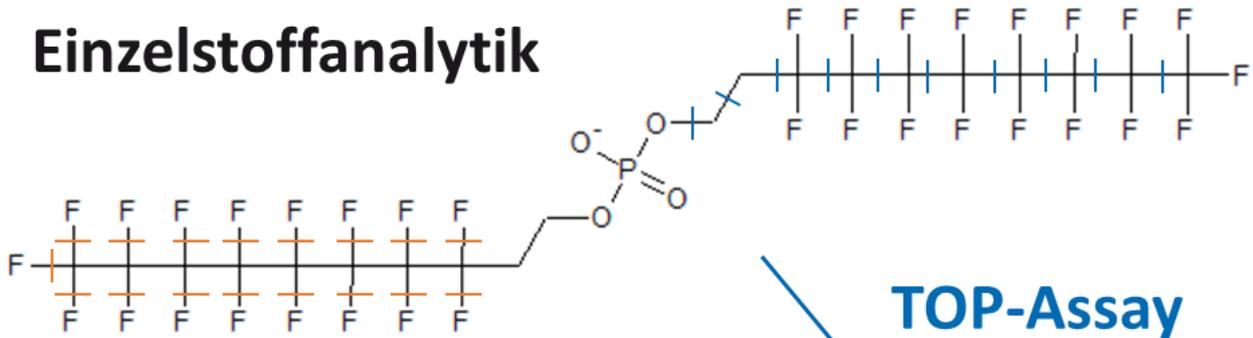
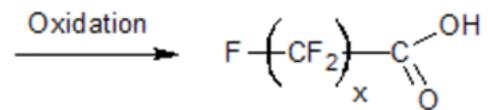
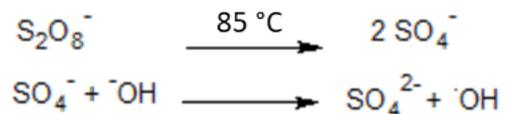


Einzelstoffanalytik



EOF

Verbrennungsaufschluss bei 1000 °C



**Untersuchung von per- und poly-
fluorierten Alkylsubstanzen (PFAS)
in Sedimentproben unter Berücksich-
tigung von Summenparametern und
Vorläuferpotenzial**

**Landesweiter Überblick und Identifikation
von Belastungsschwerpunkten**

2021



Niedersachsen

Dieser Bericht wurde im Auftrag des NLWKN und in Zusammenarbeit mit dem TZW Karlsruhe erstellt.

TZW: DVGW-Technologiezentrum Wasser
Karlsruher Straße 84
76139 Karlsruhe

Niedersächsischer Landesbetrieb für Wasserwirtschaft,
Küsten- und Naturschutz
Betriebsstelle Hannover-Hildesheim
An der Scharlake 39
31135 Hildesheim

Autoren:

Dr. Karsten Nödler, TZW Karlsruhe
Marc Guckert, TZW Karlsruhe
Dr. Mario Schaffer, NLWKN Hannover-Hildesheim
Rebekka Schmid, NLWKN Hannover-Hildesheim
Dr. Marco Scheurer, TZW Karlsruhe

März 2021

Verzeichnis verwendeter Abkürzungen und Synonyme

ACN	Acetonitril
BG	Bestimmungsgrenze
C	Kohlenstoff-Atom
CDPOS	Capstone Produkt B
diPAP	Disubstituiertes Polyfluoralkylphosphat
DONA	Perfluor-4,8-dioxa-3 <i>H</i> -nonansäure
DPOSA	Capstone Produkt A
EOF	Extrahierbarer organisch gebundener Fluorgehalt
F	Fluor-Atom
FHxSA	Perfluorhexansulfonamid
FTSA	Fluortelomersulfonsäuren
GÜN	Gewässerüberwachungssystem Niedersachsen
H	Wasserstoff-Atom
HFPO-DA (GenX)	Hexafluorpropylenoxiddimersäure
IS	Interner Standard
LAVES	Niedersächsisches Landesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit
LAWA	Bund/Länder-Arbeitsgemeinschaft Wasser
MeOH	Methanol
MQ	Mittlerer Abfluss
<i>N</i> -MeFOSAA	<i>N</i> -Methyl-Perfluorsulfonamidoessigsäure
OECD	Organisation für wirtschaftliche Zusammenarbeit und Entwicklung
OGewV	Oberflächengewässerverordnung
PAP	Polyfluoralkylphosphat
PFAA	Perfluoralkylsäure
PFAS	per- und polyfluorierte Alkylsubstanzen
PFBA	Perfluorbutansäure
PFCA	Perfluorcarbonsäure
PFECHS	Perfluor-4-ethylcyclohexansulfonsäure
PFOA	Perfluorooctansäure
PFOS	Perfluorooctansulfonsäure
PFPA	Perfluoralkylphosphonsäure
PFPeA	Perfluorpentansäure
PFPeS	Perfluorpentansulfonsäure
PFPIA	Perfluoralkylphosphinsäure
PFPrA	Perfluorpropansäure
PFSA	Perfluorsulfonsäure
PFUnDA	Perfluorundecansäure
POP	Persistente organische Schadstoffe
REACH	Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals
SPE	Festphasenanreicherung
SVHC	besonders besorgniserregender Stoff
TFA	Trifluoressigsäure
TFAA	Trifluoressigsäure
TOP-Assay	Total Oxidizable Precursor-Assay
TS	Trockensubstanz

Zusammenfassung

Per- und polyfluorierte Alkylsubstanzen (PFAS) stellen eine heterogene Stoffgruppe aus mehr als 4700 Einzelsubstanzen dar. Einige dieser Stoffe sind in Europa bereits in der REACH- und POP-Verordnung reguliert. Dies betrifft die langkettigen Vertreter, die sich in Organismen und Sedimenten anreichern können. Kurzkettige Vertreter dieser Stoffgruppe hingegen sind vor allem aufgrund ihrer Trinkwasserrelevanz sowie Neigung zur Phytoakkumulation als problematisch anzusehen.

Mittels der in den meisten Laboratorien etablierten Einzelstoffanalytik wird in der Regel nur eine begrenzte Anzahl von ca. 20 bis 30 PFAS-Einstoffen, meist Perfluoralkylsäuren (PFAA), erfasst. Bei diesen Stoffen handelt es sich oftmals um Produktverunreinigungen bzw. Abbauprodukte und die üblicherweise eingesetzten Ausgangsstoffe werden dabei nicht erfasst. Da sich die wirksamen fluorierten Bestandteile oftmals aufgrund von Betriebsgeheimnissen oder mangels Verfügbarkeit analytischer Referenzsubstanzen einer quantitativen Analyse entziehen, kann von einer Unterschätzung der Umweltbelastung mit PFAS bzw. F-haltigen organischen Chemikalien ausgegangen werden. Vor dem Hintergrund einer vorsorgeorientierten Überwachungsstrategie ist daher eine Gesamtbetrachtung unter Berücksichtigung komplementärer Summenparameter notwendig.

In diesem Bericht werden die Ergebnisse einer Untersuchung von insgesamt 41 Sedimentproben aus niedersächsischen Oberflächengewässern sowie einer Schwebstoffprobe aus dem marinen Bereich vorgestellt. Zusätzlich zu einer umfangreichen PFAS-Einzelstoffanalytik wurde der extrahierbare organisch gebundene F-Gehalt (EOF) der Proben ermittelt sowie der Total Oxidizable Precursor (TOP)-Assay durchgeführt. Während der EOF einen F-spezifischen Parameter darstellt, werden Verbindungen, die in der Umwelt zu PFAA abgebaut werden, beim TOP-Assay in mittels Standardanalytik erfassbare Per-

fluorcarbonsäuren (PFCA) überführt. Die kombinierte Anwendung genannter Methoden ermöglicht einen umfangreichen Überblick über die Belastung mit fluorierten organischen Substanzen.

Die durchgeführte Studie zeigte eine ubiquitäre Sedimentbelastung niedersächsischer Oberflächengewässer mit PFAS bzw. F-haltigen organischen Stoffen. Der nachgewiesene Maximalgehalt eines Einstoffes wurde im Sediment der Grollander Ochtum (Flughafen Bremen; 39 µg/kg TS PFOS) bestimmt. An dieser Messstelle wurde auch der maximale EOF-Gehalt aller analysierten Proben nachgewiesen (16,6 µg/kg TS). Weitere Proben mit EOF-Gehalten oberhalb von 10 µg/kg TS stammten aus den Flüssen Leine (Neustadt am Rübenberge), Fuhse (Wathlingen), Harle (Nenndorf) und Hunte (Reithörne). Weitere auffällige Belastungsschwerpunkte waren in der Weser (Farge und Brake) und der Ems (Gandersum) zu finden.

Mittels EOF-Bestimmung konnten lokale Schwerpunkte F-haltiger organischer Belastung erkannt werden, die bereits über die herkömmliche Einzelstoffanalytik oder nach zusätzlichem TOP-Assay als klare PFAS-Belastungsschwerpunkte bestätigt werden konnten. Die im Untersuchungsumfang enthaltenen Vorläuferverbindungen können das beobachtete Bildungspotenzial allerdings nicht hinreichend erklären und es ist daher von einem hohen Anteil nicht erfasseter PFAA-Vorläufer, im PFAS-Sprachgebrauch auch als *Dark Matter* bezeichnet, auszugehen. Bei anderen Standorten, an denen eine EOF-Belastung oberhalb von 10 µg/kg TS nachgewiesen wurde, konnte die Belastung auch nach dem TOP-Assay nicht eindeutig einer Kontamination mit PFAS zugeordnet werden. Es ist unklar, ob es sich bei der nachgewiesenen Belastung um PFAS, die im TOP-Assay nicht umgesetzt werden, oder um andere F-haltige Stoffe handelt.

Inhaltsverzeichnis

1. Motivation und Veranlassung	1
2. Verwendete Methodik	2
2.1 Probenahme.....	2
2.2 PFAS-Einzelstoffanalytik.....	3
2.3 EOF-Bestimmung.....	3
2.4 TOP-Assay.....	3
3. Ergebnisse und Diskussion	4
3.1 Ergebnisse der Einzelstoffanalytik.....	4
3.2 Ergebnisse der EOF-Bestimmung.....	5
3.3 Ergebnisse des TOP-Assays.....	5
3.4 F-Bilanzen der Belastungsschwerpunkte.....	5
3.5 Weitere Belastungsschwerpunkte.....	6
3.6 Unbelastete Standorte.....	6
4. Fazit und Ausblick	9
5. Literatur	10
6. Anhang	11

1. Motivation und Veranlassung

Als per- und polyfluorierte Alkylsubstanzen (PFAS) werden nach Buck et al. (2011) aliphatische Verbindungen bezeichnet, bei denen an mindestens einem Kohlenstoffatom (C) die Wasserstoffatome (H) vollständig durch Fluoratome (F) ersetzt wurden und dadurch die allgemeine Formel C_nF_{2n+1} gilt. Eine von der OECD zusammengetragene Liste von industriell hergestellten PFAS umfasst 4730 Einzelsubstanzen¹; hinzu kommen unbeabsichtigte Nebenprodukte und Verunreinigungen, sowie Transformationsprodukte, die in der abiotischen Umwelt wie auch durch biologischen Metabolismus entstehen können. Viele dieser Stoffe können potenziell zu den persistenten perfluoralkylsäuren (PFAA) abgebaut werden. Einige PFAA (und ihre Vorläuferverbindungen) sind in Europa bereits in der REACH- und POP-Verordnung und international durch die Stockholm-Konvention reguliert. Dies betrifft die langkettigen Vertreter wie beispielsweise Perfluorooctansäure (PFOA) und Perfluorooctansulfonsäure (PFOS), die sich in vielen Organismen bis hin zum Menschen anreichern können. PFOS ist derzeit der einzige PFAS-Vertreter, welcher als prioritärer Stoff mit Umweltqualitätsnorm bzw. als Trendparameter im Rahmen der Europäischen Wasserrahmenrichtlinie geführt wird (Europäisches Parlament, 2013). Kurzkettige PFAA sind vor allem hinsichtlich ihrer Trinkwasserrelevanz und Neigung zur Phytoakkumulation und als problematisch anzusehen. Weitere Informationen zur verwendeten Kettenlängenterminologie können Tabelle A1 im Anhang entnommen werden.

Ein prominentes Beispiel für eine trinkwasserrelevante Verbindung ist Trifluoressigsäure (TFAA)² (bzw. das Trifluoracetat (TFA)) (Rüdel et al., 2020). In einem vorangegangenen Monitoring niedersächsischer Oberflächengewässer im Jahre 2018 wurde der Stoff in allen analysierten Proben nachgewiesen (n = 106) (Nödler et al., 2019), was die Relevanz kurzkettiger PFAA als Umweltkontaminanten und Herausforderung für die Wasserversorgung verdeutlicht.

Sedimente gelten vor allem für langkettige PFAS als Stoffsenke in Oberflächengewässern (Joerss und Ebinghaus, 2020). Mittels der in den meisten Laboratorien etablierten Einzelstoffanalytik wird in der Regel nur eine begrenzte Anzahl von ca. 20 bis 30 PFAS erfasst. Bei diesen Stoffen handelt es sich oftmals um

Produktverunreinigungen und vor allem um Abbauprodukte der in technischen Produkten enthaltenen fluorierten Wirkstoffe, wie beispielsweise Papierchemikalien, Fluortenside in Feuerlöschschaumprodukten oder Chemikalien zur Imprägnierung von beispielsweise Textilien oder Leder. Die tatsächlich angewendeten Ausgangsstoffe werden mitunter nicht erfasst. Da sich die wirksamen fluorierten Bestandteile aufgrund von Betriebsgeheimnissen und/oder mangels Verfügbarkeit analytischer Referenzsubstanzen in der Regel einer quantitativen Analyse entziehen, ist eine integrale Vorgehensweise unter Berücksichtigung von Summenparametern angebracht. Auch in der kürzlich veröffentlichten Neufassung der Europäischen Trinkwasserrichtlinie ist die Anwendung summarischer Ansätze gefordert und bis zum 12. Januar 2024 legt die Kommission technische Leitlinien bezüglich der Analyseverfahren zur Überwachung von PFAS im Rahmen der Parameter *PFAS gesamt* und *Summe der PFAS* fest, einschließlich Nachweisgrenzen, Parameterwerten und Häufigkeit der Probennahmen (Europäisches Parlament, 2020).

Einer der potenziell geeigneten Summenparameter für die Analytik von Feststoffen auf F-haltige organische Substanzen ist der EOF (extrahierbarer organisch gebundener F-Gehalt), der in einem kürzlich abgeschlossenen Forschungsprojekt weiterentwickelt wurde (Sacher et al., 2019). Bei der EOF-Bestimmung werden F-haltige organische Substanzen nach Verbrennung gemeinsam als Fluorid erfasst. Bei Bodenproben aus einem mit Papierchemikalien belasteten Gebiet konnten je nach Probe 40–90 % des nachgewiesenen EOF-Gehalts nicht mittels der F-Bilanz aus der PFAS-Einzelsubstanzytik der jeweiligen Probe erklärt werden (Sacher et al., 2019). Dies bestätigt die Annahme, dass ein Großteil der mittels des EOF-Analytik nachgewiesenen Belastung in diesen Proben mit der üblichen PFAS-Einzelstoffanalytik nicht erfasst werden kann.

Im Vergleich zur Einzelstoffanalytik ist die Bestimmung des EOF weniger empfindlich und seine Anwendung ist im Wesentlichen für die Identifikation expliziter Belastungsschwerpunkte geeignet. Bei der vorgeschalteten Abtrennung der anorganischen Fluorfraktion erfolgt darüber hinaus eine Diskriminierung kurzkettiger PFAA, was bei der Ergebnisinterpretation ebenfalls zu berücksichtigen ist (Sacher et al., 2019). Zudem ist der Parameter nicht PFAS-spezifisch und erfasst ggf. auch F-haltige organische

¹ <http://www.oecd.org/chemicalsafety/risk-management/global-database-of-per-and-polyfluoroalkyl-substances.xlsx>

² Der empfohlenen Nomenklatur für PFAS von Buck et al. (2011) folgend werden in diesem Bericht die Bezeichnungen der freien Säuren verwendet.

Stoffe, die nicht unter die PFAS-Definition fallen, wie beispielsweise die pharmazeutischen Wirkstoffe Pantoprazol und Sitagliptin. Auch bestimmte Pflanzenschutzmittel mit CF_3 -Substruktur, die aufgrund ihrer Aromatizität nicht zu den PFAS gezählt werden, fallen ins Erfassungsspektrum des EOF (bspw. Flufenacet oder Diflufenican). Vor allem in Gewässereinzugsgebieten mit großen Anteilen konventioneller Landwirtschaft kann dies ggf. zu entsprechenden Überschätzungen bei der Befundinterpretation führen. Da beim Abbau letztgenannter Stoffe in der Umwelt wiederum mit TFAA ein PFAS aus dem Vorläufermolekül freigesetzt wird (Scheurer et al., 2017; Tisler et al., 2019), liegt die Erfassung dieser TFAA-Vorläufer aber durchaus im Interesse einer PFAS-orientierten Untersuchung (Nödler et al., 2019).

Der sogenannte *Total Oxidizable Precursor* (TOP) Assay ist ein oxidatives Aufschlussverfahren, bei dem durch Thermolyse von Peroxodisulfat im alkalischen Milieu Hydroxylradikale erzeugt werden (Houtz und Sedlak, 2012). Diese können in Folgereaktionen schwer erfassbare und daher oftmals nicht näher definierte PFAS-Gemische in Verbindungen transformieren, die anschließend mittels der üblichen Standardmethoden sicher quantifizierbar sind (d. h., die polyfluorierten Vorläufer werden in Perfluorcarbonsäuren (PFCA) umgewandelt). Das Verfahren kann, wie auch der EOF, als Summenparameter verstanden werden – allerdings wird eine im direkten Vergleich deutlich höhere Nachweisempfindlichkeit erreicht und wertvolle Zusatzinformationen wie beispielsweise eine erste Einschätzung hinsichtlich der Perfluoralkylkettenlänge der Vorläuferverbindungen generiert. Letzteres ermöglicht eine spezifischere Betrachtung der Belastungsmuster. Zudem ist der TOP-Assay PFAS-spezifischer als der EOF.³ Dank gezielter Weiterentwicklungen des TOP-Assays können mittlerweile auch ultrakurzkettige PFCA wie TFAA sicher erfasst werden (Janda et al., 2019). PFAS, die nicht oder nur zu einem geringen Teil zu PFCA transformiert werden (bspw. ausgewählte Perfluoralkylether), sind allerdings nicht Teil des erfassten Stoffspektrums.

EOF, TOP-Assay und PFAS-Einzelstoffanalytik sollten daher nicht als Konkurrenzverfahren, sondern als komplementäre Ansätze verstanden werden, deren gemeinsame Anwendung auf Umweltproben einen umfangreichen Überblick über die Belastung mit fluorierten organischen Substanzen ermöglicht. Eine derart umfassende und vergleichende Untersuchung an

Gewässersedimenten stellt ein Novum dar und in diesem Bericht werden erstmals die Ergebnisse einer dementsprechenden Untersuchung von insgesamt 41 Sedimentproben aus niedersächsischen Oberflächengewässern sowie einer Schwebstoffprobe aus dem marinen Bereich vorgestellt. Zusätzlich zu EOF, TOP-Assay und Einzelstoffanalytik auf die üblicherweise analysierten PFCA und Perfluorsulfonsäuren (PFSA) wurde das Analysespektrum auf ultrakurzkettige PFAA sowie ausgewählte Vorläuferverbindungen wie Polyfluoralkylphosphate (PAP), Fluortelomersulfonsäuren (FTSA) und Perfluorsulfonamide ausgeweitet. Ausgewählte Zwischenabbauprodukte und neuere Substitute wurden ebenfalls berücksichtigt.

2. Verwendete Methodik

In diesem Kapitel werden Informationen zu Probenahme und Analysemethoden bereitgestellt.

2.1 Probenahme

Die beschriebenen Gewässeruntersuchungen dienten in erster Linie der Erfassung der allgemeinen Belastungssituation mit PFAS und wurden auf die bereits bestehenden und im Rahmen von regulären Messprogrammen umfangreich untersuchten, niedersächsischen Überblicksmessstellen des Schadstoffmonitorings gemäß Wasserrahmenrichtlinie aufgesetzt, welche nach fachlichen bzw. gewässerkundlichen Aspekten (Gewässernetz, Gewässertyp, Einzugsgebietsgröße, Naturraum, etc.) festgelegt worden sind. Weiterführende Informationen zum Gewässerüberwachungssystem Niedersachsen (GÜN) sind auf den Seiten des NLWKN einsehbar (NLWKN, 2017). Neben 38 Messstellen an Fließgewässern wurden das Steinhuder Meer als einzige Seen-Überblicksmessstelle sowie zwei Sondermessstellen (Norderney-Riffgat, Grollander Ochtum) mit in die Untersuchungen einbezogen. Die Grollander Ochtum wurde gezielt als bereits bekannter PFOS-Belastungsschwerpunkt ausgewählt. Ein Überblick über die analysierten Proben (Gewässer, Standort, Probenahmejahr) ist in Tabelle A2 im Anhang gezeigt. Die Probenahme erfolgte gemäß der Vorgabe der Oberflächengewässerverordnung (OGewV, 2016) und den Empfehlungen der LAWA. Mit Ausnahme der Schwebstoffe an der Nordsee (Sedimentationskasten), wurden die Proben mittels Sedimentgreifer entnommen. Anschließend wurden die Sedimente im Labor gefriergetrocknet und gesiebt, sodass nur die

³ Mono- oder difluorierte Verbindungen werden nicht erfasst, Nicht-PFAS mit CF_3 -Substruktur allerdings in TFAA überführt.

Fraktion <2 mm für die weiteren Untersuchungen verwendet wurde.

2.2 PFAS-Einzelstoffanalytik

Die analysierten Stoffe und deren Bestimmungsgrenzen (BG) sind in Tabelle A1 im Anhang aufgelistet. Die Vorgehensweise bei der Extraktion der Proben, dem Clean-Up der Extrakte sowie bei der instrumentellen Analytik der Einzelstoffe sind ebenfalls im Anhang beschrieben.

2.3 EOF-Bestimmung

Die Methodik der durchgeführten EOF-Bestimmung ist ausführlich in Sacher et al. (2019) beschrieben. Im Folgenden wird eine Kurzfassung dargestellt.

Eine Probenmenge von 5 g TS wird mit 10 mL Methanol (MeOH) extrahiert. Der Ansatz wird zentrifugiert, der Überstand abgetrennt und aufbewahrt. Diese Schritte werden mit frischem MeOH wiederholt und beide MeOH-Fractionen zu einem Gesamtextrakt vereint. Dieser Extrakt wird auf 2 mL eingeeengt, mit Reinstwasser verdünnt und der pH-Wert der entstandenen Lösung auf 5 eingestellt. Im Anschluss erfolgt die Fluorid-Abtrennung über eine Festphasenanreicherung (SPE). Nach Rückgewinnung der Analyten, Einengen des Eluats bis zur Trockene und Rücklösung der Analyten in MeOH wird der erhaltene Extrakt der CIC-Analytik (*Combustion Ion Chromatography*) zugeführt.

In einem früheren Vorhaben wurde gemäß statistischer Auswertung eine Bestimmungsgrenze (BG) von 5 µg/kg TS für eine Einwaage von 5 g Feststoff abgeleitet. Um einen deutlichen Abstand zu einem möglichen Methodenblindwert zu erreichen, wurde die Berichtsbestimmungsgrenze des Verfahrens allerdings auf 10 µg/kg TS festgelegt (Sacher et al., 2019). Daher wurde der Ergebnisbereich von 5–10 µg/kg TS bei der hier vorgestellten Untersuchung als semiquantitativer Nachweis definiert.

Zunächst wurde für ein erstes Screening eine Einfachbestimmung aller Proben durchgeführt. Im Anschluss daran wurden Proben mit einem EOF-Gehalt nahe oder oberhalb der BG erneut in Doppelbestimmung analysiert, so dass für diese Proben jeweils ein Mittelwert aus drei Messwerten vorliegt. Proben mit einem EOF-Gehalt unterhalb der BG wurden wiederholt in Einfachbestimmung analysiert, sodass für diese Proben Ergebnisse aus Doppelbestimmungen vorliegen.

2.4 TOP-Assay

Die Methodik des durchgeführten TOP-Assays ist an die Beschreibung in Janda et al. (2019) angelehnt. Im Folgenden wird eine Kurzfassung dargestellt.

Eine Probenmenge von 0,5 g TS wird mit 5 mL MeOH extrahiert. Der Ansatz wird zentrifugiert und der Überstand abgetrennt und aufbewahrt. Diese Schritte werden mit frischem MeOH wiederholt und beide MeOH-Fractionen zu einem Extrakt vereint. Der entstandene Gesamtextrakt wird auf 5 mL eingeeengt. Es werden 2 mL des eingeeengten Gesamtextraktes entnommen, bis zur Trockene eingeeengt, der Rückstand mit IS (1 µg/kg) versetzt und anschließend dem im Anhang beschriebenen Lösungsmittelaustausch sowie der instrumentellen Einzelstoffanalyse zugeführt. Die ermittelten Ergebnisse dieser Analyse werden als Referenzkonzentrationen der PFCA vor dem TOP-Assay herangezogen. Für den eigentlich TOP-Assay werden ebenfalls 2 mL des ursprünglichen Extraktes entnommen und in dem Gefäß, in dem der TOP-Assay durchgeführt wird, bis zur Trockene eingeeengt. Im Anschluss daran werden 8 mL einer K₂S₂O₈-Lösung (20 g/L) und 0,15 mL einer 10 M NaOH-Lösung hinzugegeben, das Gefäß verschlossen, kurz manuell geschüttelt und für 20 h bei 85 °C inkubiert. Nach Zugabe eines IS-Mix zur abgekühlten Reaktionsmischung wird der Ansatz in einem Vakuumrotationsverdampfer bis zur Trockene eingeeengt. Im Anschluss folgt der im Anhang beschriebene Lösungsmittelaustausch und die rückgelösten Analyten (MeOH/Reinstwasser (8:2, v/v)) werden mittels der Einzelstoffanalyse wie in Abschnitt 2.2 beschrieben analysiert.

Die BG der in diesem Abschnitt vorgestellten PFCA-Analyse vor und nach TOP-Assay (s. Tabelle A3 im Anhang) sind unter anderem aufgrund unterschiedlicher Probenäquivalente nicht identisch mit denen der Einzelstoffanalytik. Die BG nach TOP-Assay sind nicht grundsätzlich, aber in der Regel, niedriger als bei der Bestimmung der nativen Gehalte, da potenziell störende Matrixbestandteile ebenfalls oxidiert worden sein können. Für den Vorher-Nachher-Vergleich, d. h., für die Ermittlung des PFCA-Bildungspotenzials, ist dennoch die jeweils höhere ermittelte BG von Bedeutung, da ein Befund nach TOP-Assay möglicherweise nicht auf eine oxidative Bildung der entsprechenden PFCA zurückzuführen ist, sondern bereits in der nativen Probe vorgelegen hat, aber aufgrund der dort gültigen und höheren BG nicht quantifiziert werden konnte. Da auch die IS-Zugabe zu einem anderen Zeitpunkt als bei der spezifischen Einzelstoffanalytik erfolgte, können die Ergebnisse letzterer Analytik

nicht ersatzweise herangezogen werden. Die Bestimmung der PFCA-Konzentrationen vor und nach TOP-Assay wurden jeweils in Doppelbestimmung durchgeführt. Für die weiteren Berechnungen wurden jeweils die Mittelwerte verwendet.

3. Ergebnisse und Diskussion

In den folgenden Unterkapiteln werden die wesentlichen Ergebnisse zusammengefasst und diskutiert. Die ausführlichen Analyseergebnisse können über den Verweis (Link) im Anhang eingesehen werden.

3.1 Ergebnisse der Einzelstoffanalytik

Nur wenige der im Untersuchungsumfang enthaltenen Stoffe wurden in mehr als 10 % der Proben in Gehalten oberhalb der BG nachgewiesen. Bei den PFSA trifft dies auf PFPeS (14 %), bei den PFCA auf TFAA (64 %), PFUnDA (24 %), PFOA (17 %) und PFBA (14 %) zu. Vertreter weiterer Stoffgruppen mit mehr als 10 % positiven Befunden waren 6:2 diPAP (55 %), 6:2 FTSA (17 %), FHxSA (12 %) sowie *N*-Me-FOSAA (12 %). Bei dieser Art der Auswertung sollten allerdings die zum Teil stark unterschiedlichen BG der Stoffe untereinander bedacht werden. Auch wurde PFOS beispielsweise bei einer Untersuchung von Rhein-Sedimentproben deutlich häufiger nachgewiesen als es in dieser Studie der Fall gewesen ist (Joerss und Ebinghaus, 2020). Dies kann möglicherweise ebenfalls mit den unterschiedlichen BG der Studien begründet werden. Aber auch die Konzeption der Studien (Längsbeprobung eines Gewässers vs. Stichpunktbeprobung vieler Gewässer) sowie die Charakteristika der beprobten Gewässer (Rhein als stark industriell beeinflusstes Fließgewässer) können als mögliche Ursachen für die Unterschiede der beobachteten Belastungsmuster benannt werden.

Probenahmestandorte mit mehr als 10 nachgewiesenen PFAS-Einzelstoffen waren an der Hunte (Reithörne, 16 Stoffe) und der Grollander Ochtum (Flgh. Bremen, 13 Stoffe) zu finden. In der einzigen Schwebstoffprobe der hier vorgestellten Untersuchung (Nordsee/Norderney-Riffgat) wurde ausschließlich PFOA (0,14 µg/kg TS) nachgewiesen.

Stoffe mit Maximalgehalten von mehr als 1 µg/kg TS waren PFOS (39 µg/kg TS) und PFHxS (1,7 µg/kg TS, beide an der Sondermessstelle Grollander Ochtum/Flgh. Bremen) sowie TFAA (5,1 µg/kg TS, Sediment aus dem Steinhuder Meer). Verhältnismäßig hohe PFAA-Gehalte (ohne TFAA und PFPrA) wurden auch in Sedimenten der Ems (Gandersum), Harle (Nenndorf), Hunte (Reithörne)

und Weser (Farge) nachgewiesen. Die Belastungssituation aller Probenahmestellen mit den üblicherweise in Umweltmatrices analysierten PFAA ist in Abbildung 2 dargestellt. Von den neueren Substituten DONA, DPOSA, CDPOS und GenX wurde ausschließlich die letztgenannte Substanz nachgewiesen (Hunte/Reithörne). GenX wurde 2009 in den Markt eingeführt und in 2019 nach der REACH-Verordnung als besonders besorgniserregender Stoff (SVHC) eingestuft.

Von den ultrakurzkettigen PFCA (TFAA und PFPrA) wurde ausschließlich TFAA nachgewiesen, die Belastungssituation der Probenahmestellen mit diesem Stoff ist in Abbildung 3 gezeigt. Hinsichtlich einer Belastung von Sediment und Schwebstoff mit TFAA sind den AutorInnen dieser Studie keine veröffentlichten Daten bekannt. Aufgrund seiner physikochemischen Eigenschaften ist jedoch nicht von einer Anreicherung des Stoffes in Schwebstoffen und Sedimenten auszugehen (Schaffer und Licha, 2015). Es konnte kein signifikanter Zusammenhang zwischen Abwasseranteil des Gewässerabschnittes (bei MQ, Zeitraum 2004–2014) und dem TFAA-Gehalt in der Sedimentprobe nachgewiesen werden ($p > 0,05$; 32 Wertepaare), was vor dem Hintergrund der Vielzahl möglicher TFAA-Vorläufermoleküle, auch aus anderen Eintragspfaden (bspw. der Landwirtschaft), zu erwarten gewesen ist. Möglicherweise stehen die TFAA-Befunde aber auch im Zusammenhang mit dem Porenwasser der Sedimente. Der durchschnittliche TS-Gehalt der frischen Sedimentproben betrug etwas mehr als 50 %. Bei der Trocknung werden Inhaltsstoffe des Porenwassers aufkonzentriert und daher bei der Analyse des getrockneten Feststoffes als scheinbare Feststoffkontaminationen erfasst. Bei einer durchschnittlichen TFAA-Konzentration von etwa 1 µg/L in der Wasserphase niedersächsischer Oberflächengewässer (Nödler et al., 2019) und dem aus der Probeneinwaage resultierenden Umrechnungsfaktor bei der Feststoffanalyse, können die ermittelten Gehalte bereits mit der TFAA-Belastung des Porenwassers begründet werden. Die nachgewiesenen TFAA-Gehalte sollten daher als mögliche Höchstgehalte der beprobten Feststoffphasen betrachtet werden.

Prinzipiell besteht die Möglichkeit einer substanziellen Beeinflussung über das Porenwasser bei allen in der Wasserphase enthaltenen Stoffen. Ein möglicherweise relevanter Überbefund im Sediment ist aber ausschließlich bei polaren Stoffen mit geringer Sedimentaffinität zu erwarten. Für eine Differenzierung der Belastung wäre in diesen Fällen eine begleitende Analytik des Porenwassers notwendig.

3.2 Ergebnisse der EOF-Bestimmung

Die Ergebnisse der EOF-Bestimmung sind in Abbildung 4 dargestellt. In fünf der 42 untersuchten Proben wurde ein EOF-Gehalt oberhalb der BG von 10 µg/kg TS quantitativ nachgewiesen (s. Tabelle 1). In weiteren sechs Proben wurde der Nachweis einer EOF-Belastung semiquantitativ (d. h. 5–10 µg/kg TS) erbracht.

Tabelle 1: Belastungsschwerpunkte; Probenahmestellen mit einem EOF-Gehalt oberhalb der BG (in µg/kg TS).

Gewässer (Standort)	EOF
Grollander Ochtum (Flgh. Bremen)	16,6
Leine (Neustadt a. Rbge.)	14,5
Fuhse (Wathlingen)	12,3
Harle (Nenndorf)	10,2
Hunte (Reithörne)	10,2

3.3 Ergebnisse des TOP-Assays

In den Extrakten von 18 der 42 analysierten Feststoffproben wurde mittels TOP-Assay eine Bildung von PFCA beobachtet. Am häufigsten wurde ein TFAA-Bildungspotenzial nachgewiesen (s. Abbildung 5). Ein signifikanter Zusammenhang von TFAA-Bildungspotenzial und Abwasseranteil bei MQ (Zeitraum 2004–2014) besteht nicht ($p > 0,05$; 10 Wertepaare). Dies kann möglicherweise als ein Hinweis auf die dominierende Rolle von sorbierten TFAA-Vorläufern aus diffusen Quellen, bspw. aus dem Pflanzenschutzmittelbereich, interpretiert werden. Gezielte Sedimentuntersuchungen auf solche Stoffe mit entsprechend empfindlichen Nachweismethoden könnten hier Aufschluss geben.

Eine Übersicht über das PFCA-Bildungspotenzial (ohne TFAA) ist in Abbildung 6 dargestellt. Die, hinsichtlich ihrer Alkylkette, längste gebildete PFCA war PFNA. Das größte Bildungspotenzial (d. h. Summe aller analysierten PFCA) wurde im Sediment der Fuhse (Probenahmestelle Wathlingen) nachgewiesen (11,4 µg/kg TS; entspricht 6,8 µg/kg TS organisch gebundenem F). Auffällig an dieser Probenahmestelle ist vor allem das hohe PFPeA-Bildungspotenzial (3,9 µg/kg TS).

3.4 F-Bilanzen der Belastungsschwerpunkte

Die F-Bilanzen der mittels EOF-Analytik identifizierten Belastungsschwerpunkte (s. Tabelle 1) sind nachfolgend in Abbildung 1 dargestellt.

Wesentliche Unterschiede zwischen den komplementären Verfahren EOF, PFAA-Einzelstoffanalytik

und PFCA-Bildungspotenzial, die zur Charakterisierung der Belastung herangezogen werden können, werden ersichtlich. TFAA und PFPrA werden bei der EOF-Bestimmung methodisch bedingt nicht erfasst, weshalb deren Anteile in der dargestellten Summe der F-Äquivalente der PFAA-Einzelstoffanalytik nicht berücksichtigt wurden. Die Erfassung von TFAA-Vorläufern bei der EOF-Bestimmung ist hingegen anzunehmen. Da TFAA durch den TOP-Assay auch aus Vorläuferverbindungen außerhalb des PFAS-Definitionsbegriffes gebildet werden kann, wird es in Abbildung 1 gesondert aufgeführt.

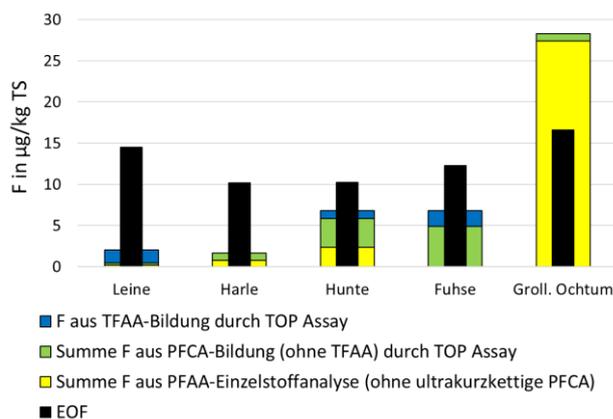


Abbildung 1: Vergleich von EOF, Summe F aus der Einzelstoffanalyse und Summe F aus PFCA-Bildung beim TOP-Assay in Sedimenten der Belastungsschwerpunkte (Probenahmeorte s. Tabelle 1).

Besonders auffällig sind die Proben aus Fuhse (Wathlingen) und der Grollander Ochtum (Flgh. Bremen). Die hohe Belastung der Grollander Ochtum mit organischen Fluorverbindungen steht im Zusammenhang mit Feuerlöschübungen auf dem Bremer Flughafen (LAVES, 2019). Der EOF-Gehalt wird bereits hinreichend über die PFAA-Analyse erklärt. Im Gegensatz zur Einzelstoffanalytik mittels massenspektrometrischer Methoden kann eine möglicherweise unvollständige Extraktion der Analyten bei der EOF-Analyse methodisch bedingt nicht mittels IS kompensiert werden und der EOF-Gehalt ist grundsätzlich als Mindestgehalt anzusehen. Im TOP-Assay zeigte diese Probe ein, bezogen auf die Gesamtbelastung der Probe, geringes PFCA-Bildungspotenzial. Als potenzielle Vorläufer wurden hier 6:2 diPAP (0,020 µg/kg TS) sowie 6:2 FTSA (0,19 µg/kg TS) nachgewiesen.

In der nativen Sedimentprobe der Fuhse hingegen wurden mit Ausnahme von TFAA – nicht in Abbildung 1 dargestellt – keine PFAA nachgewiesen, nach TOP-Assay war allerdings über die Hälfte des nachgewiesenen EOF als PFCA erfasst. In diesem Sediment wurden die möglichen Vorläuferverbindungen

6:2 diPAP, 6:2 FTSA, FBSA und FHxSA nachgewiesen, deren Gehalte den beobachteten F-Zuwachs durch den TOP-Assay allerdings bei weitem nicht erklären können. Der Großteil der gebildeten PFCA kann somit keinen definierten Vorläuferverbindungen zugeordnet werden. Die Probenahmestelle ist durch einen relativ hohen Abwasseranteil charakterisiert ($\approx 10\%$) und die Anwesenheit nicht erfasster abwasserbürtiger Vorläuferverbindungen ist eine mögliche Ursache für das beobachtete Bildungspotenzial. Joerss und Ebinghaus (2020) wiesen auf die Verwendung von Perfluoralkylphosphinsäuren (PFPIA) und Perfluoralkylphosphonsäuren (PFPA) in Pflanzenschutzmittelformulierungen hin. Somit könnten Vorläuferverbindungen aus der Landwirtschaft an der Probenahmestelle relevant sein, da die Fuhse bekanntermaßen eine verhältnismäßig hohe Belastung mit Pflanzenschutzmitteln aufweist (Girbig et al., 2013; Minuth et al., 2021). Auch TFAA wurde beim TOP-Assay gebildet, was ebenfalls mit der Anwesenheit von Vorläufern im Abwasser (bspw. den pharmazeutischen Wirkstoffe Fluoxetin und Sitagliptin) oder auch entsprechender Pflanzenschutzmittel im Zusammenhang stehen könnte (Scheurer et al., 2017). Auch unter Berücksichtigung des bereits erwähnten Verständnisses des EOF-Gehaltes als Mindestgehalt kann der EOF an dieser Probenahmestelle als weitgehend mit der Anwesenheit von PFAA-Vorläuferverbindungen erklärt betrachtet werden. Dies gilt auch für das Sediment der Hunte (Reithörne).

Im Sediment der Hunte-Probenahmestelle wurden sowohl PFAA als auch deren Bildungspotenzial nachgewiesen. Dort nachgewiesene mögliche PFAA-Vorläufer sind 6:2 diPAP, 8:2 diPAP, 6:2 FTSA, *N*-Me-FOSAA und, als einzige Probenahmestelle, GenX. Das an dieser Stelle im Sediment nachgewiesene breite PFAS-Einzelstoffspektrum deutet auf die Anwesenheit mehrerer Eintragsquellen hin.

Die EOF-Gehalte der Sedimente von Leine (Neustadt am Rübenberge) und Harle (Nenndorf) können mit PFAA-Einzelstoffanalyse und TOP-Assay nicht hinreichend erklärt werden. Die Leine bei Neustadt am Rübenberge ist wie die Fuhse durch einen relativ hohen Abwasseranteil geprägt (9–10%). Beim TOP-Assay wurde eine PFCA-Bildung praktisch ausschließlich für TFAA beobachtet. Da nicht aus jeder potenziellen TFAA-Vorläuferverbindung der Stoff gleich effektiv (d. h. mit gleichen Stoffausbeuten) durch den TOP-Assay freigesetzt wird (Sandholzer, 2018), ist es zumindest nicht auszuschließen, dass die EOF-Belastung ausschließlich von TFAA-Vorläufern wie bestimmten Pharmaka und Pflanzenschutzmitteln herrührt. Es existieren jedoch auch PFAS, die

mit dem TOP-Assay nicht erfasst werden. Die Belastung der Harle bei Nenndorf steht möglicherweise in Zusammenhang mit Löscharbeiten am NATO-Flugplatz Wittmundhafen (MSP Dr. Mark, Dr. Schewe & Partner GmbH, 2017). Auch hier kann ein hoher Anteil des EOF nicht mittels Einzelstoffanalytik und TOP-Assay erklärt werden. TFAA-Vorläufer sind hier aber im Gegensatz zur Leine höchstwahrscheinlich vernachlässigbar.

Joerss und Ebinghaus (2020) wiesen in ihrer Untersuchung von Rhein-Sedimenten auch den Stoff Perfluor-4-ethylcyclohexansulfonsäure (PFECHS) sowie verschiedene PFPIA nach. Diese Stoffe waren nicht Teil des hier vorgestellten Untersuchungsumfanges. Ob und in welchem Umfang diese Stoffe bei der EOF-Bestimmung und dem TOP-Assay erfasst werden, ist den AutorInnen nicht bekannt.

3.5 Weitere Belastungsschwerpunkte

Weitere auffällige Belastungsschwerpunkte waren in der Weser (Farge und Brake) und der Ems (Gandersum) zu finden. Die Belastung der Weser-Probenahmestelle Farge steht mutmaßlich in Zusammenhang mit der oberstromig zufließenden Ochtum. Der Abwasseranteil der Weser an dieser Stelle beträgt ca. 6%, so dass aber auch die Abwasserfracht als Ursache in Frage kommt. Die etwas weiter unterhalb gelegene Probenahmestelle Brake ist sowohl von der Ochtum als auch von der Hunte beeinflusst (s. Abschnitt 3.4.).

Im Gegensatz zur Ems-Probenahmestelle Gandersum ist die Probe der weniger als 50 km entfernten, oberstromig gelegenen, Probenahmestelle Herbrum unbelastet und die Kontaminationsquelle könnte somit im dazwischenliegenden Flussabschnitt lokalisiert sein. Aufgrund der besonderen Lage der Probenahmestelle Gandersum (bspw. Tidebeeinflussung) kommen allerdings auch andere Ursachen für die Belastung in Betracht.

3.6 Unbelastete Standorte

An sieben der untersuchten Probenahmestellen wurde weder eine PFAS-Einzelsubstanz, noch EOF nachgewiesen (Lühe, Hase, Ems/Herbrum, Jeetzel, Delme, Hamme, Wümme). Mit Ausnahme der Wümme (0,22 $\mu\text{g}/\text{kg}$ TS PFBA) wurden an den genannten Stellen auch nach TOP-Assay keine PFCA nachgewiesen.

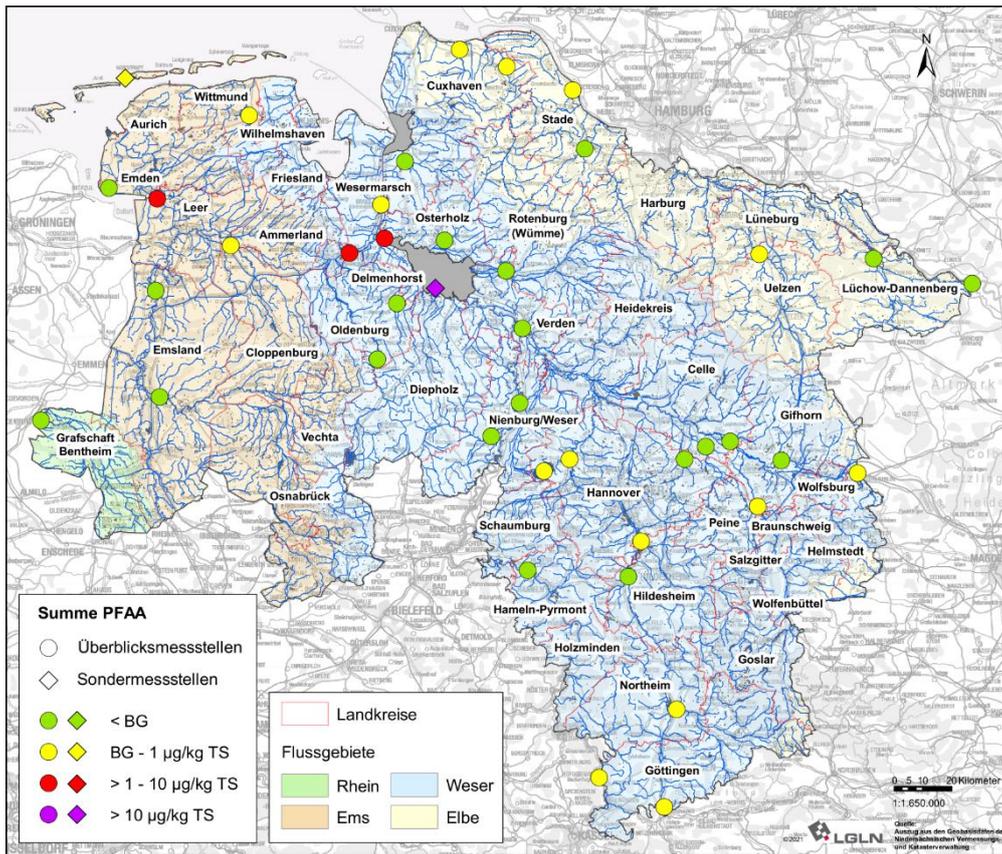


Abbildung 2: Belastungssituation der niedersächsischen Probenahmestellen – Teil 1: Konzentrationssumme der analysierten PFAA (ohne Berücksichtigung von TFAA und PFPrA) (Ergebnis an Probenahmestelle Elbe/Grauerort, entspricht dem Mittelwert der Proben aus 2018 und 2019).

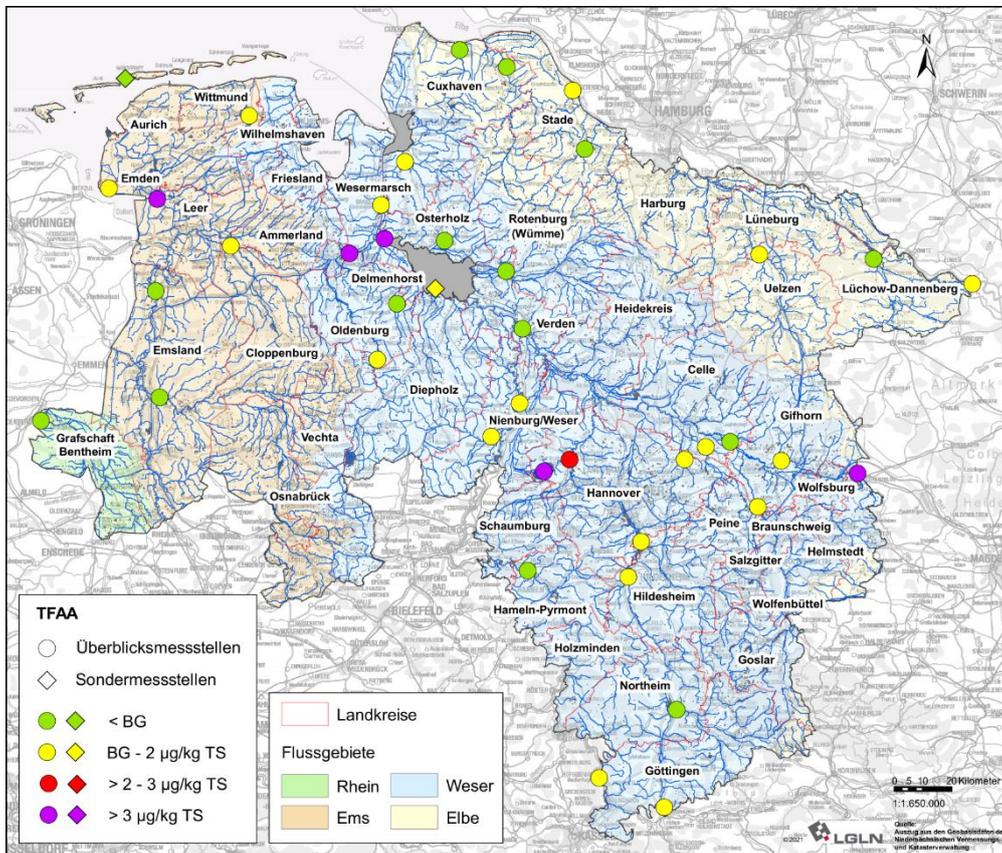


Abbildung 3: Belastungssituation der niedersächsischen Probenahmestellen – Teil 2: TFAA (Ergebnis an Probenahmestelle Elbe/Grauerort, entspricht dem Mittelwert der Proben aus 2018 und 2019).

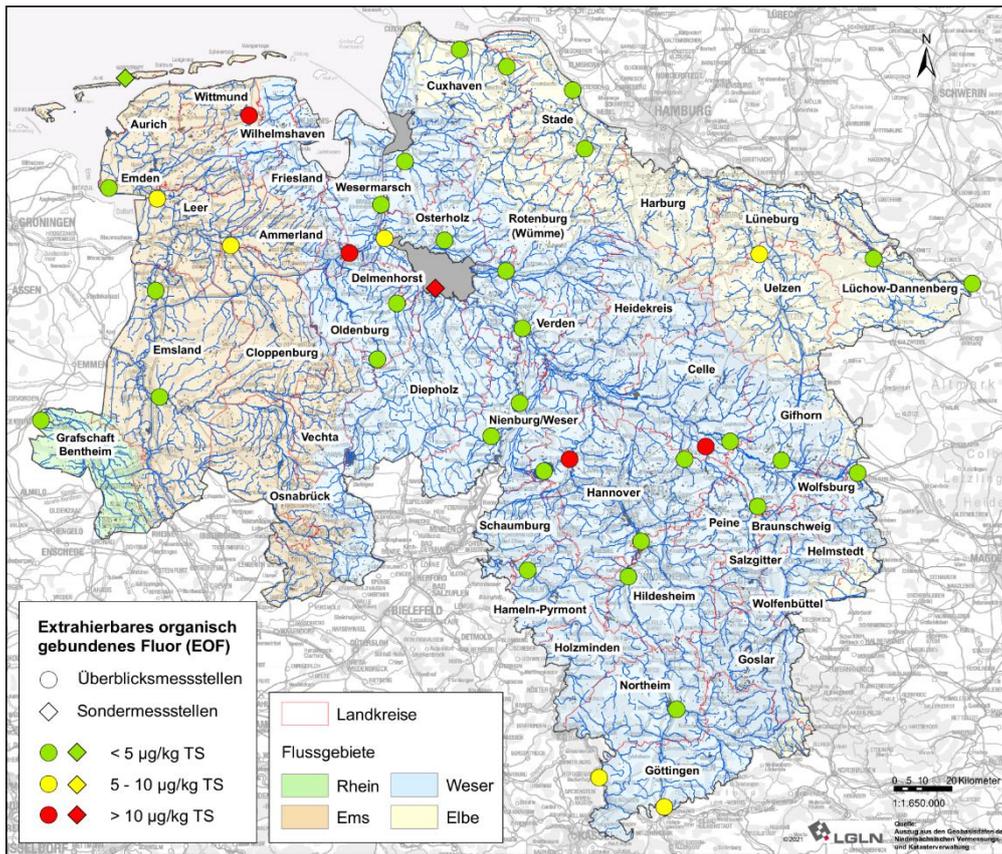


Abbildung 4: Belastungssituation der niedersächsischen Probenahmestellen – Teil 3: EOF-Gehalt (Ergebnis an Probenahmestelle Elbe/Grauerort, entspricht dem Mittelwert der Proben aus 2018 und 2019).

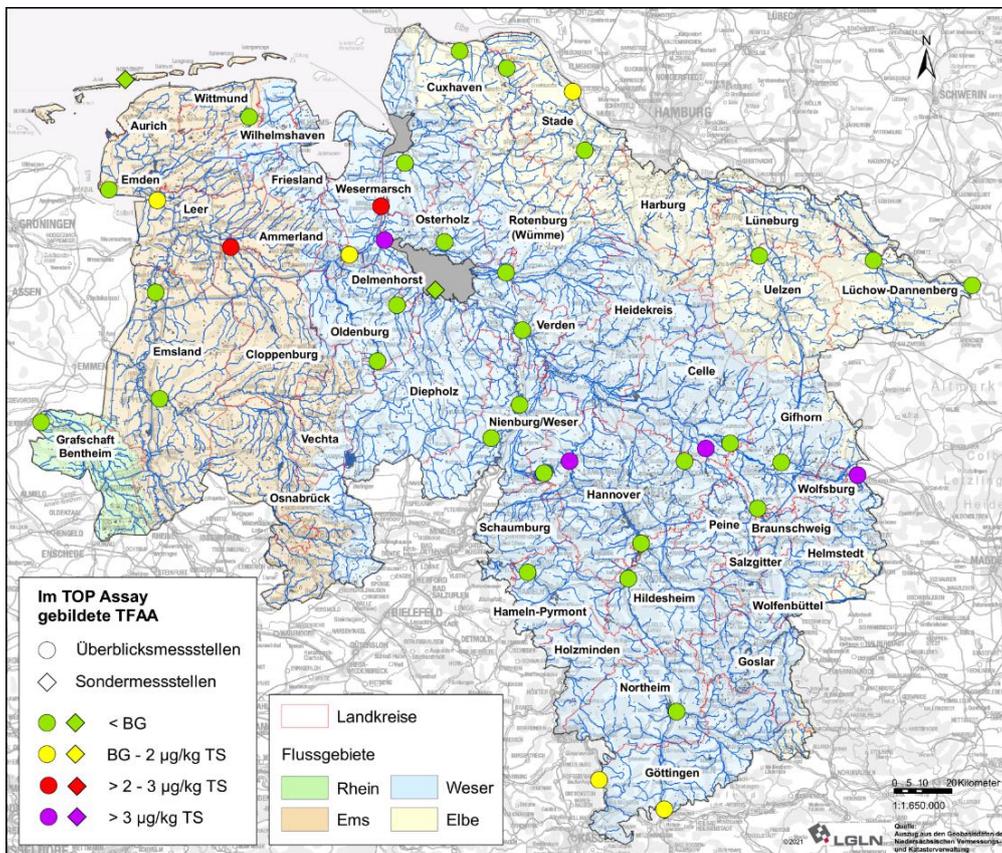


Abbildung 5: Belastungssituation der niedersächsischen Probenahmestellen – Teil 4: TFAA nach TOP-Assay (Ergebnis an Probenahmestelle Elbe/Grauerort, entspricht dem Mittelwert der Proben aus 2018 und 2019).

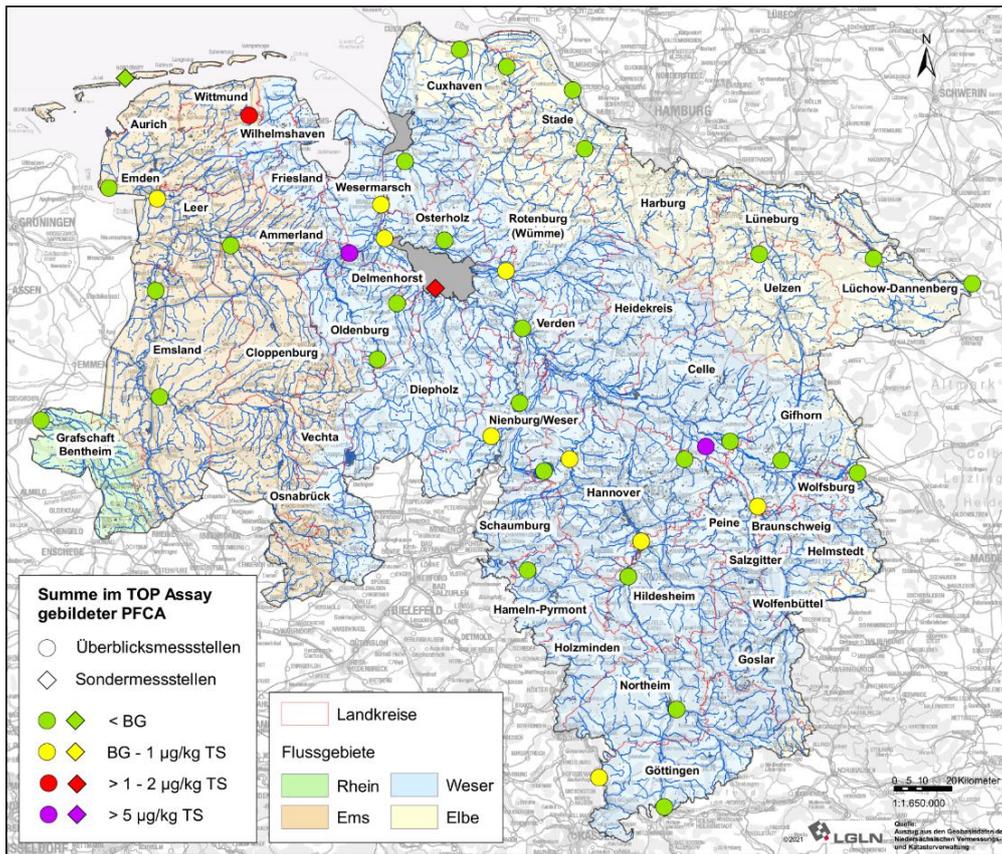


Abbildung 6: Belastungssituation der niedersächsischen Probenahmestellen – Teil 5: Summe der im TOP-Assay gebildeter PFCA (ohne TFAA; Ergebnis an Probenahmestelle Elbe/Grauerort, entspricht dem Mittelwert der Proben aus 2018 und 2019).

4. Fazit und Ausblick

Die hier vorgestellte Monitoringstudie zeigt die ubiquitäre Verbreitung von PFAS anhand der Sedimente von Überblicksmessstellen in niedersächsischen Oberflächengewässern. Mittels EOF-Bestimmung konnten lokale Schwerpunkte F-haltiger organischer Belastung erkannt werden, die bereits mittels herkömmlicher PFAA-Analytik (Grollander Ochtum) oder erst nach zusätzlichem TOP-Assay (Hunte, Fuhse) als klare PFAS-Belastungsschwerpunkte bestätigt werden konnten. Die im Untersuchungsumfang enthaltenen Vorläuferverbindungen können das beobachtete PFCA-Bildungspotenzial allerdings nicht hinreichend erklären und es ist daher von einem hohen Anteil nicht erfasster PFAA-Vorläufer, im PFAS-Sprachgebrauch auch als *Dark Matter* bezeichnet, auszugehen. Bei anderen Standorten, an denen eine EOF-Belastung oberhalb von 10 µg/kg TS nachgewiesen wurde (Leine/Neustadt a. Rbge., Harle/Neendorf), konnte die Belastung auch nach dem TOP-Assay nicht eindeutig einer Kontamination mit PFAS zugeordnet werden. Es ist unklar, ob es sich bei der nachgewiesenen Belastung um PFAS, die im TOP-Assay nicht umgesetzt werden, oder andere F-haltige Stoffe handelt. Weitere sedimentrelevante PFAS

(bspw. PFECHS, PFPiA) sollten in zukünftige Monitoringvorhaben integriert und deren Erfassung bei der EOF-Analytik sowie beim TOP-Assay geprüft werden.

In einigen Proben wurde ein TFAA-Bildungspotenzial nachgewiesen. Eine Analyse dieser Proben auf das Vorhandensein von Stoffen mit CF₃-Substruktur aus dem pharmazeutischen und/oder landwirtschaftlichen Bereich könnte bei der Quellzuordnung der Belastung hilfreich sein. Die in dieser Untersuchung nachgewiesene native Belastung von Flusssedimenten mit TFAA sollte allerdings vor dem Hintergrund möglicher Überbefunde aufgrund der Gehalte im Porenwasser nicht überbewertet werden.

Alle Analysen wurden aus Extrakten durchgeführt und jedes Analyseprotokoll enthielt als Zwischenschritt ein Eindampfen des Extraktes bis zur Trockene. Somit wurden nichtextrahierbare und flüchtige Komponenten bei den Analysen diskriminiert. Für die Erfassung nichtextrahierbarer PFAS hat das Institut Fraunhofer IME einen extraktionsfreien, direkten (d)TOP-Assay als Komplementärmethode zur hier angewendeten Methodik etabliert. Eine Gegenüberstellung der Ergebnisse wäre sehr interessant und könnte zur weiteren Charakterisierung der detektierten F-Belastungen beitragen. Derzeit führt das Fraun-

hofer IME im Auftrag des Umweltbundesamtes das bis 2022 laufende Projekt „sumPFAS - Besorgniserregenden neuen per- und polyfluorierten Stoffen auf der Spur“ (FKZ 3720 65 402 0) durch, im Rahmen dessen es unter anderem geplant ist, ebenfalls Proben von allen niedersächsischen Überblicksmessstellen sowohl mittels Einzelstoffanalytik als auch dem komplementären dTOP-Assay zu untersuchen.

5. Literatur

- Buck R.C., Franklin J., Berger U., Conder J.M., Cousins I.T. et al. (2011): Perfluoroalkyl and Polyfluoroalkyl Substances in the Environment: Terminology, Classification, and Origins. *Integr. Environ. Assess. Manag.* 7, 513–541.
- Europäisches Parlament (2013): „Richtlinie 2013/39/EU des Europäischen Parlaments und des Rates vom 12. August 2013 zur Änderung der Richtlinien 2000/60/EG und 2008/105/EG in Bezug auf prioritäre Stoffe im Bereich der Wasserpolitik“, *Amtsblatt der Europäischen Union*, Bd. L226, 1–17.
- Europäisches Parlament (2020): Richtlinie 2020/2184 des Europäischen Parlaments und des Rates vom 16. Dezember 2020 über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch (Neufassung)“, *Amtsblatt der Europäischen Union*, Bd. L435, 1–62.
- Girbig A.-K., Minuth T., Bülow W., Jankowski A., Hölscher et al. (2013): *Oberirdische Gewässer Band 34, Untersuchung auf ausgewählte Pflanzenschutzmittel im Einzugsgebiet der Fuhse* (abrufbar unter <https://bit.ly/3oDGeK4>).
- Houtz E.F. und Sedlak D.L. (2012): Oxidative conversion as a means of detecting precursors to perfluoroalkyl acids in urban runoff. *Environ. Sci. Technol.* 46, 9342–9349.
- Janda J., Nödler K., Scheurer M., Happel O., Nürnberg G. et al. (2019): Closing the gap – inclusion of ultrashort-chain perfluoroalkyl carboxylic acids in the total oxidizable precursor (TOP) assay protocol. *Environ. Sci.: Processes Impacts* 21, 1926–1935.
- Joerss H., Ebinghaus R. (2020): Per- und polyfluorierte Alkylsubstanzen im Rheinverlauf – Vorkommen und Verteilung in Wasser und Sedimenten. *Mitt. Umweltchem. Ökotox.* 26. Jahrg. 2020/ Nr. 3 (abrufbar unter <https://bit.ly/3sV9jUB>).
- LAVES IFF CUX (2019): Perfluorierte Alkylsubstanzen (PFAS) in Flussfischen (abrufbar unter <https://bit.ly/3sJAgKG>).
- Minuth A.-K., Bülow W., Bäche J., Coring E. (2021): Weiterführende Untersuchungen im Einzugsgebiet der Fuhse auf ausgewählte Pflanzenschutzmittel - Monitoring 2017/18 (in Vorbereitung)
- MSP Dr. Mark, Dr. Schewe & Partner GmbH (2017): Nacherfassung von PFC-Verdachtsflächen (Phase I) (abrufbar unter <https://bit.ly/3qFeXbk>).
- NLWKN (2017): GÜN Messprogramm (abrufbar unter <https://bit.ly/2LkUKc8>).
- Nödler, K., Freeling, F., Sandholzer, A., Schaffer, M., Schmid, R., Scheurer, M. (2019): Untersuchungen zum Vorkommen und Bildungspotential von Trifluoacetat (TFA) in niedersächsischen Oberflächengewässern – Landesweiter Überblick und Identifikation von Belastungsschwerpunkten. Veröffentlichungen des NLWKN zum Thema Gewässergüte (abrufbar unter <https://bit.ly/2Kz2nll>).
- Sacher F., Lange F.T., Nödler K., Scheurer M., Müller J. et al. (2019): Optimierung der EOF-Analytik unter Berücksichtigung der Beiträge verschiedener Stoffklassen poly- und perfluorierter Verbindungen. Abschlussbericht eines Projektes im Auftrag des Landes Baden-Württemberg (abrufbar unter <https://bit.ly/3rlaXx7>).
- Sandholzer A. (2018): Estimation of technical and biological PMOC-formation potential in surface and wastewater matrices. Masterarbeit.
- Schaffer M., Licha T. (2015): A framework for assessing the retardation of organic molecules in groundwater: Implications of the species distribution for the sorption-influenced transport. *Sci. Total Environ.* 524–525, 187–194.
- Scheurer M., Nödler K., Freeling F., Janda J., Happel O. et al. (2017): Small, mobile, persistent: Trifluoroacetate in the water cycle - Overlooked sources, pathways, and consequences for drinking water supply, *Water Res.* 126, 460–471.
- Tisler S., Zindler F., Freeling F., Nödler K., Toelgyesi L., Braunbeck T., Zwiener C. (2019): Transformation products of fluoxetine formed by photodegradation in water and biodegradation in zebrafish embryos (*Danio rerio*). *Environ. Sci. Technol.* 53, 7400–7409.

6. Anhang

Tabelle A1: Analyten der PFAS-Einzelstoffanalytik, BG in µg/kg TS.

Stoffgruppe	Stoffname	Abkürzung	BG
Kurzkettinge PFSA	Perfluorpropansulfonsäure	PFPoS	0,050
	Perfluorbutansulfonsäure	PFBS	0,068
	Perfluorpentansulfonsäure	PFPeS	0,010
	Perfluorhexansulfonsäure	PFHxS	0,65
Langkettinge PFSA	Perfluorheptansulfonsäure	PFHpS	0,010
	Perfluoroctansulfonsäure	PFOS	1,4
	Perfluornonansulfonsäure	PFNS	0,13
	Perfluordecansulfonsäure	PFDS	1,8
Ultrakurzkettinge PFCA	Trifluoressigsäure	TFAA	0,86
	Perfluorpropansäure	PFPoS	0,31
Kurzkettinge PFCA	Perfluorbutansäure	PFBA	0,028
	Perfluorpentansäure	PFPeA	0,11
	Perfluorhexansäure	PFHxA	0,29
	Perfluorheptansäure	PFHpA	0,15
Langkettinge PFCA	Perfluoroctansäure	PFOA	0,11
	Perfluornonansäure	PFNA	0,17
	Perfluordecansäure	PFDA	0,25
	Perfluorundecansäure	PFUnDA	0,048
	Perfluordodecansäure	PFDoDA	0,082
	Perfluortridecansäure	PFTrDA	0,070
	Perfluortetradecansäure	PFTeDA	0,061
PAP	6:2 Polyfluoralkylphosphat monoester	6:2 monoPAP	1,0
	8:2 Polyfluoralkylphosphat monoester	8:2 monoPAP	0,74
	10:2 Polyfluoralkylphosphat monoester	10:2 monoPAP	0,76
	Perfluoroktansulfonamidoethanolbasierter Phosphatmonoester	monoSAmPAP	0,81
	6:2 Polyfluoralkylphosphat diester	6:2 diPAP	0,0026
	6:2/8:2 Polyfluoralkylphosphat diester	6:2/8:2 diPAP	0,039
	8:2 Polyfluoralkylphosphat diester	8:2 diPAP	0,031
	10:2 Polyfluoralkylphosphat diester	10:2 diPAP	0,059
	Perfluoroktansulfonamidoethanolbasierter Phosphatdiester	diSAmPAP	0,066
FTSA	4:2 Fluortelomersulfonsäure	4:2 FTSA	0,026
	6:2 Fluortelomersulfonsäure	6:2 FTSA	0,045
	8:2 Fluortelomersulfonsäure	8:2 FTSA	0,085
Sonstiges	Perfluoroctansulfonamid	FOSA	2,8
	Perfluorbutansulfonamid	FBSA	0,020
	Perfluorhexansulfonamid	FHxSA	0,010
	Perfluorsulfonamidoessigsäure	FOSAA	0,41
	<i>N</i> -Methyl-Perfluorsulfonamidoessigsäure	<i>N</i> -MeFOSAA	0,056
	<i>N</i> -Ethyl-Perfluorsulfonamidoessigsäure	<i>N</i> -EtFOSAA	0,27
	Capstone Produkt A	DPOSA	0,30
	Capstone Produkt B	CDPOS	3,0
	Perfluor-4,8-dioxa-3 <i>H</i> -nonansäure	DONA	0,036
	Hexafluorpropylenoxididmersäure	HFPO-DA (GenX)	0,093

**Tabelle A2: Probenahmestandorte; Gewässer, Ort und Jahr der Probenahme; Überblicksmessstellen und Sedi-
mentprobenahme (sofern nicht anders angegeben).**

Gewässer	Ort	Jahr
Aller	Grafhorst	2019
	Langlingen	2018
	Verden	2018
Barsseler Tief	Detern-Scharrel	2018
Delme	Holzcamp	2018
Elbe	Grauerort	2018
	Grauerort	2019
	Schnackenburg	2018
Ems	Gandersum	2018
	Herbrum	2018
Fuhse	Wathlingen	2018
Grollander Ochtum* ¹	Flughafen Bremen	2019
Große Aue	Steyerberg	2018
Hamme	Tietjens Hütte	2018
Harle	Nenndorf	2018
Hase	Bokeloh	2018
Hunte	Colnrade	2018
	Reithörne	2018
Ilmenau	Bienenbüttel	2018
Innerste	Sarstedt	2018
Ise	Gifhorn	2019
Jeetzel	Seerau	2018
Knockster Tief	Buntelsweg	2018
Leine	Neustadt a. Rbge.	2018
	Poppenburg	2018
	Reckershausen	2019
Lühe	Daudieck	2018
Lune	Stotel	2018
Medem	Otterndorf	2018
Neue Aue	Ehlershausen	2018
Oker	Groß Schwülper	2019
Oste	Oberndorf	2018
Rhume	Northeim	2019
Nordsee* ^{1,2}	Norderney-Riffgat	2018
Steinhuder Meer	Seemitte	2018
Vechte	Laar	2018
Weser	Brake	2018
	Drakenburg	2018
	Farge	2018
	Hemeln	2019
	Hess. Oldendorf	2018
Wümme Nordarm	Ottersberg	2018

*¹ Sondermessstelle

*² Schwebstoffe

Beschreibung der PFAS-Einzelstoffanalytik

Eine Probenmenge von 0,5 g Trockensubstanz (TS) wird mit internem Standard (IS) (1 µg/kg bzw. 5 µg/kg für monosubstituierte PAP (monoPAP)) versetzt und mit 5 mL Methanol (MeOH) extrahiert. Aufgrund von Matrixeffekten wird für die Analysen der monoPAP nur 0,1 g Probenmaterial verwendet und mittels MeOH/Reinstwasser (7:3, v/v) extrahiert. Der Extraktionsansatz wird zentrifugiert, der Überstand abgetrennt und aufbewahrt. Extraktion und Zentrifugation werden mit frischem Extraktionsmittel wiederholt und die abgetrennten Überstände zu einem Extrakt vereint. Der Gesamtextrakt wird unter N₂ bis zur Trockene eingeeengt und anschließend einem Lösungsmittelaustausch mittels Acetonitril (ACN) unterzogen. Hierfür werden 1,3 mL ACN auf den Rückstand gegeben und der Ansatz mittels Ultraschall und Horizontalschüttler behandelt. Die ACN-Phase wird anschließend in ein Zentrifugenröhrchen überführt, zentrifugiert und der Überstand in ein zweites Zentrifugenröhrchen überführt. Diese Vorgehensweise wird mit frischem ACN (0,8 mL) wiederholt, die Überstände vereint und der entstandene Gesamtextrakt bis zur Trockene eingeeengt. Die Analyten werden in MeOH/Reinstwasser (8:2, v/v) bzw. ammoniakalischem MeOH/Reinstwasser (8:2, v/v, 0,1 %, PAP-Analytik) rückgelöst und der instrumentellen Analytik zugeführt.

Die Analyse der ultrakurzkettingen PFCA (TFAA, PFPrA) sowie PFBA und PFPeA erfolgt mittels einer Kopplung von Ionenchromatographie (IC) und Quadrupol-Massenanalysator mit Flugzeitmassenspektrometer (IC-QTOF) (Infinity 1290 HPLC System, Agilent Technologies, Waldbronn; Sciex TripleTOF 6600, Darmstadt) im negativen Elektrospray-Modus. Die Trennung der Analyten wird mittels IC auf einer IonPAC AS17 C Säule (2 mm x 250 mm + 50 mm Vorsäule, Thermo Fisher, Darmstadt) durchgeführt (s. auch Scheurer et al. (2017)).

Die Analyse aller anderen PFAS-Einzelstoffe erfolgt mittels Umkehrphasenflüssigchromatographie - Tandem-Massenspektrometrie (RP-HPLC-MS/MS) auf einem Infinity 1260 HPLC System (Agilent Technologies) gekoppelt an ein Triple Quadrupole Massenspektrometer (Sciex Triple Quad 6500+) im negativen Elektrospray-Modus. Die Trennung der Analyten erfolgt mittels einer Omega 1,6 µm, polar C18 Trennsäule (100 mm x 2,1 mm, 1,6 µm, Phenomenex, Aschaffenburg) bzw. für die PAP-Analytik auf einer Acquity UPLC® BEH Säule (2,1 mm x 100 mm, 1,7 µm, Waters, Eschborn). Es werden jeweils 10 µL des finalen Extraktes injiziert. Die Flussrate beträgt 0,18 mL/min bei einem binären Gradientenprogramm.

Tabelle A3: Bestimmungsgrenzen (in µg/kg TS) der PFCA bei der Bestimmung vor und nach TOP-Assay.

PFCA	BG vor TOP-Assay	BG nach TOP-Assay
TFAA	1,5	2,9
PFPrA	0,50	0,37
PFBA	0,14	0,079
PFPeA	0,22	0,14
PFHxA	0,39	0,064
PFHpA	0,28	0,083
PFOA	0,96	0,11
PFNA	0,0033	0,22
PFDA	0,82	0,20
PFUnDA	0,80	0,25
PFDoDA	0,21	0,20
PFTTrDA	0,32	0,12
PFTeDA	1,4	0,090

Die ausführlichen Analyseergebnisse können über den folgenden Link eingesehen werden:

<https://www.nlwkn.niedersachsen.de/download/165283>