



Vorarlberg
unser Land



Per- und polyfluorierte Alkylsubstanzen (PFAS) in Vorarlberg



Umweltinstitut – Bericht UI-05/2021

umweltbundesamt^U

Per- und polyfluorierte Alkylsubstanzen (PFAS) in Vorarlberg



Gesamtbearbeitung:

Monika Humer (monika.humer@vorarlberg.at)

Christoph Scheffknecht (christoph.scheffknecht@vorarlberg.at)

Unter Mitarbeit von:

Arkin Darici, Silvina Dria, Katharina Drucker, Walter Hämmerle, Sandra Kulcsar, Norbert Lerchster, Julia Lemberger, Monika Schmieder, Philipp Steinbichl, Laurin Sutter, Dennis Wor-gull

Biologische Wirktests:

Peter Behnisch, BioDetection Systems b.v., Amsterdam (peter.behnisch@bds.nl)

Non-Target-Screening:

Anna-Lena Grabher, Umweltbundesamt, Wien (anna-lena.grabher@umweltbundesamt.at)

Impressum

Herausgeber und Medieninhaber:

Amt der Vorarlberger Landesregierung

Römerstraße 15, 6901 Bregenz

Verleger:

Institut für Umwelt und Lebensmittelsicherheit des Landes Vorarlberg

Montfortstraße 4, 6901 Bregenz

T +43 5574 511 42099

Titelbild: PFAS in der Umwelt

Quelle: Umweltinstitut

Bregenz, Juni 2021

Inhalt

1	Einleitung und Motivation	3
2	Stoffeigenschaften und Verwendung der PFAS	3
2.1	Was sind PFAS?	3
2.2	Verwendung.....	4
2.3	Warum sind PFAS für die Umwelt und den Menschen problematisch?	5
2.4	Abbaubarkeit und Anreicherung in der Umwelt	5
2.5	Nachweis und Messung	5
2.6	Rechtliche Rahmenbedingungen	7
3	PFAS in der Umwelt	9
3.1	Herkunft/Eintragswege/Quellen	9
3.2	Verbreitung in der Umwelt	9
3.3	Schadstofftransfer	10
3.3.1	Pfad Boden/Grundwasser/Trinkwasser.....	10
3.3.2	Pfad Boden/Pflanze/Nahrungs- und Futtermittel	10
4	Probenauswahl und Standorte	11
5	Methodik	12
5.1	Einzelstoffanalytik.....	12
5.1.1	Feststoffproben	12
5.1.2	Flüssigproben.....	12
5.2	Summenparameter AOF und TOP-Assay	12
5.3	Wirktest	12
5.4	Non-Target Analytik	13
6	Ergebnisse	14
6.1	Boden.....	14
6.1.1	Feststoff.....	14
6.1.2	Eluat	17
6.1.3	Vergleich Feststoff & Eluat	20
6.1.4	Hintergrundbelastung	22
6.1.5	AOF und TOP-Assay	25
6.1.6	Wirktest	27
6.2	Non-Target-Analytik.....	28
6.3	Materialien (Klärschlammkompost und Gärrückstand)	29
6.4	Gras	30
6.5	Grundwasser	30
6.6	Niederschlag	32
6.7	Abwasser und Deponiesickerwasser	33

6.8	Vergleich der gemessenen Konzentrationen in den verschiedenen (Umwelt-)Medien	36
7	Fallbeispiele	38
7.1	Fallbeispiel A: Deposition.....	38
7.2	Fallbeispiel B: Löschmittel.....	39
7.3	Fallbeispiel C: Kommunale Abwasserreinigung	40
7.4	Fallbeispiel D: Landwirtschaft	41
7.5	Fallbeispiel F: Abfallentsorgung.....	42
8	Zusammenfassung.....	43
9	Ausblick	43
10	Literatur	44

Abkürzungen

AFFF	Aqueous Film Forming Foam (Löschmittel)
AOF	Adsorbierbares organisches Fluor
ARA	Abwasserreinigungsanlage
AW	Abwasser
BG	Bestimmungsgrenze
GW	Grundwasser
KS	Klärschlamm
NG	Nachweisgrenze
PFAS	Per- und polyfluorierte Alkylsubstanzen
SW	Sickerwasser
TOP	Total oxidizable precursor (TOP-Assay)
TR β CALUX	Thyroid hormon receptor chemical activated luciferase expression
TTR	Schilddrüsen-Transportprotein Transthyretin

1 Einleitung und Motivation

In unserer Umwelt landen unzählige Tonnen von Chemikalien aus Industrie und Konsum. Über Lebensmittel und Luft finden sie auch ihren Weg zum Menschen. Besonders bedenklich sind Stoffe mit hoher Toxizität, die zudem schwerer abbaubar („Persistenz“) sind und sich in der Umwelt und im Menschen anreichern („Bioakkumulation“). Zu diesen Stoffen zählen die per- und polyfluorierten Verbindungen (PFAS), die eine breite Anwendungsvielfalt haben. Deswegen und auch auf Grund ihrer Mobilität verteilen sich diese Stoffe über verschiedenste Pfade in der Umwelt und können dort bereits bei Vorliegen geringster Konzentrationen schädliche Auswirkungen herbeiführen. Die Produktion von Nahrungs- und Futtermitteln ist eine der grundlegenden Bodenfunktionen. Daher ist die Anreicherung im Boden von hoher Relevanz. Auch die Filterwirkung des Bodens für das Grundwasser ist in Hinsicht auf die Bereitstellung von einwandfreiem Trinkwasser von größter Bedeutung. Beim vorliegenden Bericht steht daher der Boden im Fokus, es werden aber auch die teilweise komplexen Wege der Schadstoffe beleuchtet.

2 Stoffeigenschaften und Verwendung der PFAS

2.1 Was sind PFAS?

PFAS ist die Abkürzung für perfluorierte und polyfluorierte Alkylsubstanzen. Derzeit sind etwa 4.700 verschiedene Einzelverbindungen dieser Stoffgruppe bekannt. Es handelt sich um organische Verbindungen mit unterschiedlichen Kettenlängen bei denen entweder alle Wasserstoffatome (perfluoriert) oder mehrfach (polyfluoriert) durch Fluoratome ersetzt sind. Gleichzeitig enthalten sie auch eine funktionelle Gruppe. So besitzen die beiden bekanntesten Vertreter und Leitsubstanzen, PFOS (Perfluorooctansulfonsäure) und PFOA (Perfluorooctansäure) eine Sulfonsäuregruppe bzw. eine Carbonsäuregruppe. Daneben sind aber noch zahlreiche andere Funktionalitäten wie zum Beispiel Sulfonamide oder Ether mit unterschiedlichen Kettenlängen bekannt.

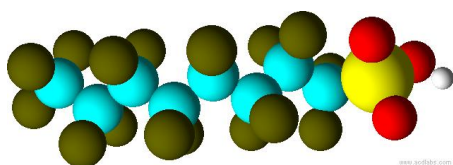


Abbildung 1: Chemische Struktur von PFOS

Durch die chemische Struktur und Zusammensetzung ergeben sich auch besondere Eigenschaften, wodurch sich zahlreiche Verwendungen ergeben. Ihre Oberflächenaktivität bedingt, dass sie gleichzeitig fett- und wasserabweisend sind. Gleichzeitig besitzen sie eine hohe thermische und chemische Stabilität. Diese Eigenschaften bedingen auch das Problem einer äußerst schwierigen und aufwändigen Sanierung insbesondere im Fall einer Bodenkontamination.

Tabelle 1: Auswahl wichtiger Vertreter der PFAS

Verbindung	Abkürzung
Perfluorcarbonsäuren: $\text{CF}_3\text{-(CF}_2\text{)}_n\text{-CO}_2\text{H}$; $n=2\text{-}12$	PFCA
Perfluorbutansäure	PFBA
Perfluorpentansäure	PFPeA
Perfluorhexansäure	PFHxA
Perfluorheptansäure	PFHpA
Perfluoroctansäure	PFOA
Perfluornonansäure	PFNA
Perfluordecansäure	PFDA
Perfluorundecansäure	PFUnDA
Perfluordodecansäure	PFDoDA
Perfluortridekansäure	PFTTrDA
Perfluortetradecansäure	PFTeDA
Perfluorsulfonsäuren: $\text{CF}_3\text{-(CF}_2\text{)}_n\text{-SO}_3\text{H}$; $n=3\text{-}9$	PFSA
Perfluorbutansulfonsäure	PFBS
Perfluorpentansulfonsäure	PFPeS
Perfluorohexansulfonsäure	PFHxS
Perfluoroheptansulfonsäure	PFHpS
Perfluoroctansulfonsäure	PFOS
Perfluornonansulfonsäure	PFNS
Perfluordecansulfonsäure	PFDA
Perfluoroctansulfonamide: $\text{CF}_3\text{-(CF}_2\text{)}_7\text{-SO}_3\text{H}$; $\text{R}=\text{H}$, $\text{R}=\text{C}_2\text{H}_5$, $\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$	
Perfluoroctansulfonamid	PFOSA
N-Ethyl-Perfluoroctansulfonamid	
N-Ethyl-Perfluoroctansulfonamidethanol	
Fluortelomersulfonsäuren: $\text{CF}_3\text{-(CF}_2\text{)}_n\text{-(CH}_2\text{)}_2\text{-SO}_3\text{H}$; $n=3\text{-}7$	
4:2-Fluortelomersulfonsäure	4:2 FTS
6:2-Fluortelomersulfonsäure	6:2 FTS
8:2-Fluortelomersulfonsäure	8:2 FTS
Poly- und Perfluorether:	
Ammonium Perfluoro-4,8-Dioxa-3H-Nonansäure	ADONA
9-Hexadecafluoro-3-oxononan-Sulfonat	„F35-B“
Ammonium Perfluor-2-Propoxypropansäure	FRD-903, HFPO-DA, „GenX“

2.2 Verwendung

PFAS werden seit den 1950er Jahren hergestellt. Wegen ihrer Stabilität und Langlebigkeit und wegen ihrer besonderen Eigenschaften haben die PFAS eine Vielzahl an Anwendungen:

- Herstellung von Fluorpolymeren
- Oberflächenveredelung von Metallen
- Halbleiterindustrie
- Leder- und Textilbeschichtungen („Outdoor“-Kleidung)
- Verpackungen
- Schiwachs
- Boden- und Autopflegemittel
- Papiere mit schmutz-, fett- und wasserabweisenden Eigenschaften
- Spezialschmiermittel
- Feuerlöschmittel zum Löschen von Flüssigkeitsbränden

2.3 Warum sind PFAS für die Umwelt und den Menschen problematisch?

Per- und polyfluorierte Verbindungen sind wegen ihrer hohen thermischen und chemischen Stabilität schwer abbaubar und reichern sich auf verschiedensten Wegen auch in abgelegenen Regionen an. Einige PFAS reichern sich in Organismen und so auch entlang der Nahrungskette an (Bioakkumulation) und finden sich daher auch im menschlichen Körper. Dort können sie zur Schädigung der Leber führen. Auch sind negative Auswirkungen auf den Stoffwechsel, insbesondere in Hinsicht auf den Cholesterin Haushalt und auf die Schilddrüse bekannt. PFAS können auch Einfluss auf die Reproduktion und das Immunsystem haben.

2.4 Abbaubarkeit und Anreicherung in der Umwelt

PFAS werden synthetisch in industriellem Maßstab erzeugt und kommen in der Natur nicht vor. Ein gemeinsames Merkmal ist ihre extrem schlechte oder gar nicht vorhandene Abbaubarkeit, weder biologisch noch durch Luft oder Licht. Dies führt zu einer Anreicherung in der Umwelt, somit auch in der Nahrungskette und letztendlich auch im menschlichen Körper. Landen PFAS in der Umwelt verbleiben sie dort für sehr lange Zeiträume. Auch wenn ab sofort keine PFAS mehr in die Umwelt eingetragen werden sollten, werden wir sie in allen Umweltproben noch sehr lange finden.

Unter anderem bedingt durch die Anwendungsbeschränkungen von PFOS und PFOA hat die chemische Industrie Ersatzstoffe entwickelt. Gemeinsamkeit ist die Einführung einer „Sollbruchstelle“ im Molekül, wie das zum Beispiel durch den Einbau von Sauerstoffbrücken in der Kette (Perfluorierte Ether) erreicht werden kann. Dadurch wird das Ursprungsmolekül zwar nicht mehr gefunden, aber der aus der Vorläuferverbindung entstandene poly- bzw. perfluorierte Teil wird nur schwer oder nicht weiter abgebaut und es entstehen andere langlebige PFAS. Somit werden durch diese Verbindungen bedingten Probleme lediglich verschoben.

2.5 Nachweis und Messung

Wegen der Vielzahl der verschiedensten Verbindungen und den wenigen vorliegenden Informationen zu ihren Strukturen ist die qualitative und quantitative Bestimmung der PFAS sehr schwierig. Die Messung gelingt nur mit sehr nachweisstarken und selektiven instrumentalanalytischen Verfahren wie der Flüssigchromatographie mit massenspektrometrischer Detektion (LC-MS). Derzeit kann jedoch nur ein Bruchteil der Vielzahl an PFAS erfasst werden.

Aktuell werden auch PFAS verwendet, über deren genaue Struktur teilweise zu wenig Informationen vorliegen. Aus diesen Vorläuferverbindungen („Präkursoren“) können sich andere PFAS bilden, weshalb Verfahren entwickelt wurden, die diese chemischen Umwandlungen im Labor nachbilden (TOP-Assay: Total oxidierbare Präkursoren). Dadurch erweitert sich indirekt die Zahl der mit LC-MS erfassten Verbindungen.

Ein anderer analytischer Ansatz basiert auf der Messung des organisch gebundenen Fluors (AOF). Diese Methode ist ein klassischer Summenparameter ist aber derzeit für viele Anwendungen noch zu unempfindlich. Im Rahmen des vorliegenden Projekts wurden alle diese Methoden verwendet und kombiniert.

Zukünftig werden auch biologische Wirktests an Bedeutung zunehmen. Der „Messwert“ ist dabei die Wirkung auf Zellen. Es ist bekannt, dass viele PFAS Wirkungen auf das Schilddrüsenhormon haben. Basierend auf dieser Wirkung wurde der TTR TR CALUX® Bioassay entwickelt.

Der „Messwert“ basiert dabei auf einer Dosis-Wirkungskurve der Probe im Vergleich zu der in vitro Wirkung der Referenzsubstanz PFOA.

Auch die Non-Target-Analytik entwickelt sich derzeit zu einem wertvollen Instrument für das Auffinden neuer Substanzen:

Exkurs: Was ist Non-Target-Analytik?

Im Leitfaden „Anwendung des Non-Target-Screenings mittels LC-ESI-HRMS in der Wasseranalytik“ der Wasserchemischen Gesellschaft wird die Non-Target Analytik wie folgt definiert: *Nicht-zielgerichtetes Analysenverfahren ohne Begrenzung auf vorgegebene Substanzen. Detektiert werden alle Substanzen, die mit der eingesetzten Analysenmethode chromatographisch und massenspektrometrisch erfassbar sind.* (Schulz et al. 2019)

Prinzipiell gibt es drei Herangehensweisen für die Analyse von organischen Spurenstoffen in Umweltproben: die *quantitative Target-Analytik*, das *Suspect-Target Screening* und die *qualitative Non-Target Analytik*. Bei der Target-Analytik wird vor der Analyse der Probe eine Auswahl an Substanzen von Interesse definiert, deren Konzentrationen in den Proben mit Hilfe von Referenzsubstanzen ermittelt werden. Somit können beispielsweise toxikologisch relevante Grenzwerte überprüft werden. Das Suspect-Target Screening sucht gezielt nach bestimmten Substanzen, Substanzklassen oder Substanzen mit bestimmten Struktureigenschaften. Dies geschieht auf Basis von vorausgewählten Verbindungen, sogenannten Suspects. Im Unterschied zu den beiden genannten Methoden muss bei der Non-Target Analytik keine Vorauswahl getroffen werden. Dies erlaubt den Nachweis bereits im Fokus stehender Substanzen, als auch den Nachweis bis dato nicht berücksichtigter und auch unbekannter Substanzen in einer gemeinsamen Analyse.

Die Non-Target Analytik als Methode stellt somit keinen Ersatz, sondern eine Ergänzung zur quantitativen Target Analytik dar. Die Non-Target Analytik zeigt ihre Leistungsfähigkeit vor allem im Kontext der Entdeckung und Identifizierung von neuen Umweltschadstoffen.

Konkret finden in der Non-Target Analytik seit einigen Jahren Kombinationen aus leistungsfähigen Chromatographie-Systemen mit hochauflösenden Massenspektrometern zunehmende Verwendung. Die Bestimmung von Molekülmassen und Fragmentmassen mit hoher Massengenauigkeit und –auflösung erlaubt es bis dato unbekannte Verbindungen sicher und zuverlässig nachzuweisen und bereits gemessene Daten retrospektiv auszuwerten.

Chancen der Non-Target-Analytik?

- Erfassung von Trends: Vergleich mehrerer Proben miteinander
 - zeitlicher Verlauf (z.B. saisonale Schwankungen, Vergleich Werktag/Wochenende)
 - Prozessüberwachung (Intermediate und Transformationsprodukte z.B. in Kläranlagen, in der chemischen Industrie (Einhaltung der REACH-Verordnung))
- Ursache-Wirkungs-Beziehung: Korrelation von Ereignis mit Nachweis / Auftreten von Substanzen
- Retrospektive Auswertung: archivierte HRMS Daten jederzeit auf neu entdeckte oder zuvor nicht im Fokus stehende Substanzen analysierbar, bildet Entscheidungsgrundlagen für:
 - Priorisierung von weiteren Stoffen
 - Anpassung eines Monitorings
 - Ausweitung des zu analysierenden Gebietes/ zu analysierenden Substanzen
 - weitere Schritte zur Risiko-Abschätzung
- Identifizierung bekannter Substanzen: Vergleich der akkuraten Molekularmassen, Fragmentmassen und Retentionszeiten mit internen und externen Datenbanken
- Berechnung von theoretischen Summenformeln und Identifizierung von bis dato unbekannten Substanzen durch:
 - weiterführende Auswertungen (Isotopenmuster, Vergleiche von Fragmentmassen-Spektren mit zusätzlichen Quellen)
 - komplementäre, orthogonale Analysentechnik zu anderen spektroskopischen Methoden zur Identifizierung und Charakterisierung von Substanzen

2.6 Rechtliche Rahmenbedingungen

Um den weiteren Eintrag dieser höchst problematischen Stoffe vermeiden zu können sind rechtliche Vorgaben in Form von Verboten und Anwendungsbeschränkungen notwendig. Dazu gehört auch die Festlegung von Grenzwerten in Produkten, Lebensmitteln und Umweltmedien.

Langlebige organische Schadstoffe werden weltweit über das Stockholmer Übereinkommen geregelt. In der europäischen Union wird das Übereinkommen durch die POP-Verordnung umgesetzt. In der Liste der Schadstoffe, die mit Anwendungsbeschränkungen und Verboten belegt sind, sind auch zwei Vertreter der PFAS, nämlich PFOS und PFOA enthalten.

Auch die europäische Chemikaliengesetzgebung (REACH-Verordnung) befasst sich mit den PFAS. So sind zum Beispiel für PFOA Herstellungsverbote in der EU und Grenzwerte in Verbraucherprodukten festgehalten. Auch an Beschränkungen für PFHxS und PFHxA sowie langkettigen PFAS wird gearbeitet.

Die europäische Wasserrahmenrichtlinie definiert PFOS als prioritär gefährlichen Stoff und daher sind in der Liste der Umweltqualitätsnormen auch Grenzwerte in Hinsicht auf die akute

aber auch die chronische Toxizität für Oberflächengewässer enthalten. Wegen der hohen Bioakkumulation wird zudem auch ein Grenzwert für Wasserorganismen wie Fische oder Muscheln festgelegt.

Die europäische Behörde für Lebensmittelsicherheit (EFSA) hat einen sehr niedrigen Schwellenwert für die tolerierbare wöchentliche Aufnahmemenge über Lebensmittel für vier PFAS formuliert. Ausschlaggebendes Kriterium ist dabei die Immuntoxizität bei Kindern. Die EU-Trinkwasserrichtlinie enthält ebenfalls Regelungen bezüglich der PFAS im Trinkwasser.

In der Düngemittelverordnung wird unter „besondere Anforderungen“ an Produkte für die Summe von PFOS und PFAS ein sehr hoher Grenzwert von 100 µg/kg festgelegt.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass nur für vereinzelte PFAS Grenzwerte in wenigen Rechtsmaterien verankert sind. Aus Sicht der Umweltmedien gibt es nur für Oberflächengewässer verbindliche Grenzwerte. Daneben finden sich Grenzwerte noch im Düngemittelrecht.

3 PFAS in der Umwelt

3.1 Herkunft/Eintragswege/Quellen

PFAS können punktuell über die Abluft von Industriebetrieben in umliegende Böden und Gewässer eingetragen werden. Sie können aber auch durch atmosphärischen Ferntransport über sehr weite Strecken in entlegene Gebiete transportiert werden und dort über **Deposition** diffus in Oberflächengewässer und Böden gelangen. Man findet PFAS ubiquitär in der Umwelt.

Zu punktuell hohen PFAS-Einträgen in die Umwelt kann es durch den Einsatz von **Löschmitteln** während Brandereignissen, durch Löschübungen oder im Zuge der Brandverhütung (Netzmittel) kommen.

Durch **Industrie** und **Gewerbe** können PFAS sowohl punktuell als auch diffus in die Umwelt gelangen. Störfälle können zu punktuell hohen Kontaminationen von Boden und Grundwasser führen (z.B. Leckagen, Brand). PFAS-haltiges **Betriebsabwasser** gelangt entweder direkt in den Vorfluter oder wird indirekt über eine kommunale Kläranlage in die Umwelt entlassen. PFAS-haltige Abfälle gelangen in der Regel auf **Deponien**. Von dort können bei unzureichender Deponieabdichtung oder Leckagen wiederum punktuell Einträge in die Umwelt stattfinden. Nicht ausgeschlossen werden können die Wiederverwendung von belasteten Abfallströmen in Form von Sekundärrohstoffdüngern (z.B. (Klärschlamm-)Komposte).

Abfallentsorger stellen ebenfalls Punktquellen für PFAS dar, da dort unterschiedlichste schadstoffbelastete Abfälle und Altstoffe gesammelt und aufbereitet werden.

Die landwirtschaftliche Verwendung von belasteten **Gewässersedimenten** für Rekultivierungen können zu Schadstoffeinträgen in Böden führen.

Diffus können PFAS über den Abrieb PFAS-beschichteter **Outdoor-Kleidung** oder durch **Schm****wachs** in die Umwelt gelangen.

3.2 Verbreitung in der Umwelt

Per- und polyfluorierte Substanzen können sich über die Luft, Boden, Flüsse und Meere verbreiten. Sie sind kaum abbaubar und bleiben daher sehr lange in der Umwelt. Aufgrund ihrer Eigenschaften können sie sich zwischen den Umweltmedien Boden, Wasser, Luft verlagern. Einige PFAS reichern sich in Tieren, Pflanzen und dem Menschen an. Abbildung 2 zeigt die komplexe Verbreitung von PFAS in der Umwelt.

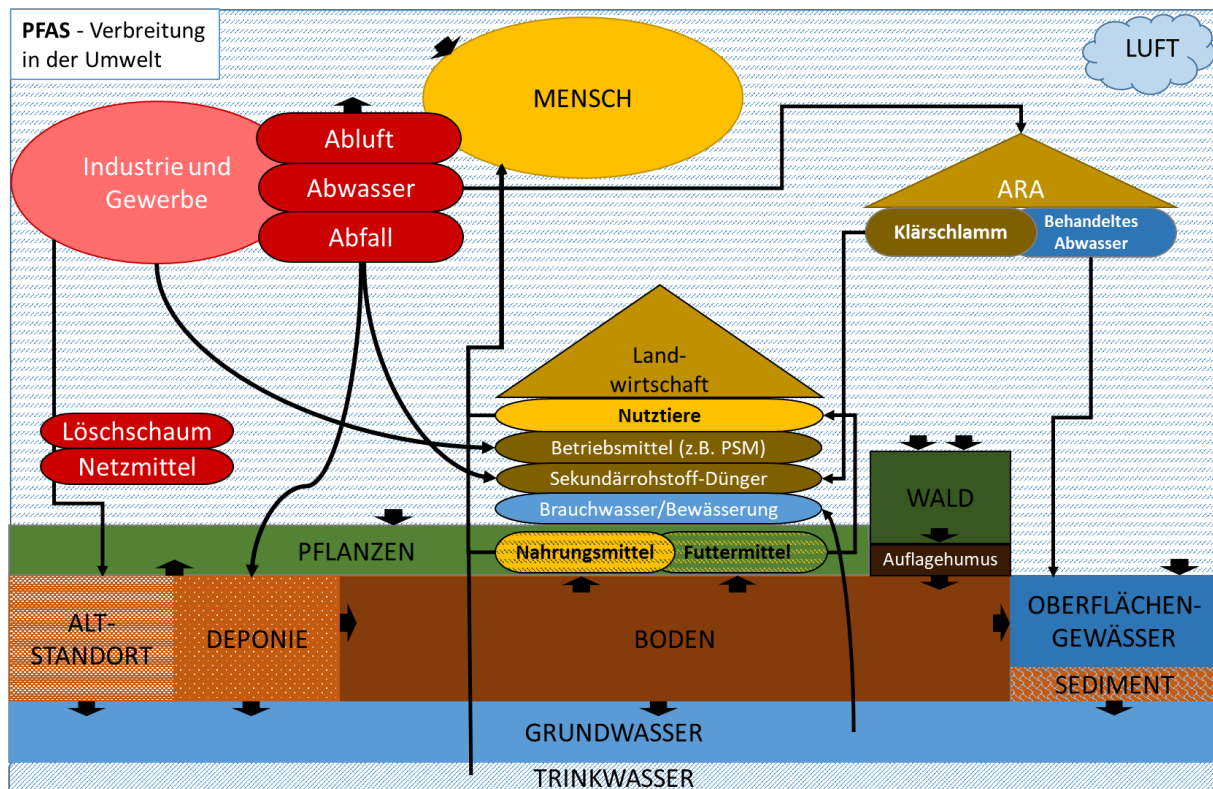


Abbildung 2: PFAS-Verbreitung in der Umwelt

3.3 Schadstofftransfer

PFAS können zwischen Umweltmedien verlagert werden. Zwei wichtige Schadstoff-Transfer-Pfade sind der Pfad *Boden/Grundwasser/Trinkwasser* und der Pfad *Boden/Pflanze/Nahrungs- und Futtermittel*.

3.3.1 Pfad Boden/Grundwasser/Trinkwasser

Bedingt durch ihre chemischen Eigenschaften haben PFAS eine hohe Relevanz für den Wirkungspfad Boden/Grundwasser. Kurzkettige, schlechter sorbierbare PFAS werden aus Böden grundsätzlich schneller freigesetzt und ins Grundwasser verlagert als langkettige PFAS. Während in der ersten Zeit nach Schadenseintritt kurzkettige, mobile Verbindungen ins Grundwasser verlagert werden, werden zu einem späteren Zeitpunkt auch Verbindungen wie PFOA verstärkt im Unterboden und im Eluat nachgewiesen. Langkettige PFAS ab $C > 10$ werden im Grundwasser aufgrund ihrer Lipophilie und ihrer Bindung an den organischen Kohlenstoff im Oberboden nicht mehr gefunden (BMU, 2017).

3.3.2 Pfad Boden/Pflanze/Nahrungs- und Futtermittel

Eine Aufnahme von PFAS über die Wurzel in (Kultur-)Pflanzen findet statt. Somit können sie in der Folge auch in die Nahrungskette gelangen und sich dort anreichern. PFAS werden aus der Bodenlösung über die Wurzel aufgenommen sowie innerhalb der Pflanze weitertransportiert und in oberirdische Pflanzenteile eingelagert (systemische Aufnahme). PFAS-Gehalte in Pflanzen zeigen eine deutliche Abhängigkeit von den Bodengehalten. Es gibt zum Teil beträchtliche Unterschiede im Aufnahmeverhalten zwischen einzelnen Pflanzenarten und zwischen PFAS Einzelsubstanzen.

PFAS in Böden und Pflanzen

- Je kurzkettiger die PFAS desto leichter werden sie von der Pflanze aufgenommen
- Kraut, Salat, Spinat, Tomate, Gurke und Erdbeeren zeigen hohe Transferfaktoren
- Raufutter und Maissilage zeigen hohe Transferfaktoren
- Vegetative Pflanzenteile (Triebe, Blätter, Stängel, Kraut) akkumulieren PFAS besser als Speicherorgane (Wurzeln, Knollen, Körner und Früchte)
- Bodeneigenschaften, wie Humusgehalt, Bodenart und pH-Wert können das Rückhaltevermögen von PFAS in Böden beeinflussen
- Höhere Temperaturen fördern Aufnahme von PFAS (z.B. Spargel)
- Wachstumsbeeinträchtigungen (Wuchshöhe und Nekrosen) bei Kulturpflanzen

4 Probenauswahl und Standorte

Die Probenauswahl erfolgte risikobasiert um potentielle Umweltkontaminationen mit perfluorierten Substanzen in Erfahrung zu bringen. Aufgrund von Auffälligkeiten bei früheren Untersuchungen wurde ein Fokus auf die drei Rheindeltage Gemeinden Fußach, Gaissau und Höchst gelegt. Auch im Raum Rankweil wurden Schwerpunktbeprobungen durchgeführt. Die Probenahme erfolgte in drei Teilen (Teil 1: Herbst 2019; Teil 2: Frühsommer 2020; Teil 3: Herbst 2020). Insgesamt wurden **110 Umweltproben** im Zuge des PFAS-Schwerpunktprojekts untersucht. Die Anzahl der Proben je (Umwelt-)Medium ist in Tabelle 2 dargestellt. Im Zuge des Austro-POPs-Projekts wurden im Sommer 2019 an 15 Standorten in Vorarlberg Bodenproben entnommen und unter anderem auf PFAS untersucht. Diese Ergebnisse ergänzen das Wissen um die PFAS-Belastung in Vorarlberg.

Tabelle 2: Anzahl der Proben je (Umwelt-)Medium

	Boden	Grundwasser	Abwasser	Sickerwasser	Materialien	Gras	Niederschlag
[n]	55	28	13	4	3	3	2

Bei den **Böden** wurden neben standorttypisch bewirtschafteten Acker- und Grünlandböden auch Referenzflächen mit extensiver Nutzung ausgewählt, welche als potentielle Hintergrundstandorte dienen sollten. Die Proben wurden in der Regel in 0 bis 10 cm Bodentiefe entnommen. Die Beprobung des **Grundwassers** (auch Brauch- bzw. Trinkwasser), erfolgte anhand einer qualitativen Stichprobe in der Regel an vorhandenen Grundwasserpegeln des Basismessnetzes. Es wurden auch Proben aus GW-Wärmepumpen und Wasserleitungen entnommen. Die **Abwasser**proben setzten sich aus Kläranlagenabläufen fünf großer Vorarlberger Abwasserreinigungsanlagen (ARAs), sechs Betriebsabwässern und zwei Tunnelwaschwässern zusammen. Dort wo es möglich war wurden 24-Stunden-Mischproben entnommen. Sickerwasserproben von drei großen Abfalldeponien sowie einer Galvanikschlammdeponie wurden untersucht. Des Weiteren wurden zwei **Klärschlammkomposte**, ein **Gärrückstand** und drei **Gras**proben sowie zwei **Niederschläge** (Jahresmischproben aus 2018/2019 und 2019/2020) untersucht.

5 Methodik

Die Einzelstoffanalytik wurde vom Umweltbundesamt, Wien durchgeführt. Die Summenparameter AOF und TOP-Assay wurden von der AGROLAB Labor GmbH, Bruckberg durchgeführt. Für ausgewählte Proben wurden vom BioDetection Systems b.v., Amsterdam der biologische Wirktest TTR TR CALUX® (Schilddrüsenhormon Hemmung) durchgeführt.

5.1 Einzelstoffanalytik

5.1.1 Feststoffproben

Die Analyse der perfluorierten Verbindungen in festen Proben erfolgte nach Extraktion mit Acetonitril. Die Messung erfolgte mittels LC-MS/MS. Die Bestimmungsgrenzen variieren von 0,5 bis 1,6 µg/kg TM.

Das wässrige Eluat wurde in Anlehnung an die ÖNORM EN 12457-4 hergestellt.

5.1.2 Flüssigproben

Die Analyse der perfluorierten Verbindungen in wässrigen Proben erfolgte nach Festphasenextraktion (SPE) mittels LC-MS/MS nach DIN 38407-F42. Die Bestimmungsgrenzen variieren von 0,5 bis 5,0 ng/L.

5.2 Summenparameter AOF und TOP-Assay

Der **AOF** (adsorbierbares organisch gebundenes Fluor) wird in wässrigen Proben (z.B. Bodeneluat) als Summenparameter verwendet. Die PFAS werden zunächst auf einem Sammler adsorbiert und das Fluor, das bei einem Verbrennungsaufschluss freigesetzt wird, bestimmt.

Im „**Top-Assay**“ werden unbekannte Vorläuferverbindungen zu bekannten PFAS chemisch oxidiert. Ein Vergleich der unbehandelten und behandelten Probe zeigt die vorhandene Menge an Vorläuferverbindungen an.

5.3 Wirktest

Frühere Veröffentlichungen zeigten, dass viele PFAS, wie Perfluorooctansäure (PFOA), potent an das Schilddrüsen-Transportprotein Transthyretin (TTR) bindet und dadurch mit dem natürlichen Hormon Thyroxin (T4) konkurriert (Weiss et al. 2009; Young et al. 2021). Dies kann eine Verringerung des Schilddrüsenhormonspiegels in Mensch und Tier bewirken. Der TTR TR CALUX®-Bioassay basiert auf einer stabil transfizierten menschlichen U2OS Krebszelllinie (Behnisch et al. 2020), um eine umfassende Analyse des Potenzials von Verbindungen, welche das Schilddrüsenhormon stören, zu etablieren und auf verschiedene PFAS und deren komplexen Stoffmischungen in der Umwelt anzuwenden (Sprengel et al., 2020; Young et al., 2021; Collet et al., 2020; Behnisch et al., 2021).

Die praktische Durchführung der Methode ist wegen des großen Umfangs an dieser Stelle nur verkürzt wiedergegeben. Die detaillierte Beschreibung der Methodik findet sich in Behnisch et al. 2021. Die Aufreinigung der getrockneten Bodenproben erfolgt mehrstufig über Flüssig-/Flüssig- und Festphasenextraktionen. Die Proben werden mit TTR und T4 versetzt und inkubiert. Das TTR-gebundene T4 wird abgetrennt und das erhaltene Eluat zu TR CALUX Zellen

zugegeben. Nach 24h Exposition wird die Induktion der Luciferase-Produktion mit einem Luminometer bestimmt. Die Zellen wurden täglich zur Qualitätskontrolle mikroskopisch untersucht.

5.4 Non-Target Analytik

Die Analytik von Umweltproben auf mittelpolare, organische Substanzen mittels Non-Target Analytik erfolgt am Umweltbundesamt mittels Gaschromatographie/Massenspektrometrie und Flüssigkeitschromatographie gekoppelt mit hochauflösender Massenspektrometrie. Letztere erfolgt unter Einhaltung der Qualitätskriterien des Leitfadens „Anwendung des Non-Target-Screenings mittels LC-ESI-HRMS in der Wasseranalytik“ der Wasserchemischen Gesellschaft.

Dabei werden Proben entweder ausschließlich auf sicher identifizierbare Substanzen analysiert mit zugehörigen Molekülmassen- und Fragmentmassen-Spektren Abgleich mit internen und externen Datenbanken, oder es erfolgt eine TOP-Auswertung, wobei die intensivsten Massenpeaks unterschiedlichen Level der Identifikation zugeordnet werden. Beginnend mit der Detektion der akkuraten Masse (Level 4) wird durch die Zuhilfenahme von verschiedenen Tools versucht die Substanz über die Summenformel (Level 3) bis hin zur sicheren Identifizierung mittels Datenbanken (vergleich mit externen Datenbanken für Level 2 und internen Datenbanken Level 1) zu charakterisieren.

6 Ergebnisse

6.1 Boden

6.1.1 Feststoff

Im Zuge des PFAS-Schwerpunktprojekts wurden insgesamt 55 Bodenproben gezogen. In jeder Bodenprobe wurden im Zuge der Feststoffanalytik, bis zu 26 PFAS-Einzelsubstanzen untersucht. In Tabelle 3 sind statistische Kenngrößen, wie Minimum, Maximum, Mittelwert, und Median dargestellt. Darüber hinaus ist die Anzahl der Messungen größer der Bestimmungsgrenze (>BG) angegeben. Farblich hervorgehoben wurden die Leitsubstanzen PFOA und PFOS, da sie hinsichtlich PFAS-Kontamination auch in Vorarlberg eine wichtige Rolle spielen. PFOS wurde in 43 von 55 untersuchten Bodenproben mit einem Gehalt über der Bestimmungsgrenze (BG = 0,5 µg/kg TM) gemessen. PFOA wurde in 36 von 55 Bodenproben über der BG von 0,5 µg/kg TM gemessen.

Tabelle 3: Übersicht über die Ergebnisse der Feststoffanalytik in 55 Bodenproben. Anzahl [n], Minimum, Maximum, Mittelwert und Median für 26 PFAS-Einzelsubstanzen in µg/kg TM. In der letzten Spalte >BG [n] ist die Anzahl jener Bodenproben ersichtlich, deren Gehalt über der Bestimmungsgrenze lag.

Parameter in µg/kg TM	[n]	Min	Max	MW	Med	>BG [n]
Perfluorbutansäure	29	0	1,9	0,19	0	3
Perfluorpentansäure	54	0	2,1	0,14	0	4
Perfluorhexansäure	55	0	3,6	0,55	0,25	17
Perfluorheptansäure	55	0	2,8	0,43	0	19
Perfluoroctansäure (PFOA)	55	0	10	1,7	1	36
Perfluorononansäure	55	0	5	0,52	0,25	23
Perfluordecansäure	55	0	3,6	0,68	0,25	25
Perfluorundecansäure	55	0	1,8	0,28	0	16
Perfluordodekansäure	55	0	1,6	0,20	0	10
Perfluortridekansäure	55	0	0	0	0	0
Perfluortetradekansäure	55	0	0	0	0	0
Perfluorbutansulfonsäure	55	0	0,25	0	0	0
Perfluorpentansulfonsäure	29	0	0	0	0	0
Perfluorhexansulfonsäure	55	0	1,5	0,09	0	3
Perfluoroheptansulfonsäure	55	0	0,69	0,03	0	1
Perfluoroctansulfonsäure (PFOS)	55	0	120	10	1,4	43
Perfluorononansulfonsäure	29	0	0	0	0	0
Perfluordecansulfonsäure	55	0	0,25	0,01	0	0
Perfluoroctansulfonamid	29	0	2,1	0,11	0	2
N-Ethyl-Perfluoroctansulfonamid	55	0	0	0	0	0
N-Ethyl-Perfluoroctansulfonamidethanol	22	0	0	0	0	0
4:2-Fluortelomersulfonsäure	29	0	0,25	0,01	0	0
6:2-Fluortelomersulfonsäure	29	0	1,9	0,07	0	1
8:2-Fluortelomersulfonsäure	29	0	0,56	0,03	0	1
ADONA	29	0	0	0	0	0
9-Hexadecafluoro-3-oxononan-Sulfonat	29	0	0	0	0	0

In Abbildung 3 sind die aufsummierten Gehalte aller 26 untersuchten PFAS-Einzelsubstanzen in absteigenden Konzentrationen ersichtlich. PFOA und PFOS sind wiederum farblich (dunkelgrün und hellgrün) hervorgehoben. Perfluorooctansulfonsäure (PFOS) dominiert hinsichtlich der Einzelsubstanzen. Auch Perfluorooctansäure (PFOA) kommt in vielen Bodenproben in erhöhten Konzentrationen vor. Substanzen wie PFHxA, PFHpA, PFNA und PFDA wurden ebenfalls, jedoch mit deutlich geringerer Häufigkeit und Konzentration, gemessen.

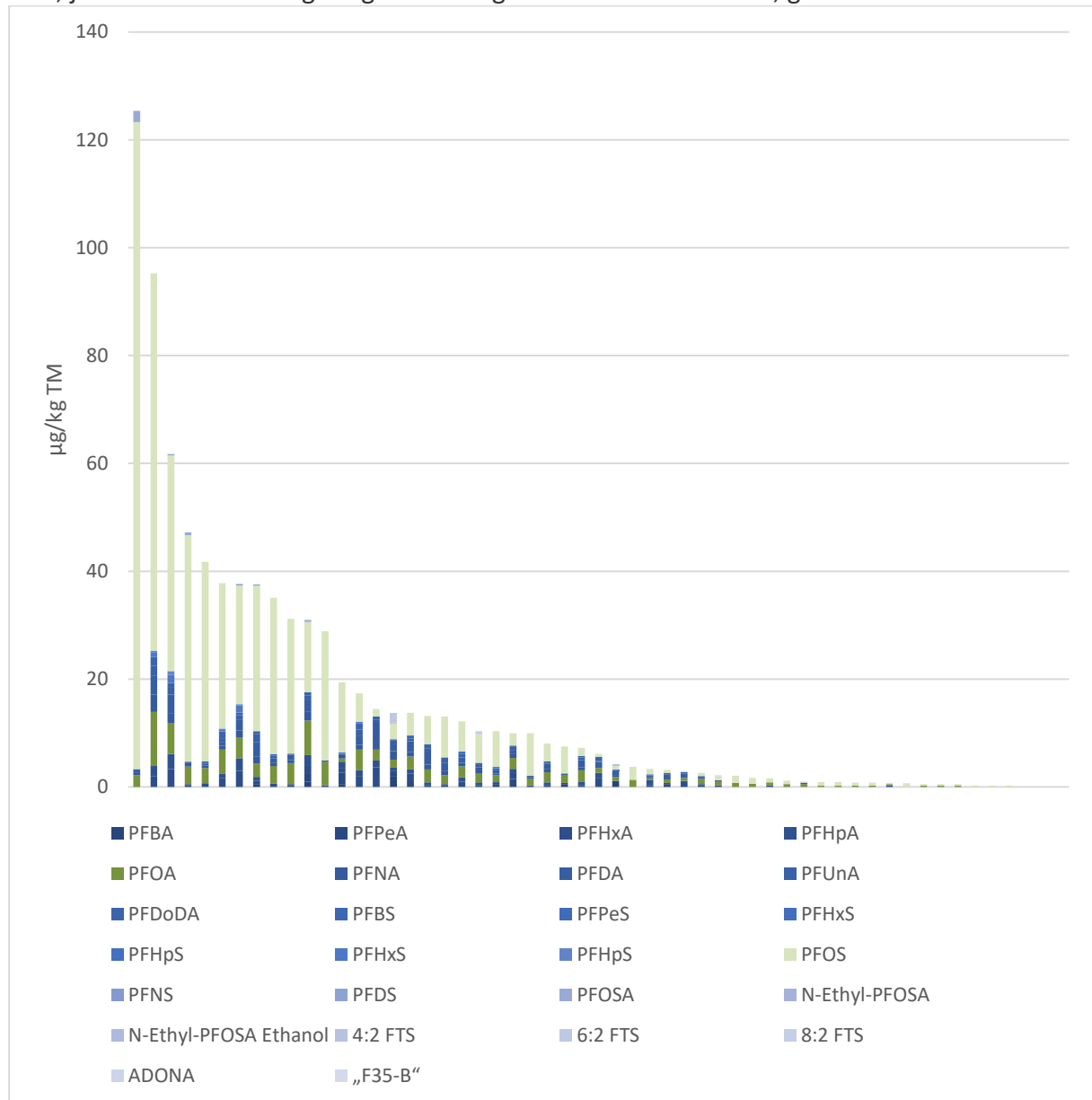


Abbildung 3: Summe von 26 gemessenen PFAS-Einzelsubstanzen in 55 Bodenproben. Hervorgehoben sind die Leitsubstanzen PFOA (dunkelgrün) und PFOS (hellgrün).

In Abbildung 4 sind die Schwankungsbreiten der Leitsubstanzen PFOA und PFOS dargestellt. Der Median von PFOA liegt bei $1 \mu\text{g/kg TM}$, der Höchstwert liegt bei $10 \mu\text{g/kg TM}$. Für PFOS lässt sich ein Median von $1,4 \mu\text{g/kg TM}$ berechnen, jedoch liegt der Höchstwert deutlich höher bei $120 \mu\text{g/kg TM}$.

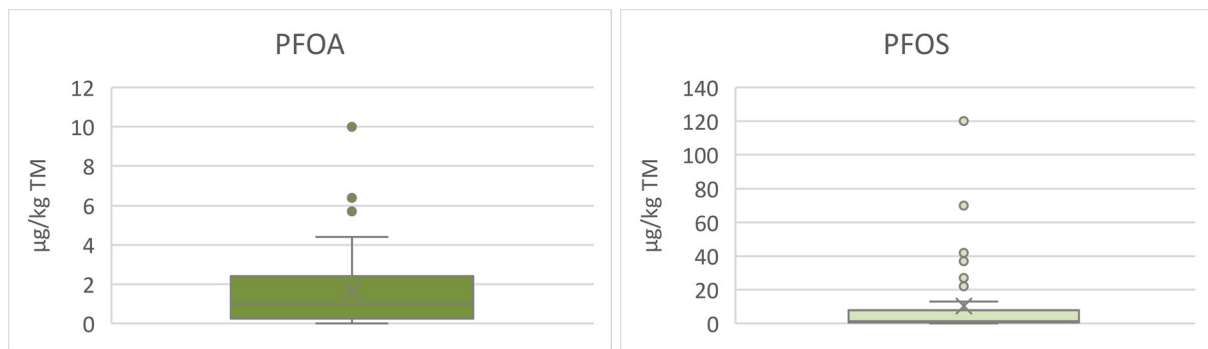


Abbildung 4: Verteilung der gemessenen PFOA- und PFOS-Gehalte von 55 Bodenproben. Darstellung Box-Plot.

Infolge der hohen Relevanz der Leitparameter PFOS und PFOA werden in Abbildung 5 die Summen dieser beiden Substanzen ($\Sigma\text{PFOA/PFOS}$) dargestellt. Aufgrund der Ergebnisse dieses Projekts gehen die Autoren davon aus, dass ab einem $\Sigma\text{PFOA/PFOS}$ -Gehalt im Boden von mehr als 2 $\mu\text{g/kg TM}$ eine Vorbelastung besteht. Ab einem $\Sigma\text{PFOA/PFOS}$ -Gehalt von 4 $\mu\text{g/kg TM}$ wird ein Boden als belastet eingestuft. 26 der hier untersuchten Böden werden demnach als unbelastet eingestuft. Vier Böden gelten als vorbelastet und 25 Böden werden als belastet bewertet. Innerhalb der Kategorie „belastet“ gibt es jedoch große Unterschiede (von vier bis 120 $\mu\text{g/kg TM}$).

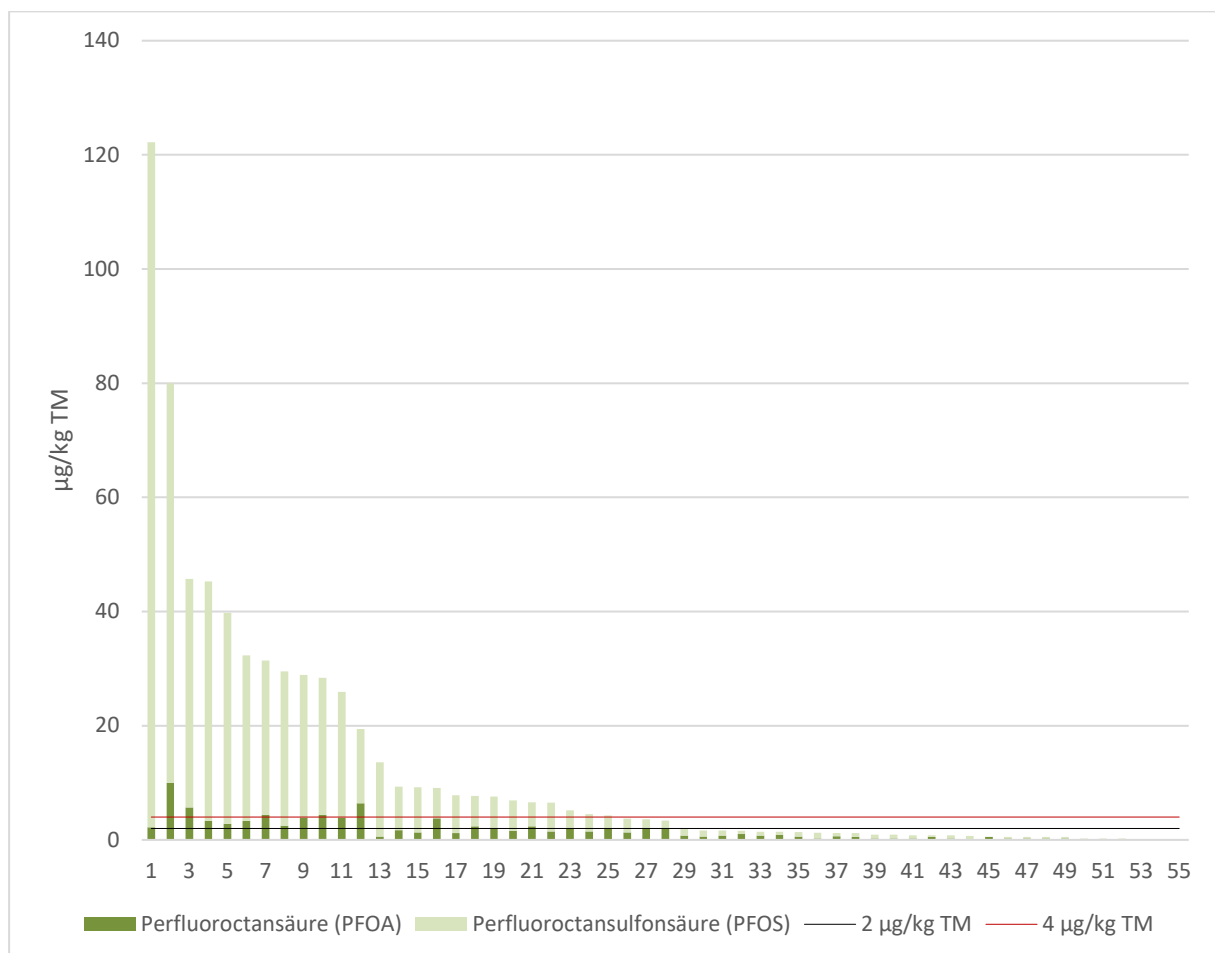


Abbildung 5: Summe von PFOA und PFOS ($\Sigma\text{PFOA/PFOS}$) in 55 Bodenproben. Die schwarze Linie stellt jenen Gehalt dar, ab welchem eine Vorbelastung angenommen wird, die rote Linie stellt jenen Gehalt dar, ab welchem ein Boden als belastet anzusehen ist.

6.1.2 Eluat

In 45 der 55 Bodenproben wurde zusätzlich zum Feststoff auch das Boden-Eluat auf bis zu 24 PFAS-Einzelsubstanzen untersucht. In Tabelle 4 sind statistische Kenngrößen, wie Minimum, Maximum, Mittelwert, und Median dargestellt. Farblich hervorgehoben wurden die Leitsubstanzen PFOA und PFOS. Nicht nachgewiesen werden konnten folgende Substanzen: Perfluorotridecansäure (PFTrDA), Perfluortetradecansäure (PFTeDA), Perfluordecansulfonsäure (PFDS), 4:2-Fluortelomersulfonsäure, ADONA, 9-Hexadecafluoro-3-oxononan-Sulfonat und GenX.

Tabelle 4: Übersicht über die Ergebnisse der Eluat-Analytik in 45 Bodenproben. Anzahl [n], Minimum, Maximum, Mittelwert und Median für 24 PFAS-Einzelsubstanzen in µg/l.

Parameter in µg/kg TM	[n]	Min	Max	MW	Median
Perfluorbutansäure	44	0,005	0,26	0,054	0,039
Perfluorpentansäure	45	0,0032	0,26	0,060	0,036
Perfluorhexansäure	45	0,0053	0,21	0,065	0,047
Perfluorheptansäure	45	0,0061	0,26	0,057	0,045
Perfluoroctansäure (PFOA)	45	0,014	0,58	0,17	0,18
Perfluornonansäure	45	0,004	0,13	0,032	0,026
Perfluordecansäure	44	0,0006	0,072	0,017	0,0097
Perfluorundecansäure	43	0	0,0097	0,0019	0,0003
Perfluordodecansäure	39	0	0,002	0,0005	0
Perfluortridecansäure	16	0	0	0	0
Perfluortetradecansäure	16	0	0	0	0
Perfluorbutansulfonsäure	45	0	0,017	0,0062	0,0048
Perfluorpentansulfonsäure	28	0	0,0015	0,0004	0,0003
Perfluorohexansulfonsäure	45	0	0,08	0,010	0,0043
Perfluoroheptansulfonsäure	45	0	0,0082	0,0013	0
Perfluoroctansulfonsäure (PFOS)	45	0,0068	6	0,30	0,081
Perfluornonansulfonsäure	29	0	0,0018	0,0001	0
Perfluordecansulfonsäure	45	0	0	0	0
4:2-Fluortelomersulfonsäure	29	0	0	0	0
6:2-Fluortelomersulfonsäure	28	0	0,12	0,0085	0
8:2- Fluortelomersulfonsäure	29	0	0,0026	0,0002	0
ADONA	29	0	0	0	0
9-Hexadecafluoro-3-oxononan-Sulfonat	29	0	0	0	0
GenX	29	0	0	0	0

In Abbildung 6 sind die aufsummierten Gehalte aller 24 untersuchten PFAS-Einzelsubstanzen in absteigenden Konzentrationen ersichtlich. PFOA und PFOS sind farblich (dunkelgrün und hellgrün) hervorgehoben. Perfluoroctansäure (PFOA) und Perfluoroctansulfonsäure (PFOS) dominieren hinsichtlich der Einzelsubstanzen. Perfluorierte Carbonsäuren wie PFBA, PFPeA, PFHxA, PFHpA, PFNA und PFDA wurden ebenfalls, jedoch mit deutlich geringerer Konzentration, gemessen.

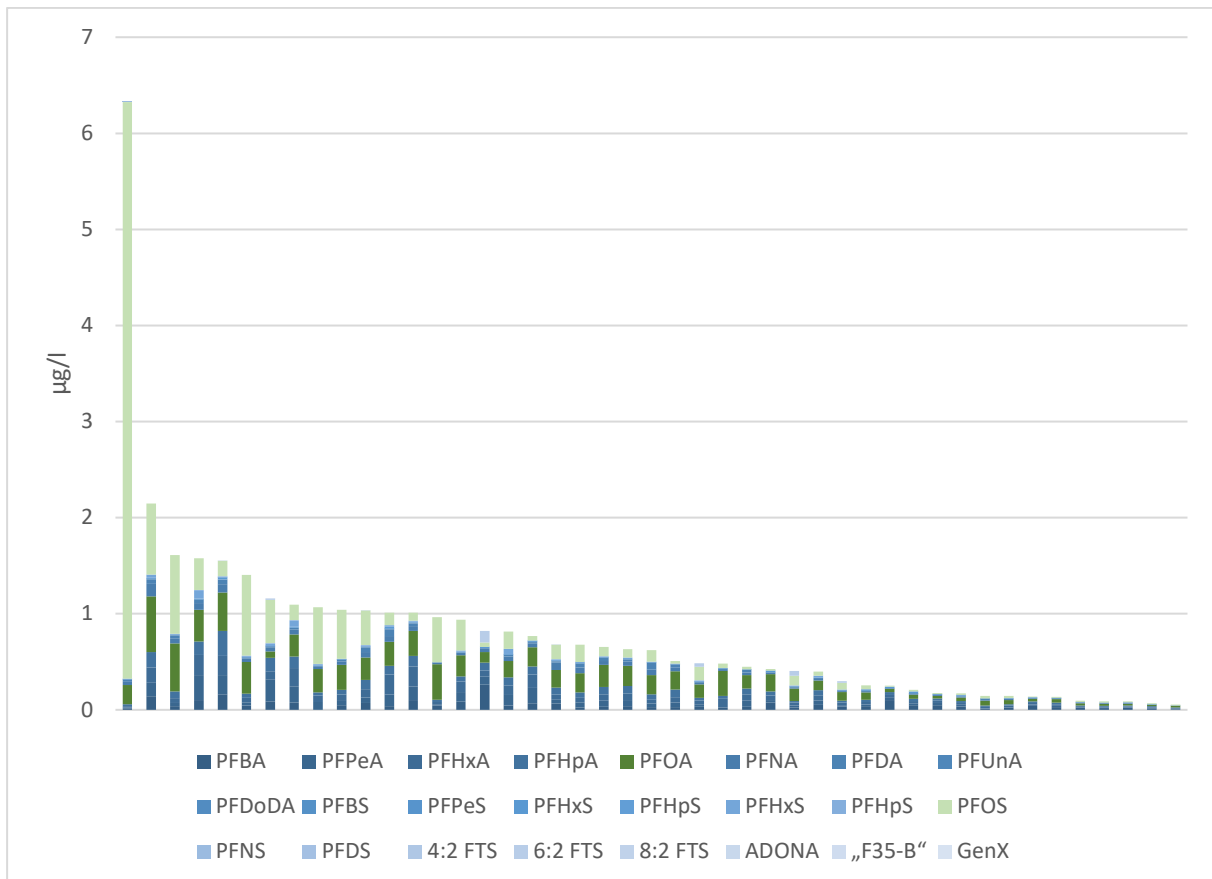


Abbildung 6: Summe von 24 gemessenen PFAS-Einzelsubstanzen im Eluat von 45 Bodenproben. Hervorgehoben sind die Leitsubstanzen PFOA (orange) und PFOS (gelb).

In Abbildung 7 sind die Schwankungsbreiten der Leitsubstanzen PFOA und PFOS dargestellt. Der Median von PFOA liegt bei 0,18 µg/l, der Höchstwert liegt bei 0,58 µg/l. Für PFOS lässt sich ein Median von 0,081 µg/l berechnen, der Höchstwert liegt deutlich höher bei 6 µg/l. Dieser Ausreißer (B63_Gai) wird im Box-Plot aufgrund der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

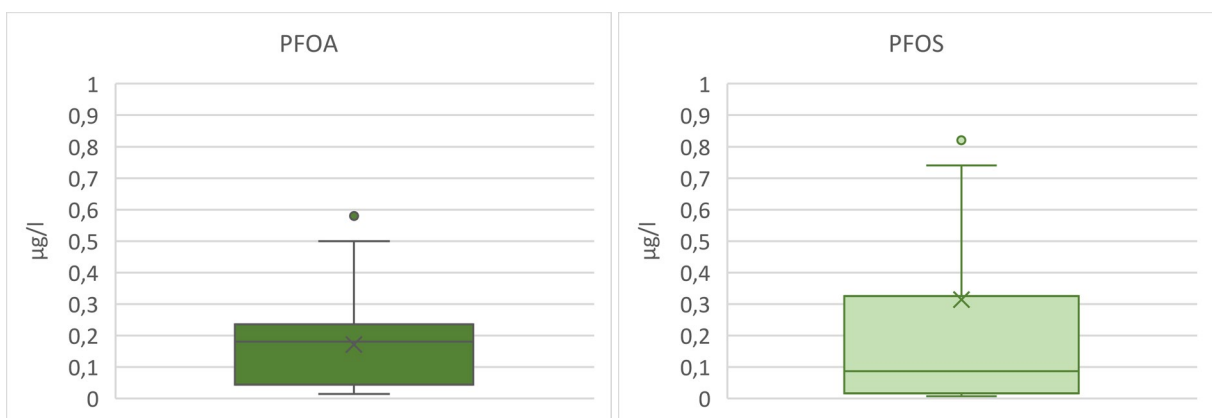


Abbildung 7: Verteilung der gemessenen PFOA- und PFOS-Gehalte im Eluat von 45 bzw. 44 Bodenproben (PFOS ohne Ausreißer B63_Gai). Darstellung Box-Plot.

Die Bewertung und Einstufung der Boden-Eluat-Konzentrationen erfolgte in Anlehnung an die in Deutschland festgelegten „Geringfügigkeitsschwellenwerte zur Beurteilung nachteiliger Veränderungen der Beschaffenheit des Grund- und Sickerwassers aus einer schädlichen Bodenveränderung“ (LfU, 2017). Dafür wurden bislang für sieben PFAS-Einzelsubstanzen *Stufe-1-Werte* (vorbelastet) bzw. *Stufe-2-Werte* (belastet) festgelegt. Um kumulative Belastungen

mit mehreren Einzelsubstanzen beurteilen zu können, werden gewichtete Summenwerte (Quotientensummen) für vorbelastete bzw. belastete Böden festgelegt (siehe Fact-Box). Überschreiten die aufaddierten Quotienten den Wert 1, so liegt entweder eine Vorbelastung oder eine Belastung des Bodens vor.

Geringfügigkeitsschwellenwerte [$\mu\text{g/l}$]			Quotientensumme (QS-PFAS7)	
Stoff	Stufe-1-Wert	Stufe-2-Wert	Die Eluat-Konzentration der sieben PFAS-Einzelsubstanzen Perfluorbutansäure (PFBA), Perfluorhexansäure (PFHxA), Perfluoroctansäure (PFOA), Perfluornonansäure (PFNA), Perfluorbutansulfonsäure (PFBS), Perfluorhexansulfonsäure (PFHxS) und Perfluoroctansulfonsäure (PFOS) werden durch den jeweiligen <i>Stufe-1-Wert</i> bzw. <i>Stufe-2-Wert</i> geteilt. Die Quotienten werden aufaddiert und kurz als QS-PFAS7 bezeichnet.	
PFBA	10	40		
PFHxA	6	24		
PFOA	0,1	0,4		
PFNA	0,06	0,25		
PFBS	6	24		
PFHxS	0,1	0,4		
PFOS	0,1	0,4		
	vorbelastet	belastet		

In Abbildung 8 sind die berechneten Quotientensummen der 45 Boden-Eluate dargestellt. Zusammengefasst können 13 Boden-Eluat-Proben als unbelastet, elf Proben als vorbelastet und 21 Proben als belastet eingestuft werden. Anzumerken ist, dass aus budgetären Gründen nicht in allen 55 gezogenen Bodenproben das Eluat untersucht werden konnte. Es wurden daher bei der Probenauswahl Böden mit potentieller Belastung bevorzugt.

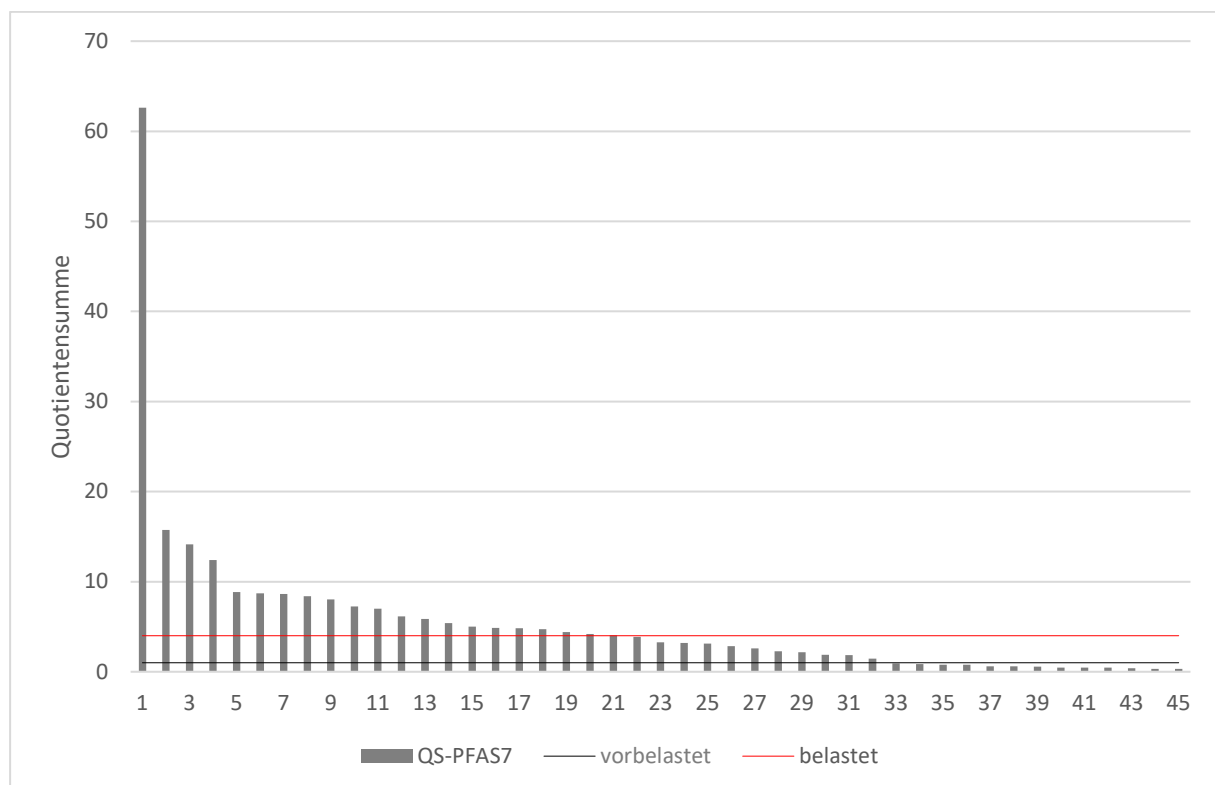


Abbildung 8: Berechnete Quotientensumme aus sieben PFAS-Einzelsubstanzen (QS-PFAS7) für 45 Boden-Eluate. Die schwarze Linie stellt jenen Gehalt dar, ab welchem eine Vorbelastung angenommen wird, die rote Linie stellt jenen Gehalt dar, ab welchem ein Boden als belastet anzusehen ist.

6.1.3 Vergleich Feststoff & Eluat

In 45 Bodenproben wurden sowohl Boden-Feststoff-Gehalte als auch Boden-Eluat-Konzentrationen für ausgewählte PFAS-Einzelsubstanzen untersucht. In Tabelle 5 werden anhand von acht unterschiedlich hoch belasteten Böden die Ergebnisse der Eluat- und Feststoff-Untersuchung miteinander verglichen. Der prozentuale Anteil an perfluorierten Carbonsäuren ist im Boden-Eluat deutlich höher als im Feststoff. Perfluorooctansäure (PFOA) hat meist einen doppelt so hohen Anteil im Eluat als im Feststoff. Hingegen dominiert PFOS im Feststoff deutlich, verglichen zum Eluat. Als Beispiel wird die Bodenprobe B8_Hoe herangezogen: PFOA hat im Eluat einen Anteil von 29%, im Feststoff nur einen Anteil von knapp 11%. PFOS zeigt im Eluat nur einen Anteil von 37 % verglichen mit 75%-Anteil im Feststoff.

Tabelle 5: Vergleich des prozentualen Anteils je Einzelsubstanz im Boden-Eluat und Boden-Feststoff anhand von acht unterschiedlich belasteten Böden. Die Belastung nimmt beginnend mit B69_Bre bis B8_Hoe zu.

	<<<<<<<<< BELASTUNG <<<<<<<<<<							
	B8_Hoe		B23_Ran		B66_Fel		B24_Ran	
	Eluat	Feststoff	Eluat	Feststoff	Eluat	Feststoff	Eluat	Feststoff
PFPeA	7,0	0,0	17,7	0,0	21,9	11,1	16,9	0,0
PFHxA	8,0	2,1	14,3	5,4	7,9	4,3	18,9	8,1
PFHpA	8,0	2,0	9,5	4,6	13,3	6,9	11,9	6,2
PFOA	29,0	10,7	22,5	9,4	6,2	3,1	22,8	10,6
PFNA	6,5	3,4	4,8	3,1	4,1	3,2	4,8	3,5
PFDA	2,2	3,8	2,5	5,6	1,0	1,3	1,9	5,4
PFUnA	0,5	1,9	0,1	2,1	0,1	0,0	0,0	2,1
PFHxS	1,7	1,0	5,5	2,5	2,3	1,3	6,6	3,5
PFHpS	0,0	0,3	0,6	1,1	0,4	0,0	0,4	0,7
PFOS	37,1	74,7	22,5	66,0	42,8	68,8	15,9	59,8

	<<<< BELASTUNG <<							
	B35_Lus		B25_Ran		B64_Hoe		B69_Bre	
	Eluat	Feststoff	Eluat	Feststoff	Eluat	Feststoff	Eluat	Feststoff
PFPeA	12,6	9,1	14,5	4,8	10,3	0,0	6,3	0,0
PFHxA	22,0	9,8	13,1	2,4	11,5	3,6	10,1	2,5
PFHpA	9,3	5,5	10,8	2,4	16,5	10,9	6,0	0,0
PFOA	26,2	18,2	22,3	11,6	39,8	30,0	33,8	13,1
PFNA	6,2	6,2	6,3	2,4	8,0	8,3	4,1	2,5
PFDA	7,5	15,1	2,4	7,4	6,7	18,6	2,3	2,5
PFUnA	0,5	4,2	0,3	2,4	0,8	7,3	0,1	0,0
PFHxS	2,0	0,0	6,7	2,4	0,6	0,0	2,9	0,0
PFHpS	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,7	0,0
PFOS	13,6	31,8	23,7	64,0	5,9	21,4	33,8	79,4

Unterschiedliche Kontaminationsausmaße, Einzelstoffzusammensetzungen, Sorptions- und Adsorptionseigenschaften der PFAS sowie die Heterogenität innerhalb der untersuchten Böden hinsichtlich ihrer Eigenschaften (Humusgehalt, Bodenart, ...), erschweren den direkten Vergleich zwischen Eluat- und Feststoff-Gehalten.

In Tabelle 6 sind die Untersuchungsergebnisse für die Parameter PFAS-Summe, PFOA und PFOS sowohl im Eluat als auch im Feststoff der 45 parallel analysierten Bodenproben gegen-

übergestellt. Je Belastungskategorie sind die gemessenen Wertebereiche (Minimum, Maximum und Median) ersichtlich. Die Kategorisierung der Bodenproben in Tabelle 6 sowie in Abbildung 9 erfolgt anhand der berechneten Quotientensummen.

Tabelle 6: Vergleich der Belastungskategorien „Hintergrund“, „Vorbelastet“ und „Belastet“ hinsichtlich Eluat- und Feststoff-Gehalten [n=45]. Darstellung der Minimum- und Maximum-Werte (Wertebereich) sowie des Medians in Klammer ().

PFAS-Belastungs-Kategorie	Definition		PFAS-Summe			PFOA			PFOS		
			Quoti-enten-summe	Eluat (µg/l)	Feststoff (µg/kg TM)	Stufe-1-Wert (µg/l)	Eluat (µg/l)	Feststoff (µg/kg TM)	Stufe-1-Wert (µg/l)	Eluat (µg/l)	Feststoff (µg/kg TM)
Hintergrund	< Stufe-1-Werte	≤	1	0,06 bis 0,25 (0,14)	0,25 bis 4,15 (0,9)	0,1	0,014 bis 0,05 (0,03)	0 bis 0,72 (0,25)	0,1	0,007 bis 0,025 (0,01)	0,25 bis 1 (0,64)
Vorbelastet	> Stufe-1-Werte	≤	4	0,26 bis 0,77 (0,45)	0,67 bis 14 (7,2)	0,4	0,076 bis 0,26 (0,14)	0 bis 2,1 (1,3)	0,4	0,016 bis 0,14 (0,04)	0,61 bis 7,9 (1,5)
	< Stufe-2-Werte										
Belastet	> Stufe-2-Werte	>	4	0,62 bis 6,33 (1,0)	8,1 bis 125 (31)	0,4	0,065 bis 0,58 (0,23)	0,58 bis 10 (2,8)	0,4	0,08 bis 6 (0,3)	3,3 bis 120 (24)

Die Box-Plot-Darstellung (Abbildung 9) zeigt die Verteilung der Messergebnisse. Deutlich erkennbar ist die relativ geringe Streuung der Hintergrundgehalte sowohl bei PFOA als auch bei PFOS. Die größte Streuung gibt es bei der Kategorie „Belastet“. Eine Kategorisierung der Belastungssituation anhand von Quotientensummen spiegelt sich in den Leitparametern PFOA und PFOS sowohl im Eluat als auch im Feststoff wieder.

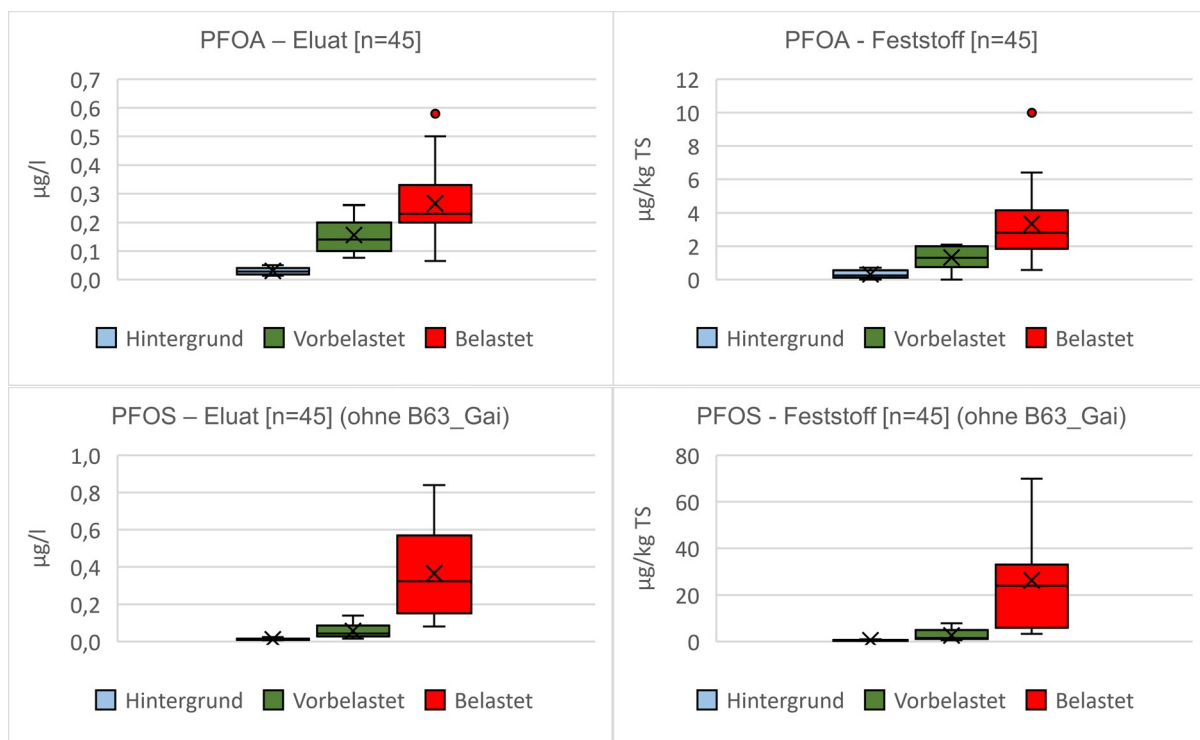


Abbildung 9: Verteilung der PFOA und PFOS-Gehalte in Boden-Eluat-Proben (links) sowie im Boden-Feststoff-Proben (rechts) hinsichtlich der Belastungskategorien „Hintergrund“, „Vorbelastet“ und „Belastet“. Darstellung Box-Plot. Der Ausreißer (B63_Gai) wird im Box-Plot aufgrund der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

6.1.4 Hintergrundbelastung

Durch das ubiquitäre Vorkommen von PFAS in der Umwelt gibt es in Vorarlberg keinen Boden der „PFAS-frei“ ist. Das zeigen die gegenständlichen Untersuchungen sehr deutlich. Bestimmend ist lediglich die analytische Nachweisgrenze. So kann es vorkommen, dass in mineralischen Oberböden keine PFAS im Feststoff gemessen werden können. Im Zuge der deutlich empfindlicheren Boden-Eluat-Untersuchung können diese aber dann doch nachgewiesen werden.

Die Hintergrundbelastung durch per- und polyfluorierte Substanzen in der Umwelt ist von diffusen Einträgen über die atmosphärische Deposition geprägt. Dabei spielen Niederschläge wie Regen und Schnee eine wichtige Rolle (siehe Fallbeispiel A, Kapitel 7.1).

Der Boden gilt als Puffer und Speicher für Nähr- und Schadstoffe. Eine wichtige Rolle spielen dabei die Bodentextur (Bodenart) sowie die organische Substanz (Humus). Je höher der Tonanteil im Feinboden, desto höher seine Speicher- bzw. Rückhaltekraft. Gleiches gilt für die organische Substanz. Aber auch andere Bodeneigenschaften wie der pH-Wert haben einen großen Einfluss auf das Sorptionsverhalten.

Wie gut PFAS im Boden gespeichert werden, hängt auch stark von ihren chemisch-physikalischen Eigenschaften ab. Das Sorptionsverhalten der per- und polyfluorierten Verbindungen ist sehr heterogen. Grundsätzlich ist die Löslichkeit moderat und nimmt mit zunehmender Kettenlänge stark ab. Sulfonate sorbieren bei gleicher Kettenlänge stärker als Carbonate (Umweltbundesamt, 2020).

Perfluorierte Substanzen unterliegen keinerlei mikrobiellen Veränderung. Sie gelten als sehr persistent.

Um Böden mit Hintergrundbelastung zu definieren, erfolgte eine Auswahl jener Böden, welche folgende Bedingung erfüllten:

Σ PFAS im Eluat < 0,25 µg/l

13 Böden erfüllten diese Bedingung. Die höchsten Gehalte im Eluat konnten für die perfluorierten Carbonsäuren (PFCA), insbesondere für PFBA, PFPeA, PFHxA, PFHpA, PFOA, PFNA und PFDA sowie für die drei Sulfonsäuren PFBS, PFHxS und PFOS nachgewiesen werden (Abbildung 10). Auf keinem der 13 Hintergrundstandorte wurden im Eluat Perfluortridecan-, Perfluortetradecan-, Perflournonansulfon- bzw. Perfluordecansulfonsäure über der Nachweisgrenze gefunden.

Auch das Baden-Württemberg'sche Landesamt für Umwelt (LUBW) fand 2016 auf Hintergrundstandorten geringe Spuren von PFAS im Boden-Eluat. Bei dieser Studie dominierten ebenfalls die Carbonsäuren (C4 – C8).

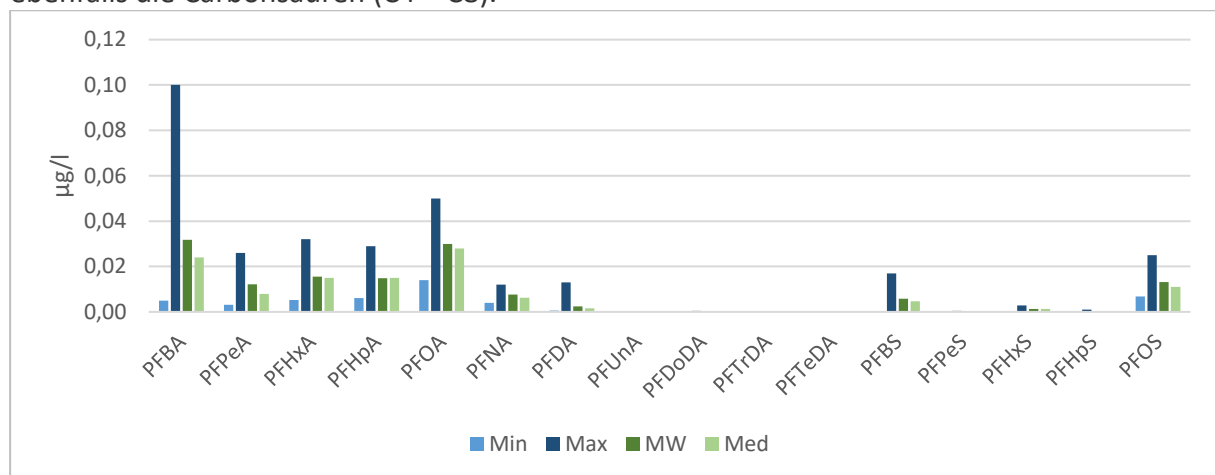


Abbildung 10: Minimum, Maximum, arithmetischer Mittelwert und Median ausgewählter perfluorierter Carbon- und Sulfonsäuren aus dem Boden-Eluat von Hintergrundstandorten (n=13).

Es ist davon auszugehen, dass sich das Verteilungsmuster der Einzelsubstanzen je nach geografischer Lage sowie im Höhenverlauf verändert, da es stark von atmosphärischen Einträgen abhängig ist. Auch Bodenverhältnisse beeinflussen die Sorption und Desorption. Das Verteilungsmuster der Einzelsubstanzen im Eluat (Abbildung 11) kann als „Fingerabdruck“ für PFAS-Hintergrundbelastungen in mineralischen Oberböden des Vorarlberger Rheintals und Walgaus verwendet werden.

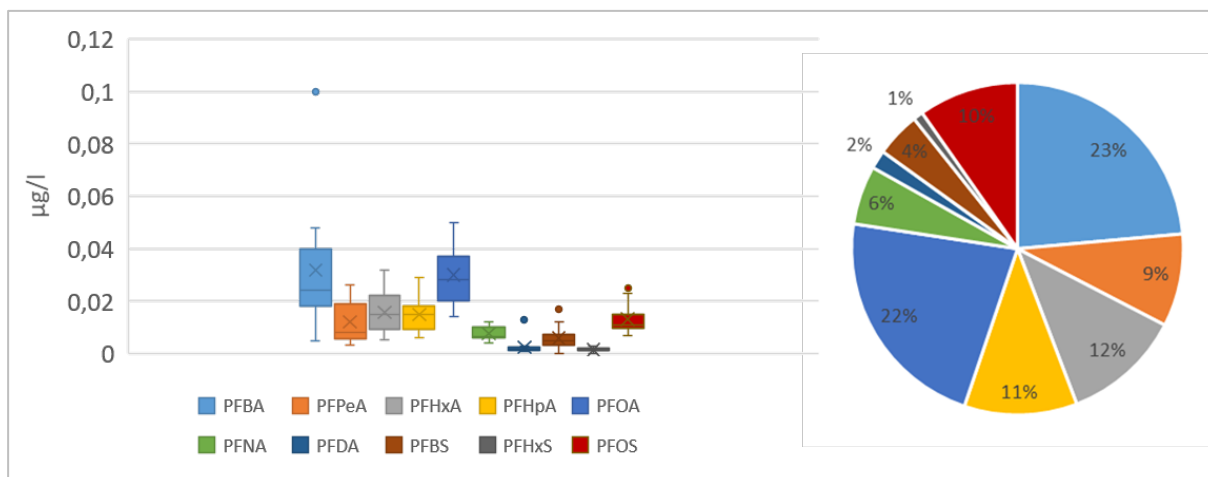


Abbildung 11: Perfluorierte Carbon- und Sulfonsäuren im Boden-Eluat von 13 Hintergrundstandorten und deren Prozentuale Verteilung.

Untersuchungen aus dem Jahr 2017 zeigten für das Einzugsgebiet der Dornbirnerach PFOS- und PFOA-Gehalte im Auflagehumus von 10 µg/kg bzw. 1,3 µg/kg. Waldstandorte in Tirol bzw. in Oberösterreich zeigten PFOS-Gehalte unter der Bestimmungsgrenze (BMNT, 2019). Die naturräumlichen Gegebenheiten in Vorarlberg (Nord-West-Staulage), der Auskämmeffekt des Waldes sowie der hohe Humusgehalt (hohe Sorptionsfähigkeit), begünstigen den Eintrag von PFAS an diesen Standorten. Auch das LUBW fand höhere PFAS-Gehalte in Waldböden.

6.1.5 AOF und TOP-Assay

Abbildung 12 zeigt die Ergebnisse des AOF-Summenparameters verglichen mit den Ergebnissen der Einzelstoff-Analytik im wässrigen Auszug ausgewählter Boden- und Klärschlamm-Kompostproben. Mit Ausnahme von drei Bodenproben liegt der unbekannte Fluor-Anteil deutlich über 50 Prozent des gesamten gemessenen Fluors. Die stark belastete Bodenprobe B23_Ran und die geringer belastete Bodenprobe B28_Ran_Ref zeigen mit 88 % bzw. 90 % die höchsten unbekannten Fluoranteile. Das bedeutet, dass mit der herkömmlichen Einzelstoffanalytik nur 10 % der Fluorkontamination detektiert werden konnte.

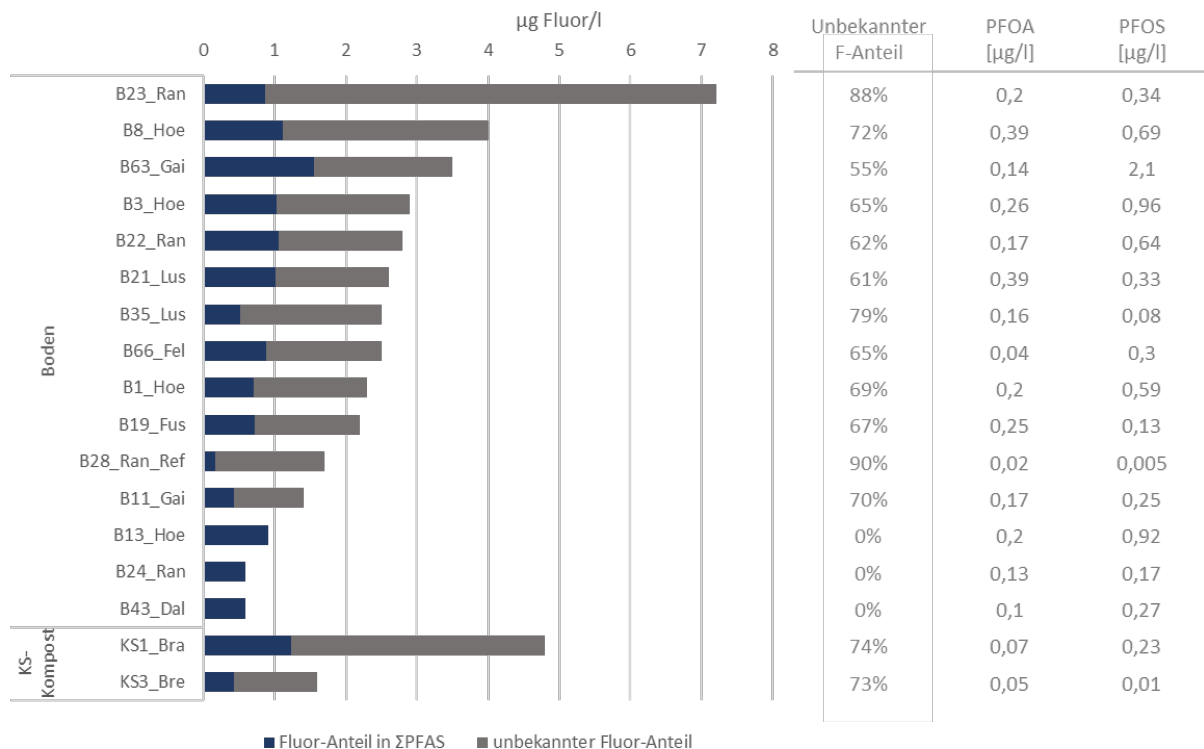


Abbildung 12: Zusammenschau zwischen bekanntem und unbekanntem organisch gebundenem Fluor in ausgewählten Boden- und Klärschlamm-Kompostproben anhand der Bestimmung des Summenparameters AOF

Abbildung 13 zeigt die Ergebnisse der TOP-Assay Analytik. Der blaue Balken stellt die aufsummierte Konzentration von 11 perfluorierten Carbonsäuren in ausgewählten Boden- und Klärschlammkompost-Eluaten vor der Oxidation dar. Der orange Balken stellt jene Vorläuferverbindungen dar, die durch chemische Oxidation zu bekannten PFAS umgebaut wurden. In drei Proben wurden keine Vorläuferverbindungen festgestellt. In den meisten Proben liegt TOP-Anteil unter 20 %. Auffällig hohe TOP-Anteile zeigt die Probe B66_Fel mit 46 % und der Klärschlammkompost KS3_Bre mit 54 %.

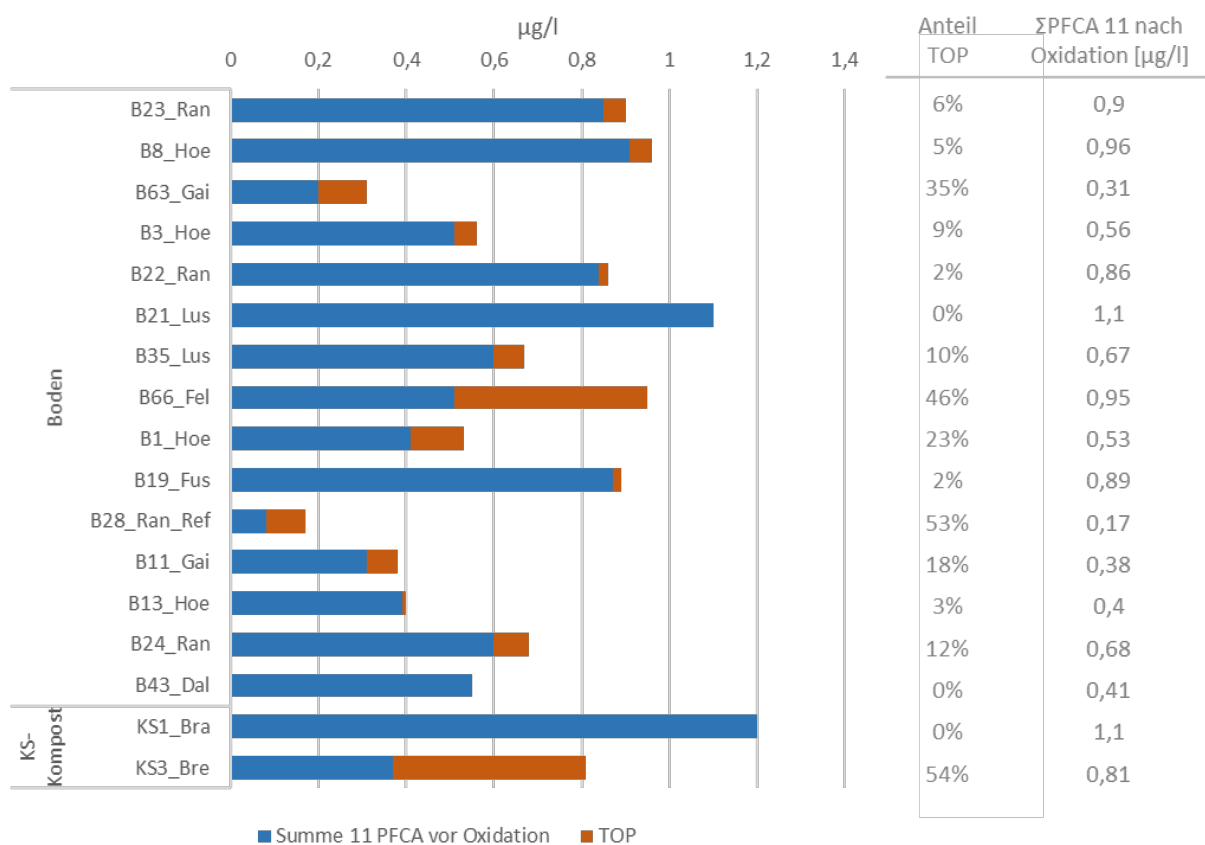


Abbildung 13: Ergebnisse der TOP-Analyse in ausgewählten Boden- und Klärschlamm-Kompostproben.

6.1.6 Wirktest

Im Zuge des PFAS-Schwerpunktprojekts wurden insgesamt auch 5 Bodenproben mit dem TTR TR CALUX® Wirktest gemessen. In Tabelle 7 sind die Messwerte der chemischen PFAS Analytik ausgedrückt in PFOA-Äquivalenten und die gemessenen Werte des TTR TR CALUX® Bioassays dargestellt. PFOA-EQ Gehalte wurden in allen untersuchten Bodenproben mit einem Gehalt über der Bestimmungsgrenze (BG = 50 µg PFOA-EQ/kg TM) gemessen.

Tabelle 7: Korrelation zwischen den direkt in den TTR-TRβ CALUX®-Assays gemessenen Gesamt-PFOA-Äquivalenten (BEQs) und den LC-MS-basierten PFOA-Äquivalenten (TEQs), die anhand von PC80-basierten relativen Potenzfaktoren aus TTR-TRβ CALUX® für mehrere Bodenproben

PFAS	Faktor	B8_Hoe		B23_Ran		B21_Lus		B22_Ran		B3_Hoe	
		PFAS(*)	PFOA-EQ(**)	PFAS(*)	PFOA-EQ(**)	PFAS(*)	PFOA-EQ(**)	PFAS(*)	PFOA-EQ(**)	PFAS(*)	PFOA-EQ(**)
PFBA	0,0018	0	0	0	0	1,6	0,0029	1,1	0,002	0	0
PFPeA	0,080	0	0	0	0	1,8	0,14	4,5	0,36	0	0
PFHxA	0,19	2	0,37	3,3	0,61	1,8	0,33	1,4	0,26	0,7	0,13
PFHpA	1,4	1,9	2,7	2,8	3,9	2,8	3,9	1,3	1,8	0	0
PFOA	1	10	10	5,7	5,7	15	15	5,7	5,7	2,8	2,8
PFNA	0,32	3,2	1	1,9	0,62	5,3	1,7	3,4	1,1	0,51	0,17
PFDecA	0,12	3,6	0,44	3,4	0,42	8,7	1,1	6,1	0,75	0,25	0,031
PFBS	0,052	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
PFHxS	1,6	0,91	1,4	1,5	2,3	1,1	1,7	1,3	2	0	0
PFHpS	1,0	0,25	0,24	0,69	0,67	0,25	0,24	0	0	0	0
PFOS	2,0	70	140	40	80	57	110	53	106	37	74
PFOSA	0,72	0	0	0	0	0,5	0,36	0	0	0	0
SUM TEQ (µg PFOA-TEQ/kg TM)		156		94		134		118		77	
gemessene TTR-TRβ-CALUX® (µg PFOA-BEQ/kg TM)		474		229		360		504		145	

(*) PFAS Einzelsubstananalytik [µg/kg TM]

(**) PFAS Einzelsubstananalytik umgerechnet in PFOA-Äquivalente [µg PFOA TEQ/kg TM]

Aus Abbildung 14 ist ersichtlich, dass die mit TTR TR CALUX® Bioassays gemessenen PFOA-EQ gut mit der Summe der durch Einzelstoffanalytik einiger weniger PFAS berechneten PFOA EQ korrelieren.

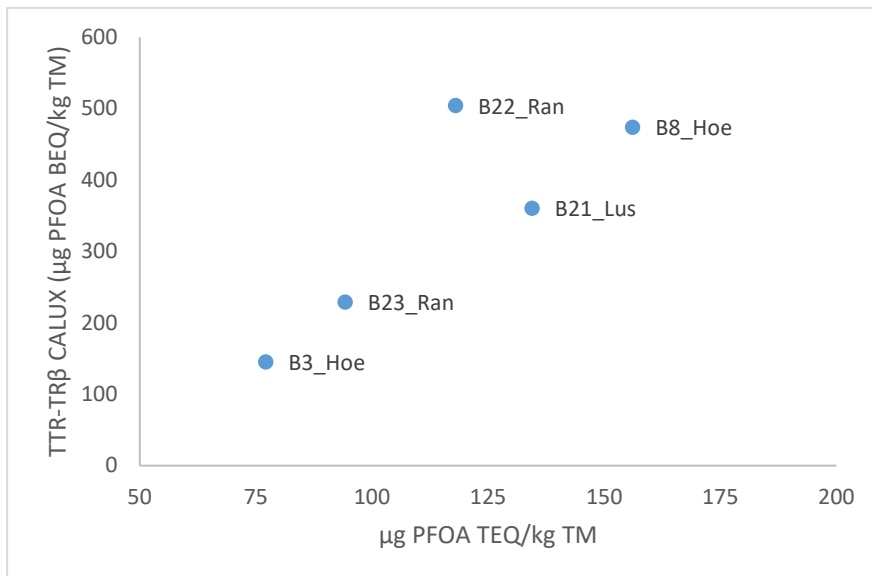


Abbildung 14: Korrelation zwischen PFOA-Äquivalenten, abgeleitet durch TTR-TRβ CALUX®-Analyse und LC-MS-Analyse (unter Verwendung von PC80-basierten Potenzfaktoren aus TTR-TRβ CALUX®) von Bodenproben

In allen Bodenproben zeigte der gruppen- und wirkungsbasierte TTR-TRβ CALUX® Bioassay einen signifikant höheren PFOA-EQ im Vergleich zum berechneten PFOA-EQ mittels chemischer Analyse. Dies deutet darauf hin, dass in diesen Proben auch andere Faktoren, z. B. spezifische, aber derzeit nicht getestete PFAS und andere unbekannte Strukturverbindungen, eine Rolle spielen können. Obwohl Informationen über zahlreiche weitere organische Spurenstoffen in den Bodenproben vorliegen ist die Bestimmung aller Faktoren für die hier untersuchte Schilddrüsenhormonstörung nicht möglich. Es wurde aber eine gute Korrelation zwischen den Ergebnissen der chemischen und biologischen Analyse beobachtet.

6.2 Non-Target-Analytik

Im Zuge des Projekts wurden drei Bodenproben mittels Non-Target-Analytik untersucht. Die Auswahl der Proben erfolgte risikobasiert, d.h. es wurden drei Proben gewählt, bei denen die Einzelstoffanalytik hohe PFOS-Gehalte aufgezeigt hat: Probe B63_Gai zeigte mit 120 μg/kg TM die höchste gemessene PFOS-Konzentration. Die Probe B22_Ran wurde im Zuge des Austro-POPs Projekts auf verschiedene organische Schadstoffe untersucht und zeigte dabei Auffälligkeiten bei den Parametern PFOS (53 μg/kg TM) und PFOA (5,7 μg/kg TM). Darüber hinaus zeigte sie Auffälligkeiten bei den polybromierten Diphenylethern und Dechloran Plus (Umweltbundesamt, unveröffentlicht). B23_Ran zeigte einen PFOS-Gehalt von 40 μg/kg TM und einen PFOA-Gehalt von 5,7 μg/kg TM. Die letzten beiden Böden wurden langjährig mit Klärschlammkomposten gedüngt.

Die Ergebnisse der Non-Target-Analytik sind in Tabelle 8 ersichtlich. In den drei Böden wurden zwischen 32 und 74 Substanzen gefunden und sicher zugeordnet. In den Klärschlammkompostgedüngten Böden (B22_Ran und B23_Ran) konnten sehr viele Arzneimittelwirkstoffe und Industriechemikalien detektiert werden, darunter auch perfluorierte Substanzen wie PFOS und PFHxS. Plausibel sind auch die Funde von Herbiziden wie Terbutylazin und Atrazin, da es sich bei den beiden Flächen um Ackerflächen handelt. Das Vorkommen von Quartären Ammoniumverbindungen (QAV) in klärschlammkompostgedüngten Böden wurde bereits in früheren Untersuchungen des Umweltinstituts festgestellt (Clara et al., 2016).

Tabelle 8: Ergebnisse der Non-Target-Analytik von drei Bodenproben

Stoffklasse	B22_Ran		B23_Ran		B63_Gai	
	Anzahl	Beispiele	Anzahl	Beispiele	Anzahl	Beispiele
Arzneimittel-wirkstoffe und Metaboliten	14	Carbamazepin, Aspirin, QAV (BAC-C12 und BAC-C14)	14	Citalopram, Carbamazepin, Trospium, QAV (BAC-C12 und BAC-C14)	5	Aspirin, Anthranilsäure, Acetosyringon
Biozide	1	DDAC-C10 (QAV)	1	DDAC-C10 (QAV)	0	
Industrie-chemikalien und Metaboliten	12	Tributylamin, PFOS , PFHxS , Benzotriazol, TEP	10	Dipicolinsäure, PFOS , PFHxS , Trimellitsäureanhydrid	3	Diphenylsulfon, Tributylamin, PFOS
Kosmetika und Körperpflegeprodukte	1	Tetrabutylammonium	2	Tetrabutylammonium	0	
Lebensmittel-zusatzstoffe	5	Syringasäure, Vanillin	4	Caryophyllenoxid, Vanillin	3	Syringasäure, Vanillin
Natürliches Vorkommen	21	Phlorizin, Abietinsäure	23	Harman, Tryptophan	11	Scopoletin, Norharman
Pestizide und Metaboliten	9	Atrazin, Metolachlor, Terbutylazin	11	Atraton, Atrazin, Dimethenamid	7	Fludioxonil, Boscalid, Azoxystrobin
Andere	5	Rhodamin 6G, Oxindol	9	1-Chlorobenzotriazol, 1-Dodecansulfonsäure , 4-Dimethylaminocinnamaldehyd	3	4-Indolecarbaldehyd, N-Benzylformamid
Summe gefundene Substanzen(*)	68		74		32	

(*) berücksichtigt sichere Identifizierungsniveaus 1 und 2

6.3 Materialien (Klärschlammkompost und Gärrückstand)

Im Zuge des Projekts wurden zwei Klärschlammkomposte und ein Gärrückstand untersucht. Darüber hinaus wurde der Schlamm einer Pflanzenkläranlage untersucht, welche zur Klärung der Platzentwässerung eines Abfallentsorgers installiert wurde.

Das **Gärrückstand** war gering mit PFAS-belastet. PFPeA und PFOS konnten über der Bestimmungsgrenze gemessen werden (2,5 µg/kg TM und 2,1 µg/kg TM). Ähnliche PFAS-Belastungen in Gärrückständen konnte das Umweltinstitut im Zuge einer Untersuchung im Jahr 2017 feststellen.

Im **Schlamm** einer **Pflanzenkläranlage** wurden sehr hohe PFAS-Gehalte gemessen. Die Summe aller untersuchten PFAS im Feststoff (Σ26 Einzelsubstanzen) lag bei 321 µg/kg TM. Die höchsten Gehalte wurden für 6:2-Fluortelomersulfonsäure (110 µg/kg TM), Perfluorpentansäure (PFPeA) (90 µg/kg TM), Perfluorhexansäure (PFHxA) (41 µg/kg TM) sowie Perfluoroctansulfonsäure (PFOS) (39 µg/kg TM) gemessen. Auch im wässrigen Auszug des Schlammes wurden erhöhte PFAS-Konzentrationen gemessen, welche gut mit den Feststoffgehalten korrelierten.

Die zwei untersuchten **Klärschlamm-Komposte** zeigten unterschiedlich hohe PFAS-Belastungen. Die Summe aller untersuchten PFAS-Einzelsubstanzen im Feststoff liegt bei 74 µg/kg TM (KSKOMP1) und 25 µg/kg TM (KSKOMP3). Die Summe aller im Eluat gemessenen Einzelsubstanzen liegt bei 1,5 bzw. 1,2 µg/l. Abbildung 15 stellt die Feststoffgehalte und die Eluat-Konzentrationen der beiden KS-Komposte gegenüber. Perfluorhexansäure (PFHxA) hat im Eluat einen hohen Anteil, wohingegen im Feststoff der Probe (KSKOMP1) PFOS dominiert.

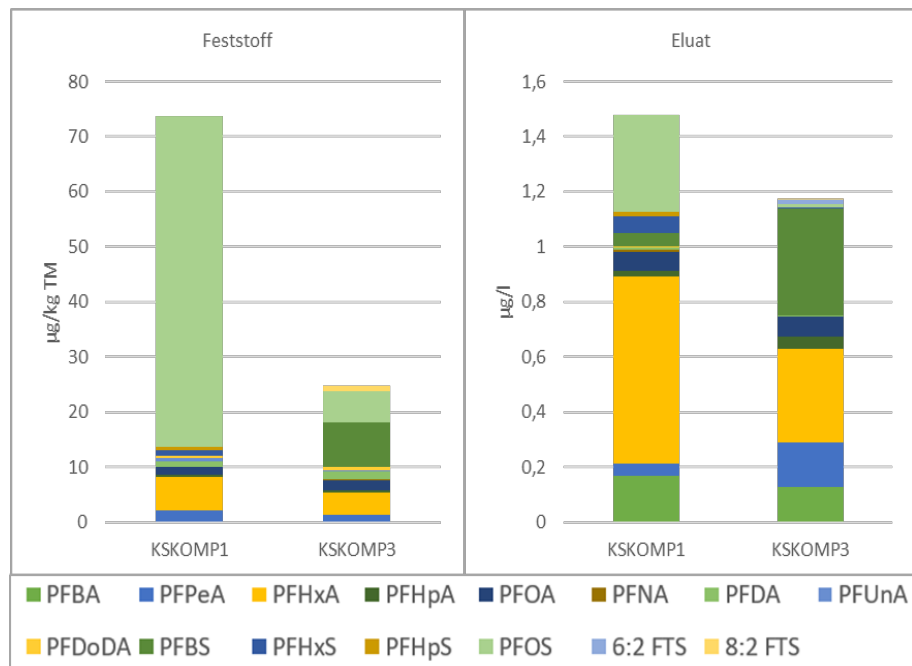


Abbildung 15: Ergebnisse der Feststoff- und Eluat-Untersuchung von zwei Klärschlammkomposten. Dargestellt sind 15 Einzelsubstanzen.

6.4 Gras

Auf drei Standorten mit erhöhten PFAS-Gehalten im Boden, wurden auch Grasproben gezogen. Die Ergebnisse zeigen, dass PFOS in allen drei Proben über der BG nachweisbar war. Die Gehalte lagen zwischen 0,55 und 5 µg/kg TM. Des Weiteren wurden auch PFPeA und PFHxA mit bis zu 7,9 µg/kg TM und bis zu 5,4 µg/kg TM gemessen. PFBA konnte nur in einer Grasprobe bestimmt werden und lag bei 6,8 µg/kg TM.

6.5 Grundwasser

Es wurden 28 Grundwässer auf 22 PFAS-Einzelsubstanzen untersucht. Abbildung 16 gibt einen Überblick über die Ergebnisse der Grundwasseruntersuchung. Neun PFAS-Substanzen (PFUnA, PFDoA, PFNS, PFDS, 4:2-Fluortelomersulfonsäure, 8:2-Fluortelomersulfonsäure, ADONA, 9-Hexadecafluoro-3-oxononan-Sulfonat und GenX) konnten in keiner der 28 Grundwasserproben nachgewiesen werden. PFNA, PFDA, PFPeS und 6:2-Fluortelomersulfonsäure konnten in maximal zwei Proben zumindest über der Nachweisgrenze gemessen werden. Die meisten Positivbefunde wurden für die kurzkettigen perfluorierten Carbonsäuren und PFOA sowie für die Sulfonsäuren PFBS, PFHxS und PFOS gemessen.

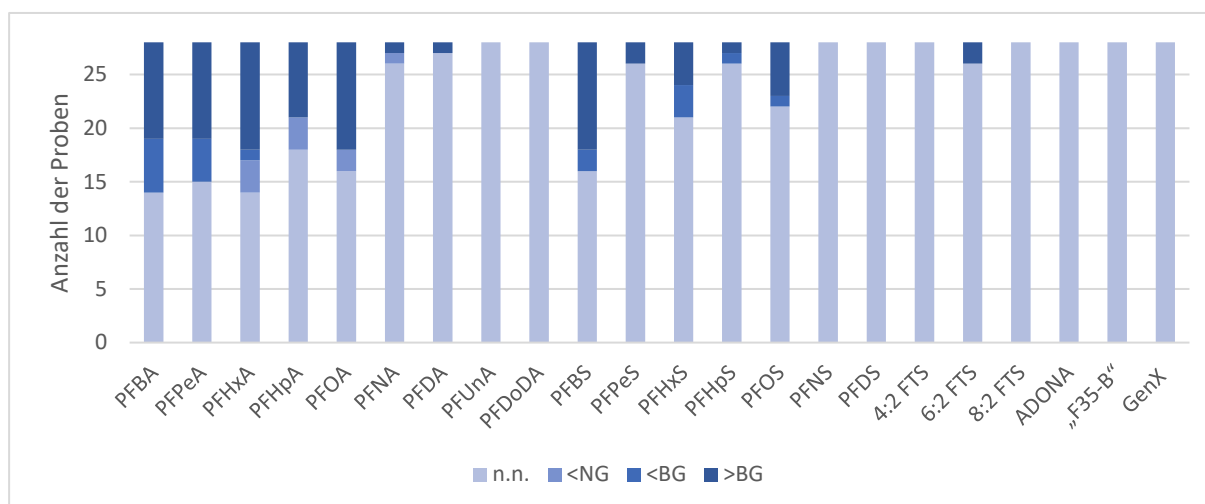


Abbildung 16: Zusammenschau der Analysenergebnisse je PFAS-Einzelsubstanz In die Kategorien *n.n.* (nicht nachweisbar), *<NG* (kleiner Nachweisgrenze), *<BG* (kleiner Bestimmungsgrenze) und *>BG* (größer Bestimmungsgrenze) [n=28].

In neun Grundwasserproben waren keine PFAS nachweisbar. In weiteren sechs Grundwässern waren maximal zwei Einzelsubstanzen in Spuren vorhanden. Abbildung 17 zeigt eine Zusammenschau der 19 Grundwasserproben in welchen zumindest eine PFAS-Einzelsubstanz nachgewiesen wurde.

Der Großteil der untersuchten Grundwässer zeigte keine oder eine niedrige Belastung mit PFAS. Bei acht Grundwässern konnten mehrere PFAS-Einzelsubstanzen im Spurenbereich nachgewiesen werden. Drei Grundwässer zeigten höhere PFAS-Konzentrationen. Die höchste PFAS-Konzentration wurde in der Probe GW14_Lus gemessen. Dabei handelt es sich um einen Grundwasserpegel, der im Abstrombereich einer Deponie liegt. Mit einer Summe der PFAS von 0,47 µg/l liegt er über dem Grenzwert gemäß EU Trinkwasser-Richtlinie (0,1 µg/l) (Dezember 2020). Ebenfalls über diesem Grenzwert liegt das Grundwasser GW22_Hoh mit 0,14 µg/l. Der Beprobungspegel liegt im unmittelbaren Abstrombereich eines Galvanikbetriebs. Das Grundwasser GW2_Hoe zeichnet sich durch einen verhältnismäßig hohen Anteil an PFOS (0,047 µg/l) aus. In der näheren Umgebung befinden sich Böden, die mit PFOS verunreinigt sind (siehe Kapitel 6.1). Nur in Spuren wurden PFAS im Grundwasser (GW21_Fel) am Gelände des Feuerwehrausbildungszentrums Feldkirch gefunden. Ebenfalls in geringen Konzentrationen wurden PFAS im Grundwasser-Abstrombereich (GW15_Hoh) einer Galvanikschlammdeponie gemessen.

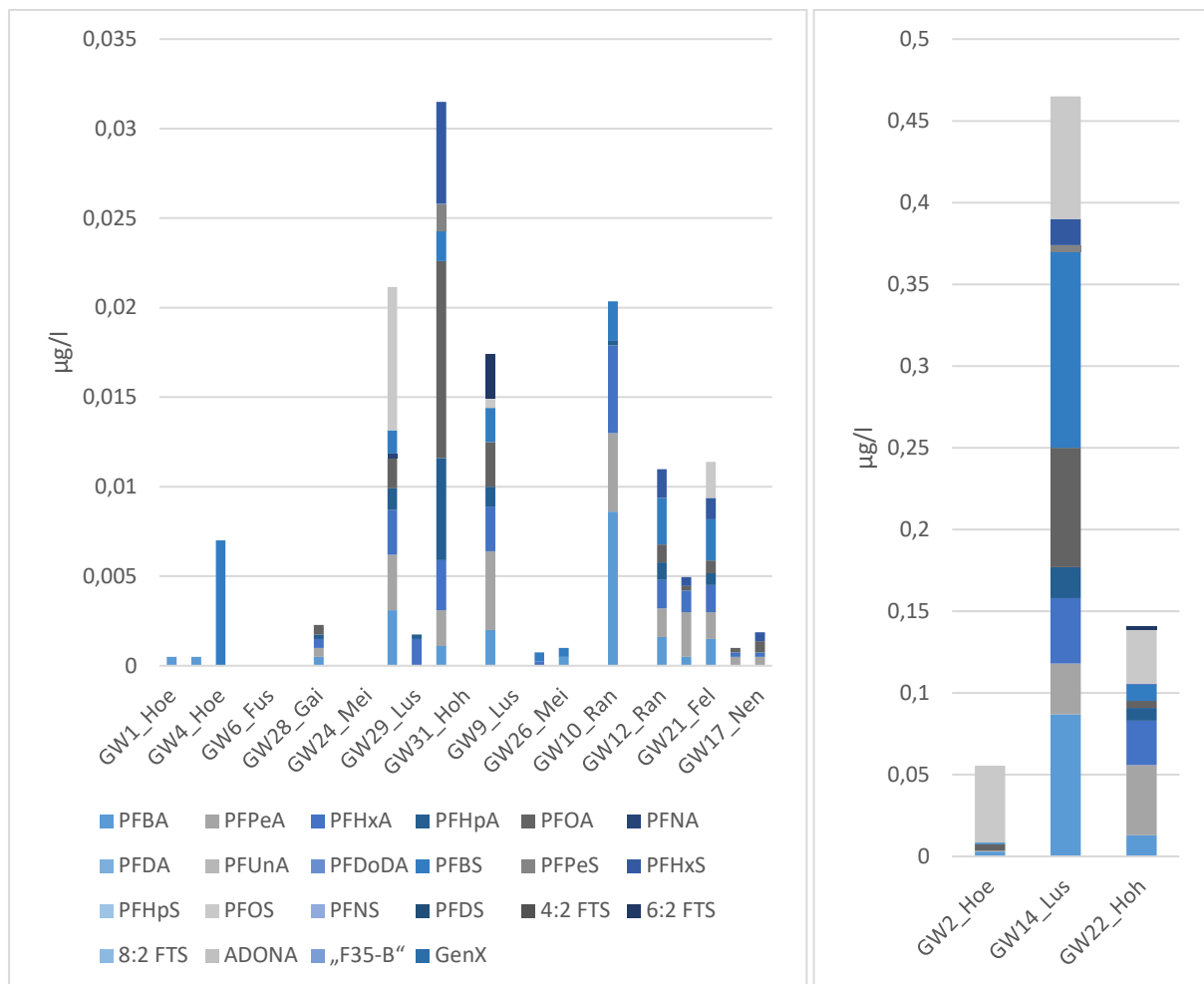


Abbildung 17: Ergebnis der PFAS-Einzelstoffanalytik in Grundwasserproben. Dargestellt sind zehn ausgewählte PFAS-Einzelsubstanzen in 19 Grundwasserproben. Rechts sind jene drei Grundwasserproben gesondert dargestellt, welche deutlich höhere PFAS-Konzentrationen zeigten.

6.6 Niederschlag

In zwei Niederschlagsproben am Standort Bregenz konnten in den Jahren 2018 und 2019 kurzkettenige perfluorierte Carbonsäuren (PFCA) gemessen werden (Abbildung 18). Die höchste Konzentration im Niederschlagswasser wurde für die Substanz Perfluorbutansäure (PFBA) mit 3,8 ng/l gemessen. Daneben wurden auch Perfluorhexansäure (PFHxA), Perfluorheptansäure (PFHeA) und Perfluoroctansäure (PFOA) über der Bestimmungsgrenze von 0,5 ng/l gemessen. Nicht nachgewiesen wurden langkettenige PFCAs, perfluorierte Sulfonsäuren (PFSA) und Fluortelumere. In Schop-

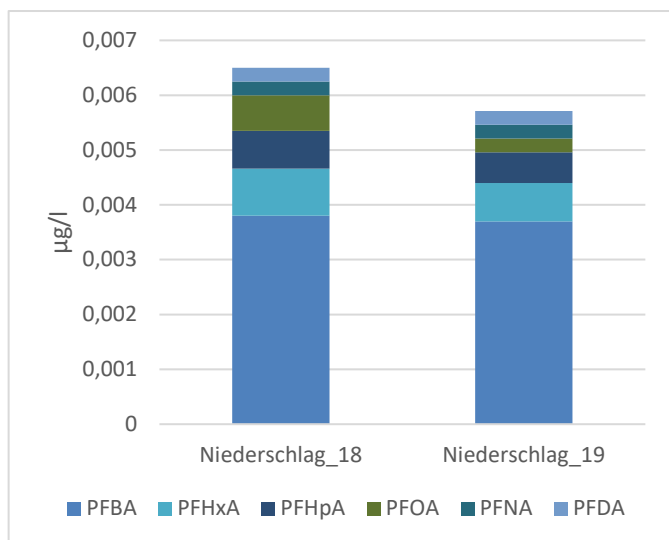


Abbildung 18: PFAS-Konzentrationen in Niederschlägen (kumulierte Mischprobe der Jahre 2018 und 2019 am Standort Bregenz).

pernau konnten im Jahr 2017 im Niederschlag 4,2 ng/l PFOS und 12 ng/l PFOA gemessen werden (BMNT, 2019).

6.7 Abwasser und Deponiesickerwasser

Die Analysen der Abwasser- und Deponiesickerwasserproben zeigen deutliche Unterschiede hinsichtlich ihrer PFAS-Belastung (Abbildung 19). Betrachtet man die Summe der 16 Einzelsubstanzen, so liegt diese bei den Kläranlagenabläufen zwischen 0,02 µg/l und 0,14 µg/l (Abbildung 20), bei den Betriebsabwässern zwischen 0,005 µg/l und 3,4 µg/l, bei den Tunnelwaschwässern zwischen 0,07 µg/l und 0,21 µg/l und bei den Deponiesickerwässern zwischen 0,12 µg/l und 21 µg/l.

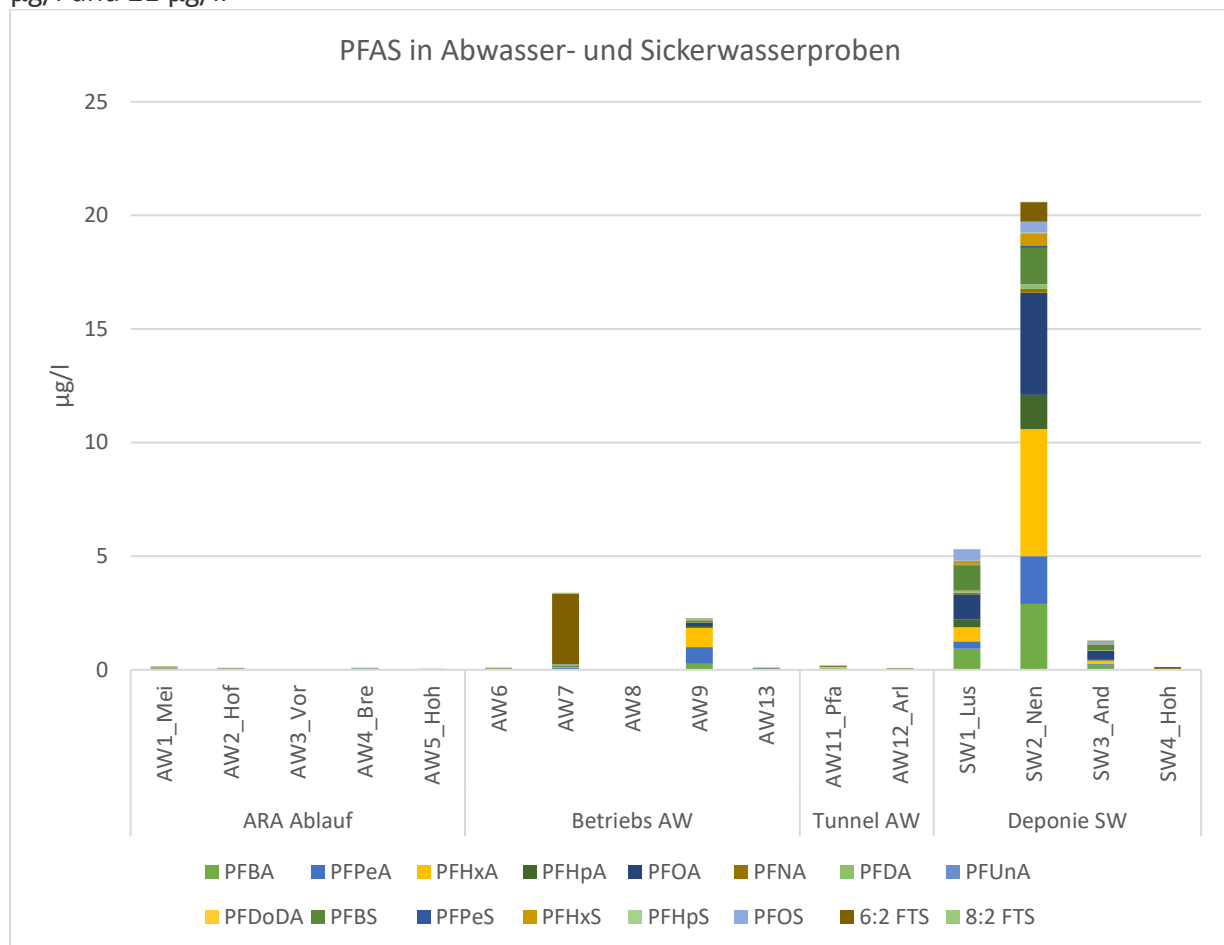


Abbildung 19: Ergebnis der PFAS-Einzelstoffanalytik in Abwasser- und Deponiesickerwasserproben. Dargestellt sind jene 16 Einzelsubstanzen, bei denen Gehalte über der BG gemessen wurden.

In Abbildung 20 sind Konzentrationen von 16 PFAS-Einzelstoffen im Ablauf fünf großer Vorarlberger Kläranlagen im Detail dargestellt. Die kurzkettigen perfluorierten Carbonsäuren (PFCA) sind in allen Proben nachzuweisen, wobei Perfluorhexansäure (PFHxA) dominiert. PFOA ist ebenfalls in allen Proben über der Bestimmungsgrenze (BG) vorhanden. Die höchsten Konzentrationen wurden für PFOS in den Abläufen AW1_Mei und AW4_Bre mit 0,06 µg/l und 0,03 µg/l gemessen. Folgende Substanzen wurden analysiert, konnten jedoch nicht über der Nachweisgrenze (NG), oder nur in einer Probe in geringen Konzentrationen gemessen werden: PFUnA, PFDoA, PFNS, PFDS, 4:2 FTS, ADONA, „F35-B“ und GenX.

Die gemessenen PFAS-Konzentrationen in den ARA-Abläufen korrelieren nicht bzw. nur gering zwischen den Kläranlagen. Ein Grund dafür könnte die unterschiedliche Zusammensetzung des, von der ARA zu reinigenden Abwassers, sein. In Abhängigkeit der Einleiter-Charakteristik (kommunal, gewerblich, industriell) können die PFAS-Emissionen variieren. Ein Abbau von PFAS während der Abwasserreinigung wird als gering erachtet. Die unterschiedlichen Betriebsweisen der Kläranlagen könnten auch Auswirkungen auf die PFAS-Gehalte in der Wasser- bzw. Feststoffphase haben.

Der größere Anteil, der mit dem Abwasser transportierten PFAS, wird an die organischen Bestandteile – dem Klärschlamm – gebunden. Das zeigen Klärschlammuntersuchungen des Umweltinstituts aus dem Jahr 2018 (siehe Abbildung 21). PFOS dominiert in den meisten Klärschlämmen, wobei die ARA Meiningen mit 200 µg/kg TM PFOS hervorsticht. In den Klärschlämmen der Kläranlagen Walgau und Dornbirn dominieren perfluorierte Carbonsäuren. Die PFAS-Gehalte variieren in Höhe und Zusammensetzung sehr stark zwischen den ARAs.

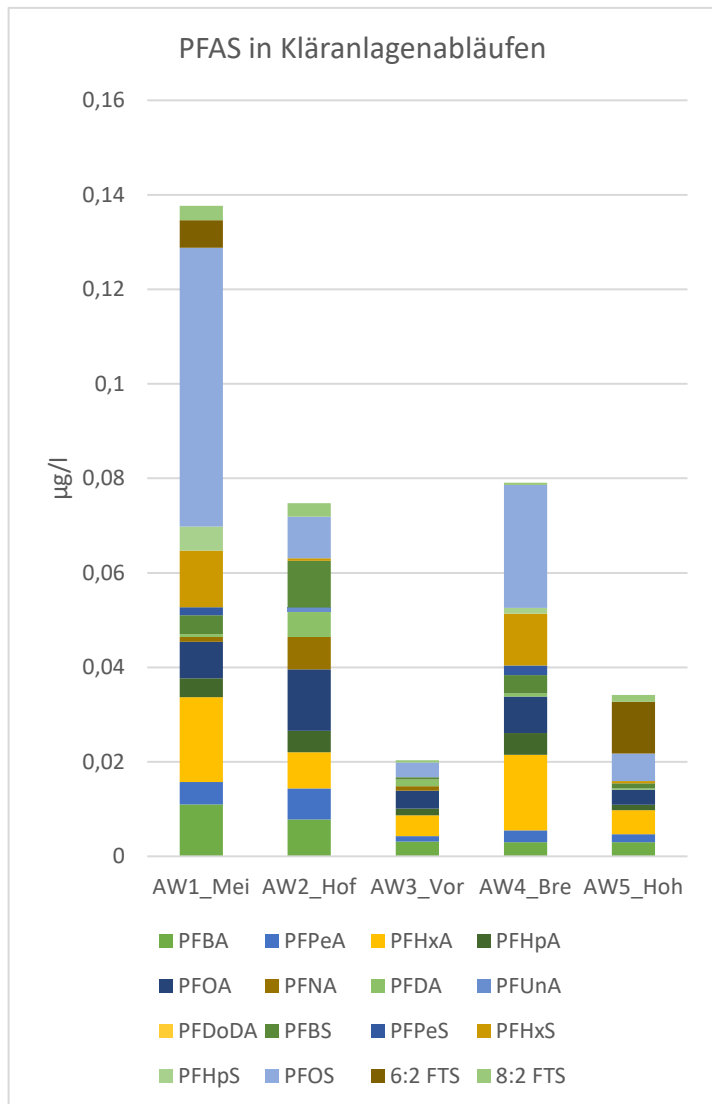


Abbildung 20: Ergebnis der PFAS-Einzelstoffanalytik in ARA-Ablaufproben. Dargestellt sind jene 16 Einzelsubstanzen, bei denen Gehalte über der BG gemessen wurden.

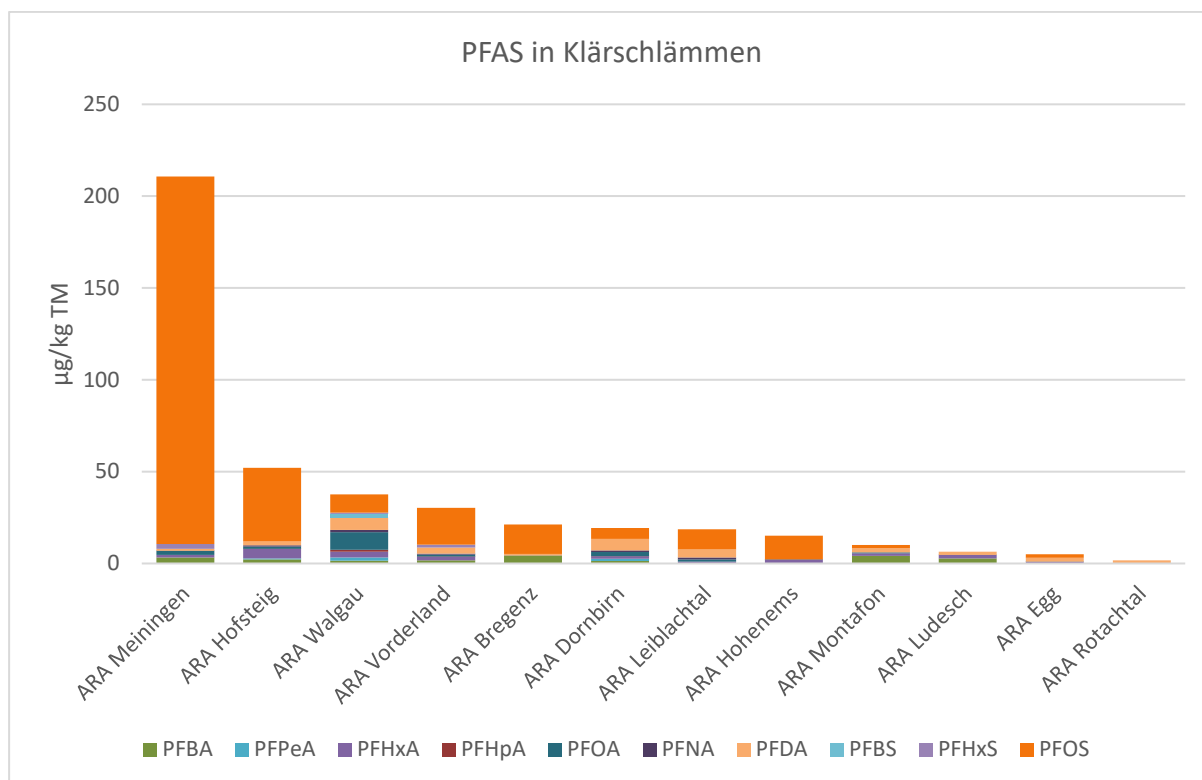


Abbildung 21: PFAS in Klärschlämmen 12 Vorarlberger Kläranlagen. Untersuchung des Umweltinstituts aus dem Jahr 2018.

Das Abwasser eines Galvanikbetriebs (AW7) zeigte nach der betriebsinternen Reinigungsanlage, vor der Einleitung des Abwassers in den Vorfluter, hohe Konzentrationen an 6:2-Fluorotelomersulfonsäure (3,1 µg/l), einem Ersatzprodukt für PFOS (Abbildung 19). Im Abwasser eines anderen Galvanikbetriebs (AW8) konnten PFAS nur in Spuren nachgewiesen werden. Im Abwasser eines Papierherstellers (AW6) sowie eines Textilbetriebs (AW13) konnten PFAS in geringen Konzentrationen gefunden werden. Höhere PFAS-Konzentrationen fanden sich im Abwasser eines Abfallentsorgungsbetriebs (AW9), wobei hier die größte Vielfalt an PFAS (16 von untersuchten 22 Einzelsubstanzen) gefunden wurden. PFPeA (0,73 µg/l) und PFHxA (0,84 µg/l) dominierten. Abwässer zweier großer Vorarlberger Autobahntunnel (AW11_Pfa und AW12_Arl) wurden zum Zeitpunkt der Frühjahrsreinigung beprobt und untersucht. Die PFAS-Konzentrationen korrelieren sehr gut. Auffällig sind die langkettige Perfluordecansäure (PFDA) (0,06 µg/l) und die 6:2 FTS (0,05 µg/l). Möglicherweise stammen die PFAS-Kontaminationen im Tunnelwaschwasser aus PFAS-haltigen Netzmittel, die im Löschwasser für die Brandbekämpfung verwendet und im Notfall eingesetzt werden.

Hohe PFAS-Konzentrationen fanden sich in den Sickerwässern dreier großer Vorarlberger Deponien (SW1_Lus, SW2_Nen, SW3_And), auf welchen in der Vergangenheit nicht nur Haus- und Sperrmüll, sondern auch industrielle und gewerbliche Abfälle entsorgt wurden. Die gemessenen PFAS-Einzelsubstanzen in den Sickerwässern der unterschiedlichen Deponien korrelieren relativ gut (Abbildung 22). PFOA hatte in allen drei Sickerwässern einen hohen Anteil (0,36 bis 4,5 µg/l). Auch die kurzkettige PFBA und PFBS waren in allen drei Sickerwässern stark vertreten. Die höchste Konzentration wurde im SW2_Nen beim Parameter Perfluorhexansäure (PFHxA) mit 5,6 µg/l gemessen. PFOS zeigte Konzentrationen zwischen 0,13 und 0,48 µg/l. Das Deponiesickerwasser wird jeweils in die nächstgelegene Kläranlage geleitet. Im Sickerwasser einer Galvanikschlammdeponie (SW4_Hoh) konnten PFAS in geringen Konzentrationen gemessen werden.

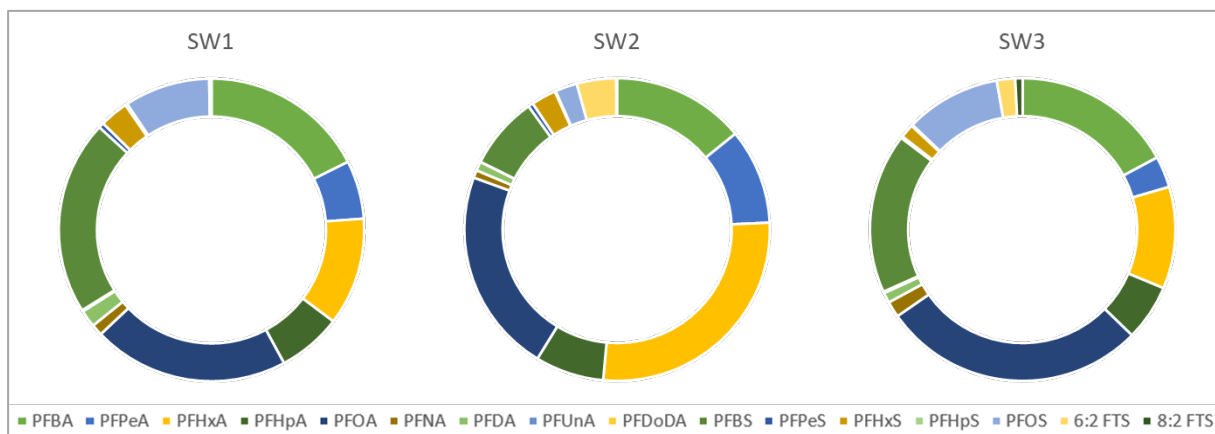


Abbildung 22: Vergleich der drei Deponiesickerwässer hinsichtlich der Verteilung von 16 PFAS-Einzelsubstanzen. Prozentuale Darstellung.

6.8 Vergleich der gemessenen Konzentrationen in den verschiedenen (Umwelt-)Medien

Abbildung 23 und Abbildung 24 enthalten eine Zusammenfassung der Messergebnisse für die Leitsubstanzen PFOA und PFOS in den unterschiedlichen (Umwelt-)Medien.

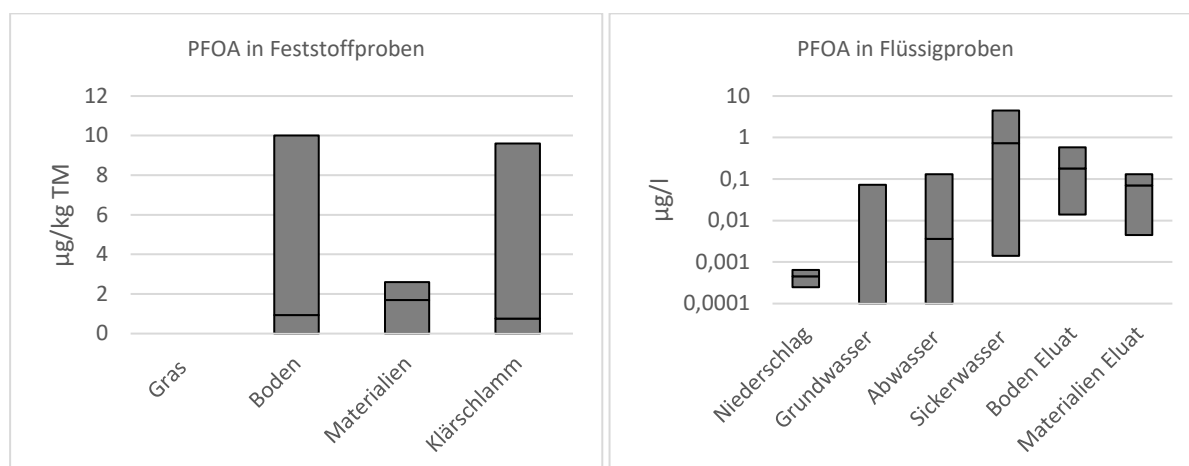


Abbildung 23: Vergleich der gemessenen PFOA-Konzentrationen in Feststoffproben [$\mu\text{g}/\text{kg TM}$] (links) und Flüssigproben [$\mu\text{g}/\text{l}$] (rechts) (Logarithmische Skalierung). Darstellung von Minimum, Maximum und Median.

PFOA wurde in den Boden- und Klärschlammproben in gleichem Maße gefunden. In Niederschlagsproben konnte PFOA in geringen Konzentrationen mit enger Schwankungsbreite gemessen werden. Die untersuchten Grundwasserproben zeigen wenige belastete Proben bei einer Vielzahl von nicht bzw. gering belasteten Proben. Die Belastung des Abwassers und der Deponiesickerwässer mit PFOA schwankt sehr stark, wobei das Deponiesickerwasser am höchsten belastet ist. In Böden konnte PFOA im wässrigen Auszug in Konzentrationen ab $0,01 \mu\text{g}/\text{l}$ gemessen werden.

Eine sehr hohe Schwankungsbereite bei PFOS zeigen die untersuchten Klärschlämme. Etwas niedrigere PFOS-Gehalte wurden in Böden gefunden (Abbildung 24). Im Niederschlagswasser wurde kein PFOS gefunden. Die meisten Grundwässer waren nicht oder kaum mit PFOS belastet. Lediglich drei Grundwässer zeigten höhere PFOS-Konzentrationen. Die PFOS-Belastung von Deponiesickerwässern ist deutlich höher als jene von Abwässern. In allen Böden konnte PFOS im wässrigen Auszug in Konzentrationen ab $0,007 \mu\text{g}/\text{l}$ gemessen werden.

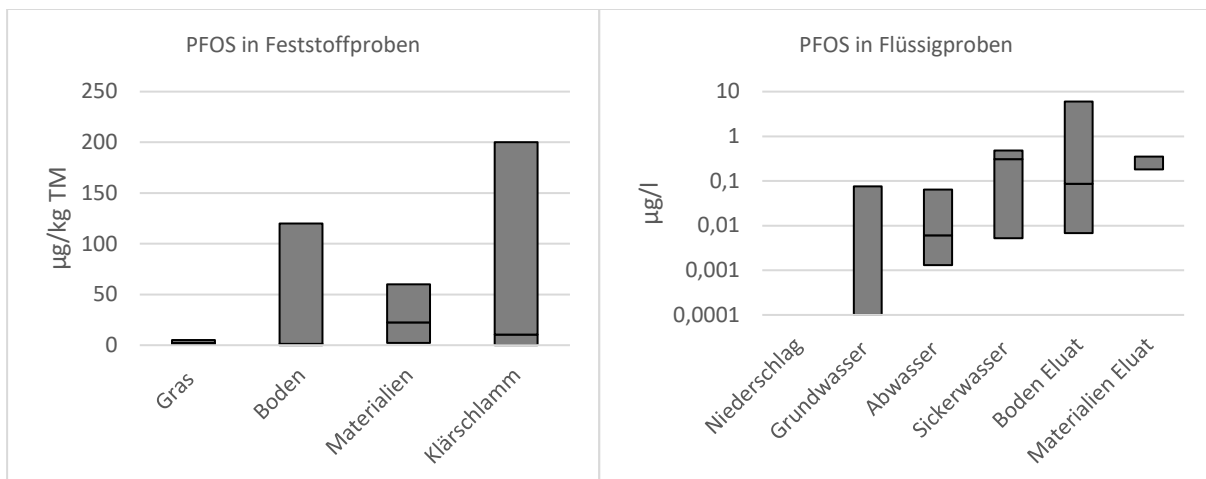


Abbildung 24: Vergleich der gemessenen PFOS-Konzentrationen in Feststoffproben [µg/kg TM] (links) und Flüssigproben [µg/l] (rechts) (Logarithmische Skalierung). Darstellung von Minimum, Maximum und Median.

7 Fallbeispiele

Anhand von fünf für Vorarlberg relevanten Fallbeispielen sollen die komplexen Zusammenhänge der Stoffströme sowie des Schadstofftransfers zwischen den (Umwelt-) Medien veranschaulicht werden.

7.1 Fallbeispiel A: Deposition

PFAS können gasförmig an Partikel adsorbiert sowie gelöst in Wassertröpfchen in die Atmosphäre emittiert werden (Umweltbundesamt, 2020). Aus Produktions- und Verarbeitungsprozessen an die Umgebungsluft abgegebene PFAS können sich über weite Distanzen verbreiten. Über Niederschläge (Regen und Schnee) gelangen PFAS so auch in entlegene Gebirgsregionen, wo sie in Böden, Oberflächengewässern und deren Sedimenten eingetragen und angereichert werden.

Jährliche Niederschlagsuntersuchungen des Umweltinstituts am Standort Bregenz zeigen Belastungen des Wassers mit vor allem kurzkettingen perfluorierten Carbonsäuren (siehe Kapitel 6.5).

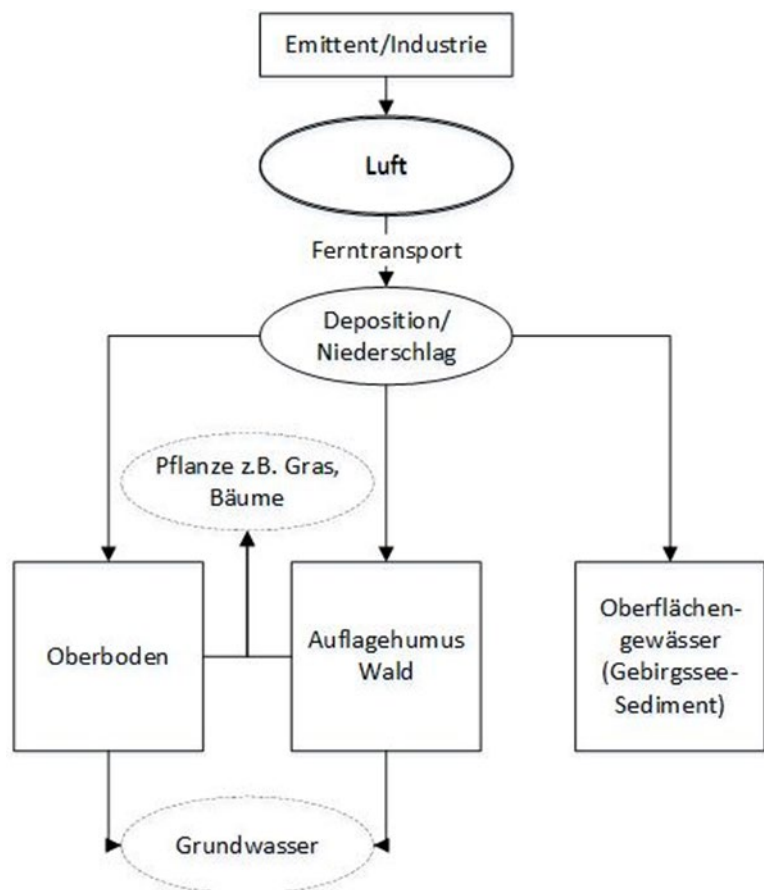


Abbildung 25: Stofftransfer Deposition

Vorarlbergs Niederschlagsverhältnisse sind durch die Orographie und die nördliche Randlage im zentralen Alpenraum geprägt. Die Alpen sind insbesondere für die atmosphärischen Nord-Süd Strömungen ein deutliches Hindernis. Die Jahresniederschläge liegen zwischen 1.200 mm in den Tallagen des Rheintals, Walgaus und Montafons und 3.000 mm in den Gebirgsregionen des Lechquellengebirges. An den östlichen Randlagen des Rheintals, dort wo die Geländestufe Richtung Bregenzerwald ansteigt, können auch in niedrigeren Lagen große Niederschlagssummen (bis zu 1.800 mm Bregenz/Pfänderhang) auftreten. Sedimentuntersuchungen entlegener Gebirgsseen aus den frühen 2000er Jahren zeigten einen engen Zusammenhang zwischen Niederschlagsmengen und PFAS-Gehalten im Sediment. So wiesen Sedimente des Formarin- und des Butzensees (beide Lechquellengebirge) die höchsten PFAS-Gehalte auf (Clara et al., 2009).

Obwohl ein stetiger atmosphärischer Eintrag von PFAS in den Boden stattfindet, konnten diese in einigen landwirtschaftlich genutzten Mineralböden, nicht über der Bestimmungsgrenze von 0,5 µg/kg TM festgestellt werden. Dies gilt sowohl für Böden im niederschlagsreichen Bregenzerwald (z.B. Langenegg, Schnepfau, Lingenau) als auch für Böden des Walgaus

(z.B. Frastanz, Bludesch) und des Rheintals (z.B. Lustenau). Parallel zur Feststoffanalytik wurden die PFAS-Einzelsubstanzen auch im wässrigen Auszug (Eluat) gemessen. Es zeigte sich, dass insbesondere die perfluorierten Carbonsäuren (PFCA) sowie wenige Vertreter der perfluorierten Sulfonsäuren (PFSA) z.B. PFOS im Eluat über der Bestimmungsgrenze nachgewiesen werden konnten. PFAS welche diffus über die atmosphärische Deposition in Böden eingebracht werden, werden nur zu einem Teil in der Bodenmatrix gebunden. Die Untersuchungsergebnisse legen die Vermutung nahe, dass kurzkettige und dadurch mobilere PFAS mit dem Bodenwasser verlagert werden (siehe dazu Kapitel 6.1.4 Hintergrundbelastung).

Die Untersuchung von Waldböden (Auflagehumus) im Jahr 2017 zeigte für das Einzugsgebiet der Dornbirnerach PFOA- bzw. PFOS-Gehalte von 1,4 bzw. 3,8 µg/kg TM (BMNT, 2019). Im Zuge des Projekts AustroPOPs wurden 2019 an drei Standorten (Möggers, Schuttannen und Silbertal) ebenfalls Auflagehumusproben untersucht. Die PFOA-Gehalte lagen zwischen 0,7 und 1,3 µg/kg TM, die PFOS-Gehalte lagen zwischen 1,8 und 12 µg/kg TM (Umweltbundesamt, unveröffentlicht). Neben einem verstärkten Auskämmeffekt durch den Wald werden organische Schadstoffe auch sehr gut an der organischen Substanz des Auflagehumus gebunden bzw. akkumuliert.

7.2 Fallbeispiel B: Löschmittel

Der Einsatz von PFAS-haltigen Löschmitteln kann zu hohen Schadstoffeinträgen in die Umwelt führen. Es handelt sich dabei um fluorhaltige Löschschäume (AFFF = Aqueous Film Forming Foam) die vor allem bei Flüssigkeitsbränden eingesetzt werden.

In Vorarlberg dürfen AFFF-Löschschäume seit 2016 nur mehr von zwei Stützpunktfeuerwehren eingesetzt werden. Da früher die Verwendung fluorhaltiger Löschschäume üblich war, wurden Boden- und Grundwasserproben am Gelände des langjährig genutzten Löschübungsplatzes beim Feuerwehrausbildungszentrum (FAZ) in Feldkirch gezogen. Die Bodenanalysen zeigten PFOS-Gehalte von 13 µg/kg TM in den obersten 10 cm. Neben PFOS waren auch perfluorierte Carbonsäuren (PFBA, PFPeA, PFHxA, PFHpA, PFOA und PFNA) über der Bestimmungsgrenze von 0,5 µg/kg TM nachzuweisen. Im Eluat der Bodenprobe wurden 0,32 µg/l PFOS, 0,22 µg/l PFOA und weitere PFCAs in Konzentrationen zwischen 0,01 und 0,1 µg/l gemessen. Auch im nahegelegenen Grundwasserpegel konnten PFOS, kurzkettige perfluorierte Carbonsäuren und kurzkettige perfluorierten Sulfonsäuren in Spuren nachgewiesen werden.

Um die Waldbrandgefahr entlang der Arlberg-Bahnstrecke zu minimieren, werden parallel zum Gleiskörper Netzmittel ausgebracht. Zwischen 2012 und 2014 wurden dazu AFFF-haltige Schaummittel verwendet. Untersuchungsergebnisse des Umweltinstituts zeigten auf einem der Arlbergbahnstrecke angrenzenden Grünlandstandort, in 25 Meter Distanz zum Bahngleis, deutlich erhöhte PFAS-Gehalte im Oberboden. PFOS lag im Feststoff bei 27 µg/kg TM, im Bodeneluat bei 0,36 µg/l. Des Weiteren wurden langkettige Carbonsäuren wie insbesondere PFOA, PFNA, PFDA und PFUnA in Konzentrationen zwischen 1,2 und 2,7 µg/kg TM gemessen.

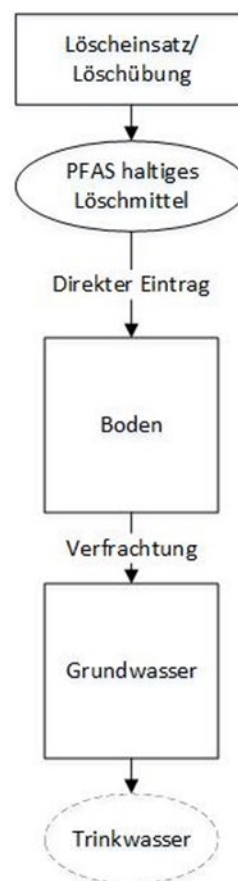


Abbildung 26: Stofftransfer Löschmittel

7.3 Fallbeispiel C: Kommunale Abwasserreinigung

PFAS werden seit den 1950er Jahren hergestellt und in zahlreichen industriellen Produkten und Prozessen (z.B. Galvanik, Textil- und Papierindustrie) eingesetzt. Auch in Haushaltsprodukten (z.B. Textilien, Teflon-Pfanne) sind sie zu finden. Abwässer aus Betrieben, Haushalten und anderen Quellen werden zur Kläranlage (ARA) geleitet um sie vor der Einleitung in Gewässer zu reinigen. Schadstoffe welche im Zuge des Abwasserreinigungsprozesses nicht abgebaut werden können, gelangen entweder über den Kläranlagenablauf in Oberflächengewässer oder werden im Klärschlamm zurückgehalten. Bei der bodengebundenen Verwertung von Klärschlammkompost können PFAS in den Boden gelangen.

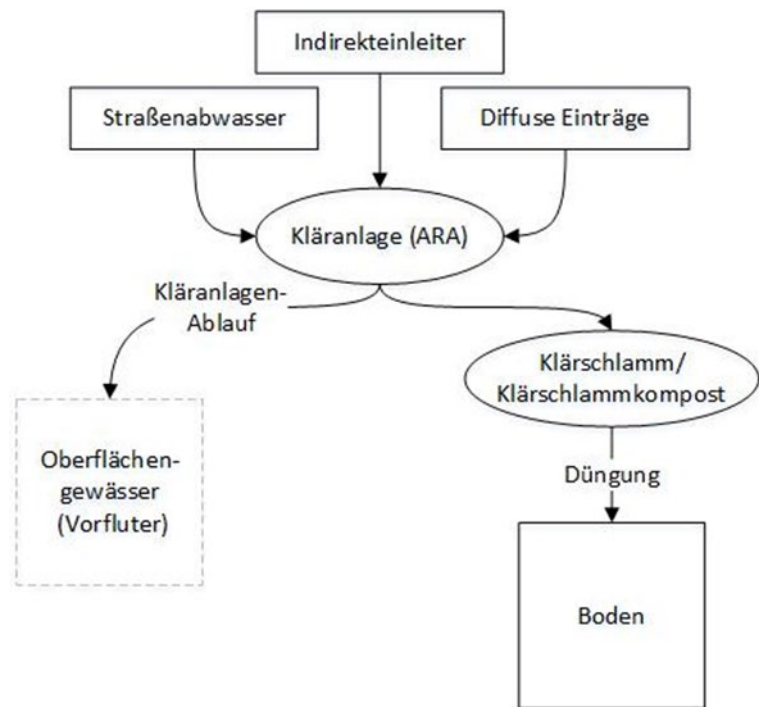


Abbildung 27: Stofftransfer Kommunale Abwasserreinigung

2020 wurden Abwasseruntersuchungen von unterschiedlichen Indirekteinleitern durchgeführt. Im Abwasser beinahe aller beprobten Indirekteinleiter konnten PFAS gefunden werden. Auch im Tunnelwaschwasser der zwei größten Straßentunnel Vorarlbergs wurden PFAS gefunden. Die Summe der 22 untersuchten Einzelsubstanzen lag zwischen 0,07 und 0,21 µg/l. Gemeinsam mit diffusen PFAS-Einträgen aus häuslichen Abwässern gelangt das Abwasser in die Kläranlage. Mechanisch-biologische Kläranlagen, die dem Stand der Technik entsprechen, halten PFAS zum Teil zurück. In den Kläranlagenabläufen fünf großer Vorarlberger ARAs wurden PFAS gemessen. Die Summe der 22 Einzelsubstanzen lag zwischen 0,02 und 0,14 µg/l. Es wurden auch PFOS Ersatzstoffe wie 8:2-Fluortelomersulfonsäure gefunden. Der größere Teil der poly- und perfluorierten Substanzen aus dem Abwasser, wird im Zuge der Abwasserreinigung im Klärschlamm zurückgehalten. Klärschlammuntersuchungen des Umweltinstituts aus den Jahren 2012 und 2018 zeigten für 12 Vorarlberger Kläranlagen ein sehr heterogenes Bild. PFOS wurde im Klärschlamm fast aller Kläranlagen nachgewiesen. Die Klärschlämme der ARA Bregenz und der ARA Meiningen zeigten mit Abstand die höchsten PFOS-Konzentrationen (2012: 295 bzw. 130 µg/kg TM; 2018: 16 bzw. 200 µg/kg TM). PFAS finden sich auch in Klärschlammkomposten, wie Untersuchungen aus 2020 zeigten. PFOS-Gehalte zweier Vorarlberger Klärschlammkomposte zeigten Gehalte von 5,6 bzw. 60 µg/kg TM. Es wurden auch verschiedene Carbonsäuren in Konzentrationen bis zu 6 µg/kg TM gemessen. Über die landwirtschaftliche Klärschlammkompostdüngung gelangen PFAS folglich auch auf Böden. Die Untersuchungen zeigten für neun langjährig mit Klärschlammkompost gedüngte, landwirtschaftlich genutzte Böden PFOS-Gehalte zwischen 4,2 und 70 µg/kg TM und PFOA-Gehalte zwischen 1,2 und 10 µg/kg TM. Da anzunehmen ist, dass diese Böden nicht ausschließlich mit KS-Kompost gedüngt wurden, können weitere Eintragspfade für PFAS über landwirtschaftliche Betriebsmittel nicht ausgeschlossen werden.

7.4 Fallbeispiel D: Landwirtschaft

Aufgrund des vielseitigen und langjährigen Einsatzes von per- und polyfluorierten Substanzen in allen Lebensbereichen, werden sie auch in vielen Abwasser-, Abfall- und anderen Prozessströmen gefunden. Verstärktes Recycling und Wiederverwenden von Altstoffen kann zur Schadstoffanreicherung in Sekundärrohstoffen führen. Die Verwendung von Sekundärrohstoffen als alternative Düngemittel (Biomüll-, Grünschnitt- und Klärschlamm-Kompost, Gärrückstände, Papierschlämme, etc.) sind in der Landwirtschaft weit verbreitet, da sie eine Alternative zum Mineraldüngereinsatz darstellen.

Der Verbleib von PFAS in Böden ist von vielen Parametern abhängig. Neben den Bodeneigenschaften (Textur, organische Substanz, pH-Wert, ...) spielen Standorteigenschaften (Grund- und Niederschlagswasser, Temperatur, etc.)

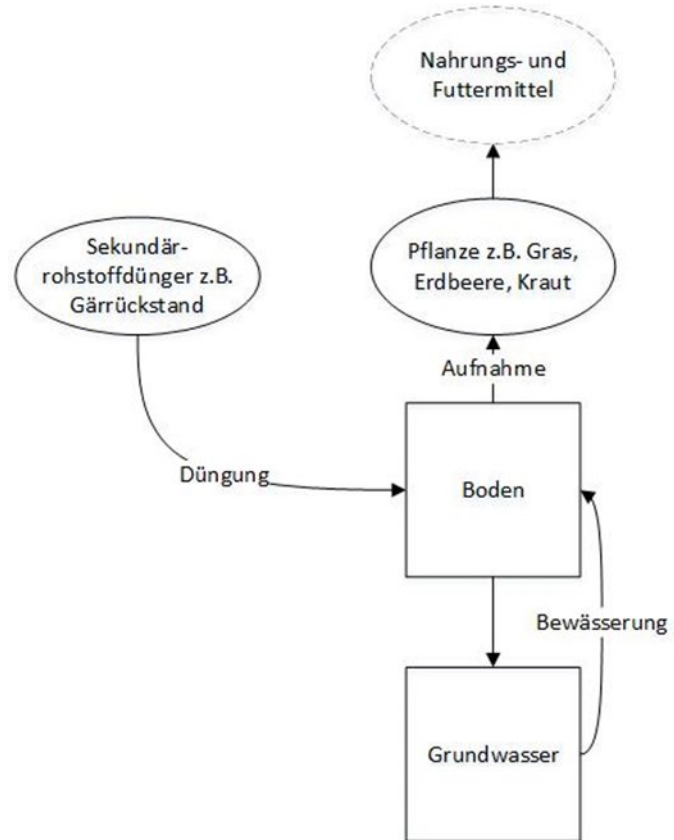


Abbildung 28: Stofftransfer Landwirtschaft

und die Nutzung (Acker, Grünland, Wald) eine wichtige Rolle. Eine Aufnahme von PFAS über die Wurzel in (Kultur-)Pflanzen findet statt. PFAS werden aus der Bodenlösung über die Wurzel aufgenommen und innerhalb der Pflanze weitertransportiert und vornehmlich in vegetative Pflanzenteile eingelagert (systemische Aufnahme). Studien aus Deutschland zeigen insbesondere bei Silomais und Gras hohe PFAS-Aufnahmen. Untersuchungen aus Vorarlberg bestätigen die Aufnahme von PFAS-Einzelsubstanzen in Grünlandaufwuchs. Auch für Nahrungsmittel wie beispielsweise Kraut, Salat, Weizen und Sojabohnen sind erhöhte Transferfaktoren bekannt (Fischer et al., 2009 und Zhang et al., 2020).

Bedingt durch ihre chemischen Eigenschaften haben PFAS eine hohe Relevanz für den Wirkungspfad Boden-Grundwasser. Kurzkettige, schlechter sorbierbare PFAS werden aus Böden grundsätzlich schneller freigesetzt und ins Grundwasser verlagert als langkettige PFAS (BMU, 2017). Untersuchungen des Umweltinstituts zeigten für einen in zwei Tiefenstufen beprobten Acker im Vorarlberger Rheindelta eine Verlagerung von PFOS. In der oberen Bodenschicht (0 bis 30 cm) wurden 37 µg/kg TM PFOS, in der darunterliegenden Bodenschicht (30 bis 60 cm) wurden 27 µg/kg TM PFOS gemessen. Die Eluat-Untersuchung der beiden Tiefenstufen zeigte nahezu idente Konzentrationen (0,59 µg/l und 0,62 µg/l). Die Untersuchung eines Grundwasserpegels im primär landwirtschaftlich genutzten Brederis zeigte Spuren von kurzkettigen Carbonsäuren (PFBA, PFPeA, PFHxA und PFHeA). Wird PFAS belastetes Grundwasser zur Bewässerung von landwirtschaftlichen Kulturen verwendet, kann dies zu Kontaminationen des Bodens und der Pflanzen führen.

7.5 Fallbeispiel F: Abfallentsorgung

Aufgrund der vielseitigen Anwendungsgebiete in zahlreichen industriellen Produkten und Prozessen sowie in Produkten des Haushalts, gelangen PFAS über nicht mehr benötigte Reststoffe als Abfall auf Deponien. Abfallentsorger können eine PFAS-Quelle darstellen. Sowohl PFAS-belastete Betriebsabwässer von Abfallbehandlungsanlagen als auch belastete Deponiesickerwässer können Schadstoffe über die Kläranlage in die Umwelt abgeben (siehe Fallbeispiel C, Kapitel 7.3). Bei nicht vollständig abgedichteten Deponien, können PFAS über das Sickerwasser direkt ins Grundwasser eingetragen werden.

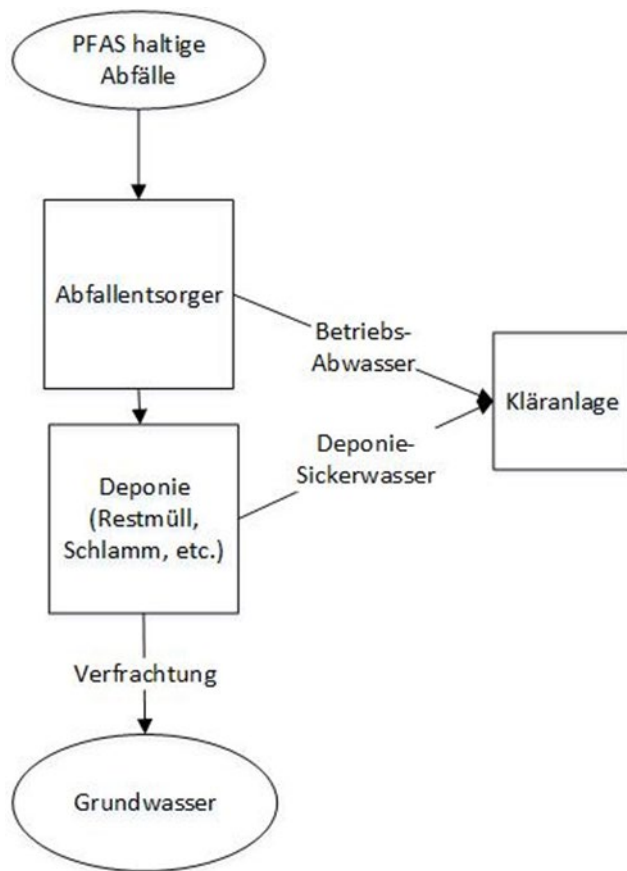


Abbildung 29: Stofftransfer Abfallentsorgung

PFAS wurden im Deponiesickerwasser dreier Vorarlberger Restmülldeponien gefunden. Die Summe von 22 Einzelsubstanzen lag zwischen 1,3 und 20,6 µg/l. Das am stärksten belastete Deponiesickerwasser zeigte vor allem bei den PFCAs hohe Konzentrationen: 2,9 µg/l, 2,1 µg/l, 5,6 µg/l, 1,5 µg/l, 4,5 µg/l (PFBA, PFPeA, PFHxA, PFHeA, PFOA). Im Abstrombereich der Deponie wurden im Grundwasser Spuren von PFAS gefunden. Trotz der geringen Konzentration könnte es ein Hinweis auf eine Undichtheit der Deponieabdichtung sein. Im Betriebsabwasser eines Vorarlberger Abfallentsorgers wurden 2,3 µg/l PFAS (Summe 22 Einzelsubstanzen) gemessen. Es wurde auch das Grundwasser im Abstrombereich eines Abfallentsorgers mit Deponie untersucht. Hier zeigte sich eine hohe PFAS-Belastung. Die Summe von 22 Einzelsubstanzen lag bei 0,48 µg/l.

8 Zusammenfassung

Per- und polyfluorierte Substanzen finden sich ubiquitär in der Umwelt. Die Eintragspfade sind vielseitig. Boden als Speicher, Filter und Transformator hat ein ausgeprägtes Schadstoffgedächtnis. Einmal eingetragene Schadstoffe bleiben für sehr lange Zeit im Boden gespeichert.

Die Untersuchungsergebnisse bestätigen die vielseitigen Eintragspfade von PFAS in die Umwelt. Direkte und indirekte Einträge über Abwasser- und Abfallströme werden als Hauptursache der PFAS-Belastung in Vorarlbergs Umwelt identifiziert.

Die Untersuchung zeigt eine regionale Konzentration der PFAS belasteten Standorte im intensiv landwirtschaftlich genutzten Rheintal. In diesem Gebiet befinden sich gleichzeitig die fruchtbarsten Böden des Landes. Da die Belastung der Böden von Feldstück zu Feldstück große Unterschiede zeigte, muss der Schadstoffeintrag über die Bewirtschaftung erfolgt sein. Die zeitliche Einordnung der PFAS-Kontaminationen, und folglich deren genaue Ursache, ist schwer feststellbar.

Aufgrund der Mobilität einzelner PFAS-Einzelsubstanzen findet ein Schadstofftransfer statt. Im Boden gebundene Schadstoffe können gelöst und über die Wurzeln von der Pflanze aufgenommen oder über das Sickerwasser ins Grundwasser verlagert werden. PFAS sind auch im Grundwasser in Spuren zu finden. Punktuell konnten höhere Belastungen festgestellt werden.

Im Zuge der Untersuchungen konnten auch geringe Hintergrundbelastungen in Böden, welche primär auf atmosphärische Einträge zurückzuführen sind, abgeleitet werden.

9 Ausblick

Die hohe Anzahl an langlebigen per- und polyfluorierten Verbindungen erschwert die Bewertung, die Messung und die Einführung rechtlicher Regelungen. Dennoch muss schon aus Gründen des Vorsorgeprinzips dieser Verbindungsklasse zukünftig mehr Augenmerk geschenkt werden. Deshalb ist die Festlegung von Grenzwerten insbesondere für Lebensmittel und Böden notwendig. Für die Beurteilung allfälliger Belastungssituationen hat sich zusätzlich zur Einzelstoffanalytik der Parameter AOF als sehr relevant erwiesen. Aber auch neue Methoden, wie das „Non-Target-Screening“ oder biologische Wirktests müssen zukünftig in Betracht gezogen werden.

10 Literatur

Behnisch, P.A. Besselink, H., Weber, R., Willand, W., Huang, J. and Brouwer, A. (2021): Developing potency factors for thyroid hormone disruption by PFASs using TTR-TR β CALUX® bioassay and assessment of PFASs mixtures in technical products. Submitted to Environmental International.

Behnisch, P.A., Besselink, H., Felzel, E., Scheffknecht, C and Brouwer, A. (2021): PFAS in soil samples from several locations in Austria tested by chemical analysis and by using TTR TR-CALUX®. Submitted to Organohalogen Compounds.

BMK – Bundesministerium für Klimaschutz, Umwelt, Energie, Mobilität, Innovation und Technologie: Per- und Polyfluorierte Alkylsubstanzen
https://www.bmk.gv.at/themen/klima_umwelt/chemiepolitik/umweltschadstoffe/pfas.html

BMNT – Bundesministerium für Nachhaltigkeit und Tourismus (2019): STOBIMO – Spurenstoffe. Stoffbilanzmodellierung für Spurenstoffe auf Einzugsgebietsebene. Wien.

BMNT – Bundesministerium für Nachhaltigkeit und Tourismus: Düngemittelverordnung 2004 - Verordnung des Bundesministers für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft, mit der Bestimmungen zur Durchführung des Düngemittelgesetzes 1994 erlassen werden, BGBl. II Nr. 100/2004

BMU – Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Nukleare Sicherheit (2017): Bericht zu perfluorierten Verbindungen; Reduzierung/Vermeidung, Regulierung und Grenzwerte, einheitliche Analyse- und Messverfahren für fluororganische Verbindungen. Bonn.
https://www.umweltministerkonferenz.de/umlbeschluesse/umlaufBericht2017_19.pdf

Clara, M., Gans, O., Weiss, S., Sanz-Escribano, D., Scharf, S. und Scheffknecht, Ch. (2009): Perfluorinated alkylated substances in the aquatic environment: An Austrian case study. Water Research 43 (2009) 4760-4768.

Clara, M., Hartmann, Ch. und Scheffknecht, Ch. (2016): Klärschlamm und Boden – Eintrag von Spurenstoffen auf landwirtschaftlich genützte Böden. Amt der Vorarlberger Landesregierung, Bregenz und Wien. [Klärschlamm und Boden - Eintrag von Spurenstoffen auf landwirtschaftlich genützte Böden \(vorarlberg.at\)](#)

Collet, B., Simon, E., van der Linden, S., el Abdellaoui, N., Naderman, M., Man, H., Middelhof, I., van der Burg, B., Besselink, H., Brouwer, A. (2020): Evaluation of a panel of in vitro methods for assessing thyroid receptor β and transthyretin transporter disrupting activities. Reprod. Toxicol. 96, 432-444.

Fenton, S.E., Ducatman, A., Boobis, A., DeWitt, J.C., Lau, C., Ng, C., Smith, J.S., Roberts, S.M. (2021): Per- and Polyfluoroalkyl Substance Toxicity and Human Health Review: Current State

of Knowledge and Strategies for Informing Future Research. Environ. Toxicol. Chem. 40(3), 606–630.

Fischer, R., Kördel, W. und Weinfurter, K. (2009): Untersuchungen zum Übergang aus PT-belasteten Böden in Pflanzen. Fraunhofer-Institut für angewandte Ökologie.

https://www.lanuv.nrw.de/fileadmin/lanuv/verbraucher/pdf/transfer_pft_2008.pdf

Hollender J., Schymanski E., Singer H. und Ferguson P., (2017): Nontarget Screening with High Resolution Mass Spectrometry in the Environment: Ready to Go?, Environmental Science & Technology, Nr. 51, pp. 11505-11512

Hollender J., van Bavel B. et al. (2019): High resolution mass spectrometry-based non-target screening can support regulatory environmental monitoring and chemicals management, Environ Sci Eur 31, 42

Jacob P., Barzen-Hanson K.A., Helbling D.E. (2021): Target and Nontarget Analysis of Per- and Polyfluoroalkyl Substances in Wastewater from Electronics Fabrication Facilities, Environ. Sci. Technol., 55, 4, 2346–2356

Kim, M.J., Moon, S., Oh, B.-C., Jung, D., Ji, K., Choi, K., Park, Y.J. (2018): Association between perfluoroalkyl substances exposure and thyroid function in adults: A meta-analysis. PLoS ONE 13(5), e0197244.

LFU – Bayerisches Landesamt für Umwelt (2017): Leitlinien zur Vorläufigen Bewertung von PFC-Verunreinigungen in Wasser und Boden https://www.lfu.bayern.de/analytik_stoffe/doc/leitlinien_vorlaufbewertung_pfc_verunreinigungen.pdf

Liu Y., D'Agostino L. A. et al. (2019): High-resolution mass spectrometry (HRMS) methods for nontarget discovery and characterization of poly- and per-fluoroalkyl substances (PFASs) in environmental and human samples, TrAC Trends in Analytical Chemistry, Volume 121, 115420, ISSN 0165-9936

LUBW – Landesanstalt für Umwelt Baden-Württemberg (2016): PFC – Hintergrundgehalte in Böden – Untersuchungen an Standorten des Bodendauerbeobachtungs-Programms Baden-Württemberg. [PFC - Hintergrundgehalte in Böden \(lubw.de\)](https://www.lubw.de/PFC-Hintergrundgehalte-in-Böden)

OECD – Organisation für wirtschaftliche Zusammenarbeit und Entwicklung: Portal on Per and Poly Fluorinated Chemicals: <https://www.oecd.org/chemicalsafety/portal-perfluorinated-chemicals/>

Schulz W., Lucke T. et al. (2019): Non-Target Screening in der Wasseranalytik - Leitfaden zur Anwendung der LC-ESI-HRMS für Screening-Untersuchungen, Download unter <http://www.wasserchemische-gesellschaft.de>

Sprengel, J., Behnisch, P.A., Besselink, H., Brouwer, A., Vetter, W. (2021): In vitro human cell-based TTR-TR β CALUX assay indicates thyroid hormone transport disruption of short-chain, medium-chain, and long-chain chlorinated paraffins. Arch. Toxicol. 95, 1391–1396.

Stockholm Convention on persistent organic pollutants (POPs): <http://www.pops.int/>

Umweltbundesamt Deutschland (2020): Sanierungsmanagement für lokale und flächenhafte PFAS-Kontaminationen. Anhang A: Relevante Stoffeigenschaften. Texte 137/2020. Dessau-Roßlau. [Sanierungsmanagement für lokale und flächenhafte PFAS-Kontaminationen | Umweltbundesamt](#)

Umweltbundesamt Deutschland (2021): Einstiegsseite PFAS: <https://umweltbundesamt.de/pfc-portal-start>

Umweltbundesamt Deutschland (2017): Fortschreibung der vorläufigen Bewertung von per- und polyfluorierten Chemikalien (PFC) im Trinkwasser (in German). Bundesgesundheitsblatt 60, 350–352.

Umweltbundesamt Österreich (2021) – Perfluorierte Alkylsubstanzen PFAS: <https://www.umweltbundesamt.at/umweltthemen/stoffradar/pfas>

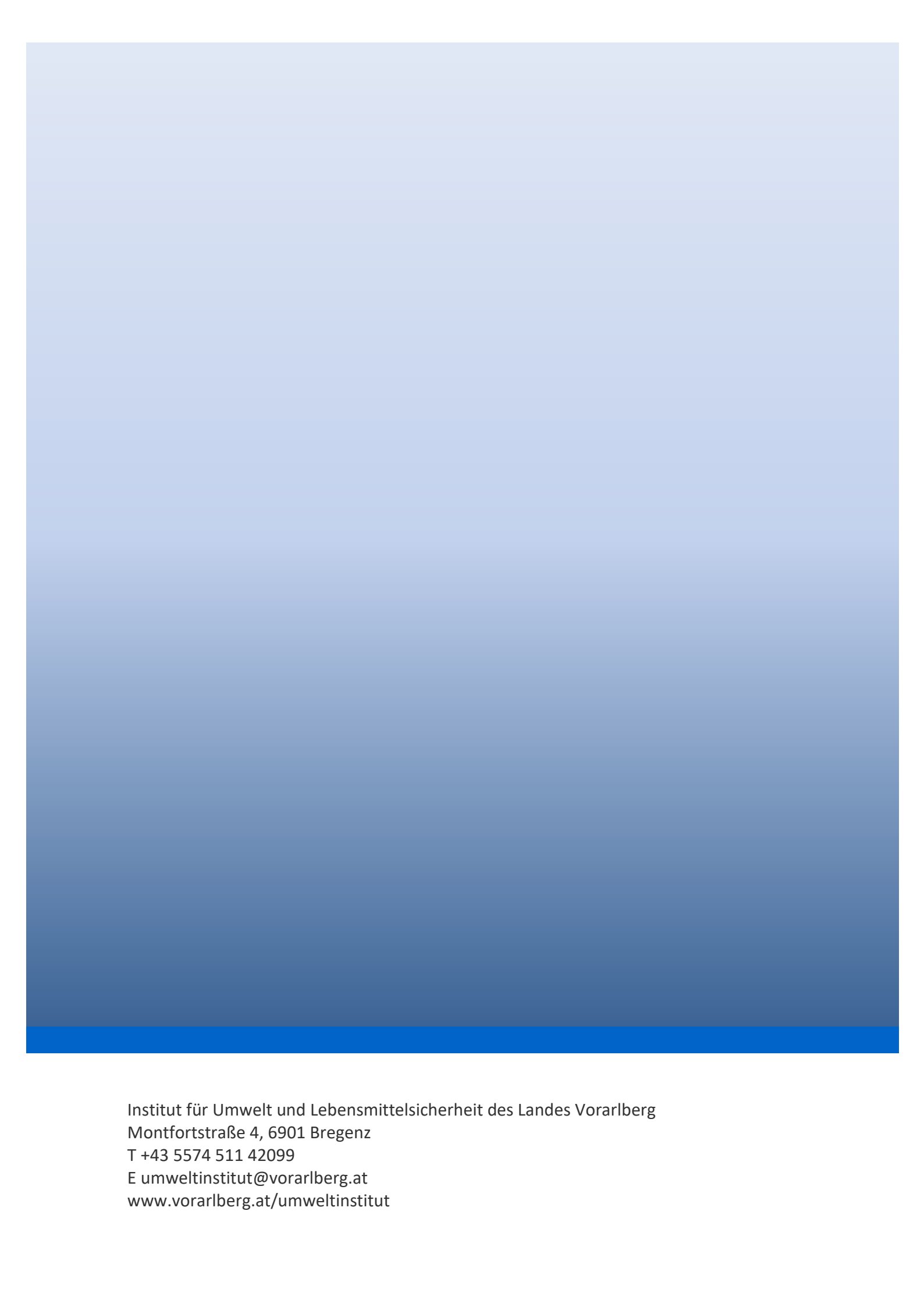
Umweltbundesamt Österreich (unveröffentlicht): Forschungsprojekt AustroPOPs – Monitoring von Organischen Schadstoffen in Böden Österreichs, Endbericht. Umweltbundesamt im Auftrag des BMLRT / DaFNE Forschungsplattform.

Europäisches Parlament und Rat (2019): Verordnung (EU) 2019/1021 über persistente organische Schadstoffe (POP-V): <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/DE/TXT/HTML/?uri=CELEX:32019R1021&from=de>

Weiss, J.M., Andersson, P.L., Lamoree, M.H., Leonards, P.E.G, van Leeuwen, S.P.J, Hamers, T. (2009): Competitive binding of poly- and perfluorinated compounds to the thyroid hormone transport protein transthyretin. Toxicol. Sci. 109(2), 206–216.

Young, A.S., Zoeller, T., Hauser, R., James-Todd, T., Coull, B.A., Behnisch, P.A., Brouwer, A., Zhu, H., Kannan, K., Allen, J.G. (2021): Interference of indoor dust with human nuclear hormone receptors in cell-based reporter assays. Env. Health Perspect. 129(4), 047010-1 to 047010-13.

Zhang, M., Wanga, P., Lua, Y., Lud, X., Zhanga, A., Liue, Z., Zhangf, Y., Khang, K. und Sarvajayakesavalu, S. (2020): Bioaccumulation and human exposure of perfluoroalkyl acids (PFAAs) in vegetables from the largest vegetable production base of China. Environment International 135 (2020) 105347.
<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0160412019315739?via%3Dihub>



Institut für Umwelt und Lebensmittelsicherheit des Landes Vorarlberg
Montfortstraße 4, 6901 Bregenz
T +43 5574 511 42099
E umweltinstitut@vorarlberg.at
www.vorarlberg.at/umweltinstitut