

TEXTE

92/2023

# SumPFAS – Besorgniserregenden neuen per- und polyfluorierten Stoffen auf der Spur

Abschlussbericht



TEXTE 92/2023

Ressortforschungsplan des Bundesministerium für  
Umwelt, Naturschutz und nukleare Sicherheit

Forschungskennzahl 3720 65 402 0

FB001127

## **SumPFAS – Besorgniserregenden neuen per- und polyfluorierten Stoffen auf der Spur**

Abschlussbericht

von

Bernd Göckener, Annette Fliedner, Karlheinz Weinfurter

Heinz Rüdell

Fraunhofer-Institut für Molekularbiologie und Angewandte

Oekologie IME, Schmallenberg

Lucas Streib, Kai Thomas

RLP AgroScience GmbH

Jan Koschorreck, Alexander Badry

Umweltbundesamt, Berlin

Im Auftrag des Umweltbundesamtes

## Impressum

### Herausgeber

Umweltbundesamt  
Wörlitzer Platz 1  
06844 Dessau-Roßlau  
Tel: +49 340-2103-0  
Fax: +49 340-2103-2285  
[buergerservice@uba.de](mailto:buergerservice@uba.de)  
Internet: [www.umweltbundesamt.de](http://www.umweltbundesamt.de)

[f/umweltbundesamt.de](https://www.facebook.com/umweltbundesamt.de)

[t/umweltbundesamt](https://twitter.com/umweltbundesamt)

### Durchführung der Studie:

Fraunhofer-Institut für Molekularbiologie und Angewandte Oekologie IME  
Auf dem Aberg 1  
57392 Schmallenberg

### Abschlussdatum:

Januar 2023

### Redaktion:

Fachgebiet II 2.4 Binnengewässer  
Jan Koschorreck

Publikationen als pdf:

<http://www.umweltbundesamt.de/publikationen>

ISSN 1862-4804

Dessau-Roßlau, Juni 2023

Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt bei den Autorinnen und Autoren.

## **Kurzbeschreibung: SumPFAS – Besorgniserregenden neuen per- und polyfluorierten Stoffen auf der Spur**

Schwebstoff- und Sedimentproben aus deutschen Fließgewässern und Seen wurden auf ihre Belastung mit Per- und polyfluorierten Alkylsubstanzen (PFAS) untersucht. Die flächenhafte Verteilung der PFAS-Belastung wurde mit Hilfe von behördlichen Monitoringproben aus 2021 untersucht. Diese aktuellen Daten wurden flankiert von zeitlichen Trenduntersuchungen, die sich auf Proben der Umweltprobenbank von 13 Standorten in Donau, Rhein, Saar, Elbe, Mulde, Saale aus den Jahren 2005 – 2019 stützten. Die Ergebnisse sind in einem öffentlich zugänglichen Online-tool verfügbar und in wissenschaftlichen Publikationen veröffentlicht. Für das Flächenmonitoring wurden insgesamt 214 Schwebstoff- und Sedimentproben von 176 verschiedenen Probenahmeflächen (davon 5 in den Niederlanden) untersucht, während sich das Trendmonitoring auf 100 Schwebstoff-Proben von der Umweltprobenbank stützte. Alle Proben wurden mittels Einzelstoffanalytik (Targetanalytik) auf 41 verschiedene PFAS-Verbindungen untersucht. Zusätzlich kam eine summarische Methode zum Einsatz (direct Total Oxidizable Precursor (dTOP) -Assay), die auf den TOP-Assay von Houtz und Sedlak (2012) zurückgeht und die Gesamtbelastung der Proben mit PFAS deutlich umfassender beschreibt.

Die mit dem dTOP-Assay ermittelten PFAS-Gesamtkonzentrationen waren bis zu 346-mal höher als die mit der Einzelstoffanalytik gemessenen Werte. Dies deutet auf erhebliche Mengen an unbekanntem Vorläuferverbindungen in den Proben hin.

Die Gesamt-PFAS-Belastungen innerhalb Deutschlands unterschieden sich stark und schwankten in 2021 zwischen <0,5 und 53.1 µg/kg Trockengewicht (TG) in der Targetanalytik und zwischen <1,0 und 336,8 µg/kg TG im dTOP-Assay. Die höchsten Belastungen fanden sich meist flussabwärts von großen Kläranlagen und PFAS-produzierenden oder verarbeitenden Industrien.

Das zeitlich Trendmonitoring zeigte, dass die PFAS-Belastung von Schwebstoffen in deutschen Fließgewässern zwischen 2005 und 2019 abgenommen hat. Dies ist im Wesentlichen auf den Rückgang langkettiger Verbindungen zurückzuführen, von denen einige bereits reguliert werden. Der proportionale Anteil unbekannter Vorläufersubstanzen nahm jedoch zu.

Die Ergebnisse belegen, dass die Targetanalytik nur einen Bruchteil der tatsächlichen PFAS-Belastung erfasst. Unbekannte Vorläuferverbindungen und möglicherweise auch nicht-extrahierbare PFAS bleiben unerkannt. Dies führt zu ungenauen Trendanalysen und verfälscht räumliche Belastungsmuster. Bei der Bewertung des Umweltrisikos und der gesetzlichen Regulierung sollte daher eine breitere Palette von PFAS berücksichtigt werden, wobei summarische Methoden wie der dTOP-Assay einen wichtigen Beitrag leisten können.

### **Abstract: SumPFAS - Tracking down new per- and polyfluorinated substances of concern**

Suspended particulate matter (SPM) and sediment samples from German streams and lakes were analyzed for their contamination with per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS). The spatial distribution of PFAS contamination was studied using monitoring samples from 2021 provided by German federal state authorities. These data were flanked by temporal trends based on samples from the German environmental specimen bank (ESB) from 13 sites in Danube, Rhine, Saar, Elbe, Mulde, and Saale rivers covering the years 2005 – 2019. The results are available in a publicly accessible online tool and are published in scientific journals. For the spatial monitoring a total of 214 SPM and sediment samples from regulatory monitoring covering 176 different sampling sites (including 5 in the Netherlands) were analyzed. Temporal trends were determined based on 100 archived SPM samples from the ESB. All samples were

analyzed for 41 different PFAS compounds by target analysis. In addition, a sum parameter approach was used (direct Total Oxidizable Precursor (dTOP) assay), based on the TOP assay by Houtz and Sedlak (2012) which detects the total PFAS load in the samples more comprehensively.

Total PFAS concentrations detected by dTOP assay were up to 346-times higher than concentrations measured by the target analysis. This indicates significant levels of unknown precursor compounds in the samples.

PFAS pollution within Germany varied widely. In 2021,  $\Sigma$ PFAS concentrations in SPM and sediments ranged from <0.5 to 53.1  $\mu\text{g}/\text{kg}$  dry weight (dw) in target analysis and from <1.0 to 336.8  $\mu\text{g}/\text{kg}$  dw in the dTOP assay. The highest loads were typically found downstream of large wastewater treatment plants and PFAS-producing or processing industries.

Temporal trend analysis showed that PFAS concentrations in SPM from German rivers have decreased between 2005 and 2019, largely due to the decline of long-chain compounds, some of which are already regulated. The proportion of unknown precursors, however, increased over time.

The results demonstrate that target analysis captures only a fraction of the actual PFAS load. Unknown precursor compounds and possibly non-extractable PFAS remain undetected. This leads to inaccurate trend analyses and distorts spatial burden patterns. A broader range of PFAS should therefore be considered in environmental risk assessment and regulatory actions. Sum parameters such as those of the dTOP assay can make an important contribution here.

## Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis.....	9
Tabellenverzeichnis.....	12
Abkürzungsverzeichnis.....	14
Zusammenfassung.....	15
Summary.....	18
1 Einleitung.....	21
2 Methoden.....	24
2.1 Substanzspektrum.....	24
2.2 Einzelstoffanalytik.....	25
2.3 dTOP-Assay.....	26
2.4 UHPLC-HRMS-Messungen.....	27
2.5 Quantifizierung.....	28
2.6 Methodvalidierungen.....	28
2.6.1 Generelles Vorgehen.....	28
2.6.2 Abgeleitete Bestimmungsgrenzen.....	29
2.7 Qualitätssicherung.....	31
2.8 Auswertung der Daten.....	31
2.8.1 Trendanalyse.....	31
2.8.1.1 Generalisierte lineare Modelle.....	31
2.8.2 Berechnung der Frachten.....	32
2.8.3 Auswertung der Flächendaten.....	32
3 Proben.....	33
3.1 Proben für Trendmonitoring.....	33
3.2 Proben für räumliches Monitoring.....	34
3.3 Probennahme und -behandlung.....	35
4 Ergebnisse.....	37
4.1 Trendmonitoring.....	37
4.1.1 Höhe und Art der Belastung.....	37
4.1.2 Trendanalyse mit Generalisierten Linearen Modellen (GLMs).....	47
4.1.2.1 Zeitliche Trends.....	49
4.1.2.2 Unterschiede zwischen den Flüssen.....	50
4.1.2.3 Einfluss von Gesamtkohlenstoff (TOC).....	52
4.1.3 Jährliche PFAS-Frachten.....	53

4.2	Räumliches Monitoring.....	56
4.2.1	Identifizierung von Hotspots.....	57
4.2.2	Flächenhafte Darstellung der $\Sigma$ PFAS-Belastungen in den Flussgebietseinheiten .....	62
4.2.3	Unterschiede zwischen den Probenarten.....	71
4.2.4	Onlinetool .....	72
5	Schlussfolgerungen.....	75
6	Quellenverzeichnis .....	76
A	Anhang .....	82

## Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1:	Targetanalytik: Zeitliche Trends und Stoffmuster in Schwebstoffproben von den UPB-Probenahme­flächen in der Donau. ....	37
Abbildung 2:	Targetanalytik: Zeitliche Trends und Stoffmuster in Schwebstoffproben von den UPB-Probenahme­flächen im Rhein.....	38
Abbildung 3:	Targetanalytik: Zeitliche Trends und Stoffmuster in Schwebstoffproben von den UPB-Probenahme­flächen in der Saar.....	39
Abbildung 4:	Targetanalytik: Zeitliche Trends und Stoffmuster in Schwebstoffproben von den UPB-Probenahme­flächen in der Elbe.....	40
Abbildung 5:	Targetanalytik: Zeitliche Trends und Stoffmuster in Schwebstoffproben von den UPB-Probenahme­flächen in Mulde und Saale.....	41
Abbildung 6:	dTOP-Assay: Zeitliche Trends und Stoffmuster in Schwebstoffproben von den UPB-Probenahme­flächen in der Donau.....	42
Abbildung 7:	dTOP-Assay: Zeitliche Trends und Stoffmuster in Schwebstoffproben von den UPB-Probenahme­flächen im Rhein.....	43
Abbildung 8:	dTOP-Assay: Zeitliche Trends und Stoffmuster in Schwebstoffproben von den UPB-Probenahme­flächen in der Saar.....	44
Abbildung 9:	dTOP-Assay: Zeitliche Trends und Stoffmuster in Schwebstoffproben von den UPB-Probenahme­flächen in der Elbe.....	45
Abbildung 10:	dTOP-Assay: Zeitliche Trends und Stoffmuster in Schwebstoffproben von den UPB-Probenahme­flächen in Mulde und Saale.....	46
Abbildung 11:	Verhältnis der mittels Targetanalytik und direktem TOP-Assay gemessenen Gesamtkonzentrationen an PFAS in Schwebstoffproben der Umweltprobenbank zwischen 2005 und 2019, dargestellt als Quotient $\sum \text{PFAS}_{\text{dTOP}} : \sum \text{PFAS}_{\text{Target}}$ . ....	47
Abbildung 12:	„Predictor effect plots“ mit partieller Regressionslinie, partiellen Residuen (Punkte) und 95%-Konfidenzintervallen für den Effekt von „Jahr“ auf die $\log_e$ -transformierten Konzentrationen ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ Trockengewicht (dw)) von $\sum_{13}\text{PFCA}$ (obere Felder) und $\sum_8\text{PFSA}$ (untere Felder) in Schwebstoffen aus deutschen Flüssen.....	50
Abbildung 13:	„Predictor effect plots“ mit partieller Regressionslinie, partiellen Residuen (Punkte) und Fehlerbalken, die den Effekt von „Fluss“ auf die $\log_e$ -transformierten $\sum_{13}\text{PFCA}$ - und $\sum_8\text{PFSA}$ -	

	Konzentrationen ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ Trockengewicht (dw)) in Schwebstoffen aus deutschen Flüssen zeigen. ....	52
Abbildung 14:	‚Pedictor effect plots‘ mit partieller Regressionslinie, partiellen Residuen (Punkte) und 95 %-Konfidenzintervallen, die den Einfluss des Gehalts an organischem Gesamtkohlenstoff (TOC) auf die $\log_e$ -transformierten $\sum_{13}\text{PFCA}$ - und $\sum_8\text{PFSA}$ -Konzentrationen ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ Trockengewicht (dw)) in Schwebstoffen aus deutschen Flüssen zeigen. ....	53
Abbildung 15:	Jährliche durch Schwebstoffe transportierte PFAS-Frachten ( $\text{kg}/\text{a}$ ) an den Probenahme­flächen der Umweltprobenbank. ...	54
Abbildung 16:	Übersicht über die geographische Lage der Schwebstoff- und Sediment-Probenahme­flächen in Deutschland, die im Rahmen des räumlichen Monitorings untersucht wurden. Zudem wurden Proben von fünf niederländischen Probenahme­flächen untersucht. ....	56
Abbildung 17:	$\sum\text{PFAS}$ -Belastung ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ Trockengewicht (TG)) in Schwebstoffen und Sedimenten deutscher und niederländischer Binnengewässer in 2021.....	58
Abbildung 18:	PFAS-Muster in Schwebstoffen und Sedimenten (*) an den mittels Targetanalytik als ‚Hotspots‘ identifizierten Probenahme­flächen in deutschen und niederländischen Binnengewässern in 2021.....	59
Abbildung 19:	PFAS-Muster in Schwebstoffen und Sedimenten an den mittels dTOP-Assay als ‚Hotspots‘ identifizierten Probenahme­flächen in deutschen Binnengewässern in 2021.....	61
Abbildung 20:	Flussgebietseinheit Donau: $\sum\text{PFAS}$ -Belastung ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ Trockengewicht (TG)) in Schwebstoffen und Sedimenten an den Probenahme­flächen in Donau (weiß) und Donau-Nebenflüssen (grau) in 2021. ....	64
Abbildung 21:	Flussgebietseinheit Rhein: $\sum\text{PFAS}$ -Belastung ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ Trockengewicht (TG)) in Schwebstoffen und Sedimenten an den Probenahme­flächen in Rhein (weiß) und Rhein-Nebenflüssen (grau) in 2021. ....	65
Abbildung 22:	Flussgebietseinheit Elbe: $\sum\text{PFAS}$ -Belastung ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ Trockengewicht (TG)) in Schwebstoffen und Sedimenten an den Probenahme­flächen in Elbe (weiß) und Elbe-Nebenflüssen (grau) in 2021. ....	67
Abbildung 23:	Flussgebietseinheit Weser: $\sum\text{PFAS}$ -Belastung ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ Trockengewicht (TG)) in Schwebstoffen und Sedimenten an den Probenahme­flächen in Weser (weiß) und Weser-Nebenflüssen (grau) in 2021. ....	68
Abbildung 24:	Flussgebietseinheit Ems: $\sum\text{PFAS}$ -Belastung ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ Trockengewicht (TG)) in Schwebstoffen und Sedimenten an	

	den Probenahme­flächen in Ems (weiß) und Ems-Nebenflüssen (grau) in 2021. ....	69
Abbildung 25:	Flussgebietseinheit Schlei/Trave: $\Sigma$ PFAS-Belastung ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ Trockengewicht (TG)) in Schwebstoffen und Sedimenten in 2021. ....	70
Abbildung 26:	Flussgebietseinheiten Eider, Warnow/Peene und Oder: $\Sigma$ PFAS-Belastung ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ Trockengewicht (TG)) in Schwebstoffen und Sedimenten in 2021. ....	71
Abbildung 27:	Screenshot des Online-Tools / Darstellungsform MAP1: Gesamtkonzentration an gemessenen Per- und polyfluorierten Alkylverbindungen (PFAA_sum) an den untersuchten Probenahme­flächen in 2021. ....	73
Abbildung 28:	Screenshot des Online-Tools / Darstellungsform MAP2: Konzentration an linearem PFOS (PFOS_lin) in $\mu\text{g}/\text{kg}$ Trockengewicht an den untersuchten Probenahme­flächen in 2021. ....	73
Abbildung 29:	Screenshot des Online-Tools / Detailansicht: PFAS-Muster an der Probenahme­fläche Frohnbach / Ortsausgang Niederfrohna in 2021. ....	74
Abbildung 30:	Targetanalytik: Vergleichende Darstellung der PFAS-Muster in Schwebstoff-Proben von den UPB-Probenahme­flächen in deutschen Fließgewässern zwischen 2005 und 2019. ....	82
Abbildung 31:	Targetanalytik: Prozentualer Anteil von Einzelstoffe an der PFAS-Gesamtbelastung in Schwebstoff-Proben von den UPB-Probenahme­flächen in der Donau 2009 – 2019. ....	83
Abbildung 32:	Targetanalytik: Prozentualer Anteil von Einzelstoffe an der PFAS-Gesamtbelastung in Schwebstoff-Proben von den UPB-Probenahme­flächen im Rhein zwischen 2005 und 2019. ....	84
Abbildung 33:	Targetanalytik: Prozentualer Anteil von Einzelstoffe an der PFAS-Gesamtbelastung in Schwebstoff-Proben von den UPB-Probenahme­flächen in der Saar zwischen 2006 und 2019. ....	85
Abbildung 34:	Targetanalytik: Prozentualer Anteil von Einzelstoffe an der PFAS-Gesamtbelastung in Schwebstoff-Proben von den UPB-Probenahme­flächen in der Elbe zwischen 2005 und 2019 (1). ....	86
Abbildung 35:	Targetanalytik: Prozentualer Anteil von Einzelstoffe an der PFAS-Gesamtbelastung in Schwebstoff-Proben von den UPB-Probenahme­flächen in der Elbe zwischen 2005 und 2019 (2). ....	87
Abbildung 36:	Targetanalytik: Prozentualer Anteil von Einzelstoffe an der PFAS-Gesamtbelastung in Schwebstoff-Proben von den UPB-Probenahme­flächen in Mulde und Saale zwischen 2005 und 2019. ....	88

Abbildung 37:	dTOP-Assay: Vergleichende Darstellung der PFAS-Muster in Schwebstoff-Proben von den UPB-Probenahme­flächen in deutschen Fließgewässern zwischen 2005 und 2019. ....	89
Abbildung 38:	„Predictor effect plots“ mit partieller Regressionslinie, partiellen Residuen (Punkte) und 95 %-Konfidenzintervallen oder Fehlerbalken, die die Effekte der unabhängigen Variablen „Jahr“ (obere Felder), „Fluss“ (mittlere Felder) und „Gesamtkohlenstoff“ (TOC, untere Felder) auf die log <sub>e</sub> -transformierten Konzentrationen kurzkettiger ( $\sum_{C4-C7}$ , linke Seite) und langkettiger ( $\sum_{C8-C18}$ , rechte Seite) PFCA-Konzentrationen ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ Trockengewicht (dw)) in Schwebstoffen aus deutschen Flüssen zeigen, die mit dem dTOP-Assay bestimmt wurden, LOQ: 1,0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ . ....	95
Abbildung 39:	Jährliche durch Schwebstoffe transportierte PFAS-Fracht (kg/a) im Rhein in den Jahren 2005 und 2019. ....	96
Abbildung 40:	Jährliche durch Schwebstoffe transportierte PFAS-Fracht (kg/a) im Rhein in den Jahren 2005 und 2019. ....	97
Abbildung 41:	Jährliche durch Schwebstoffe transportierte PFAS-Fracht (kg/a) in der Elbe in den Jahren 2005 und 2019. ....	98
Abbildung 42:	Jährliche durch Schwebstoffe transportierte PFAS-Fracht (kg/a) in der Elbe in den Jahren 2005 und 2019. ....	99
Abbildung 43:	Vergleich der PFAS-Belastung von Schwebstoffen und Sediment an den benachbarten Elbe-Probenahme­flächen Cumlosen und Schnackenburg. ....	100

## Tabellenverzeichnis

Tabelle 1:	Übersicht der analysierten Substanzen. ....	24
Tabelle 2:	Übersicht der erreichten Bestimmungsgrenzen. ....	29
Tabelle 3:	Probenübersicht (Trendmonitoring). ....	33
Tabelle 4:	Probenübersicht (räumliches Monitoring). ....	34
Tabelle 5:	Ergebnisse der generalisierten linearen Modelle mit Normalverteilung und Identitäts-Link unter Verwendung der mittels Targetanalytik und dTOP-Assay bestimmten $\sum_{13}$ PFCA- und $\sum_8$ PFSA-Konzentrationen in Schwebstoffen als abhängige Variable. ....	48
Tabelle 6:	Anzahl der ausgewerteten Proben je Flussgebietseinheit. ....	57
Tabelle 7:	Zusammenstellung der PFAS-Gesamtbelastung in den untersuchten Flussgebietseinheiten. ....	62
Tabelle 8:	Ergebnisse der generalisierten linearen Modellierung der kurz- und langkettigen PFCA-Konzentrationen ( $\sum_{C4-C7}$ PFCA und $\sum_{C8-C18}$ PFCA) in Schwebstoffen aus deutschen Flüssen, bestimmt mit dem dTOP-Assay. ....	90

Tabelle 9:	Physikalisch-chemische Eigenschaften von Schwebstoffen an den Probenahmestellen der Deutschen Umweltprobenbank. 91
Tabelle 10:	Jährliche Schwebstoff-gebundene PFAS-Frachten (kg/a) an den Probenahmestellen der deutschen Umweltprobenbank im jeweils ersten Jahr des Untersuchungszeitraumes und in 2017 und 2019.....92

## Abkürzungsverzeichnis

<b>BfG</b>	Bundesanstalt für Gewässerkunde
<b>dTOP-Assay</b>	Direkter ‚total oxidizable precursors‘ Assay
<b>dw</b>	Trockengewicht (dry weight)
<b>FGE</b>	Flussgebietseinheit
<b>GLM</b>	Generalisiert lineare Modelle
<b>LOQ</b>	Bestimmungsgrenze (limit of quantification)
<b>OECD</b>	Organisation für wirtschaftliche Zusammenarbeit und Entwicklung (Organisation for Economic Co-operation and Development)
<b>PFAA</b>	Perfluoralkylsäuren
<b>PFAS</b>	Per- und polyfluorierten Alkylverbindungen (per- and polyfluorinated alkyl substances)
<b>PFCA</b>	Perfluorcarbonsäuren (perfluorocarboxylic acids)
<b>PFSA</b>	Perfluorsulfonsäuren (perfluorosulfonic acids)
<b>TG</b>	Trockengewicht
<b>TOC</b>	Gesamtkohlenstoff (total organic carbon)
<b>UHPLC-HRMS</b>	Ultra-Hochleistungs-Flüssigkeitschromatographie - Hochauflösende Massenspektrometrie (Ultra High-Performance Liquid Chromatography - High-Resolution Mass Spectrometry)
<b>UBA</b>	Umweltbundesamt, Dessau-Roßlau
<b>UPB</b>	Umweltprobenbank des Bundes

## Zusammenfassung

Per- und Polyfluorierte Alkylsubstanzen (PFAS) sind wegen ihrer breiten Nutzung und ihrer hohen Persistenz in der Umwelt ubiquitär verbreitet. Auch in deutschen Oberflächengewässern zeigen laufende Untersuchungen eine flächendeckende Belastung mit PFAS. Möglichst umfassende Daten zu dieser Belastung werden dringend für die Umsetzung der Wasserrahmenrichtlinie (EG 2000), der Meeresstrategie Rahmenrichtlinie (EU 2008), den Schutz von Grund- und Trinkwasser, die REACH-Regelung (EG 2006) und die Erarbeitung der PFAS-Strategie des Umweltbundesamtes (UBA) benötigt. Die derzeit vorliegenden Daten geben jedoch nur einen Teil der tatsächlichen Belastung wieder, da viele polyfluorierte Stoffe nicht gemessen werden können, weil deren Struktur und Verhalten unbekannt sind, z.B. wenn sie dem Betriebsgeheimnis unterliegen oder wenn es sich um unbeabsichtigte Nebenprodukte handelt (Ateia et al. 2019). Viele polyfluorierte Stoffe werden in der Umwelt letztendlich zu einer begrenzten Anzahl persistenter perfluorierter Stoffe abgebaut und werden daher als ‚Vorläuferverbindungen‘ bezeichnet (Ross &Hurst 2019, Wang et al. 2017).

Um den Anteil an Vorläuferverbindungen abzuschätzen, bieten sich summarische Methoden wie der ‚Total Oxidizable Precursor‘ (TOP)-Assay (Houtz &Sedlak 2012) an. Im vorliegenden SumPFAS-Projekt wurde eine Modifikation des TOP-Assays angewandt, die auf eine Extraktion der Proben verzichtet und dadurch mögliche Verluste minimiert. Dieser direkte (d) TOP-Assay (Göckener et al. 2020) wurde bereits in Vorläuferstudien an Proben der Umweltprobenbank (UPB) erfolgreich getestet und zeigte die signifikante Präsenz unbekannter Vorläufersubstanzen in deutschen Flüssen (Göckener et al. 2021, Göckener et al. 2022b).

Ziel des SumPFAS Projekts war es, einen möglichst umfassenden Eindruck der PFAS-Belastung deutscher Oberflächengewässer zu erhalten. Dazu wurden insgesamt 205 Schwebstoff- und Sedimentproben von 171 Probenahmeeflächen aus dem behördlichen Monitoring der Bundesländer, der Bundesanstalt für Gewässerkunde (BfG) und der Umweltprobenbank des Bundes (UPB) aus dem Jahr 2021 sowohl mit einer erweiterten, 41 PFAS umfassenden Targetanalytik, als auch mit den dTOP-Assay untersucht. Die Untersuchungen wurden durch neun Schwebstoff-Proben von fünf verschiedenen Probenahmeeflächen der niederländischen Behörde Rijkswaterstaat ergänzt.

Zusätzlich wurde die zeitliche Entwicklung der PFAS-Belastung anhand von archivierten Schwebstoff-Proben der UPB dargestellt. Die Proben stammten von insgesamt 13 Probenahmeeflächen in Donau, Rhein und Elbe sowie deren Nebenflüssen Saar, Mulde und Saale aus den Jahren 2005 – 2019.

Der Vergleich von Targetanalytik und dTOP-Assay belegt, dass sich signifikante Mengen an Vorläuferverbindungen in den Gewässern befinden, die mit der Targetanalytik nicht erfasst wurden. Je nach Probenahmeefläche lagen die mit dem dTOP-Assay ermittelten PFAS-Gesamtkonzentrationen ( $\Sigma$ PFAS) bis zu 346-mal höher als die mit der Targetanalytik gemessenen Werte.

Die zeitlichen Trenduntersuchungen mit Hilfe von generalisierten linearen Modellen zeigten eine signifikante Abnahme der  $\Sigma$ PFAS-Konzentrationen zwischen 2005 und 2019. Dieser Trend ging im Wesentlichen auf die Abnahme langkettiger PFAS zurück, von denen viele mittlerweile reguliert sind. Der relative Anteil unbekannter Vorläuferverbindungen, insbesondere der der

kurzkettigen Perfluorcarbonsäuren (PFCA), hat dagegen im Laufe der Jahre zugenommen, was auf eine Veränderung in der PFAS-Nutzung hinweist (Göckener et al. 2022a).

Die zeitlichen Trends spiegeln sich auch in dem mit der Targetanalytik erfassten Stoffmustern wider: In frühen Jahren war das Stoffspektrum breiter und hohe Gesamtbelastungen gingen typischerweise mit dem Vorkommen von diPAP einher (hauptsächlich 8:2-diPAP und 6:2/8:2-diPAP). Die Konzentrationen anderer bekannter Vorläuferverbindungen wie Fluortelomersulfonsäuren und Sulfonamide, waren dagegen deutlich niedriger. Im Laufe der Zeit nahmen die diPAP-Konzentrationen deutlich ab. Langkettige PFCA wurden an allen Probenahmeflächen nachgewiesen, wobei ihr Anteil an der Gesamtbelastung in den Jahren 2013 und 2015 am höchsten war. Kurzkettige PFCA wurden dagegen nur vereinzelt und meist in jüngeren Proben nachgewiesen. Die Ergebnisse des dTOP-Assays zeigten dagegen einen hohen Anteil kurzkettiger PFCA, der im Untersuchungszeitraum 2005 – 2019 überproportional zugenommen hat und auf eine vermehrte Umweltbelastung durch unbekannte Vorläuferverbindungen dieser kurzkettigen PFCA hindeutet.

Um einen Eindruck der tatsächlich in den Flüssen transportierten PFAS-Mengen zu erhalten, wurden, basierend auf Abflussmenge und Schwebstoff-Konzentration im Wasser (sofern verfügbar),  $\Sigma$ PFAS-Frachten für das erste und das letzte Jahr des Untersuchungszeitraums berechnet. Auch diese Daten deuten auf eine Abnahme der Schwebstoff-gebundenen PFAS-Belastung in deutschen Flüssen während des Untersuchungszeitraums hin. Insbesondere in industrialisierten Regionen wie dem Ruhrgebiet und dem Ballungsraum Halle-Leipzig scheint es aber immer noch Einträge von PFAS zu geben.

Die flächenhafte Auswertung von Schwebstoff- und Sedimentproben aus dem Jahr 2021 offenbarte erhebliche Unterschiede zwischen den verschiedenen Gewässern sowohl hinsichtlich der Höhe als auch der Art der Belastung. Die  $\Sigma$ PFAS-Konzentrationen schwankten zwischen <0,5 und 53,1  $\mu\text{g}/\text{kg}$  Trockengewicht (TG) in der Targetanalytik und zwischen <1,0 und 336,8  $\mu\text{g}/\text{kg}$  TG im dTOP-Assay.

Anhand der 90. Perzentile der  $\Sigma$ PFAS-Konzentrationen ( $P90_{\text{target}} = 7,11 \mu\text{g}/\text{kg}$  TG;  $P90_{\text{dTOP}} = 79,1 \mu\text{g}/\text{kg}$  TG) wurden Belastungs-Hotspots identifiziert werden. Dabei wurden sowohl mit der Targetanalytik als auch mit dem dTOP-Assay jeweils 17 Hotspots identifiziert, dabei gab es aber nur sechs Überschneidungen (Spittelwasser/unterhalb Schachtgraben, Mulde/Dessau, Ibbenbürener Aa/Pegel Hörstel, Havel/Potsdam, Filzbach/Zufluss Filzteich und Grollander Ochtum/Bremen). Sehr hohe Belastungen mit Vorläuferverbindungen von überwiegend kurzkettigen PFCA wurden mit der Targetanalytik nicht als Hotspots erkannt (u.a. die Probenahmeflächen Werra/Wartha, Frohnbach/Ortsausgang Niederfrohna, Sächsische Saale/Joditz, Dorfbach Oberschindmaas/uh. Niederschindmaas, Lauter/Lauterecken und Freiburger Mulde/Obergruna).

Die Targetanalytik offenbarte deutliche Unterschiede in der Art der Belastung an den verschiedenen Hotspots: An acht von ihnen (Treene/Friedrichstadt, Spittelwasser/unterhalb Schachtgraben, Rhein/Lobith, Spree/Sophienwerden, Mosel/Perl, Galgenbach/Nebenarm oberhalb Fischzucht, Filzbach/Zufluss Filzteich 1 und Grollander Ochtum/Bremen) wurde die Belastung von langkettigen Perfluorsulfonsäuren (PFSA) (überwiegend PFOS) geprägt. Im Sediment des Bodensees (Bodensee-Obersee/Fischbach-Uttwil) und Schwebstoffen aus der Havel bei Potsdam wurden neben PFOS auch signifikante Mengen langkettiger PFCA (hauptsächlich PFDA und PFUnA) gefunden. An den Standorten Mulde/Dessau, Main/Bischofsheim, Werra/Witzenhausen-Blickershausen und Elbe/Cumlosen herrschten dagegen diPAP vor, während kurzkettige PFCA (hauptsächlich PFHxA) an der Probenahmefläche

in der Ibbenbürener Aa dominierten. Sulfonamide trugen lediglich an der Probenahme­fläche im Filzbach/Zufluss Fischteich 1 maßgeblich zur Gesamtbelastung bei. Im Münzbach fanden sich hohe Konzentrationen des PFOA-Ersatzstoffs HFPO-DA (GenX).

Das PFAS-Muster an den mit dem dTOP-Assay identifizierten Hotspots wurde klar von kurzkettigen PFCA dominiert. PFOS war lediglich in den Proben aus dem Filzbach und – prozentual weniger ausgeprägt – der Grollander Ochtum dominant. Die höchsten Belastungen mit kurzkettigen PFCA fanden sich an den Probenahme­flächen Werra/Wartha und Frohnbach/Niederfrohna.

Da aus dem Monitoring sowohl Sediment- als auch Schwebstoff-Proben vorlagen, ist nicht ausgeschlossen, dass bei der Dateninterpretation ein systematischer Fehler vorliegt. Die Vergleichbarkeit beider Matrices konnte nicht überprüft werden, weil von keiner Probenahme­fläche beide Probenarten zur Verfügung standen.

Auffällig war jedoch, dass der relative Anteil an unbekannt­en Vorläuferverbindungen (Quotient  $\frac{\sum \text{PFAS}_{\text{dTOP}}}{\sum \text{PFAS}_{\text{Target}}}$ ) in Schwebstoffen signifikant höher war als in Sediment (Mann-Whitney U-test,  $p = 0,005$ ). Auch die mit dem dTOP-Assay gemessene mittlere Konzentration an kurzkettigen PFCA ( $\sum \text{kurzkettige PFCA}_{\text{dTOP}}$ ) war in Schwebstoffen höher als in Sediment (Median Schwebstoffe: 24,6  $\mu\text{g}/\text{kg}$  TG, Sediment: 0,522  $\mu\text{g}/\text{kg}$  TG; Mann-Whitney U-test,  $p < 0,001$ ).

Da viele Sedimentproben jedoch aus mutmaßlich weniger belasteten Kleinflüssen und Seen stammten, lässt sich aus den Daten nicht ableiten, welche der beiden Matrices, Schwebstoffe oder Sediment, geeigneter für die Erfassung unbekannter Vorläufersubstanzen kurzkettiger PFCA ist.

Die Ergebnisse der vorliegenden Studie verdeutlichen, dass bei ausschließlicher Berücksichtigung der Ergebnisse der Targetanalytik stark mit Vorläuferverbindungen belastete Probenahme­flächen nicht als Hotspots erkannt werden und daher zielgerichtete regulatorische Maßnahmen zur Emissionsminderung nicht zeitnah ergriffen werden können.

Der dTOP-Assay hat sich hier als geeignetes Instrument für die Erfassung zusätzlicher PFAS erwiesen und ist daher ein wichtiges Instrument, um potenzielle Quellen von unbekannt­en Vorläuferverbindungen zu identifizieren und umfassendere zeitliche und räumliche Trends in der PFAS-Belastung wiederzugeben.

## Summary

Per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) are ubiquitously distributed in the environment due to their wide use and high persistence. Recent and ongoing studies also show widespread contamination with PFAS in German surface waters. Comprehensive data on this pollution are urgently needed for the implementation of the Water Framework Directive (EC 2000), the Marine Strategy Framework Directive (EC 2008), the protection of groundwater and drinking water, the REACH regulation (EC 2006b) and the development of the PFAS strategy of the German Federal Environment Agency (UBA). However, currently available data reflect only part of the actual exposure, as many polyfluorinated substances cannot be measured because their structures and behaviors are unknown, e.g., if they are subject to corporate secrecy or if they are unintentional by-products (Ateia et al. 2019). Many polyfluorinated substances eventually degrade in the environment to a limited number of persistent perfluorinated substances and are therefore referred to as 'precursors' (Ross &Hurst 2019, Wang et al. 2017).

To estimate the fraction of precursor compounds, sum parameter methods like the 'Total Oxidizable Precursor' (TOP) assay (Houtz &Sedlak 2012) are useful tools. In the present SumPFAS project, a modification of the TOP assay was applied that does not require extraction of the samples, thereby minimizing potential losses. This direct (d) TOP assay (Göckener et al. 2020) has already been successfully tested in previous studies on samples from the German Environmental Sample Bank (ESB) and demonstrated the significant contribution of unknown precursors to the total PFAS burden in German rivers (Göckener et al. 2022a, Göckener et al. 2021).

The aim of the SumPFAS project was to obtain an impression as comprehensive as possible of the PFAS pollution in German surface waters. To this end, a total of 205 suspended particulate matter (SPM) and sediment samples from 171 sampling sites from the regulatory monitoring of the German federal states, the Federal Institute of Hydrology (BfG), and the German Environmental Specimen Bank (ESB) from 2021 were analyzed using both an extended target analysis comprising 41 PFAS and the dTOP assay. The dataset was supplemented with nine SPM samples from five sampling sites of the Dutch Rijkswaterstaat Authority.

In addition, the temporal development of PFAS contamination was analyzed using archived SPM samples from the ESB. The samples originated from 13 sampling sites in the rivers Danube, Rhine and Elbe and their tributaries Saar, Mulde and Saale covering the years 2005 – 2019.

The comparison of target analysis and dTOP assay demonstrated that significant amounts of precursor compounds are present in the water bodies, which were not detected by target analysis. Depending on the sampling area, total PFAS concentrations ( $\sum$ PFAS) determined by the dTOP assay were up to 346 times higher than those measured by the target analysis.

Time trend studies using generalized linear models showed a significant decrease in  $\sum$ PFAS concentrations between 2005 and 2019. This trend was largely due to a decrease in long-chain PFAS, many of which are now regulated. In contrast, the relative proportion of short-chain precursors has increased over the years, indicating a change in PFAS use (Göckener et al. 2022a).

Temporal trends were also reflected in the compound pattern detected by target analysis: in early years, the compound spectrum was broader and high total loadings were typically associated with diPAP (mainly 8:2-diPAP and 6:2/8:2-diPAP). In contrast, concentrations of other known precursors, such as fluorotelomer sulfonic acids and sulfonamides, were much lower. Over time, diPAP concentrations decreased significantly. Long-chain perfluorocarboxylic

acids (PFCA) were detected at all sampling sites with highest contributions to the total load in 2013 and 2015. In contrast, short-chain PFCA were detected only sporadically and mostly in younger samples. The dTOP assay revealed a high proportion of short-chain PFCA, which increased disproportionately during the study period 2005 – 2019, indicating increased environmental contamination by unknown precursor compounds.

To get an idea of the actual amounts of PFAS transported in the rivers,  $\Sigma$ PFAS loads were calculated for the first and last year of the study period, based on discharge and SPM concentration in the water. These data also indicate a decrease in SPM-associated PFAS loads in German rivers between 2005 and 2019. However, especially in industrialized regions such as the Ruhr area and the Halle-Leipzig conurbation, there still seem to be inputs of PFAS.

The evaluation of the spatial distribution of PFAS in SPM and sediment samples from 2021 revealed substantial differences between the different water bodies in both the level and type of contamination. The  $\Sigma$ PFAS concentrations ranged from <0.5 to 53.1  $\mu\text{g}/\text{kg}$  dry weight (dw) in the target analysis and from <1.0 to 336.8  $\mu\text{g}/\text{kg}$  in the dTOP assay, respectively.

Using the 90th percentiles of  $\Sigma$ PFAS concentrations ( $P90_{\text{target}} = 7.11 \mu\text{g}/\text{kg}$  dw;  $P90_{\text{dTOP}} = 79.1 \mu\text{g}/\text{kg}$  dw), PFAS hotspots were identified. Both target analysis and dTOP assay identified 17 hotspots each, but there were only six overlaps (Spittelwasser/uh. Schachtgraben, Mulde/Dessau, Ibbenbuerener Aa/Pegel Hoerstel, Havel/Potsdam, Filzbach/Zufluss Filzteich and Grollander Ochtum/Bremen). Very high loadings of precursors of predominantly short-chain PFCA were not identified as hotspots by target analysis (including the sampling sites Werra/Wartha, Frohnbach/Ortsausgang Niederfrohna, Saechsische Saale/Joditz, Dorfbach Oberschindmaas/uh. Niederschindmaas, Lauter/Lauterecken and Freiburger Mulde/Obergruna).

Target analysis revealed clear differences in the type of pollution at the various hotspots. At eight heavily polluted sites (Treene/Friedrichstadt, Spittelwasser/unterhalb Schachtgraben, Rhein/Lobith, Spree/Sophienwerden, Mosel/Perl, Galgenbach/Nebenarm oberhalb Fischzucht, Filzbach/Zufluss Filzteich 1 und Grollander Ochtum/Bremen) contamination was characterized by long-chain perfluorosulfonic acids (PFSA) (predominantly PFOS). In the sediment of Lake Constance (Bodensee-Obersee/Fischbach-Uttwil) and in SPM from the site Havel/Potsdam, significant amounts of long-chain PFCA (mainly PFDA and PFUnA) were found in addition to PFOS. At the sampling sites Mulde/Dessau, Main/Bischofsheim, Werra/Witzenhausen-Blickershausen and Elbe/Cumlosen, diPAP predominated, while short-chain PFCA (mainly PFHxA) dominated at the Ibbenbürener Aa/Pegel Hoerstel. Sulfonamides contributed significantly to the total PFAS burden only at the sampling site Filzbach/Zufluss Filzteich 1. High concentrations of the PFOA substitute HFPO-DA (GenX) were found in the sampling site Muenzbach/Halsbruecke.

At the hotspots identified by the dTOP assay, PFAS patterns were clearly dominated by precursors of short-chain PFCA. PFOS was predominant only in the samples from the Filzbach and – less pronounced – from the Grollander Ochtum. The highest loads of short-chain PFCA were found at the sampling sites Werra/Wartha and Frohnbach/Niederfrohna.

Since both sediment and SPM samples were available from regulatory monitoring, it cannot be excluded that the data interpretation is biased. The comparability of both matrices could not be verified because from no sampling site both SPM and sediment were available.

When considering the entire data set, it is noticeable that the relative proportion of unknown precursor compounds (ratio  $\Sigma\text{PFAS}_{\text{dTOP}}/\Sigma\text{PFAS}_{\text{Target}}$ ) was significantly higher in SPM than in sediment (Mann-Whitney U-test,  $p = 0.005$ ). The median concentration of short-chain PFCA

measured by the dTOP assay was also higher in SPM than in sediment (median SPM: 24.6 µg/kg dw, sediment: 0.522 µg/kg dw; Mann-Whitney U-test,  $p < 0.001$ ).

However, because many sediment samples were from presumably less polluted small rivers and lakes, it is not possible to infer from the data whether SPM or sediment is the more appropriate matrix for detecting unknown precursors of short-chain PFCA.

The results of the present study illustrate that if only the results of target analysis are considered, sampling areas heavily contaminated with precursors will not be detected and, therefore, regulatory action to reduce emissions cannot be taken in a timely manner.

Here, the dTOP assay has proven to be a suitable tool for detecting additional PFAS and is therefore an important tool for identifying potential sources of unknown precursors and reflecting more accurate temporal and spatial trends in PFAS loading.

## 1 Einleitung

Per- und Polyfluoralkylsubstanzen (PFAS) bilden eine große Gruppe von chemischen Stoffen, die seit mehr als 50 Jahren in zahlreichen Anwendungen eingesetzt werden. Ihre gemeinsame chemische Grundstruktur besteht aus mindestens einem vollständig fluorierten Methyl- oder Methylen-Kohlenstoffatom und einer endständigen hydrophilen Gruppe. Der Begriff ‚PFAS‘ bezeichnet folglich mit wenigen Ausnahmen alle Substanzen, die eine CF<sub>3</sub>- oder eine CF<sub>2</sub>-Gruppe enthalten (OECD 2021). Der einzigartige chemische Aufbau macht viele PFAS sowohl wasser- als auch fettlöslich, wobei letzteres maßgeblich von der Länge der Kohlenstoffkette beeinflusst wird. Sie sind damit für eine Vielzahl unterschiedlicher Anwendungen geeignet. PFAS werden beispielsweise in wasser- und schmutzabweisenden Beschichtungen von Kleidung, Teppichen und Papier eingesetzt, sie finden sich in Antihaftbeschichtungen von Kochgeschirr und Lebensmittelverpackungen, in Feuerlöschschäumen, fotografischen und elektronischen Geräten und in industriellen Beschichtungen von Metallen, Fliesen, Steinen und anderen Verbraucherprodukten (Glüge et al. 2020, KEMI 2015). Derzeit wird von mehr als 4700 verschiedenen PFAS auf dem Markt ausgegangen, von ultrakurzkettigen PFAS mit 2-3 C-Atomen bis hin zu linearen oder verzweigten langkettigen PFAS und Polymeren (EEA 2022, OECD 2022). Andere Datenbanken wie die der United States Environmental Protection Agency (US EPA) listen sogar über 14000 verschiedene Substanzen, die der PFAS-Gruppe zuzuordnen sind (U.S. EPA 2022). Wegen der starken C-F-Bindungen sind PFAS extrem stabil. Insbesondere die vollfluorierten (perfluorierten) Verbindungen sind weder physikalisch noch chemisch oder biologisch unter Umweltbedingungen abbaubar. Dies hat zur Folge, dass PFAS, die bei der Herstellung, Verwendung und Entsorgung freigesetzt und teilweise über weite Strecken in der Atmosphäre transportiert werden, mittlerweile im Menschen und in der Umwelt allgegenwärtig sind (EEA 2022). Als um die Jahrtausendwende hohe Konzentrationen von Perfluorooctansulfonsäure (PFOS), einem Schlüsselmolekül der PFAS, in Umweltproben und im menschlichen Blut gefunden wurden, kamen erste Bedenken über mögliche schädliche Eigenschaften von PFAS auf (u.a. (Fromme et al. 2009, Giesy & Kannan 2001, 2002, Hansen et al. 2001, Houde et al. 2006)). Es folgten umfangreiche Forschungsarbeiten, die das hohe Bioakkumulationspotenzial einiger langkettiger PFAS (Conder et al. 2008, Jones et al. 2003, Martin et al. 2003) sowie toxische und endokrine Wirkungen im Zusammenhang mit PFAS-Exposition belegten (ATSDR 2018, UNEP 2006). Diese Befunde führten letztlich zur schrittweisen Regulierung einzelner PFAS.

So ist die Verwendung von PFOS seit 2006 in der EU eingeschränkt (EC 2006a), und seit 2020 sind auch Perfluorooctansäure (PFOA) und dessen Vorläuferstoffe in der EU verboten (EC 2017); ihre weltweite Verwendung ist seit 2009 (PFOS) und 2019 (PFOA) im Rahmen des Stockholmer Übereinkommens geregelt (UNEP 2022). Darüber hinaus wurden langkettige Perfluorcarbonsäuren (PFCA) mit 8 – 14 C-Atomen, Perfluorhexansulfonsäure (PFHxS) und der PFOA-Ersatzstoff HFPO-DA ("GenX") als besonders besorgniserregende Stoffe (SVHC) im Rahmen der europäischen REACH-Verordnung (EC 2006b, ECHA 2022) eingestuft. Die Bewertung von kurzkettigen PFCA und PFSA (Perfluorsulfonsäuren) sowie einiger Perfluorethercarbonsäuren und Perfluorpolyether ist dagegen noch nicht abgeschlossen (Bokkers et al. 2019).

In Anbetracht der Menge und Vielfalt der in der Umwelt vorhandenen PFAS ist die Anzahl der derzeit auf ihre Umweltauswirkungen bewerteten Stoffe verschwindend gering. Ein großes Problem hierbei ist, dass es Tausende von polyfluorierten Substanzen gibt, deren Struktur und Verhalten unbekannt sind, weil sie der Geheimhaltung durch die Unternehmen unterliegen oder weil sie als Verunreinigungen oder unbeabsichtigte Nebenprodukte bei der Produktion entstehen (Ateia et al. 2019). Einige dieser sehr heterogenen Verbindungen werden oft als

‚Vorläuferverbindungen‘ bezeichnet, da sie unter Umweltbedingungen letztendlich in eine begrenzte Anzahl perfluorierter Stoffe umgewandelt werden können (Ross &Hurst 2019, Wang et al. 2017).

All diese Stoffe einzeln zu messen und ihre Umwelteigenschaften zu bewerten ist unrealistisch, zumal die industrielle Entwicklung sehr dynamisch ist (Ateia et al. 2019, Longsworth 2020, Wang et al. 2017). Da Vorläuferverbindungen jedoch einen maßgeblichen Anteil an der PFAS-Gesamtbelastung haben, sind innovative Analysemethoden erforderlich, die auch diese Stoffe für Umweltforschung und regulatorische Überwachungsprogramme erfassen.

Eine vielversprechende Methode in diesem Zusammenhang ist der ‚Total Oxidizable Precursors (TOP) - Assay‘ (Houtz &Sedlak 2012), der die Perfluoralkyl-Gruppen in einer Probe erfasst. Die PFAS-Vorläufer werden durch oxidativen Aufschluss in messbare PFCA umgewandelt, wobei die Kettenlängen der perfluorierten Komponenten weitgehend erhalten bleiben. Aus der Differenz zwischen der PFCA-Konzentration vor und nach dem Aufschluss kann die Menge an Vorläuferverbindungen in der Probe abgeschätzt werden. Der TOP-Assay kann als eine Art Zeitraffer für die unter oxidativen Bedingungen ablaufenden natürlichen Umwandlungs- und Stoffwechselprozesse angesehen werden. Anders als in der Natur werden im TOP-Assay jedoch auch Vorläufer von PFSA bevorzugt in PFCA umgewandelt. Dennoch kann die mit dem TOP-Assay gewonnene Information über die Kettenlänge der Umwandlungsprodukte Hinweise auf eine potenzielle Bioakkumulation, Toxizität und Mobilität der in der untersuchten Probe vorhandenen Vorläuferverbindungen geben (Queensland Government 2016).

Derzeit wird der TOP-Assay in der Umweltforschung dafür genutzt, die Menge der ‚versteckten‘ Perfluoralkylsäuren (PFAA)-Vorläuferverbindungen abzuschätzen, die bei der herkömmlichen Einzelstoffanalytik übersehen werden. Mit ihm lassen sich auch Substanzgruppen erfassen, die seltener analysiert werden, wie z. B. Perfluoralkylphosphinsäuren (PFPiS) und Perfluoralkylphosphonsäuren (PFPA); einige Per- und Polyfluoralkylethercarbonsäuren (PFECA) sowie HFPO-DA und F-53B sind im TOP-Assay dagegen stabil (Zhang et al. 2019).

Obwohl der TOP-Assay im Umweltmonitoring zunehmend angewendet wird, gibt es derzeit noch keine validierten Standardprotokolle (Chiang 2019, HEPA 2018, ITRC 2020, MFE 2018). Weltweit arbeiten Labore an der Verbesserung der Methode und deren Anpassung an verschiedene Matrices (u.a. (ALGA 2019, Dauchy et al. 2017, Göckener et al. 2020, Houtz et al. 2013, Hutchinson et al. 2020, Janda et al. 2019, Zhang et al. 2019)). Es ist jedoch davon auszugehen, dass der Gehalt an stabilen Endprodukten, die im TOP-Assay erfasst werden, ein Mindestmaß für die Gesamtbelastung einer Probe mit PFAS darstellt. Die PFAS-Gesamtbelastung kann tatsächlich höher sein, z.B. aufgrund einer unvollständigen Extraktion oder einer unvollständigen Oxidation oder weil PFAS-Vertreter vorliegen, die nicht zu den erfassten stabilen Endprodukten (Perfluoralkylsäuren) abgebaut werden.

Eine vielversprechende Modifikation des TOP-Assays ist der sogenannte direkte TOP-Assay (dTOP), der ohne vorherige Extraktion direkt auf biotische oder abiotische Proben angewendet wird und einen Aufschluss der organischen Matrix einer Probe beinhaltet (Göckener et al. 2020). Dadurch können potenzielle Matrixeffekte und Verluste während der Extraktion vermieden und die Gesamtbelastung der Probe umfassender erfasst werden.

In der vorliegenden Studie wurde der dTOP-Assay zusätzlich zu einer 41 Einzelstoffe erfassenden Targetanalytik genutzt, um die PFAS-Belastung von Schwebstoffen und Sedimenten aus deutschen Binnengewässern zu messen.

Diese ‚SumPFAS‘ genannte Studie wurde vom Umweltbundesamt (UBA) mit dem Ziel initiiert, ein umfassenderes Bild von der PFAS-Situation in deutschen Binnengewässern zu erhalten.

Bislang ist dieses Bild eher fragmentiert: Einerseits überwachen die Bundesländer im Rahmen des regulären Monitorings eine begrenzte Anzahl oft unterschiedlicher PFAS in Schwebstoffen, Sedimenten, Fischen und Wasser. Andererseits liegen Daten der Umweltprobenbank des Bundes (UPB) zu verschiedenen PFAS in Schwebstoffen und Fischen aus sechs Flüssen (Rhein, Elbe, Donau, Saar, Saale, Mulde) und einem See (nur Fisch) vor.

Um diese Daten zusammenzuführen wurden einerseits Schwebstoff- und Sedimentproben von verschiedenen Probenahmeflächen aus der behördlichen Überwachung der Bundesländer, der Bundesanstalt für Gewässerkunde (BfG) und der niederländischen Behörde Rijkswaterstaat sowie andererseits Schwebstoff-Proben aus dem Archiv der UPB nach einheitlichen Standards und mit den gleichen Messmethoden in dem Labor der Fraunhofer-Instituts für Molekularbiologie und Angewandte Oekologie (IME) analysiert. Dadurch sollte die bestmögliche Vergleichbarkeit der Daten gewährleistet werden.

Basierend auf den Proben der Bundesländer aus 2021 sollte so ein möglichst räumlich umfassendes und detailliertes Bild der PFAS-Belastung entstehen, dass durch retrospektive Untersuchungen der UPB-Proben aus 2005 – 2019 ergänzt werden sollte, um historische Trends in der PFAS-Belastung zu erkennen. Die Ergebnisse der Untersuchungen sollten anhand wissenschaftlicher Publikationen (Göckener et al. 2022a) und einem interaktiven Online-Tool (<https://sumpfas.ime.fraunhofer.de/>) frei zugänglich sein.

## 2 Methoden

Alle Proben, die im Rahmen des SumPFAS-Projektes untersucht wurden, wurden mit zwei unterschiedlichen analytischen Methoden analysiert. Dabei handelte es sich zum einen um eine Einzelstoffanalytik (Targetanalytik), mit der ein Set von 41 bekannten PFAS bestimmt werden konnte (einschließlich der linearen und verzweigten Isomere von PFOS). Zusätzlich wurde der so genannte dTOP-Assay angewendet, der wichtige Aussagen hinsichtlich der Präsenz von unbekanntem Vorläufersubstanzen lieferte.

Im Folgenden werden beide Methoden im Detail beschrieben und die Ergebnisse der Methodenvalidierungen vorgestellt.

### 2.1 Substanzspektrum

Die im SumPFAS-Projekt analysierten Substanzen der Einzelstoffanalytik sind inklusive ihres Akronyms sowie des zur Quantifizierung verwendeten internen Standards (IS) in Tabelle 1 angegeben.

**Tabelle 1: Übersicht der analysierten Substanzen.**

Angabe der analysierten Substanz inkl. ihres Akronyms unter Angabe des zur Quantifizierung verwendeten internen Standard (IS).

Lfd. Nr.	Analyt	CAS-Nr.	Akronym	IS
1	Perfluorbutansäure	375-22-4	PFBA	MPFBA
2	Perfluorpentansäure	45167-47-3	PFPeA	MPFPeA
3	Perfluorhexansäure	307-24-4	PFHxA	MPFHxA
4	Perfluorheptansäure	375-85-9	PFHpA	MPFHpA
5	Perfluoroctansäure	335-67-1	PFOA	MPFOA
6	Perfluornonansäure	375-95-1	PFNA	MPFNA
7	Perfluordecansäure	335-76-2	PFDA	MPFDA
8	Perfluorundecansäure	2058-94-8	PFUnA	MPFUnA
9	Perfluordodecansäure	307-55-1	PFDoA	MPFDoA
10	Perfluortridecansäure	72629-94-8	PFTTrDA	MPFDoA
11	Perfluortetradecansäure	376-06-7	PFTeDA	MPFDoA
12	Perfluorhexadecansäure	67905-19-5	PFHxDA	MPFDoA
13	Perfluoroctadecansäure	16517-11-6	PFODA	MPFDoA
14	Perfluorbutansulfonsäure	375-73-5	PFBS	MPFBS
15	Perfluorpentansulfonsäure	630402-22-1	PFPeS	MPFHxS
16	Perfluorhexansulfonsäure	355-46-4	PFHxS	MPFHxS

Lfd. Nr.	Analyt	CAS-Nr.	Akronym	IS
17	Perfluorheptansulfonsäure	375-92-8	PFHpS	MPFOS
18	Perfluoroctansulfonsäure, linear und verzweigt	1763-23-1	PFOS	MPFOS
19	Perfluornonansulfonsäure	474511-07-4	PFNS	MPFOS
20	Perfluordecansulfonsäure	335-77-3	PFDS	MPFOS
21	6:2-Fluortelomerphosphorsäurediester	57677-95-9	6:2 diPAP	M6:2 diPAP
22	8:2-Fluortelomerphosphorsäurediester	678-41-1	8:2 diPAP	M8:2 diPAP
23	6:2/8:2-Fluortelomerphosphorsäurediester	943913-15-3	6:2-8:2 diPAP	M8:2 diPAP
24	Perfluoroctansulfonamid	754-91-6	FOSA	MPFOS
25	N-Methyl-perfluoroctansulfonamid	31506-32-8	MeFOSA	d3-MeFOSA
26	N-Ethyl-perfluoroctansulfonamid	4151-50-2	EtFOSA	d3-MeFOSA
27	Perfluoroctansulfonamidoessigsäure	2806-24-8	FOSAA	MPFOS
28	N-Methyl-perfluoroctansulfonamidoessigsäure	2355-31-9	MeFOSAA	d3-MeFOSAA
29	N-Ethyl-perfluoroctansulfonamidoessigsäure	2991-50-6	EtFOSAA	d3-MeFOSAA
30	4:2-Fluortelomersulfonsäure	757124-72-4	4:2 FTS	M6:2 FTS
31	6:2-Fluortelomersulfonsäure	27619-97-2	6:2 FTS	M6:2 FTS
32	8:2-Fluortelomersulfonsäure	39108-34-4	8:2 FTS	M6:2 FTS
33	Perfluormethoxypropansäure	377-73-1	PFMOPrA	MFPPeA
34	8:2 Fluortelomercarbonsäure	27854-31-5	8:2 FTCA	MPFUnA
35	Ammonium Perfluor-4,8-dioxa-3H-nonansäure	958445-44-8	ADONA	MFPOA
36	9Cl-Perfluor-3-oxononansulfonsäure	73606-19-6	9Cl-PF3ONS (F-53B)	MPFOS
37	11Cl-Perfluor-3-oxoundecansulfonsäure	83329-89-9	11Cl-PF3OUdS (F-53B)	MPFOS
38	7H-Perfluorheptansäure	1546-95-8	7H-PFHpA	MPFHpA
39	Heptafluorpropoxypropansäure	62037-80-3	HFPO-DA (GenX)	HFPO-DA
40	Perfluorethylcyclohexansulfonsäure	646-83-3	PFECHS	MPFOS

## 2.2 Einzelstoffanalytik

Etwa 5 g der gefriergetrocknete Probe wurden genau in ein 50 mL Polypropylen-(PP)-Zentrifugenröhrchen eingewogen und mit 100 µL eines Mixes an Internen Standards (je IS: 100

µg/L in Methanol) versetzt. Nach kurzem Einwirken wurden 10 mL einer Carbonat-Hydrogencarbonat-Pufferlösung (je 0,25 M) sowie 5 mL einer Lösung von Tetrabutylammoniumhydrogensulfat (TBA, 0,5 M, eingestellt auf pH 10) und 10 mL Methyl-*tert*-butylether (MTBE) hinzugegeben. Die Proben wurden für 20 min auf einem Horizontalschüttler geschüttelt und anschließend für weitere 20 min im Ultraschallbad behandelt.

Anschließend wurden die Proben für 5 min bei 4700 U/min zentrifugiert. Der organische Überstand wurde vorsichtig abgenommen und in ein 15 mL PP-Zentrifugenröhrchen überführt, ohne dabei Feststoffe an der Phasengrenzfläche aufzuwirbeln. Das Extrakt wurde dann in einem Stickstoffstrom bei 40 °C bis zur Trockene eingengt und im Anschluss in 400 µL Methanol wieder aufgenommen. Dazu wurde das PP-Zentrifugenröhrchen kurz auf einem Vortexschüttler und dann für 5 min in einem Ultraschallbad behandelt. Nachdem das Röhrchen für 5 min bei 4700 U/min zentrifugiert wurde, wurde der Überstand in ein PP-Autosamplervial (1,5 mL) überführt und mittels Ultrahochleistungsflüssigchromatographie in Kopplung mit hochauflösender Massenspektrometrie (UHPLC-HRMS, engl. ultra-high performance liquid chromatography coupled to high-resolution mass spectrometry, siehe Kapitel 2.4) vermessen.

### 2.3 dTOP-Assay

Zur Durchführung des dTOP-Assays wurden etwa 250 mg der gefriergetrockneten Probe genau in eine 250 mL-PP-Weithalsflasche eingewogen. 100 µL eines Mixes aller internen Standards der Perfluorcarbon- sowie Perfluorsulfonsäuren (je 100 µg/L in Methanol, <sup>13</sup>C-isotopenmarkiert) wurden hinzupipettiert. Sowohl die Perfluorcarbon- als auch die Perfluorsulfonsäuren sind während der nachfolgenden Oxidation stabil und können somit mögliche Substanzverluste (Adsorption an Gefäßwände, unvollständige Retardation während der SPE, etc.) über die gesamte Aufarbeitung und Messung ausgleichen. Die Flaschen wurden offen im Abzug stehen gelassen, bis das Lösemittel sichtbar verdampft war. Anschließend wurden 200 mL einer Oxidationslösung (200 mM Kaliumperoxodisulfat, 500 mM Natriumhydroxid) eingefüllt und die Flaschen wurden verschlossen. Es folgte die Oxidation bei 85 °C im Trockenschrank für 7 Stunden. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurden die Proben zunächst mit konzentrierter und dann mit verdünnter Salzsäure auf einen pH-Bereich von 5 bis 6 eingestellt. Dazu wurde ein pH-Meter genutzt.

Um die Proben aufzukonzentrieren und um die Salzfracht des Oxidationsmittels sowie die restlichen anorganischen Bestandteile abzutrennen, folgte eine Aufreinigung der Oxidationslösungen mittels einer Festphasenextraktion (SPE, engl. solid phase extraction) an einem schwachen Anionenaustauscher (WAX, engl. weak anion exchange; Oasis WAX 6cc Cartridge, 150 mg, 30 µm). Dazu wurden die SPE-Kartuschen zunächst mit je 2 mL ammoniakalischem Methanol (0,1% NH<sub>3</sub>) sowie reinem Methanol gewaschen. Es folgte die Konditionierung der Kartuschen mit zweimal 2 mL Reinstwasser (UHQ-Wasser, engl. ultra-high quality).

Vor der Probenaufgabe wurden die Proben portionsweise für 5 min bei 4700 U/min in 50 mL-PP-Zentrifugenröhrchen zentrifugiert und der klare Überstand auf die SPE-Kartuschen gegeben. Dabei wurde stets darauf geachtet, keine mineralischen Feststoffe auf die SPE-Kartusche zu geben, da diese sonst zu verstopfen drohten. Die Tropfgeschwindigkeit wurde auf etwa einen Tropfen je Sekunde eingestellt. Nachdem fast der gesamte wässrige Überstand aufgegeben wurden, wurden die Oxidationsgefäße mit 5 mL UHQ Wasser gespült. Die Spüllösung wurde mitsamt der restlichen Feststoffe im Oxidationsgefäß in ein Zentrifugenröhrchen überführt und kurz zentrifugiert (5 min, 4700 U/min). Der Überstand wurde auf die SPE-Kartusche gegeben

und nochmals mit 5 mL eines Gemisches aus Methanol und UHQ-Wasser (50/50, v/v) wiederholt. Dabei wurde weiterhin stets darauf geachtet, keine Feststoffe auf die SPE-Kartuschen zu geben.

Nachdem alle Spüllösungen über die SPE-Kartusche geführt wurden, wurden die Kartuschen mithilfe eines Vakuums trockengesaugt. Es folgte das Waschen der Oxidationsgefäße und der Feststoffbestandteile sowie die gleichzeitige Elution der Analyten von den SPE-Kartuschen. Dazu wurden 5 mL Methanol in die Oxidationsgefäße pipettiert. Nach dem Schwenken der Gefäße wurden die methanolischen Spüllösungen mitsamt möglicher Feststoffreste in die Zentrifugenröhrchen (mit den übrigen Feststoffresten) überführt. Diese wurden geschüttelt und anschließend zentrifugiert (5 min, 4700 U/min). Die methanolischen Überstände wurden auf die SPE-Kartuschen aufgegeben. Die Eluate wurden aufgefangen. Der Spülschritt mit Methanol wurde analog nochmals mit ammoniakalischem Methanol (1% NH<sub>3</sub>) wiederholt. Die daraus gewonnenen Spüllösungen wurden eben auf die SPE-Kartuschen aufgegeben und die Kartuschen wurden mittels eines Vakuums trocken gesaugt. Die gesammelten Eluate (methanolisch und ammoniakalisch-methanolisch) wurden vereint und bei 40 °C im Stickstoffstrom bis zur Trockene eingeengt. Es folgte die Resuspension in 500 mL Methanol sowie die Behandlung auf einem Vortexschüttler und in einem Ultraschallbad (5 min). Nach einer finalen Zentrifugation wurden die methanolischen Überstände in PP-Autosamplervial (1,5 mL) überführt und mittels UHPLC-HRMS (siehe Kapitel 2.4) untersucht.

## 2.4 UHPLC-HRMS-Messungen

Die chromatographische Trennung der Analyten erfolgte an einem UHPLC-System der Firma Waters. Dieses System bestand aus einem Acquity Binary Solvent Manager, einem Acquity Sample Manager und einem Acquity Column Heater. Als Trennsäule wurde eine Acquity UPLC BEH C18 Säule (Partikelgröße: 1,7 µm, Innendurchmesser: 2,1 mm, Länge: 100 mm) der Firma Waters verwendet. Diese wurde auf eine Säulentemperatur von 55 °C geheizt. Als mobile Phase A (MP A) wurde Wasser mit 5% Methanol und 2 mM Ammoniumacetat verwendet. Die mobile Phase B (MP B) stellte Methanol mit 2 mM Ammoniumacetat dar. Der Fluss betrug 0,30 mL/min. Als Injektionsvolumen wurde ein Volumen von jeweils 10 µL gewählt.

Die Elution der Analyten erfolgte über einen Gradienten, der im Folgenden beschrieben ist: die Startbedingungen von 100% MP A (0% MP B) wurden innerhalb von 10 Minuten zu 0% MP A (100% MP B) gewechselt. Dieses Verhältnis wurde konstant für 2 Minuten gehalten. Anschließend wurde der Gradient innerhalb von 3 Minuten wieder auf die Startbedingungen geändert. Die Säule wurde für weitere 5 Minuten unter den Startbedingungen gespült. Somit ergab sich eine Gesamtlaufzeit je Injektion von 20 Minuten.

Die Detektion erfolgte durch die Kopplung mit einem HRMS-System der Firma Thermo Fisher Scientific. Dazu wurde ein Q Exactive Plus Modell mit einer Elektrosprayionisations-Quelle (ESI) im ESI-negativ-Modus verwendet. Die Datenaufnahme erfolgte parallel im Fullscan- und im All-Ion-Fragmentation-Modus (AIF) in einem Massenbereich von m/z 100 bis m/z 1200. Die Nutzung dieser Modi erlaubt es, die Datensätze auch retrospektiv in qualitativer und semiquantitativer Hinsicht auszuwerten, wenn künftig neue Fragestellungen auftreten. Die Massenauflösung betrug 70000 im Fullscan- und 35000 im AIF-Modus, um eine hohe Selektivität/Spezifität durch die exakten Masse der Analyten zu gewährleisten.

## 2.5 Quantifizierung

Die Auswertung erfolgte anhand der exakten Massen der Analyten und ihrer zugeordneten Internen Standards im Fullscan-Modus mit einer Massengenauigkeit von 10 ppm (parts per million). Dabei wurde jeweils das deprotonierte [M-H]-Ion betrachtet. Die einzige Ausnahme stellte HFPO-DA (GenX) dar. Hier musste aufgrund einer thermisch bedingten in-source-Fragmentation auf das Fragment mit m/z (Masse-zu-Ladungs-Verhältnis) 284,9761 quantifiziert werden.

Die Quantifizierung erfolgte mithilfe von internen Standards (siehe Tabelle 1). Es wurde eine externe Kalibrierung in Methanol verwendet, die ebenfalls die internen Standards enthielt. Insgesamt wurden zehn Kalibrierlösungen mit steigenden Konzentrationen zwischen 0,1 µg/L und 10 µg/L gemessen. Die Konzentrationen der verwendeten Internen Standards lag in jeder Kalibrierlösung konstant bei 10 µg/L.

## 2.6 Methodvalidierungen

### 2.6.1 Generelles Vorgehen

Die Ermittlung der Bestimmungsgrenzen (LOQ, engl. limit of quantification) erfolgte in Anlehnung an die Richtlinie SANCO/3029/99. Das Vorgehen zur Validierung wird im Folgenden beschrieben. Als Material für die Methodenentwicklung und -validierung wurde überschüssiges Schwebstoffmaterial aus der UPB-Probenahme fläche Blankenese (Elbe, 2015) genutzt, da dieses vergleichbar geringe Hintergrundbelastungen aufwies.

Entsprechend der Richtlinie SANCO/3029/99 wurden zunächst 5 Replikate der Schwebstoffmaterials mit einem Gehalt von 0,05 µg/kg Trockengewicht (TG) als anvisiertes LOQ-Level dotiert. Weitere 5 Replikate wurden auf das zehnfache Level dotiert und wiesen folglich einen Gehalt von 0,5 µg/kg TG auf. Zusätzlich wurden 2 Replikate des Schwebstoffmaterials ohne Dotierung aufgearbeitet, um die Hintergrundbelastung mit den einzelnen Analyten zu bestimmen.

Im Falle der Einzelstoffanalytik erfolgte die Dotierung aller in Tabelle 1 genannten Analyten. Für die Validierung des dTOP-Assays wurden alle Perfluorcarbonsäuren (C4 bis C18), alle Perfluorsulfonsäuren (C4 bis C10) sowie PFMoPrA als Oxidationsprodukt von ADONA dotiert. Die dotierten Validierungsproben wurden entsprechend der in Kapitel 2.2 (Einzelstoffanalytik) beziehungsweise Kapitel 2.3 (dTOP-Assay) beschriebenen Methoden aufgearbeitet und vermessen.

Als Validierungskriterien wurden in Anlehnung an die Richtlinie SANCO/3029/99 die Richtigkeit und die Präzision für jeden Analyten herangezogen. Die Richtigkeit wurde durch eine akzeptable Wiederfindung im Bereich von 70% bis 120% gewährleistet. Die relative Standardabweichung auf jedem Konzentrationslevel stellte ein Maß für die Präzision dar und durfte für eine erfolgreiche Validierung maximal 20% betragen.

Aufgrund der ubiquitären Belastung der PFAS in der Umwelt traten bei einzelnen Analyten Hintergrundkontaminationen auf. Diese wurden zur Berechnung der Wiederfindung in Form eines Blindwertabzugs berücksichtigt.

## 2.6.2 Abgeleitete Bestimmungsgrenzen

Die Ergebnisse der Methodvalidierung inkl. der abgeleiteten Bestimmungsgrenzen sind nachfolgend in Tabelle 2 dargestellt. Die Tabelle umfasst sowohl die Bestimmungsgrenzen für die Einzelstoffanalytik als auch die Bestimmungsgrenzen des dTOP-Assays.

Das niedrigste erfolgreich validierte Dotierlevel jeder Substanz wurde schließlich als LOQ angesehen. Bei Substanzen, die auf keinem der Dotierlevel erfolgreich validiert werden konnten, wurde indikativ das höhere Level als LOQ angenommen und in Tabelle 2 mit einem Sternchen versehen.

**Tabelle 2: Übersicht der erreichten Bestimmungsgrenzen.**

Übersicht der erfolgreich validierten Bestimmungsgrenzen für Einzelstoffanalytik und dTOP-Assay. \*: Substanz nicht erfolgreich validiert, Bestimmungsgrenze gilt als indikativer Wert.

Lfd. Nr.	Akronym	LOQ (Einzelstoffanalytik) [µg/kg TG]	LOQ (dTOP-Assay) [µg/kg TG]
1	PFBA	0,5	1,0
2	PFPeA	0,5*	1,0
3	PFHxA	0,05	1,0
4	PFHpA	0,5	1,0
5	PFOA	0,05	1,0
6	PFNA	0,05	1,0
7	PFDA	0,05	1,0
8	PFUnA	0,05	1,0
9	PFDoA	0,5	1,0
10	PFTTrDA	0,5*	1,0
11	PFTeDA	0,5*	1,0
12	PFHxDA	0,5*	1,0*
13	PFODA	0,5*	1,0*
14	PFBS	0,05	1,0
15	PFPeS	0,05	1,0
16	PFHxS	0,05	1,0
17	PFHpS	0,5*	1,0
18	PFOS	0,05	1,0
19	PFNS	0,05	1,0
20	PFDS	0,05	1,0*
21	6:2 diPAP	0,5	-

Lfd. Nr.	Akronym	LOQ (Einzelstoffanalytik) [µg/kg TG]	LOQ (dTOP-Assay) [µg/kg TG]
22	8:2 diPAP	0,5	-
23	6:2-8:2 diPAP	0,5	-
24	FOSA	0,05	-
25	MeFOSA	0,5	-
26	EtFOSA	0,5*	-
27	FOSAA	0,5*	-
28	MeFOSAA	0,05	-
29	EtFOSAA	0,05	-
30	4:2 FTS	0,05	-
31	6:2 FTS	0,05	-
32	8:2 FTS	0,05	-
33	PFMOPrA	0,5	1,0
34	8:2 FTCA	0,5	-
35	ADONA	0,05	-
36	9Cl-PF3ONS (F-53B)	0,05	-
37	11Cl-PF3OUdS (F-53B)	0,5	-
38	7H-PFHpA	0,05	-
39	HFPO-DA (GenX)	0,5	-
40	PFECHS	0,5*	-

Von den insgesamt 41 Substanzen der Einzelstoffanalytik konnten somit 31 Substanzen erfolgreich validiert werden. Davon konnte für 20 Substanzen eine Bestimmungsgrenze von 0,05 µg/kg TG erreicht werden. Für die übrigen elf Substanzen lag die Bestimmungsgrenze bei 0,5 µg/kg TG. Die nicht erfolgreich validierten Substanzen werden mit einer indikativen Bestimmungsgrenze von 0,5 µg/kg TG angegeben und sind in Tabelle 2 mit einem Sternchen gekennzeichnet.

Die Bestimmungsgrenzen im dTOP-Assay lagen einheitlich bei 1,0 µg/kg TG. Dieser Wert konnte für 18 der 21 untersuchten Substanzen erfolgreich validiert werden. Drei weitere Substanzen aus dem Bereich der langkettigen Perfluorcarbon- und Perfluorsulfonsäuren konnten nicht erfolgreich validiert werden und werden folglich lediglich mit einer indikativen Bestimmungsgrenze von 1,0 µg/kg TG angegeben (siehe Sternchen in Tabelle 2).

## 2.7 Qualitätssicherung

Neben der beschriebenen Methodvalidierung, die eine ausreichende Richtigkeit und Präzision für die einzelnen Analyten zeigte, wurden weitere Maßnahmen der Qualitätssicherung ergriffen.

Um Hintergrundkontaminationen aus Laborutensilien und Chemikalien zu erkennen, wurden mit jeder Probenaufarbeitung zugleich zwei Aufarbeitungsblanks ohne Probeneinwaage analog zu den Proben aufgearbeitet und analysiert. Bei etwaigen Hintergrundkontaminationen wurde die Ursache gesucht und abgestellt. Die Messreihen wurden entsprechend wiederholt.

Die Nutzung eines breiten Spektrums geeigneter Interner Standards erlaubte weiterhin die Berücksichtigung von Matrixeffekten als interne Qualitätssicherung. Bei Substanzen für die kein geeigneter interner Standard vorliegt, wurde der Fremdbezug über einen anderen, möglichst struktur- und retentionszeitähnlichen internen Standard über das Validierungsverfahren verifiziert.

## 2.8 Auswertung der Daten

### 2.8.1 Trendanalyse

Die statistische Auswertung wurde mit R Version 3.6.3 30 durchgeführt. Dabei wurde der Schwellenwert für das Signifikanzniveau auf  $p < 0,05$  festgelegt.

#### 2.8.1.1 Generalisierte lineare Modelle

Generalisierte lineare Modelle (GLMs) wurden auf die Summe aller analysierten PFCA ( $\sum_{13} \text{PFCA}$ ) und die Summe aller analysierten PFSA ( $\sum_8 \text{PFSA}$ ) als Antwortvariable (abhängige Variable) angewendet. Darüber hinaus wurden zwei GLMs erstellt, die die dTOP-Assay-Daten für kurz- und langkettige PFCA ( $\sum_{\text{C4-C7}} \text{PFCA}$  bzw.  $\sum_{\text{C8-C18}} \text{PFCA}$ ) als Antwortvariable verwendeten.

Um die Modellannahmen eines GLM mit Normalverteilung und Identitäts-Link zu erfüllen, wurden die Daten log-transformiert (Basis e). Werte unterhalb der Bestimmungsgrenze wurden mit dem Wert Null ersetzt. Zu den unabhängigen Variablen in allen Modellen gehörten (1) das Jahr der Probenahme (2005-2019), um zeitliche Schwankungen der PFAS-Konzentrationen zu berücksichtigen, (2) der Ort der Probenahme (Rhein, Saar, Elbe, Saale, Mulde, Donau), um die räumlichen Unterschiede der PFAS-Kontamination in den wichtigsten deutschen Flüssen und wichtigen Nebenflüssen zu untersuchen, und (3) der Gesamtkohlenstoffgehalt (total organic carbon, TOC) (%), der Studien zufolge die Sorption von PFAS beeinflussen kann (Ahrens et al. 2010, Higgins & Luthy 2006, Li et al. 2018).

Die Kollinearität zwischen den untersuchten unabhängigen Variablen wurde durch die Berechnung von generalisierten Varianzinflationsfaktoren ( $\text{GVIF}_S^{1/(2 \cdot \text{Df})} < 1,5$ ) bewertet, die sich auf den um die Anzahl der Freiheitsgrade (Df) der unabhängigen Variablen korrigierten VIF beziehen (Fox & Monette 1992). Die Modellannahmen (Linearität des Prädiktors, Unabhängigkeit der Fehler und erwartete Streuung) wurden überprüft, indem die Daten des erstellten Modells simuliert und die Residuen des simulierten Modells mit den Residuen des an die Messdaten angepassten Modells mittels des R-Pakets "DHARMA" (Hartig 2020) verglichen wurden. Die Gesamtsignifikanz der verwendeten unabhängigen Variablen wurde mit Hilfe eines Likelihood-Ratio-Tests überprüft, indem das erstellte Modell mit einem Modell verglichen wurde, das ohne die unabhängigen Variablen erstellt wurde.

„Predictor effect plots“, die Fehlerbalken für Modellvorhersagen und Konfidenzintervalle (95 %) enthalten, wurden mit dem R-Paket "effects" (Fox & Weisberg 2018, 2019) visualisiert. Ein

predictor effect plot fasst die Rolle einer fokalen, unabhängigen Variable zusammen, wenn die anderen unabhängigen Variablen auf ihrem Medianwert fixiert werden (hier: Jahr: 2013; TOC: 4,76 %). Für die kategoriale unabhängige Variable (Fluss) wurde ein gewichteter Mittelwert der angepassten Werte innerhalb der Level verwendet, wobei die ‚weights‘ proportional zur Anzahl der Beobachtungen auf jedem Level des Faktors waren.

Im dTOP-Datensatz wurde durch DHARMA ein Ausreißer für  $\sum_8$ PFSA identifiziert (signifikanter Ausreißertest  $p < 0,05$ ; Elbe – Prossen, 2019,  $\sum_8$ PFSA<sub>dTOP</sub>: 16,4 µg/kg). Da die Modellschätzungen jedoch stabil blieben, wenn der Ausreißer ausgeschlossen wurde, wurde der Datenpunkt in der Analyse belassen, um die Vergleichbarkeit mit den Ergebnissen der Targetanalytik zu gewährleisten.

### 2.8.2 Berechnung der Frachten

Die jährlichen PFAS-Frachten, die durch Schwebstoffe transportiert werden, wurden mit Hilfe der mittleren jährlichen Abflusssmengen und der mittleren jährlichen Schwebstoffkonzentrationen berechnet.

Die Berechnungen stützten sich auf Daten von den Websites der Internationalen Kommission zum Schutz des Rheins (IKSR) (<http://iksr.bafg.de/iksr/tableauxIKSR.asp?S=0&JA=2015>) und der Internationalen Kommission zum Schutz der Elbe (IKSE) (<https://www.ikse-mkol.org/themen/die-elbe/zahlentafeln/>), die sich auf Probenahmestellen beziehen, die mit den in dieser Studie untersuchten Standorten identisch sind oder sich in deren Nähe befinden. Für die Abflusssmengen und Schwebstoffkonzentrationen lagen zum Teil nur mehrjährige Mittelwerte oder keine Daten für die letzten Jahre vor. Mittlerweile sind weitere Daten verfügbar, die zu Zeitpunkt der Auswertung nicht zugänglich waren und nicht in die dargestellten Ergebnisse eingeflossen sind. Um einen groben Eindruck von zeitlichen Veränderungen zu erhalten, wurden die Schwebstoff-gebundenen Frachten für das erste Jahr des Untersuchungszeitraums berechnet (2005, 2006 oder 2009, je nach Fluss) und für 2017 und 2019 (soweit verfügbar).

Jährliche Frachten wurden für die Targetanalytik-Daten von  $\sum$ PFCA,  $\sum$ PFSA,  $\sum$ Sulfonamide,  $\sum$ diPAP und  $\sum$ PFAS für die dTOP-Assay-Daten von  $\sum$ PFAS,  $\sum$ PFCA,  $\sum$ PFSA,  $\sum_{C4-C7}$  PFCA und  $\sum_{C8-C18}$  PFCA berechnet.

### 2.8.3 Auswertung der Flächendaten

Zusammenhänge zwischen den Datensätzen wurden mit Hilfe des öffentlich verfügbaren online-Tools ‚Statistics Kingdom‘ (<https://www.statskingdom.com/index.html>) untersucht. Die jeweils verwendeten Modelle sind bei den Aussagen im Text angegeben.

### 3 Proben

Insgesamt wurden im Rahmen des Projektes über 300 Schwebstoff- und Sedimentproben untersucht. Das erste Probenpaket umfasste 100 Schwebstoffproben aus der Umweltprobenbank des Bundes. Diese stammten aus den Jahren 2005 bis 2019 und dienten dazu, zeitliche Trends in der Belastung deutscher Flüsse mit bekannten (Einzelstoffanalytik) und unbekanntem (dTOP-Assay) PFAS abzuleiten. Es wurde in der Regel jeweils jedes zweite Probenahmejahr (ungeradzahlige Jahre) für die Analytik verwendet.

Das zweite Paket umfasste über 200 Schwebstoff- und Sedimentproben aus den Monitoringdaten der Bundesländer sowie zusätzliche, ergänzende Proben. Diese dienten dazu, ein räumlich höheraufgelöstes Bild von der PFAS-Belastung in deutschen Flüssen und Seen zu erlangen.

Im Folgenden wird eine Übersicht der Proben beider Probenpakete präsentiert.

#### 3.1 Proben für Trendmonitoring

Alle 100 Proben für das Trendmonitoring stammten aus der Umweltprobenbank des Bundes. Dabei handelte es sich um Jahresmischproben, die nach standardisierten Arbeitsvorschriften aus monatlichen Einzelproben zusammengesetzt und dann unter den Cryobedingungen (<-150 °C, in Stickstoffatmosphäre über Flüssigstickstoff) der Umweltprobenbank archiviert werden. Somit ist eine chemische Veränderung der Proben praktisch ausgeschlossen und es können retrospektiv zeitliche Trends von Belastungen abgeleitet werden.

Für das SumPFAS-Projekt wurden die Proben im zweijährlichen Rhythmus aus der Umweltprobenbank entnommen und für die Analytik bereitgestellt. Eine Übersicht aller Proben inklusive der dazugehörigen Flüsse und der untersuchten Zeiträume zeigt Tabelle 3.

**Tabelle 3: Probenübersicht (Trendmonitoring).**

Probenübersicht der Jahresmischproben aus der Umweltprobenbank des Bundes inklusive der zugehörigen Flüsse, der Untersuchungszeiträume (zweijährliche Probenauswahl) sowie der Probenzahl je Probenahmefläche.

Lfd. Nr.	Probenahmefläche	Fluss	Untersuchter Zeitraum	Probenzahl
1	Ulm	Donau	2009 - 2019	6
2	Jochenstein	Donau	2009 – 2019	6
3	Weil am Rhein	Rhein	2005 - 2019	8
4	Koblenz	Rhein	2005 - 2019	8
5	Bimmen	Rhein	2005 - 2019	8
6	Güdingen	Saar	2006 - 2019	8
7	Rehlingen	Saar	2006 - 2019	8
8	Prossen	Elbe	2005 - 2019	8
9	Zehren	Elbe	2005 - 2019	8

Lfd. Nr.	Probenahme­fläche	Fluss	Untersuchter Zeitraum	Probenzahl
10	Cumlosen	Elbe	2005 - 2019	8
11	Blankenese	Elbe	2005 - 2019	8
12	Dessau	Mulde	2005 - 2019	8
13	Wettin	Saale	2005 - 2019	8

### 3.2 Proben für räumliches Monitoring

Für das Monitoring der räumlichen PFAS-Verteilung in deutschen Flüssen und Seen wurden in erster Linie Schwebstoff- und Sedimentproben der Bundesländer genutzt. Dazu wurden zu Beginn des SumPFAS-Projekts die Vertreter der 16 Bundesländer angeschrieben und um Unterstützung bei der Bereitstellung der Proben gebeten. Die Proben sollten primär im Probenahmezeitraum des zweiten Quartals 2021 (April/Mai) genommen werden, um ein gewisses Level der Vergleichbarkeit zu erreichen. Die Proben wurden dann von den Landesbehörden an das Fraunhofer IME gesendet oder direkt vor Ort abgeholt.

Insgesamt konnten so 177 Proben durch die Landesbehörden der Bundesländer zur Verfügung gestellt werden. Dies umfasste 152 Flüsse (Schwebstoffe und Sedimente) und 25 Seen (Sedimente). Alle Proben stammten aus dem Jahr 2021 und der Großteil wie anvisiert aus dem zweiten Quartal des Jahres.

Zusätzlich wurde das Probenspektrum für das räumliche Monitoring durch 15 Proben aus dem Messnetz der Bundesanstalt für Gewässerkunde (BfG) sowie neun Proben aus dem Messnetz der niederländischen Behörde Rijkswaterstaat ergänzt. Eine weitere Aufstockung des Probensatz erfolgte durch die Inklusion von 13 Monatsproben der Schwebstoff-Probenahme­flächen der Umweltprobenbank aus dem Monat Mai.

Zusammengenommen konnten somit 214 Proben verschiedenster deutscher Flüsse und Seen gesammelt und untersucht werden.

In einzelnen Fällen wurden mehrere Proben von der gleichen Probenahme­fläche geliefert, die aber zu verschiedenen, meist nahe zusammenliegenden Zeitpunkten genommen wurden. In diesen Fällen wurde der Fokus für das räumliche Monitoring auf diejenige Probe gelegt, die im zweiten Quartal möglichst im oder nahe dem April genommen wurde. Somit liegt die Gesamtzahl der unterschiedlichen Probenahme­flächen bei 176, aufgeteilt auf 156 Fluss- und 20 Seestandorte.

**Tabelle 4: Probenübersicht (räumliches Monitoring).**

Werte in Klammern: Anzahl der unterschiedlichen Probenahme­flächen.

Bundesland/Herkunft	Probenzahl gesamt	Probenzahl Flüsse	Probenzahl Seen
Baden-Württemberg	13 (8)	6 (6)	7 (2)
Bayern	13 (13)	13 (13)	0
Berlin	2 (2)	2 (2)	0

Bundesland/Herkunft	Probenzahl gesamt	Probenzahl Flüsse	Probenzahl Seen
Brandenburg	3 (3)	3 (3)	0
Bremen	3 (3)	3 (3)	0
Hamburg	5 (3)	4 (2)	1 (1)
Hessen	7 (5)	7 (5)	0
Mecklenburg-Vorpommern	12 (12)	0	12 (12)
Niedersachsen	37 (37)	36 (36)	1 (1)
Nordrhein-Westfalen	13 (11)	13 (11)	0
Rheinland-Pfalz	9 (9)	9 (9)	0
Saarland	5 (5)	5 (5)	0
Sachsen	35 (12)	35 (12)	0
Sachsen-Anhalt	6 (6)	5 (5)	1 (1)
Schleswig-Holstein	7 (7)	4 (4)	3 (3)
Thüringen	7 (7)	7 (7)	0
<b>Gesamtprobenzahl der Bundesländer</b>	<b>177 (143)</b>	<b>152 (123)</b>	<b>25 (20)</b>
Zusatzproben BfG	15 (15)	15 (15)	0
Zusatzproben Niederlande	9 (5)	9 (5)	0
Zusatzproben UPB (Monatsproben)	13 (13)	13 (13)	0
<b>Gesamt</b>	<b>214 (176)</b>	<b>189 (156)</b>	<b>25 (20)</b>

### 3.3 Probennahme und -behandlung

Die Proben der Umweltprobenbank werden nach standardisierten Arbeitsanweisungen, die öffentlich einsehbar sind (<https://www.umweltprobenbank.de/de/documents/10022>), genommen, vorbehandelt und archiviert. Die Proben werden dazu durch die Bundesanstalt für Gewässerkunde in Sedimentationskästen gesammelt und monatlich entnommen. Diese Monatsproben werden dann über ein 2 mm-Sieb gesiebt und anschließend gefriergetrocknet. Für die Erstellung der Jahresmischproben, die für das Trendmonitoring verwendet wurden, werden die Monatsproben dann entsprechend proportional vermischt.

Bedingt durch länderspezifische Unterschiede in Probenahme und -behandlung variierten die von den Bundesländern zur Verfügung gestellten Proben. Je nach Gewässer wurde entweder Schwebstoff oder Sediment beprobt. In einigen Fällen sind die genauen Parameter der Probenahme und Probenaufbereitung auch nicht bekannt beziehungsweise kommuniziert worden.

Bei der Probenahme von Schwebstoffen wurden sowohl Sedimentationskästen, die einen längeren Zeitraum von mehreren Wochen widerspiegeln, als auch Zentrifugen verwendet, die eher ein momentanes Belastungsbild von Schwebstoffen während der Probenahme einfangen. Zudem wurden in den Seen und in einigen Flüssen auch Sedimente (in der Regel Beprobung der

obersten 5 cm) beprobt, die beispielsweise mithilfe von Greifern oder Röhrensammlern genommen wurden.

Auch bei der Probenverarbeitung gab es Unterschiede zwischen den verschiedenen Institutionen. So wurden Proben beispielsweise nass oder trocken gesiebt, während andere vermahlen wurden. Alle Proben, die feucht an das Fraunhofer IME geliefert wurden, wurden zunächst vor Ort gefriergetrocknet, bevor sie an die Analytik übergeben wurden.

## 4 Ergebnisse

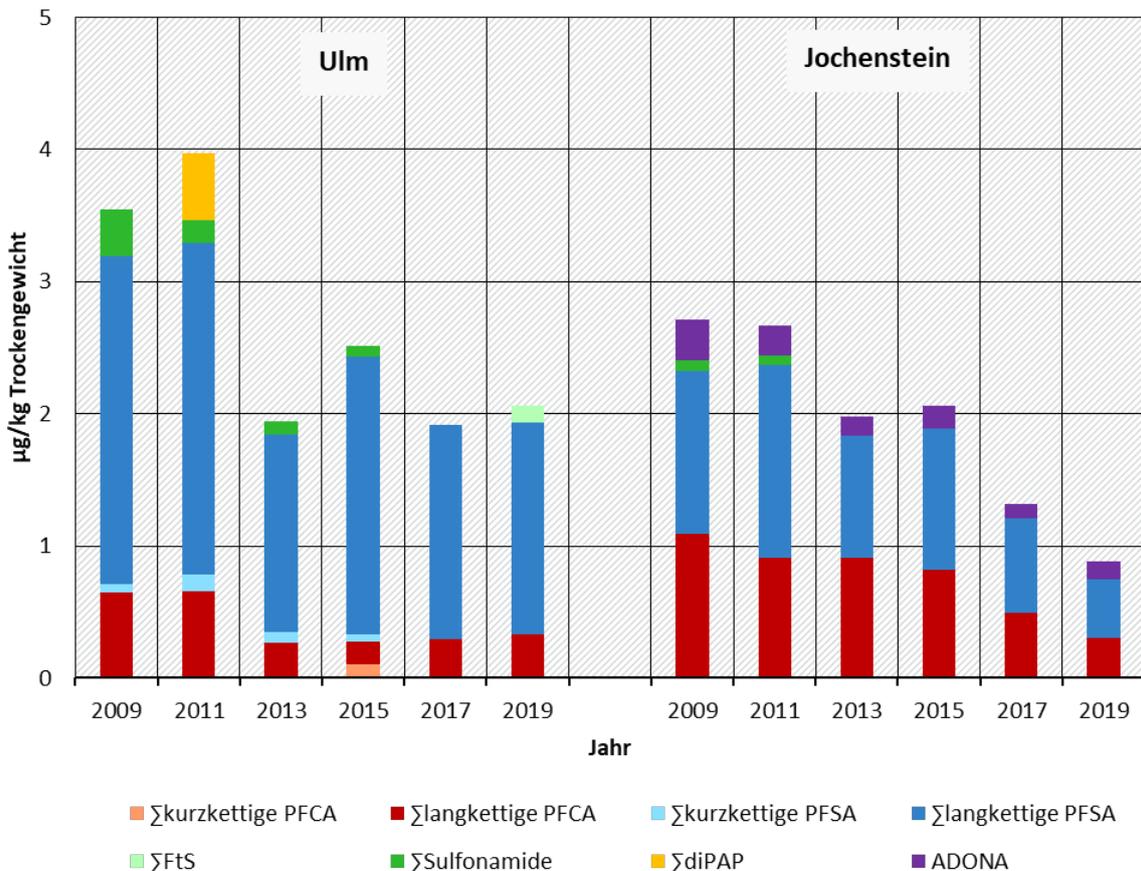
### 4.1 Trendmonitoring

#### 4.1.1 Höhe und Art der Belastung

Sowohl in der Höhe der Belastung als auch im PFAS-Muster zeigten sich deutliche Unterschiede zwischen den Probenahmeflächen der Umweltprobenbank und auch zwischen den untersuchten Jahren (Abbildung 1 – Abbildung 5 und Abbildung 30 – Abbildung 36 im Anhang).

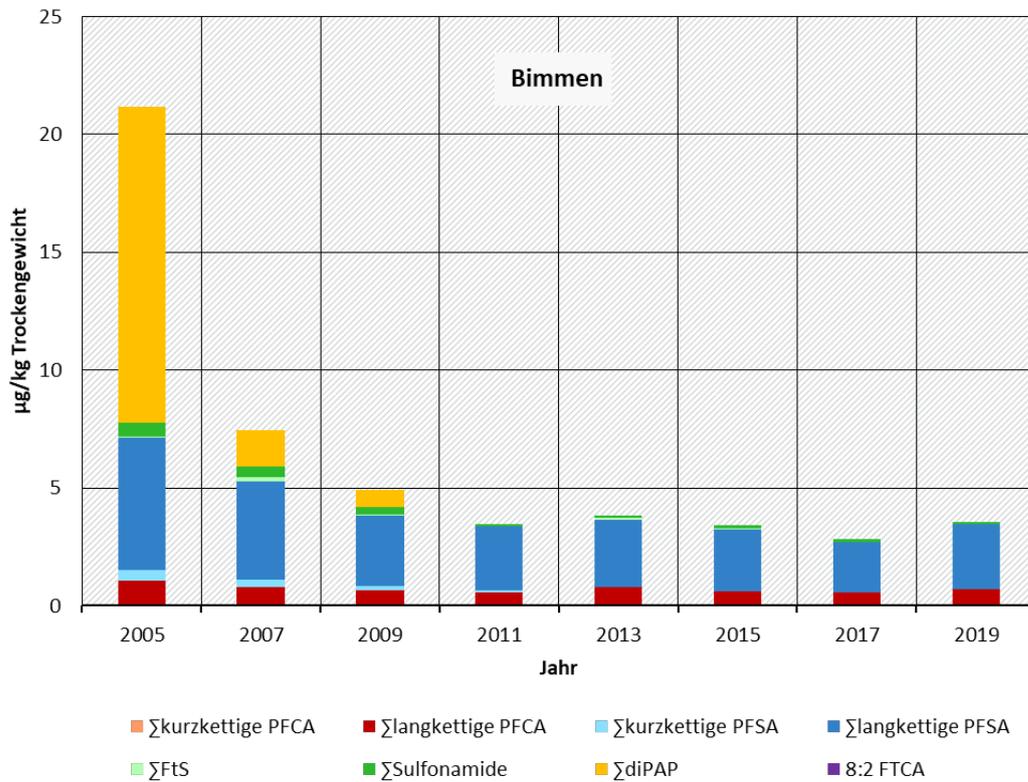
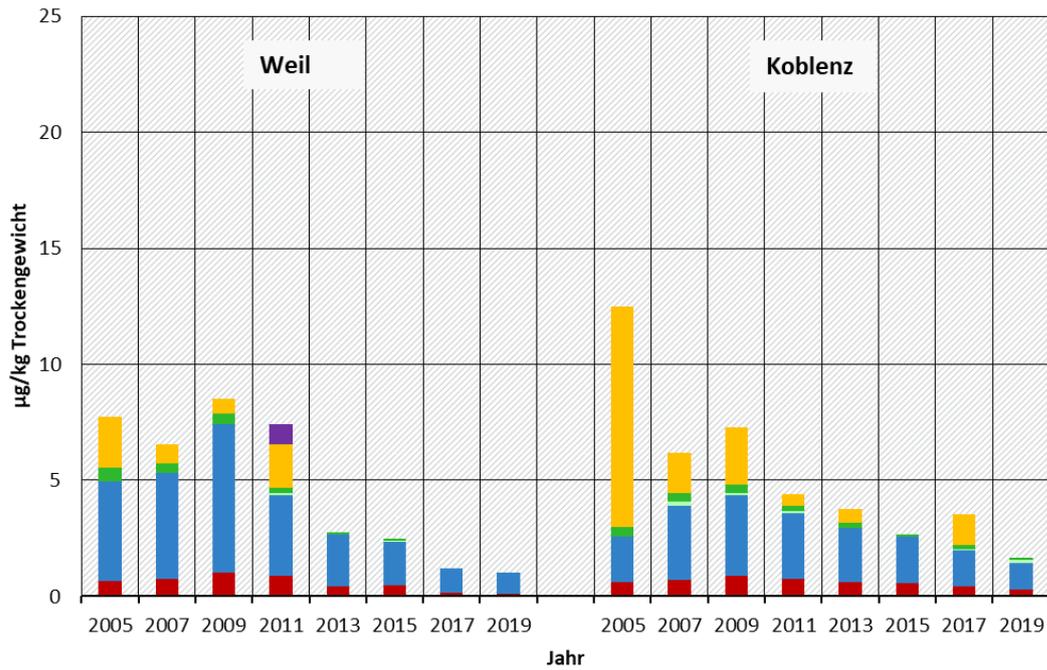
Von den 41 mittels Targetanalytik untersuchten Verbindungen wurden je nach Standort und Jahr bis zu 15 Verbindungen in den Schwebstoff-Proben nachgewiesen. In den meisten Proben dominierte PFOS mit Konzentrationen im Bereich von 0,267 – 8,64 µg/kg (entsprechend 4 – 93% der gesamten PFAS Belastung; Mittelwert: 55%). Von den Ersatzstoffen wurde nur ADONA an einer Probenahmefläche (Donau/Jochenstein) detektiert. Dagegen wurden PFBA, PFPeA, PFHpA, PFTrDA, PFTeDA, PFHxDA, PFOA, PFPeS, PFNS, PFDS, 4: 2-FtS, MeFOSA, EtFOSA, FOSAA sowie 9Cl-PF3ONS und 11Cl-PF3OUds (beides Bestandteile von F-53B), HFPO-DA ("GenX"), 7H-PFHpA, PFECHS und das ADONA-Oxidationsprodukt PFMOPrA nicht nachgewiesen. Insbesondere die kurzkettigen und hochpolaren PFAS könnten jedoch in Schwebstoffen unterrepräsentiert sein, da sie eine geringere Sorptionsaffinität aufweisen (Concawe 2016, Conder et al. 2020) und eher in der Wasserphase zu finden sind.

**Abbildung 1: Targetanalytik: Zeitliche Trends und Stoffmuster in Schwebstoffproben von den UPB-Probenahmeflächen in der Donau.**



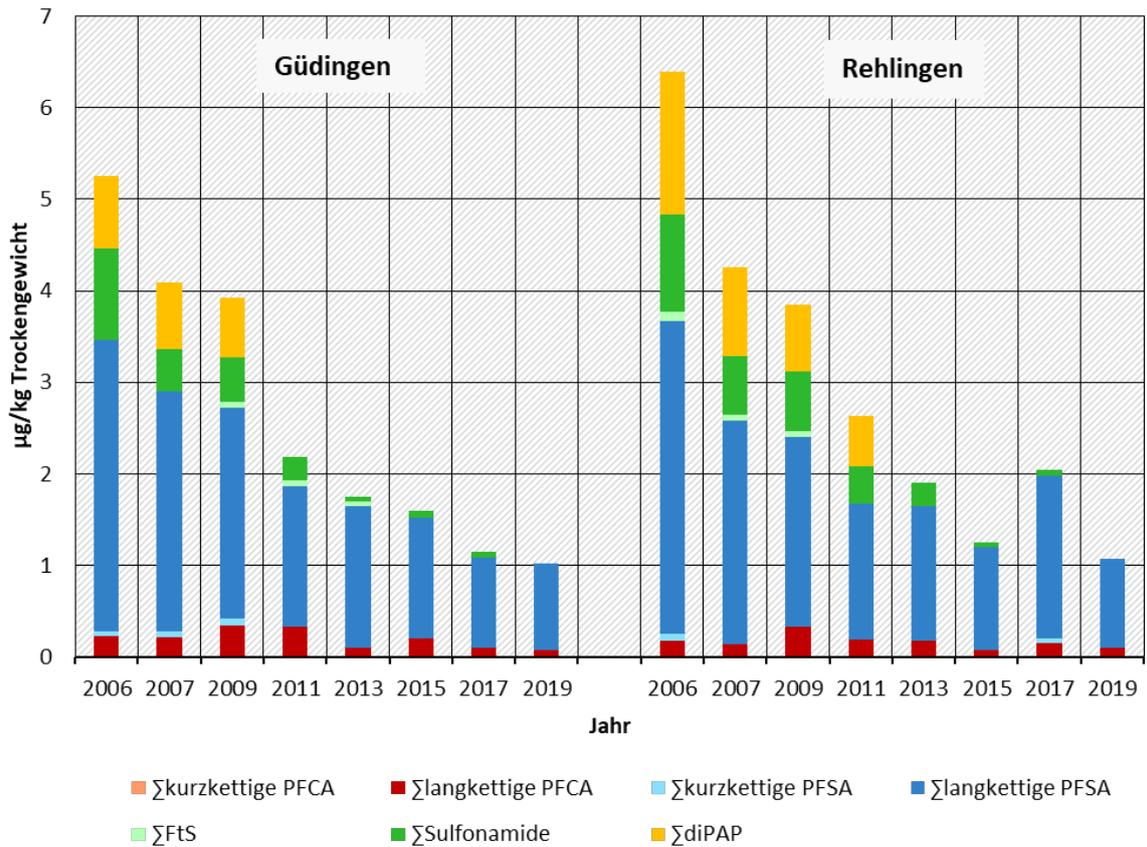
Quelle: eigene Darstellung, Fraunhofer IME.

**Abbildung 2: Targetanalytik: Zeitliche Trends und Stoffmuster in Schwebstoffproben von den UPB-Probenahme­flächen im Rhein.**



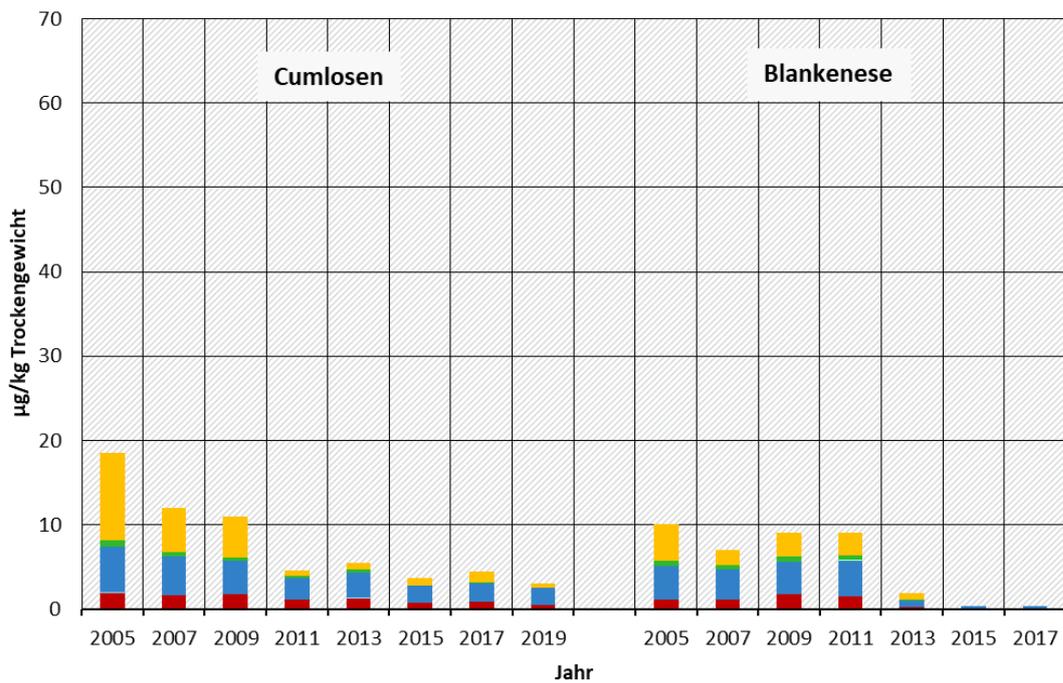
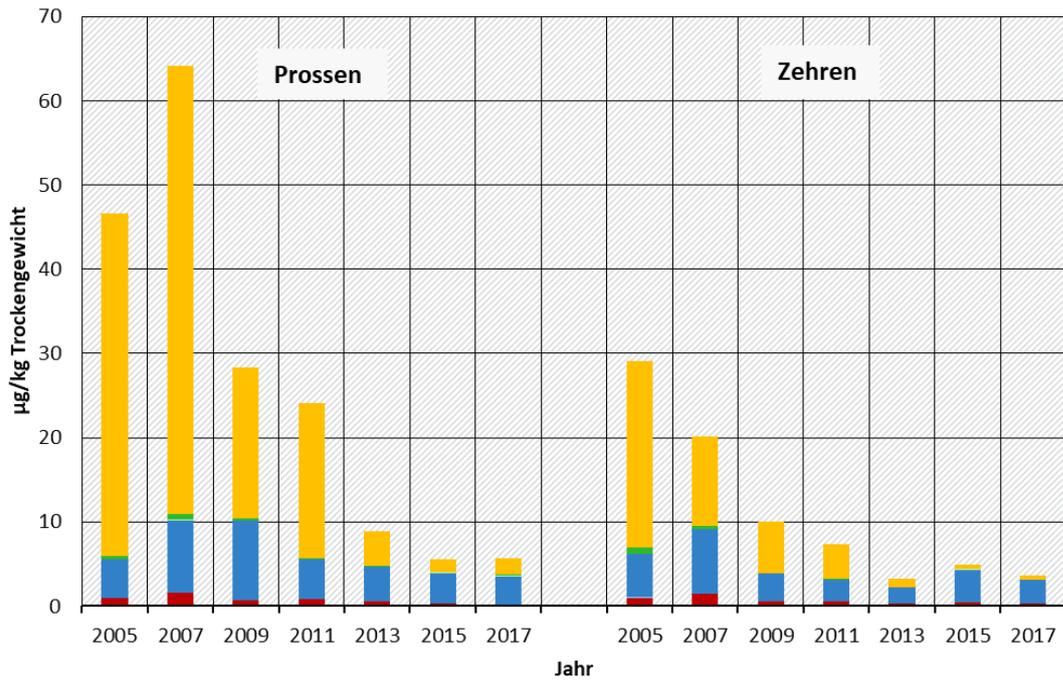
Quelle: eigene Darstellung, Fraunhofer IME.

**Abbildung 3: Targetanalytik: Zeitliche Trends und Stoffmuster in Schwebstoffproben von den UPB-Probenahmeflächen in der Saar.**



Quelle: eigene Darstellung, Fraunhofer IME.

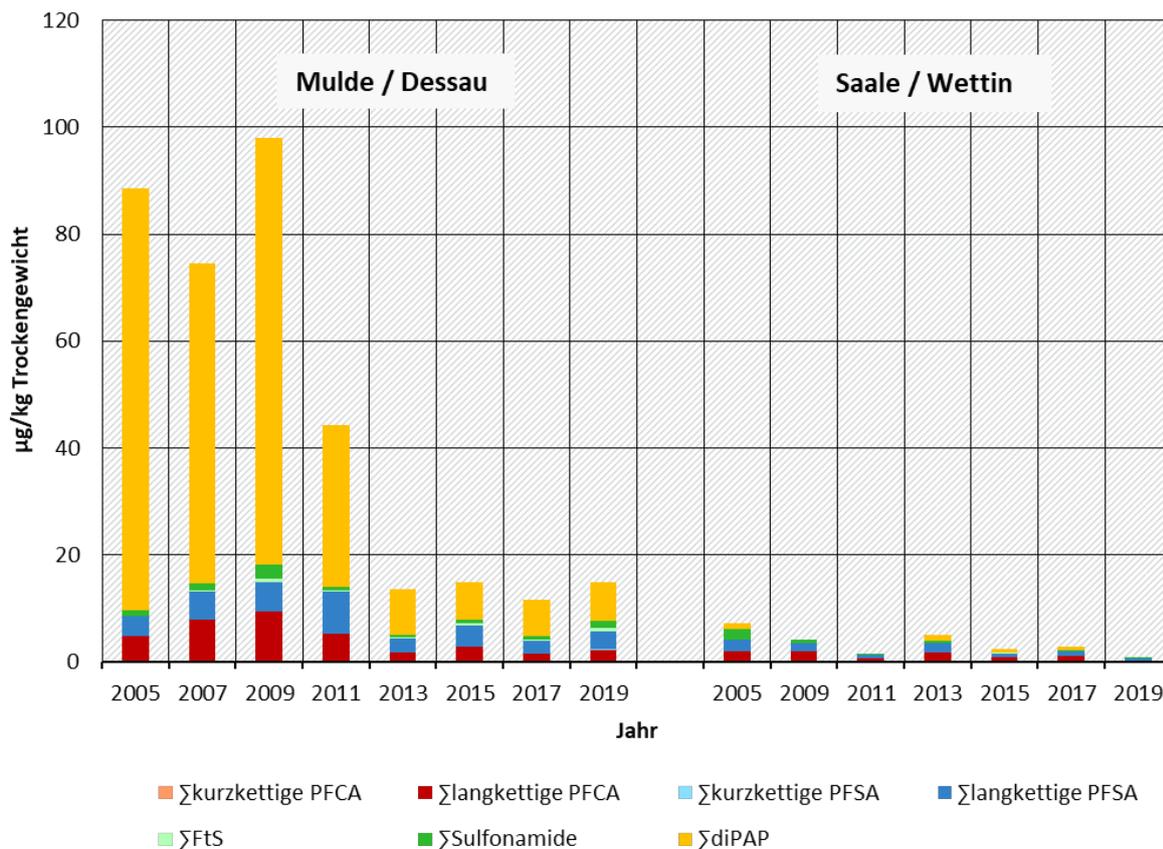
**Abbildung 4: Targetanalytik: Zeitliche Trends und Stoffmuster in Schwebstoffproben von den UPB-Probenahme­flächen in der Elbe.**



- 
- 
- 

Quelle: eigene Darstellung, Fraunhofer IME.

**Abbildung 5: Targetanalytik: Zeitliche Trends und Stoffmuster in Schwebstoffproben von den UPB-Probenahme­flächen in Mulde und Saale.**



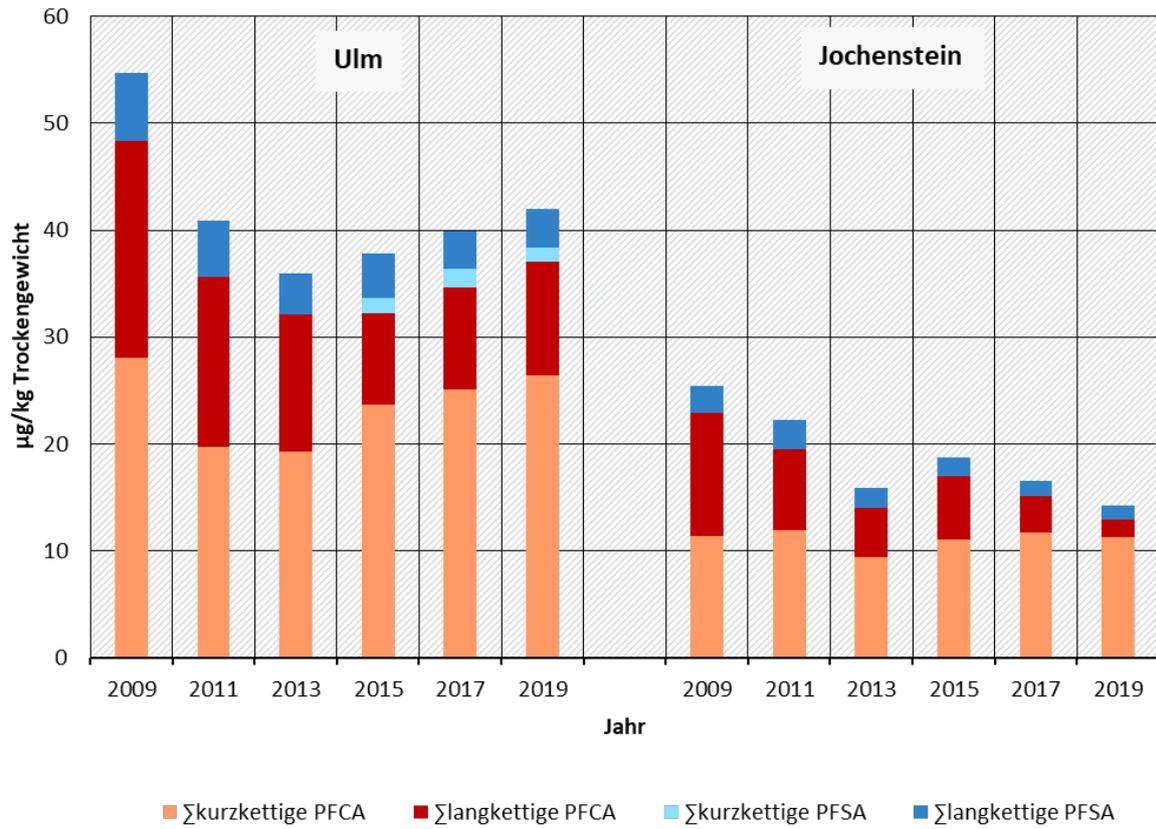
Quelle: eigene Darstellung, Fraunhofer IME.

In den frühen Jahren waren die Konzentrationen im Allgemeinen höher und das Stoffspektrum breiter. Hohe Gesamtbelastungen gingen typischerweise mit dem Vorkommen von diPAP einher (hauptsächlich 8:2-diPAP und 6:2/8:2-diPAP). Dies ist besonders augenfällig in den Proben von den Probenahme­flächen Mulde/Dessau (Abbildung 5), Elbe/Prossen (Abbildung 4), Rhein/Koblenz und Rhein/Bimmen (Abbildung 2). Die Konzentrationen anderer bekannter und messbarer Vorläuferstoffe, wie FtS und Sulfonamide, waren deutlich niedriger (Anhang Abbildung 30 – Abbildung 36).

Die Muster änderten sich während des Untersuchungszeitraums, wobei der Anteil von PFSA im Laufe der Zeit zunahm, während der Anteil von diPAP zwischen 2005 und 2013 stark zurückging. Langkettige PFCA wurden an allen Standorten nachgewiesen mit höchsten prozentualen Anteilen in den Jahren 2013/2015, während PFHxA (die einzige kurzkettige PFCA, die bei der Targetanalytik identifiziert wurde) nur in einzelnen (meist neueren) Proben von Prossen, Blankenese, Dessau, Wettin und Ulm zu finden war.

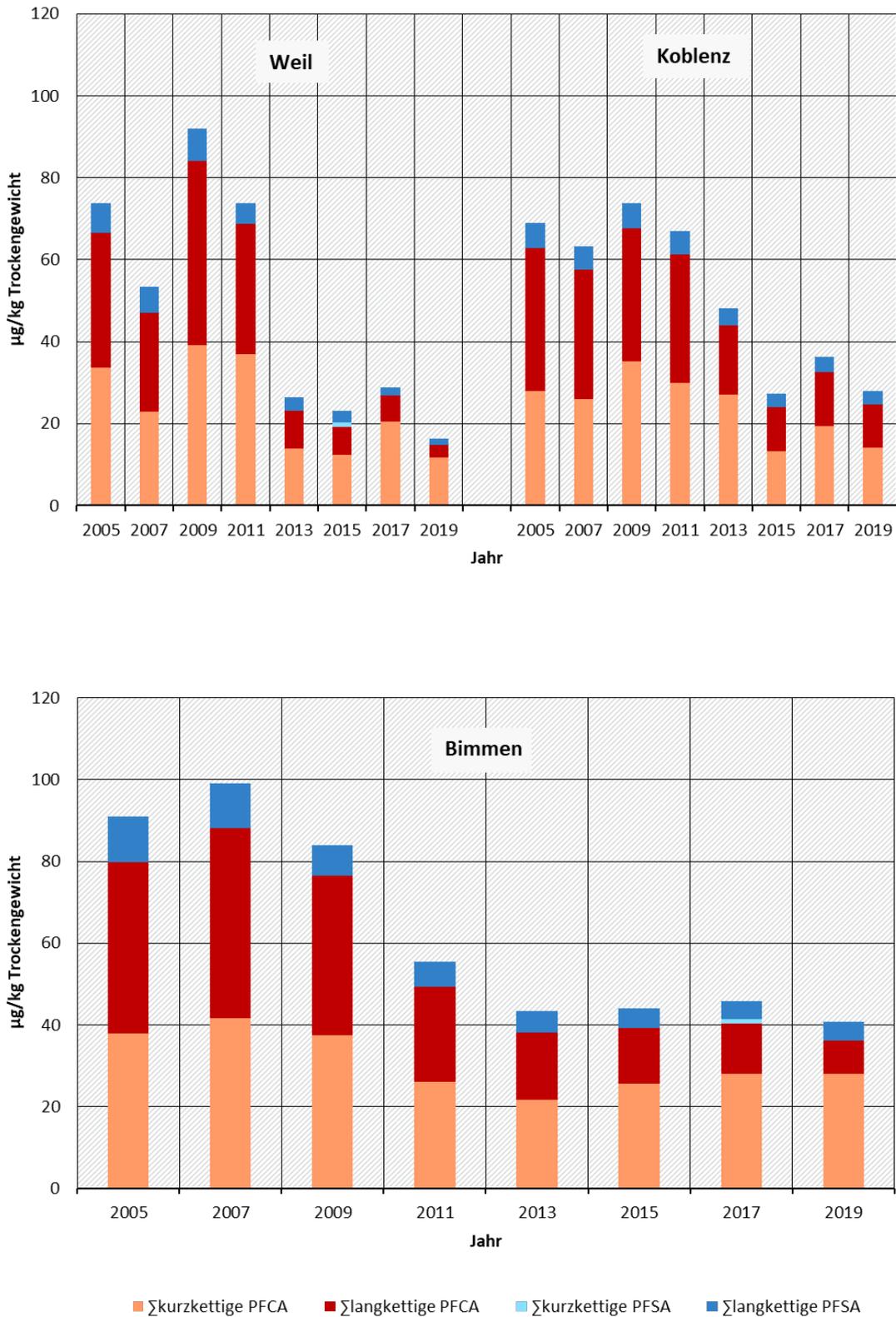
Nach der Oxidation im dTOP-Assay glichen sich die PFAS-Muster zwischen den Standorten an. Dabei zeigte sich eine generelle Abnahme langkettiger PFCA im Laufe des Untersuchungszeitraums, während kurzkettige PFCA zwischen 2005 und 2019 zunahmen (Abbildung 6 – Abbildung 10, und Abbildung 37 im Anhang).

**Abbildung 6: dTOP-Assay: Zeitliche Trends und Stoffmuster in Schwebstoffproben von den UPB-Probenahmeeflächen in der Donau.**



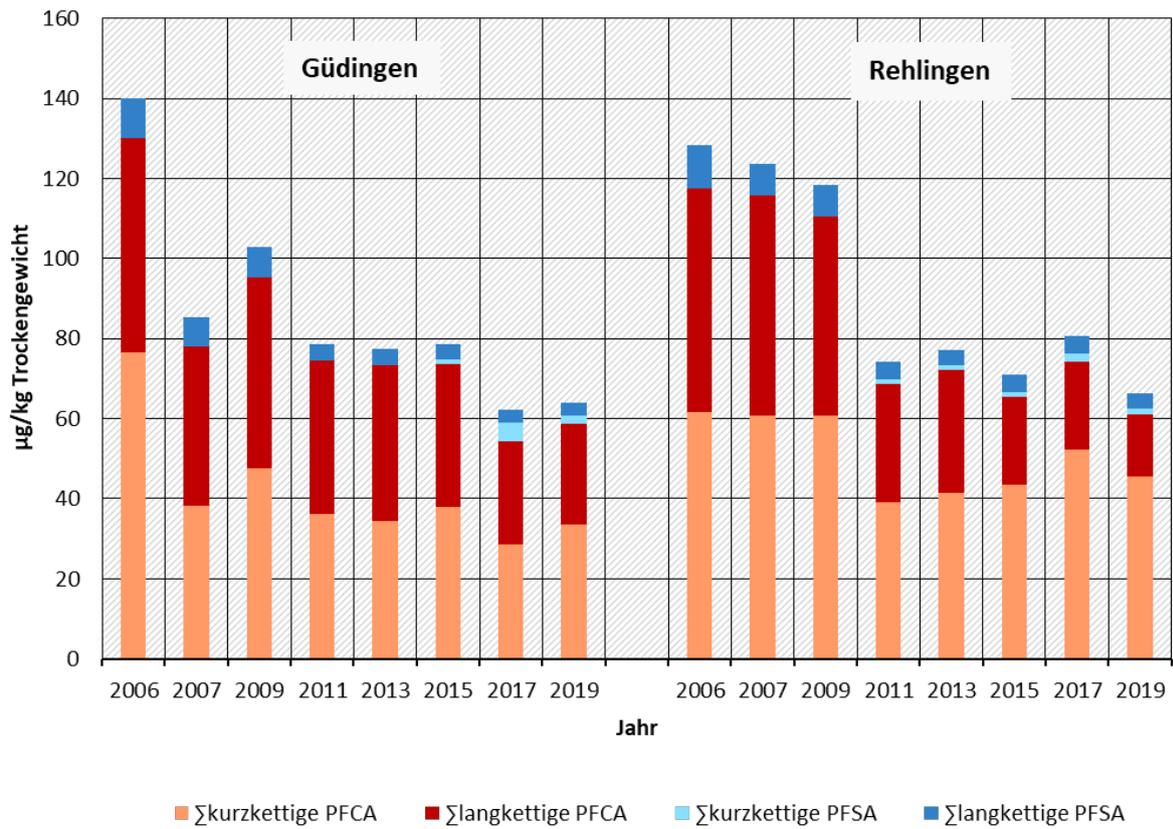
Quelle: eigene Darstellung, Fraunhofer IME.

Abbildung 7: dTOP-Assay: Zeitliche Trends und Stoffmuster in Schwebstoffproben von den UPB-Probenahmeeflächen im Rhein.



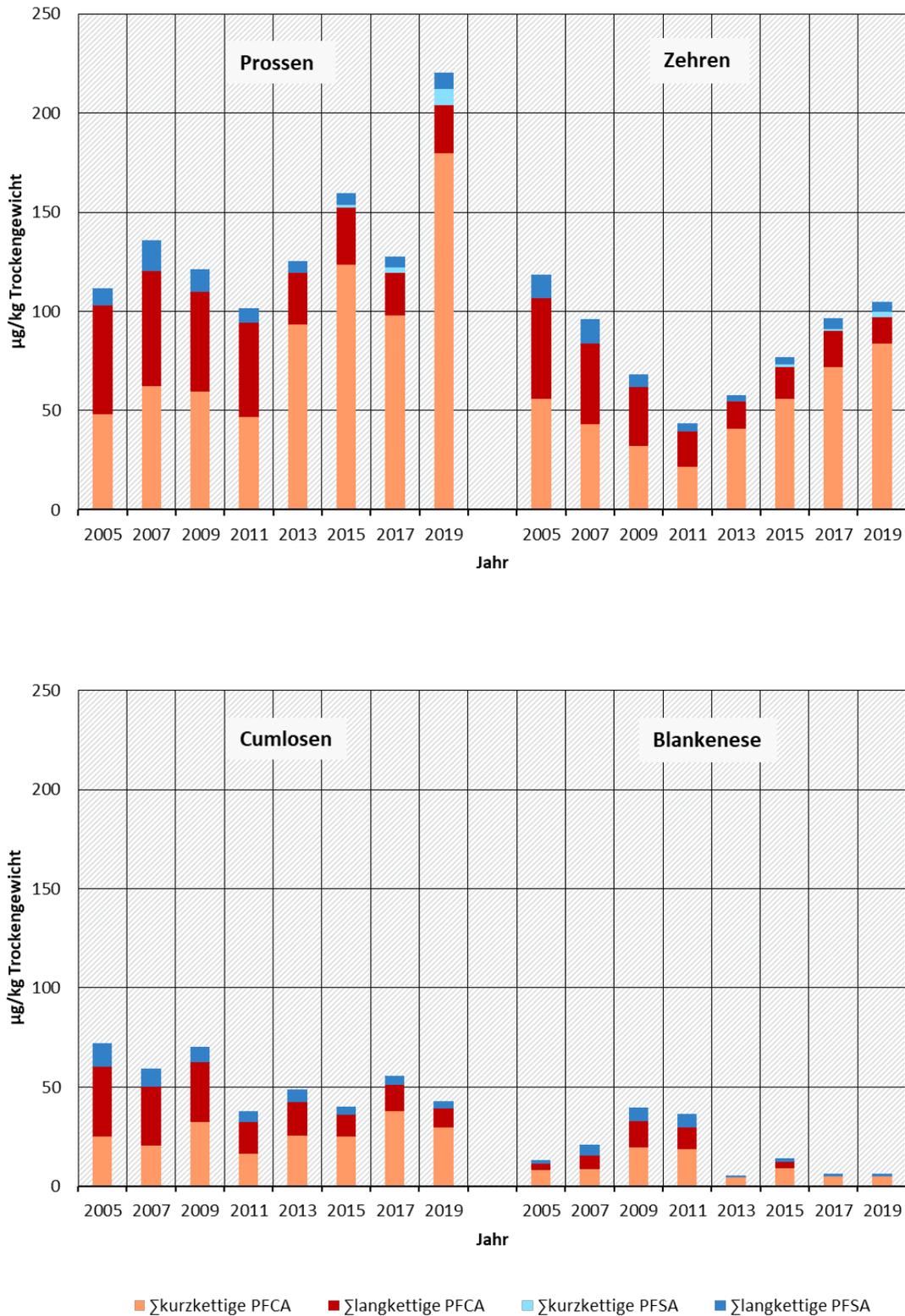
Quelle: eigene Darstellung, Fraunhofer IME.

**Abbildung 8: dTOP-Assay: Zeitliche Trends und Stoffmuster in Schwebstoffproben von den UPB-Probenahme­flächen in der Saar.**



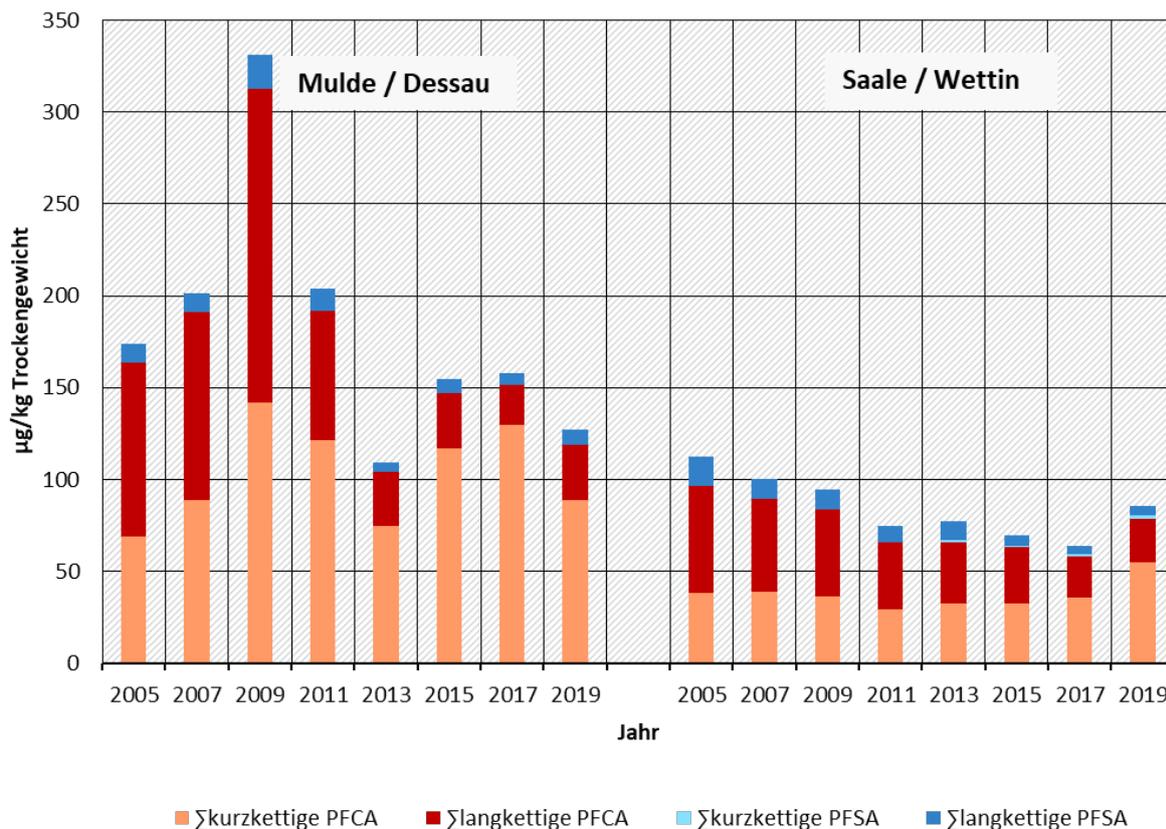
Quelle: eigene Darstellung, Fraunhofer IME.

Abbildung 9: dTOP-Assay: Zeitliche Trends und Stoffmuster in Schwebstoffproben von den UPB-Probenahme­flächen in der Elbe.



Quelle: eigene Darstellung, Fraunhofer IME.

Abbildung 10: dTOP-Assay: Zeitliche Trends und Stoffmuster in Schwebstoffproben von den UPB-Probenahmeeflächen in Mulde und Saale.



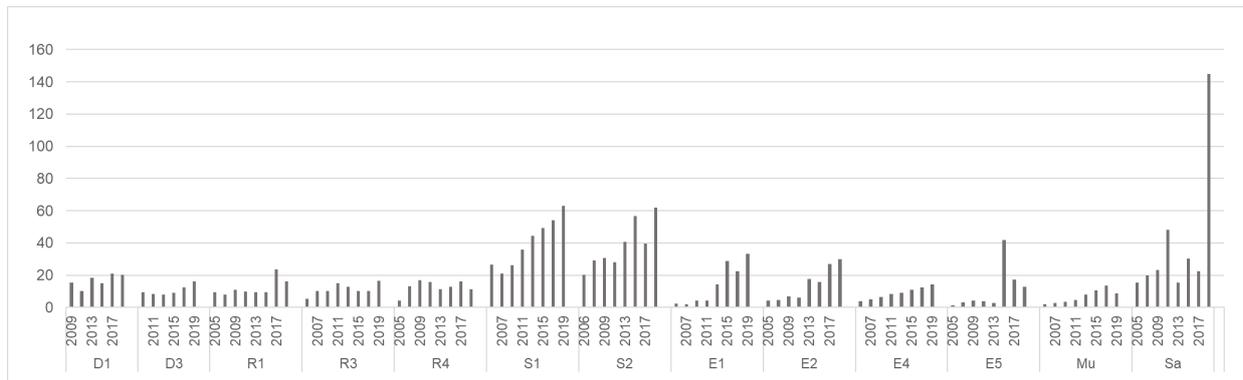
Quelle: eigene Darstellung, Fraunhofer IME.

Die mit dem dTOP-Assay ermittelten  $\Sigma$ PFAS-Konzentrationen ( $\Sigma$ PFAS<sub>dTOP</sub>) waren deutlich höher als die entsprechenden mit der Targetanalytik ermittelten Werte ( $\Sigma$ PFAS<sub>dTOP</sub>: 5,55 – 331 µg/kg TG, Median: 69,1 µg/kg TG;  $\Sigma$ PFAS<sub>Target</sub>: 0,336 – 98,0 µg/kg TG, Median: 4,03 µg/kg TG).

Interessanterweise waren auch die Gehalte an PFSA im dTOP-Assay teilweise höher als bei der Targetanalytik (bis zu einem Faktor von 22). Laut Houtz and Sedlak (2012) werden PFSA durch die Oxidation in TOP-Assay nicht beeinträchtigt. Im dTOP-Assay werden allerdings strengere Oxidationsbedingungen angewendet als im ursprünglichen TOP-Assay, sodass beim dTOP-Assay möglicherweise PFSA freigesetzt werden, die bei der Targetanalytik nicht extrahierbar waren. In der Literatur ist zudem bereits beschrieben, dass Sulfonamid-basierte Vorläufersubstanzen unter bestimmten Bedingungen (insbesondere sehr hohen pH-Werten wie im dTOP-Assay) zu einem gewissen Grad zu PFSA umgewandelt werden können (Liagkouridis et al. 2022).

Das Verhältnis zwischen  $\Sigma$ PFAS<sub>dTOP</sub> und  $\Sigma$ PFAS<sub>Target</sub>, das als Indikatoren für den Anteil an unbekanntem Vorläuferstoffen angesehen werden kann, schwankte zwischen 1,3 und 145 und war in Saale und Saar am höchsten (Abbildung 11). Während des Untersuchungszeitraums nahmen das  $\Sigma$ PFAS<sub>dTOP</sub> /  $\Sigma$ PFAS<sub>Target</sub>-Verhältnisse an allen Standorten mehr oder weniger kontinuierlich zu. Der höchste Wert wurde 2019 an der Saale beobachtet und ist auf die sehr niedrigen  $\Sigma$ PFAS<sub>Target</sub>-Konzentrationen in diesem Jahr zurückzuführen.

**Abbildung 11: Verhältnis der mittels Targetanalytik und direktem TOP-Assay gemessenen Gesamtkonzentrationen an PFAS in Schwebstoffproben der Umweltprobenbank zwischen 2005 und 2019, dargestellt als Quotient  $\Sigma\text{PFAS}_{\text{dTOP}} : \Sigma\text{PFAS}_{\text{Target}}$ .**



D1: Donau/Ulm; D3: Donau/Jochenstein; R1: Rhein/Weil; R3: Rhein/Koblenz; R4: Rhein/Bimmen; S1: Saar/Güdingen; S2: Saar/Rehlingen; E1: Elbe/Prossen; E2: Elbe/Zehren; E4: Elbe/Cumlosen; E5: Elbe/Blankenese; Mu: Mulde/Dessau; Sa: Saale/Wettin. Quelle: (Göckener et al. 2022a), modifiziert.

Diese Beobachtung deutet darauf hin, dass, obwohl die PFAS-Belastungen insgesamt zurückzugehen scheinen (Abbildung 1 – Abbildung 10), die Abnahme im Wesentlichen auf bekannte Verbindungen (hauptsächlich langkettige PFAS) zurückzuführen ist, von denen einige mittlerweile reguliert sind. Dagegen scheint der Anteil unbekannter Vorläuferstoffe an der PFAS-Gesamtbelastung eher zuzunehmen, wie der Anstieg der  $\Sigma\text{PFAS}_{\text{dTOP}} / \Sigma\text{PFAS}_{\text{Target}}$ -Verhältnisse und die relative Zunahme kurzketziger PFAS andeuten (Abbildung 11).

#### 4.1.2 Trendanalyse mit Generalisierten Linearen Modellen (GLMs)

GLMs wurden getrennt für PFCA ( $\Sigma_{13}\text{PFCA}$ ) und PFSA ( $\Sigma_8\text{PFSA}$ ) durchgeführt, um die Unterschiede dieser Substanzklassen zwischen Targetanalytik und dTOP-Assay zu berücksichtigen. Da im (d)TOP-Assay die Vorläuferverbindungen vorzugsweise zu PFCA oxidiert werden (Houtz & Sedlak 2012), hatte die Art der chemischen Analytik (Target vs. dTOP) einen stärkeren Einfluss auf die GLMs für  $\Sigma_{13}\text{PFCA}$  als auf die für  $\Sigma_8\text{PFSA}$ . Dies wurde bei allen drei getesteten unabhängigen Variablen (zeitliche Trends, räumliche Unterschiede und TOC-Einfluss) beobachtet.

Die Ergebnisse der GLMs für  $\Sigma_{13}\text{PFCA}$  und  $\Sigma_8\text{PFSA}$  sind in Tabelle 5 zusammengefasst und als ‚predictor effect plots‘ in Abbildung 12 bis Abbildung 14 dargestellt. Die entsprechenden dTOP-Daten für  $\Sigma_{\text{C4-C7}}$  PFCA und  $\Sigma_{\text{C8-C18}}$  PFCA finden sich im Anhang (Tabelle 8 und Abbildung 38).

**Tabelle 5: Ergebnisse der generalisierten linearen Modelle mit Normalverteilung und Identitäts-Link unter Verwendung der mittels Targetanalytik und dTOP-Assay bestimmten  $\Sigma_{13}$ PFCA- und  $\Sigma_8$ PFSA-Konzentrationen in Schwebstoffen als abhängige Variable.**

Unabhängige Variablen: Jahr, Fluss, Gesamtgehalt an organischem Kohlenstoff (TOC). Die Schätzungen (,estimates‘) beziehen sich auf die Veränderungen der abhängigen Variablen, wenn eine kontinuierliche unabhängige Variable um eine Einheit zunimmt und alle anderen unabhängigen Variablen im Modell auf einem festen Wert fixiert sind. Für die kategorische unabhängige Variable ‚Fluss‘ werden die Veränderungen relativ zu einer Referenz (Donau) angegeben. Transformation der ,estimates‘ in Prozent:  $(\exp(\text{Schätzungswert})-1)*100$ .

Methode	Unabhängige Variable		Änderungen [%]	Schätzwert	Standardfehler	t-Wert	p-Wert
$\log_e(\Sigma_{13}\text{PFCA}) [\mu\text{g}/\text{kg TG}]$							
Targetanalytik	Jahr		-9,98	-0,11	0,01	-8,79	<0,001
	Fluss	Elbe	-10,4	-0,11	0,18	-0,61	0,54
		Mulde	+486	1,77	0,24	7,26	<0,001
		Rhein	-4,24	-0,04	0,19	-0,23	0,82
		Saale	+45,8	0,38	0,25	1,52	0,13
		Saar	-76,7	-1,46	0,21	-6,93	<0,001
	TOC [%]		+8,76	0,08	0,04	2,21	<0,05
dTOP-Assay	Jahr		-4,22	-0,04	0,01	-4,40	<0,001
	Fluss	Elbe	+61,3	0,48	0,15	3,22	<0,01
		Mulde	+595	1,94	0,20	9,72	<0,001
		Rhein	+113	0,76	0,16	4,83	<0,001
		Saale	+83,0	0,60	0,20	2,98	<0,01
		Saar	+88,8	0,64	0,17	3,69	<0,001
	TOC [%]		+38,5	0,33	0,03	10,45	<0,001
$\log_e(\Sigma_8\text{PFSA}) [\mu\text{g}/\text{kg TG}]$							
Targetanalytik	Jahr		-8,24	-0,09	0,01	-10,33	<0,001
	Fluss	Elbe	+69,2	0,53	0,13	4,18	<0,001
		Mulde	+185	1,05	0,17	6,19	<0,001
		Rhein	+103	0,71	0,13	5,32	<0,001
		Saale	-53,4	-0,76	0,17	-4,43	<0,001
		Saar	-25,5	-0,29	0,15	-2,01	<0,05
	TOC [%]		+29,5	0,26	0,03	9,76	<0,001

Methode	Unabhängige Variable		Änderungen [%]	Schätzwert	Standardfehler	t-Wert	p-Wert
dTOP-Assay	Jahr		-5,29	-0,05	0,01	-7,93	<0,001
	Fluss	Elbe	+54,1	0,43	0,10	4,17	<0,001
		Mulde	+189	1,06	0,14	7,62	<0,001
		Rhein	+77,6	0,57	0,11	5,24	<0,001
		Saale	+89,7	0,64	0,14	4,52	<0,001
		Saar	+29,5	0,26	0,12	2,15	<0,05
	TOC [%]		+28,4	0,25	0,02	11,47	<0,001

TOC: Gesamtkohlenstoff

#### 4.1.2.1 Zeitliche Trends

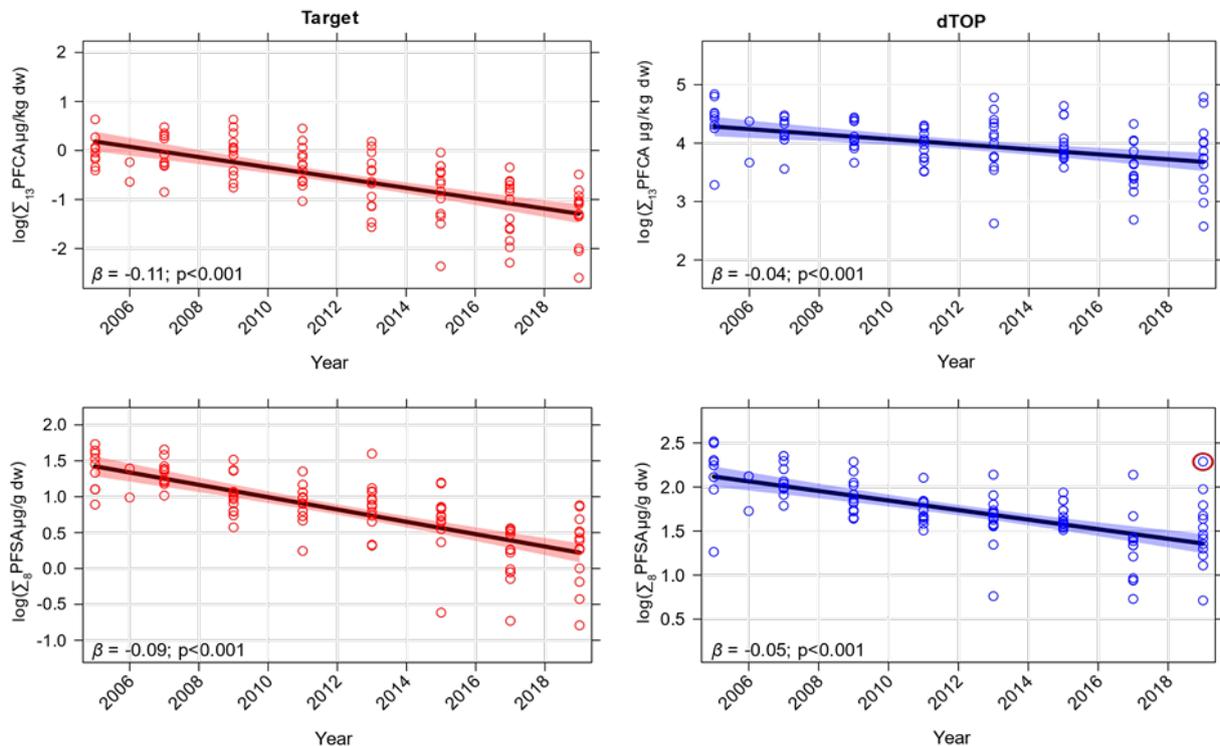
Die zeitlichen Trends der PFAS-Konzentrationen sind als ‚predictor effect plots‘ in Abbildung 12 dargestellt. Unter Berücksichtigung von Variationen der unabhängigen Variablen ‚Fluss‘ und ‚TOC‘ nahmen die mittels Targetanalytik nachgewiesenen Konzentrationen von PFCA ( $\sum_{13}PFCA_{Target}$ ) zwischen 2005 und 2019 stärker ab (-9,98 % pro Jahr,  $p < 0,001$ ; Tabelle 5) als die mit dem dTOP-Assay geschätzten Werte ( $\sum_{13}PFCA_{dTOP}$ : -4,22 %,  $p < 0,001$ ). Ein ähnliches, aber weniger ausgeprägtes Muster wurde für PFSA beobachtet: hier zeigten sich Abnahmen von -8,24 % pro Jahr ( $p < 0,001$ ) für  $\sum_8PFSA_{Target}$  und -5,29 % ( $p < 0,001$ ) für  $\sum_8PFSA_{dTOP}$  (Tabelle 5).

Im Gegensatz zu diesen Beobachtungen gab es für kurzkettinge PFCA ( $\sum_{C4-C7}PFCA_{dTOP}$ ) keinen signifikanten zeitlichen Trend (-0,64 % pro Jahr,  $p = 0,49$ ; Anhang Tabelle 8, Abbildung 38). Langkettinge PFCA ( $\sum_{C8-C18}PFCA_{dTOP}$ ) hingegen nahmen um -9,65 % pro Jahr ab ( $p < 0,001$ ). Dies deutet darauf hin, dass langkettinge PFCA die Hauptursache für den beobachteten Rückgang von  $\sum_{13}PFCA_{dTOP}$  sind.

Die Ergebnisse belegen, dass die Targetanalytik die jährliche Abnahme der PFAS-Konzentrationen überschätzt. Verglichen mit dem dTOP-Assay lagen die mit der Targetanalytik ermittelten jährlichen Abnahmen bei  $\sum_{13}PFCA$  um einen Faktor von etwa 2,4 und bei  $\sum_8PFSA$  um einen Faktor von etwa 1,6 höher. Folglich vermittelt die Targetanalytik den Eindruck, dass die Gesamtbelastung mit PFAS schneller abgenommen hat, als dies tatsächlich der Fall war.

Die Unterschiede zwischen den Ergebnissen von Targetanalytik und dTOP-Assay sind darauf zurückzuführen, dass bei der Targetanalytik nur wenige bekannte Stoffe gemessen werden, von denen viele bereits reguliert sind und deren Umweltkonzentrationen daher abnehmen. Die Ergebnisse des dTOP-Assays schließen dagegen auch derzeit noch unbekannte Vorläuferverbindungen ein, deren Anteil mit der fortschreitenden Regulierung der ‚alten‘ PFAS zugenommen hat. Die Tatsache, dass langkettinge PFCA ( $\sum_{C8-C18}PFCA_{dTOP}$ ) im dTOP-Assay deutlich stärker abnehmen als kurzkettinge PFCA ( $\sum_{C4-C7}PFCA_{dTOP}$ ) (Anhang Tabelle 8, Abbildung 38), weist ebenfalls auf eine zunehmende Nutzung von Vorläuferverbindungen mit kürzeren Alkylketten hin.

**Abbildung 12:** ‚Predictor effect plots‘ mit partieller Regressionslinie, partiellen Residuen (Punkte) und 95%-Konfidenzintervallen für den Effekt von ‚Jahr‘ auf die  $\log_e$ -transformierten Konzentrationen ( $\mu\text{g}/\text{kg}$  Trockengewicht (dw)) von  $\sum_{13}\text{PFCA}$  (obere Felder) und  $\sum_8\text{PFSA}$  (untere Felder) in Schwebstoffen aus deutschen Flüssen.



Zusätzliche unabhängige Variable in dem GLM waren ‚Fluss‘ (Abbildung 13) und ‚gesamter organischer Kohlenstoff‘ (Abbildung 14), um die durch die beiden Variablen verursachten Variationen zu berücksichtigen. Rot: Daten aus der Targetanalytik (LOQ: 0,05 - 0,5  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ); blau: Daten aus dem dTOP-Assay (LOQ: 1,0  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ). Der rote Kreis im unteren rechten Feld markiert einen Ausreißer (Probenahmestelle Elbe/Prossen 2019). Quelle: (Göckener et al. 2022a).

#### 4.1.2.2 Unterschiede zwischen den Flüssen

Die Ergebnisse der GLMs für den Effekt von ‚Fluss‘ (unter Berücksichtigung der Variationen von ‚Jahr‘ und ‚TOC‘) zeigten den stärksten Effekt von  $\sum_{13}\text{PFCA}_{\text{target}}$  für die Mulde und den geringsten Effekt für die Saar. Die Flüsse Donau, Elbe, Rhein und Saale zeigten einen ähnlichen mittleren Effekt auf  $\sum_{13}\text{PFCA}_{\text{target}}$  (Tabelle 5, Abbildung 13).

Das mit dem dTOP-Assay ermittelte räumliche Muster von  $\sum_{13}\text{PFCA}$  war recht unterschiedlich. Obwohl der stärkste Effekt auf die  $\sum_{13}\text{PFCA}_{\text{dTOP}}$ -Konzentrationen erneut für die Mulde beobachtet wurde, zeigten sich nun auch starke Effekte für die Saar. Die geringsten Effekte fanden sich für die Donau.

Bei den  $\sum_8\text{PFSA}$ -Konzentrationen, die mit Hilfe der Targetanalytik gemessen wurden, wurden die stärksten Effekte erneut für die Mulde beobachtet, dicht gefolgt von Rhein und Elbe. Die geringsten Effekte auf  $\sum_8\text{PFSA}_{\text{target}}$  wurden für Schwebstoffe aus Saale und Saar festgestellt (Tabelle 5, Abbildung 13). Für die Daten aus dem dTOP-Assay ( $\sum_8\text{PFSA}_{\text{dTOP}}$ ) änderte sich das Bild erneut. In diesem Fall wurde der geringste Effekt für die Donau beobachtet, während sich für Saale und Saar höhere Effekte im Vergleich zur Targetanalytik zeigten.

In Saale und Saar scheint die Sorption von PFSA an Schwebstoffe ein wichtiger Faktor zu sein, da hier die Unterschiede zwischen  $\sum_8\text{PFSA}_{\text{target}}$  und  $\sum_8\text{PFSA}_{\text{dTOP}}$  am stärksten ausgeprägt waren. In beiden Flüssen waren die TOC-Konzentrationen in Schwebstoffen vergleichsweise hoch (Anhang

Tabelle 9), so dass eine erhebliche Sorption von nicht extrahierbarem PFSA vermutet werden kann.

Für die dTOP-Daten zeigten die GLMs ähnliche räumliche Muster für langkettige PFCA ( $\sum_{C8-C18} PFCA_{dTOP}$ ) und kurzkettige PFCA ( $\sum_{C4-C7} PFCA_{dTOP}$ ). Allerdings hatten die Mulde und teilweise die Elbe einen stärkeren Effekt auf kurzkettige als auf langkettige PFCA (Anhang Tabelle 8, Abbildung 38). Dies deutet auf eine stärkere Nutzung der entsprechenden Vorläufer im Bereich dieser Probenahmeflächen hin.

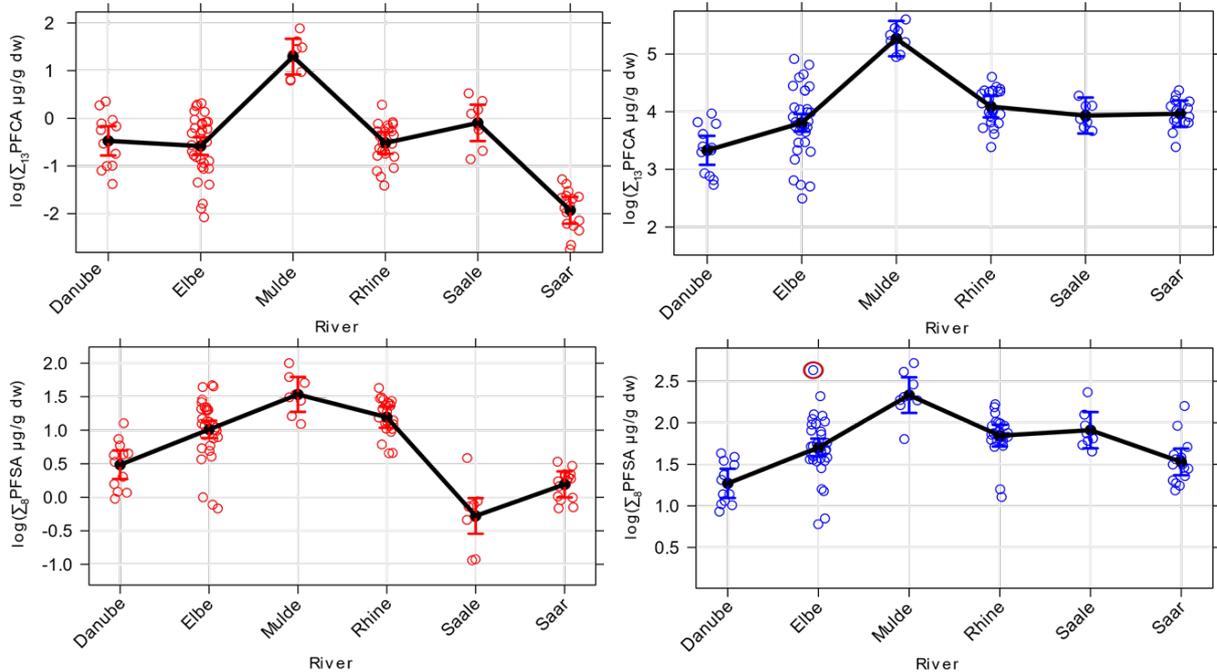
Kommunale und industrielle Kläranlagen sind wichtige Quellen für PFAS in Flüssen (Clara et al. 2008, EEA 2022, Hamid 2016). Die Identifizierung spezifischer Punktquellen ist jedoch schwierig und bleibt mit den vorliegenden Daten spekulativ. Die hohen PFAS-Konzentrationen in Schwebstoffen aus der Mulde stehen vermutlich im Zusammenhang mit der früheren und heutigen Chemie-, Papier- und Zellstoffindustrie im Raum Bitterfeld-Wolfen sowie der früheren Papier-/Zellstoff-Herstellung an oberstromig gelegenen Standorten. Mögliche Emissionsquellen in der Saale bei Wettin sind chemische Industrien oberhalb der Stadt Halle sowie Zellstoff- und Papierindustrie im Oberlauf des Flusses.

In der Oberelbe (Prossen) und im Übergangsbereich zwischen Ober- und Mittelelbe (Zehren) sind vermutlich Einleitungen der tschechischen Industrien um Ústí nad Labem und der Papierindustrie weiter flussaufwärts für die PFAS-Belastung verantwortlich (Hloušková et al. 2013, Subedi et al. 2012, Švihlíková et al. 2015). Zur PFAS-Kontamination von Schwebstoffen in der mittleren Elbe (Cumlosen) tragen die Nebenflüsse Mulde und Saale bei, während die Unterelbe (Blankenese) durch die Stadt Hamburg und den Hamburger Hafen sowie durch den Gezeitenwechsel beeinflusst wird.

Im Rhein könnten die PFAS-Gehalte im Oberlauf (Weil) mit der chemischen Industrie und den Kläranlagen in der Region Basel zusammenhängen. Die Belastungen bei Koblenz und Bimmen sind höchstwahrscheinlich auf kommunale und industrielle Quellen in der Rhein-Main-Region um Frankfurt bzw. im Ruhrgebiet zurückzuführen (Guhl et al. 2014, Möller et al. 2010). An der Saar ist vermutlich eine große Kläranlage die Hauptquelle für PFAS am Saar-Standort Güdingen, während Rehlingen durch Emissionen der Industrien um Völklingen und Dillingen beeinflusst wird, zu denen auch Stahl- und Automobilindustrien und deren Zulieferer gehören (IHK Saaland 2021).

In der Donau dürften die PFAS Belastungen im Wesentlichen auf Einleitungen kommunaler Kläranlagen zurückzuführen sein. Bei Jochenstein deutet der Nachweis von ADONA jedoch auch auf eine industrielle Quelle hin (PFAS-Produktionsstätte in der Alz (LfU Bayern 2019)).

**Abbildung 13:** ‚Predictor effect plots‘ mit partieller Regressionslinie, partiellen Residuen (Punkte) und Fehlerbalken, die den Effekt von ‚Fluss‘ auf die  $\log_e$ -transformierten  $\sum_{13}$ PFCA- und  $\sum_8$ PFSA-Konzentrationen ( $\mu\text{g}/\text{kg}$  Trockengewicht (dw)) in Schwebstoffen aus deutschen Flüssen zeigen.



Zusätzliche unabhängige Variablen in dem GLM umfassten ‚Jahr‘ (Abbildung 12) und ‚gesamter organischer Kohlenstoff‘ (Abbildung 14), um die durch beide Variablen verursachten Variationen zu berücksichtigen. Rot: Daten aus der Targetanalytik (LOQ: 0,05 - 0,5  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ); blau: Daten aus dem dTOP-Assay (LOQ: 1,0  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ). Der rote Kreis im unteren rechten Feld markiert einen Ausreißer (Probenahmestelle Elbe/Prossen 2019). Quelle: (Göckener et al. 2022a).

#### 4.1.2.3 Einfluss von Gesamtkohlenstoff (TOC)

Der TOC ist ein wichtiger Faktor in dem komplexen Sorptionsprozess von PFAS an Schwebstoffe (Higgins & Luthy 2006, Li et al. 2019, Li et al. 2018, Qi et al. 2016). In der vorliegenden Studie fanden sich teilweise deutliche Unterschiede in den TOC-Gehalten zwischen den Probenahmeflächen. Die mittleren Werte schwankten zwischen 2,22 - 6,72 % (Anhang Tabelle 9), wobei die niedrigsten Werte in der Gezeitenzone der Elbe (Blankenese) beobachtet wurden sowie in der Donau bei Jochenstein, wo alpine Nebenflüsse die Schwebstoff-Eigenschaften beeinflussen. Um diese Unterschiede zu berücksichtigen, wurde der TOC-Gehalt als fester Faktor in der GLM-Analyse berücksichtigt. Dagegen wurden der pH-Wert, der ebenfalls die Sorption von PFAS beeinflusst (Ghisi et al. 2019, Li et al. 2018) in dem GLM nicht berücksichtigt, da die pH-Schwankungen relativ gering waren (mediane Werte 6,75 - 7,31) (Anhang Tabelle 9).

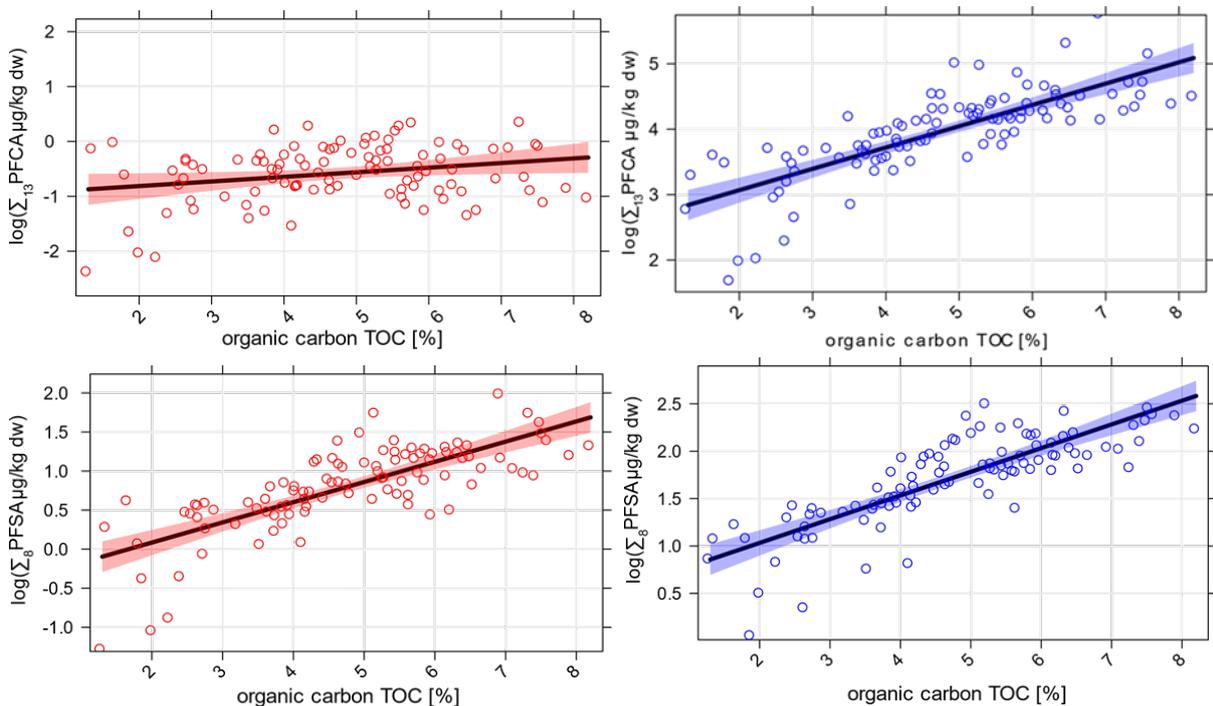
Die Konzentrationen von  $\sum_{13}$ PFCA und  $\sum_8$ PFSA in Schwebstoffen stiegen signifikant mit dem TOC-Gehalt an, wenn Variationen von ‚Fluss‘ und ‚Jahr‘ berücksichtigt wurden (Tabelle 5, Abbildung 14). Die Ergebnisse der Targetanalytik deuten darauf hin, dass PFSA stärker vom TOC-Gehalt beeinflusst werden als PFCA. Dies steht im Einklang mit den Ergebnissen von Higgins and Luthy (2006), die eine stärkere Sorption von Sulfonaten im Vergleich mit Carbonaten an Sedimente beobachteten.

Für  $\sum_{13}$ PFCA zeigten sich Unterschiede zwischen der Targetanalytik und dem dTOP-Assay hinsichtlich des Einflusses von TOC. So war der TOC-abhängige Anstieg von  $\sum_{13}$ PFCA<sub>Target</sub> mit +8,76 % pro % TOC ( $p < 0,05$ ) deutlich geringer im Vergleich zu  $\sum_{13}$ PFCA<sub>dTOP</sub> (+38,5 %,  $p <$

0,001). Im Gegensatz dazu wurden vergleichbare TOC-abhängige Steigerungen für  $\sum_8\text{PFSA}_{\text{Target}}$  (+29,5 %,  $p < 0,001$ ) und  $\sum_8\text{PFSA}_{\text{dTOP}}$  (+28,4 %,  $p < 0,001$ ) beobachtet (Tabelle 5).

Der Einfluss von TOC auf kurz- und langkettige PFCA, die mit dem dTOP-Assay bestimmt wurden, war praktisch identisch ( $\sum_{\text{C4-C7}}\text{PFCA}_{\text{dTOP}}$ : +36,7%;  $\sum_{\text{C8-C18}}\text{PFCA}_{\text{dTOP}}$ : +36,6%, beide  $p < 0,001$ ), da beide die ursprüngliche Bindung von Vorläuferverbindungen an Schwebstoffe widerspiegeln, die während der Oxidation zerstört oder freigesetzt werden (Anhang Tabelle 8, Abbildung 38).

**Abbildung 14:** ‚Predictor effect plots‘ mit partieller Regressionslinie, partiellen Residuen (Punkte) und 95 %-Konfidenzintervallen, die den Einfluss des Gehalts an organischem Gesamtkohlenstoff (TOC) auf die  $\log_e$ -transformierten  $\sum_{13}\text{PFCA}$ - und  $\sum_8\text{PFSA}$ -Konzentrationen ( $\mu\text{g}/\text{kg}$  Trockengewicht (dw)) in Schwebstoffen aus deutschen Flüssen zeigen.



Zusätzliche unabhängige Variablen in dem GLM umfassten ‚Jahr‘ (Abbildung 12) und ‚Fluss‘ (Abbildung 13), um die durch beide Variablen verursachten Variationen zu berücksichtigen. Rot: Daten aus der Zielanalytik (LOQ: 0,05 - 0,5  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ); blau: Daten aus dem dTOP-Assay (LOQ: 1,0  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ). Quelle: (Göckener et al. 2022a).

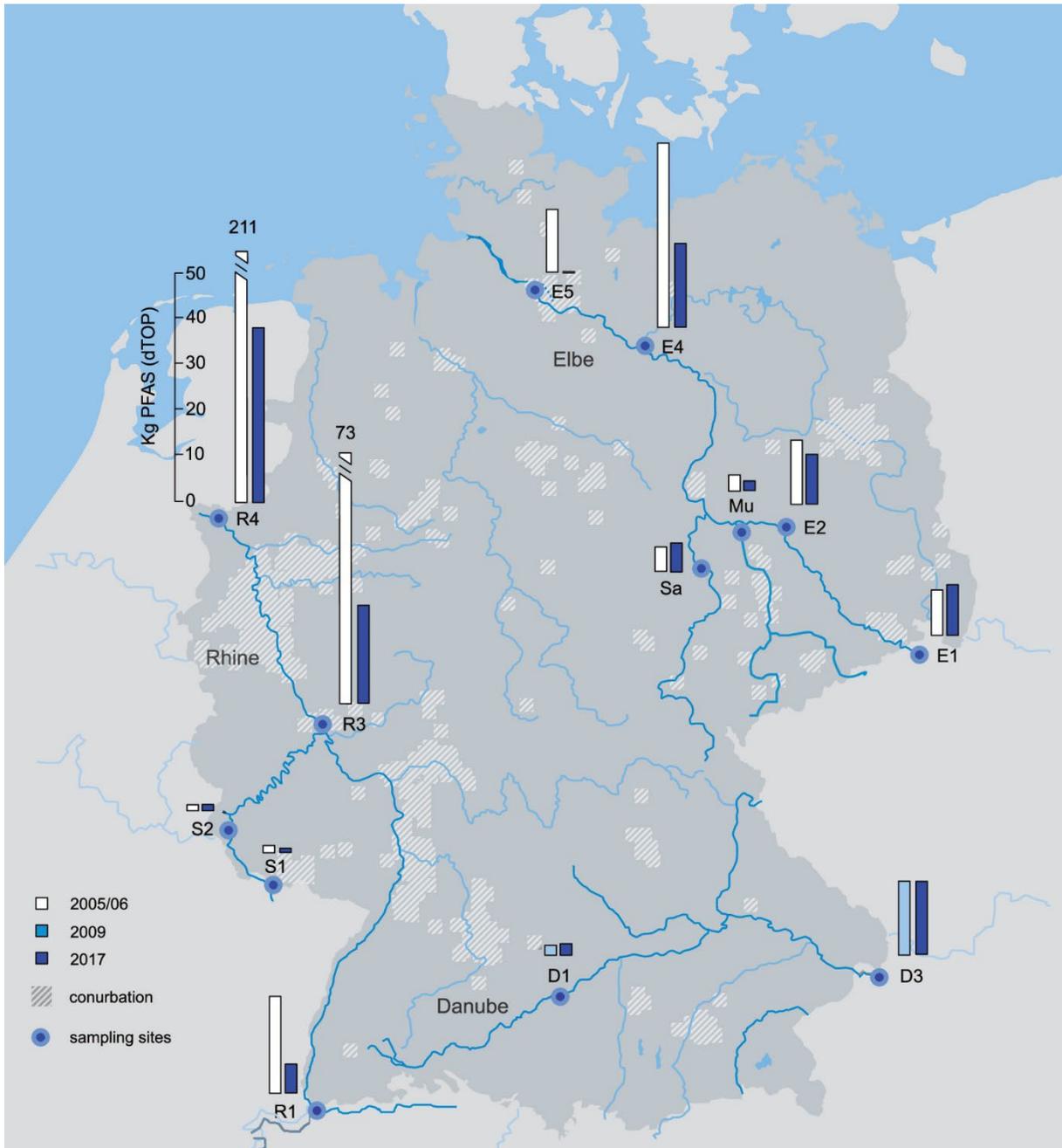
### 4.1.3 Jährliche PFAS-Frachten

Um einen Eindruck von den tatsächlich in den Flüssen vorhandenen Mengen an Schwebstoffgebundenen PFAS zu erhalten, wurden PFAS-Frachten für das erste und das letzte Jahr des Untersuchungszeitraums errechnet. Grundlage waren Daten zum Abfluss und zur Schwebstoffkonzentration im Wasser. Für Probenahmestellen, für die keine Daten für 2019 vorlagen, wurde auf Daten aus 2017 zurückgegriffen. Die hier berechneten Frachten sollten jedoch nur als grobe Schätzungen betrachtet werden, da nicht für jede Probenahmefläche geeignete Daten für Abfluss und Schwebstoffkonzentration verfügbar waren und die vorliegenden Daten mit Unsicherheiten behaftet sind. Zudem liegen teilweise neuere Daten vor, die zum Zeitpunkt der Auswertung nicht zugänglich waren. Die Daten sind in Tabelle 10 (Anhang) zusammengefasst

und für das jeweils erste Jahr im Untersuchungszeitraum und für 2017 in Abbildung 15 veranschaulicht.

**Abbildung 15: Jährliche durch Schwebstoffe transportierte PFAS-Frachten (kg/a) an den Probenahme­flächen der Umweltprobenbank.**

Dargestellt sind die errechneten Frachten im jeweils ersten Jahr des Untersuchungszeitraums (2005, 2006 oder 2009) und in 2017. Die Berechnungen basieren auf PFAS-Trockengewichtskonzentrationen, die durch den dTOP-Assay (LOQ: 1,0 µg/kg) bestimmt wurden sowie auf öffentlich zugänglichen Daten zu Abflussmenge und Schwebstoffkonzentration.



D1: Donau/Ulm; D3: Donau/Jochenstein; R1: Rhein/Weil; R3: Rhein/Koblenz; R4: Rhein/Bimmen; S1: Saar/Güdingen; S2: Saar/Rehlingen; E1: Elbe/Prossen; E2: Elbe/Zehren; E4: Elbe/Cumlosen; E5: Elbe/Blankenese; Mu: Mulde/Dessau; Sa: Saale/Wettin. Quelle: (Göckener et al. 2022a).

Für die Flüsse Rhein und Elbe, die beide über weite Strecken durch Deutschland fließen und in die Nordsee münden, sind die Schwebstoff-gebundenen PFAS-Frachten an den jeweiligen Probenahmenflächen für die Jahre 2005 und 2019 in den Abbildung 39 – Abbildung 42 im Anhang gezeigt.

Im Rhein nahmen die  $\Sigma$ PFAS-Frachten flussabwärts zu. Für das Jahr 2019 wurden an der deutsch-schweizerischen Grenze bei Weil  $\Sigma$ PFAS<sub>Target</sub>-Frachten von 0,35 kg/a ermittelt, während die Frachten an der Grenze zu den Niederlanden bei Bimmen bei 3,89 kg/a lagen (Tabelle 10). Die entsprechenden  $\Sigma$ PFAS<sub>dTOP</sub>-Frachten lagen bei 5,64 kg/a (Weil) und 44,5 kg/a (Bimmen). Besonders starke Zunahmen wurden zwischen den Probenahmestellen Koblenz und Bimmen beobachtet, wo der Rhein durch das dicht besiedelte und hoch industrialisierte Ruhrgebiet fließt (Anhang Abbildung 39 und Abbildung 40, Tabelle 10). Im Jahr 2005 wurde der Anstieg zwischen Koblenz und Bimmen hauptsächlich durch diPAP, unbekannte Vorläuferstoffe und PFSA verursacht. In 2019 waren diPAP aus dem Rhein praktisch verschwunden, und die beobachteten Zunahmen von  $\Sigma$ PFAS waren hauptsächlich auf PFSA und unbekannte Vorläufer zurückzuführen.

In der Elbe wurden die PFAS-Frachten wesentlich durch hohe PFAS-Einträge an der tschechisch-deutschen Grenze bei Prossen und durch zusätzliche Einträge im Flussabschnitt zwischen Zehren und Cumlosen bestimmt, wo Saale und Mulde in den Fluss münden. Für das Jahr 2019 wurden  $\Sigma$ PFAS<sub>Target</sub>-Frachten von 0,68 kg/a bei Prossen und 1,01 kg/a bei Cumlosen errechnet. Die entsprechenden  $\Sigma$ PFAS<sub>dTOP</sub>-Frachten lagen bei 22,4 kg/a (Prossen) und 14,5 kg/a (Cumlosen) (Tabelle 10).

Im Jahr 2005 wurden bei Prossen hauptsächlich diPAP und unbekannte Vorläuferstoffe nachgewiesen, während bei Cumlosen und Blankenese auch PFSA zu der Gesamtbelastung beitragen (Anhang Abbildung 41 und Abbildung 42). In 2019 hatten die diPAP-Frachten, die bei Prossen von der tschechischen Republik nach Deutschland gelangten, deutlich abgenommen (von 7,36 kg/a in 2005 auf 0,08 kg/a in 2019), während die Menge an kurzkettigen PFCA-Vorläuferstoffe gestiegen war ( $\Sigma_{C4-C7}$  PFCA<sub>dTOP</sub>: von 8,69 kg/a in 2005 auf 18,3 kg/a in 2019, Tabelle 10). Dies deutet auf eine veränderte PFAS-Nutzung in der Tschechischen Republik hin. Bei Cumlosen fanden sich 2019 neben unbekanntem Vorläuferstoffen immer noch diPAP und PFSA, wenn auch in niedrigeren Konzentrationen als im Jahr 2005.

Insgesamt deuten die Daten darauf hin, dass die Schwebstoff-gebundene PFAS-Fracht in deutschen Flüssen während des Untersuchungszeitraums zurückgegangen ist, dass es aber insbesondere in industrialisierten Regionen wie dem Ruhrgebiet und dem Ballungsraum um Halle-Leipzig immer noch zu Einträgen von PFAS kommt. Bei der Interpretation der Daten muss jedoch berücksichtigt werden, dass die Schwebstoff-gebundene PFAS-Fracht nur einen Bruchteil der gesamten im Fluss transportierten PFAS-Fracht ausmacht. Beispielsweise schätzen Paul et al. (2012), dass weniger als 20% des im Rhein nachgewiesenen PFOS an Schwebstoffe und Sediment gebunden vorliegen. Abhängig von den jeweiligen Sorptionseigenschaften ( $\log_{10} K_{oc}$ ) kann der Schwebstoff-gebundenen Anteil bei anderen PFAS unterschiedlich sein. Für den Rhein beziffern Joerss et al. (2020) den jährlichen PFAS-Eintrag in die Wasserphase auf 3,6 t/a, wobei PFBS mit 2,3 t/a den größten Anteil ausmacht. In einer Studie aus dem Jahr 2010 wurde der jährliche Massenstrom von PFAS im Rhein nahe der deutsch-niederländischen Grenze auf rund 17 t/a geschätzt (Möller et al. 2010). Ein Vergleich dieser Daten mit den Ergebnissen der vorliegenden Studie, zeigt, dass nur ein kleiner Teil der gesamten PFAS-Fracht mit Schwebstoffen transportiert wird. Vorläuferstoffe können aufgrund ihrer größeren Molekülgröße und ihrer funktionellen Gruppen möglicherweise besser an Schwebstoffe binden als Perfluoralkylsäuren mit entsprechender Kettenlänge. Andererseits kann davon ausgegangen werden, dass Vorläufer mit kürzeren Ketten eine geringere Tendenz zur Bindung an

Schwebstoffe aufweisen. Die in dieser Studie aufgezeigte Verlagerung hin zu unbekanntem Vorläufern kurzkettiger PFCA könnte daher das Gleichgewicht zwischen der Gesamtbelastung der Flüsse mit PFAS und der hier berichteten Schwebstoff-gebundenen Belastung im Laufe der Zeit verändern.

## 4.2 Räumliches Monitoring

Die durch die Landesbehörden der Bundesländer zur Verfügung gestellten Schwebstoff- und Sedimentproben stammten aus sehr unterschiedlichen Gewässern, von kleinen Bächen bis zu großen Flüssen und Seen (siehe 3.2). Die Lage der Probenahmeplätze ist in Abbildung 16 gezeigt. Es ist anzumerken, dass die Übersichtskarte alle deutschen und niederländischen Probenahmeplätze darstellt und sowohl die Proben der Bundesländer als auch die Zusatzproben aus dem Messnetz der Bundesanstalt für Gewässerkunde und die Proben der Umweltprobenbank des Bundes umfasst. Dadurch werden in den einzelnen Bundesländern zum Teil mehr Probenahmeplätze dargestellt als in Tabelle 4 für das jeweilige Bundesland gelistet sind.

**Abbildung 16: Übersicht über die geographische Lage der Schwebstoff- und Sediment-Probenahmeplätze in Deutschland, die im Rahmen des räumlichen Monitorings untersucht wurden. Zudem wurden Proben von fünf niederländischen Probenahmeplätzen untersucht.**



Quelle: eigene Darstellung, Fraunhofer IME.

Tabelle 6 fasst Anzahl und Art der Proben je Flussgebietseinheit zusammen.

**Tabelle 6: Anzahl der ausgewerteten Proben je Flussgebietseinheit**

Gewässer	Gesamtzahl an untersuchten Proben	Schwebstoffe	Sediment
Donau und Nebenflüsse	12	11	1
Rhein und Nebenflüsse	51	48	3
Maas	1	1	
Ijssel	1	1	
Elbe und Nebenflüsse	60	40	20
Weser und Nebenflüsse	33	7	25
Ems und Nebenflüsse	9	3	6
Schlei / Trave	4	1	3
Oder	3	3	0
Warnow/Peene	1		1
Eider	1	1	

Auch in den sehr unterschiedlichen Gewässern wurden mit dem dTOP-Assay meist deutlich höhere Belastungen nachgewiesen als mit der Targetanalytik. Die mit der Targetanalytik gemessenen  $\Sigma$ PFAS-Konzentrationen schwankten zwischen  $<0,5 - 53,1 \mu\text{g}/\text{kg TG}$  (Median:  $1,41 \mu\text{g}/\text{kg TG}$ ), während der dTOP-Assay Gesamtbelastungen von  $<1,0$  bis  $336,8 \mu\text{g}/\text{kg TG}$  (Median  $23,5 \mu\text{g}/\text{kg TG}$ ) nachwies.

Nur an einer Probenahme­fläche (Bodensee Untersee/Zellersee) wurde mit der Targetanalytik eine etwas höhere Belastung gemessen als mit dem dTOP-Assay ( $\Sigma\text{PFAS}_{\text{Target}} = 4,46 \mu\text{g}/\text{kg TG}$  vs.  $\Sigma\text{PFAS}_{\text{dTOP}} = 3,16 \mu\text{g}/\text{kg TG}$ ). Diese Differenz ist wahrscheinlich auf analytische Schwankungen zurückzuführen. An sieben weiteren niedrigbelasteten Standorten (Müritz Seemitte, Müritz Klein Müritz, Selenter See, Eichbaumsee, Lune/Stotel; Aller/Verden und Lühe-Aue/Daudieck) wurden mit der Targetanalytik sehr niedrige Konzentrationen zwischen  $0,054$  und  $0,352 \mu\text{g}/\text{kg TG}$  gefunden, während die Werte im dTOP-Assay unterhalb der Bestimmungsgrenze von  $<1,0 \mu\text{g}/\text{kg TG}$  lagen.

An allen anderen Probenahmestellen lag die mit dem dTOP-Assay nachgewiesene Belastung um den Faktor  $1,1$  bis  $346$  höher als mit der Targetanalytik ermittelt.

Obwohl ein Zusammenhang zwischen den  $\Sigma\text{PFAS}_{\text{Target}}$  und  $\Sigma\text{PFAS}_{\text{dTOP}}$ -Daten bestand (Spearman's Rangkorrelationskoeffizient  $r = 0,738$ ,  $p < 0,001$ ), unterschieden sich die Datensätze signifikant (Mann-Whitney U-Test,  $p < 0,001$ ).

#### 4.2.1 Identifizierung von Hotspots

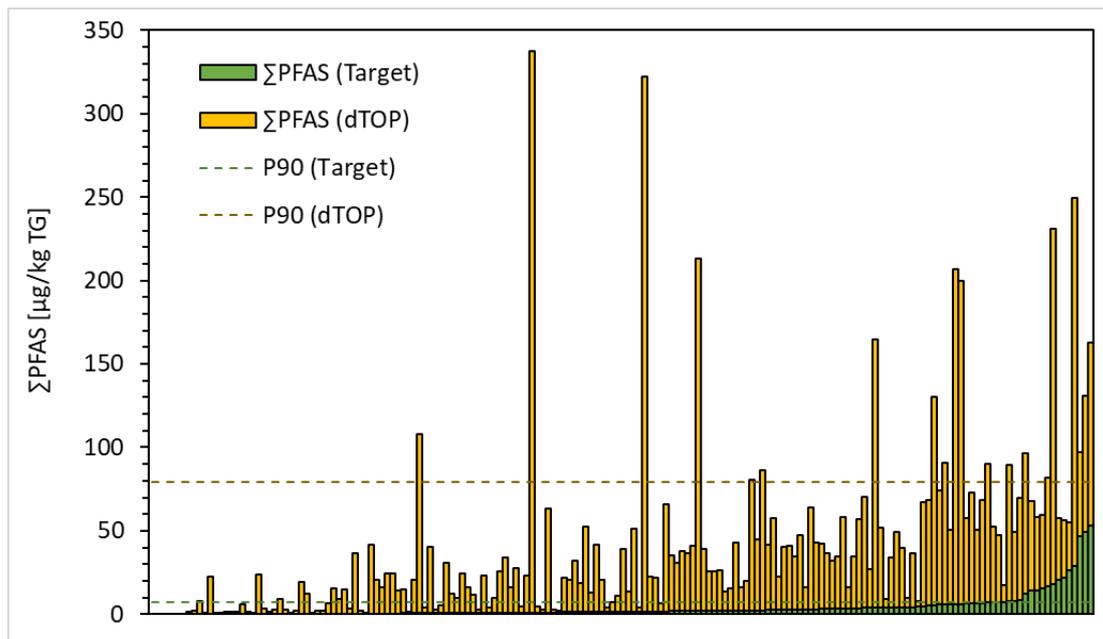
Um besonders belastete Probenahme­flächen, hier als ‚Hotspots‘ bezeichnet, zu identifizieren, wurde für beide Datensätze (Targetanalytik und dTOP-Assay) die 90. Perzentile ( $P_{90}$ ) der  $\Sigma$ PFAS-Konzentrationen errechnet und als Schwellenwert festgelegt. Die entsprechenden Werte lagen bei  $P_{90_{\text{target}}} = 7,11 \mu\text{g}/\text{kg TG}$  für die Daten der Targetanalytik und bei  $P_{90_{\text{dTOP}}} = 79,1 \mu\text{g}/\text{kg TG}$  für die dTOP-Daten. Abbildung 17 zeigt die beiden Datensätze, geordnet nach steigenden

$\Sigma$ PFAS<sub>Target</sub>-Konzentrationen, sowie die jeweiligen Schwellenwerte. In der Darstellung sind die unterschiedlichen Verteilungen der Target- und dTOP-Assay-Daten gut zu erkennen. Obwohl sowohl Targetanalytik als auch dTOP-Assay mit diesem Ansatz jeweils 17 Hotspots identifizierten, gab es nur sechs Überschneidungen (Spittelwasser/unterhalb Schachtgraben, Mulde/Dessau, Ibbenbürener Aa/Pegel Hörstel, Havel/Potsdam, Filzbach/Zufluss Filzteich 1 und Grollander Ochtum/Bremen). Sehr hohe Belastungen mit unbekanntem Vorläuferverbindungen von überwiegend kurzkettigen PFCA wurden mit der Targetanalytik nicht als Hotspots erkannt (u.a. die stark belasteten Probenahmeplätze Werra/Wartha, Frohnbach/Ortsausgang Niederfrohna, Sächsische Saale/Joditz, Dorfbach Oberschindmaas/unterhalb Niederschindmaas, Lauter/Lauterecken und Freiburger Mulde/Obergruna).

Dieser Befund verdeutlicht, dass bei ausschließlicher Berücksichtigung der Ergebnisse der Targetanalytik stark mit Vorläuferverbindungen belastete Probenahmeplätze nicht als Hotspots erkannt werden, wodurch zeitnahe zielgerichtete Maßnahmen zur Emissionsminderung verzögert werden.

**Abbildung 17:  $\Sigma$ PFAS-Belastung ( $\mu\text{g}/\text{kg}$  Trockengewicht (TG)) in Schwebstoffen und Sedimenten deutscher und niederländischer Binnengewässer in 2021.**

Anordnung der Daten nach aufsteigender  $\Sigma$ PFAS<sub>Target</sub>-Konzentration.



P90: 90ste Perzentile der  $\Sigma$ PFAS Konzentrationen;  $P90_{\text{Target}}$  : 7,11  $\mu\text{g}/\text{kg}$  Trockengewicht (TG),  $P90_{\text{dTOP}}$  : 79,1  $\mu\text{g}/\text{kg}$  TG.  
Quelle: eigene Darstellung, Fraunhofer IME.

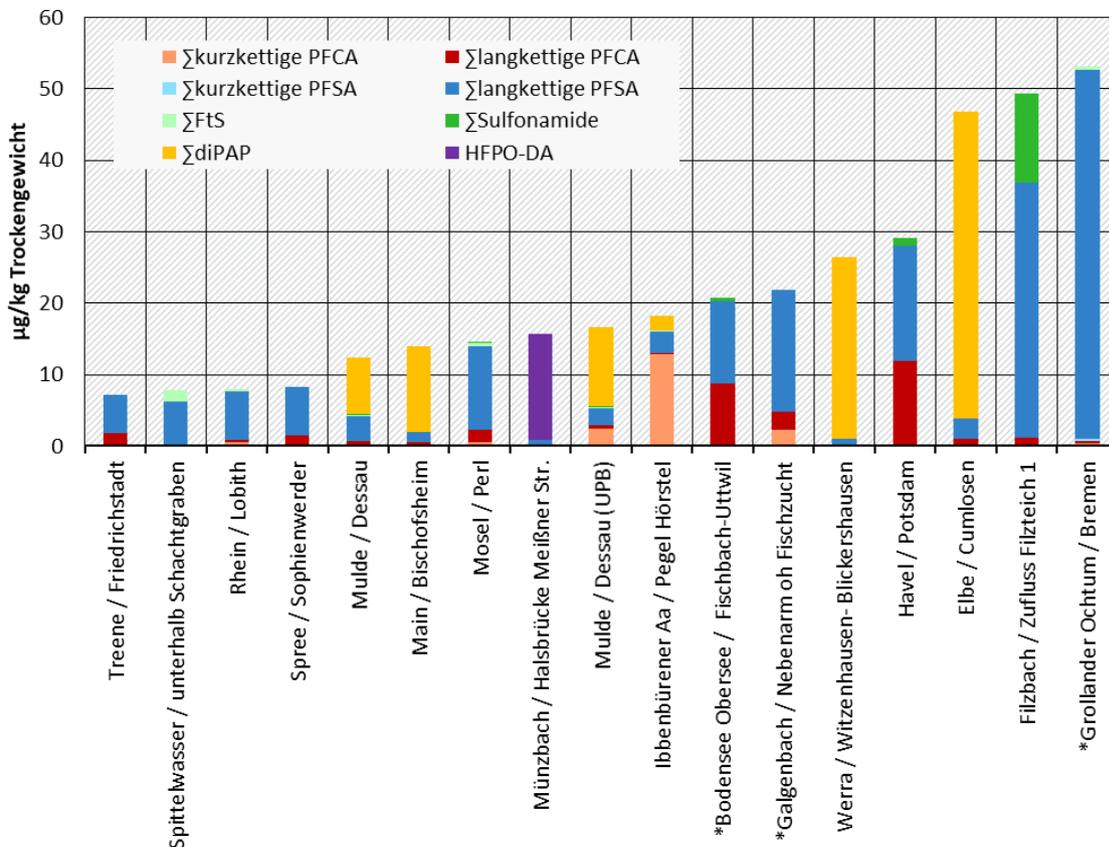
Die PFAS-Muster an den mit den unterschiedlichen Methoden als Hotspots identifizierten Probenahmeplätze sind in den Abbildung 18 (Targetanalytik) und Abbildung 19 (dTOP-Assay) dargestellt.

Die Targetanalytik offenbarte deutliche Unterschiede in der Art der Belastungen an den verschiedenen Hotspots (Abbildung 18): Während an den stark belasteten Probenahmeplätzen Treene/Friedrichstadt, Spittelwasser/unterhalb Schachtgraben, Rhein/Lobith, Spree/Sophienwerder, Mosel/Perl, Galgenbach/Nebenarm oberhalb Fischzucht, Filzbach/Zufluss Filzteich 1 und Grollander Ochtum/Bremen langkettige PFSA (überwiegend

PFOS) dominierten, fanden sich an den Probenahme­flächen Bodensee-Obersee/Fischbach-Uttwil und Havel/Potsdam neben PFOS auch signifikante Mengen langkettiger PFCA (hauptsächlich PFDA und PFUnA). Die Belastung an den Standorten Mulde/Dessau, Main/Bischofsheim, Werra/Witzenhausen-Blickershausen und Elbe/Cumlosen war von diPAP geprägt. An der Probenahme­fläche Ibbenbürener Aa/Pegel Hörstel dominierten kurz­kettige PFCA (hauptsächlich PFHxA). Sulfonamide trugen lediglich an der Probenahme­fläche im Filzbach/Zufluss Filzteich 1 maßgeblich zur Gesamtbelastung bei. Im Münzbach bei Halsbrücke wurden hohe Konzentrationen des PFOA-Ersatzstoffs HFPO-DA (GenX) nachgewiesen.

**Abbildung 18: PFAS-Muster in Schwebstoffen und Sedimenten (\*) an den mittels Targetanalytik als ‚Hotspots‘ identifizierten Probenahme­flächen in deutschen und niederländischen Binnengewässern in 2021.**

\*Sedimentproben.



Hotspot: Probenahme­fläche mit einer PFAS-Belastung oberhalb des 90. Perzentils der  $\Sigma$ PFAS<sub>target</sub>-Konzentrationen ( $P90_{target} = 7,11 \mu\text{g/kg}$  Trockengewicht). Quelle: eigene Darstellung, Fraunhofer IME.

Über die Ursachen für die PFAS-Belastungen an den einzelnen Standorten kann hier nur gemutmaßt werden. Bei Flüssen sind vor allem kommunale und industrielle Kläranlagen wichtige Quellen (Clara et al. 2008, EEA 2022, Hamid 2016), wobei der Beitrag industrieller Kläranlagen als relevanter erachtet wird (Clara et al. 2008). In Deutschland gibt es jedoch nur wenige öffentlich zugängliche Informationen zu industriellen Kläranlagen, sodass deren Anteil an der Belastung einzelner Standorte unbekannt ist. Weitere potenzielle PFAS-Quellen sind Flughäfen und Militäreinrichtungen, in denen der Einsatz von Feuerlöschschäumen zur Kontamination nahe gelegener Gewässer und Grundwasserkörper führen kann, sowie land- und

forstwirtschaftliche Flächen, auf denen kontaminierte Klärschlämme oder Dünger ausgebracht wurden (Stadtwerke Rastatt 2022).

Aus den in Abbildung 18 dargestellten PFAS-Mustern lassen sich jedoch teilweise Rückschlüsse auf mögliche PFAS-Quellen ziehen. So können hohe Belastungen mit PFOS auf frühere Einsätze von PFOS-haltigen Löschschäumen hinweisen. Mögliche Belastungsquellen wären damit beispielsweise Flughäfen, Militärgelände und Firmengelände, auf denen Großbrände oder Feuerlöschübungen stattgefunden haben. Dies betrifft beispielsweise die Probenahmeflächen in der Grollander Ochtum, im oberen Bodensee, Galgenbach und der Treene und eventuell in der Mosel und Havel (CVUA Baden-Württemberg 2020, LAVES 2020, Stadtwerke Rastatt 2022, SZ 2022, Wasserwirtschaftsamt München 2021). PFOS wurde jedoch auch in vielen anderen Bereichen eingesetzt, sodass sowohl Kläranlagen als auch unterschiedliche Industrien (z.B. Elektronik, Leder- und Textil, Papier- und Verpackung, Luft- und Raumfahrt, Metallverarbeitung, Chemie) (Glüge et al. 2020) mögliche Verursacher von Umweltbelastungen sind.

An einer stark mit PFOS und Sulfonamiden belasteten Probenahmefläche (Filzbach), die weder durch Industrie noch durch Kläranlagen beeinflusst ist, werden Altablagerungen als Quelle der Belastungen vermutet.

DiPAP werden hauptsächlich in der Papier und Verpackungsindustrie eingesetzt, finden sich aber auch in Körperpflegeprodukten (Glüge et al. 2020). Hohe diPAP-Belastungen an den Standorten Mulde/Dessau, Main/Bischofsheim, Werra/Witzenhausen-Blickershausen, Elbe/Cumlosen sind daher ein Hinweis auf flussaufwärtsgelegene Papier- und Verpackungsbetriebe und/oder chemische Industrie.

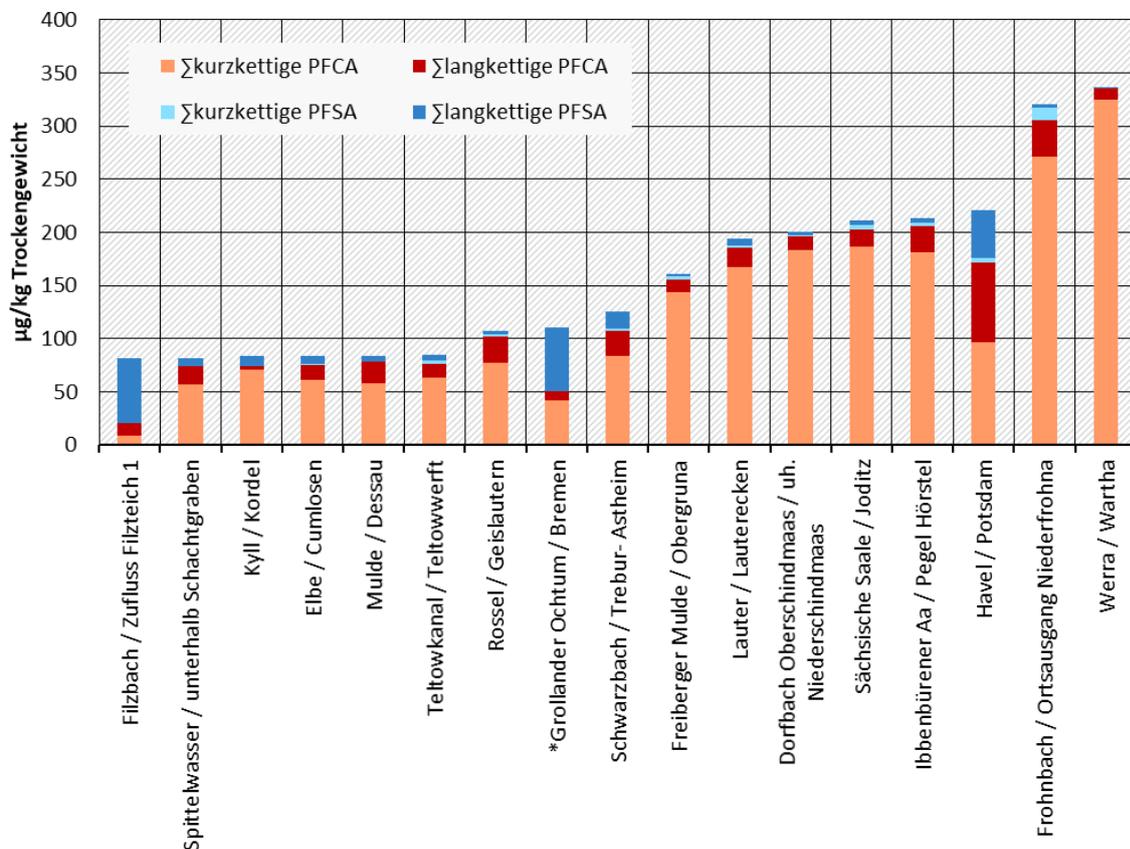
HFPO-DA (GenX) ist ein PFOA-Ersatzstoff, der in der chemischen Industrie verwendet wird (Glüge et al. 2020). In der vorliegenden Studie fand sich nur an der Probenahmefläche Münzbach/Halsbrücke Meißner Straße eine relevante HFPO-DA-Belastung, die ursächlich mit einer flussaufwärtsgelegenen Kläranlage und einem Altstoffverarbeitungs- und Recyclingunternehmen zusammenhängen könnte.

Die hohen Konzentrationen an kurzkettigen PFCA in Schwebstoffen von der Ibbenbürener Aa deuten auf industrielle Einträge hin. In der Nähe befindet sich jedoch auch ein Großkraftwerk, das 2021 stillgelegt wurde und als mögliche PFAS-Quelle bekannt war (Thru.de 2022).

Die Probenahmefläche Spree/Sophienwerder wird von Einleitungen aus drei Berliner Großkläranlagen mit angeschlossenen gewerblichen und industriellen Indirekteinleitern sowie den innerstädtischen Regenwasserableitungen und Mischwasserüberläufen beeinflusst. Auch die Belastung am Standort Rhein/Lobith (NL) dürfte mit Emissionen von Industriebetrieben und Kläranlagen aus dem flussaufwärts gelegenen Ruhrgebiet zusammenhängen.

**Abbildung 19: PFAS-Muster in Schwebstoffen und Sedimenten an den mittels dTOP-Assay als ‚Hotspots‘ identifizierten Probenahme­flächen in deutschen Binnengewässern in 2021.**

\*Sedimentprobe.



Hotspot: Probenahme­fläche mit einer PFAS-Belastung oberhalb des 90. Perzentils der  $\Sigma$ PFAS<sub>dTOP</sub>-Konzentrationen ( $P90_{\text{target}} = 79,1 \mu\text{g/kg}$  Trockengewicht). Quelle: eigene Darstellung.

Da beim dTOP-Assay sowohl bekannte als auch unbekannt­e Vorläuferverbindungen hauptsächlich in PFCA umgewandelt werden, sind die resultierenden PFAS-Muster weniger informativ als bei der Targetanalytik. Dennoch können die Kettenlängen-Spektren der im dTOP-Assay entstandenen PFCA wichtige Hinweise auf Eigenschaften der unbekannt­en Vorläuferverbindungen sowie auf zeitliche Trends in der Emission dieser Verbindungen liefern.

An den mit dem dTOP-Assay identifizierten Hotspots wurde das PFAS-Muster klar von kurzkettigen PFCA dominiert (Abbildung 19). PFOS war lediglich in den Proben aus dem Filzbach und – prozentual weniger ausgeprägt – der Grollander Ochtum dominant. In der Havel bei Potsdam fanden sich neben PFOS hohe Konzentrationen an langkettigen PFCA (hauptsächlich PFOA und PFDA). Diese drei Probenahme­stellen wurden auch mit der Targetanalytik als Hotspots identifiziert.

Am stärksten mit kurzkettigen PFCA belastet waren die Proben von den Probenahme­flächen Werra/Wartha und Frohnbach/Niederfrohna. Bei beiden Standorten werden industrielle Einleiter als Hauptverursacher vermutet, da sich flussaufwärts u.a. Kunststoff-, Metall- und Verpackungsindustrie bzw. ein textilverarbeitendes Unternehmen befinden.

Auch an anderen Standorten dürften direkte und indirekte industrielle Einträge maßgeblich für die beobachteten Belastungen verantwortlich sein. Dazu gehören die Probenahmeflächen Sächsische Saale/Joditz, Dorfbach Oberschindmaas/unterhalb Niederschindmass, Lauter/Lauterecken, Freiburger Mulde/Obergruna, Schwarbach/Trebur-Astheim, Rossel/Geislautern, Mulde/Dessau, Elbe/Cumlosen und Spittelwasser/unterhalb Schachtgraben.

Der Standort Teltowkanal/Teltow-Werft liegt in Einzugsgebiet von zwei Berliner Großkläranlagen. Darüber hinaus leitet eine dritte Großkläranlage von Frühjahr bis Herbst einen Teilstrom in den Teltowkanal.

An der Probenahmefläche Kyll/Kordel werden flussaufwärtsgelegene ehemalige und aktive Militärflughäfen als Hauptverursacher vermutet (SGD Nord 2020, Stadtwerke Rastatt 2022).

An der Probenahmefläche in der Ibbenbürener Aa bestätigte der dTOP-Assay die hohe Belastung mit kurzkettigen PFCA, die sich bereits in der Targetanalytik gezeigt hatte. Allerdings waren die mit dem dTOP-Assay gemessenen Konzentrationen um das 12-fache höher. Dies verdeutlicht den hohen Anteil unbekannter Vorläuferverbindungen, die in der Umwelt letztendlich zu kurzkettigen PFCA abgebaut werden können.

#### 4.2.2 Flächenhafte Darstellung der $\Sigma$ PFAS-Belastungen in den Flussgebietseinheiten

Um einen Eindruck von der flächenhaften PFAS-Belastung zu erhalten, wurden die Daten nach Flussgebietseinheiten zusammengefasst. Die mittels Targetanalytik und dTOP-Assay in den unterschiedlichen Flussgebietseinheiten gemessenen  $\Sigma$ PFAS-Konzentrationen sind in Tabelle 7 und in Abbildung 20 bis Abbildung 26 dargestellt.

**Tabelle 7: Zusammenstellung der PFAS-Gesamtbelastung in den untersuchten Flussgebietseinheiten.**

Der Quotient  $\Sigma$ PFAS<sub>dTOP</sub>/ $\Sigma$ PFAS<sub>Target</sub> ist ein Indikator für den Anteil unbekannter Vorläuferverbindungen.

Flussgebiets-einheit		$\Sigma$ PFAS <sub>Target</sub> [ $\mu$ g/kg TG]	Höchstbelasteter Standort (Target)	$\Sigma$ PFAS <sub>dTOP</sub> [ $\mu$ g/kg TG]	Höchstbelasteter Standort (dTOP)	Quotient $\Sigma$ PFAS <sub>dTOP</sub> / $\Sigma$ PFAS <sub>Target</sub>
Donau	MIN	<0,5		1,1		1,6
	MAX	21,9	Galgenbach / Nebenarm oh Fischzucht	34,3	Galgenbach / Nebenarm oh Fischzucht	57
Rhein	MIN	0,1		3,2		0,71
	MAX	20,7	Bodensee Obersee / Fischbach-Uttwil	193,7	Lauter / Lauterecken	335
Elbe	MIN	<0,5		<1,0		0
	MAX	49,3	Filzbach / Zufluss Filzteich 1	320,8	Frohnbach / Ortsausgang Niederfrohna	202
Weser	MIN	<0,5		<1,0		0
	MAX	53,1	Grollander Ochtum / Bremen	336,8	Werra / Wartha	346

Flussgebiets- einheit		$\Sigma$ PFAS <sub>Target</sub> [µg/kg TG]	Höchstbelasteter Standort (Target)	$\Sigma$ PFAS <sub>dTOP</sub> [µg/kg TG]	Höchstbelasteter Standort (dTOP)	Quotient $\Sigma$ PFAS <sub>dTOP</sub> / $\Sigma$ PFAS <sub>Target</sub>
Ems	MIN	<0,5		<1,0		1,2
	MAX	18,3	Ibbenbürener Aa / Pegel Hörstel	212,9	Ibbenbürener Aa / Pegel Hörstel	32
Schlei / Trave	MIN	0,1		<1,0		0
	MAX	1,4	Großer Plöner See / tiefste Stelle	6,0	Großer Plöner See / tiefste Stelle	7,6
Oder	MIN	0,7		10,9		8,6
	MAX	1,3	Lausitzer Neiße/uh. Muskau & Oder/Hohen- wutzen	40,3	Lausitzer Neiße/uh. Muskau	30,3
Eider*		7,1	Treene / Friedrichstadt	10,1	Treene / Friedrichstadt	1,4
Warnow / Peene*		1,1	Kummerower See, Tiefste Stelle / N Kummerow	1,6	Kummerower See, Tiefste Stelle / N Kummerow	1,4

$\Sigma$ PFAS<sub>Target</sub>: mittels Targetanalytik ermittelte PFAS-Gesamtbelastung;  $\Sigma$ PFAS<sub>dTOP</sub>: mittels dTOP-Assay ermittelte PFAS-Gesamtbelastung; \*nur eine Probe.

**Abbildung 20: Flussgebietseinheit Donau:  $\Sigma$ PFAS-Belastung ( $\mu\text{g}/\text{kg}$  Trockengewicht (TG)) in Schwebstoffen und Sedimenten an den Probenahme­flächen in Donau (weiß) und Donau-Nebenflüssen (grau) in 2021.**

Anordnung der Probenahme­flächen in Fließrichtung von oben nach unten.



Quelle: eigene Darstellung, Fraunhofer IME.

Die mittels Targetanalytik in der FGE Donau gemessenen  $\Sigma$ PFAS<sub>target</sub> Konzentrationen schwankten zwischen  $<0,5$  und  $21,9 \mu\text{g}/\text{kg}$  TG. Im dTOP-Assay wurden dagegen  $\Sigma$ PFAS<sub>dTOP</sub>-Konzentrationen zwischen  $1,1$  und  $34,3 \mu\text{g}/\text{kg}$  TG nachweisen (Tabelle 7). Dies ist ein Indiz, dass an vielen Probenahme­flächen signifikante Mengen unbekannter Vorläuferverbindungen vorliegen, der Großteil davon Vorläufer kurzkettiger Verbindungen. Lediglich an der Probenahme­fläche Galgenbach/Nebenarm oberhalb Fischzucht wurden auch im dTOP-Assay hohe Konzentrationen an PFOS gemessen.

Der PFAS-Eintrag über die Nebenflüsse spiegelt sich nur begrenzt in der Belastung der Donau wider. Insgesamt ist in der Donau flussabwärts eine leichte Abnahme der Belastung zu erkennen, die auf Verdünnungseffekte zurückzuführen ist.

**Abbildung 21: Flussgebietseinheit Rhein:  $\Sigma$ PFAS-Belastung ( $\mu\text{g}/\text{kg}$  Trockengewicht (TG)) in Schwebstoffen und Sedimenten an den Probenahme­flächen in Rhein (weiß) und Rhein-Nebenflüssen (grau) in 2021.**

Anordnung der Probenahme­flächen in Fließrichtung von oben nach unten.



\* entwässert über Zwarte Water - Zwarte Meer - IJsselmeer in Nordsee. Quelle: eigene Darstellung, Fraunhofer IME.

In der FGE Rhein lagen die mit dem dTOP-Assay gemessenen  $\Sigma$ PFAS-Konzentrationen um bis zu 335-mal höher verglichen mit der Targetanalytik ( $\Sigma$ PFAS<sub>Target</sub>: 0,1 – 20,7 µg/kg TG;  $\Sigma$ PFAS<sub>dTOP</sub>: 3,2 – 193,7 µg/kg TG, Tabelle 7). Lediglich an der Probenahme­fläche Bodensee Untersee/Zellersee wurden mit dem dTOP-Assay niedrigere Werte als mit der Targetanalytik gemessen, was auf die höhere Nachweisgrenzen im dTOP-Assay zurückzuführen sein dürfte (LOQ Targetanalytik: 0,05 – 0,5 µg/kg TG vs. 1,0 µg/kg TG im dTOP-Assay).

Besonders hohe Konzentrationen an Vorläuferverbindungen fanden sich an den Probenahme­flächen Lauterecken in der Lauter, einem Nebenfluss der Nahe, sowie bei Trebur/Astheim im Schwarzbach und Geislautern in der Rossel, einem Nebenfluss der Saar. Diese Belastungen spiegeln sich aber nicht an den nächsten flussabwärts­gelegenen Rhein-Probenahme­flächen wider (Abbildung 21).

Betrachtet man nur die Probenahme­flächen im Rhein, so bestätigt sich die Beobachtung des Trendmonitorings anhand der Proben der UPB (siehe 4.1.3), wonach die Belastung flussabwärts zunimmt. Die deutlichste Zunahme findet sich im Oberrhein zwischen Weil und Mannheim. Danach bleiben die Konzentrationen mit kleineren Schwankungen auf hohem Niveau.

In Schwebstoffen und Sedimenten aus der FGE Elbe lagen die mittels Targetanalytik gemessenen Gesamtkonzentrationen bei <0,5 – 49,3 µg/kg TG (Tabelle 7), während die mit dem dTOP-Assay ermittelten Konzentrationen mit <1,0 – 320,8 µg/kg TG um bis zu 202-fach höher lagen.

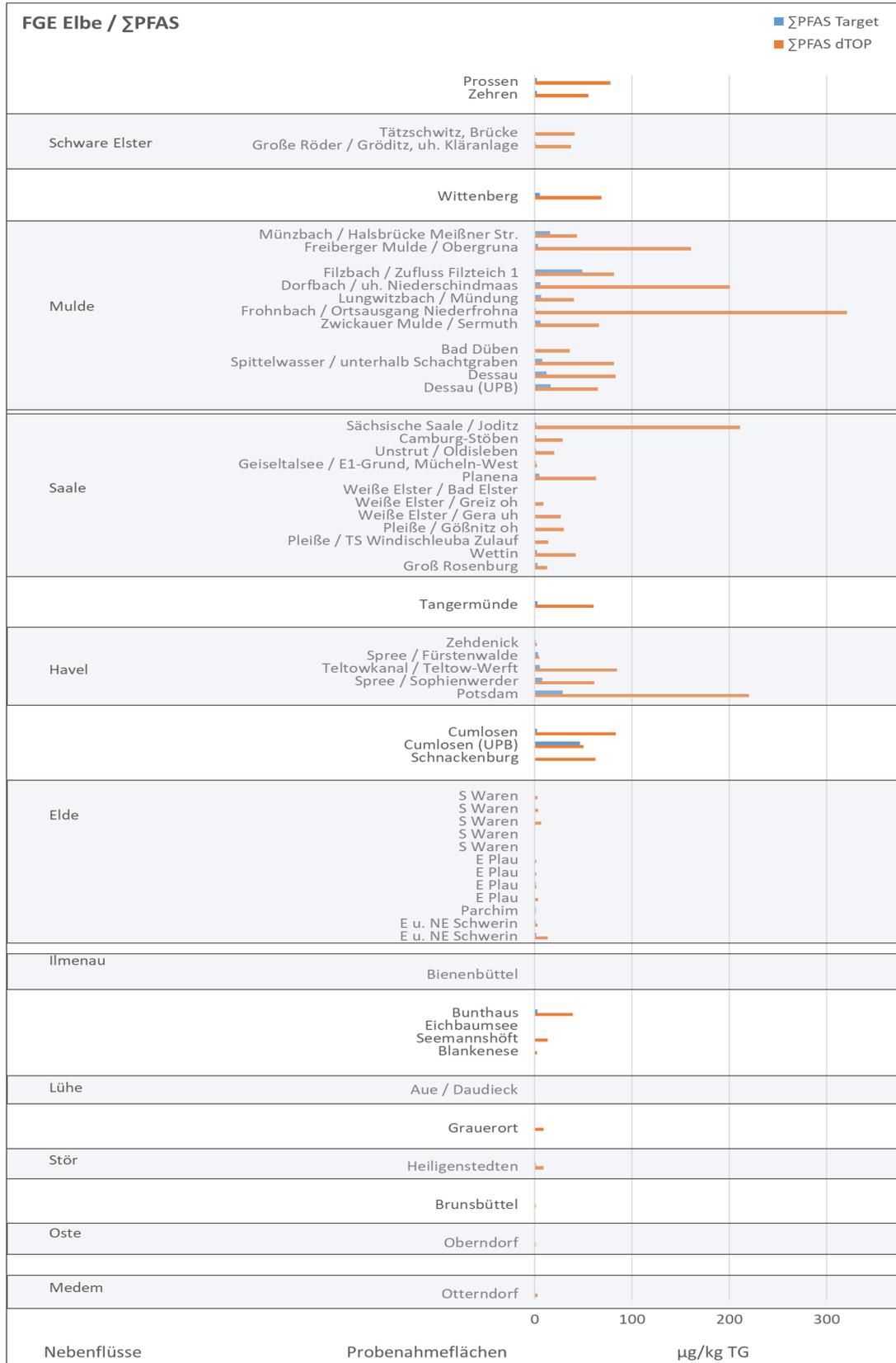
Das Bild wird vor allem durch die hohen  $\Sigma$ PFAS-Belastungen in Mulde und Saale und deren Nebenflüssen geprägt (Abbildung 22). Proben aus anderen Nebenflüssen zeigten meist geringere Belastungen. Die am stärksten mit unbekannt­en Vorläuferverbindungen belasteten Proben stammten von den Mulde-Nebenflüssen Frohnbach (Ortsausgang Niederfrohna), Dorfbach Oberschindmaas (unterhalb Niederschindmaas) und Freiburger Mulde bei Obergruna, sowie von der Probenahme­fläche Joditz in der Sächsischen Saale (siehe auch 4.2.1). Die niedrigsten PFAS-Belastungen fanden sich in den Sedimenten der Mecklenburg-Vorpommerschen Seen und im Unterlauf der Elbe mit ihren Nebenflüssen.

Auch hier spiegeln sich die Einträge durch Nebenflüsse kaum im Elbe-Hauptstrom wider.

In der Elbe nimmt die PFAS-Belastung flussabwärts ab und bestätigt damit frühere Befunde der UPB (siehe 4.1.3). Die Abnahme zeigte sich sowohl in den Ergebnissen der Targetanalytik als auch im dTOP-Assay. Die  $\Sigma$ PFAS<sub>Target</sub>-Konzentrationen nahmen von 2,3 µg/kg TG an der deutsch-tschechischen Grenze (Prossen) auf 0,5 µg/kg TG bei Brunsbüttel ab (mit einem Peak von 46,8 µg/kg bei Cumlosen). Der dTOP-Assay zeigte dagegen eine mehr oder minder kontinuierliche Abnahme von  $\Sigma$ PFAS<sub>dTOP</sub> von 78,1 µg/kg TG bei Prossen auf 1,0 µg/kg TG bei Brunsbüttel. Es muss jedoch beachtet werden, dass die Elbe im Bereich des Hamburger Hafens bedingt durch die Gezeiten bereits marin geprägt ist (Kappenberg & Fanger 2007). Somit sind die Probenahme­stellen unterhalb der Staustufe in Geesthacht nur bedingt mit den Probenahme­stellen flussaufwärts vergleichbar.

**Abbildung 22: Flussgebietseinheit Elbe:  $\Sigma$ PFAS-Belastung ( $\mu\text{g}/\text{kg}$  Trockengewicht (TG)) in Schwebstoffen und Sedimenten an den Probenahme­flächen in Elbe (weiß) und Elbe-Nebenflüssen (grau) in 2021.**

Anordnung der Probenahme­flächen in Fließrichtung von oben nach unten.



Quelle: eigene Darstellung, Fraunhofer IME.

**Abbildung 23: Flussgebietseinheit Weser:  $\Sigma$ PFAS-Belastung ( $\mu\text{g}/\text{kg}$  Trockengewicht (TG)) in Schwebstoffen und Sedimenten an den Probenahme­flächen in Weser (weiß) und Weser-Nebenflüssen (grau) in 2021.**

Anordnung der Probenahme­flächen in Fließrichtung von oben nach unten.

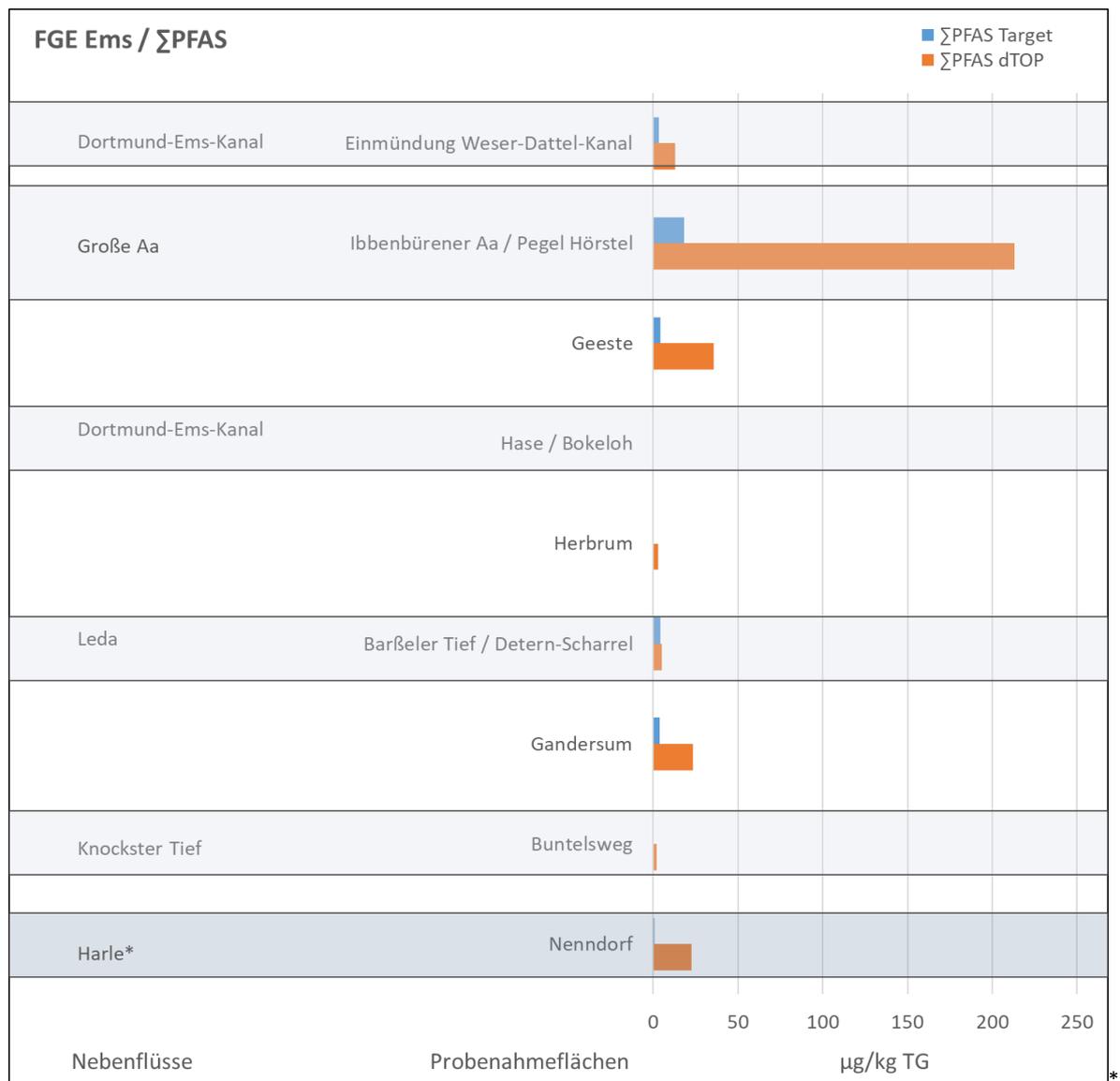


Quelle: eigene Darstellung, Fraunhofer IME.

In der FGE Weser wurden  $\Sigma$ PFAS<sub>Target</sub>-Konzentrationen zwischen <0,5 und 53,1 µg/kg TG und  $\Sigma$ PFAS<sub>dTOP</sub>-Konzentrationen zwischen <1,0 und 336,8 µg/kg TG gemessen (Tabelle 7, Abbildung 23). Auffällig waren vor allen die als Hotspots identifizierten extrem hohen Belastungen mit Vorläuferverbindungen an der Probenahme­fläche Werra/Wartha und die hohen Belastungen in der Grollander Ochtum (hauptsächlich PFOS, siehe 4.2.1). In der Targetanalytik fielen zudem die relativ hohen Konzentrationen in der Werra bei Witz­enhausen-Blickershausen auf, die im Wesentlichen auf diPAP zurückgehen (siehe 4.2.1). Im Flussverlauf der Weser lässt sich kein räumlicher Trend erkennen. Die niedrigsten  $\Sigma$ PFAS-Konzentrationen sowohl in der Targetanalytik als auch im dTOP-Assay fanden sich in der Mittelweser bei Drakenburg.

**Abbildung 24: Flussgebietseinheit Ems:  $\Sigma$ PFAS-Belastung (µg/kg Trockengewicht (TG)) in Schwebstoffen und Sedimenten an den Probenahme­flächen in Ems (weiß) und Ems-Nebenflüssen (grau) in 2021.**

Anordnung der Probenahme­flächen in Fließrichtung von oben nach unten.



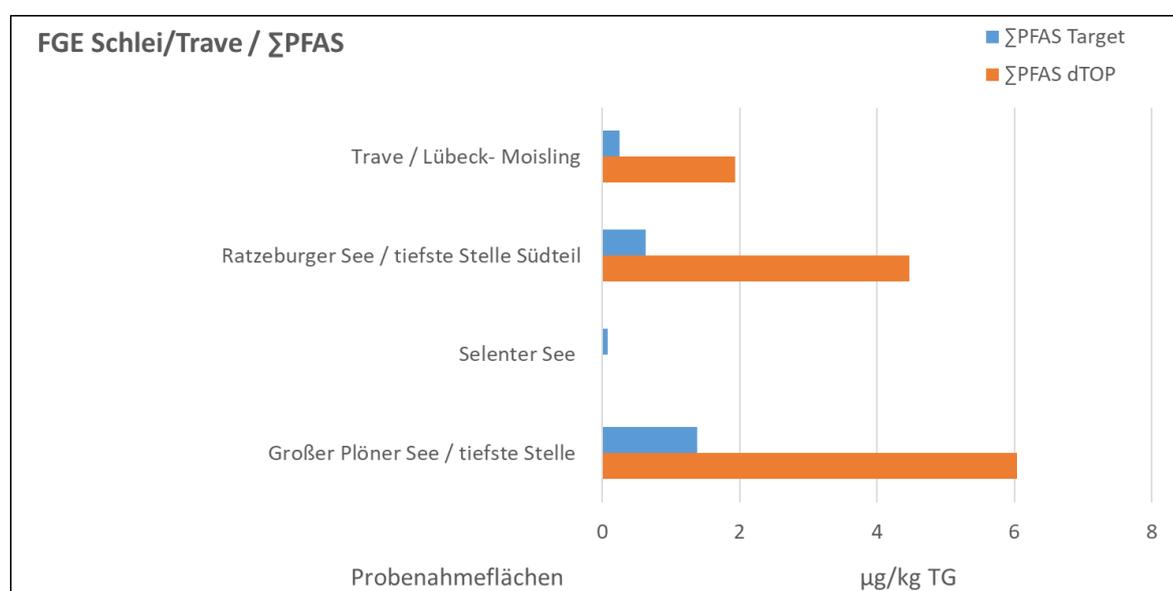
mündet direkt in Nordsee; Quelle: eigene Darstellung, Fraunhofer IME.

In der FGE Ems lagen die mittels Targetanalytik ermittelten Schwebstoff- und Sedimentbelastungen bei <0,5 – 37,1 µg/kg TG, während mit dem dTOP-Assay  $\Sigma$ PFAS<sub>dTOP</sub>-

Konzentrationen von <math><1,0 - 299,7 \mu\text{g}/\text{kg TG}</math> nachgewiesen werden konnten. Hier fiel vor allem die hohe Belastung von Schwebstoffen aus der als Hotspot identifizierte Ibbenbürener Aa, einem Nebenfluss der Großen Aa, auf (Abbildung 24), die maßgeblich von kurzkettigen PFCA geprägt war (siehe 4.2.1). In der Ems konnte kein räumlicher Trend im Flussverlauf beobachtet werden, ebenso wenig wie ein eindeutiger Einfluss der Nebenflüsse auf die Belastung des Hauptstroms.

Für die Flussgebietseinheiten Schlei/Trave, Eider, Warnow/Peene und Oder lagen nur wenige Proben vor. In den zur FGE Schlei/Trave gehörenden Gewässern (Abbildung 25) wurden im Vergleich zu anderen FGE nur niedrige PFAS-Konzentrationen gefunden ( $\sum\text{PFAS}_{\text{target}}$ : <math><0,5 - 1,34 \mu\text{g}/\text{kg TG}</math> bzw.  $\sum\text{PFAS}_{\text{dTOP}}$ : <math><0,1 - 7,6 \mu\text{g}/\text{kg}</math>). Die Ergebnisse zeigen, dass selbst an diesen niedrig belasteten Standorten unbekannte Vorläuferverbindungen zu finden waren.

**Abbildung 25: Flussgebietseinheit Schlei/Trave:  $\sum\text{PFAS}$ -Belastung ( $\mu\text{g}/\text{kg}$  Trockengewicht (TG)) in Schwebstoffen und Sedimenten in 2021.**

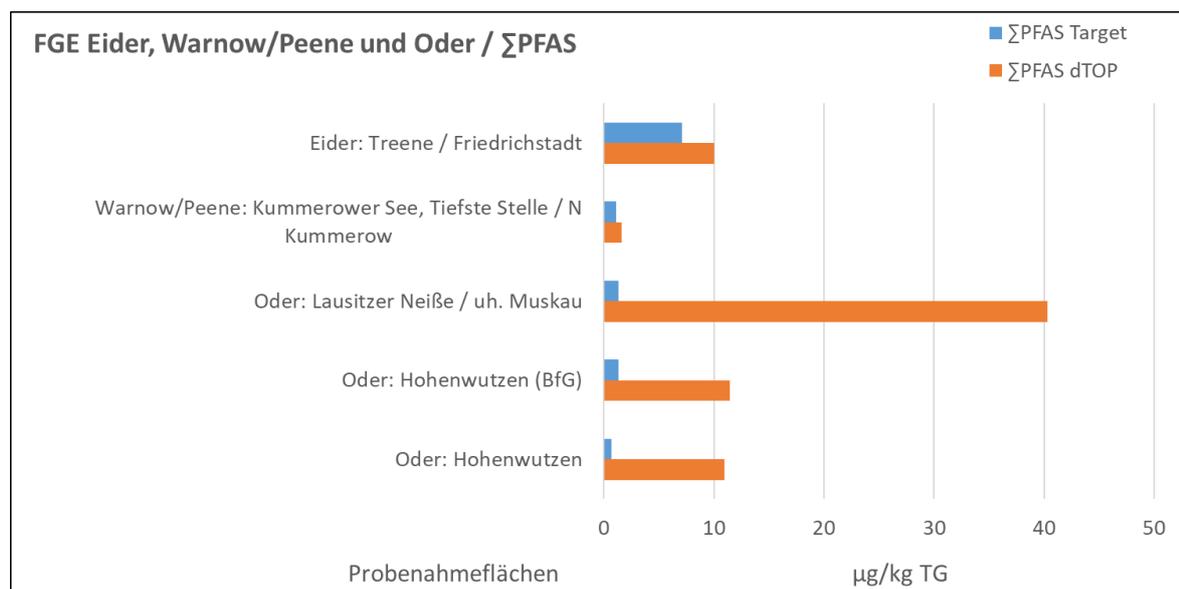


Quelle: eigene Darstellung, Fraunhofer IME.

Auch in der Treene (FGE Eider) und dem Kummerower See (FGE Warnow/Peene) wurden nur niedrige Belastungen nachgewiesen (Treene:  $\sum\text{PFAS}_{\text{Target}}$ : <math>7,1 \mu\text{g}/\text{kg TG}</math>,  $\sum\text{PFAS}_{\text{dTOP}}$ : <math>10,1 \mu\text{g}/\text{kg TG}</math>; Kummerower See:  $\sum\text{PFAS}_{\text{Target}}$ : <math>1,1 \mu\text{g}/\text{kg TG}</math>,  $\sum\text{PFAS}_{\text{dTOP}}$ : <math>1,6 \mu\text{g}/\text{kg TG}</math>).

Höhere Belastungen fanden sich in der FGE Oder ( $\sum\text{PFAS}_{\text{Target}}$ : <math>1,3 \mu\text{g}/\text{kg TG}</math>,  $\sum\text{PFAS}_{\text{dTOP}}$ : <math>11,5 - 40,3 \mu\text{g}/\text{kg TG}</math>), wo vor allem Schwebstoffe aus der Lausitzer Neiße (Probenahmeefläche unterhalb Muskau) vergleichsweise hohe Konzentrationen an unbekanntem Vorläuferverbindungen aufwies (Abbildung 26).

**Abbildung 26: Flussgebietseinheiten Eider, Warnow/Peene und Oder:  $\Sigma$ PFAS-Belastung ( $\mu\text{g}/\text{kg}$  Trockengewicht (TG)) in Schwebstoffen und Sedimenten in 2021.**



Quelle: eigene Darstellung, Fraunhofer IME.

#### 4.2.3 Unterschiede zwischen den Probenarten

Da von den verschiedenen Institutionen unterschiedliche Probenarten (Schwebstoffe, Sediment) zur Verfügung gestellt wurden (siehe 3.2), kann ein systematischer Fehler bei der Interpretation der Ergebnisse nicht ausgeschlossen werden. Von keiner Probenahmefläche gab es sowohl Schwebstoff- als auch Sedimentproben, sodass die Vergleichbarkeit der PFAS-Belastung dieser beiden Matrices nicht überprüft werden konnte.

Eine Annäherung bieten Proben von den Elbe-Standorten Cumlosen und Schnackenburg. Die beiden Standorte liegen nur etwa 5 km auseinander, sodass grundsätzlich von einer ähnlichen Belastung ausgegangen werden kann. An dem flussaufwärtsgelegenen Standort Cumlosen sammeln die UPB und das Land Brandenburg Schwebstoffe, während das Land Niedersachsen bei Schnackenburg Sediment beprobt.

Da die Proben vom Land Brandenburg erst im Herbst 2021 gesammelt wurden, wurde für den Vergleich hier lediglich die Schwebstoffprobe der UPB berücksichtigt, die, wie die Sedimentproben von Schnackenburg, aus dem Frühjahr 2021 stammt. Mit der Targetanalytik wurden deutlich höhere  $\Sigma$ PFAS-Konzentrationen in Schwebstoffen von Cumlosen nachgewiesen als im Sediment von Schnackenburg (Schwebstoffe:  $46,8 \mu\text{g}/\text{kg}$  TG, Sediment  $1,02 \mu\text{g}/\text{kg}$  TG). Die hohen Belastungen bei Cumlosen hingen maßgeblich mit diPAP zusammen (Anhang Abbildung 43), wobei 8:2-diPAP und 6:2/8:2-diPAP dominierten. Im dTOP-Assay glichen sich die  $\Sigma$ PFAS-Konzentrationen beider Probenahmeplätze und Matrices an, mit einer etwas höheren Gesamtbelastung im Sediment von Schnackenburg ( $62,5 \mu\text{g}/\text{kg}$  TG verglichen mit  $50,2 \mu\text{g}/\text{kg}$  TG in Schwebstoffen von Cumlosen), die im Wesentlichen auf kurz-kettige PFCA zurückging.

Da die Probenahmezeitpunkte nicht identisch waren (Cumlosen: Monatsproben, die den Zeitraum April bis Mitte Mai abdeckten; Schnackenburg: Ende Juni) und die Probenahmeplätze sich in den hydrologischen Bedingungen unterscheiden (Probenahme Schwebstoffe bei Cumlosen in der Mitte des Stroms /am rechten Elbufer direkt an einer Linksbiegung des Flusses; Probenahme Sediment bei Schnackenburg am linken Elbufer hinter der Flussbiegung, direkt

oberhalb der Mündung des Aland), lässt sich nicht eindeutig klären, worauf die beobachteten Unterschiede in der PFAS-Belastung zwischen Schwebstoffen und Sediment zurückzuführen sind. Mögliche Gründe könnten eine unterschiedliche Bindungsaffinität von PFAS zu den beiden Matrices oder punktuell unterschiedliche Belastungssituationen sein.

Derer Vergleich aller verfügbaren Schwebstoff- und Sedimentdaten zeigt, dass der relative Anteil an unbekanntem Vorläuferverbindungen (Quotient  $\frac{\sum \text{PFAS}_{\text{dTOP}}}{\sum \text{PFAS}_{\text{Target}}}$ ) in Schwebstoffen signifikant höher war als in Sediment (Mann-Whitney U-test,  $p = 0,005$ ). Auch waren die im dTOP-Assay gemessenen mittleren Konzentrationen an kurzkettigen PFCA in Schwebstoffen höher waren als in Sediment (Median Schwebstoffe: 24,6  $\mu\text{g}/\text{kg}$  TG, Sediment: 0,522  $\mu\text{g}/\text{kg}$  TG; Mann-Whitney U-test,  $p < 0,001$ ).

Hierbei muss allerdings beachtet werden, dass viele der gelieferten Sedimente primär aus kleineren Flüssen und Seen stammen, die mutmaßlich niedriger belastet sein könnten als größere Flüsse. Damit kann eine Verzerrung der Daten im Vergleich zwischen Schwebstoffen und Sedimenten entstehen, deren Höhe nur bedingt eingeschätzt werden kann.

#### 4.2.4 Onlinetool

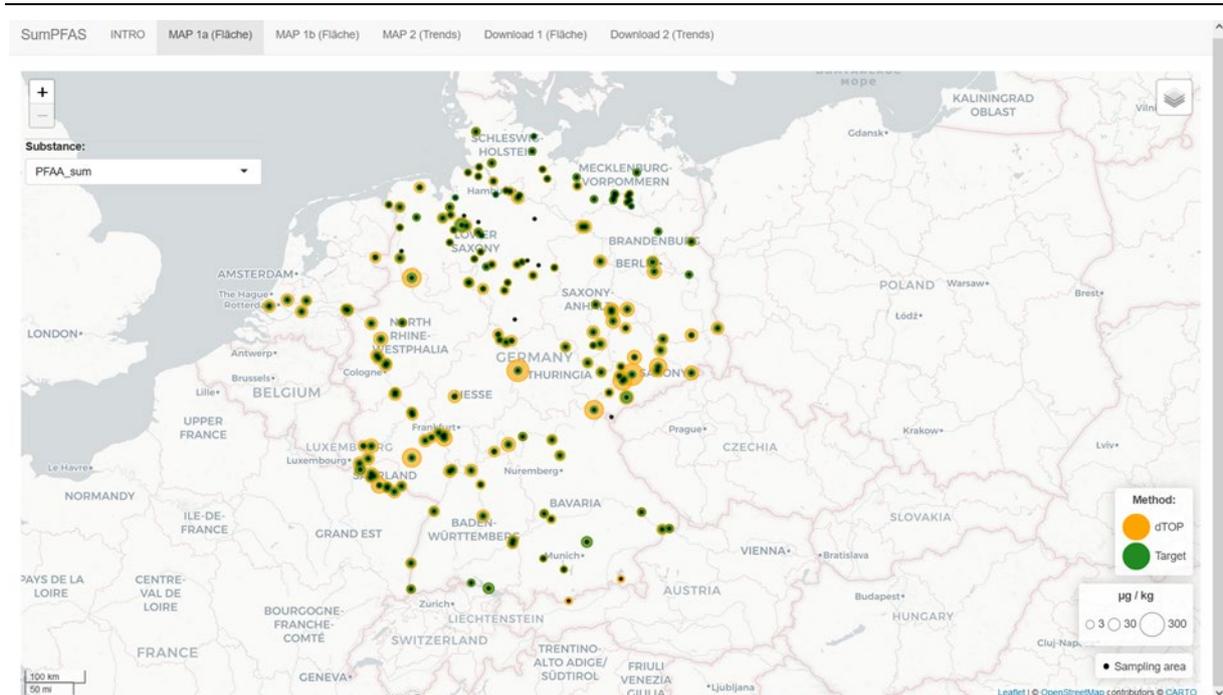
Zur besseren Übersicht über den Datensatz des Flächenmonitorings wurde im Unterauftrag durch die RLP AgroScience GmbH ein interaktives Onlinetool erstellt. Dazu wurde das R Paket ‚Shiny‘ genutzt.

Das entwickelte Tool ist online über den Link [www.sumpfas.ime.fraunhofer.de](http://www.sumpfas.ime.fraunhofer.de) öffentlich verfügbar. Neben einer Kurzvorstellung des SumPFAS-Projekts werden dort die Daten aus dem Flächen- sowie aus dem Trendmonitoring in interaktiven und übersichtlichen Karten dargestellt.

Der Übersicht halber zeigt das Online-Tool lediglich die Daten für die einzelnen Perfluorcarbonsäuren und die Perfluorsulfonsäuren als die am häufigsten detektierten und quantitativ relevantesten Substanzen sowie Summenwerte daraus. Alle Werte sind in  $\mu\text{g}/\text{kg}$  Trockengewicht (TG) angegeben. Werte unterhalb der Bestimmungsgrenzen (Targetanalytik: 0,05 bzw. 0,5  $\mu\text{g}/\text{kg}$  TG; dTOP-Assay: 1,0  $\mu\text{g}/\text{kg}$  TG) wurden als halbe Bestimmungsgrenze angenommen. Für die Summenbildung wurden Werte unterhalb der Bestimmungsgrenze als Null angesehen. Die Daten des Flächenmonitorings sind über zwei verschiedene Darstellungsformen präsentiert und zeigen die Daten in Form von unterschiedlich großen (MAP 1a) (Abbildung 27) oder gefärbten (MAP 1b) (Abbildung 28) Punkten. Durch Klicken auf den zentralen schwarzen Punkt in der Mitte jeder Probenahme fläche öffnet sich zur Detailansicht ein Übersichtsdiagramm, das die Gehalte der einzelnen Verbindungen als Säulengrafik anzeigt (Abbildung 29).

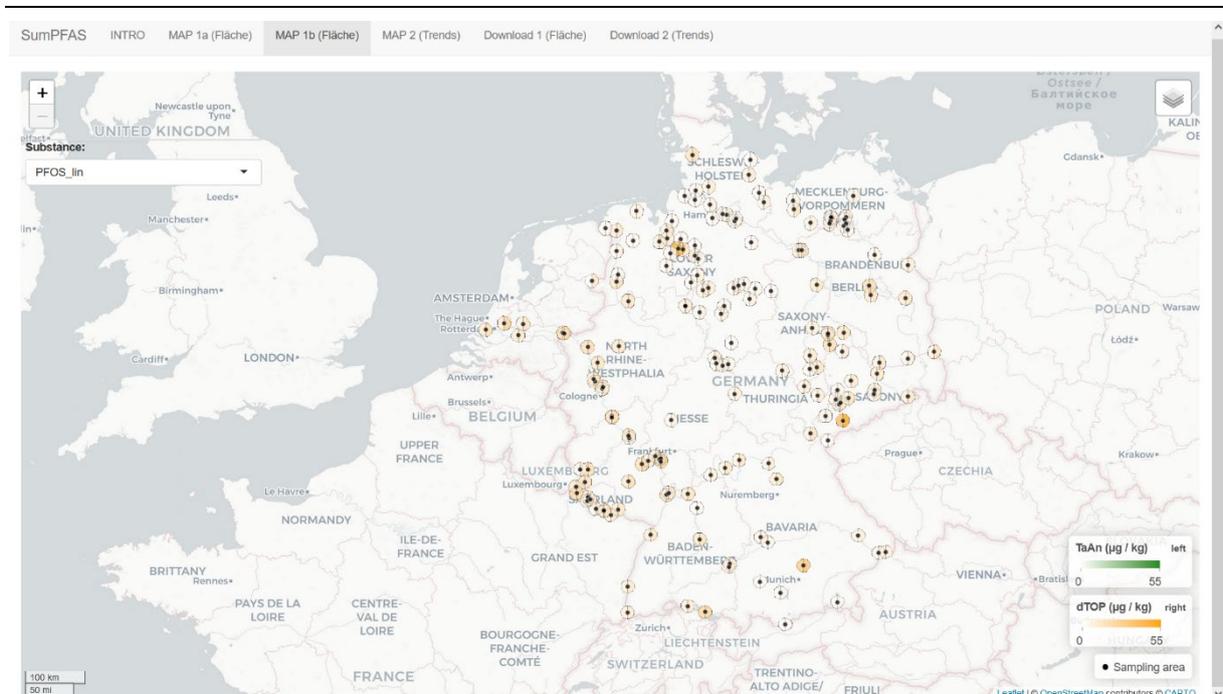
Zudem besteht sowohl für die Daten des Flächen- als auch des Trendmonitorings die Möglichkeit, die Daten über die entsprechenden Reiter als csv.-Datei herunterzuladen.

**Abbildung 27: Screenshot des Online-Tools / Darstellungsform MAP1: Gesamtkonzentration an gemessenen Per- und polyfluorierten Alkylverbindungen (PFAA\_sum) an den untersuchten Probenahmeflächen in 2021.**



Quelle: SumPFAS Online-Tool, Fraunhofer IME.

**Abbildung 28: Screenshot des Online-Tools / Darstellungsform MAP2: Konzentration an linearem PFOS (PFOS\_lin) in µg/kg Trockengewicht an den untersuchten Probenahmeflächen in 2021.**



Quelle: SumPFAS Online-Tool, Fraunhofer IME.



## 5 Schlussfolgerungen

Die zeitlichen Trenduntersuchungen von Schwebstoff-Proben der UPB deuten darauf hin, dass die PFAS-Belastung in den großen deutschen Flüssen kontinuierlich abnimmt. Diese Abnahme geht im Wesentlichen auf einen Rückgang von langkettigen PFAS zurück, die teilweise reguliert sind, während der prozentuale Anteil unbekannter Vorläuferverbindungen mit den Jahren zugenommen hat. In den für die UPB beprobten deutschen Flüssen Donau, Rhein, Elbe, Saar, Saale und Mulde zeigte sich, dass die PFAS-Belastung von Schwebstoffen vor allem in stark besiedelten und industriell geprägten Gebieten am Niederrhein (Ballungsraum Ruhrgebiet) und in der mittleren Elbe (Ballungsraum Halle-Leipzig) hoch waren, aber auch flussabwärts der an der Elbe gelegenen tschechischen Industrie um Ústí nad Labem. Für die Belastung der Nordsee spielt der Rhein eine größere Rolle als die Elbe, da die Schwebstoff-gebundenen PFAS-Frachten im Rhein deutlich höher sind.

Die flächenhafte Auswertung der Proben aus dem Monitoring der Bundesländer zeigt jedoch, dass auch kleine Gewässer durch lokale Emissionsquellen erheblich belastet sein können. Besonders betroffen sind Standorte unterhalb von Kläranlagen und PFAS-verarbeitenden Betrieben, sowie Standorte in der Nähe von PFAS-Verdachtsflächen wie Flughäfen, Militärgeländen oder Flächen mit kontaminierten Böden.

Die hier vorliegenden Untersuchungen spiegeln jedoch nur die partikelgebundene PFAS-Belastung wider. Die weniger lipophilen kurzkettigen Verbindungen dürften in den Proben unterrepräsentiert sein, sodass die wahre Gesamtbelastung der Gewässer noch höher sein könnte. Dies zeigte sich auch im Vergleich der berechneten schwebstoffgebundenen Jahresfrachten, die deutlich niedriger ausfielen als Gesamt-Jahresfrachten aus anderen Studien (Joerß et al. 2020, Möller et al. 2010).

Der Vergleich der Ergebnisse von Targetanalytik und dTOP-Assay verdeutlicht, dass die Targetanalytik nur einen kleinen Teil der partikelgebundenen PFAS erfasst. Vorläufersubstanzen und möglicherweise auch nicht extrahierbare PFAS bleiben bei der herkömmlichen Targetanalytik unerkannt. Dies führt zu ungenauen Trendanalysen und verfälscht das Bild der flächenhaften PFAS-Belastung.

Der dTOP-Assay ist geeignet, auch zusätzliche PFAS zu erfassen und ist daher ein wichtiges Instrument, um potenzielle Quellen von unbekanntem Vorläuferverbindungen zu identifizieren und genauere zeitliche Trends in der PFAS-Belastung wiederzugeben.

Die Ergebnisse werfen die Frage nach möglichen Implikationen für Umwelt und Gesetzgebung auf. Während sich viele Studien und behördliche Maßnahmen immer noch auf eine begrenzte Anzahl von PFAS konzentrieren, zeigen die Ergebnisse dieser Studie, dass es notwendig ist, bei der Bewertung von Umweltrisiken und der gesetzlichen Regulierung eine breitere Palette von PFAS zu berücksichtigen. Die vorliegende Untersuchung unterstreicht die Notwendigkeit, bei der Bewertung der Umweltbelastung über die Einzelstoffanalytik hinauszugehen und auch die Vorläufersubstanzen zu berücksichtigen. Der dTOP-Assay hat sich als geeignetes Instrument für diesen Zweck erwiesen.

## 6 Quellenverzeichnis

- Ahrens L, Taniyasu S, Yeung LW, Yamashita N, Lam PK, Ebinghaus R (2010): Distribution of polyfluoroalkyl compounds in water, suspended particulate matter and sediment from Tokyo Bay, Japan. *Chemosphere* 79, 266-72
- ALGA (2019): Improving Measurement Reliability of the PFAS TOP Assay, Australasian Land and Groundwater Association (ALGA), Australia.  
[https://www.ventia.com/ckeditor\\_assets/attachments/281/ALGA\\_R\\_D\\_Report\\_Final.pdf](https://www.ventia.com/ckeditor_assets/attachments/281/ALGA_R_D_Report_Final.pdf)
- Ateia M, Maroli A, Tharayil N, Karanfil T (2019): The overlooked short- and ultrashort-chain poly- and perfluorinated substances: A review. *Chemosphere* 220, 866-882
- ATSDR (2018): Toxicological profile for perfluoroalkyls. U.S. Department of Health and Services, Agency for Toxic Substances and Disease Registry. 852pp.  
<https://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp200.pdf>
- Bokkers BGH, van den Ven B, Janssen P, Bil W, van Broekhuizen F, Zeilmaker M, Oomen AG (2019): Per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs) in food contact materials. RIVM Letter report 2018- 0181, National Institute for Public Health and the Environment, Bilthoven, The Netherlands. <https://www.rivm.nl/bibliotheek/rapporten/2018-0181.pdf>
- Chiang D (2019): What Total Oxidizable Precursor Assay can and cannot tell us about precursors of perfluoroalkyl acids, CDM Smith, Boston, USA
- Clara M, Scheffknecht C, Scharf S, Weiss S, Gans O (2008): Emissions of perfluorinated alkylated substances (PFAS) from point sources--identification of relevant branches. *Water science and technology : a journal of the International Association on Water Pollution Research* 58, 59-66
- Concawe (2016): Environmental fate and effects of poly- and perfluoroalkyl substances (PFAS). Report No 8/16. Prepared for the Concawe Soil and Groundwater Taskforce (STF/33) Prepared for the Concawe Soil and Groundwater Taskforce (STF/33) Concawe - Environmental Science for the European Refining Industry, Brussels, Belgium.  
[https://www.concawe.eu/wp-content/uploads/2016/06/Rpt\\_16-8.pdf](https://www.concawe.eu/wp-content/uploads/2016/06/Rpt_16-8.pdf)
- Conder J, Arblaster J, Larson E, Brown J, Higgins C (2020): Guidance for Assessing the Ecological Risks of PFASs to Threatened and Endangered Species at Aqueous Film Forming Foam-Impacted Sites
- Conder JM, Hoke RA, De Wolf W, Russell MH, Buck RC (2008): Are PFCAs bioaccumulative? A critical review and comparison with regulatory criteria and persistent lipophilic compounds. *Environmental science & technology* 42, 995-1003
- CVUA Baden-Württemberg (2020): Nachweis von per- und polyfluorierten Alkylsubstanzen (PFAS) in Fischen aus dem Bodensee – Ergebnisse eines Untersuchungsprogramms aus dem Jahr 2020, Die Untersuchungsämter für Lebensmittelsicherheit und Tiergesundheit Baden Württemberg. [https://www.ua-bw.de/pub/beitrag.asp?subid=0&Thema\\_ID=7&ID=3344&Pdf=No&lang=DE](https://www.ua-bw.de/pub/beitrag.asp?subid=0&Thema_ID=7&ID=3344&Pdf=No&lang=DE)
- Dauchy X, Boiteux V, Bach C, Colin A, Hemard J, Rosin C, Munoz JF (2017): Mass flows and fate of per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs) in the wastewater treatment plant of a fluorochemical manufacturing facility. *The Science of the total environment* 576, 549-558
- EC (2000): Directive 2000/60/EC of the European Parliament and of the Council of 23 October 2000 establishing a framework for Community action in the field of water policy, Official

- Journal of the European Communities L327/1, 22.12.2000. [http://eur-lex.europa.eu/resource.html?uri=cellar:5c835afb-2ec6-4577-bdf8-756d3d694eeb.0004.02/DOC\\_1&format=PDF](http://eur-lex.europa.eu/resource.html?uri=cellar:5c835afb-2ec6-4577-bdf8-756d3d694eeb.0004.02/DOC_1&format=PDF)
- EC (2006a): Directive 2006/122/EC of the European Parliament and of the Council of 12 December 2006 amending for the 30th time Council Directive 76/769/EEC on the approximation of the laws, regulations and administrative provisions of the Member States relating to restrictions on the marketing and use of certain dangerous substances and preparations (perfluorooctane sulfonates), Official Journal of the European Union L 372/32, 27.12.2006. <https://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2006:372:0032:0034:EN:PDF>
- EC (2006b): Regulation (EC) No 1907/2006 of the European Parliament and of the Council of 18 December 2006 concerning the Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals (REACH), establishing a European Chemicals Agency, amending Directive 1999/45/EC and repealing Council Regulation (EEC) No 793/93 and Commission Regulation (EC) No 1488/94 as well as Council Directive 76/769/EEC and Commission Directives 91/155/EEC, 93/67/EEC, 93/105/EC and 2000/21/EC, Official Journal of the European Union L 396/1, 30.12.2006. <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/en/TXT/?qid=1532936325230&uri=CELEX:02006R1907-20180509>
- EC (2008): Directive 2008/56/EC of the European Parliament and of the Council of 17 June 2008 establishing a framework for community action in the field of marine environmental policy (Marine Strategy Framework Directive), Official Journal of the European Union L164/19, 25.6.2008. <http://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/PDF/?uri=CELEX:32008L0056&from=EN>
- EC (2017): Commission Regulation (EU) 2017/1000 of 13 June 2017 amending Annex XVII to Regulation (EC) No 1907/2006 of the European Parliament and of the Council concerning the Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals (REACH) as regards perfluorooctanoic acid (PFOA), its salts and PFOA-related substances, Official Journal of the European Union L150/14, 14.6.2017. <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=CELEX%3A32017R1000>
- ECHA (2022): Candidate List of substances of very high concern for authorisation, European Chemicals Agency, Helsinki, Finland. <https://echa.europa.eu/candidate-list-table>
- EEA (2022): Emerging chemical risks in Europe — ‘PFAS’, European Environment Agency. <https://www.eea.europa.eu/themes/human/chemicals/emerging-chemical-risks-in-europe>
- EG (2000): Richtlinie 2000/60/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 23. Oktober 2000 zur Schaffung eines Ordnungsrahmens für Maßnahmen der Gemeinschaft im Bereich der Wasserpolitik, Amtsblatt der Europäischen Gemeinschaften L327/1, 22.12.2000. <http://eur-lex.europa.eu/legal-content/DE/TXT/PDF/?uri=CELEX:32000L0060&qid=1448305385788&from=EN>
- EG (2006): Verordnung (EG) Nr. 1907/2006 des Europäischen Parlaments und des Rates vom 18. Dezember 2006 zur Registrierung, Bewertung, Zulassung und Beschränkung chemischer Stoffe (REACH), zur Schaffung einer Europäischen Agentur für chemische Stoffe, zur Änderung der Richtlinie 1999/45/EG und zur Aufhebung der Verordnung (EWG) Nr. 793/93 des Rates, der Verordnung (EG) Nr. 1488/94 der Kommission, der Richtlinie 76/769/EWG des Rates sowie der Richtlinien 91/155/EWG, 93/67/EWG, 93/105/EG und 2000/21/EG der Kommission. Amtsblatt der Europäischen Union

- L396/1, 30.12.2006. <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/DE/TXT/PDF/?uri=CELEX:32006R1907&from=DE>
- EU (2008): Richtlinie 2008/56/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 17. Juni 2008 zur Schaffung eines Ordnungsrahmens für Maßnahmen der Gemeinschaft im Bereich der Meeresumwelt (Meeresstrategie-Rahmenrichtlinie), Amtsblatt der Europäischen Union L164/19, 25.6.2008. <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/DE/TXT/?uri=CELEX%3A32008L0056>
- Fox J, Monette G (1992): Generalized Collinearity Diagnostics. *Journal of the American Statistical Association* 87, 178-183
- Fox J, Weisberg S (2018): Visualizing Fit and Lack of Fit in Complex Regression Models with Predictor Effect Plots and Partial Residuals. *Journal of Statistical Software* 87
- Fox J, Weisberg S (2019): *An R Companion to Applied Regression*, 3rd Edition. Sage Publications (2019), Thousand Oaks, CA, USA.  
<https://socialsciences.mcmaster.ca/jfox/Books/Companion/index.html>
- Fromme H, Tittlemier SA, Völkel W, Wilhelm M, Twardella D (2009): Perfluorinated compounds-exposure assessment for the general population in Western countries. Review. *International journal of hygiene and environmental health* 212, 239-270
- Ghisi R, Vamerali T, Manzetti S (2019): Accumulation of perfluorinated alkyl substances (PFAS) in agricultural plants: A review. *Environmental research* 169, 326-341
- Giesy JP, Kannan K (2001): Global distribution of perfluorooctane sulfonate in wildlife. *Environmental science & technology* 35, 1339-42
- Giesy JP, Kannan K (2002): Perfluorochemical surfactants in the environment. *Environmental science & technology* 36, 146a-152a
- Glüge J, Scheringer M, Cousins IT, DeWitt JC, Goldenman G, Herzke D, Lohmann R, Ng CA, Trier X, Wang Z (2020): An overview of the uses of per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS). *Environmental Science: Processes & Impacts* 22, 2345-2373
- Göckener B, Eichhorn M, Lämmer R, Kotthoff M, Kowalczyk J, Numata J, Schafft H, Lahrssen-Wiederholt M, Bücking M (2020): Transfer of Per- and Polyfluoroalkyl Substances (PFAS) from Feed into the Eggs of Laying Hens. Part 1: Analytical Results Including a Modified Total Oxidizable Precursor Assay. *Journal of agricultural and food chemistry* 68, 12527-12538
- Göckener B, Fliedner A, Rüdell H, Fettig I, Koschorreck J (2021): Exploring unknown per- and polyfluoroalkyl substances in the German environment – The total oxidizable precursor assay as helpful tool in research and regulation. *Science of the total environment* 782, 146825
- Göckener B, Fliedner A, Rüdell H, Badry A, Koschorreck J (2022a): Long-Term Trends of Per- and Polyfluoroalkyl Substances (PFAS) in Suspended Particular Matter from German Rivers Using the Direct Total Oxidizable Precursor (dTOP) Assay. *Environmental science & technology* 56, 208-217
- Göckener B, Lange F, Lesmeister L, Gökçe E, Dahme H, Bandow N, Biegel-Engler A (2022b): Digging deep—implementation, standardisation and interpretation of a total oxidisable precursor (TOP) assay within the regulatory context of per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs) in soil. *Environmental Sciences Europe* 34
- Guhl B, Stürenberg F-J, Santora G (2014): Contaminant levels in the European eel (*Anguilla anguilla*) in North Rhine-Westphalian rivers. *Environmental Sciences Europe* 26, 26
- Hamid H (2016): Role of wastewater treatment plant (WWTP) in environmental cycling of poly- and perfluoroalkyl (PFAS) compounds. *Ecocycles* 2

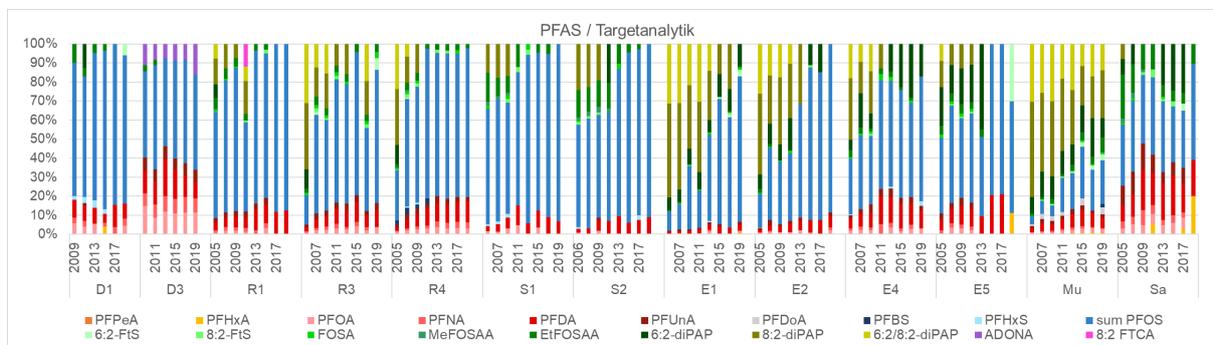
- Hansen KJ, Clemen LA, Ellefson ME, Johnson HO (2001): Compound-specific, quantitative characterization of organic fluorochemicals in biological matrices. *Environmental science & technology* 35, 766-70
- Hartig F (2020): DHARMa: Residual Diagnostics for Hierarchical (Multi-Level / Mixed) Regression Models. R package version 0.3.3.0., 2020
- HEPA (2018): PFAS National Environmental Management Plan, Heads of EPAs Australia and New Zealand. pp 48. [https://www.epa.vic.gov.au/PFAS\\_NEMP](https://www.epa.vic.gov.au/PFAS_NEMP)
- Higgins CP, Luthy RG (2006): Sorption of Perfluorinated Surfactants on Sediments. *Environmental science & technology* 40, 7251-7256
- Hloušková V, Lanková D, Kalachová K, Hrádková P, Poustka J, Hajšlová J, Pulkrabová J (2013): Occurrence of brominated flame retardants and perfluoroalkyl substances in fish from the Czech aquatic ecosystem. *The Science of the total environment* 461-462, 88-98
- Houde M, Martin JW, Letcher RJ, Solomon KR, Muir DC (2006): Biological monitoring of polyfluoroalkyl substances: A review. *Environmental science & technology* 40, 3463-73
- Houtz EF, Sedlak DL (2012): Oxidative conversion as a means of detecting precursors to perfluoroalkyl acids in urban runoff. *Environmental science & technology* 46, 9342-9
- Houtz EF, Higgins CP, Field JA, Sedlak DL (2013): Persistence of perfluoroalkyl acid precursors in AFFF-impacted groundwater and soil. *Environmental science & technology* 47, 8187-95
- Hutchinson S, Rieck T, Wu X (2020): Advanced PFAS precursor digestion methods for biosolids. *Environmental Chemistry*, -
- IHK Saaland (2021): The 50 largest industrial companies in Saarland, Chamber of Industry and Commerce of the Saarland
- ITRC (2020): PFAS - Per- and Polyfluoroalkyl Substances, Interstate Technology Regulatory Council, Washington DC, USA. <https://pfas-1.itrcweb.org/fact-sheets/>
- Janda J, Nödler K, Scheurer M, Happel O, Nürenberg G, Zwiener C, Lange FT (2019): Closing the gap – inclusion of ultrashort-chain perfluoroalkyl carboxylic acids in the total oxidizable precursor (TOP) assay protocol. *Environmental Science: Processes & Impacts* 21, 1926-1935
- Joerss H, Schramm T-R, Sun L, Guo C, Tang J, Ebinghaus R (2020): Per- and polyfluoroalkyl substances in Chinese and German river water – Point source- and country-specific fingerprints including unknown precursors. *Environmental Pollution* 267, 115567
- Jones PD, Hu W, De Coen W, Newsted JL, Giesy JP (2003): Binding of perfluorinated fatty acids to serum proteins. *Environmental toxicology and chemistry* 22, 2639-49
- Kappenberg J, Fanger HU 2007: Sedimenttransportgeschehen in der tidebeeinflussten Elbe, der Deutschen Bucht und in der Nordsee. GKSS 2007/20, GKSS-Forschungszentrum Geesthacht GmbH, Geesthacht, Germany. [https://hereon.de/imperia/md/content/hzg/zentrale\\_einrichtungen/bibliothek/berichte/gkss\\_berichte\\_2007/gkss\\_2007\\_20.pdf](https://hereon.de/imperia/md/content/hzg/zentrale_einrichtungen/bibliothek/berichte/gkss_berichte_2007/gkss_2007_20.pdf)
- KEMI (2015): Occurrence and Use of Highly Fluorinated Substances and Alternatives, Swedish Chemicals Agency. pp 112. <http://www.kemi.se/en/global/rapporter/2015/report-7-15-occurrence-and-use-of-highly-fluorinated-substances-and-alternatives.pdf>
- LAVES (2020): Perfluorierte Alkylsubstanzen in Fischen aus der Ochtum Niedersächsisches Landesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit. [https://www.laves.niedersachsen.de/startseite/lebensmittel/lebensmittelgruppen/fisch\\_h\\_fischerzeugnisse/perfluorierte-alkylsubstanzen-in-flussfischen-179059.html](https://www.laves.niedersachsen.de/startseite/lebensmittel/lebensmittelgruppen/fisch_h_fischerzeugnisse/perfluorierte-alkylsubstanzen-in-flussfischen-179059.html)
- LfU Bayern (2019): Einführung des PFOA-Ersatzstoffes ADONA. Bayerisches Landesamt für Umwelt

- Li F, Fang X, Zhou Z, Liao X, Zou J, Yuan B, Sun W (2019): Adsorption of perfluorinated acids onto soils: Kinetics, isotherms, and influences of soil properties. *The Science of the total environment* 649, 504-514
- Li Y, Oliver DP, Kookana RS (2018): A critical analysis of published data to discern the role of soil and sediment properties in determining sorption of per and polyfluoroalkyl substances (PFASs). *The Science of the total environment* 628-629, 110-120
- Liagkouridis I, Awad R, Schellenberger S, Plassmann MM, Cousins IT, Benskin JP (2022): Combined Use of Total Fluorine and Oxidative Fingerprinting for Quantitative Determination of Side-Chain Fluorinated Polymers in Textiles. *Environmental Science & Technology Letters* 9, 30-36
- Longworth SG (2020): Processes & Considerations for Setting State PFAS Standards, ECOS, USA. <https://earthandwatergroup.com/wp-content/uploads/2020/02/ECOS-PFAS-report-on-state-standards-2020.pdf>
- Martin J, Mabury S, Solomon K, Muir D (2003): Bioconcentration and tissue distribution of perfluorinated acids in rainbow trout ( *Oncorhynchus mykiss* ). *Environmental toxicology and chemistry / SETAC* 22, 196-204
- MFE (2018): Sampling and analysis of per- poly-fluorinated substances. Draft protocol. New Zealand Ministry for the Environment, pp. 38
- Möller A, Ahrens L, Surm R, Westerveld J, van der Wielen F, Ebinghaus R, de Voegt P (2010): Distribution and sources of polyfluoroalkyl substances (PFAS) in the River Rhine watershed. *Environmental pollution (Barking, Essex : 1987)* 158, 3243-50
- OECD (2021): Reconciling Terminology of the Universe of Per- and Polyfluoroalkyl Substances: methylRecommendations and Practical Guidance. OECD Series on Risk Management No. 61, OECD Publishing, Paris
- OECD (2022): Portal on Per and Poly Fluorinated Chemicals, Organisation for Economic Co-operation and Development, Paris, France. <https://www.oecd.org/chemicalsafety/portal-perfluorinated-chemicals/>
- Paul AG, Scheringer M, Hungerbühler K, Loos R, Jones KC, Sweetman AJ (2012): Estimating the aquatic emissions and fate of perfluorooctane sulfonate (PFOS) into the river Rhine. *J. Environ. Monit.* 14, 524
- Qi Y, Huo S, Xi B, Hu S, Zhang J, He Z (2016): Spatial distribution and source apportionment of PFASs in surface sediments from five lake regions, China. *Scientific Reports* 6, 22674
- Queensland Government (2016): Operational Policy Environmental Management of Firefighting Foam, Department of Environment and Heritage Protection, Queensland Government, Australia. <https://www.ehp.qld.gov.au/assets/documents/regulation/firefighting-foam-policy.pdf>
- Ross I, Hurst J (2019): Managing Risks and Liabilities associated with Per- and Polyfluoroalkyl Substances (PFASs). CL:AIRE Technical Bulletin, London, UK TB19
- SGD Nord (2020): PFT/PFC -Belastungen in Wasser und Boden. PFC Belastungen an Flughäfen/ Flugplätzen in RLP. Struktur- und Genehmigungsdirektion Nord, Koblenz, Germany. <https://sgdnord.rlp.de/de/wasser-abfall-boden/wasserwirtschaft/gewaesserschutz/gewaesserguete/pfc-belastungen/>
- Stadtwerke Rastatt (2022): PFC - Schadensfallübersicht. Stadtwerke Rastatt GmbH. <https://www.stadtwerke-rastatt.de/pfc-schadensfalluebersicht>
- Subedi B, Du B, Chambliss CK, Koschorreck J, Rüdell H, Quack M, Brooks BW, Usenko S (2012): Occurrence of pharmaceuticals and personal care products in German fish tissue: a national study. *Environmental science & technology* 46, 9047-54

- Švihlíková V, Lankova D, Poustka J, Tomaniová M, Hajslova J, Pulkrabová J (2015): Perfluoroalkyl substances (PFASs) and other halogenated compounds in fish from the upper Labe River basin. *Chemosphere* 129, 170
- SZ (2022): Giftiger Löschschaum gerät an Schweizer Ufer in den Bodensee. *Süddeutsche Zeitung*, München, Germany. <https://www.sueddeutsche.de/wissen/umwelt-goldach-giftiger-loeschschaum-geraet-an-schweizer-ufer-in-den-bodensee-dpa.urn-newsml-dpa-com-20090101-220421-99-991951>
- Thru.de (2022): Deutsches 'Pollutant Release and Transfer Register (PRTR). Umweltbundeeamt Dessau-Rosslau. <https://thru.de/thrude/>
- U.S. EPA (2022): PFAS Master List of PFAS Substances, Washington, D.C.
- UNEP (2006): Stockholm Convention. Report of the Persistent Organic Pollutants Review Committee on the work of its second meeting. Addendum. Risk profile on perfluorooctane sulfonate. SC UNEP/POPS/POPRC.2/17/Add.5, United Nations Environment Programme. Geneva, Switzerland. <http://chm.pops.int/TheConvention/POPsReviewCommittee/Reports/tabid/2301/Default.aspx>
- UNEP (2022): United Nations Environment Programme - Stockholm Convention, Geneva, Switzerland. <http://www.pops.int/TheConvention/ThePOPs/AllPOPs/tabid/2509/Default.aspx>
- Wang Z, DeWitt JC, Higgins CP, Cousins IT (2017): A Never-Ending Story of Per- and Polyfluoroalkyl Substances (PFASs)? *Environmental science & technology* 51, 2508-2518
- Wasserwirtschaftsamt München 2021: TGewA: Untersuchung der Gewässer im Amtsbezirk auf PFAS; hier: Oberflächengewässer Moosach und Mauka im Lkr. Freising sowie Grundwasser in den Lkr. Freising, München-Land und in der Landeshauptstadt München., [https://www.wwa-m.bayern.de/grundwasser\\_boden/grundwasserqualitaet/moosach\\_bericht\\_pfc\\_06\\_2021.pdf](https://www.wwa-m.bayern.de/grundwasser_boden/grundwasserqualitaet/moosach_bericht_pfc_06_2021.pdf)
- Zhang C, Hopkins Z, McCord J, Strynar M, Knappe D (2019): Fate of Per- and Polyfluoroalkyl Ether Acids in the Total Oxidizable Precursor Assay and Implications on Analysis of Impacted Water. *Environmental Science & Technology Letters* 2019

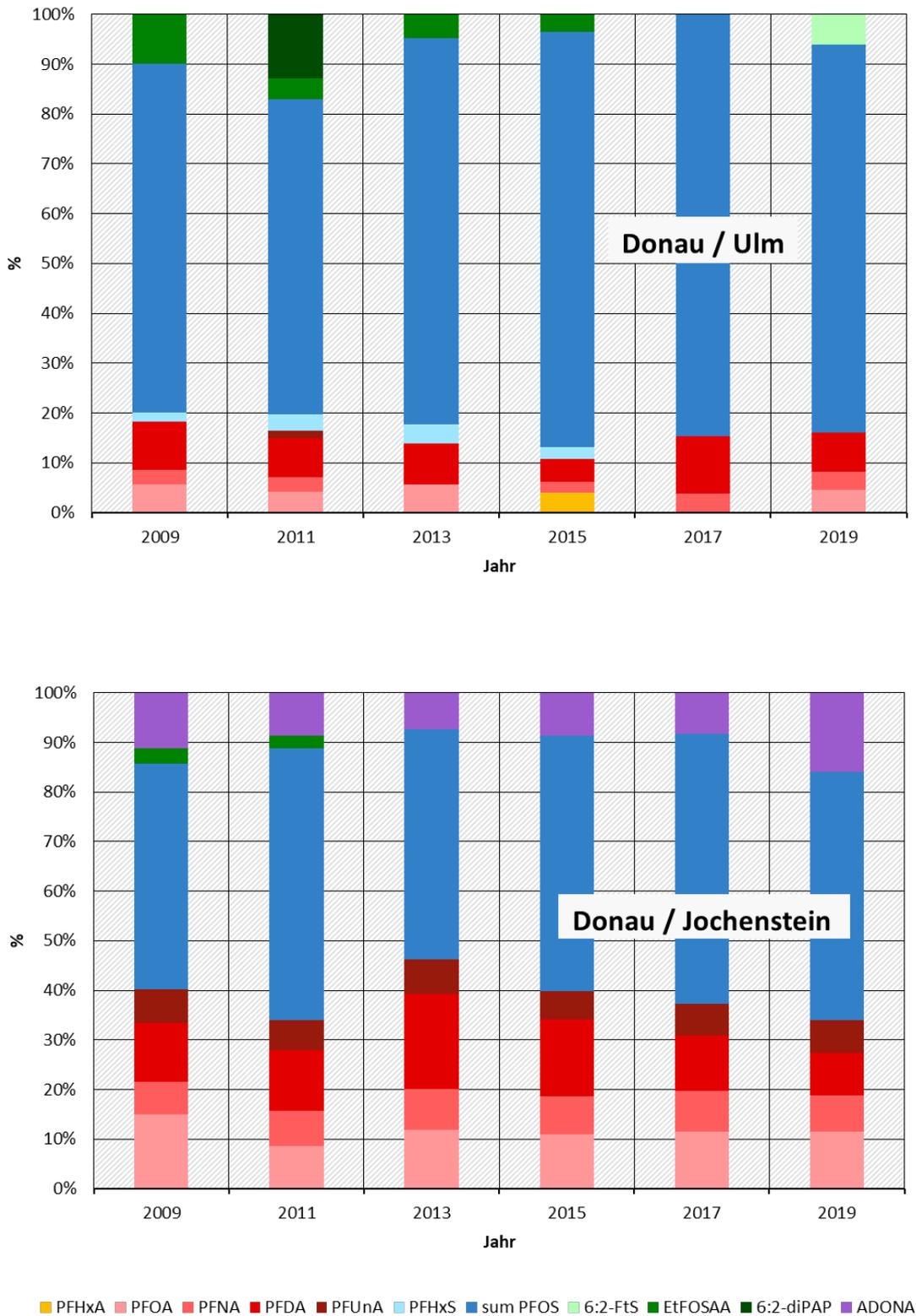
## A Anhang

**Abbildung 30: Targetanalytik: Vergleichende Darstellung der PFAS-Muster in Schwebstoff-Proben von den UPB-Probenahme­flächen in deutschen Fließgewässern zwischen 2005 und 2019.**



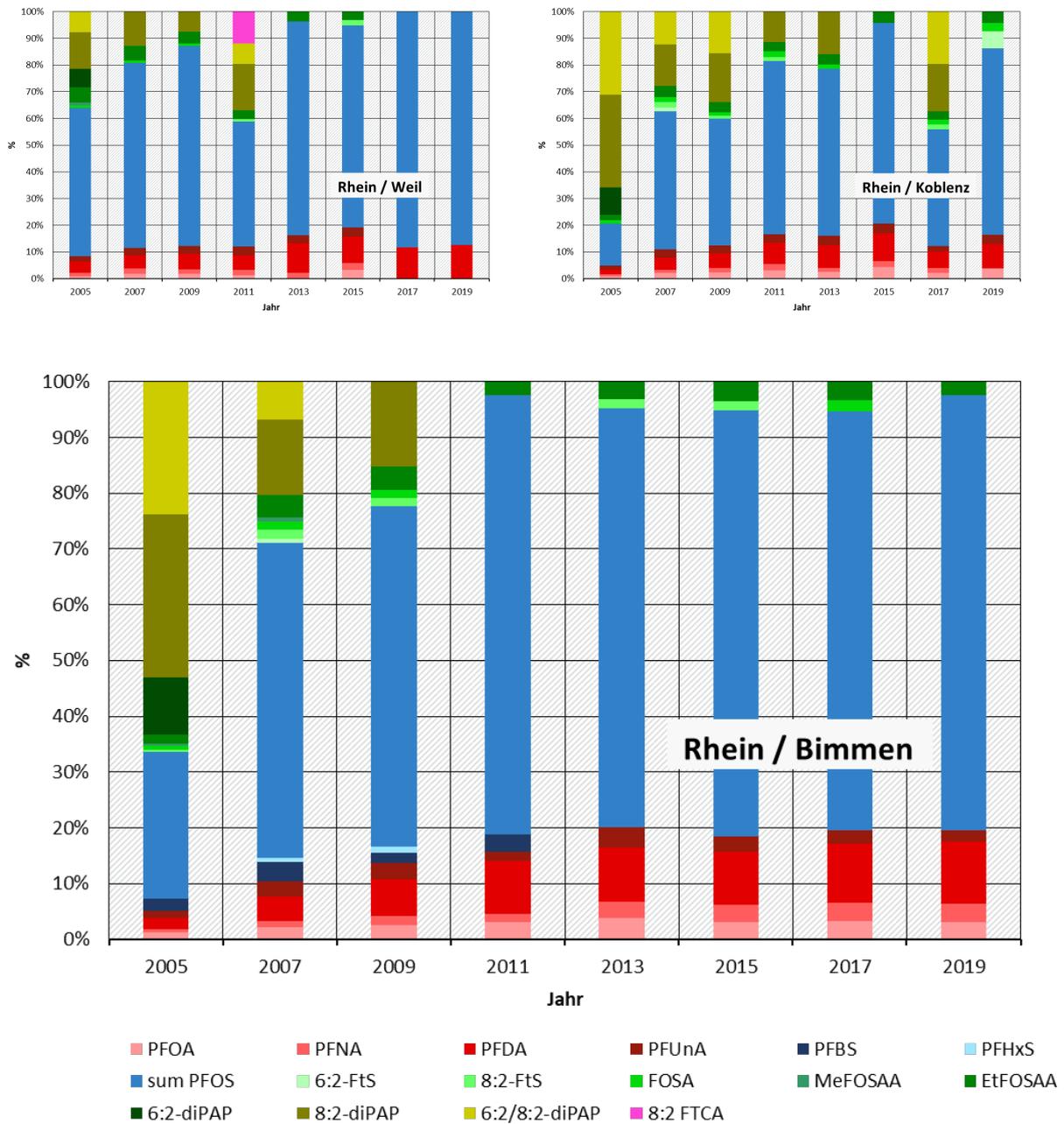
D1: Donau/Ulm; D3: Donau/Jochenstein; R1: Rhein/Weil; R3: Rhein/Koblenz; R4: Rhein/Bimmen; S1: Saar/Güdingen; S2: Saar/Rehlingen; E1: Elbe/Prossen; E2: Elbe/Zehren; E4: Elbe/Cumlosen; E5: Elbe/Blankenese; Mu: Mulde/Dessau; Sa: Saale/Wettin. Quelle: (Göckener et al. 2022a).

**Abbildung 31: Targetanalytik: Prozentualer Anteil von Einzelstoffe an der PFAS-Gesamtbelastung in Schwebstoff-Proben von den UPB-Probenahmeeflächen in der Donau 2009 – 2019.**



Quelle: eigene Darstellung, Fraunhofer IME.

**Abbildung 32: Targetanalytik: Prozentualer Anteil von Einzelstoffe an der PFAS-Gesamtbelastung in Schwebstoff-Proben von den UPB-Probenahmeeflächen im Rhein zwischen 2005 und 2019.**



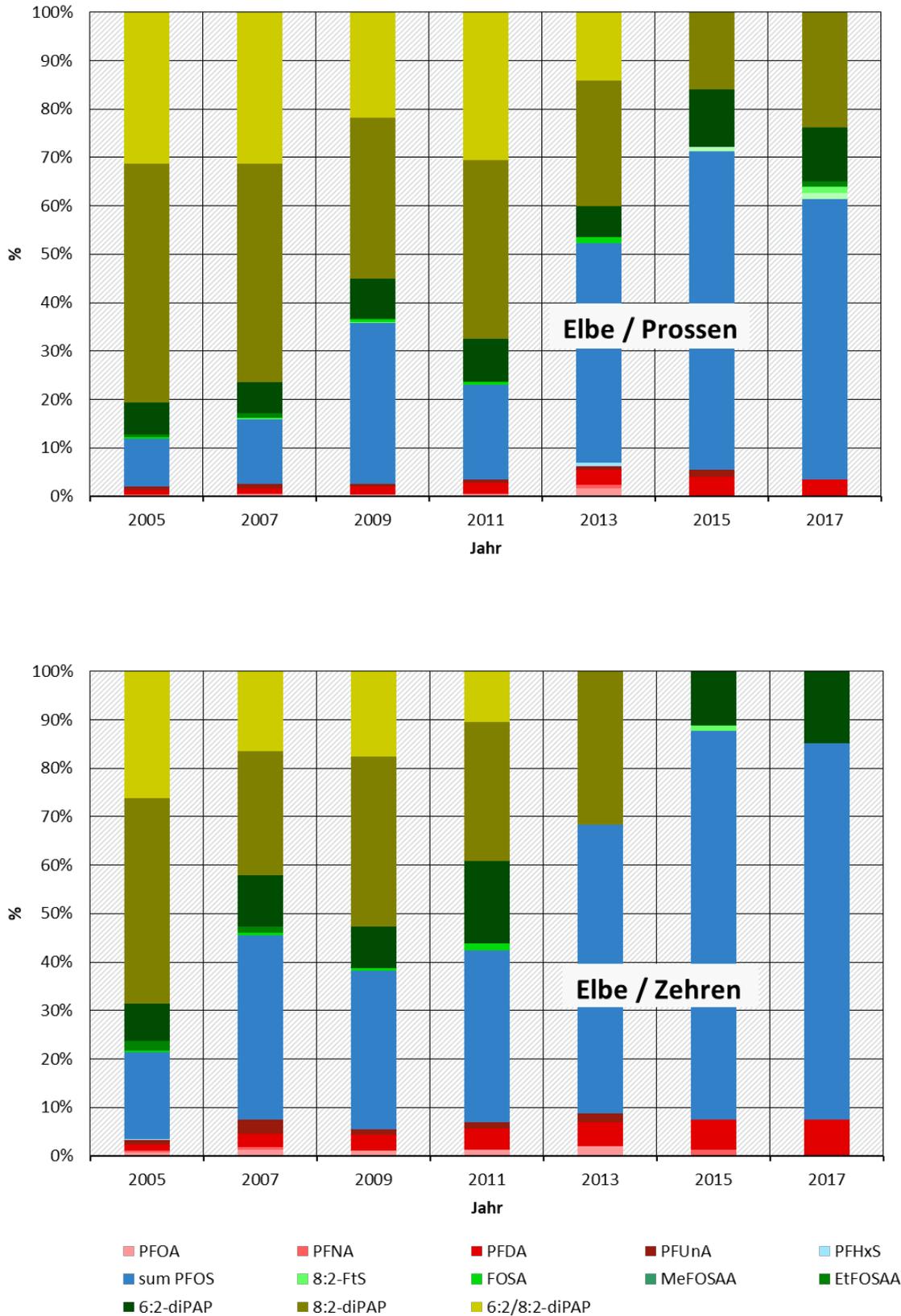
Quelle: eigene Darstellung, Fraunhofer IME.

**Abbildung 33: Targetanalytik: Prozentualer Anteil von Einzelstoffe an der PFAS-Gesamtbelastung in Schwebstoff-Proben von den UPB-Probenahmeeflächen in der Saar zwischen 2006 und 2019.**



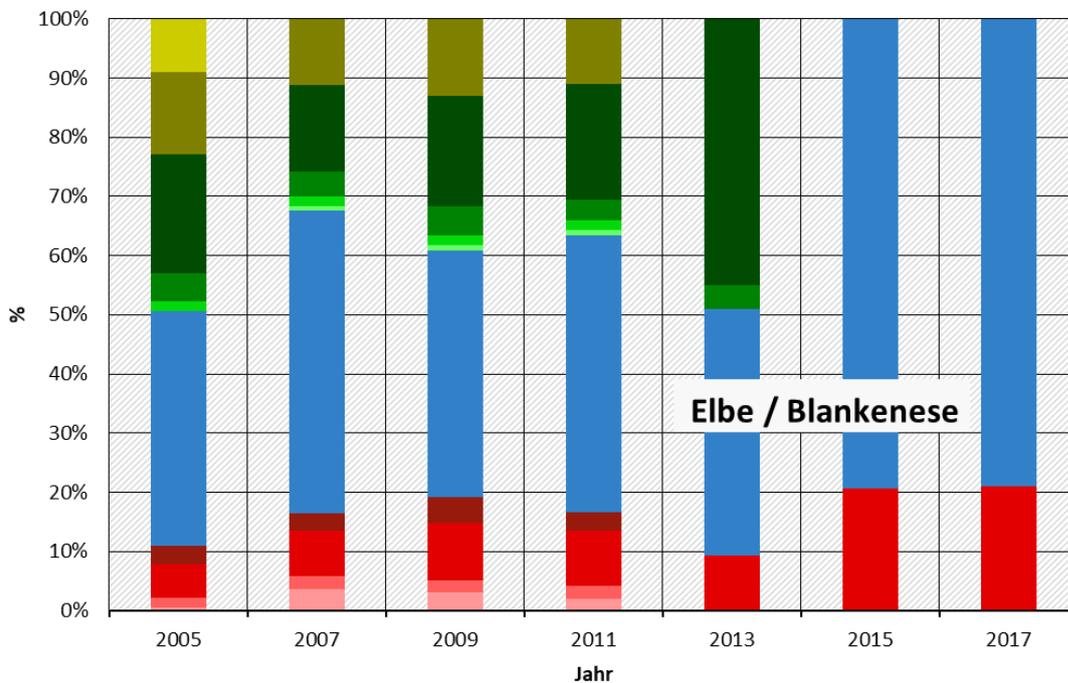
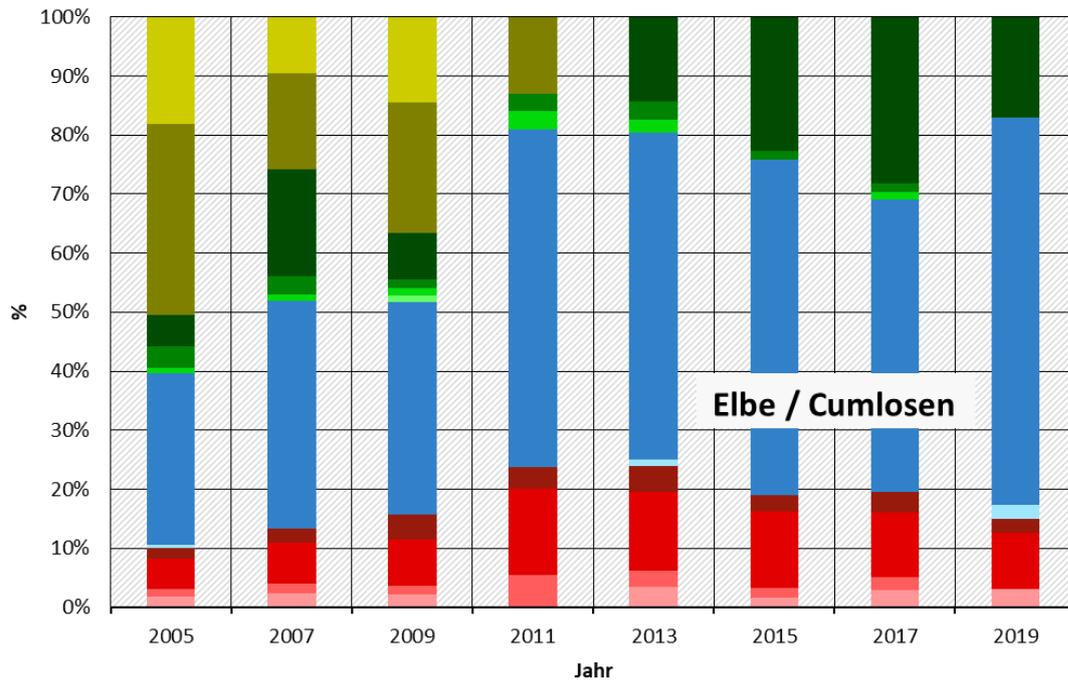
Quelle: eigene Darstellung, Fraunhofer IME.

**Abbildung 34: Targetanalytik: Prozentualer Anteil von Einzelstoffe an der PFAS-Gesamtbelastung in Schwebstoff-Proben von den UPB-Probenahme­flächen in der Elbe zwischen 2005 und 2019 (1).**



Quelle: eigene Darstellung, Fraunhofer IME.

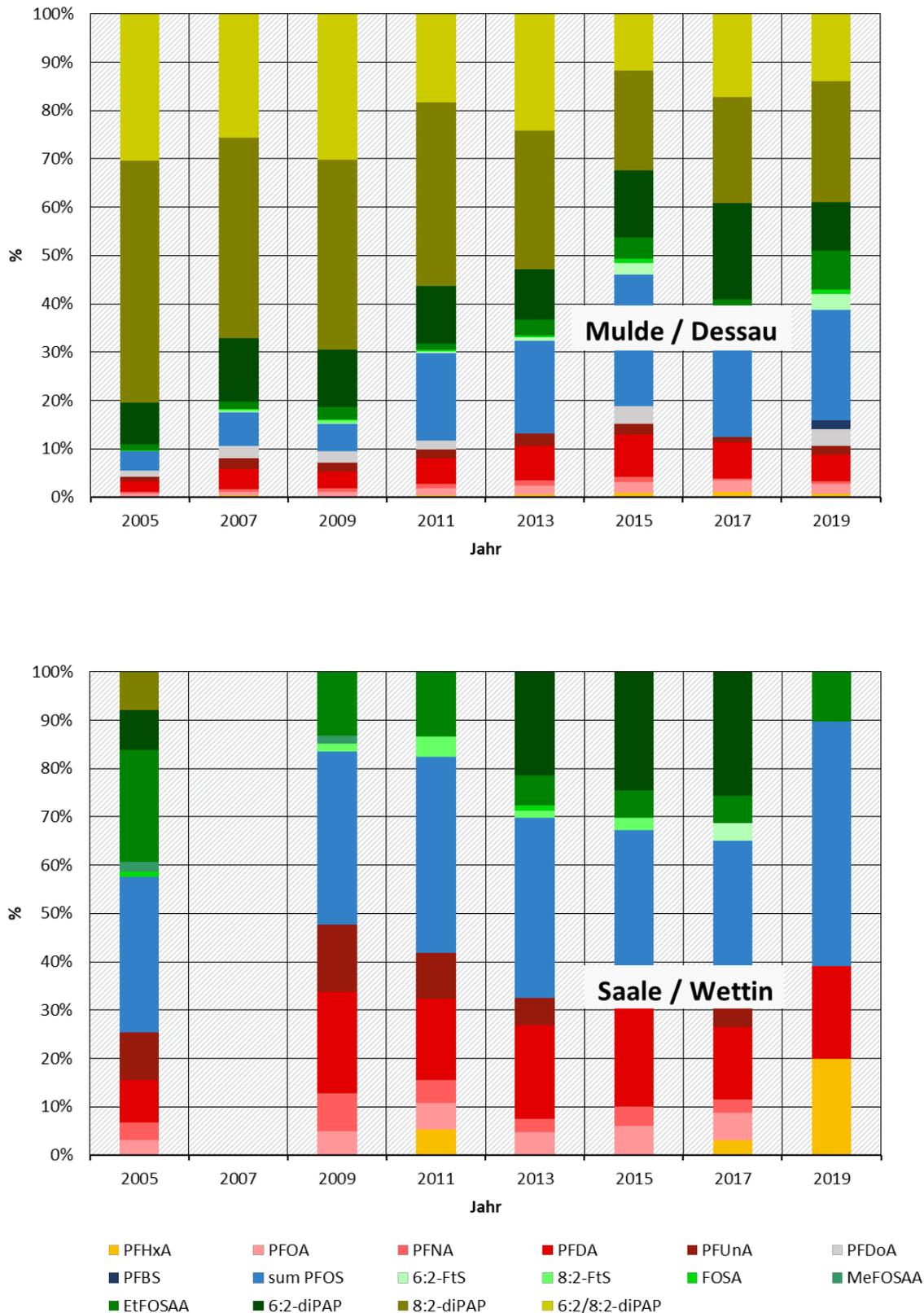
**Abbildung 35: Targetanalytik: Prozentualer Anteil von Einzelstoffe an der PFAS-Gesamtbelastung in Schwebstoff-Proben von den UPB-Probenahme­flächen in der Elbe zwischen 2005 und 2019 (2).**



- PFOA
  - PFNA
  - PFDA
  - PFUnA
  - PFHxS
  - sum PFOS
- 8:2-Fts
  - FOSA
  - EtFOSAA
  - 6:2-diPAP
  - 8:2-diPAP
  - 6:2/8:2-diPAP

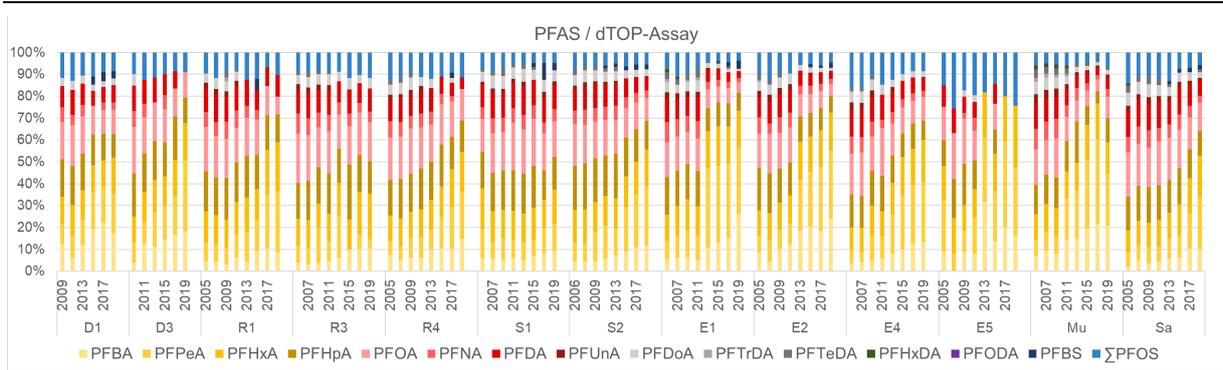
Quelle: eigene Darstellung, Fraunhofer IME.

**Abbildung 36: Targetanalytik: Prozentualer Anteil von Einzelstoffe an der PFAS-Gesamtbelastung in Schwebstoff-Proben von den UPB-Probenahmeeflächen in Mulde und Saale zwischen 2005 und 2019.**



Quelle: eigene Darstellung, Fraunhofer IME.

**Abbildung 37: dTOP-Assay: Vergleichende Darstellung der PFAS-Muster in Schwebstoff-Proben von den UPB-Probenahme­flächen in deutschen Fließgewässern zwischen 2005 und 2019.**



D1: Donau/Ulm; D3: Donau/Jochenstein; R1: Rhein/Weil; R3: Rhein/Koblenz; R4: Rhein/Bimmen; S1: Saar/Güdingen; S2: Saar/Rehlingen; E1: Elbe/Prossen; E2: Elbe/Zehren; E4: Elbe/Cumlosen; E5: Elbe/Blankenese; Mu: Mulde/Dessau; Sa: Saale/Wettin. Quelle: (Göckener et al. 2022a).

**Tabelle 8: Ergebnisse der generalisierten linearen Modellierung der kurz- und langkettigen PFCA-Konzentrationen ( $\sum_{C4-C7}$  PFCA und  $\sum_{C8-C18}$  PFCA) in Schwebstoffen aus deutschen Flüssen, bestimmt mit dem dTOP-Assay.**

Die Referenzkategorie für ‚Fluss‘ wurde auf die Donau festgelegt.

Transformation in Prozent:  $(\exp(\text{Schätzung})-1) \cdot 100$ .

Feste Faktoren		Veränderungen [%]	Schätzwert	Standardfehler	t-Wert	p-Wert
$\log_e(\sum_{C4-C7} \text{PFCA}) [\mu\text{g}/\text{kg TG}]$						
Jahr		-0,64	-0,01	0,01	-0,69	0,49
Fluss	Elbe	+72,2	0,54	0,14	3,79	<0,001
	Mulde	+596	1,94	0,19	10,05	<0,001
	Rhein	+94,1	0,66	0,15	4,37	<0,001
	Saale	+50,8	0,41	0,20	2,09	<0,05
	Saar	+74,8	0,56	0,17	3,35	0,001
TOC [%]		+36,7	0,31	0,03	10,35	<0,001
$\log_e(\sum_{C8-C18} \text{PFCA}) [\mu\text{g}/\text{kg TG}]^*$						
Jahr		-9,65	-0,10	0,01	-9,57	<0,001
Fluss	Elbe	+32,0	0,28	0,16	1,73	0,09
	Mulde	+462	1,73	0,22	8,00	<0,001
	Rhein	+127	0,82	0,17	4,83	<0,001
	Saale	+126	0,81	0,22	3,71	<0,001
	Saar	+108	0,73	0,19	3,93	<0,001
TOC [%]		+36,6	0,31	0,03	9,23	<0,001

\*In den Jahren 2013, 2017 und 2019 lagen die  $\sum_{C8-C18}$  PFCA-Werte in Schwebstoffen von dem Standort Elbe/Blankenese unterhalb des LOQ. Da Werte < LOQ in der Berechnung als Null gesetzt werden, musste eine  $\log_e$ -Shift-Transformation durchgeführt werden.

**Tabelle 9: Physikalisch-chemische Eigenschaften von Schwebstoffen an den Probenahmestellen der Deutschen Umweltprobenbank.**

Probenahme­fläche	Untersuchungs­zeitraum	pH	TOC [%]	Sand [%]	Schluff [%]	Ton [%]
Rhein / Weil	2005 – 2019	6,56 – 6,96	2,46 – 4,55	3,1 – 18,0	56,2 – 77,1	14,6 – 75,7
Rhein / Koblenz	2005 – 2019	7,02 – 7,36	2,38 – 3,94	4,3 – 7,9	61,8 – 82,5	11,1 – 32,2
Rhein / Bimmen	2005 – 2019	7,14 – 7,37	3,67 – 5,58	2,7 – 17,0	65,7 – 74,1	17,3 – 26,5
Saar / GÜdingen	2006 – 2019	6,76 – 7,31	4,63 – 6,39	5,9 – 28,5	46,2 – 64,1	25,4 – 36,4
Saar / Rehlingen	2006 – 2019	6,64 – 7,20	5,17 – 8,17	1,6 – 18,0	53,7 – 62,7	28,4 – 40,8
Elbe / Prossen	2005 – 2019	6,53 – 6,95	5,27 – 7,57	5,8 – 11,2	56,9 – 77,4	16,3 – 34,9
Elbe / Zehren	2005 – 2019	6,42 – 7,14	3,48 – 5,79	1,9 – 10,9	64,9 – 80,4	17,1 – 26,2
Elbe / Cumlosen	2005 – 2019	6,86 – 7,30	4,14 – 7,24	3,7 – 20,9	74,3 – 88,1	4,8 – 21,8
Elbe / Blankenese	2005 – 2019	7,05 – 7,47	1,26 – 4,33	9,1 – 26,9	60,3 – 82,2	5,1 – 16,4
Saale / Wettin	2005 – 2019	7,06 – 7,38	5,13 – 6,48	0,9 – 2,5	62,7 – 83,9	14,0 – 35,4
Mulde / Dessau	2005 – 2019	6,44 – 6,96	2,71 – 5,62	6,6 – 21,9	60,1 – 79,6	10,1 – 20,9
Donau / Ulm	2009 – 2019	7,01 – 7,16	5,67 – 7,89	5,1 – 8,9	62,4 – 71,3	23,1 – 30,2
Danube / Jochenstein	2009 – 2019	7,05 – 7,25	1,33 – 3,72	9,7 – 19,7	63,4 – 73,4	12,4 – 19,2

**Tabelle 10: Jährliche Schwebstoff-gebundene PFAS-Frachten (kg/a) an den Probenahmestellen der deutschen Umweltprobenbank im jeweils ersten Jahr des Untersuchungszeitraumes und in 2017 und 2019.**

Die Berechnungen basieren auf PFAS-Konzentrationen, die mittels Targetanalytik (LOQ: 0,05 - 0,5 µg/kg Trockengewicht) und dTOP-Assay (LOQ: 1,0 µg/kg Trockengewicht) bestimmt wurden, sowie auf öffentlich verfügbaren Daten zu Abflussmengen und Schwebstoff-Konzentration, z. B. von den Internationalen Kommissionen zum Schutz des Rheins (IKSR), der Elbe (IKSE) und der Donau (IPCDR).

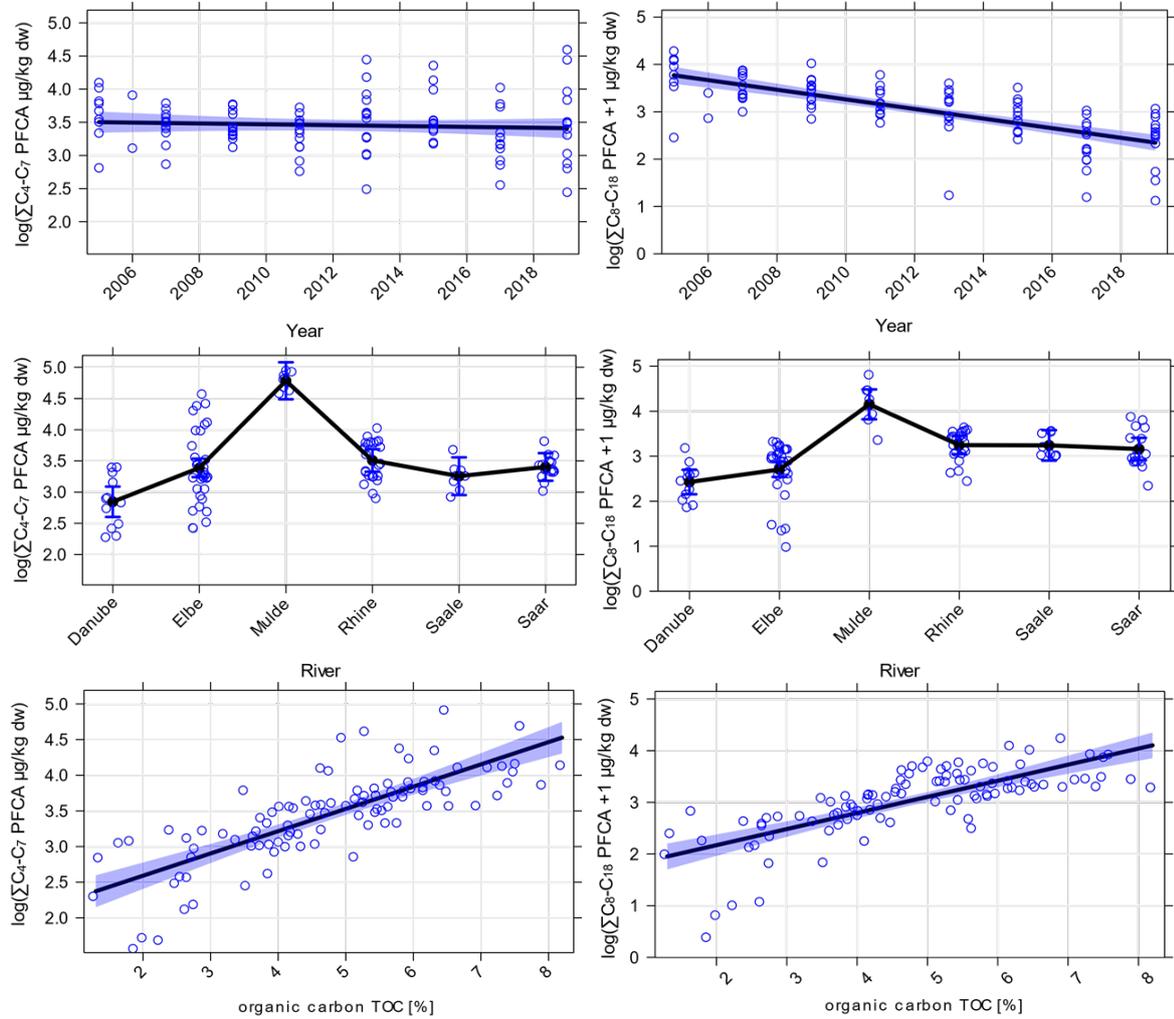
Fluss	Probenahmefläche	Jahr	Abflussmenge [m³/s]	Schwebstoff-Konz. [g/m³]	Targetanalytik [kg/a]					d-TOP-Assay [kg/a]				
					ΣPFCA	ΣPFSA	ΣSulfonamide	ΣdiPAP	ΣPFAS Target	ΣPFCA	ΣPFSA	ΣPFAS dTOP	ΣC4-C7 PFCA	ΣC8-C18 PFCA
Rhein	Weil	2005	922	9,9	0,188	1,24	0,172	0,632	2,23	19,1	2,07	21,2	9,66	9,48
		2017	911	8,2	0,034	0,255	<LOQ	<LOQ	0,289	6,31	0,467	6,77	4,83	1,48
		2019	950	11,5	0,044	0,306	<LOQ	<LOQ	0,350	5,06	0,579	5,64	4,05	1,01
	Koblenz	2005	1515	22,9	0,679	2,14	0,456	10,4	13,7	68,7	6,69	75,4	30,5	38,2
		2017	1414	13,4	0,259	0,929	0,106	0,793	2,124	19,4	2,26	21,7	11,5	7,92
		2019	1538	14,9	0,198	0,847	0,090	<LOQ	1,21	17,8	2,37	20,2	10,2	7,68
	Bimmen	2005	1917	38,4	2,49	14,1	1,39	31,1	49,1	185	26,3	211	87,9	97,1
		2017	1782	15,0	0,467	1,803	0,127	<LOQ	2,40	34,0	4,51	38,5	23,6	10,4
		2019	1943	17,8	0,760	3,04	0,092	<LOQ	3,89	39,4	5,12	44,5	30,6	8,78
Saar	Güdingen	2006	24,0	15,2	0,003	0,037	0,011	0,009	0,060	1,50	0,116	1,61	0,882	0,615
		2017	33,6	18,4	0,002	0,019	0,001	<LOQ	0,022	1,06	0,152	1,21	0,557	0,502
		2019	31,3	5,2	<LOQ	0,005	<LOQ	<LOQ	0,005	0,301	0,027	0,328	0,172	0,129
	Rehlingen	2006	24,0	15,2	0,002	0,040	0,012	0,018	0,074	1,35	0,124	1,48	0,709	0,643
		2017	33,6	20,8	0,003	0,040	0,001	<LOQ	0,045	1,64	0,143	1,78	1,15	0,482

					Targetanalytik [kg/a]					d-TOP-Assay [kg/a]				
		2019	31,3	5,2	<LOQ	0,005	<LOQ	<LOQ	0,005	0,314	0,026	0,340	0,233	0,081
Elbe	Prossen	2005	344	16,7	0,163	0,841	0,072	7,36	8,44	18,7	1,58	20,3	8,69	9,99
		2017	199	13,9	0,017	0,288	0,005	0,174	0,497	10,4	0,717	11,1	8,55	1,86
		2019	199	16,2	0,044	0,516	0,014	0,079	0,676	<b>20,7</b>	<b>1,67</b>	<b>22,4</b>	<b>18,3</b>	2,46
	Zehren	2005	354	11	0,116	0,646	0,089	2,73	3,58	13,1	1,48	14,6	6,86	6,23
		2017	212	17	0,030	0,318	<LOQ	0,061	0,410	10,2	0,763	11,0	8,19	2,04
		2019	204	22	0,057	0,441	<LOQ	<LOQ	0,497	10,2	1,04	11,2	<b>8,27</b>	1,92
	Cumlosen	2005	682	23	1,04	3,08	0,474	5,79	10,4	33,8	6,44	40,2	14,1	19,7
		2017	476	22	0,289	0,732	0,040	0,418	1,478	16,9	1,58	18,4	12,5	4,41
		2019	382	28	0,150	0,686	<LOQ	0,171	1,01	13,3	1,25	14,5	10,0	3,26
	Blankenese*	2005	727	46	1,15	4,22	0,663	4,57	10,6	11,8	2,13	14,0	8,38	3,47
		2017	n.a.	70,6	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
		2019	n.a.	63,3	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Saale	Wettin	2005	107	15	0,094	0,118	0,097	0,060	0,368	4,88	0,802	5,69	1,94	2,95
		2017	73	18	0,041	0,035	0,007	0,030	0,117	2,41	0,236	2,64	1,47	0,932
		2019	55,5	16	0,006	0,008	0,002	<LOQ	0,016	2,20	0,186	2,39	1,53	0,674
Mulde	Dessau	2005	90	6,6	0,089	0,069	0,022	1,48	1,66	3,06	0,195	3,25	1,29	1,77
		2017	56	8,2	0,021	0,036	0,008	0,099	0,167	2,20	0,084	2,28	1,88	0,321
		2019	n.a.	11	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Danube	Ulm	2009	148	9,2	0,028	0,109	0,015	<LOQ	0,152	2,08	0,274	2,35	1,20	0,874

					Targetanalytik [kg/a]				d-TOP-Assay [kg/a]					
		2017	149	14,3	0,020	0,109	<LOQ	<LOQ	0,129	2,33	0,356	2,68	1,68	0,643
		2019	n.a.	n.a.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
	Jochenstein	2009	1433	14,2	0,700	0,789	0,053	<LOQ	1,74	14,7	1,62	16,3	7,32	7,41
		2017	1307	24,1	0,488	0,713	<LOQ	<LOQ	1,310	15,0	1,41	16,4	11,6	3,39
		2019	1446	n.a.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.

\*Blankenese liegt der der Gezeitenzone der Elbe, sodass eine Messung der Abflussmenge schwierig ist; n.a.: nicht verfügbar (not available); n.d.: nicht bestimmt (not determined), da für 2017 und 2019 keine Daten für Abfluss und/oder Schwebstoff-Konzentration vorlagen; LOQ: Bestimmungsgrenze (limit of Quantification); Fett: Belastungen 2019 höher als 2005.

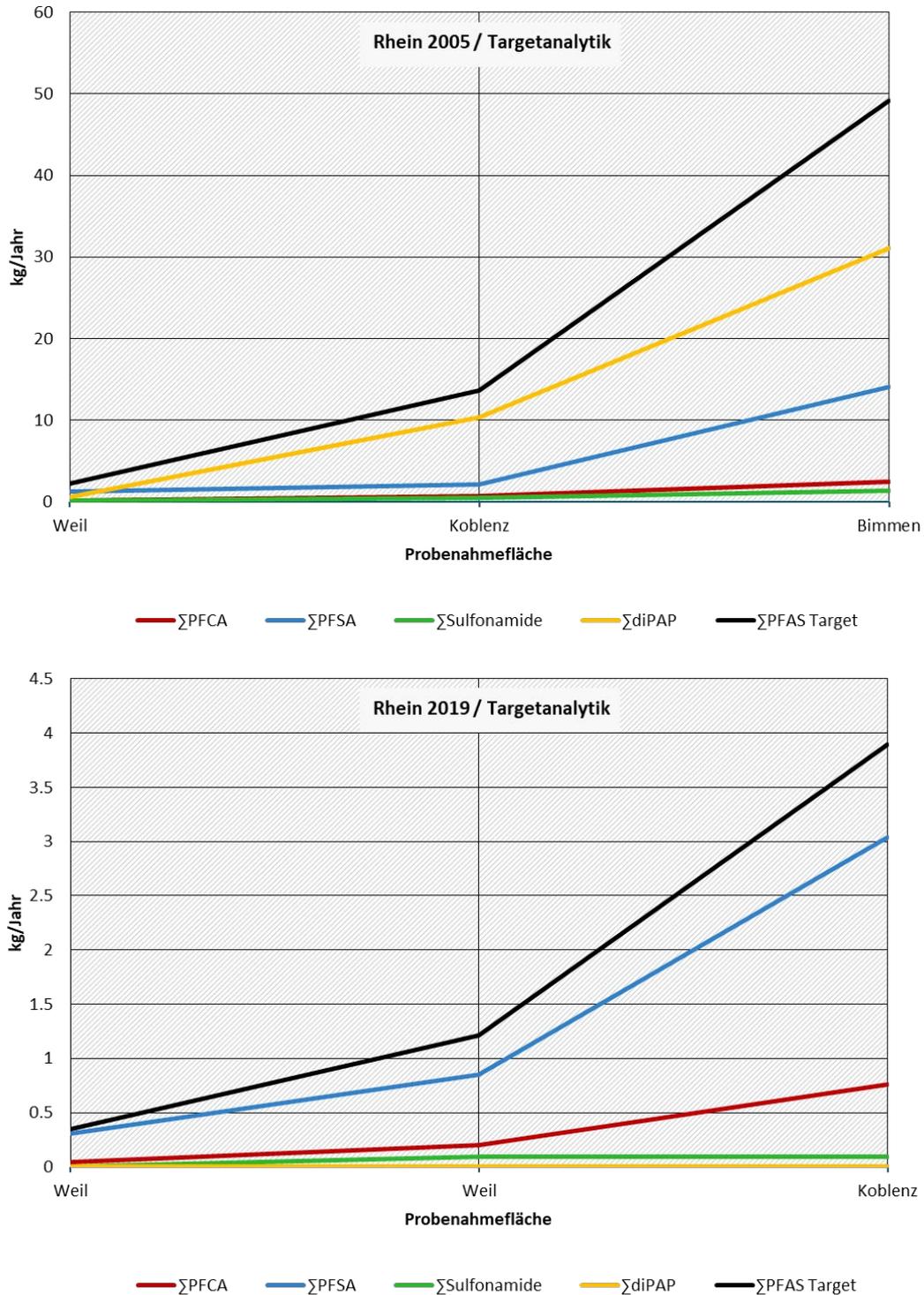
**Abbildung 38:** ‚Predictor effect plots‘ mit partieller Regressionslinie, partiellen Residuen (Punkte) und 95 %-Konfidenzintervallen oder Fehlerbalken, die die Effekte der unabhängigen Variablen ‚Jahr‘ (obere Felder), ‚Fluss‘ (mittlere Felder) und ‚Gesamtkohlenstoff‘ (TOC, untere Felder) auf die  $\log_e$ -transformierten Konzentrationen kurzketziger ( $\sum_{C4-C7}$ , linke Seite) und langkettiger ( $\sum_{C8-C18}$ , rechte Seite) PFCA-Konzentrationen ( $\mu\text{g}/\text{kg}$  Trockengewicht (dw)) in Schwebstoffen aus deutschen Flüssen zeigen, die mit dem dTOP-Assay bestimmt wurden, LOQ: 1,0  $\mu\text{g}/\text{kg}$ .



Quelle: (Göckener et al. 2022a).

**Abbildung 39: Jährliche durch Schwebstoffe transportierte PFAS-Fracht (kg/a) im Rhein in den Jahren 2005 und 2019.**

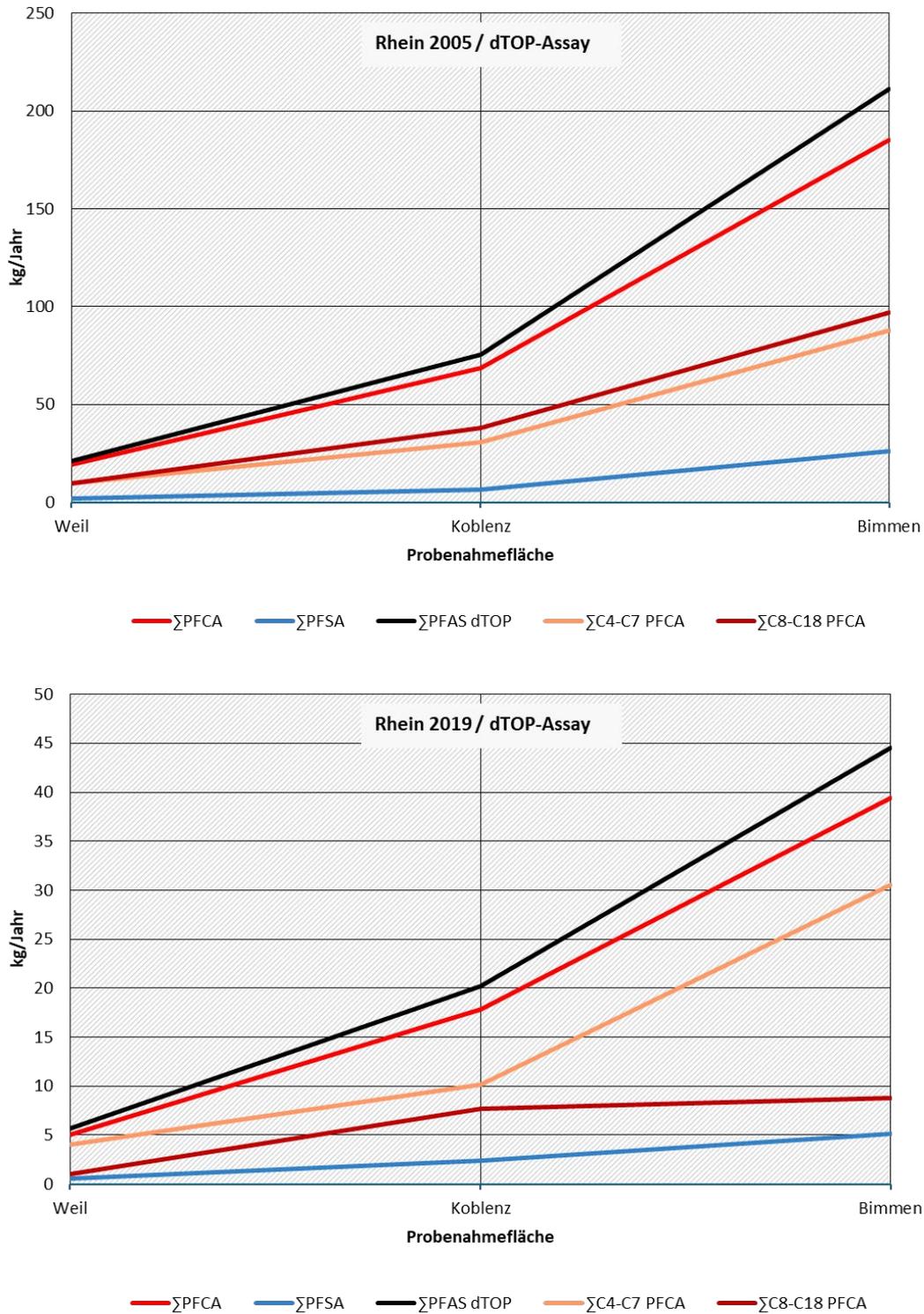
Die Berechnungen basieren auf PFAS- Trockengewichtskonzentrationen, die durch Targetanalytik (LOQ: 0,05 - 0,5 µg/kg) bestimmt wurden, und auf Daten der Internationalen Kommission zum Schutz des Rheins (IKSR).  
Achtung: unterschiedliche Skalierung der y-Achse.



Quelle: (Göckener et al. 2022a).

**Abbildung 40: Jährliche durch Schwebstoffe transportierte PFAS-Fracht (kg/a) im Rhein in den Jahren 2005 und 2019.**

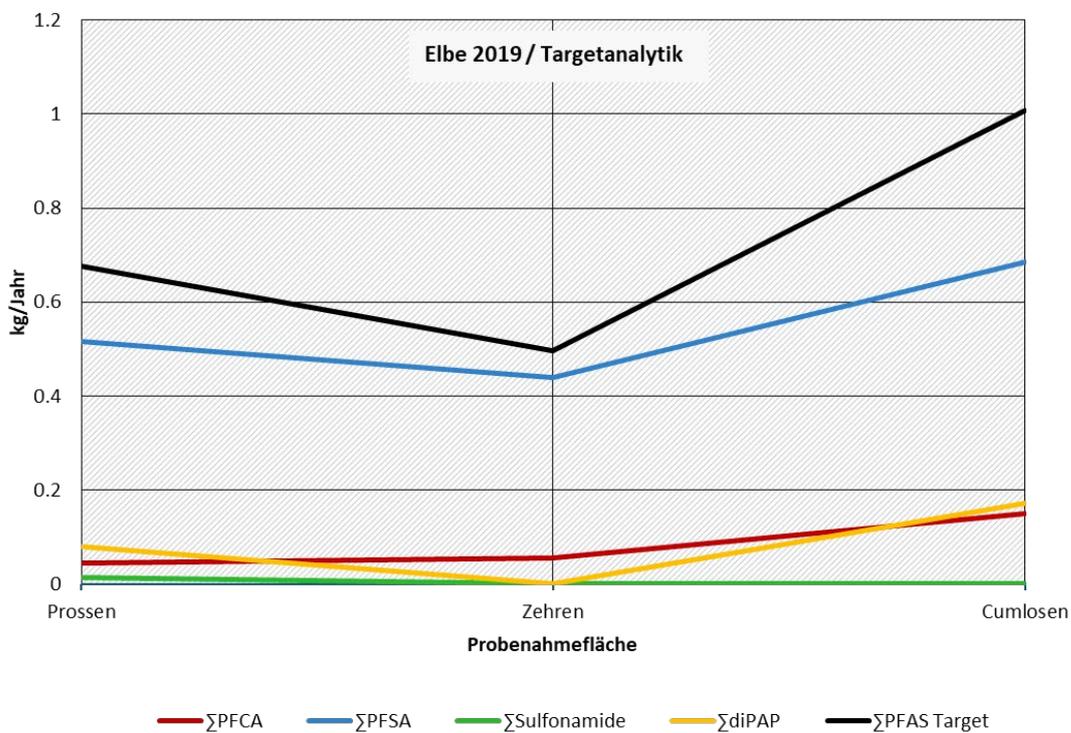
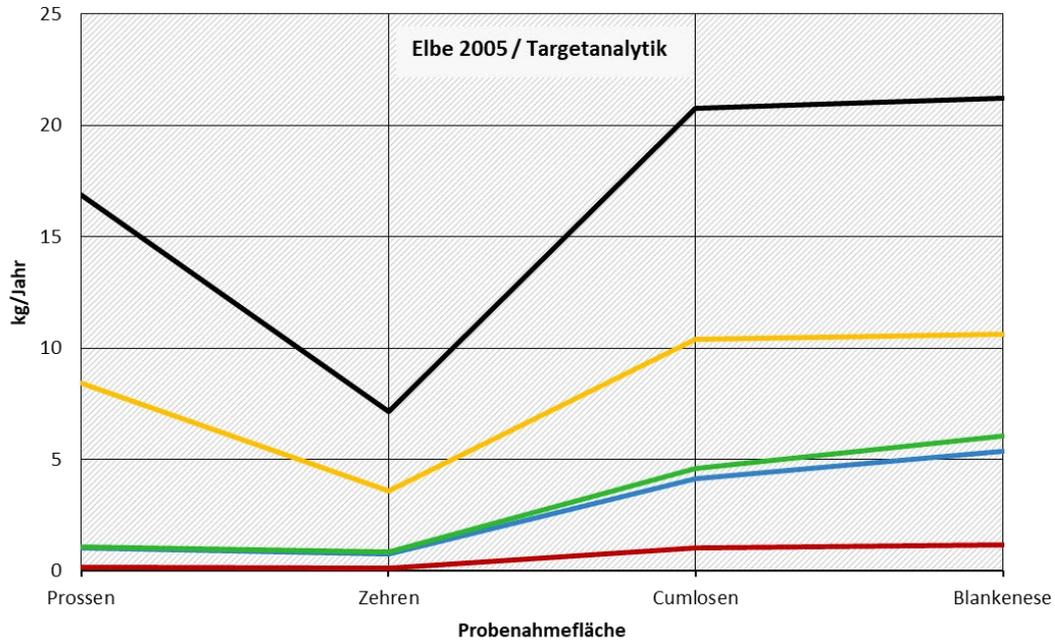
Die Berechnungen basieren auf PFAS- Trockengewichtskonzentrationen, die durch dTOP-Assay (LOQ: 1,0 µg/kg) bestimmt wurden, und auf Daten der Internationalen Kommission zum Schutz des Rheins (IKSR). Achtung: unterschiedliche Skalierung der y-Achse.



Quelle: (Göckener et al. 2022a).

**Abbildung 41: Jährliche durch Schwebstoffe transportierte PFAS-Fracht (kg/a) in der Elbe in den Jahren 2005 und 2019.**

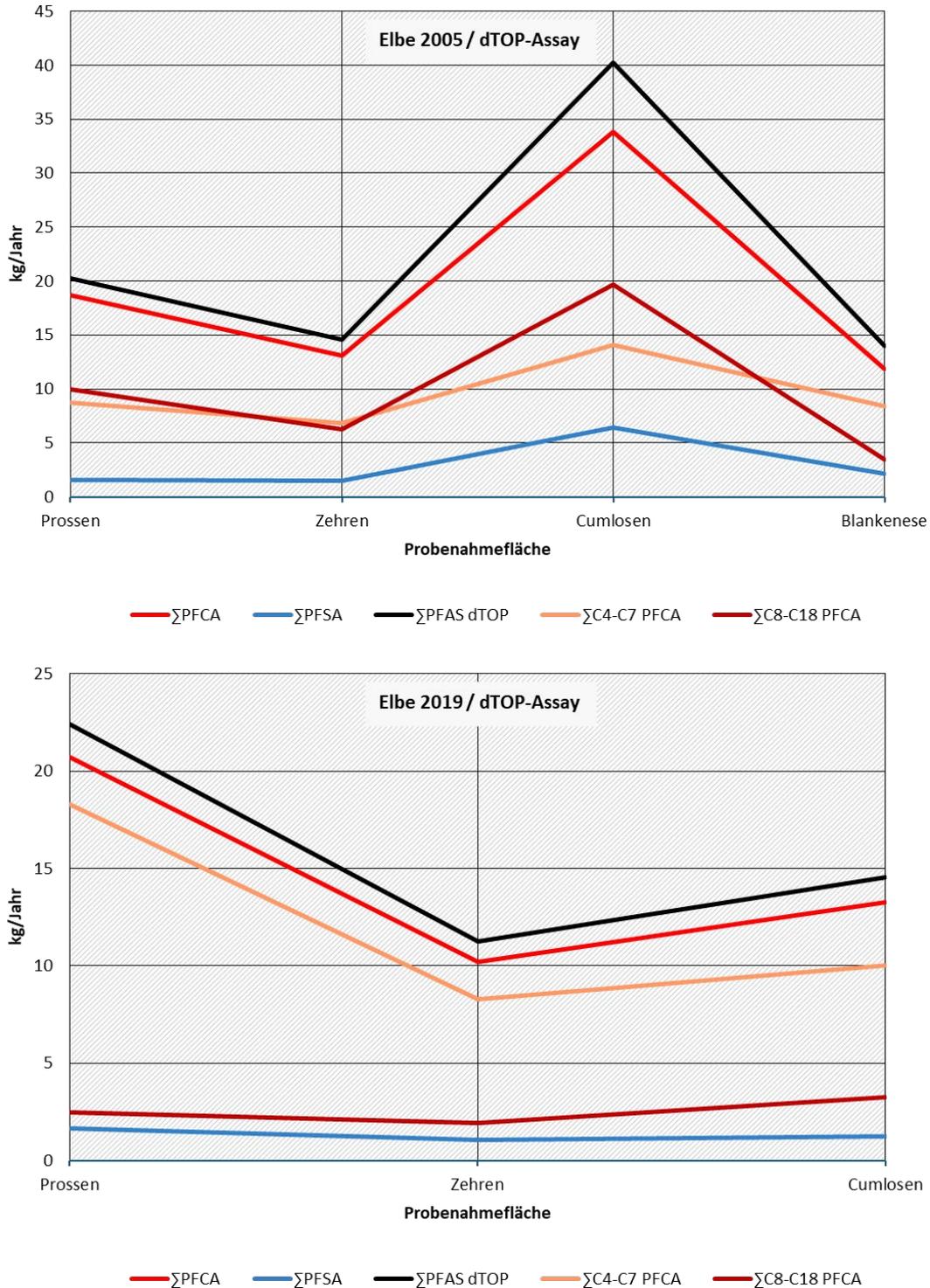
Die Berechnungen basieren auf PFAS- Trockengewichtskonzentrationen, die durch Targetanalytik (LOQ: 0,05 - 0,5 µg/kg) bestimmt wurden, und auf Daten der Internationalen Kommission zum Schutz der Elbe (IKSE).  
Achtung: unterschiedliche Skalierung der y-Achse.



Für Blankenese war für 2019 keine Berechnung möglich. Quelle: (Göckener et al. 2022a).

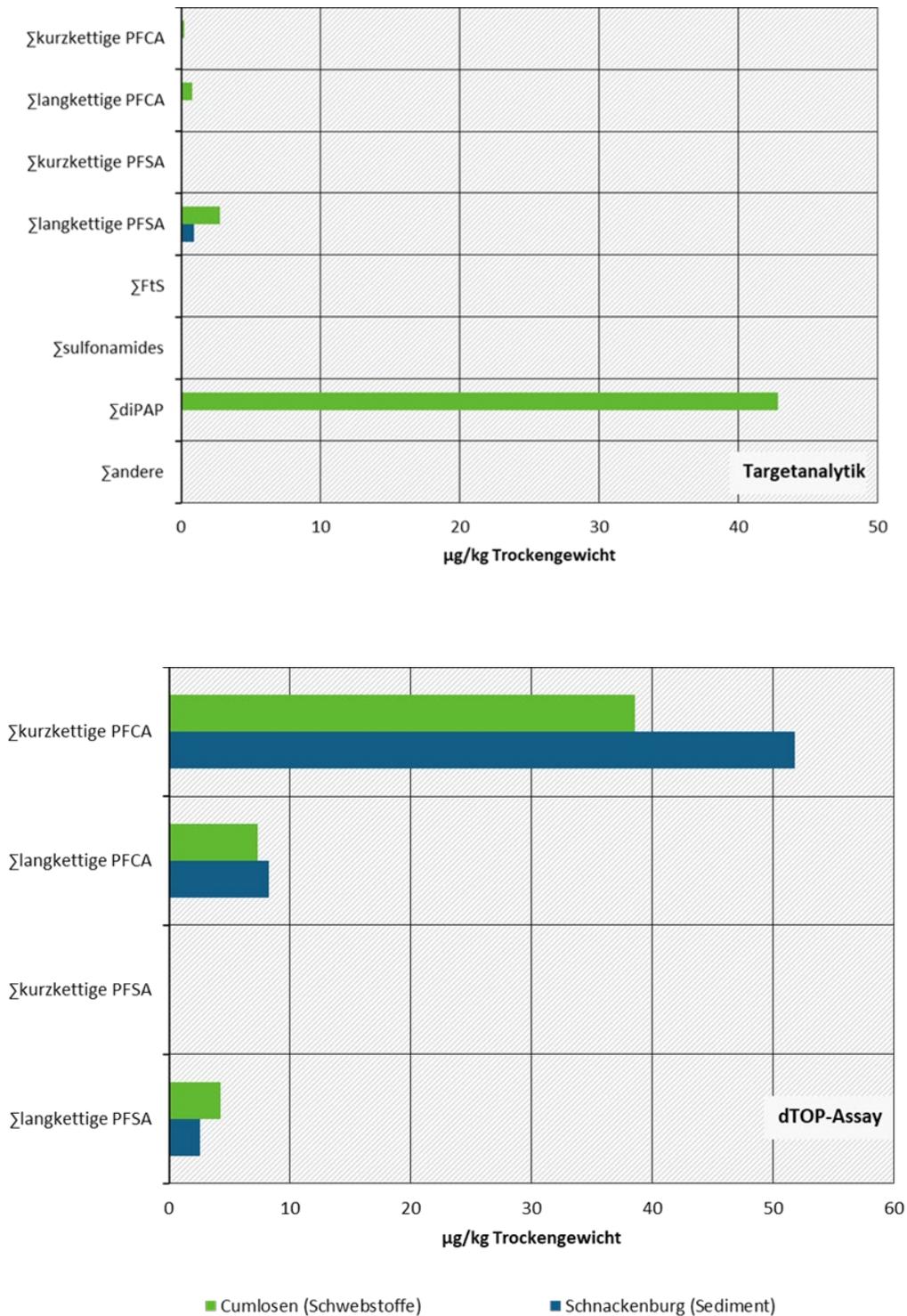
**Abbildung 42: Jährliche durch Schwebstoffe transportierte PFAS-Fracht (kg/a) in der Elbe in den Jahren 2005 und 2019.**

Die Berechnungen basieren auf PFAS- Trockengewichtskonzentrationen, die durch dTOP-Assay (LOQ: 1,0 µg/kg) bestimmt wurden, und auf Daten der Internationalen Kommission zum Schutz der Elbe (IKSE). Achtung: unterschiedliche Skalierung der y-Achse.



Für Blankenese war 2019 keine Berechnung möglich. Quelle: (Göckener et al. 2022a).

**Abbildung 43: Vergleich der PFAS-Belastung von Schwebstoffen und Sediment an den benachbarten Elbe-Probenahmeflächen Cumlosen und Schnackenburg.**



Quelle: eigene Darstellung, Fraunhofer IME.