

# 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 %

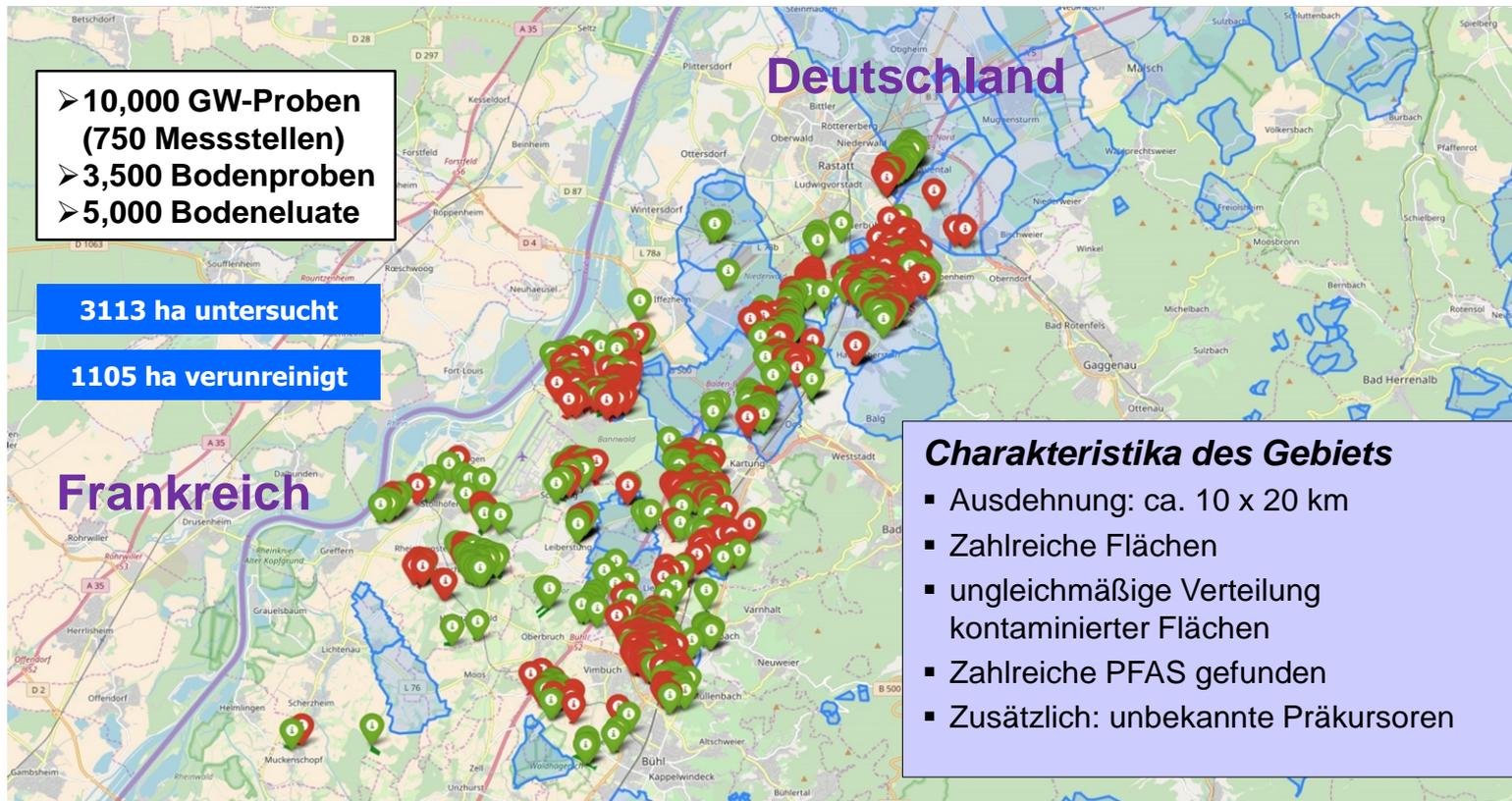
**Summe der PFAS**  
**0,10 µg/l**

**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



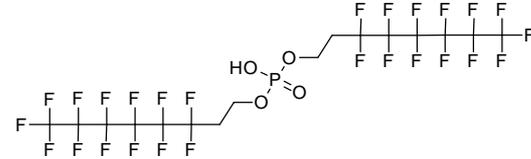
Quelle: Landratsamt Rastatt

# Faserrückstände auf landwirtschaftlichen Flächen



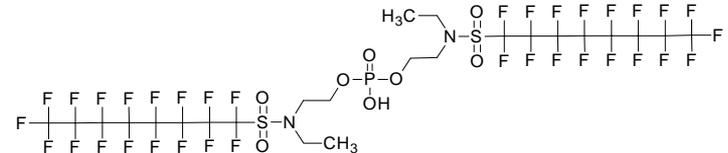
PFAS zur  
Imprägnierung  
von Lebensmittel-  
verpackungen  
(Präkursoren)

**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**

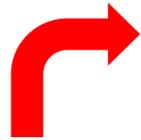


**Endabbauprodukt:  
Perfluorocetansulfonsäure (PFOS)**

# Summarische Parameter für Organofluor/PFAS

destruktiv,  
nach  
Extraktion

Extrahierbares organisch  
gebundenes Fluor

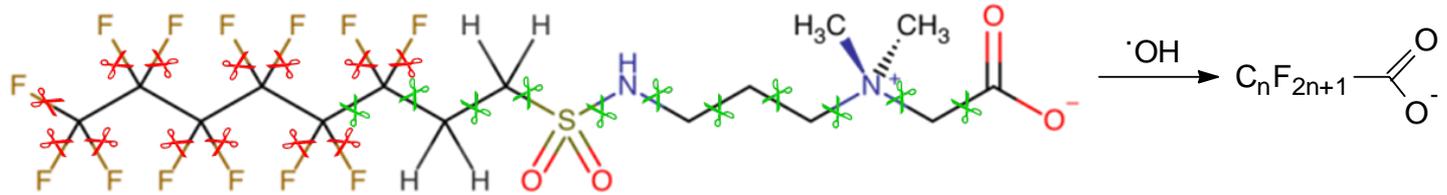


Total oxidizable  
precursor-Assay



TOP-Assay

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



zerstörungs-  
frei,  
direkt



Kernspinresonanzspektroskopie  
 $^{19}\text{F}$ -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>

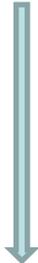


**Adsorption**  
(Synthetische) Aktivkohle



### 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

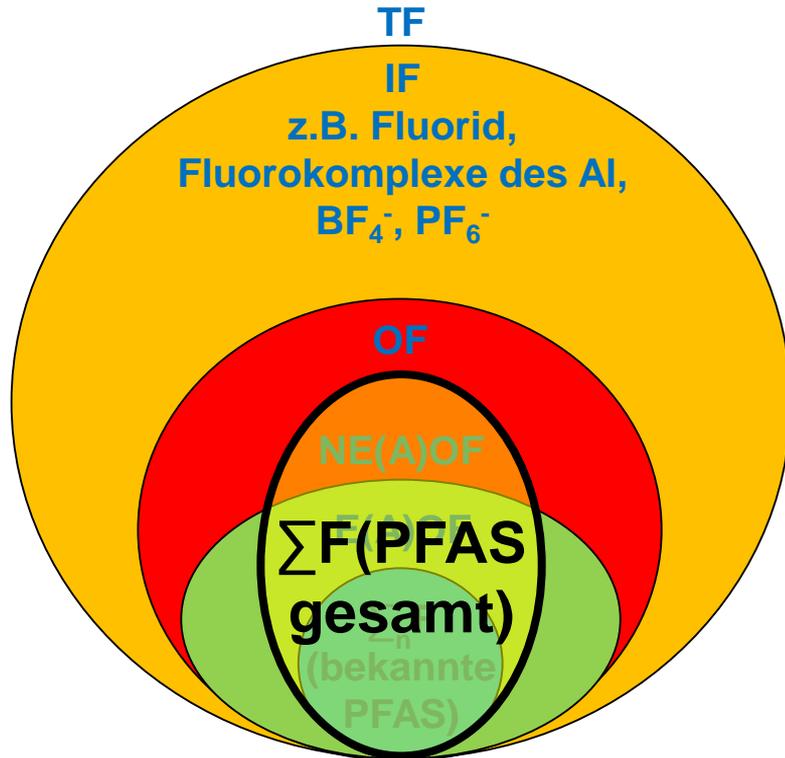


**Fest-flüssig-Extraktion**

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

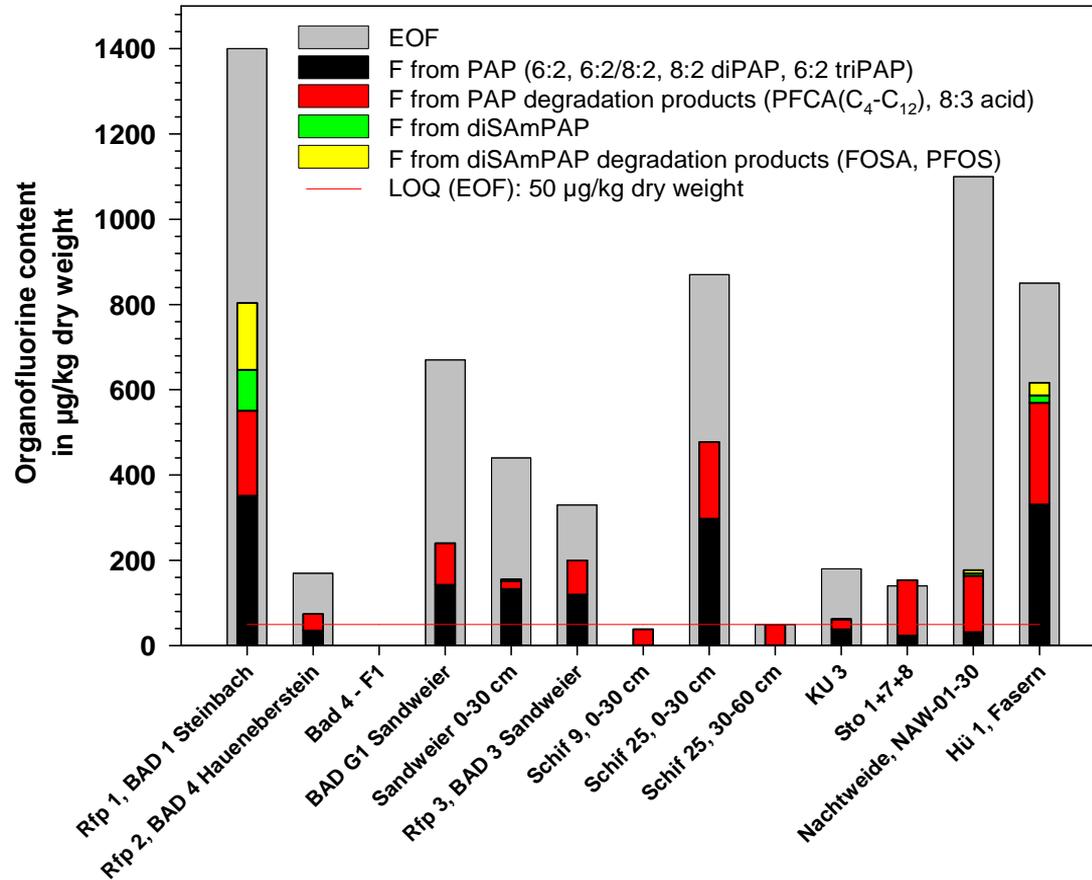
E(A)OF Extrahierbares (adsorbierbares)  
organisch gebundenes Fluor

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

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

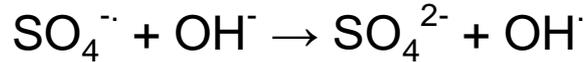
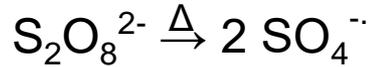
- die nicht-extrahierbare/nicht-adsorbierbare Fraktion miterfasst und
- nicht PFAS-bürtiges Fluor eliminiert werden.

# 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)

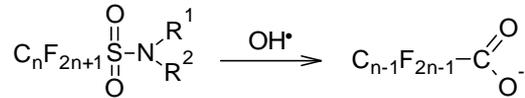
Häufigste Endpunkte: C<sub>4</sub>-C<sub>14</sub>-PFCA,  
selten C<sub>2</sub>- und C<sub>3</sub>-PFCA:

Boden-Analytik: Janda et al., 2019

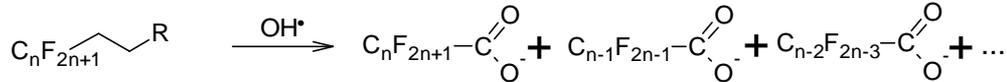
Staub-Analytik: Wang et al., 2022

Deponiesickerw., AFFF: Tsou et al., 2023

Perfluoralkylsulfonamid-basierte Präkursoren



Fluortelomer-basierte Präkursoren



Polyfluoralkylether-basierte Präkursoren

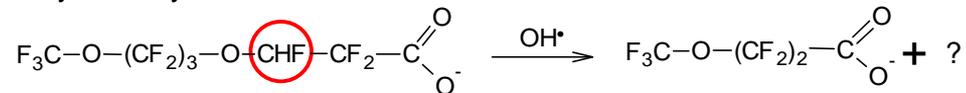
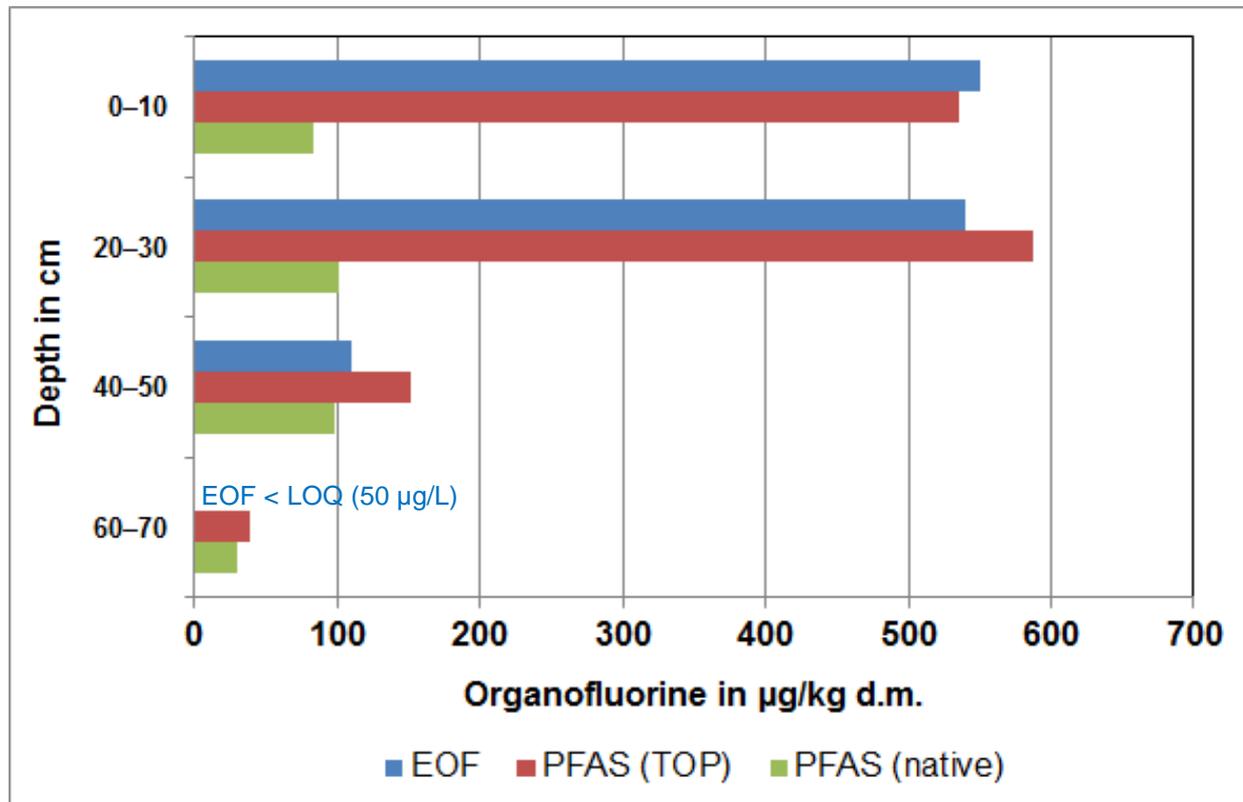


Foto: TZW/Marc Guckert

# EOF und PFAS vor/nach TOP in Bodenextrakten

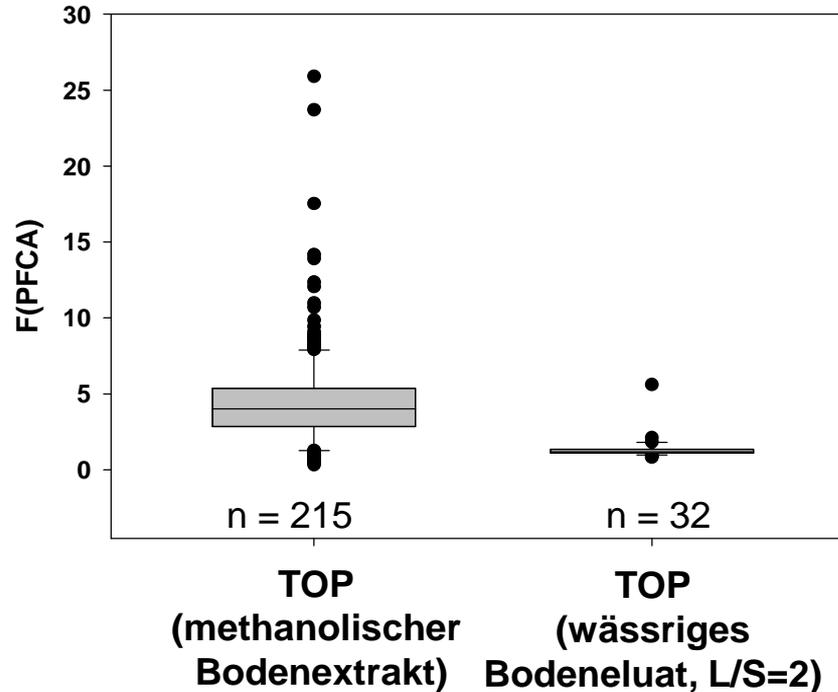
## Tiefenabhängige Organofluor-Verteilung



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

# Molare PFCA-Zunahme beim TOP-Assay

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

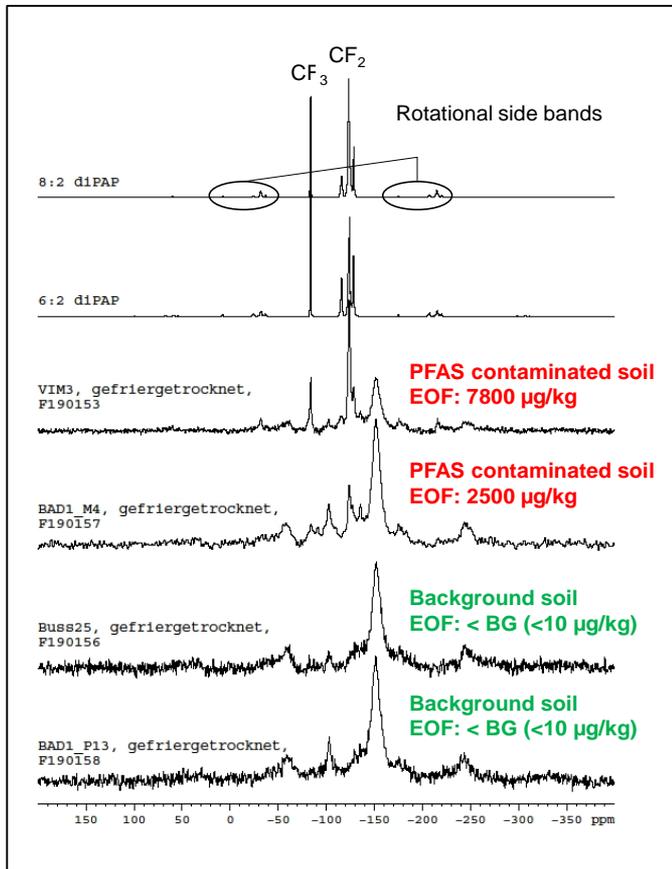


Median ± Std.dev.

4.0±3.2

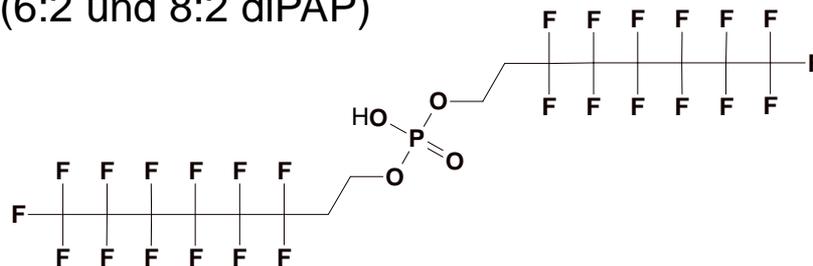
1.2±0.1

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



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

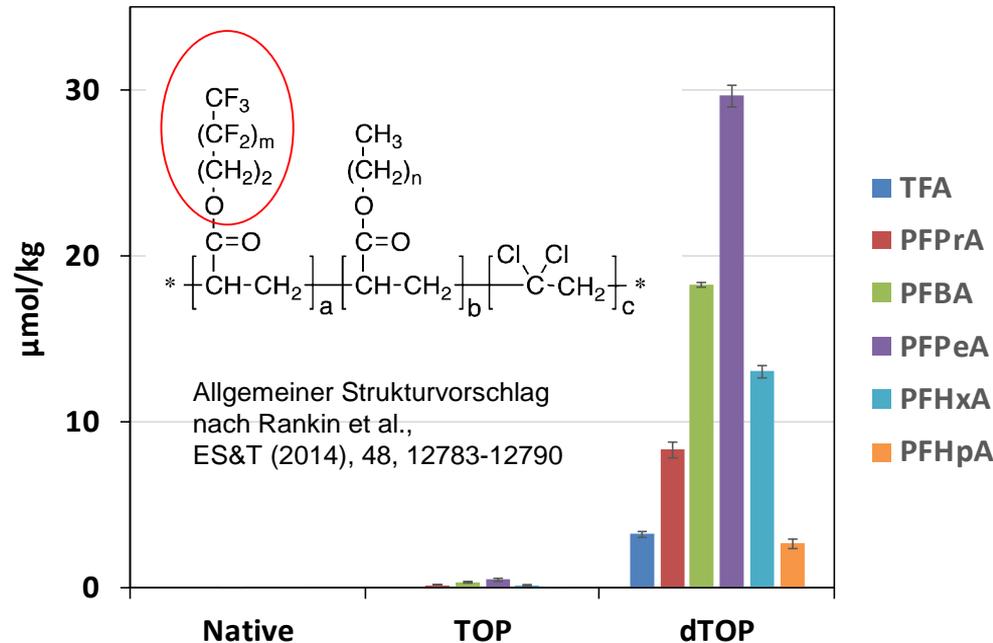
- Analyse einer Bodenprobe aus dem Gebiet Rastatt/Baden-Baden
- $^{19}\text{F}$ -Festkörper-NMR-Spektroskopie (Magic Angle Spinning (MAS)-Technik)
- Übereinstimmung der chemischen Verschiebungen von  $\text{CF}_2$ - und  $\text{CF}_3$ -Gruppen in Probe und Referenzverbindungen (6:2 und 8:2 diPAP)



- >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.

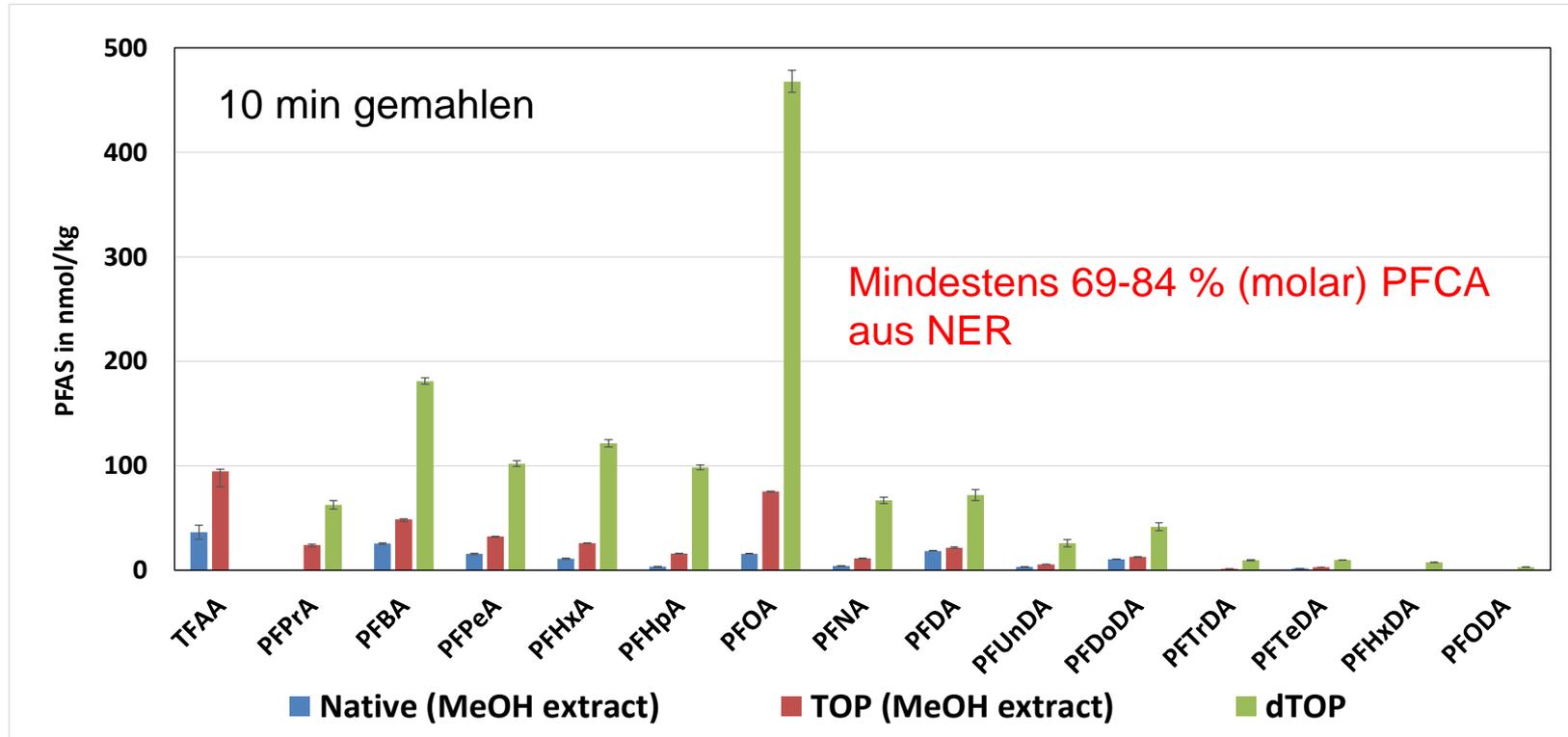
TOP-Assay-Ergebnis beträgt nur 1,44 % des dTOP-Ergebnis.

dTOP-Bedingungen sind nötig, um das Polymer aufzuschließen.

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

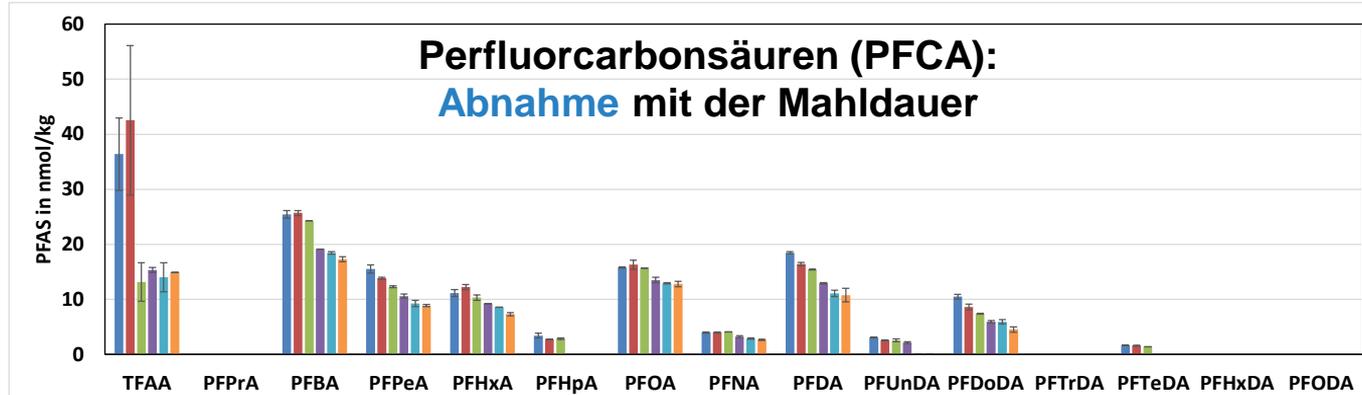
Lieferantenangabe: 1,2 %

# PFCA-Konzentrationen in einem mit Papierschlamm kontaminierten Boden

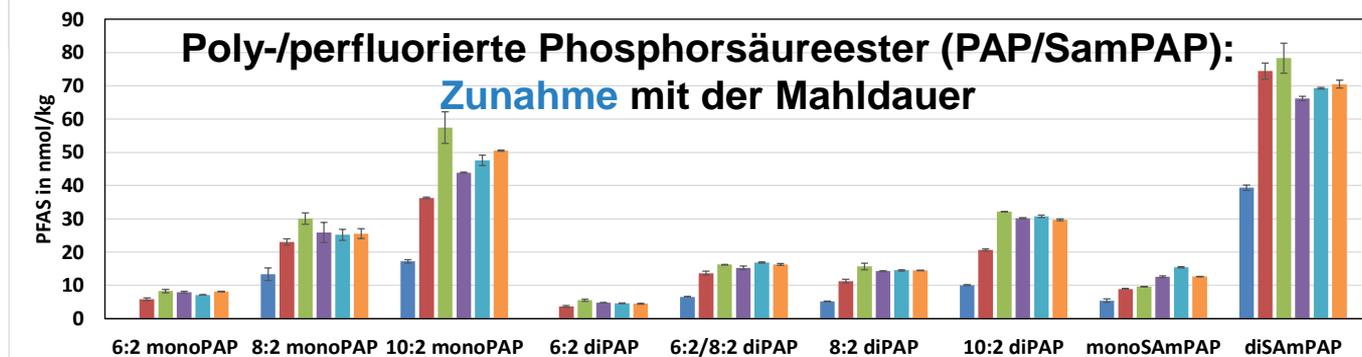




# Einfluss des Mahlens auf die PFAS-Konz.



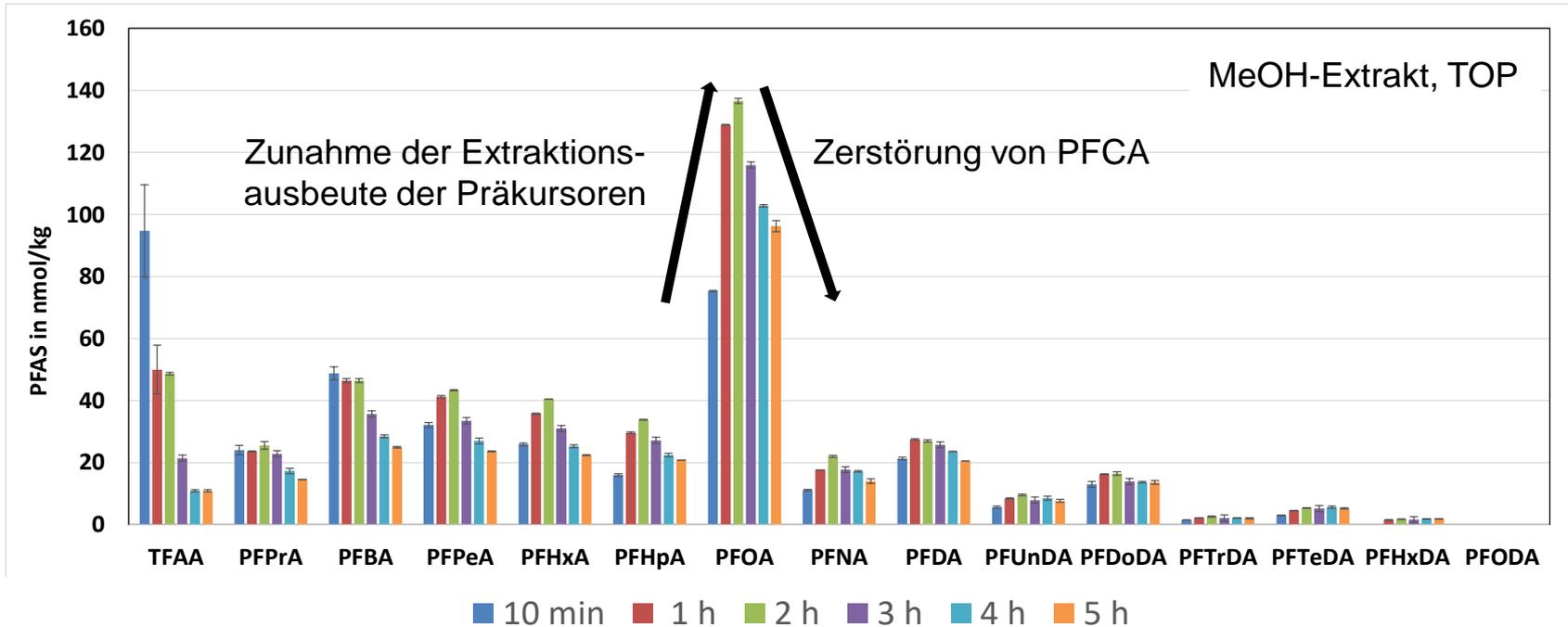
MeOH-Extrakt



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

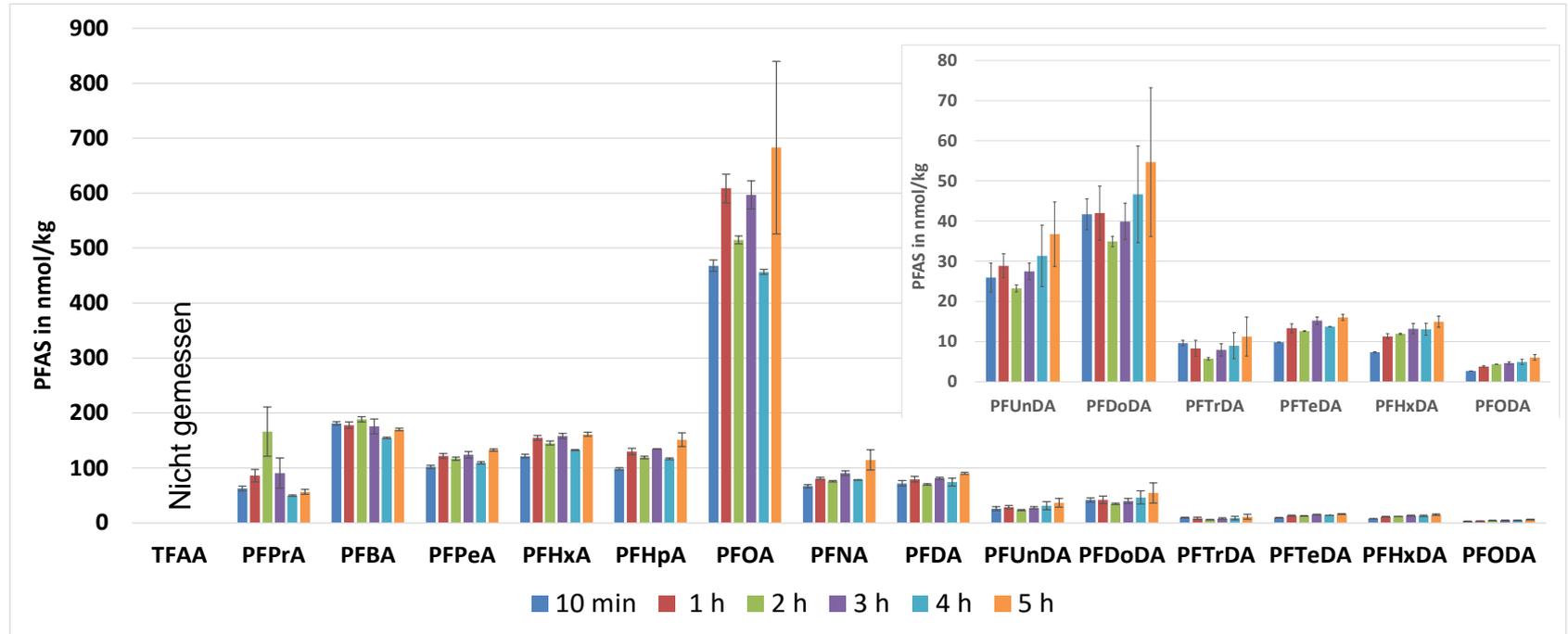
10 min 1 h 2 h 3 h 4 h 5 h

# PFCA-Konzentrationen nach TOP (MeOH-Extrakt)



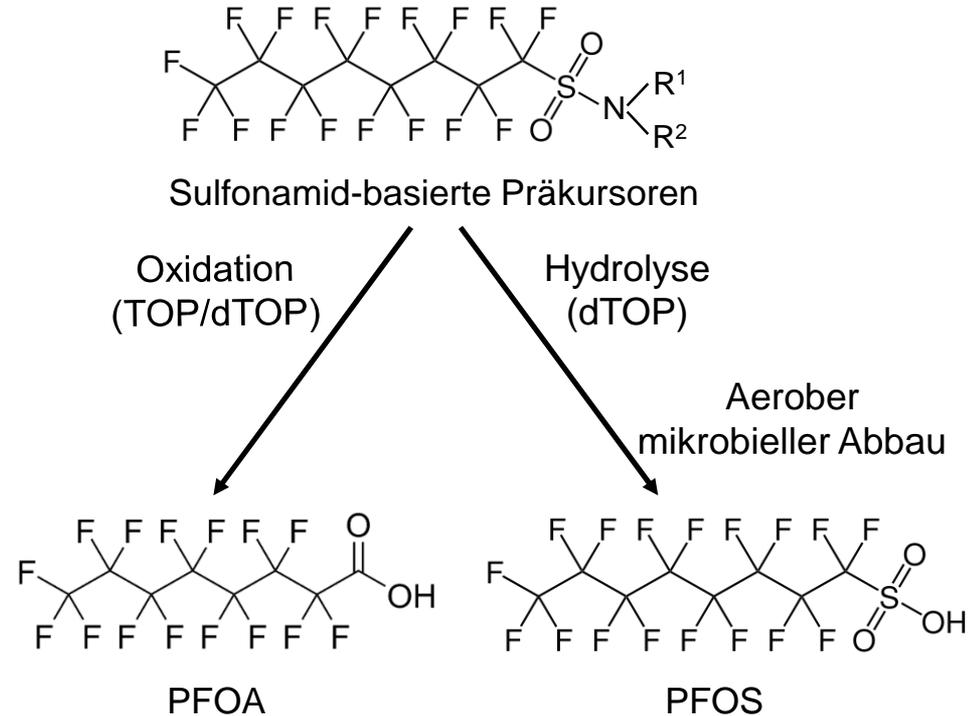
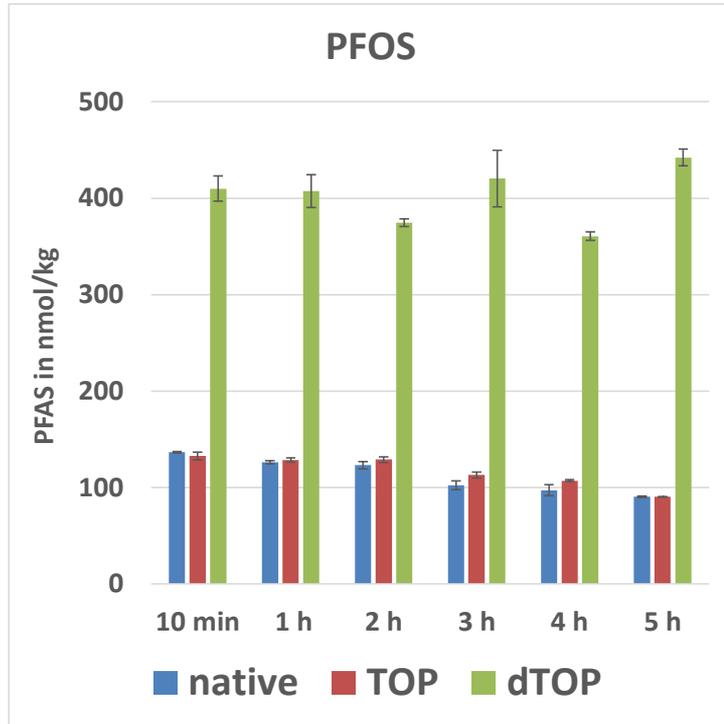
- Zunahme der PFCA-Konzentrationen verglichen mit dem Extrakt der nativen Probe
- Konzentrationsmaxima bei ca. 2 h Mahldauer wegen gegenläufiger Effekte auf Präkursoren und PFCA

# 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





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)