

PFAS

Nachweis von PFAS im Labor- eine Übersicht



INHALTE UND REFERENTEN



1

Eurofins Unternehmensgruppe

2

Grundlagen

3

Gesetzliche Regelungen

4

Untersuchungsmethoden

5

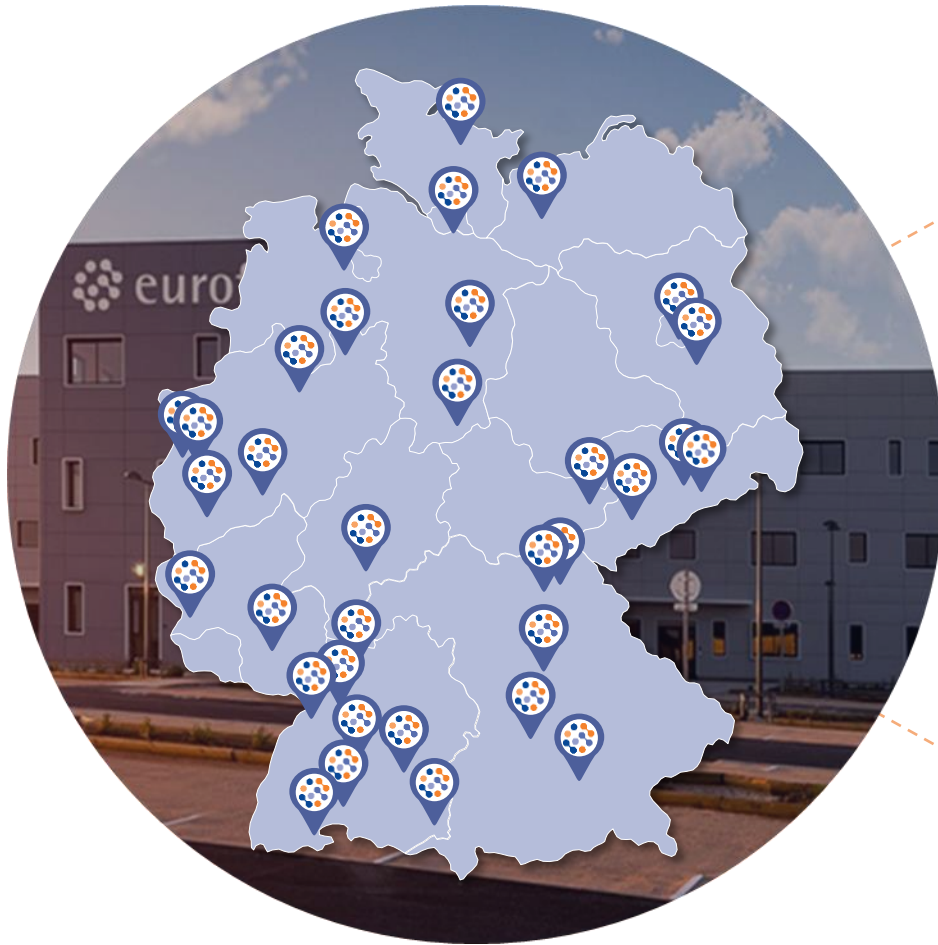
Untersuchungs- und Anwendungsbeispiele

6

Fazit und Ausblick



EUROFINS UMWELT DEUTSCHLAND – WISSEN SCHAFFT GEWISSHEIT



REGIONAL

Über 35 Standorte bundesweit



QUALIFIZIERT

Über 1000 kompetente Mitarbeiter



AKKREDITIERT

Labore nach DIN EN ISO/IEC 17025



INHALTE



1

Eurofins Unternehmensgruppe

2

Grundlagen

3

Gesetzliche Regelungen

4

Untersuchungsmethoden

5

Untersuchungsbeispiele

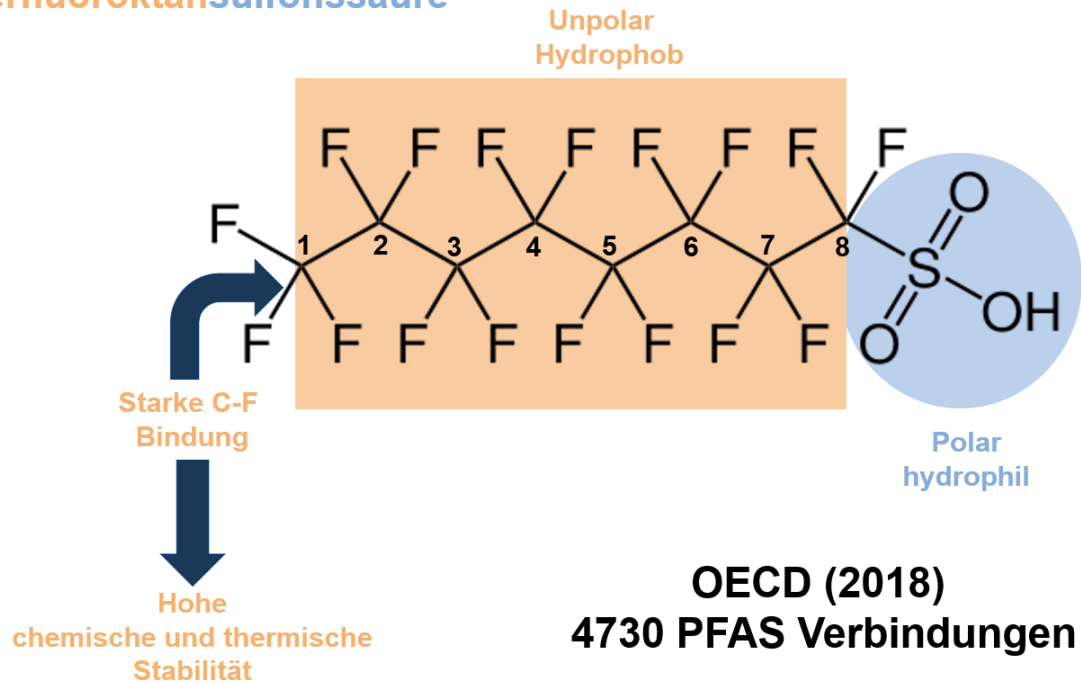
6

Fazit und Ausblick



Per- und polyfluorierte Alkylverbindungen (PFAS)

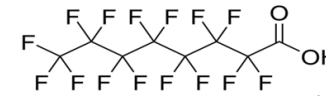
Perfluoroktansulfonssäure



Perfluorierten Alkylverbindungen



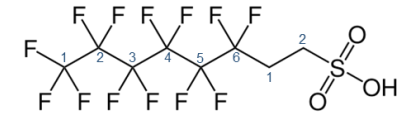
Perfluoroktansulfonsäure PFOS



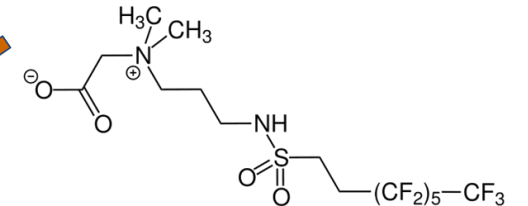
Perfluoroktansäure PFOA

**Persistent
PFOS/PFOA (POP-Liste)
Bioakkumulation**

Polyfluorierten Alkylverbindungen



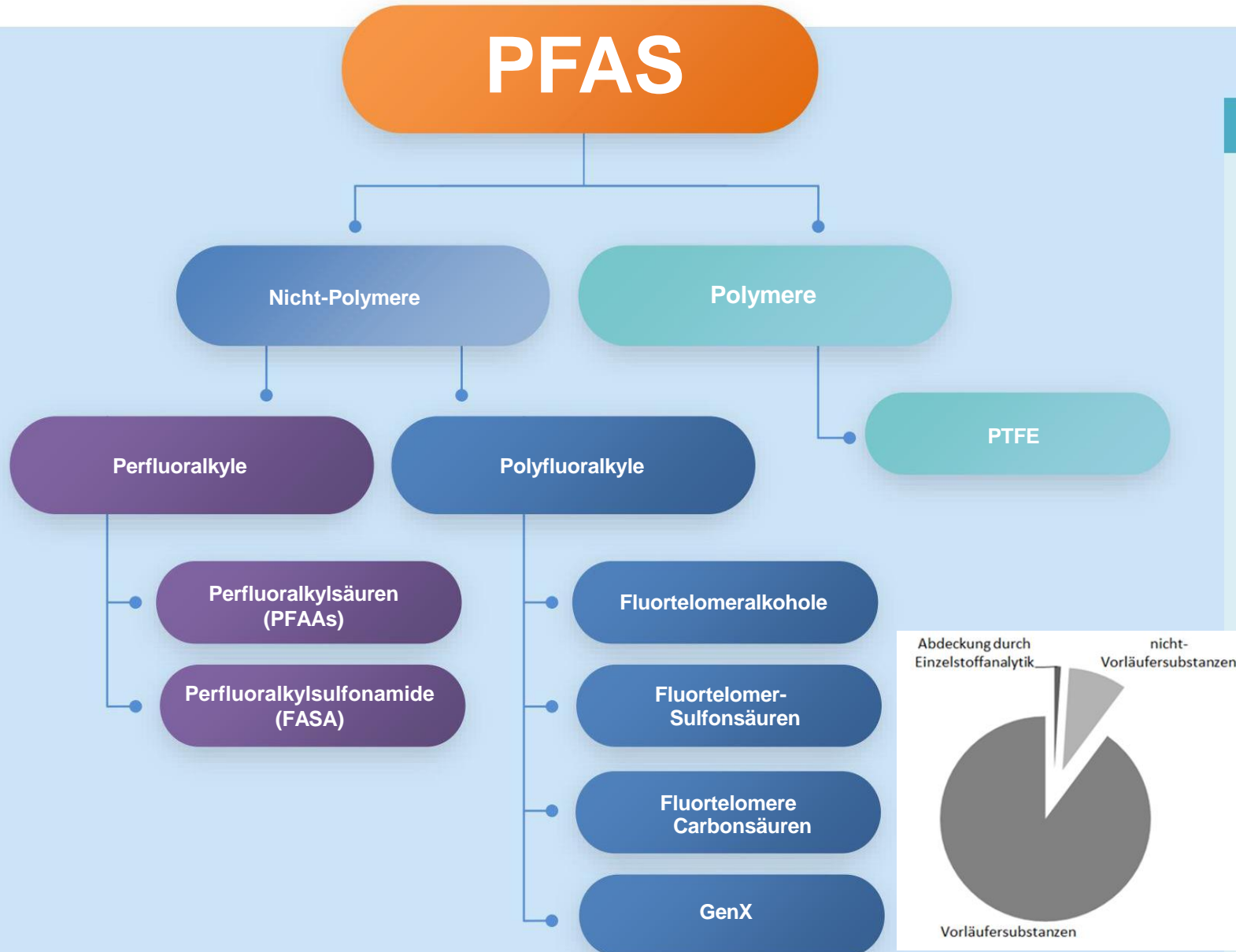
6:2 Fluortelomersulfonsäure (6:2 FTSA)



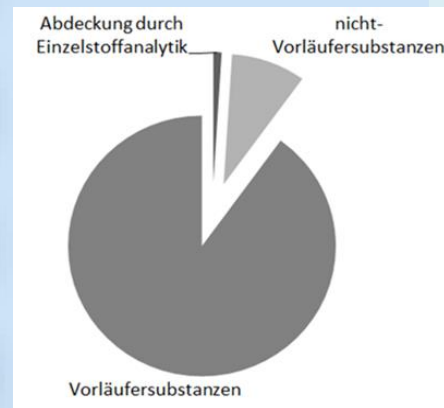
N-(Carboxymethyl)-*N,N*-dimethyl-3-
{[(3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-
tridecafluorooctyl)sulfonyl]amino}-1-propanaminium
→ Capstone

Title: Presentation title Document name: Powerpoint template.ppt EDR: Document owner: Author Last modified on: 09/06/2009

Per- und polyfluorierte Alkylverbindungen (PFAS)



Abkürzung	Vollständiger Name
PFBA	Perfluorbuttersäure
PFBS	Perfluorbutansulfonsäure
PFPeA	Perfluorpentansäure
PFPeS	Perfluorpentansulfonsäure
PFHxA	Perfluorhexansäure
PFHxS	Perfluorhexansulfonsäure
PFHpA	Perfluorheptansäure
PFHpS	Perfluorheptansulfonsäure
PFOA	Perfluoroctansäure
PFOS	Perfluoroctansulfonsäure
PFNA	Perfluornonansäure
PFNS	Perfluornonansulfonsäure
PFDA	Perfluordekansäure
PFDS	Perfluordekansulfonsäure
PFUndA	Perfluorundecansäure
PFUNdS	Perfluorundecansulfonsäure
PFDodA	Perfluordodekansäure
PFDodS	Perfluordodekansulfonsäure
PFTRA	Perfluortridekansäure
PFTrS	Perfluortridekansulfonsäure



WO KOMMEN PFAS VOR?



Industriestandorte



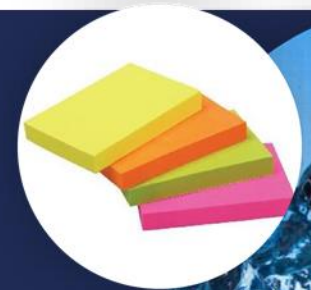
Konsumgüter des
täglichen Bedarfs



Löschschaum
(Brandbekämpfung)



Lagerstätten &
Kläranlagen



PFAS sind
überall

INHALTE



1

Eurofins Unternehmensgruppe

2

Grundlagen

3

Gesetzliche Regelungen

4

Untersuchungsmethoden

5

Untersuchungs- und Anwendungsbeispiele

6

Fazit und Ausblick





Regelungen der EU in der PFAS-Frage Umsetzung von Wassergrenzwerten

REACH-Programm

- Verordnung über persistente organische Schadstoffe (POP-Verordnung)
- Liste der Verbindungen von vorrangigem Interesse für das Risikomanagement (SVHC).

Europäische Richtlinie vom
16. Dezember 2020 über die
Qualität des Trinkwassers
(ref 2020/2184)

Ab Januar 2024:

- Summe der 20 PFAS*
Summe 4 PFAS**
Trinkwasser
< 100 ng/l*
< 20 ng/l**
- Gesamt-PFAS < 500 ng/l

EU-Wasserrahmen- Richtlinie

Grenzwert in
Oberflächengewässern
für PFOS = 0,65 ng/l
im Jahr 2025.

INITIATIVE FÜR EINE EU GESETZGEBUNG

07. Februar 2023

„Die Europäische Chemikalienagentur (ECHA) hat heute den Vorschlag für ein Verbot der Herstellung, der Verwendung und des Inverkehrbringens (einschließlich der Einfuhr) von mindestens 10.000 Per- und Polyfluoralkylsubstanzen (PFAS) veröffentlicht.

Das vorgeschlagene Verbot wurde im Rahmen der EU-Chemikalienverordnung REACH von Behörden aus Deutschland, den Niederlanden, Dänemark, Norwegen und Schweden ausgearbeitet. Aus Deutschland waren die Bundesanstalt für Arbeitsschutz und Arbeitsmedizin (BAuA), das Umweltbundesamt (UBA) und das Bundesinstitut für Risikobewertung (BfR) an der Ausarbeitung beteiligt. Ziel des Verbots ist es, die Freisetzung von PFAS in die Umwelt drastisch zu verringern.“

- ab 22.03.2023 startet 6-monatige Konsultation
- Entscheidung voraussichtlich 2025
- Übergangsfristen 1,5 – 13,5 Jahre je nach Anwendung
- teilweise unbegrenzte Ausnahmen (Wirkstoffe in Pflanzenschutzmitteln, Biozidprodukten und Human- sowie Tierarzneimitteln)

Quelle: <https://www.baua.de/DE/Services/Presse/Pressemitteilungen/2023/02/pm08-23.html>



LEITFADEN PFAS-BEWERTUNG

Verwertung von PFAS-haltigem Boden (Basis GFS)

PFAS [$\mu\text{g/L}$] 2:1 Eluat*	VK1 uneingeschränkter offener Einbau	VK2 Eingeschränkter offener Einbau in Gebieten mit erhöhten PFAS- Gehalten	VK3 Eingeschränkter Einbau in technischen Bauwerken mit definierten Sicherungsmaßnahmen
Perfluorbutansäure PFBA	$\leq 10,0$	$\leq 20,0$	$\leq 50,0$
Perfluorhexansäure PFHxA	$\leq 6,0$	$\leq 12,0$	$\leq 30,0$
Perfluoroktansäure PFOA	$\leq 0,1$	$\leq 0,2$	≤ 1
Perfluornonansäure PFNA	$\leq 0,06$	$\leq 0,12$	$\leq 0,6$
Perfluorbutansulfonsäure PFBS	$\leq 6,0$	$\leq 12,0$	≤ 30
Perfluorhexansulfonsäure PFHxS	$\leq 0,1$	$\leq 0,2$	≤ 1
Perfluoroktansulfonsäure PFOS	$\leq 0,1$	$\leq 0,2$	≤ 1



LEITFADEN PFAS-BEWERTUNG

Verwertung von PFAS-haltigem Boden (Basis GOW)

PFAS [$\mu\text{g/L}$] 2:1 Eluat	VK1 uneingeschränkter offener Einbau	VK2 Eingeschränkter offener Einbau in Gebieten mit erhöhten PFAS-Gehalten	VK3 Eingeschränkter Einbau in technischen Bauwerken mit def. Sicherungsmaßnahmen
Perfluorpentansäure PFPeA	$\leq 3,0$	$\leq 6,0$	≤ 15
Perfluorheptansäure PFHpA	$\leq 0,3$	$\leq 0,6$	≤ 3
Perfluordecansäure PFDA	$\leq 0,1$	$\leq 0,2$	≤ 1
Perfluorheptansulfonsäure PFHpS	$\leq 0,3$	$\leq 0,6$	$\leq 0,3$
6:2 Fluortelomersulfonsäure 6:2 FTSA (H4PFOS)	$\leq 0,1$	$\leq 0,2$	≤ 1
Perfluorooctansulfonamid PFOSA	$\leq 0,1$	$\leq 0,2$	≤ 1
Weitere PFAS bei spezifischen Verdacht	$\leq 0,1$	$\leq 0,2$	≤ 1



BUNDESBODENSCHUTZVERORDNUNG (BBODSCHV-01.08.2023): PRIMÄRES SCHUTZGUT GRUNDWASSER

Wirkungspfad Boden-Grundwasser

Verbindung	Abkürzung	Prüfwert BBodSchV µg/l	GFS* 2017 µg/l
Perfluorbutansäure	PFBA	10	10
Perfluorhexansäure	PFHxA	6	6
Perfluoroktansäure	PFOA	0,1	0,1
Perfluornonansäure	PFNA	0,06	0,06
Perfluorbutansulfonsäure	PFBS	6	6
Perfluorhexansulfonsäure	PFHxS	0,1	0,1
Perfluoroktansulfonsäure	PFOS	0,1	0,1

*Geringfügigkeitsschwellenwert

Verbindung	EFSA** 2020 TWI***	EFSA** 2018 TWI***
PFOA	4,4 ng/kg	13 ng/kg
PFNA		
PFOS		6 ng/kg
PFHxS		

**Europäische Behörde für Lebensmittelsicherheit
*** Wöchentliche Aufnahme ng pro kg Körpergewicht

! 17,5 Mikrogramm pro Liter (µg/L) im Blutserum für die Summe der vier PFAS, als kritischer Referenzpunkt für die interne Exposition der Altersgruppe der Säuglinge, berechnet.

ERSATZBAUSTOFFVERORDNUNG (EBV)

Zusätzliche Materialwerte für spezifische Belastungsparameter von Bodenmaterial und Baggergut

Parameter	Dim.	BM-F0*, BG-F0*	BM-F1, BG-F1	BM-F2, BG-F2	BM-F3, BG-F3
<i>Anorganische Stoffe</i>					
Antimon	µg/l	7,5	7,5	7,5	15
Molybdän	µg/l	55	55	55	110
Vanadium	µg/l	30	55	450	840
<i>Organische Stoffe</i>					
BTEX	mg/kg	1	1	1	1
EOX	mg/kg	3	3	3	10
MKW	µg/l	150	160	160	310
LHKW	mg/kg	1	1	1	1
Cyanide	mg/kg	3	3	3	10
Tributylzinn-Kation	µg/kg	20	100	100	1.000
Phenole	µg/l	12	60	60	2.000
PCB ₆ und PCB-118	µg/l	0,02	0,02	0,02	0,04
PCB ₆ und PCB-118	mg/kg	0,15	0,15	0,15	0,5
Chlorphenole, ges.	µg/l	1,5	10	10	100
Chlorbenzole, ges.	µg/l	1,5	1,7	1,7	4
Atrazin	µg/l	0,2	0,4	0,5	1,3
Bromacil	µg/l	0,2	0,2	0,3	0,4
Diuron	µg/l	0,1	0,1	0,2	0,3
Glyphosat	µg/l	0,2	0,6	2,2	4,0
AMPA	µg/l	2,5	2,5	2,5	4,0
Simazin	µg/l	0,2	0,6	1,2	4,0
sonst. Herbizide ¹	µg/l	0,2	0,7	1,0	4,0
Hexachlorbenzol	µg/l	0,02	0,02	0,02	0,04

EBV: Tab. 4

§ 21 Behördliche Entscheidungen / Einzelfallentscheidung

(3) Auf Antrag der Bauherren oder des Verwenders kann die zuständige Behörde im Einzelfall die **Verwertung von Stoffen oder Materialklassen, die nicht in der Ersatzbaustoffverordnung geregelt sind, in technischen Bauwerken zulassen**, wenn nachteilige Veränderungen der Grundwasserbeschaffenheit und schädliche Bodenveränderungen nicht zu besorgen sind.



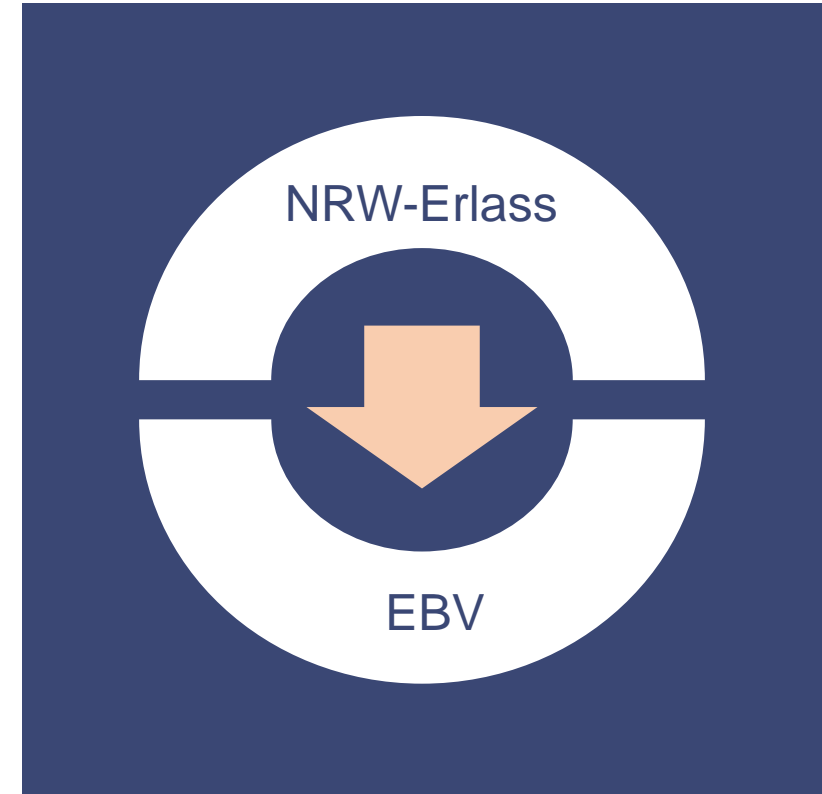
Leitfaden PFAS-Bewertung

➔ Rückkopplung zur EBV ➔ VK3 = BMF 3



NRW-ERLASS: LEITFADEN IM NORDRHEIN-WESTFÄLISCHEN VERWALTUNGSVOLLZUG

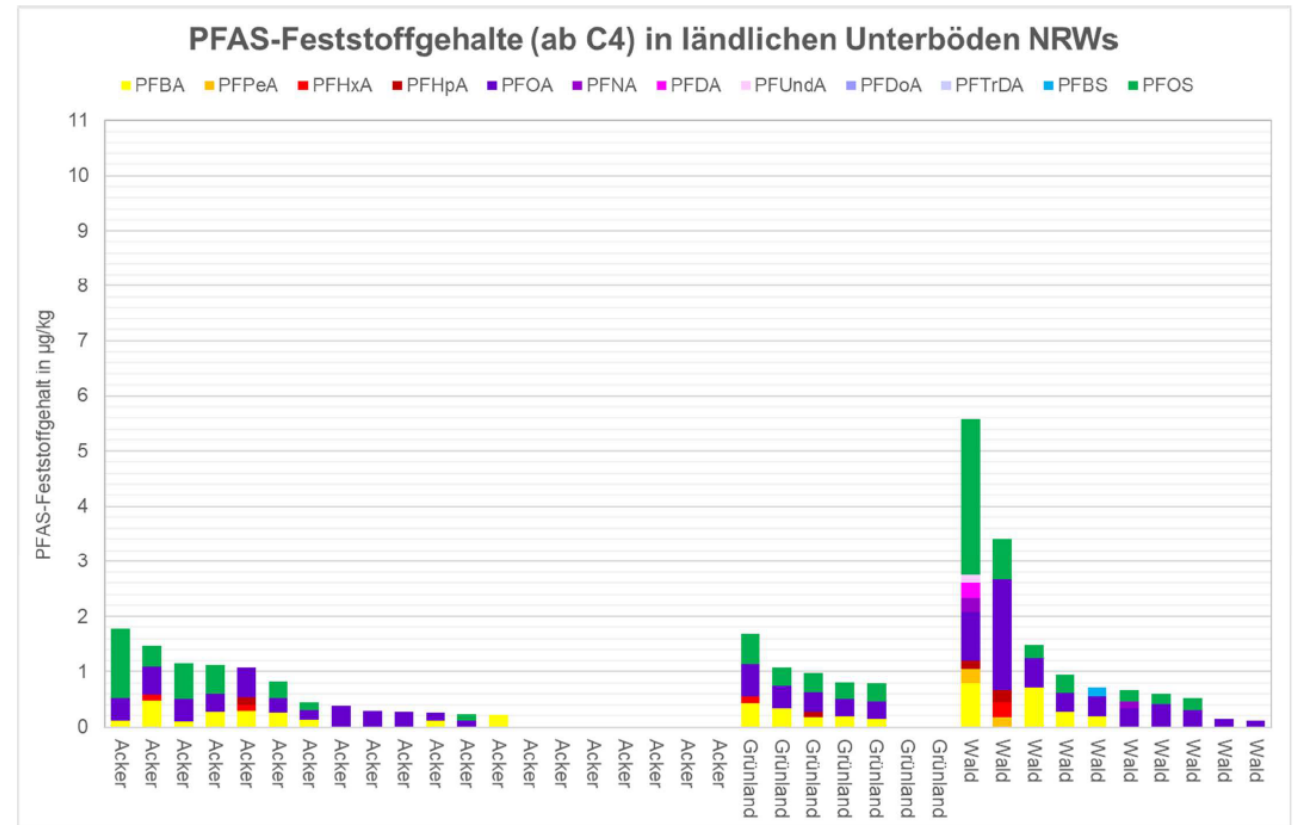
- Inhalte aus Bundesleitfaden im NRW-Erlass übernommen
- Ergänzend im NRW-Erlass
 - PFAS-Untersuchung von Boden für Verwertung / Deponierung notwendig
 - Hohe Hintergrundbelastung
 - Verwaltungsvollzug → Abfallbehörden
 - Böden VK3 → BM-F3 (EBV)
 - Kataster



VERWERTUNG LÄNDLICHER BÖDEN NRW

	Nutzung	N =	VK1	VK2	VK3
Oberboden	Acker	59	85 %	15 %	0%
	Grünland	30	90 %	10 %	0%
Unterboden	Acker	20	75 %	25 %	0%
	Grünland	7	71 %	29 %	0%

➔ Städtischer Bereich VK2/VK3?



Quelle: Mareike Mersmann LANUV

LEITFADEN PFAS-BEWERTUNG

PFAS- Deponierung schwierig

- ✓ Geeignete Sickerwasserbehandlung
- Einhaltung vorgegebener Einleitbedingungen
- ✓ Gegebenenfalls Monoablagerung
- ✓ Nach Einbau → zeitnah Abdeckung mit wasserdichtem Material

Deponie	PFAS-Gehalt im Eluat
DK 0	VK 1 (2:1 Eluat)
DK 1	$\sum \text{PFAS} < 500 \mu\text{g/l}$ (2:1 Eluat) $\sum \text{PFAS} < 100 \mu\text{g/l}$ (10:1 Eluat)

Länderspezifische Unterschiede z. B. LFU

- DIN EN 12457-4 mit einem W/F-Verhältnis von 10:1 Eluat
- Keine Richtwerte: Z0-Kriterien
→ DK0 möglich
- $\text{DK I} \leq 50 \mu\text{g/l}$
- $\text{DK II} \leq 100 \mu\text{g/l}$

Weitere Regulierungen

- Klärschlammverordnung
 - PFOA/PFOS 100 µg/kg
- Abwasserverordnung
 - Indirekteinleiter nicht geregelt
 - Direkteinleiter: Landesspezifische Regelungen
z. B. NRW PFOS/PFOA 0,3 µg/l

In der Regel ist nur eine geringe Anzahl an PFAS-Verbindungen reguliert



INHALTE



1

Eurofins Unternehmensgruppe

2

Grundlagen

3

Gesetzliche Regelungen

4

Untersuchungsmethoden

5

Untersuchungs- und Anwendungsbeispiele

6

Fazit und Ausblick



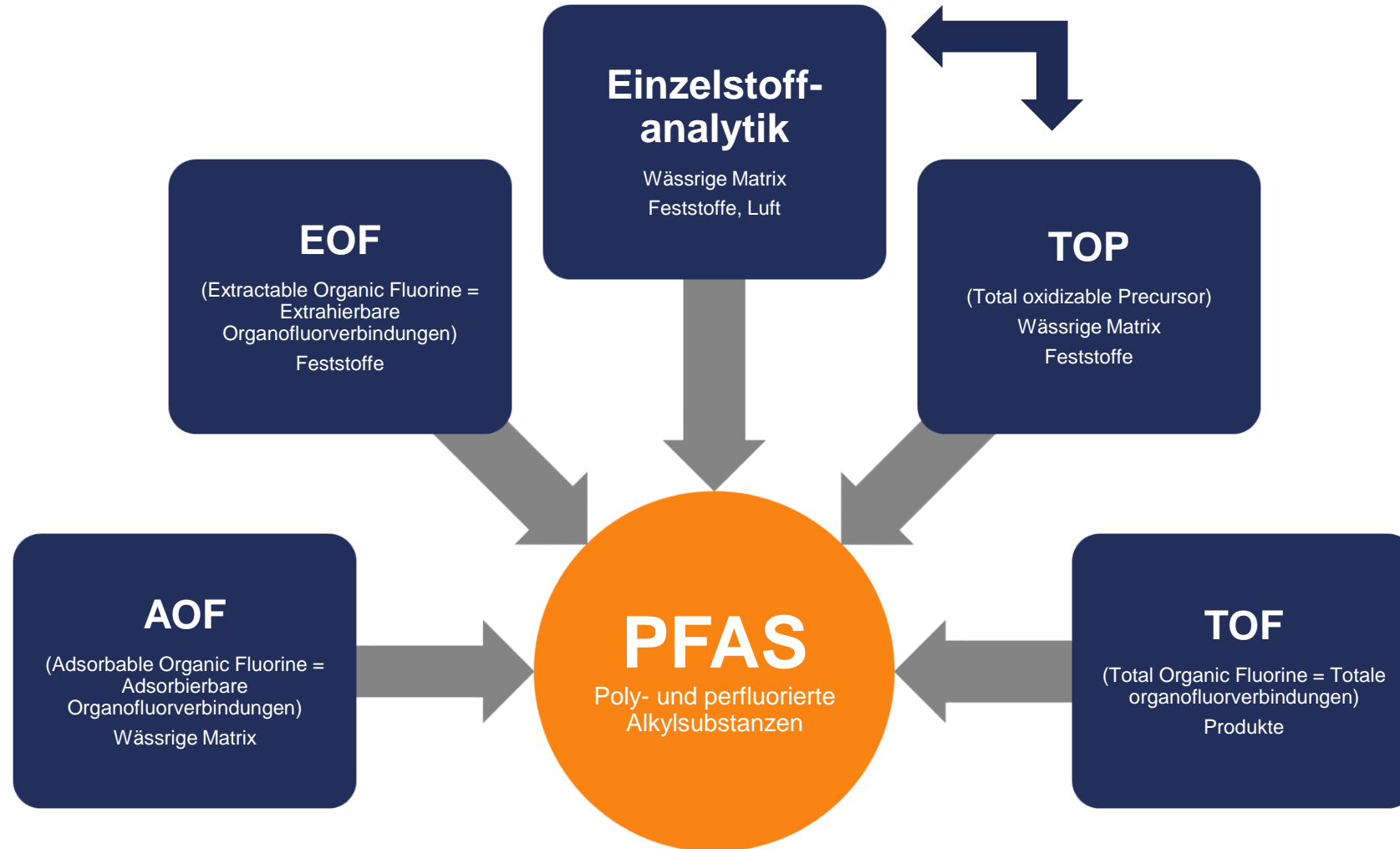
EUROFINS UMWELT ANGEBOT

Eurofins Umweltanalytik ein Multi-Matrix-Angebot



- **Quantitative Analysen der von den Vorschriften betroffenen Moleküle**
- **Einhaltung regulatorischer BG**
- **Optimierte Analysenzeiten**

UNTERSUCHUNGSMETHODEN



EINZELSTOFFANALYTIK MITTELS LC-MS/MS

Bestimmung ausgewählter PFAS mittels
LC/MS/MS nach

Feststoffen

Wässrige Proben



Verfahren genormt
(DIN 38407-42, DIN 38414-14)

Niedrige Bestimmungsgrenzen
0,01-0,001 µg/l / 1-2 µg/kg

Basis für Überwachung der Richtwerte;
Verfahren etabliert

Hohe Selektivität, Strukturinformationen



Rückführbare Referenzsubstanzen

Kleiner Ausschnitt des Gesamtspektrums

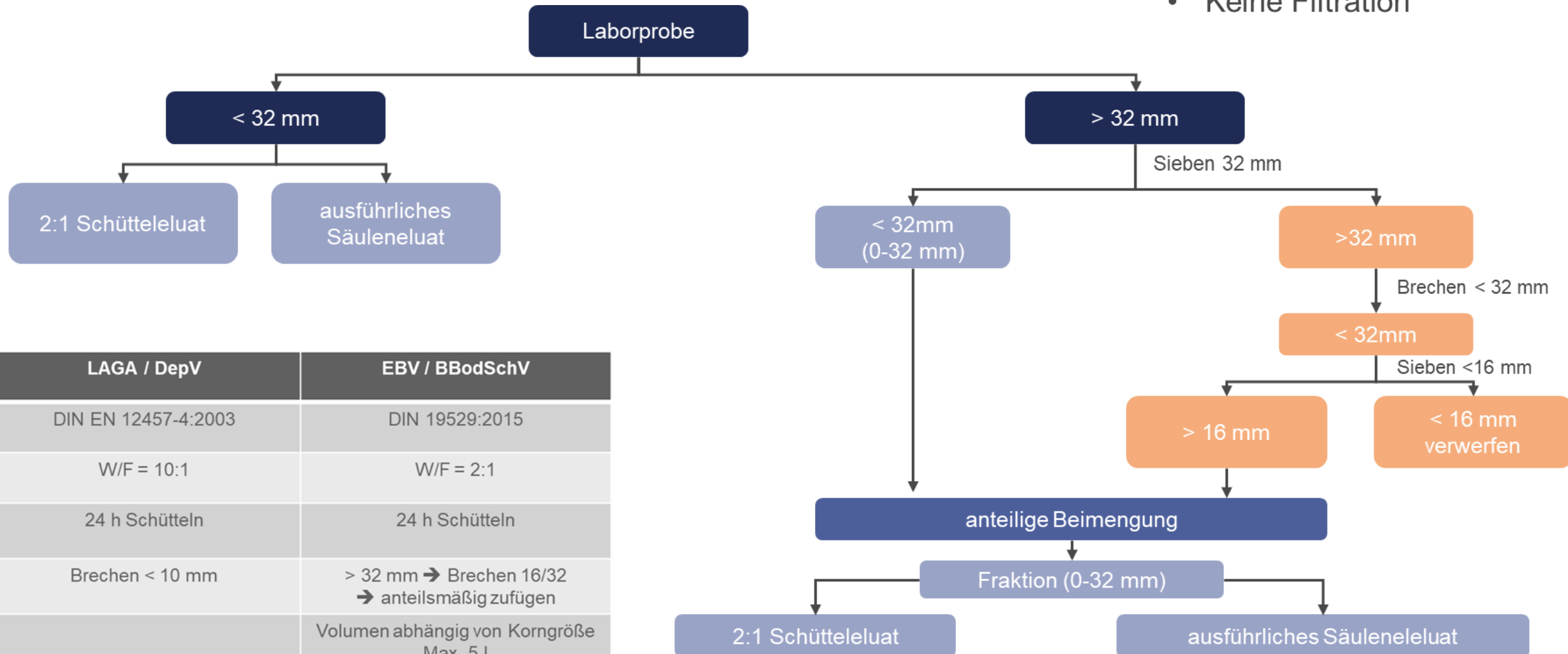
Hohe Investitionskosten LC/MS-MS

Hohe Expertise der Mitarbeiter notwendig

Messunsicherheit 30 % bis 50 %

ELUATHERSTELLUNG BUNDESLEITFADEN PFAS-BEWERTUNG* VS. DIN-NORM

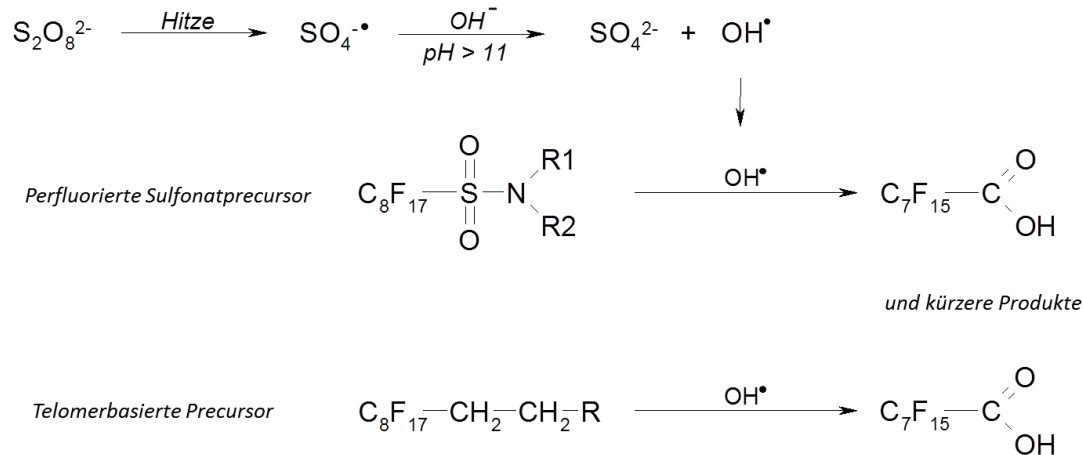
- *Abweichung zur DIN-Norm
 - < 10 mm
 - 40°C getrocknete Probe
 - Keine Filtration



LAGA / DepV	EBV / BBodSchV
DIN EN 12457-4:2003	DIN 19529:2015
W/F = 10:1	W/F = 2:1
24 h Schütteln	24 h Schütteln
Brechen < 10 mm	> 32 mm → Brechen 16/32 → anteilmäßig zufügen
	Volumen abhängig von Korngröße Max. 5 l

TOTAL OXIDIZABLE PRECURSOR – TOP-ASSAY

Erweiterung der Einzelstoffanalytik durch Analytik der „verborgenen“ PFCA-Fracht



Oxidation von Vorläuferverbindungen (Precursor) zu PFCA mittels Peroxodisulfat



PFCA und PFSA werden durch die Oxidation nicht verändert

Potenzielle Fracht an Vorläufersubstanzen abschätzbar

Niedrige Bestimmungsgrenzen der Einzelstoffanalytik verwendbar



Hohe Kosten durch zwei Messungen

(Derzeit) kein genormtes Verfahren

Schwer oxidierbare Stoffe wie Ether werden nicht/teilweise erfasst

Keine vollständig stimmige Massenbilanz (nicht alle PFCA bestimmt)

ADSORBIERBARE ORGANISCHE FLUORVERBINDUNGEN (AOF)

analog AOX:

- Adsorption der Wasserprobe an Aktivkohle
- Verbrennung bei $> 900\text{ }^{\circ}\text{C}$ im Sauerstoffstrom
- Bestimmung des erzeugten Fluorids mittel IC



Genormtes Verfahren (DIN 38409-59: 2022-10)

Erfassung eines breiten Spektrums fluororganischer Verbindungen

Messunsicherheit 35 %

Analog AOX mit anschl. Bestimmung F^- mittels IC

Verfahren automatisierbar (CIC)



Bestimmungsgrenze 1 bis $3\text{ }\mu\text{g/l}$

Keine Strukturinformationen

Verfahren auf wässrige Proben beschränkt

Störung durch anorganisches Fluorid

Bisher keine gesetzliche Regelung

EXTRAHIERBARE ORGANOFLUORVERBINDUNGEN (EOF)

analog EOX (nach Lange et al., 2017/TZW):

- Extraktion mit organischem Lösungsmittel
- Verbrennung bei $> 900\text{ °C}$ im Sauerstoffstrom
- Bestimmung des erzeugten Fluorids mittel IC



Erfassung eines breiten Spektrums fluororganischer Verbindungen

Wasserunlösliche, langkettige PFAS werden mit erfasst

Analog EOX mit anschl. Bestimmung F^- mittels IC

Verfahren automatisierbar (CIC)



(derzeit) Verfahren in Etablierung, keine Normungsbestrebungen erkennbar

Keine Strukturinformationen

Hohe Anforderungen an Blindwertfreiheit, Störung durch anorganisches Fluorid

Bestimmungsgrenze

TOTAL ORGANOFLUORVERBINDUNGEN (TOF)

Initiative Eurofins mit NORAP (Nordic Risk Assessment Project)-Projekt in 2014-2016:

- Verbrennung bei $> 900\text{ }^{\circ}\text{C}$ im Sauerstoffstrom
- Bestimmung des erzeugten Fluorids mittel IC

<https://norden.diva-portal.org/smash/get/diva2:1118439/FULLTEXT01.pdf>



Erfassung eines breiten Spektrums fluororganischer Verbindungen

Spezialverfahren für Verpackungen aus Papier und Pappe



Keine Normungsbestrebungen erkennbar

Keine Strukturinformationen

Bestimmungsgrenze matrixabhängig, $> 1\text{ mg/kg}$

Störung durch anorganisches Fluor (Fluorid)

Eignung für fluoridhaltige Matrices eingeschränkt

UNSERE LEISTUNGEN

Produkt-Matrix	Analytische Dienstleistungen			
	Einzelstoffanalytik	TOP-Assay* (Total Oxidisable Precursor)	AOX (Adsorbable organically bound fluorine)	TOF (Total organic fluorine)
Wasser**	X	X	X	
Eluate	X	X	X	
Feststoffe***	X			
Klärschlamm	X			
Luft	X			
Papier/Pappe				X
Löschschaum	X	X		

*Identifizierung Vorläuferverbindungen

**Trinkwasser, Abwasser, Grundwasser, Oberflächenwasser, Prozesswasser

***Boden, Bauschutte, Abfall



INHALTE



1

Eurofins Unternehmensgruppe

2

Grundlagen

3

Gesetzliche Regelungen

4

Untersuchungsmethoden

5

Untersuchungs- und Anwendungsbeispiele

6

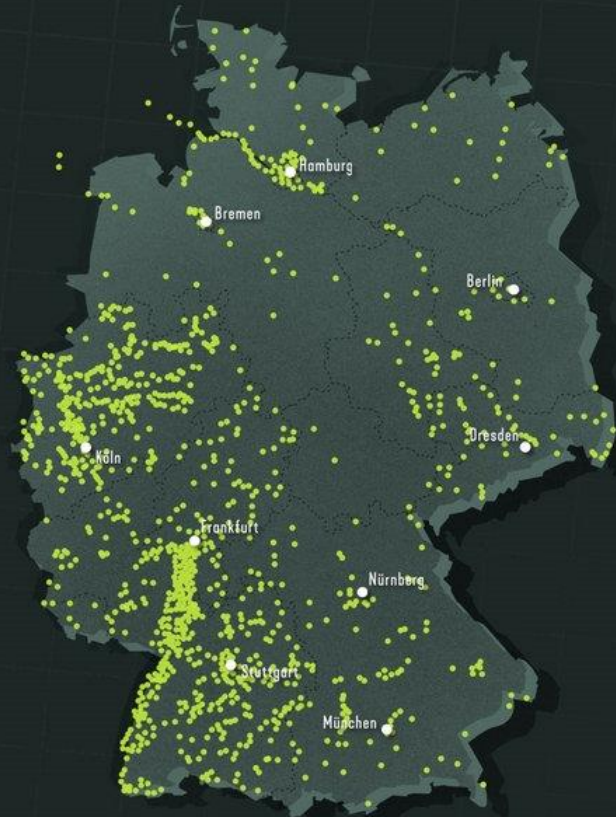
Fazit und Ausblick



> 1500 Schadensfälle (Deutschland); 27.000 Schadensfälle (USA)

[PFAS Kontamination]

● Kontamination

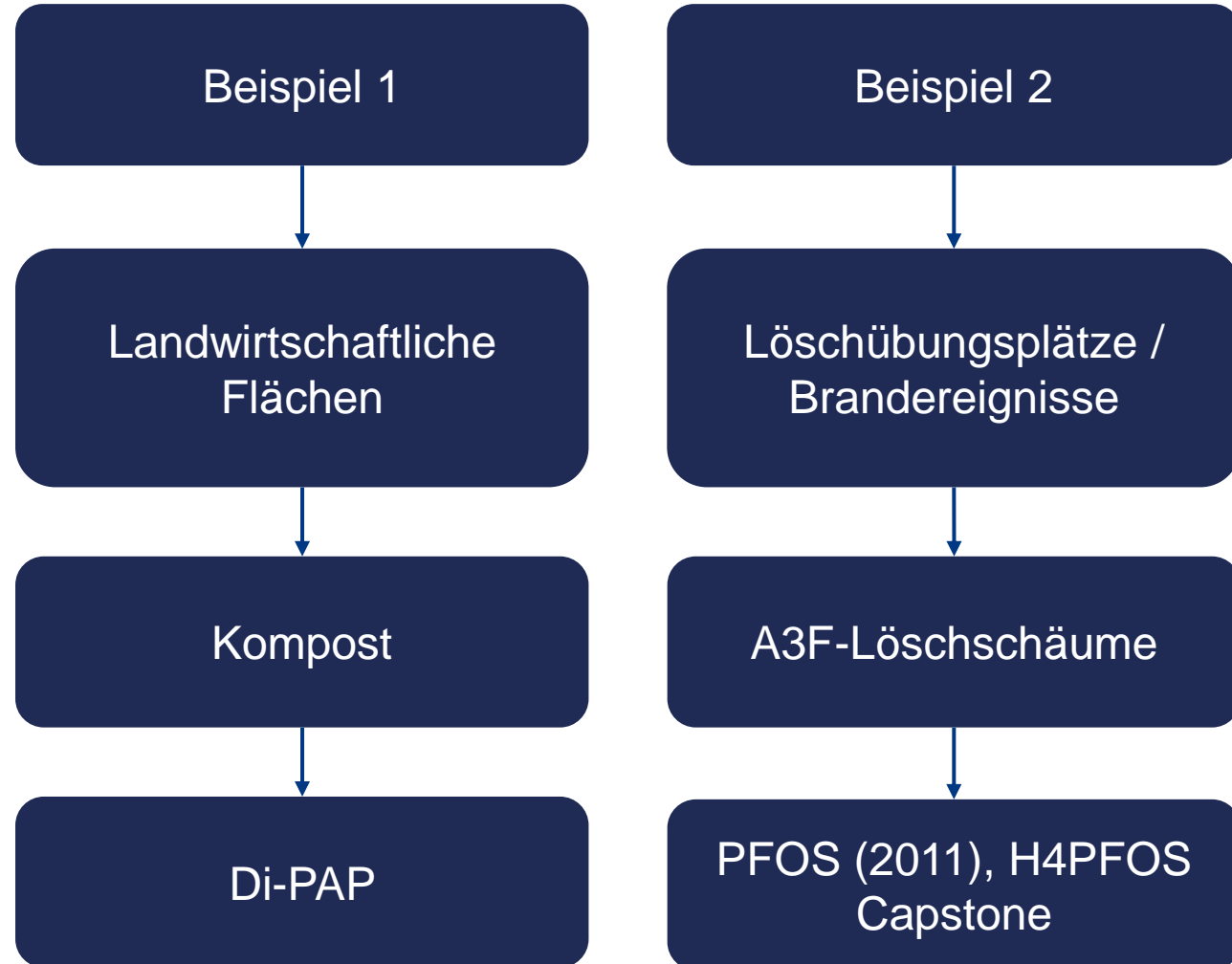


- Hintergrund der Untersuchung hinterfragen
 - Industrielle Produktion
 - Löschmitteleinsatz
 - Verdachtsmomente
 - Verbrennungsprozesse

Quelle: Norddeutsche Rundfunk (NDR)

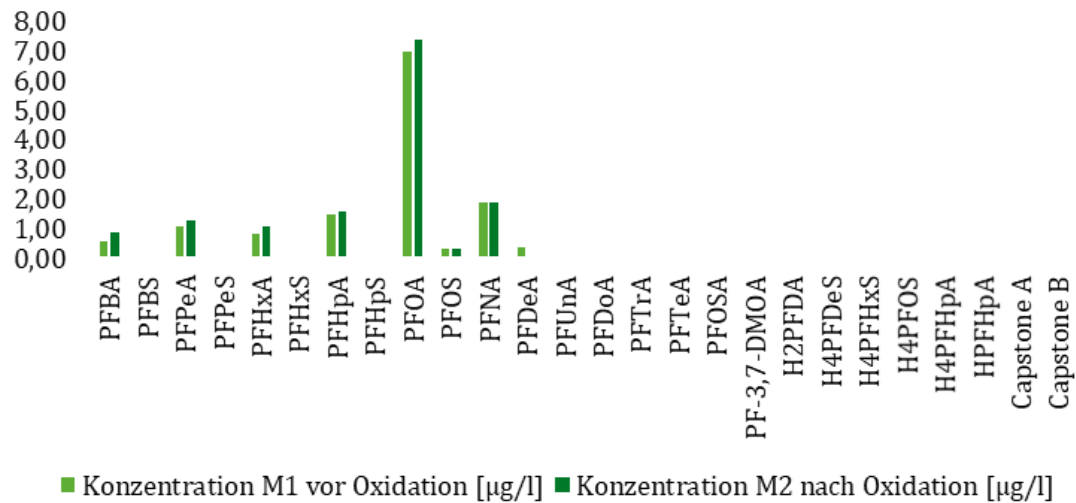


Anwendungsbeispiele

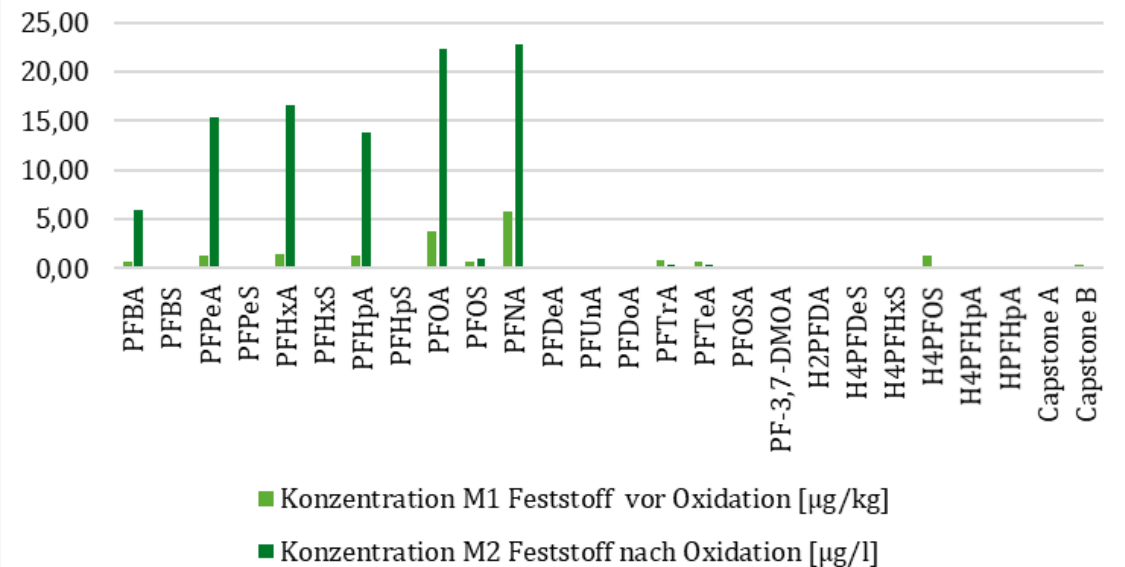


Beispiel 1: Landwirtschaftliche Flächen

PFAS Untersuchungin 2:1 Säuleneulat
(DIN 19528)



PFAS Feststoffuntersuchungen



LÖSCHSCHAUM

PFAS	Löschschaum 1 [µg/l]	Löschschaum 2 [µg/l]
PFBA	470.000	24.000
PFPeA	880.000	45.000
PFHxA	540.000	28.000
PFHpA	210.000	7.600
PFOA	110.000	4.500
PFNA	15.000	-
H4PFOS	25.000	-
Capstone B	1.600.000	71.000
Σ PFCA ohne Oxidation	-	
Σ PFCA mit Oxidation	2.225.000 (+28 %)	109.100 (+35%)



INHALTE



1

Eurofins Unternehmensgruppe

2

Grundlagen

3

Gesetzliche Regelungen

4

Untersuchungsmethoden

5

Untersuchungs- und Anwendungsbeispiele

6

Fazit und Ausblick



FAZIT UND AUSBLICK

- 2:1 Eluatuntersuchungen
 - PFAS Leitfaden (1. Priorität 13 Verbindungen)
 - Ergänzung um TOP-Assay für Vorläuferverbindungen
 - 38 Einzelverbindungen (BG: 0,01-0,001 µg/l)
 - AOF für Gesamtbelastung (BG: 1 µg/l)

Feststoffuntersuchungen
 Einzelstoffe (BG: 0,1 µg/kg)
 EOF (10 µg/kg)

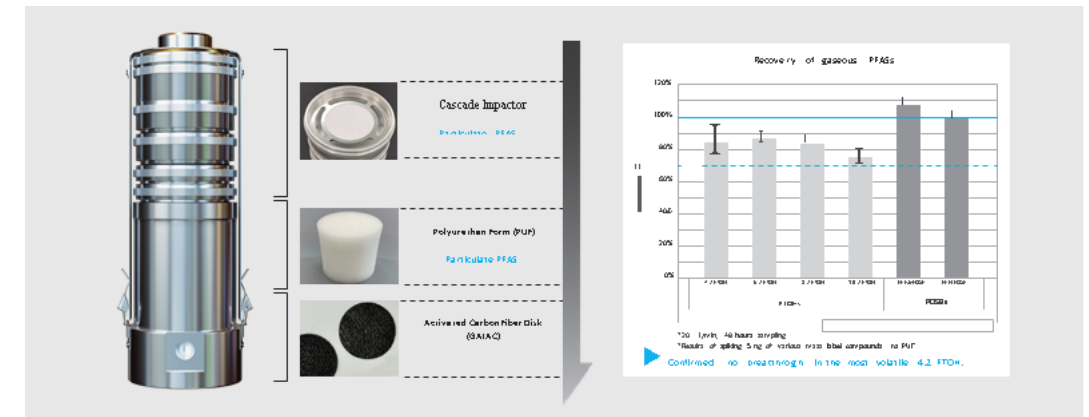
Matrix	Analytische Dienstleistungen			
	Einzelstoffanalytik	TOP-Assay*	AOX	TOF
Wasser**	X	X	X	
Eluate	X	X	X	
Feststoffe***	X			
Löschschäume	X	X		
Klärschlamm	X			
Luft	X			
Papier/Pappe				X
Blut	X			

*Identifizierung Vorläuferverbindungen

** Trinkwasser, Abwasser, Grundwasser, Oberflächenwasser, Prozesswasser

***Boden, Bauschutte, Abfall

Luft: Air Sampler → Ausblick



Quelle: GL Science: Published in Japan March 28 (2022)

Vielen Dank für Ihre Aufmerksamkeit!



DR. Katrin Esser-Mönning

Vertrieb Eurofins Umwelt Nord

 KatrinEsser-Moenning@eurofins.de

 +49 160 706 6143

