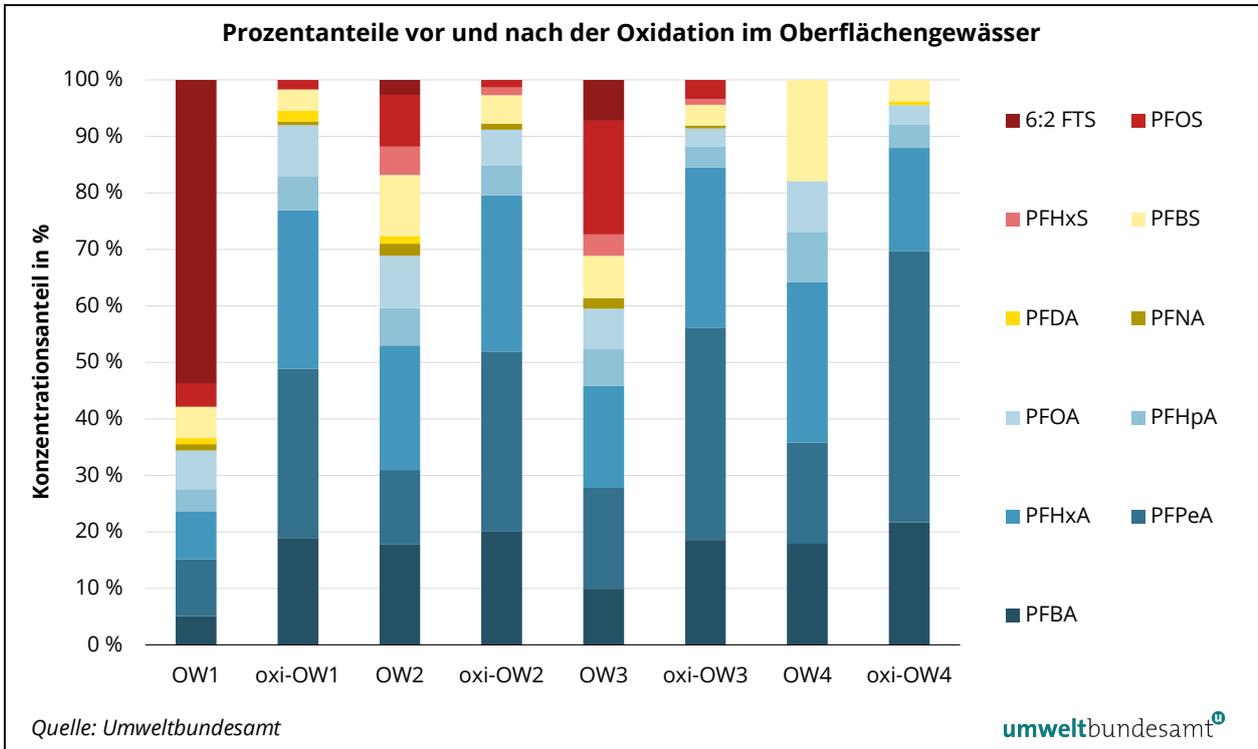


Abbildung 42: Konzentrationsanteile der nachweisbaren PFAS in vier Kläranlagenablaufproben vor (KAL1–KAL4) und nach der Oxidation (oxi-KAL1–oxi-KAL4).

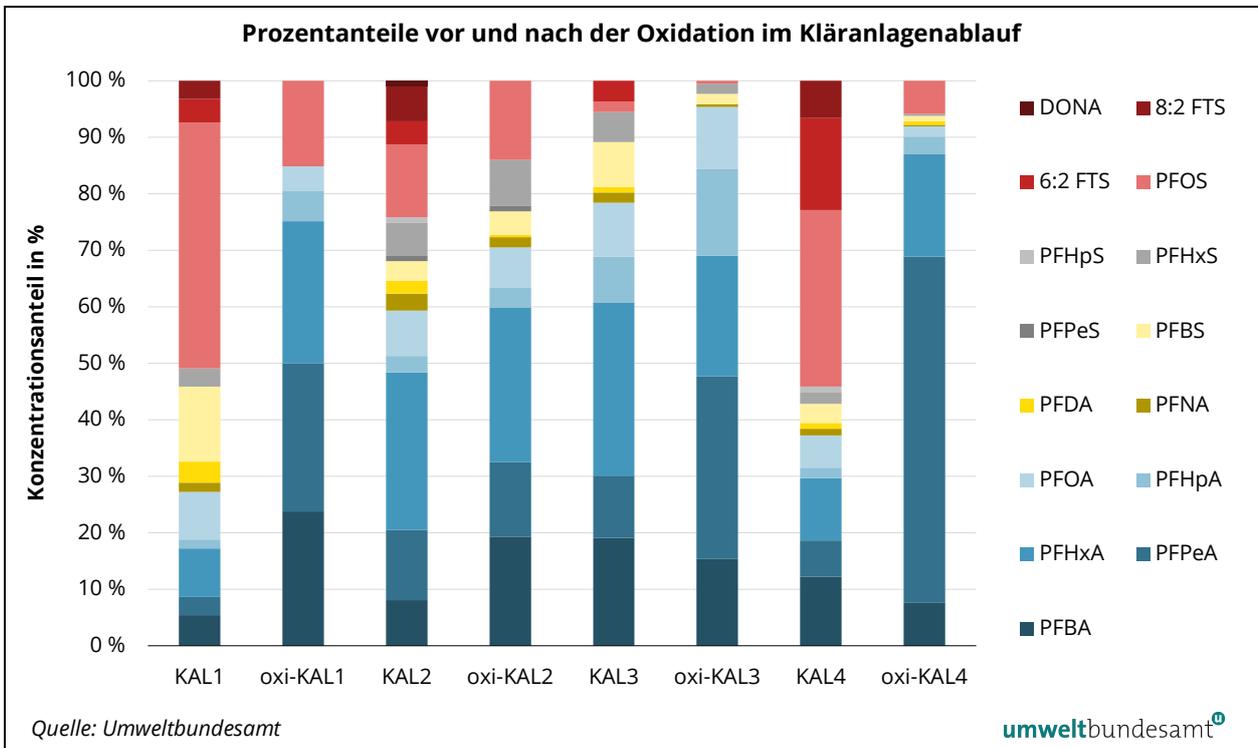


Abbildung 43: Konzentrationsanteile der nachweisbaren PFAS in vier Kläranlagenzulaufproben vor (KZL1–KZL4) und nach der Oxidation (oxi-KZL1–oxi-KZL4).

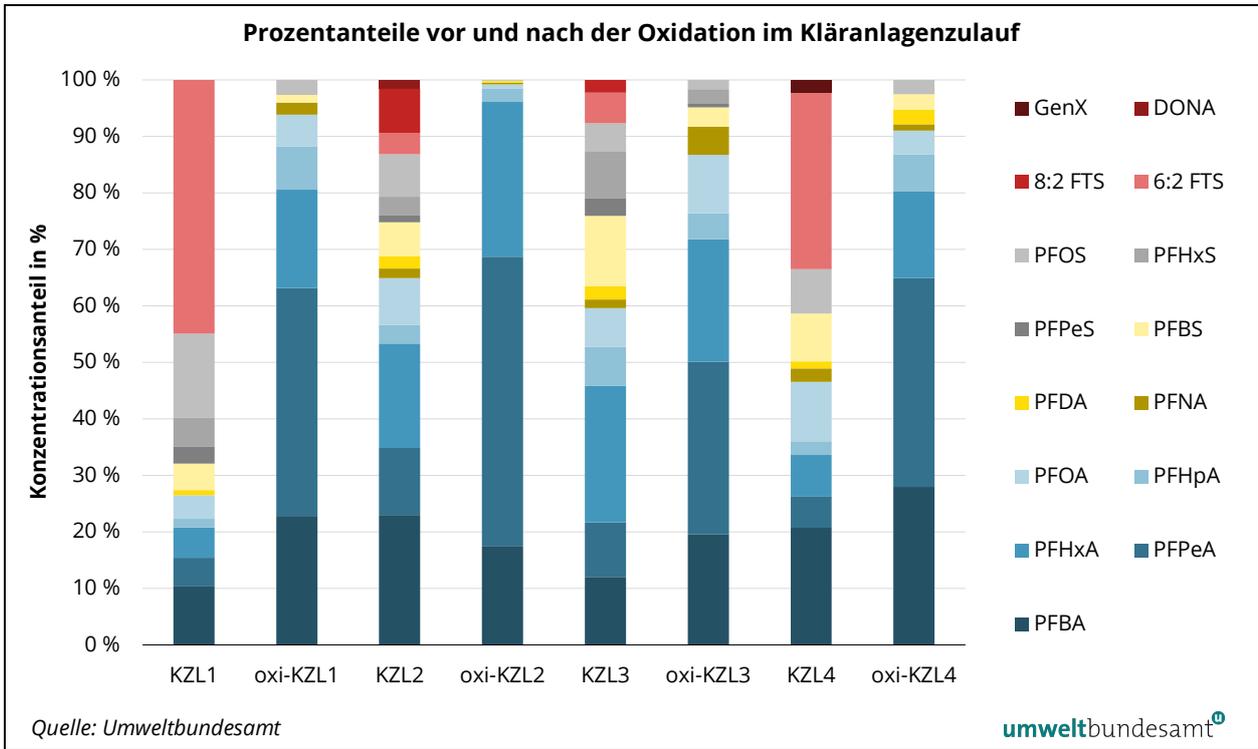


Abbildung 44: Konzentrationsanteile der nachweisbaren PFAS in vier Deponiesickerwasserproben vor (DSW1–DSW4) und nach der Oxidation (oxi-DSW1–oxi-DSW4).

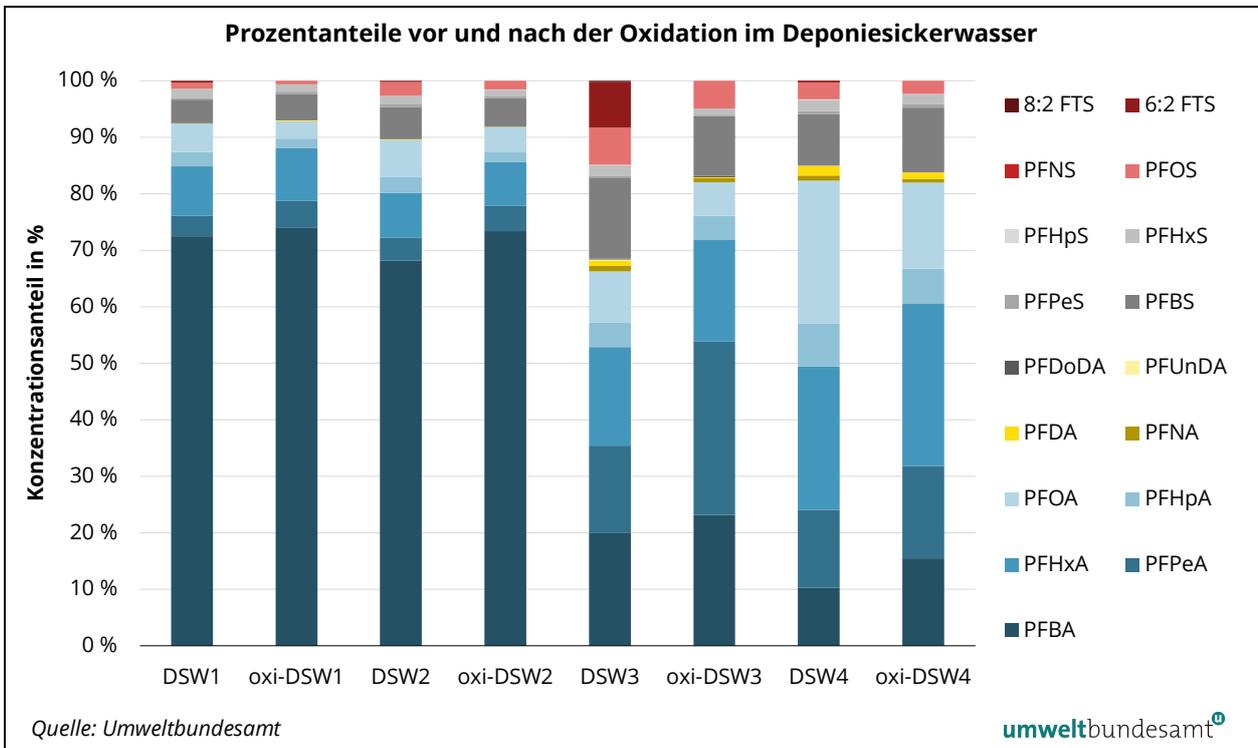


Tabelle 18: Gegenüberstellung der Ergebnisse, Nachweisgrenzen (NG) und Bestimmungsgrenzen (BG) des aktuellen Berichts mit Ergebnissen, NG und BG aus internationalen Studien für die summarischen Parameter AOF und EOF.

Parameter	Matrix	Land	Jahr der PN	Konzentration (µg F/l)	NG (µg F/l)	BG (µg F/l)	Referenz
AOF	Grundwasser	Deutschland	2012	162-782	0,23-0,46	0,770	(Willach, Brauch und Lange, 2016)
AOF	Oberflächengewässer	Deutschland	2012	0,88-1,47	0,23-0,46	0,770	
AOF	Kläranlagenablauf	Deutschland	2012	max. 1,98	0,23-0,46	0,770	
AOF	Grundwasser	Deutschland	2014-2017	5,5-6,1	1,3	2	(Abercron et al., 2019)
AOF	Oberflächengewässer	Deutschland	2015-2017	max. 24,5	1,3	2	
AOF	Kläranlagenablauf	Deutschland	2015-2017	74-550	1,3	2	
EOF	Oberflächengewässer	Schweden	2016	0,32-3,93	0,071-0,782	nicht verfügbar	(Koch et al., 2019)
EOF	Oberflächengewässer	Norwegen	2018	0,77-4,03	0,040	nicht verfügbar	(Aro et al., 2021)
EOF	Kläranlagenzulauf	Norwegen	2018	0,091-1,46	0,040	nicht verfügbar	
EOF	Oberflächengewässer	China	2019	0,081-0,400	0,050	nicht verfügbar	(Jiao et al., 2022)
EOF	Grundwasser	Deutschland und Schweden	2020	0,161-0,242	0,013-0,151	nicht verfügbar	(Kärrman et al., 2021)
EOF	Kläranlagenablauf		2020	0,445-0,785	0,013-0,151	nicht verfügbar	
AOF	Grundwasser	Österreich	2022	n.n.-0,94	0,14-0,56	0,20-0,80	aktueller Bericht
AOF	Oberflächengewässer	Österreich	2022	n.n.-1,30	0,14-0,56	0,20-0,80	
AOF	Kläranlagenablauf	Österreich	2022	1,43-1,87	0,14-0,56	0,20-0,80	
AOF	Kläranlagenzulauf	Österreich	2022	0,57-1,54	0,14-0,56	0,20-0,80	
AOF	Deponiesickerwasser	Österreich	2022	n.n.-10,76	0,14-0,56	0,20-0,80	
EOF	Grundwasser	Österreich	2022	<BG-0,69	0,10-0,20	0,20-0,40	
EOF	Oberflächengewässer	Österreich	2022	0,22-0,73	0,10-0,20	0,20-0,40	
EOF	Kläranlagenablauf	Österreich	2022	0,64-1,34	0,10-0,20	0,20-0,40	
EOF	Kläranlagenzulauf	Österreich	2022	0,59-8,83	0,10-0,20	0,20-0,40	
EOF	Deponiesickerwasser	Österreich	2022	0,82-7,55	0,10-0,20	0,20-0,40	

Umweltbundesamt GmbH

Spittelauer Lände 5
1090 Wien/Österreich

Tel.: +43-(0)1-313 04

office@umweltbundesamt.at
www.umweltbundesamt.at

Mehr als sechs Millionen Substanzen gehören zur Chemikaliengruppe der per- und polyfluorierten Alkylsubstanzen (PFAS). Diese umfangreiche Stoffgruppe stellt auch für die Analytik eine Herausforderung dar. Insbesondere der Nachweis der PFAS-Gesamtbelastung ist für Monitoring und Risikobewertung höchst relevant.

Im Rahmen der vorliegenden Studie wurden verschiedene analytische Methoden zur Bestimmung von PFAS in Grundwasser und Oberflächengewässer, Kläranlagenzu- und -abläufen sowie Deponiesickerwasser getestet.

Ein besonderer Fokus galt der Evaluierung von Methoden zur Bestimmung des Parameters „PFAS gesamt“ gemäß der Trinkwasserrichtlinie (TWRL (EU) 2020/2184 i.d.g.F.), um die Europäische Kommission bei der Festlegung von technischen Leitlinien zur Bestimmung dieses Parameters zu unterstützen.