

# Anwendungsmöglichkeiten und Grenzen von Summenparametern für PFAS

Frank Thomas Lange

Bayerisches LfU, PFAS 2024, Augsburg, 10.04.2024



# Warum „PFAS gesamt“ bestimmen?

---

- OECD (2018):  $-C_nF_{2n}-$  ( $n \geq 3$ ) or  $-C_nF_{2n}OC_mF_{2m}-$  ( $n$  und  $m \geq 1$ )  
4.730 CAS-Nummern für PFAS
- OECD (2021):  $-CF_2-$  oder  $-CF_3$   
6,5 Mio. Einträge für PFAS in Pubchem, davon
  - 5,7 Mio. mit isolierten  $CF_3$ -Gruppen
  - 0,67 Mio. mit isolierten  $CF_2$ -Gruppen
  - 0,23 Mio. mit Gruppen  $> CF_2/CF_3$
- <1% durch quantitative Target-Analyse messbar wegen
  - Fehlender Kenntnis der chemischen Strukturen (vertrauliche Informationen der Hersteller)
  - Fehlenden analytischen Standards (nativ und isotopenmarkiert)
  - Fehlenden Analysenmethoden

# Aufnahme der PFAS in der EU-TWRL

## Anhang I, Teil B: Chemische Parameter

### PFAS

**PFAS gesamt**  
**0,50 µg/l**

Bestimmungsgrenze:  
mind. 30 % vom  
Parameterwert

Messunsicherheit: 50 %

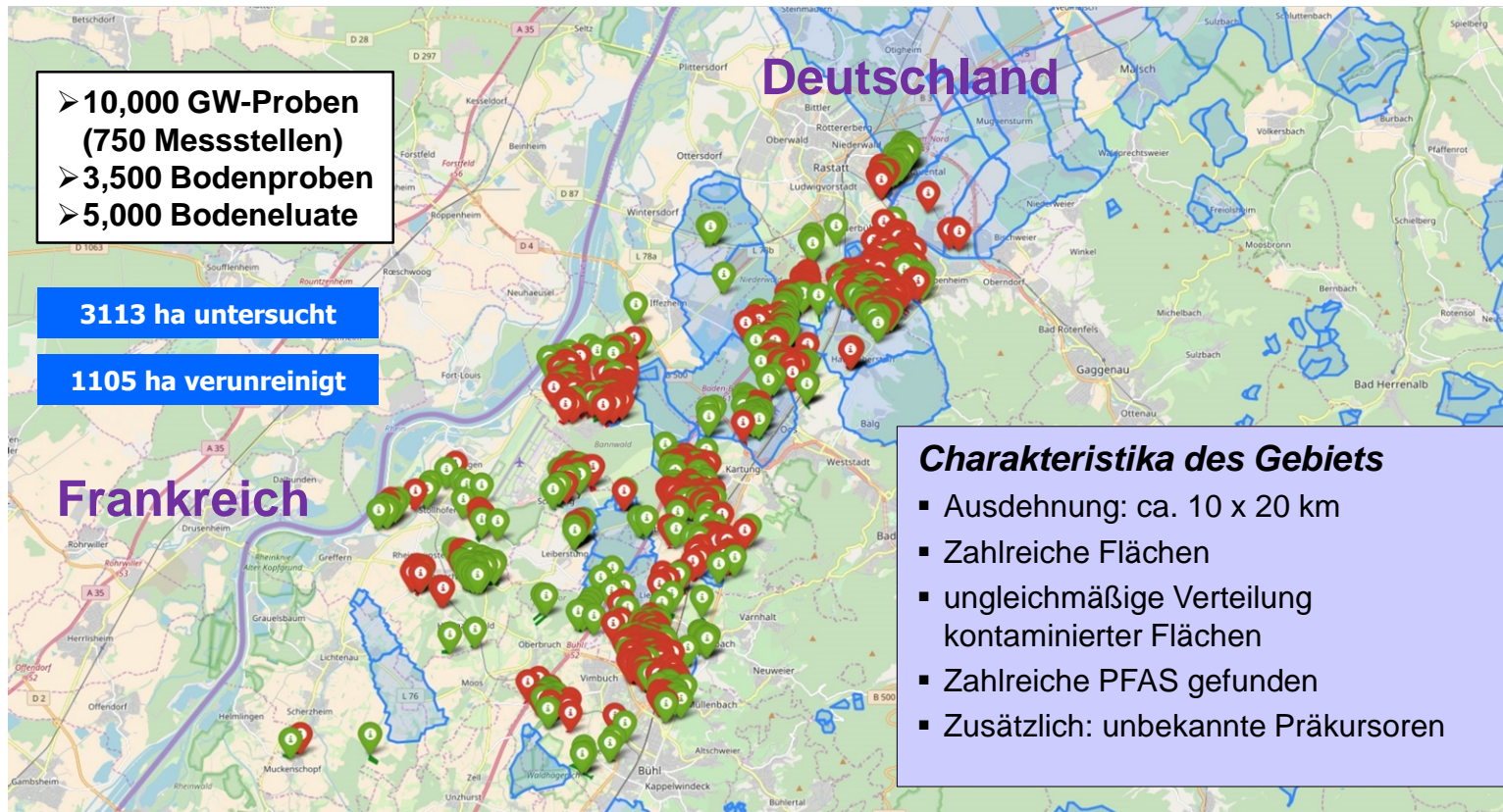
**Summe der PFAS**  
**0,10 µg/l**

**DIN EN 17892**

### Artikel 13, Absatz 7

Bis zum 12. Januar 2024 legt die Kommission **technische Leitlinien bezüglich der Analyseverfahren zur Überwachung der per- und polyfluorierten Alkylsubstanzen** im Rahmen der Parameter „PFAS gesamt“ und „Summe der PFAS“ fest, einschließlich Nachweisgrenzen, Parameterwerten und Häufigkeit der Probennahmen.

# PFAS im Raum Rastatt/Baden-Baden



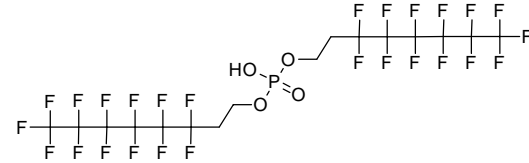
Quelle: Landratsamt Rastatt

# Faserrückstände auf landwirtschaftlichen Flächen



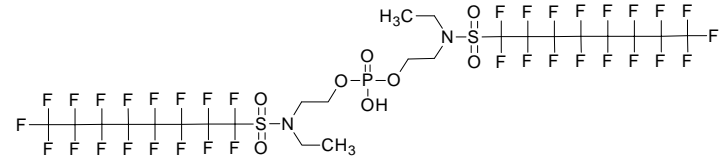
PFAS zur  
Imprägnierung  
von Lebensmittel-  
verpackungen  
(Präkursoren)

**Polyfluorierte Phosphatester  
(PAPs: mono-, di-, und triPAP)**



**Endabbauprodukte:  
Perfluoralkylcarbonsäuren (PFCA)**

**Mono- und bis[2-(N-Ethyl-perfluorocetan-1-sulfonamido)ethyl] phosphorsäureester,  
(mono- und diSAM-PAP): bis 2002**

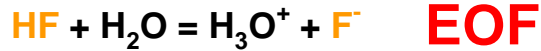
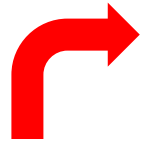


**Endabbauprodukt:  
Perfluorocetansulfonsäure (PFOS)**

# Summarische Parameter für Organofluor/PFAS

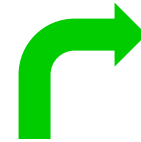
destruktiv,  
nach  
Extraktion

Extrahierbares organisch  
gebundenes Fluor



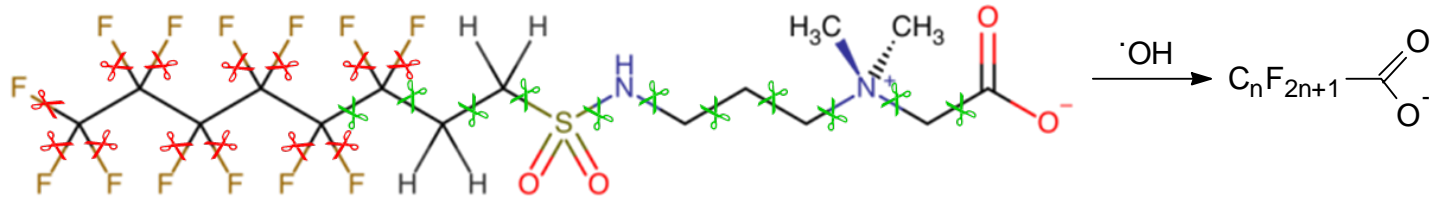
- Verbrennung (CIC)  
bei ca. 1000 °C
- Fluor-spezifisch

Total oxidizable  
precursor-Assay



TOP-Assay

- partieller oxidativer Aufschluss
- Perfluoralkylgruppen-spezifisch
- Option: ohne Extraktion (dTOP)



zerstörungs-  
frei,  
direkt



Kernspinresonanzspektroskopie  
<sup>19</sup>F-NMR

- Perfluoralkylgruppen-spezifisch
- Option: nach Extraktion

# AOF/EOF: Prinzip der Probenvorbereitung

## AOF (Wasser)

DIN 38409-59:2022-10  
Jones et al. 2022 (U.S. EPA)



## EOF (Wasser)

Y. Miyake et al. (2007)

## EOF (Boden)

Sacher et al. (2019)  
<https://pudi.lubw.de/detailseite/-/publication/64684>



**Adsorption**  
(Synthetische) Aktivkohle



### Clean-up

zur F<sup>-</sup>-Entfernung  
0,01 M NaNO<sub>3</sub>-Lösung



**Adsorption**  
Schwacher Anionenaustauscher



### Clean-up

zur F<sup>-</sup>-Entfernung  
0,01% NH<sub>4</sub>OH in MeOH



### Elution

Z.B. mit MeOH,  
0,1% NH<sub>4</sub>OH in MeOH



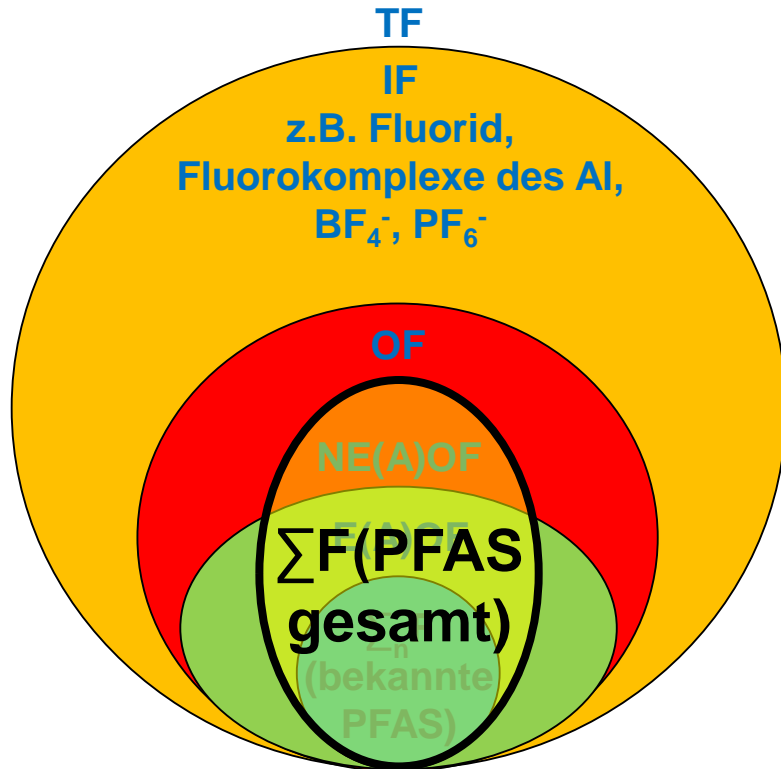
**Fest-flüssig-Extraktion**

z.B. Ultraschall-Extraktion  
mit MeOH

**Combustion-Ion Chromatography (CIC)**



# Fraktion des “PFAS gesamt“-Fluors in einer Probe



$$\text{TF} = \text{IF} + \text{OF}$$

$$\text{OF} = \text{E(A)OF} + \text{NE(A)OF}$$

TF Total fluorine (Gesamtfluor)

IF Inorganic fluorine (anorganisches Fluorid)

OF Organisch gebundenes Fluor

E(A)OF Extrahierbares (adsorbierbares)  
organisch gebundenes Fluor

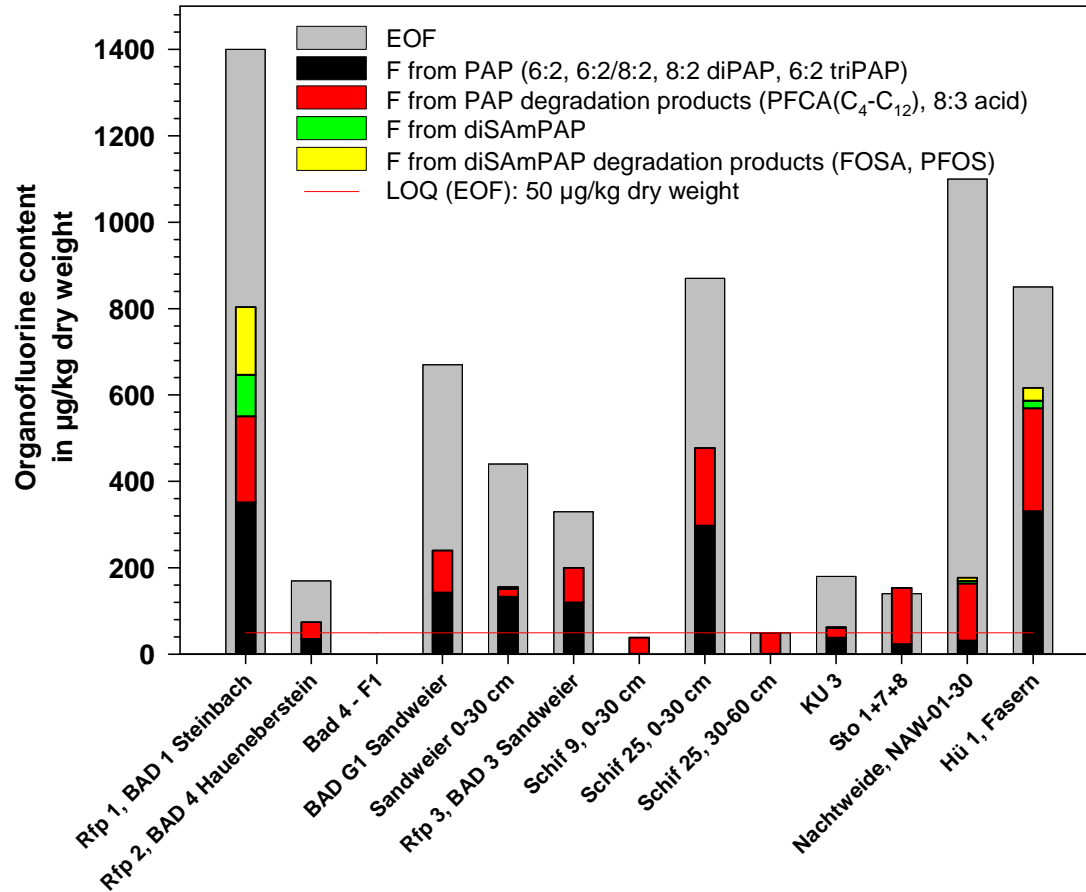
NE(A)OF Nicht-extrahierbares (nicht-adsorbierbares)  
organisch gebundenes Fluor

Wenn  $\sum \text{F(PFAS gesamt)}$  gemessen werden soll, müsste

- die nicht-extrahierbare/nicht-adsorbierbare Fraktion miterfasst und
- nicht PFAS-bürtiges Fluor eliminiert werden.

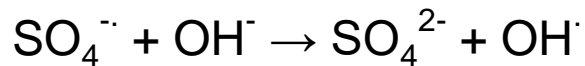
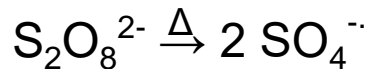


# Kontaminierte Böden – Organofluor-Bilanz



# Total Oxidizable Precursor (TOP)-Assay

## OH<sup>•</sup>-Radikal-basierter, oxidativer Aufschluss



### Alternative OH<sup>•</sup>-Radikal-Erzeugung:

- UV/Peroxodisulfat (Patch et al. 2024)

- PhotoTOP (Zweigle et al. 2022)

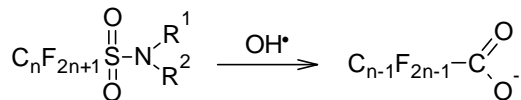
Häufigste Endpunkte: C<sub>4</sub>-C<sub>14</sub>-PFCA,  
selten C<sub>2</sub>- und C<sub>3</sub>-PFCA:

Boden-Analytik: Janda et al., 2019

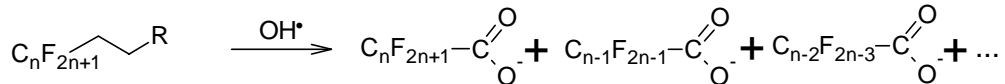
Staub-Analytik: Wang et al., 2022

Deponiesickerw., AFFF: Tsou et al., 2023

Perfluoralkylsulfonamid-basierte Präkursoren



Fluortelomer-basierte Präkursoren



Polyfluoralkylether-basierte Präkursoren

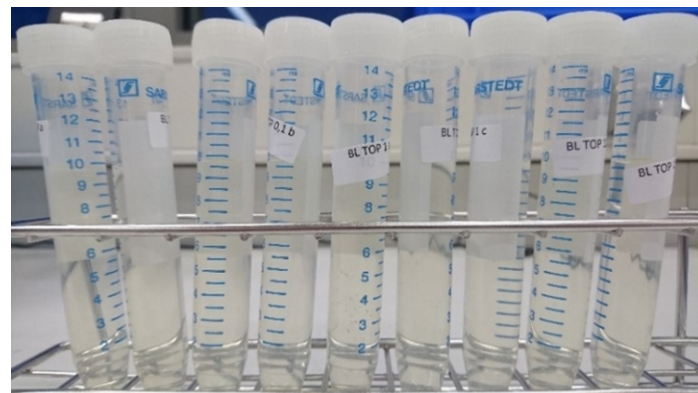
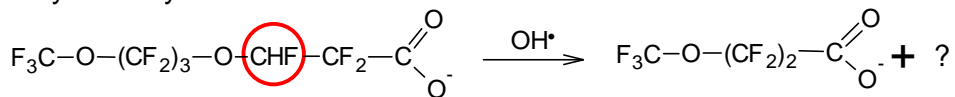
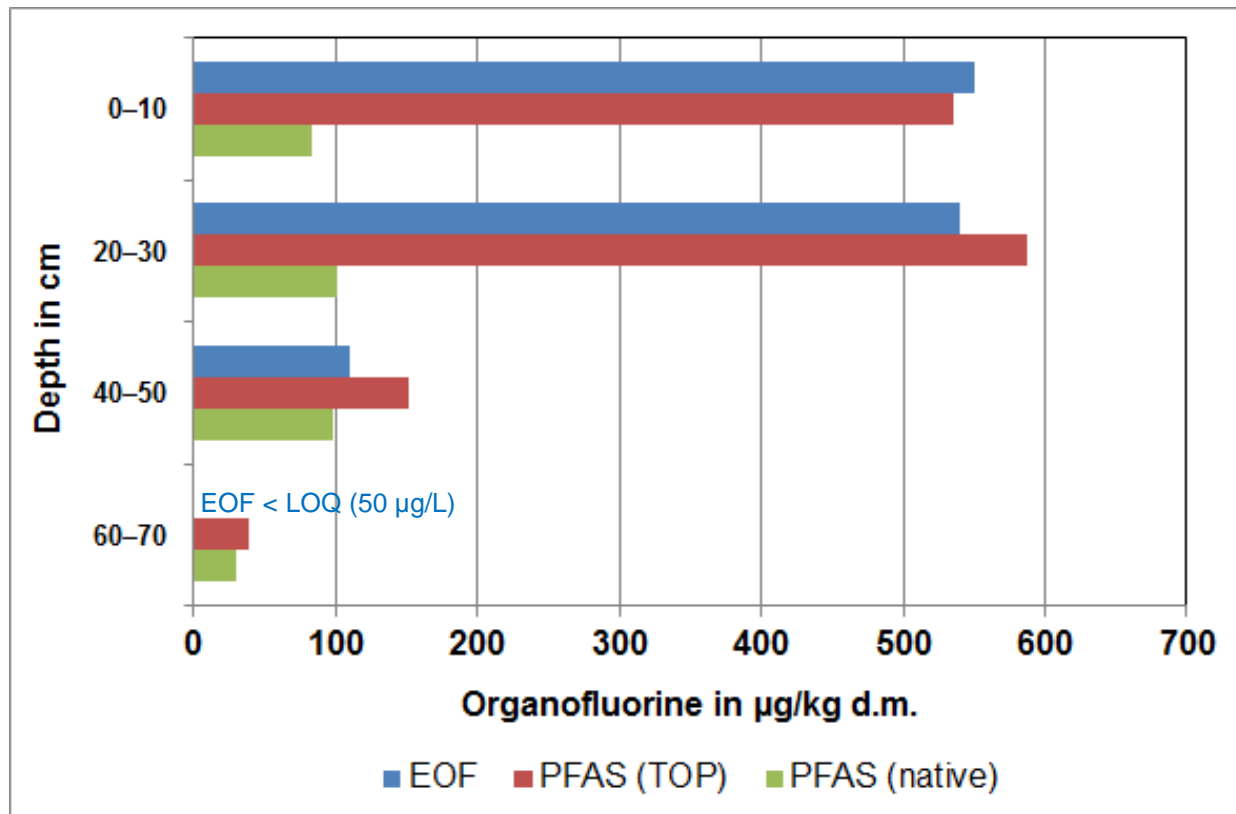


Foto: TZW/Marc Guckert

# EOF und PFAS vor/nach TOP in Bodenextrakten

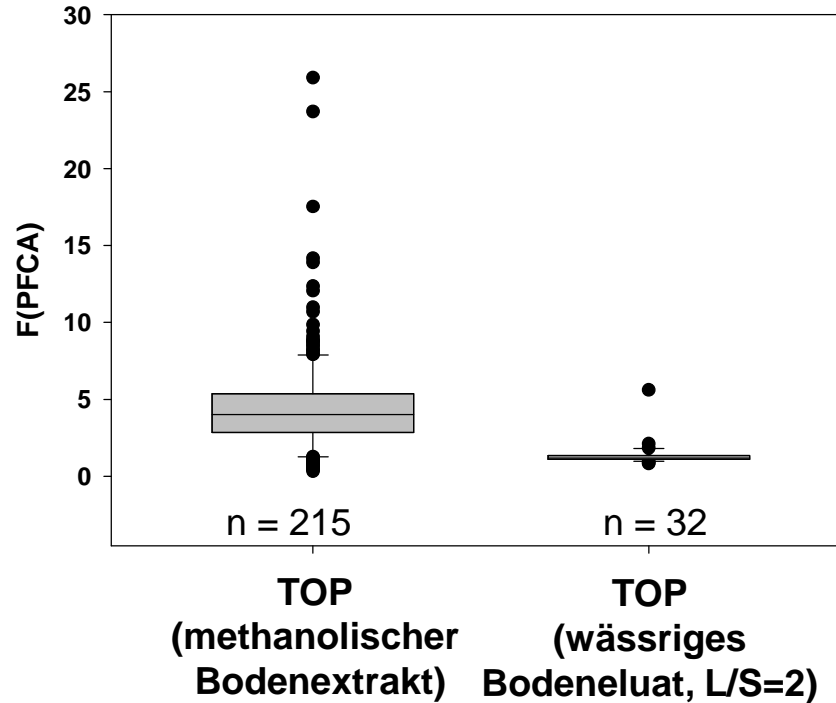
## Tiefenabhängige Organofluor-Verteilung



**Präkursoren  
hauptsächlich in  
den oberen  
Schichten, d.h. im  
Pflughorizont!**

# Molare PFCA-Zunahme beim TOP-Assay

$$F(\text{PFCA}) = \sum \text{PFCA}_{\text{nach}} / \sum \text{PFCA}_{\text{vor}}$$

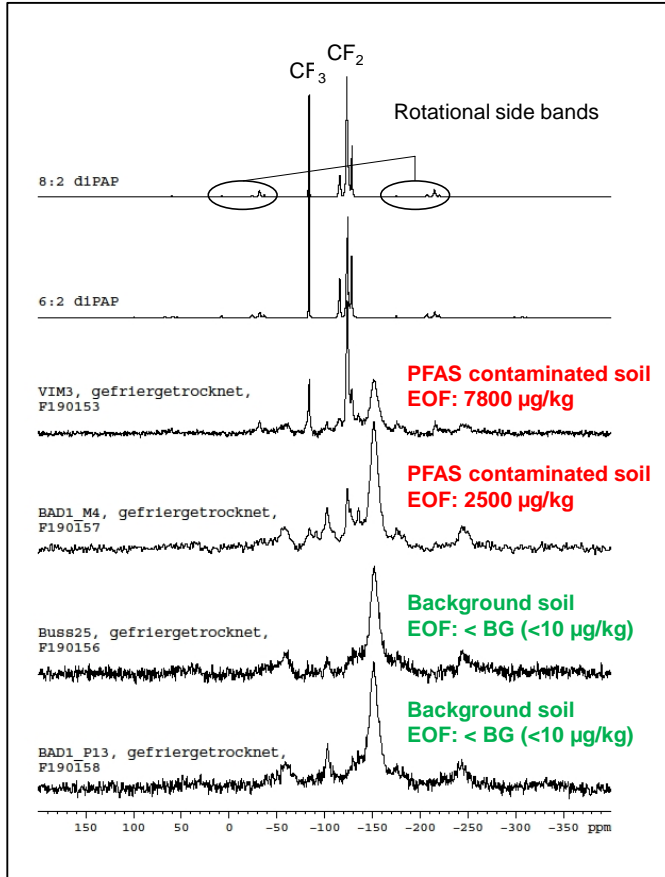


Median ± Std.dev.

4.0±3.2

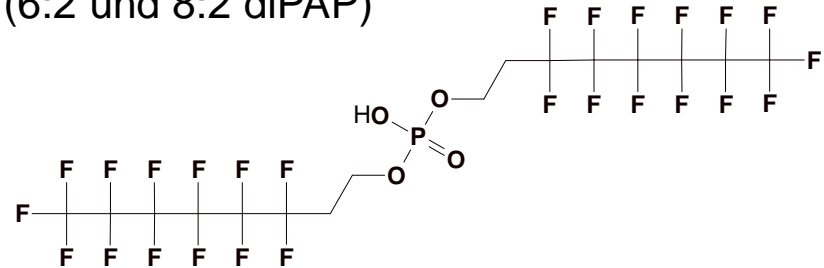
1.2±0.1

# $^{19}\text{F}$ -NMR zeigt nicht-extrahierbare Rückstände an



Quelle: Bruker Bisospin/TZW, Projekt FluorTECH (BWPLUS)

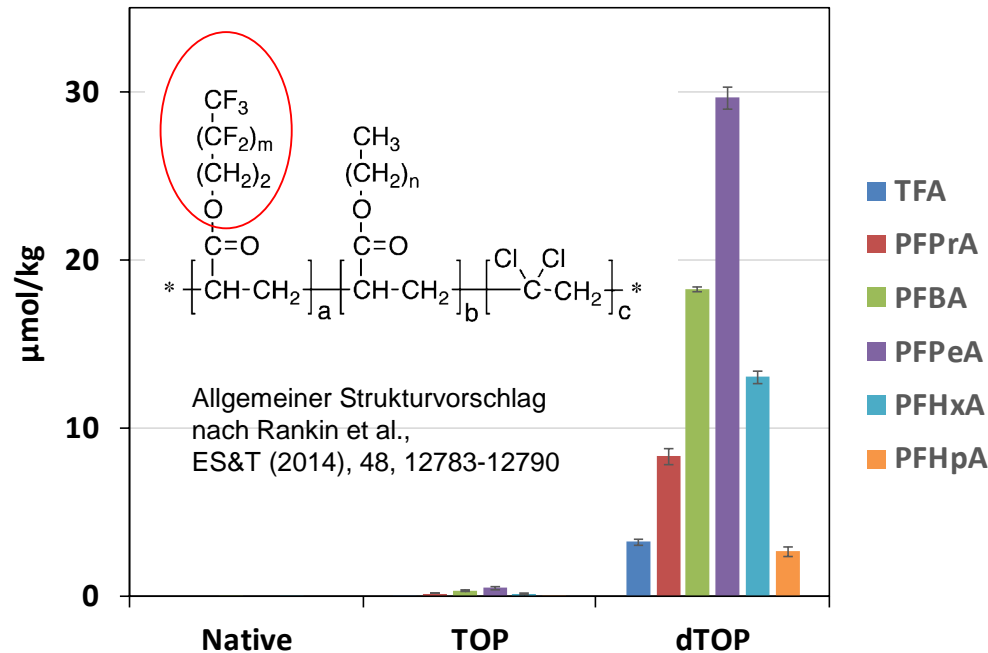
- Analyse einer Bodenprobe aus dem Gebiet Rastatt/Baden-Baden
- $^{19}\text{F}$ -Festkörper-NMR-Spektroskopie (Magic Angle Spinning (MAS)-Technik)
- Übereinstimmung der chemischen Verschiebungen von  $\text{CF}_2$ - und  $\text{CF}_3$ -Gruppen in Probe und Referenzverbindungen (6:2 und 8:2 diPAP)



- >80% des in Perfluoralkylgruppen enthaltenen Fluors in nicht-extrahierbaren Rückständen (NER)

# Direkter TOP-Assay (dTOP) eines technischen Produkts

## Flüssiges, Seitenketten-fluoriertes Acrylat-Polymer-Produkt zur Textil-Imprägnierung



Analyse der nicht-oxidierten Probe ergibt nur 0,02 % des TOP-Assay Ergebnisses.

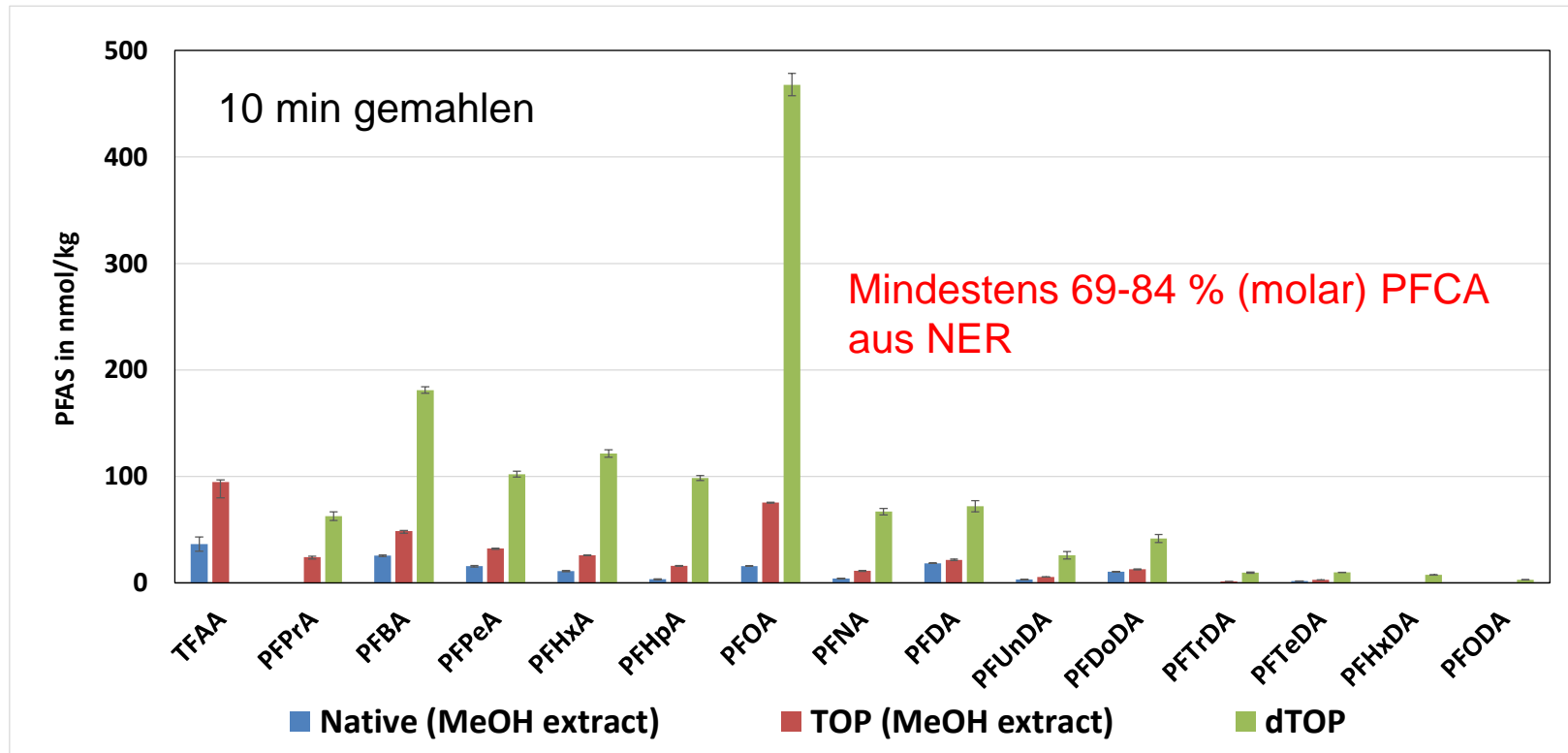
TOP-Assay-Ergebnis beträgt nur 1,44 % des dTOP-Ergebnis.

dTOP-Bedingungen sind nötig, um das Polymer aufzuschließen.

$\Sigma F(\text{PFCA}) = 1,18 \%$

Lieferantenangabe: 1,2 %

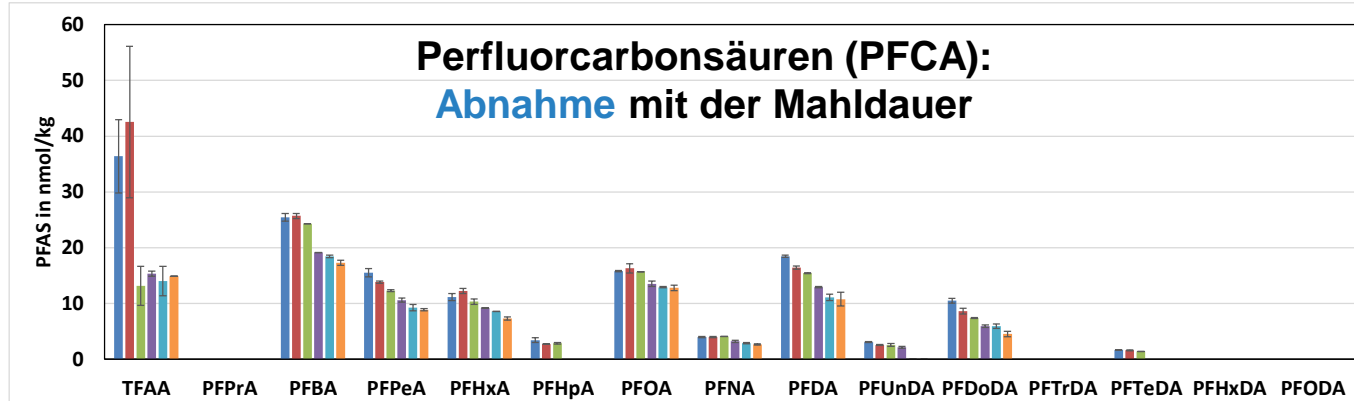
# PFCA-Konzentrationen in einem mit Papierschlamm kontaminierten Boden



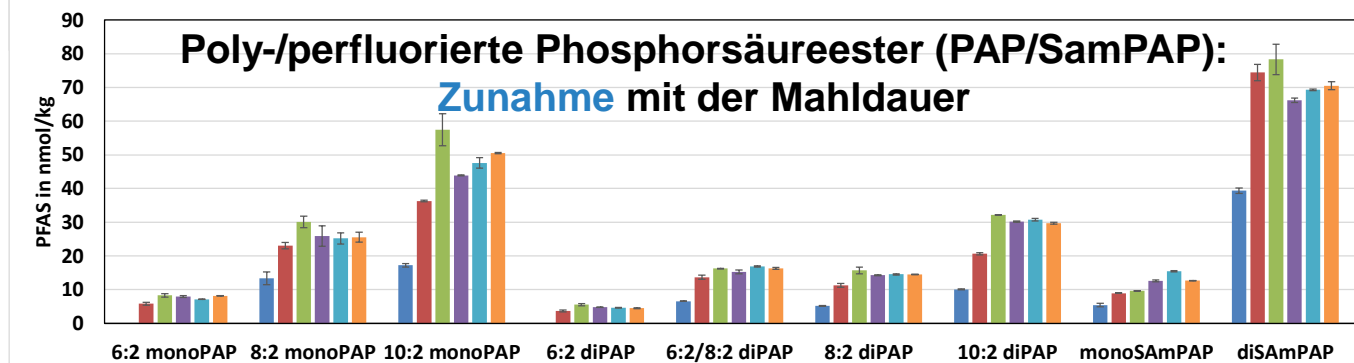




# Einfluss des Mahlens auf die PFAS-Konz.



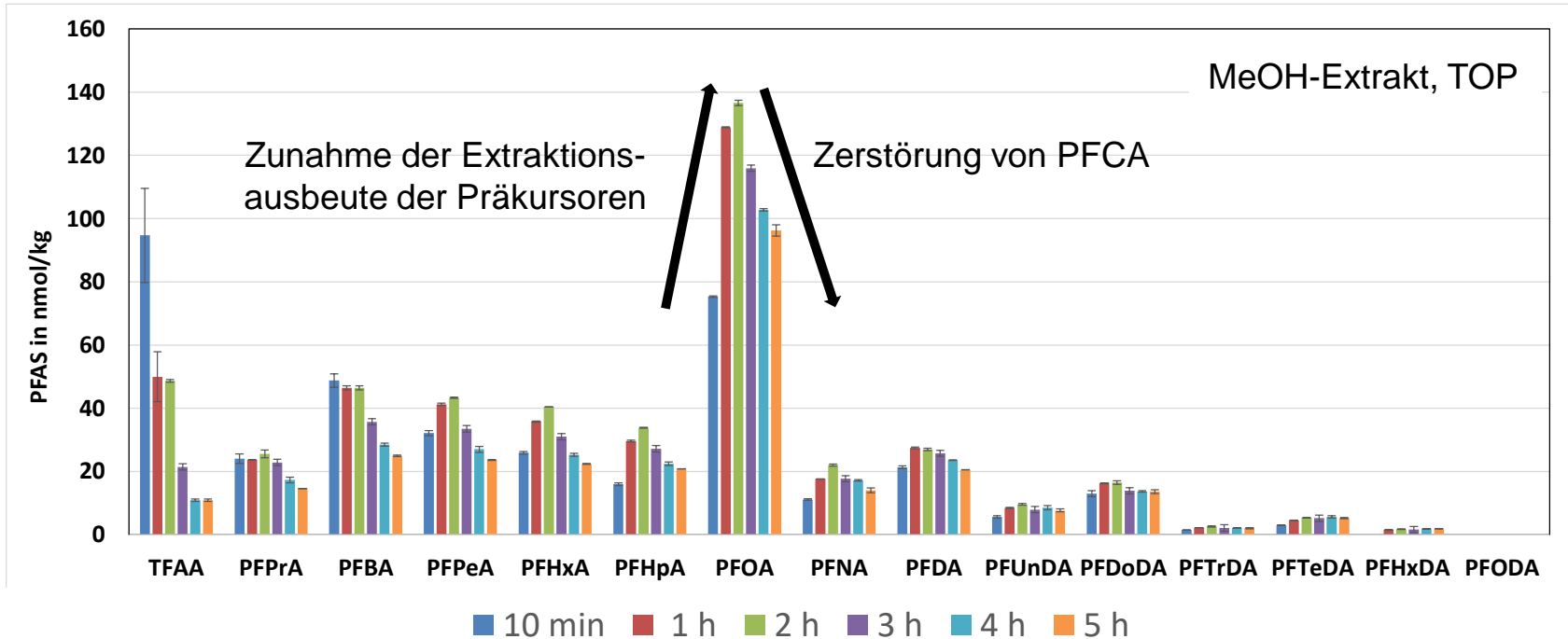
MeOH-Extrakt



MeOH/H<sub>2</sub>O  
(80:20 v/v)  
-Extrakt

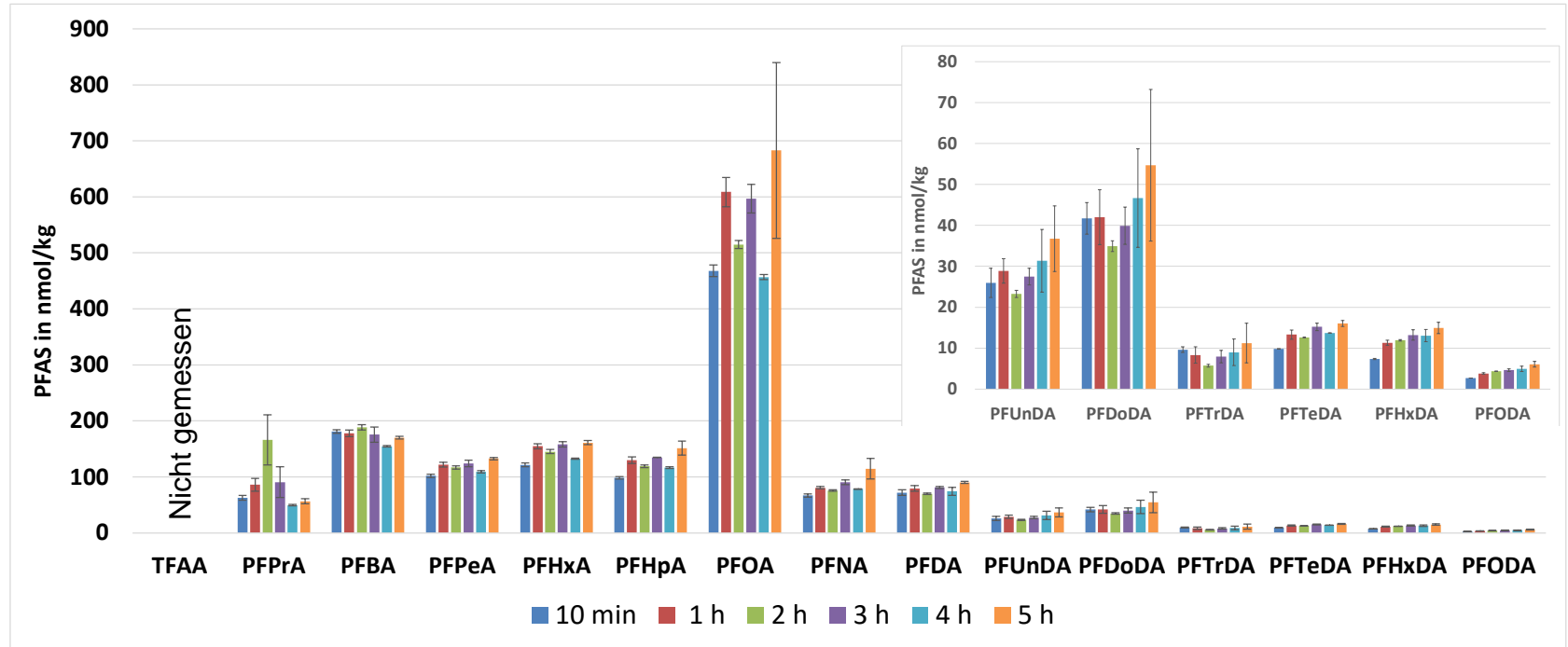
10 min 1 h 2 h 3 h 4 h 5 h

# PFCA-Konzentrationen nach TOP (MeOH-Extrakt)



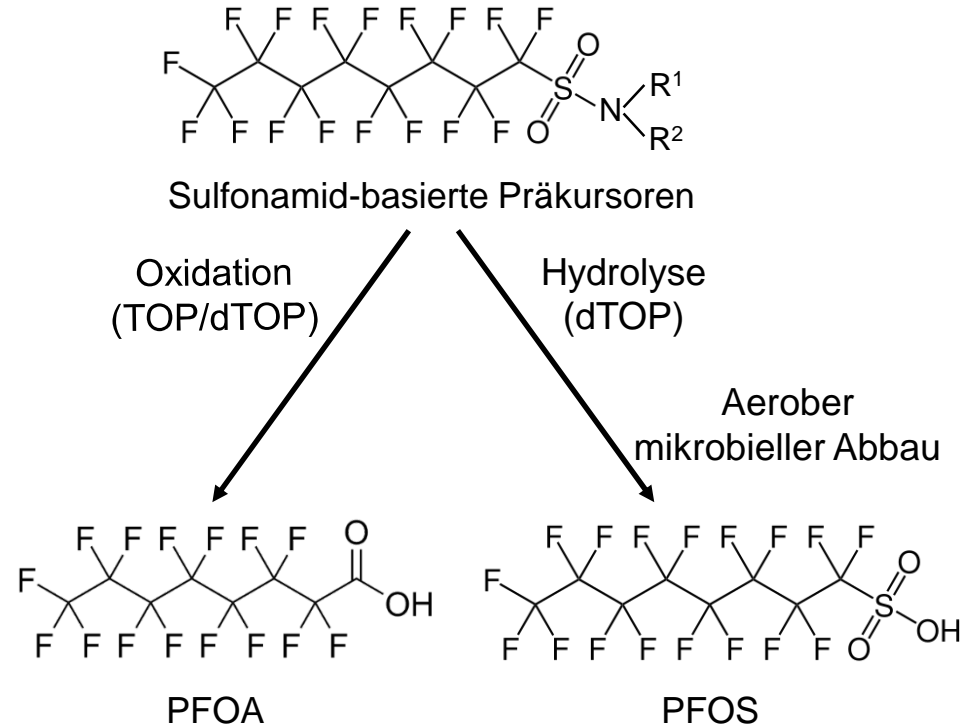
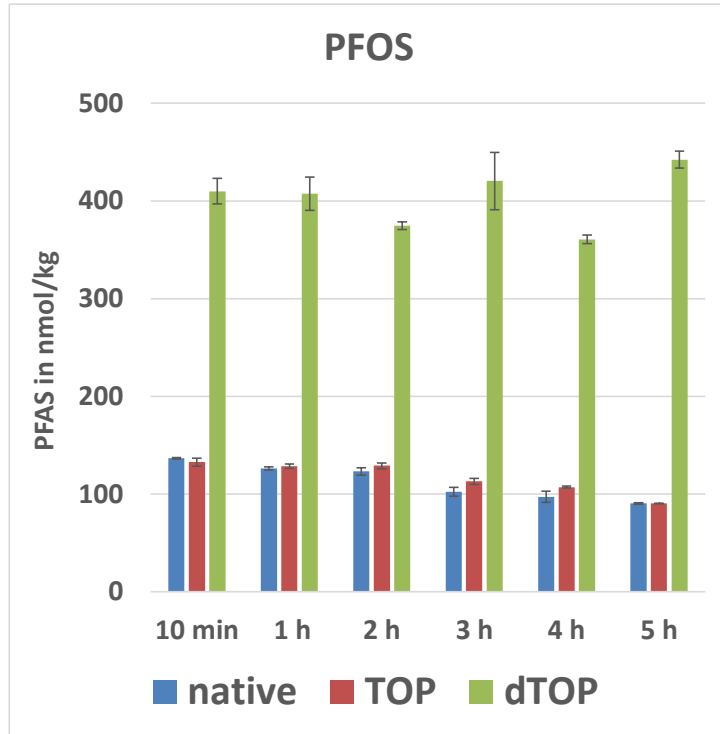
- Zunahme der PFCA-Konzentrationen verglichen mit dem Extrakt der nativen Probe
- Konzentrationsmaxima bei ca. 2 h Mahldauer wegen gegenläufiger Effekte auf Präkursoren und PFCA

# PFCA-Konzentrationen nach dTOP



- Weitere Zunahme der PFCA-Konzentrationen
- Leichte Zunahme der langkettigen PFCA mit der Mahldauer

# PFOS-Bildung beim dTOP-Assay



Lange (2022) LUBW-Bericht *Studie zur Aussagekraft des Total Oxidizable Precursor-Assays (TOP-Assay) ...*

Lange et al. (2022) *Mitt. Umweltchem. Ökotox.* 28. (4), p. 134–137

# Zusammenfassung und Ausblick

---

- Summarische Parameter für PFAS/Organofluor erlauben eine bessere Einschätzung der tatsächlich in einer Probe vorhandenen Gehalte.
- Die Anwendung ist vor allem quellennah sinnvoll.
- Alle Probenvorbereitungsschritte (Extraktion, Cleanup, Oxidation, Mahlen, ...) führen zu einer Diskriminierung bestimmter PFAS
- Mahlbedingungen bei der Feststoff-Probenvorbereitung sollten optimiert und harmonisiert werden.
- Aussichtsreiche analytische Ansätze als Proxy für PFAS gesamt:
  - Direkter Aufschluss durch dTOP-Assay (alternativ PhotoTOP)
  - Direkte  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektroskopie (für hoch belastete Proben)

# Danksagung

---

- Ministerium für Umwelt, Klima und Energiewirtschaft, Baden-Württemberg, Programm BWPLUS: Projekte L7515008, L7517011, BWPFC19007 (2015-2021)
- LUBW: - PAP/SamPAP analytische Projekte (2016-2018)  
- TOP-Assay-Studie (2021-2022)
- RP Karlsruhe: Untersuchung von Bodenprofilen (2018)
- Landratsamt Rastatt: Reiner Söhlmann
- Bruker Biospin: Dr. Gerhard Althoff-Ospelt
- HLNUG Wiesbaden: Volker Zeisberger
- **sowie...** alle Beteiligte am TZW



LANDKREIS  
RASTATT



Für eine lebenswerte Zukunft





This project has received funding from the European Union's Horizon 2020 research and innovation programme under grant agreement No 101036756.

Abonnieren Sie  
unseren Newsletter  
**TZW NEWS.**  
Anmeldung auf  
[www.tzw.de](http://www.tzw.de)



## **Dr. Frank Thomas Lange**

Abteilung Wasserchemie / Sachgebiet Wasserchemische Forschung

TZW: DVGW-Technologiezentrum Wasser

Karlsruher Straße 84

76139 Karlsruhe

[frank.lange@tzw.de](mailto:frank.lange@tzw.de)