

Studie zur Aussagekraft des Total Oxidizable Precursor-Assays (TOP-Assay) von methanolischen Bodenextrakten und wässrigen Eluaten

Studie zur Aussagekraft
des Total Oxidizable Precursor-Assays
(TOP-Assay) von methanolischen
Bodenextrakten und wässrigen Eluaten

HERAUSGEBER	LUBW Landesanstalt für Umwelt Baden-Württemberg Postfach 10 01 63, 76231 Karlsruhe, www.lubw.de
BEARBEITUNG	TZW: DVGW-Technologiezentrum Wasser Sachgebiet Wasserchemische Forschung, Dr. Frank Thomas Lange
PROJEKTBEGLEITUNG	LUBW Landesanstalt für Umwelt Baden-Württemberg Referat 22 Boden, Altlasten Ann-Kathrin Seeger, Christian Bierreth, Werner Borho, Dr. Helena Salowsky, Dr. Thomas Nöltner, Dr. Peter Dreher Landratsamt Rastatt Reiner Söhlmann, Joshua Walter
BEZUG	https://pd.lubw.de/10410
STAND	Oktober 2022
SATZ UND BARRIEREFREIHEIT	Satzweiss.com Print Web Software GmbH Mainzer Straße 116, 66121 Saarbrücken
ABBILDUNGSNACHWEIS	Alle Abbildungen stammen vom TZW: DVGW-Technologiezentrum Wasser, Karlsruhe
ZITIERVORSCHLAG	LUBW Landesanstalt für Umwelt Baden-Württemberg (Hrsg., 2022): Studie zur Aussagekraft des Total Oxidizable Precursor-Assays (TOP-Assay) von methanolischen Bodenextrakten und wässrigen Eluaten, Karlsruhe

Nachdruck – auch auszugsweise – nur mit Zustimmung des Herausgebers unter Quellenangabe und Überlassung von Belegexemplaren gestattet.

ZUSAMMENFASSUNG		6
1	EINLEITUNG	9
1.1	Hintergrund	9
1.2	Ziel der Studie, Fragestellungen	10
2	LITERATURAUSWERTUNG ZU DEN GRUNDLAGEN DES TOP UND VERGLEICH DER ANGEWANDTEN TOP-VARIANTEN FÜR WASSER- UND BODENPROBEN	11
2.1	Definition des Begriffs Precursor (Präkursor, Vorläuferverbindung)	11
2.2	TOP als Analysenprinzip	11
2.3	Chemische Reaktionen bei der Oxidation von Präkursoren im TOP	12
2.4	TOP-Methoden zur Analyse wässriger Proben	12
2.5	TOP-Methoden zur Analyse von Bodenproben	14
2.6	PFCA-Bilanzierung	16
2.7	Isomerenverhältnisse	18
3	ERGEBNISSE DER AUSWERTUNG DER TOP-DATEN	19
3.1	Auswertbare Datensätze	19
3.2	Auswertung der Analysenergebnisse	19
4	BEANTWORTUNG DER OFFENEN FRAGEN ZUM TOP ANHAND VON DATENAUSWERTUNG UND LITERATURRECHERCHE	26
4.1	Frage 1	26
4.2	Frage 2	26
4.3	Frage 3	26
4.4	Frage 4	27
4.5	Frage 5	27
4.6	Frage 6	28
4.7	Frage 7	28
4.8	Frage 8	28
4.9	Frage 9	29
4.10	Frage 10	29
4.11	Frage 11	29
4.12	Frage 12	29
5	LITERATURVERZEICHNIS	31

Zusammenfassung

Der Total Oxidizable Precursor (TOP)-Assay wurde im Jahr 2012 von HOUTZ & SEDLAK in einer wissenschaftlichen Publikation vorgestellt [HOUTZ & SEDLAK 2012]. Es handelt sich um ein nasschemisches Teilaufschlussverfahren mittels Persulfat im alkalischen Milieu. Dieses Analysenprinzip erlangte in den letzten Jahren große Bedeutung zur summarischen Erfassung von derzeit – mangels Verfügbarkeit von analytischen Standards – nicht mit der Einzelstoffanalytik messbaren polyfluorierten Verbindungen, einer Teilmenge der PFAS. Es hat sich gezeigt, dass der Einsatz als Screening-Verfahren insbesondere bei quellennahen Umweltkontaminationen von großem Vorteil ist, um PFAS-Gehalte in Umweltproben besser abschätzen zu können. Derzeit gibt es eine Reihe von TOP-Labormethoden, eine genormte Methode existiert jedoch noch nicht. Die vorliegende Studie bewertet die Aussagekraft der Informationen, die aus der Anwendung von TOP-Assay-Methoden erhalten werden können und bezieht dabei die aktuelle wissenschaftliche Literatur mit ein.

Beim TOP-Assay wird die Komplexität einer PFAS-Mischung durch Oxidation einer Umweltprobe bzw. deren Extrakt auf eine analysierbare und überschaubar geringe Anzahl verschiedener Perfluoralkylcarbonsäuren (PFCA) heruntergebrochen und damit vereinfacht. Dabei bleibt von den polyfluorierten PFAS, sog. Präkursoren (Vorläuferverbindungen) nur ein Teil der Strukturinformation in Form der (teilweise verkürzten) Perfluoralkylgruppen erhalten. Da viele Präkursoren – die Gesamtzahl bekannter PFAS wird auf ca. 5 000 Verbindungen geschätzt – zu vergleichsweise wenigen PFCA als Produkten transformiert werden, ist ein belastbarer Rückschluss auf die konkreten Ausgangsverbindungen nicht möglich. Allerdings lässt sich aus den Verhältnissen der beim TOP-Assay gebildeten Oxidationsprodukte sowie aus deren Isomerenmuster eine gewisse Differenzierung zwischen Fluortelomeralkohol(FTOH)-basierten (Fluortelomer-Synthese) und Perfluoralkylsulfonamidalkohol(FOSE)-basierten (elektrochemische Fluorierung, ECF-Prozess) vornehmen.

Aufgrund des zugrundeliegenden Konzepts ist der TOP-Assay selektiver als beispielsweise AOF- und EOF-Messungen, da bei diesen organofluorspezifischen Summenparametern auch andere Organofluorverbindungen, z. B. fluorierte Pflanzenschutzmittel- oder Arzneimittelwirkstoffe und deren Metabolite, miterfasst werden, falls in der Probe vorhanden. Damit ist der TOP-Assay ein sehr PFAS-selektives Messverfahren, bei dem dennoch bestimmte PFAS-Stoffgruppen nicht erfasst werden können, z. B. Perfluoralkylether-Verbindungen, was einen Nachteil gegenüber den organofluorspezifischen Verfahren darstellt.

Die Möglichkeiten und Grenzen der TOP-Assay-Methodik wurden in der vorliegenden Studie anhand von 12 Leitfragen des Auftraggebers und unter Verwendung von Daten aus dem PFAS-Schadensfall in der Region Rastatt/Baden-Baden, einiger Hintergrundflächen des Landes Baden-Württemberg sowie durch Auswertung der schnell wachsenden wissenschaftlichen Literatur zu diesem Thema dargestellt. Dabei wurde zwischen TOP-Assay mit methanolischen Bodenextrakten sowie mit wässrigen Bodeneluatn unterschieden. Die für die Erzeugung des auszuwertenden Datensatzes angewandten TOP-Methoden des TZW wurden mit weiteren in der Literatur beschriebenen Methoden verglichen, um die Befunde besser einordnen zu können.

Weil beim TOP-Assay Transformationen von Präkursoren auftreten, bei denen nicht fluorierte Molekülteile sowie ein Teil des fluorierten Molekülteils verloren gehen, wurden sämtliche Bilanzierungen auf Basis der molaren Stoffkonzentrationen aller betrachteten Moleküle durchgeführt.

Für die Auswertung stand eine vergleichsweise große Anzahl von Datenpaaren vor/nach TOP-Analytik von Bodenproben zur Verfügung (Bodenextrakte: 239, Bodeneluate: 32). Andererseits schränkten einige Faktoren eine weitergehende Bilanzierung sowie differenziertere Aussagen, z. B. zur Ermittlung des Anteils bekannter und unbekannter Präkursoren, ein:

- Daten zu den im PFAS-Schadensfall Rastatt bisher bekannten Präkursoren liegen überwiegend nicht vor. Z. B. wurden keine Polyfluoralkylphosphorsäureester (PAP) oder 2-[N-ethyl(perfluoralkyl)sulfonamido]ethylphosphorsäureester (SAmPAP) mitgemessen.
- Es wurden PFCA der Kettenlängen von C4-C14, jedoch nicht die beiden ultrakurzkettingen PFCA Trifluoressigsäure (TFA) und Perfluorpropionsäure (PFPrA) mit Kettenlängen von C2 und C3 analysiert, die bei der Oxidation von z. B. 6:2 Fluortelomerverbindungen entstehen. Diese fehlen folglich in der Stoffbilanz.
- Bei Feststoffuntersuchungen lagen die Bestimmungsgrenzen bei 1 µg/kg je Einzelsubstanz, sodass für nicht spezifisch belastete Hintergrundböden kaum positive Befunde für eine Bilanzierung in den nativen, d. h. vor TOP, und teilweise auch in den Proben nach TOP-Assay vorlagen. Auch bei den belasteten Böden aus dem Gebiet Rastatt/Baden-Baden ergab sich aus diesem Grund ein lückenhafter Datensatz, der zwar keine vollständige Statistik, jedoch Bilanzierungen für Proben mit Gehalten aller relevanten Perfluoralkylsäuren (PFAA) vor und nach TOP-Assay über der Bestimmungsgrenze erlaubte.
- Die HPLC-MS/MS-Analytik wurde in Anlehnung an die Norm 38414-14 durchgeführt, wobei die Summe aller PFAA-Isomeren bestimmt wird. Eine Differenzierung in verzweigte Isomere und das jeweils unverzweigte Isomer, die weitere Hinweise zur Anwesenheit von Fluortelomer-basierten oder ECF-basierten Präkursoren geben könnte, erfolgt bei dieser Analytik nicht.

Im Vergleich zu den hohen Zuwächsen der PFCA-Konzentrationen beim TOP-Assay von Bodenprobenextrakten (Median des Zunahmefaktors: 4,0) ergab sich für den Datensatz von 32 Bodeneluatens ein nur geringer Zuwachs (Median: 1,2). Dies zeigt, dass in den wässrigen Eluatens im Vergleich zu den Bodenproben nur geringe Anteile von oxidierbaren Präkursoren vorliegen.

Des Weiteren konnten im Rahmen der Studie einige Punkte bei der Durchführung der Analytik identifiziert werden, die zu scheinbar unplausiblen Ergebnissen führen können und die bei einer Weiterentwicklung der Methodik, insbesondere auch im Hinblick auf eine spätere Normung, berücksichtigt werden sollten:

- Die Verflüchtigung von PFBA bei Abblasvorgängen während der Probenvorbereitung oder bei der Lagerung von Eluatens kann zu Minderbefunden führen.

- Eine lange Lagerdauer von Eluaten kann auch bei Kühlung (hier 6 °C) zur Bildung von stabilen Produkten führen, die dann nicht mehr mit dem TOP-Assay zu PFCA oxidiert werden. Beispielsweise entsteht beim natürlichen Abbau von *N*-Ethyl-Perfluoroctansulfonamid (EtFOSE)-basierten Präkursoren PFOS, bei Anwendung des TOP-Assay jedoch PFOA, was die Interpretation bei unterschiedlich lang gelagerten Proben erschweren kann.
- Die späte Zugabe von isotopenmarkierten internen Standards im Analysengang hat zur Folge, dass Verluste von Analyten durch Verflüchtigung volatiler PFAS oder Adsorption langkettiger PFAS bei manchen Extraktions- und Oxidationsschritten nicht erfasst werden. Solche Artefakte können im Einzelfall zu scheinbaren Analytverlusten beim TOP-Assay führen.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass grundsätzlich zwei Arten der Anwendung von TOP-Assay-Methoden unterschieden werden müssen:

1. Die Anwendung als Screening-Methode: Zweck dieser Anwendung ist allein die Abschätzung des summarischen PFAS-Gehalts einer Probe, der gerade bei quellennah entnommenen Proben um ein Vielfaches höher sein kann als mit der Einzelstoffanalytik auf bekannte PFAS messbar. Hierbei ist es nicht notwendig, eine große Anzahl von bekannten Präkursoren mit zu analysieren.
2. Eine weitergehende Variante ist die Kombination des TOP-Assays mit der Einzelstoffanalytik auf eine maximale Anzahl bekannter Präkursoren und Oxidationsprodukte. Damit wird eine weitgehend vollständige Bilanzierung und der Rückschluss für einen Teil der entstandenen Produkte auf bekannte Präkursoren möglich. Daraus folgt der Anteil an Oxidationsprodukten aus unbekanntem Präkursoren. Darüber hinaus können auch die Anteile von verzweigten Isomeren und den jeweils linearen Isomeren der entstandenen PFCA getrennt analysiert werden.

Diese erweiterte Analytik kann zum Zweck des sog. Source-Trackings eingesetzt werden, also um Hinweise auf die Herkunft der PFAS zu erhalten. Diese TOP-Assay-Anwendung und Auswertung nach Punkt 2 ist wesentlich aufwändiger und kostenintensiver als die einfache Anwendung nach Punkt 1.

1 Einleitung

1.1 Hintergrund

Im Zeitraum von August 2019 bis Dezember 2020 wurden zahlreiche Untersuchungen am TZW zum Vorkommen von PFAS in Bodenproben und in Bodeneluat nach DIN 19529 (Schüttelverfahren mit einem Wasser-Feststoffverhältnis $WF = 2$) im Auftrag des Landratsamts Rastatt und der Landesanstalt für Umwelt Baden-Württemberg (LUBW) durchgeführt. Die große Mehrzahl der Proben stammten aus der Region Rastatt/Baden-Baden, in der eine Vielzahl (>1 100 ha) an PFAS-verunreinigten Flächen vorliegt. Diese Verunreinigung geht nach derzeitigem Kenntnisstand auf die Ausbringung von mit PFAS-haltigen Barrieremitteln aus der Papierindustrie verunreinigtem Kompost in den 2000er-Jahren zurück [KLATT 2021].

Das Landratsamt Rastatt hatte im Rahmen der Gefahrverdachtserkundungen eine Vielzahl von Verdachtsflächen untersucht. Dabei wurden aus dem Horizont 0 – 30 cm Bodenproben von Ackerschlägen gezogen und zur PFAS-Analytik an das TZW als Analysenlabor gegeben.

Der Untersuchungsumfang umfasste im ersten Schritt die PFAS-Analytik auf 26 Zielverbindungen in nach DIN 19529 hergestellten Bodeneluat. Bei unterschreiten der Geringfügigkeitsschwellenwerte (GFS-Werte) war der Verdacht ausgeräumt. Bei Überschreitungen war ein Gefahrverdacht gegeben. Um das PFAS-Freisetzungspotenzial dieser Flächen zu ermitteln, wurden im Anschluss Analysen mittels TOP-Assay an diesen Bodenproben in Auftrag gegeben. Bei der Probenauswahl waren die folgenden Kriterien maßgeblich: Das Überschreiten von 1 µg/L in der PFAS-Summe im Eluat oder das Auftreten der wenigen mit analysierten Vorläuferverbindungen (hier: Perfluorooctansulfonsäureamid (FOSA) und Perfluorooctansulfonsäureamidessigsäure (FOSAA)). Aufgrund dieser schrittweisen Vorgehensweise kam es z. T. zu einem längeren Zeitversatz von Wochen bis zu mehreren Monaten zwischen den ersten Eluatanalysen und den TOP-Assay-Analysen an den methanolischen Bodenextrakten und den wässrigen Eluat.

Eine Ausnahme von dieser Vorgehensweise bei der Probenauswahl bildeten die Proben RA33 und RA34, da für diese, mit Akten hinterlegt, die Behauptung einer massiven Klärschlammaufbringung aufgestellt worden war und dies

als weitere mögliche Ursache der PFAS-Belastung dargestellt wurde. An diesen Proben wurden zusätzlich PAP und SamPAP analysiert.

Zur Untersuchung der nativen, feldfrischen Bodenproben wurde die Einzelsubstanzanalytik mittels Hochleistungsflüssigkeitschromatografie-Tandem-Massenspektrometrie (HPLC-ESI-MS/MS) in Anlehnung an DIN 38414-14 durchgeführt. Für die Bodeneluate vor und nach oxidativem Aufschluss im TOP-Assay sowie Aufschlusslösungen nach Oxidation von Bodenextrakten wurde die Bestimmung von PFAS in Anlehnung an DIN 38407-42 angewandt.

Die Anwendung der TOP-Analytik sollte Aufschluss über die Anwesenheit von Vorläuferverbindungen (Präkursoren) geben, die beim Abbau zu persistenten PFAA als Endprodukte transformieren können. Der Aufschluss von Bodeneluat mittels alkalischer Peroxodisulfat-Lösung bei der TOP-Analytik wurde unter Bedingungen nahe denen in der Veröffentlichung von HOUTZ & SEDLAK [2012] durchgeführt [HOUTZ & SEDLAK 2012], in der der TOP-Assay erstmals beschrieben wurde. Der Aufschluss von Bodenextrakten mittels TOP erfolgte nach einer Labormethode des TZW, die im Wesentlichen auf den Bedingungen von JANDA et al. beruht [JANDA 2018; JANDA et al. 2019].

Darüber hinaus wurden noch einige Eluate zusätzlich auf den fluorspezifischen Summenparameter adsorbierbares organisch gebundenes Fluor (AOF) entsprechend dem Normentwurf DIN 38409-59 analysiert, um einen eventuellen Zusammenhang zwischen TOP und AOF zu prüfen.

Im Vorfeld der hier vorliegenden Studie wurde bereits eine erste, vorläufige Auswertung eines Teils dieser Datensätze (Probennahmen von August 2019 bis Mai 2020) im Rahmen einer Bachelorarbeit [SCHÜßLER 2020] vorgenommen. Seither sind noch weitere Daten hinzugekommen. Sämtliche Auswertungen in dieser Bachelorarbeit wurden auf Basis von Massenkonzentrationen durchgeführt.

Einige Ergebnisse aus dieser Arbeit sind im Folgenden genannt:

- Es wurde festgestellt, dass sich das PFAS-Substanzmuster in methanolischen Bodenextrakten und wässrigen Eluaten unterscheidet. In der Regel ergab sich bei der TOP-Analyse der Eluate nur ein sehr geringer Zuwachs an PFCA verglichen mit den großen Zuwächsen von z. T. mehr als einer Zehnerpotenz beim TOP von Bodenextrakten.
- Erkennbar war eine Dominanz der Homologen mit geradzahligem Kettenlänge.
- Ein Teil der untersuchten Flächen im Raum Rastatt unterschied sich nicht vom landestypischen Hintergrund. Weiter waren in einigen Gemeinden nur PFOS, PFDA und PFBA typisch für die PFAS-Signatur.
- Anhand der vergleichsweise wenigen AOF-Daten an den Eluaten wurde keine Korrelation zwischen AOF und dem aus PFAS-Summengehalten im Eluat errechneten Fluor gefunden.
- Ebenfalls konnte der angenommene Zusammenhang zwischen der Bewirtschaftung bzw. Bepflanzung der Flächen und dem Vorkommen und Verhalten der PFAS (Eluierbarkeit, Tiefenverlagerung) nicht nachgewiesen werden.

1.2 Ziel der Studie, Fragestellungen

Anhand des inzwischen längeren Beobachtungszeitraums und des größeren Datensatzes sollte im Rahmen der hier vorliegenden Studie eine vertiefte wissenschaftliche Auswertung der Ergebnisse erfolgen. Bei der Interpretation sollte verstärkt bekanntes und aktuell hinzugekommenes Wissen aus der Originalliteratur einfließen.

Folgende Grundfragen sollten dabei beantwortet werden:

- Welche Informationen aus der Anwendung des TOP können erhalten werden?
- Welche Limitierungen hat die Methodik?

Im Einzelnen wurden im Vorfeld der Studie seitens des Auftraggebers LUBW in Abstimmung mit dem LRA Rastatt 12 Leitfragen formuliert, die anhand der vorliegenden Daten und unter Einbezug der aktuellen Fachliteratur beantwortet werden sollten. Die Fragen und Antworten finden sich in Kapitel 4.

2 Literaturobawertung zu den Grundlagen des TOP und Vergleich der angewandten TOP-Varianten für Wasser- und Bodenproben

2.1 Definition des Begriffs Precursor (Präkursor, Vorläuferverbindung)

Der englische Begriff „Precursor“ ist in der Literatur nicht eindeutig definiert. HOUTZ & SEDLAK verwenden ihn in ihrer Originalarbeit zum TOP im Sinne von „Precursors to PFAA“, also Präkursoren, die im TOP zu PFAA oxidiert werden können [HOUTZ & SEDLAK 2012]. Allerdings können solche Präkursoren nicht nur im TOP, sondern auch z. B. bei mikrobiellen Abbauprozessen oder anderen Oxidationsverfahren letztlich zu PFAA abgebaut werden. Dabei unterscheiden sich die Abbaupfade zum Teil erheblich. Beispielsweise werden Perfluoralkansulfonamid-Präkursoren mikrobiell zu Perfluoralkansulfonsäuren (PFSA) abgebaut, während sie beim TOP zu PFCA gleicher Kohlenstoffkettenlänge wie im Ausgangsmolekül abgebaut werden. Als Beispiel sei der Abbau von (2-[N-ethyl(perfluoralkyl)sulfonamido]ethyl)-phosphorsäurediester (diSAMPAP) genannt. Beim mikrobiellen Abbau von diSAMPAP ist das Endabbauprodukt PFOS. Beim TOP entsteht als Endabbauprodukt jedoch PFOA.

Manche Autoren bezeichnen nur die Ausgangsverbindungen, z. B. die Wirkstoffe in technischen Produkten, als Präkursoren, manche auch die technischen Zwischenprodukte sowie die Zwischenabbauprodukte des mikrobiellen Abbaus, wie z. B. FOSA, N-Ethyl-Perfluorooctansulfonamideamid (EtFOSAA), u. a. m. Auch diese werden bei der Anwendung des TOP häufig als Präkursoren bezeichnet.

In diesem Bericht werden alle PFAS, die im TOP oder in anderen Abbauprozessen zu PFAA transformiert werden können, als Präkursoren bezeichnet, d. h. auch die Zwischenprodukte der Transformation von Ausgangsverbindungen.

2.2 TOP als Analysenprinzip

Keine der in der Literatur beschriebenen und von inzwischen zahlreichen Laboren durchgeführten Varianten von TOP-Methoden ist derzeit national oder international genormt. Es handelt sich um ein partielles Aufschlussverfahren, das erstmals von HOUTZ & SEDLAK für schwach belastete Wasserproben (Regenwasser) publiziert wurde [HOUTZ &

SEDLAK 2012]. Es zielt darauf ab, das Bildungspotential von PFAA aus bekannten und unbekanntem Präkursoren zu ermitteln. Dabei werden diese durch chemische Oxidation mit Persulfat im wässrigen, alkalischen Milieu in die quantitativ analysierbare Form der PFCA überführt. Der Begriff „Total“, für den der Buchstabe „T“ im Akronym TOP steht, ist irreführend und weckt falsche Erwartungen. Erfasst wird nämlich nur der Teil der PFAS, der unter den gewählten Bedingungen oxidierbar ist und dabei zu bekannten, messbaren Produkten transformiert werden kann. Einige Poly- und Perfluoralkylether werden nicht erfasst, weil sie bei der Oxidation zu nicht analysierten oder nicht analysierbaren Produkten überführt werden, z. B. das nicht analysierbare Perfluor-3-methoxypropionsäure (PFMOP-rA) bei der Oxidation von DONA [ZHANG et al. 2019] siehe auch Abb. 1. Das Akronym OP für oxidizable precursor wäre also eher zutreffend. Außerdem werden flüchtige Verbindungen nicht oder nicht vollständig erfasst.

Im Laufe der Zeit wurde der analytische Ansatz auch auf andere Wasserarten, wie z. B. Abwasser, Grundwasser und andere Matrices, u. a. Löschschaumkonzentrate, Bodenproben, Sedimente, Klärschlamm und Textilien [BOITEUX et al. 2016; MARTIN et al. 2019; RUYLE et al. 2021b; RUYLE et al. 2021a; HOUTZ et al. 2013; HOUTZ et al. 2016; JANDA 2018; JANDA et al. 2019; HUTCHINSON et al. 2020; GÖCKENER et al. 2020; GÖCKENER et al. 2021; LIAGKOURIDIS et al. 2021] übertragen. Dabei stellte sich heraus, dass die ursprünglich von HOUTZ & SEDLAK gewählten Bedingungen bei diesen Matrices häufig nicht ausreichen, um eine vollständige Oxidation der Präkursoren zu PFCA zu gewährleisten. Vielmehr ist insbesondere das Verhältnis von Oxidationsmittelmenge zur Menge der in einer Probe oxidierbaren Substanzen entscheidend. Daher wurden die Bedingungen bei der Oxidation mit der Zeit tendenziell immer drastischer bis hin zur direkten Oxidation von Boden-, Schwebstoff-, Futtermittel-, Vogelei-, Fischleber-, Fischfilet- und Muschelfleischproben [GÖCKENER et al. 2020; GÖCKENER et al. 2021] oder der Voroxidation von Klärschlammproben mittels Wasserstoffperoxid als Cleanup-Schritt, um störende organische Matrixbestandteile vor der eigentlichen

Oxidation mit alkalischer Persulfatlösung zu entfernen [HUTCHINSON et al. 2020]. Eine weitere Arbeit benutzt den Begriff TOP sogar für den oxidativen Aufschluss von Abwasserproben mittels Ozon [KAISER et al. 2021].

Aufgrund der bislang fehlenden Standardisierung des TOP ist es eigentlich nicht zulässig, von „dem“ TOP zu sprechen. Bei den in verschiedenen Laboren mittlerweile praktizierten Aufschlussverfahren in Kombination mit der nachfolgenden HPLC-MS/MS-Analytik handelt es sich um Hausmethoden, die aufgrund verschiedener Randbedingungen zu uneinheitlichen Ergebnissen führen können. In den nachfolgenden Abschnitten wird daher das Grundprinzip des TOP beschrieben, und es werden die Randbedingungen verschiedener publizierter Varianten miteinander verglichen. Gleichzeitig werden die experimentellen Bedingungen, wie sie bei der TOP-Analyse im TZW-Labor vorliegen, damit verglichen.

2.3 Chemische Reaktionen bei der Oxidation von Präkursoren im TOP

Der Oxidationsschritt beim TOP erfolgt durch nasschemische Oxidation einer Probe in alkalischer Peroxodisulfat-Lösung unter Erhitzen. Das eigentliche Oxidationsmittel unter diesen Bedingungen sind $\cdot\text{OH}$ -Radikale, die aus Peroxodisulfat im alkalischen Milieu entstehen:



Die entstandenen $\cdot\text{OH}$ -Radikale reagieren mit oxidierbaren Inhaltstoffen in der wässrigen Lösung. Dazu gehören die Präkursoren von PFCA, aber auch andere Matrixbestandteile aus der Probe, wie z. B. Huminstoffe, oxidierbare anorganische Bestandteile oder Lösungsmittel und nicht-fluorierte Tenside in Feuerlöschschaumkonzentraten.

Die nach derzeitigem Kenntnisstand mit dem TOP erfassbaren Präkursoren stammen aus den Klassen der Perfluoralkansulfonamid- und der Fluortelomerverbindungen. Die aus diesen Stoffklassen allgemein erhältlichen PFCA sind in Abbildung 2.1 dargestellt. Aus den Sulfonamid-Präkursoren entstehen im Wesentlichen PFCA gleicher C-Kettenlänge (mit einem perfluorierten C-Atom weniger) als die Ausgangsverbindung; Beispiel: aus diSamPAP, EtFOSAA,

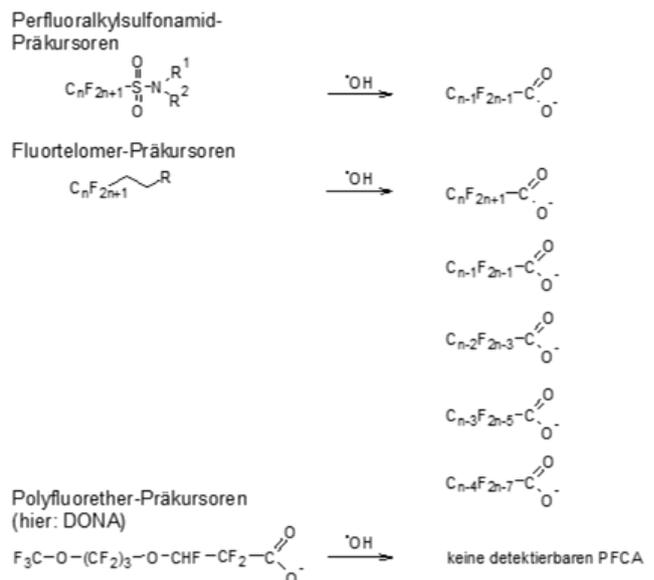


Abbildung 2.1: Bildung von PFCA aus Perfluoralkansulfonamid- und Fluortelomerverbindungen.

FOSA, etc. entsteht jeweils PFOA. Aus den Fluortelomerverbindungen entstehen durch Kettenverkürzung bei der Oxidation mehrere Produkte. In Modellversuchen wurden dabei bis zu vier C-Atome kürzere PFCA nachgewiesen.

2.4 TOP-Methoden zur Analyse wässriger Proben

In der Literatur findet sich eine Reihe von Publikationen, in denen die Analyse von PFAA vor bzw. nach Oxidation mittels Peroxodisulfat im wässrigen, alkalischen Milieu beschrieben sind [BOITEUX et al. 2016; MARTIN et al. 2019; RUYLE et al. 2021b; RUYLE et al. 2021a; HOUTZ et al. 2013; HARDING-MARJANOVIC et al. 2015; HOUTZ et al. 2016; JANDA 2018; JANDA et al. 2019; SIMONNET-LAPRADE et al. 2019; HUTCHINSON et al. 2020; GÖCKENER et al. 2020; GÖCKENER et al. 2021; CHARBONNET et al. 2021].

Wichtige Randbedingungen sind das Probenvolumen, ob filtrierte oder unfiltrierte Proben analysiert werden, die Konzentrationen von Persulfat und NaOH, der NaOH-Überschuss gegenüber der stöchiometrisch notwendigen Menge (zweifacher molarer Überschuss gegenüber Peroxodisulfat), die Temperatur und Reaktionszeit der Oxidationsreaktion sowie der Zeitpunkt der Zugabe isotonenmarkierter Standards vor der Analyse der PFAA mittels HPLC-MS/MS.

Mit Ausnahme der Reaktionstemperatur (85°C) und, mit Einschränkung, des molaren $\text{OH}^-/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ -Verhältnisses variierten andere Reaktionsbedingungen z. T. erheblich. Die

Reaktionszeiten dauerten von 1 h [BOITEUX et al. 2016] bis zu „overnight“ [HOUTZ et al. 2016]. Am häufigsten wurde die Reaktionszeit von 6 h, wie in der Originalveröffentlichung von HOUTZ & SEDLAK [2012] beschrieben, eingehalten. Teilweise wurde die Reaktion rasch durch Abkühlen im Eisbad gestoppt, manchmal ließ man die Probe an der Luft auf Raumtemperatur abkühlen, und in manchen Arbeiten wurde darüber keine Angabe gemacht. Das $\text{OH}^-/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ -Verhältnis variierte im Bereich 2,08 – 2,70. In den Anhängen von HOUTZ & SEDLAK [2012] variierte dieses Verhältnis sogar in weiten Bereichen von 0,83 bis 50. Die Reagenzien $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ und NaOH wurden teilweise fest in das Reaktionsgefäß vorgelegt, teilweise als Lösung zugegeben. Das Probenvolumen umfasste in verschiedenen Publikationen einen Bereich von 1,2 mL [MARTIN et al. 2019] bis zu 250 mL [BOITEUX et al. 2016]. Die tatsächlichen Konzentrationen von $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ und NaOH schwankten dementsprechend ebenfalls in einem gewissen Bereich.

In den meisten Methodenbeschreibungen zum TOP an wässrigen Proben wurden zur Konzentrationsbestimmung der PFAA isotopenmarkierte interne Standards nach der Oxidationsreaktion und Neutralisation der Reaktionslösungen mit HCl in die oxidierten Proben zugegeben. Sofern sich die Konzentrationen bereits vorhandener PFAA während der Aliquotierung oder bei der Oxidation aus einer bestimmten Wassermatrix verändert hätten (durch Adsorption, Verflüchtigung oder Abbau), würden diese Verluste nicht erkannt werden, was zur Folge hätte, dass die berechneten Veränderungen der PFCA-Konzentrationen (ΔPFCA) einen gewissen systematischen Fehler aufwiesen. Gerade für langkettige PFAA kann dies wegen der Problematik der Verteilung an Grenzflächen eine nicht zu vernachlässigende Fehlerquelle sein.

Manche Labore führten Kontrollversuche zur Oxidation mit Modellsubstanzen für Präkursoren (FOSA, EtFOSAA, 6:2 Fluortelomersulfonsäure (6:2 FTSA), 6:2 Fluortelomerphosphorsäurediester (6:2 diPAP) u. a.) i. d. R. aus Reinstwasser, Trinkwasser oder Modell-Trinkwassermatrix (im TZW-Labor) durch [MARTIN et al. 2019; BOITEUX et al. 2016; HOUTZ & SEDLAK 2012; JANDA 2018]. Diese Versuche zeigten, dass die ausgewählten Präkursoren unter den gewählten

Bedingungen weitgehend zu den erwarteten PFCA transformieren. Sie sind jedoch kein Beleg dafür, dass diese Transformation in anderer, realer Wassermatrix, z. B. aus Abwasser oder Bodeneluaten ebenfalls vollständig gelingt. Hierfür ist letztlich das Verhältnis von Oxidationsmittelmenge zur Menge an oxidierbaren Wasserinhaltsstoffen in der individuellen Probe entscheidend.

Die Durchführung des TOP-Assays für Eluate (TOP(Eluat)), im TZW-Labor erfolgte wie nachfolgend beschrieben (Abbildung 2.2).

Die Eluatproben wurden sowohl für die PFAS-Bestimmung vor als auch nach Oxidation nicht filtriert, sondern, wie nach der Zentrifugation der Eluate erhalten, eingesetzt. In einer 50 mL-PP-Flasche wurde $1 \text{ g} \pm 0,05 \text{ K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ in einem 50 mL Aliquot eines unfiltrierten 2:1-Bodeneluats (Schüttelverfahren nach DIN 19529) gelöst. Anschließend wurden 0,95 mL 10 N NaOH zugegeben und die verschlossene Reaktionsmischung wurde für 20 h bei 85°C im Trockenschrank erhitzt. Die Reaktionsdauer von 20 h war damit zusammen mit der Angabe „overnight“ bei HOUTZ et al. [2016] die längste dokumentierte Reaktionsdauer für wässrige Proben. Das $\text{OH}^-/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ -Verhältnis betrug 2,57 und war daher etwas höher als bei den meisten übrigen TOP-Methoden für wässrige Proben. Dadurch wurde sichergestellt, dass der pH-Wert bei der Reaktion auch am Ende der Reaktion noch >12 war. Bei diesem hohen pH-Wert erfolgt die Oxidation durch $\cdot\text{OH}$ -Radikale. Ein Absinken des pH-Werts während der Reaktion in den Neutralbereich muss vermieden werden. Eine pH-Wert-Erniedrigung hätte zur Folge, dass vorhandene Persulfatradikalanionen, die wesentlich stabiler und damit langlebiger als $\cdot\text{OH}$ -Radikale sind, als starkes Oxidationsmittel vorhanden wären, was zum (Teil-) Abbau von PFCA führen kann, der jedoch bei einem pH-Wert >12 nicht auftritt. Zum Abstoppen der Reaktion wurde der Reaktionsansatz 30 min lang im Eisbad gekühlt. Die Oxidationswirksamkeit wurde regelmäßig anhand der Oxidation des Kontrollstandards EtFOSAA (0,5 $\mu\text{g/L}$) in einer blindwertfreien Trinkwassermodellmatrix in Parallelansätzen innerhalb einer Analysenserie kontrolliert (Erfolgskriterium: Wiederfindung >80 % molarer Umsatz).

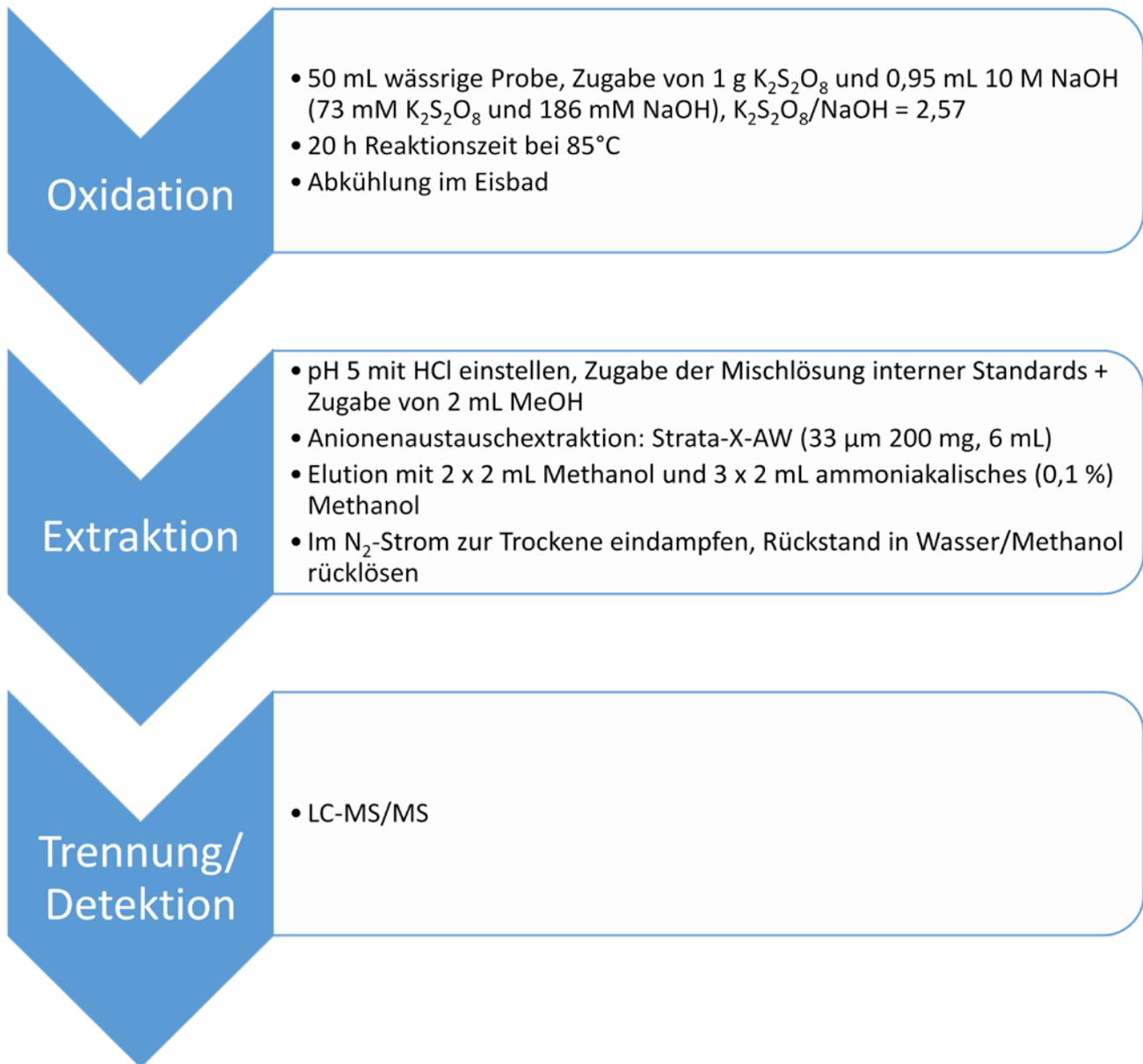


Abbildung 2.2: Schematische Darstellung des Analysengangs für TOP(Eluat) im TZW.

Nach Abkühlung der Reaktionsmischung wurde diese mit HCl auf pH 5 eingestellt. Anschließend wurden eine Mischlösung der isotonenmarkierten Standards und zusätzlich 2 mL Methanol zur Minimierung der Adsorption langkettiger PFAS an der Flaschenwand für die nachfolgende Festphasenextraktion (SPE) und die HPLC-MS/MS-Bestimmung in Anlehnung an DIN 38407-42 zugegeben. Die Zugabe der IS-Lösung nach der Reaktion erlaubt somit keine Korrektur von etwaigen PFAS-Verlusten während des Oxidationsschritts, z. B. durch Verflüchtigung von (semi)flüchtigen Verbindungen, z. B. von FOSA oder von Fluortelomeralkoholen (FTOH) während der 20-stündigen Reaktion in stark salzhaltiger Matrix. Eine Zugabe von internen Standards vor der Oxidation ist grundsätzlich nur für die perfluorierten Säuren aus den Gruppen

der PFCA und PFSA möglich. Für weitere, polyfluorierte Zielverbindungen, wie z. B. FOSA oder 6:2 FTSA, ist dies ausgeschlossen, da deren interne Standards als Präkursoren im TOP-Assay ebenfalls oxidiert würden. Da solche Verbindungen jedoch ebenfalls vor und nach Oxidation analysiert wurden, wurde die IS-Lösung, die per- und polyfluorierte Verbindungen gleichzeitig enthielt, erst nach dem Oxidationsschritt zugesetzt.

2.5 TOP-Methoden zur Analyse von Bodenproben

Für die Analyse von Bodenproben mittels TOP haben sich mittlerweile zwei Analysestrategien herausgebildet: die Oxidation von Rückständen methanolischer Bodenextrakte [HOUTZ et al. 2013; JANDA 2018; JANDA et al. 2019]

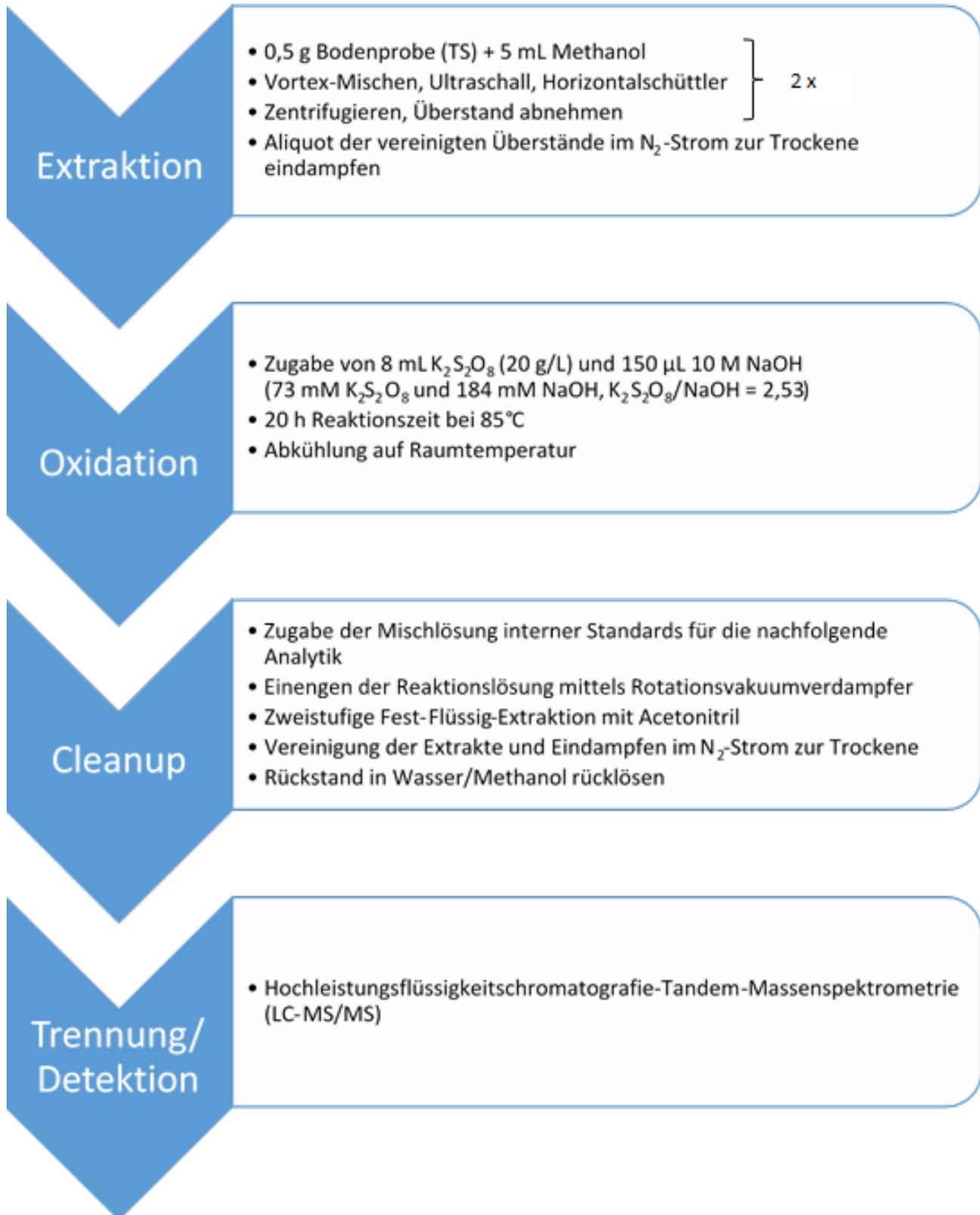


Abbildung 2.3: Schematische Darstellung des Analysengangs für TOP(Boden) im TZW.

und die direkte Oxidation der Feststoffprobe (dTOP) ohne vorherige Extraktion [HOUTZ et al. 2013; GÖCKENER et al. 2020; GÖCKENER et al. 2021]. HOUTZ et al. [2013] beschrieben bereits beide Varianten, wobei die Variante der Extrakt-rückstand-Oxidation der Direktoxidation vorgezogen wurde, offensichtlich wegen leichter Handhabbarkeit. Beide Methoden wurden allerdings lediglich anhand einer Probe verglichen. Die Massenbilanzen in dieser Arbeit waren unvollständig, da PFCA < C₄, also TFA und PFPrA nicht analysiert wurden.

Diese Lücke schlossen JANDA et al. [2019] durch Einbeziehung dieser beiden ultrakurzkettigen PFCA, die mittels einer separaten IC-MS/MS-Methode bestimmt wurden. Für die Anwendung der IC-MS/MS musste die aus den Reagenzien stammende hohe Salzfracht aus den Oxidationslösungen entfernt werden. Dies gelang durch Eindampfen dieser Lösungen und die Einführung eines Fest-Flüssig-Extraktionsschritts mit Acetonitril (ACN), bei dem sich die Zielverbindungen in der ACN-Phase lösen und die Salze weitgehend zurückbleiben.

Die Methode von JANDA et al. wurde mit kleinen Modifikationen zur rationelleren Handhabung bei der TOP-Analytik von methanolischen Extrakten in der TZW-Hausmethode verwendet (Abbildung 2.3). Mit dieser Methode wurden die in diesem Bericht ausgewerteten TOP-Ergebnisse der untersuchten Bodenproben gewonnen. Aufgrund des Screening-Charakters der Beprobungen wurden TFA und PFPrA nicht mitgemessen.

Beim Oxidationsschritt der TZW-Methode lagen die Konzentrationen von K₂S₂O₈ (73 mmol/L) und NaOH (184 mmol/L) sowie das OH⁻/S₂O₈²⁻-Verhältnis von 2,53 etwas über den Werten von HOUTZ et al [2013] (K₂S₂O₈: 60 mmol/L, NaOH: 125 mmol/L, OH⁻/S₂O₈²⁻-Verhältnis: 2,08). Allerdings wurde bei HOUTZ et al. [2013] der alkalische (0,1 M NH₃), methanolische Extrakt von 1 g nicht getrockneter Bodenprobe eingesetzt, während bei der TZW-Methode nur ein 1 mL-Aliquot von 5 mL des neutralen methanolischen Extrakts von 0,5 g des gefriergetrockneten, gemahlten Bodens verwendet wurde, was dem Extraktaliquot von 0,1 g Bodenprobe entsprach. Der Zusatz der IS erfolgte sowohl beim Verfahren nach HOUTZ et al. [2013] als auch beim TZW-Verfahren erst nach der Oxidationsreaktion. Damit wurden etwaige Verluste der Analyte beim

Oxidationsschritt nicht erfasst, sondern die Wiederfindungen wurden bei der TZW-Methode nur für die nachfolgenden Schritte des Cleanups durch Fest-Flüssigextraktion mit ACN und Matrixeffekte bei der HPLC-MS/MS-Bestimmung korrigiert (Abbildung 2.3).

GÖCKENER et al. verwendeten für die direkte Oxidation von Bodenproben und weiteren Matrices, wie z. B. Sedimente und Biota, die bisher drastischsten Bedingungen [GÖCKENER et al. 2020; GÖCKENER et al. 2021]. Bei der Bodenanalytik verwendeten sie eine geringe Probeneinwaage von nur 0,1 g bei sehr großem Überschuss (100 mL) an vergleichsweise hoch konzentrierter wässriger Oxidationsmittel-Lösung. Mit 5,4 g K₂S₂O₈ und 2,0 g NaOH in einem Gesamtvolumen von 100 mL entsprach dies einer K₂S₂O₈-Konzentration von 200 mmol/L und einer NaOH-Konzentration von 500 mmol/L bei einem OH⁻/S₂O₈²⁻-Verhältnis von 2,5. Des Weiteren erfolgte die Zugabe der internen Standards der PFCA bereits vor der Oxidation, sodass mögliche Verluste bei diesem Schritt, z. B. Adsorptionsverluste langkettiger PFCA, durch diese Maßnahme korrigiert wurden.

2.6 PFCA-Bilanzierung

Grundsätzlich kann beim TOP eine Bilanzierung auf Basis der Zunahme der Summe der molaren Konzentration aller gemessenen PFCA (Δ PFCA) bei der Oxidation durchgeführt werden. Δ PFCA ist definiert:

$$\Delta\text{PFCA} = \sum\text{PFCA}_{\text{nach}} - \sum\text{PFCA}_{\text{vor}} \quad (3)$$

Die prozentuale Zunahme der molaren PFCA-Gesamtkonzentration (Δ PFCA(%)) lässt sich durch Bezug auf die Ausgangskonzentration als Prozentsatz ausdrücken:

$$\Delta\text{PFCA}(\%) = (\sum\text{PFCA}_{\text{nach}} - \sum\text{PFCA}_{\text{vor}}) / \sum\text{PFCA}_{\text{vor}} \times 100 \% \quad (4)$$

Diese Größe ist abhängig vom Bereich der analysierten PFCA-Kettenlängen. Im vorliegenden Bericht umfasst dies die 11 PFCA mit Kettenlängen von C₄ bis C₁₄ (3 – 13 perfluorierte C-Atome).

Zudem ist eine Auswertung über den Zunahmefaktor F(PFCA) nach Glg. 5 möglich:

$$F(\text{PFCA}) = \sum\text{PFCA}_{\text{nach}} / \sum\text{PFCA}_{\text{vor}} \quad (5)$$

Für die Zunahme der Konzentrationen der individuellen (Index i) Homologen PFCA_i gelten die entsprechenden Gleichungen (6) bis (8):

$$\Delta PFCA_i = PFCA_{i, \text{nach}} - PFCA_{i, \text{vor}} \quad (6)$$

$$\Delta PFCA_i(\%) = (PFCA_{i, \text{nach}} - PFCA_{i, \text{vor}}) / PFCA_{i, \text{vor}} \times 100 \% \quad (7)$$

$$F(PFCA_i) = \Sigma PFCA_{i, \text{nach}} / \Sigma PFCA_{i, \text{vor}} \quad (8)$$

Man kann mithilfe von gemessenen, bekannten Präkursorenkonzentrationen und der Kenntnis ihres Transformationsverhaltens (Konversionsfaktoren) unter den spezifischen Bedingungen des TOP-Assays den molaren Anteil der berechneten $\Delta PFCA_{\text{bekannt}}$ bestimmen. Durch Vergleich mit dem an der jeweiligen Probe experimentell bestimmten $\Delta PFCA_{\text{gemessen}}$ ergibt sich der Anteil der PFCA aus unbekanntem Präkursoren $\Delta PFCA_{\text{unbekannt}}$:

$$\Delta PFCA_{\text{unbekannt}} = \Delta PFCA_{\text{gemessen}} - \Delta PFCA_{\text{bekannt}} \quad (9)$$

Eine solche Bilanzierung kann nur unter vier Voraussetzungen durchgeführt werden:

- (i) Die meisten Messwerte in den Proben vor und nach TOP liegen oberhalb der Bestimmungsgrenze.
- (ii) Es sind auch die ultrakurzkettigen PFCA TFA und PFPrA gemessen worden, da insbesondere kurzkettige

Fluortelomerverbindungen (4:2- und 6:2-Verbindungen) beim TOP zu diesen transformiert werden.

- (iii) Es sind (möglichst viele) messbare Präkursoren gemessen worden.
- (iv) Das Transformationsverhalten (Homologenmuster der entstandenen PFCA) beim TOP ist für alle gemessenen, bekannten Präkursoren in der untersuchten Probenmatrix bekannt (siehe Abbildung 2.4).

In Abbildung 2.4 sind die in verschiedenen Arbeiten ermittelten, molaren Verteilungen der PFCA nach der Oxidation von Fluortelomer-Verbindungen in TOP-Assay-Modellversuchen mit Einzelsubstanzansätzen gezeigt [MARTIN et al. 2019; BOITEUX et al. 2016; HOUTZ & SEDLAK 2012; JANDA 2018].

Möglicherweise schwanken die Anteile der einzelnen PFCA etwas in Abhängigkeit von den Randbedingungen der einzelnen TOP-Varianten. Viele dieser Versuche wurden aus Reinstwassermatrix durchgeführt. Einige wenige auch mit Bodenextrakt eines PFAS-unbelasteten Bodens [JANDA 2018; JANDA et al. 2019].

Die Durchsicht der vorhandenen Daten zeigte, dass die Matrixabhängigkeit der Konversationsfaktoren beim Übergang von Reinstwassermatrix zur Bodenextraktmatrix als eher gering einzuschätzen ist, sofern geringe Bodenmengen extrahiert bzw. entsprechend geringe Extraktaliquote verwendet werden (entsprechend 0,1 g Boden). Dennoch sind die Matrix- und auch die Konzentrationsabhängigkeit

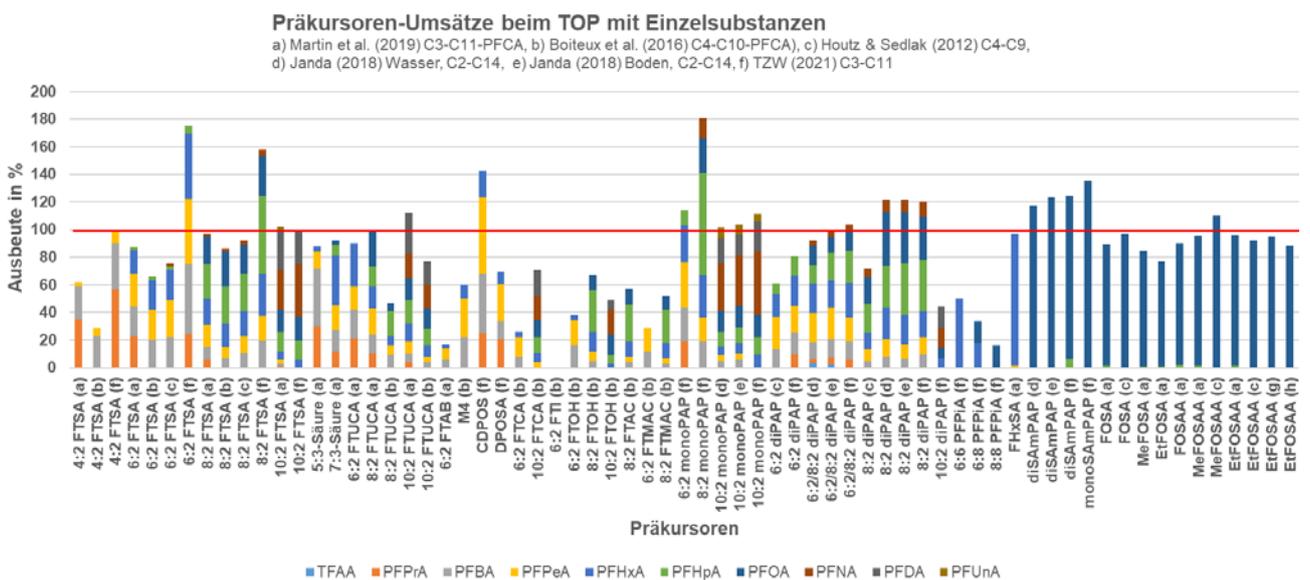


Abbildung 2.4: Prozentuale Ausbeuten bei der Transformation ausgewählter Präkursoren beim TOP-Assay.

der PFCA-Ausbeuten beim TOP-Assay noch nicht ausreichend untersucht, um abschließend die Höhe deren Einflusses auf das Endergebnis bewerten zu können.

2.7 Isomerenverhältnisse

Isomerenverhältnisse, d. h. das Verhältnis des unverzweigten Isomers zu ein- bzw. zweifach verzweigten Isomeren sowohl der PFAS vor TOP als auch der PFCA nach TOP können grundsätzlich Hinweise auf Quellen von PFAS geben (Source Tracking). Während die älteren PFAS häufig auf elektrochemisch hergestellten Perfluoralkylsäurefluoriden (Mischung aus verzweigten Molekülketten und dem unverzweigten Isomer) basieren, sind die neueren, auf der

Fluortelomer-Chemie aufgebauten PFAS alle unverzweigt, und es kommen nur geradzahlige Kettenlängen vor.

Eine Auswertung, getrennt nach den Anteilen verzweigter und des jeweils unverzweigten Isomers wurde im Rahmen der für diese Studie durchgeführten Analytik entsprechend DIN 38407-42 nicht vorgenommen. Folglich konnten die vorliegenden Daten auch nicht nach Unterschieden bezüglich dieses „Fingerabdrucks“ ausgewertet werden. Eine nachträgliche Auswertung der vorliegenden Daten wäre prinzipiell möglich, würde aber zusätzliche, sehr zeitintensive Laborarbeiten erfordern, die im Rahmen dieser Studie nicht durchführbar waren.

3 Ergebnisse der Auswertung der TOP-Daten

3.1 Auswertbare Datensätze

Zur Auswertung von TOP-Daten lagen Ergebnisse aus Beprobungen im Zuge der Screening-Untersuchungen im Zeitraum August 2019 bis Dezember 2020 vor. Stoffbilanzierungen konnten vorgenommen werden für Proben, für die Datensatzpaare vor und nach TOP vorlagen. Dies waren insgesamt Datensätze von 246 Proben. Darunter befinden sich 239 Datensatzpaare zum TOP von Bodenextrakten und 32 Datensatzpaare zum TOP von 2:1-Bodeneluaten. Für 24 der 239 Datensatzpaare zum TOP von Bodenextrakten existierte für keine der 26 analysierten Zielverbindungen ein bilanzierbares Datenpaar vor und nach TOP, weil in diesen 24 Proben alle PFCA-Gehalte in der jeweils nativen Probe unter der Bestimmungsgrenze lagen. Somit standen für die PFCA-Bilanzierung 215 Datensatzpaare zur Verfügung.

Wegen der größeren Empfindlichkeit der Eluatanalysen waren in allen 32 Eluatdatensätzen sowohl vor als auch nach TOP quantifizierbare PFCA-Konzentrationen vorhanden.

Die in Abschnitt 2.6 genannten, für weitergehende Bilanzierungen notwendigen Voraussetzungen (i) bis (iii) waren in dem für diese Studie verfügbaren Datensatz nicht bzw. nur unvollständig erfüllt.

Ad (i): Insbesondere bei den Daten zum TOP von Bodenextrakten lagen sehr viele Werte unter der zum Zeitpunkt der durchgeführten Analytik gültigen Berichtsbestimmungsgrenze von $1 \mu\text{g}/\text{kg}$, weshalb die Auswertmöglichkeiten eingeschränkt waren.

Ad (ii): TFA und PFPrA wurden sowohl vor als auch nach Oxidation nicht bestimmt. Dies hätte die Anwendung einer zweiten Analysenmethode (IC-MS/MS) erfordert, was im Zuge des Screening-Ansatzes dieser Untersuchungen nicht vorgesehen war.

Ad (iii): Von den am TZW messbaren Präkursoren wurden nur wenige mitbestimmt. Deren Bestimmung hätte die Anwendung einer dritten Analysenmethode erfordert. Insbesondere die auf den PFAS-belasteten Flächen im Raum

Rastatt/Baden-Baden wichtigen Präkursoren PAP und SamPAP [NÜRENBERG et al. 2018] wurden im vorliegenden Untersuchungsprogramm aufgrund des Screening Charakters nicht analysiert.

Ad (iv): Die aus einer Reihe bekannter Präkursoren entstehenden Homologenmuster wurden in einigen Publikationen ermittelt [MARTIN et al. 2019; BOITEUX et al. 2016; HOUTZ & SEDLAK 2012; JANDA 2018]. Allerdings entsprachen die genauen Bedingungen nicht den Bedingungen der TZW-Methoden für die TOP-Analyse von wässrigen Proben und Bodenextrakten, und als Modellmatrix diente meist eine Reinstwassermatrix. Die bekannten Transformationsfaktoren hätten, sofern verfügbar, für eine erste Abschätzung der Konzentration an unbekanntem Präkursoren herangezogen werden können, wenn die unter (i) bis (iii) genannten Voraussetzungen erfüllt gewesen wären.

Aufgrund der beschriebenen Datenlage aus dem Screening beschränkte sich die weitere Auswertung, insbesondere der Ergebnisse der TOP-Daten der Bodenextrakte, auf die im folgenden Abschnitt dargestellten Aspekte.

3.2 Auswertung der Analyseergebnisse

TOP-Daten von Bodenextrakten

Es wurden die Zunahmen der molaren Summen der PFCA-Konzentrationen, ausgedrückt als Faktor F nach Glg. (5) berechnet (Abbildung 3.1, Abbildung 3.2)

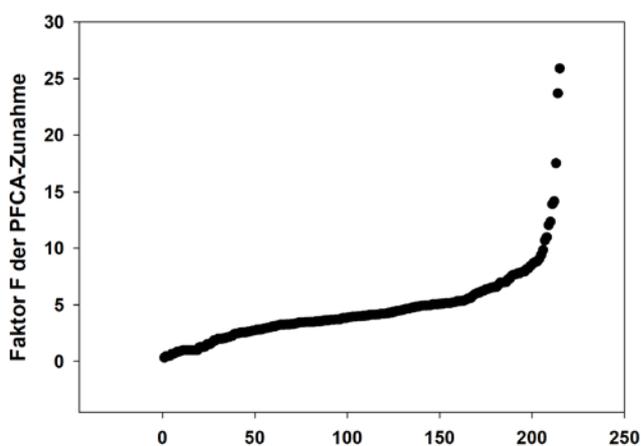


Abbildung 3.1: Faktoren $F(\text{PFCA})$ nach Glg. 5 der molaren PFCA-Zunahme, geordnet nach Größe ($n = 215$).

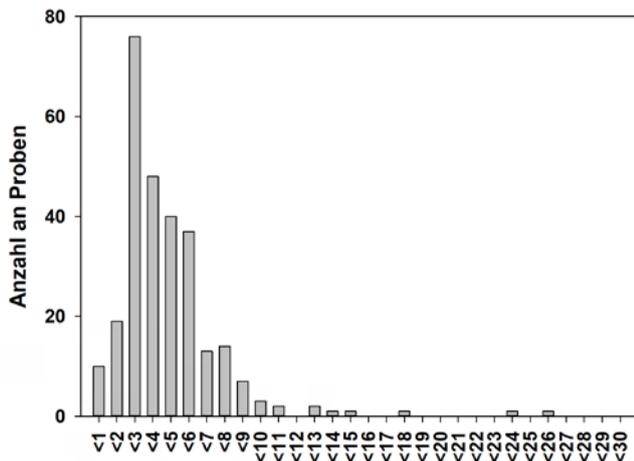


Abbildung 3.2: Histogramm zur Verteilung der Faktoren $F(\text{PFCA})$ nach Glg. 5 in Rubriken der Schrittweite 1 ($n = 215$).

$F(\text{PFCA})$ umfasste mit Werten von 0,3 bis 25,9 einen weiten Bereich mit einem Mittelwert von 4,6, einem Median von 4,0 und einer Standardabweichung von 3,2. Die relativ geringe Differenz zwischen Mittelwert (4,6) und Median zeigt, dass die $F(\text{PFCA})$ weitgehend normalverteilt sind.

Auffällig war, dass bei 10 Proben der Faktor $F(\text{PFCA}) < 1$ war, d. h., dass bei diesen Proben nach TOP in der Summe weniger PFCA vorhanden waren als vor TOP. Die Abnahme in diesen Proben war ausschließlich auf eine Abnahme von PFBA, der kurzkettingsten, untersuchten PFCA zurückzuführen. In einigen dieser Proben gab es noch geringe Zuwächse bei anderen PFCA-Homologen, die allerdings durch die PFBA-Abnahme überkompensiert wurden. Die Abnahme von PFBA lag je nach Probe zwischen 13 % und 67 % (Mittel: 41 %, Median: 42 %, Standardabweichung: 15 %), verglichen mit dem Wert vor TOP. Diese Abnahmen dürften auf die teilweise Verflüchtigung von PFBA beim Abdampfschritt des methanolischen Extrakts vor der Zugabe der Oxidationslösung oder während bzw. nach dem Oxidationsschritt zurückzuführen sein. Da die IS-Lösung erst nach Abkühlung der Oxidationslösung zugegeben worden war, konnten diese Verluste im Gegensatz zur Bestimmung vor TOP rechnerisch nicht korrigiert werden.

Dies bedeutet auch, dass selbst im Falle einer Bildung von PFBA aus Präkursoren beim TOP ein Teil beim Abdampfschritt verloren gegangen wäre. Somit handelt es sich bei dieser Art der Durchführung des TOP um eine Unterschätzung des PFBA-Freisetzungspotenzials aus Präkursoren. Ggf. mit Ausnahme von PFPeA sind für höhere PFCA-Homo-

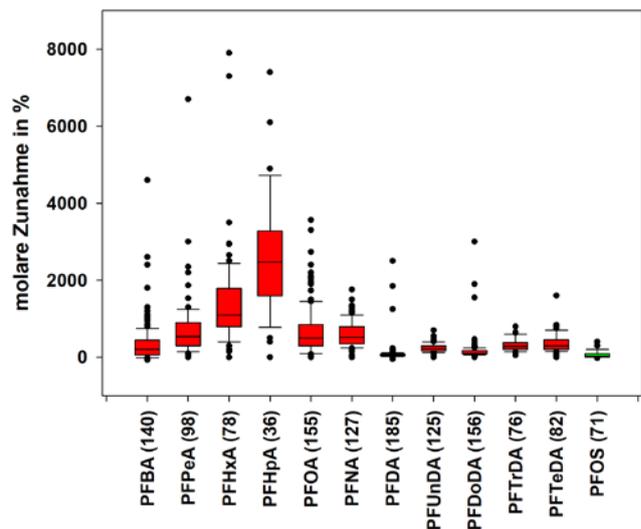


Abbildung 3.3: Individuelle $\Delta\text{PFCA}_i(\%)$ -Werte nach Glg. 7 und $\Delta\text{PFOS}(\%)$ -Wert für TOP (Boden); Zahlen in Klammern geben die Anzahl auswertbarer Wertepaare vor/nach TOP an; Probenanzahl: $n = 215$.

loge Verluste durch Verflüchtigung während der Probenvorbereitung/Reaktion als eher gering einzuschätzen.

Des Weiteren wurden aus den vorhandenen Datenpaaren vor/nach TOP(Boden) die Zunahmen $\Delta\text{PFCA}_i(\%)$ der einzelnen PFCA nach Glg. 7 sowie $\Delta\text{PFOS}(\%)$ berechnet (Abbildung 3.3).

Den größten Zuwachs unter den PFCA zeigte PFHpA. Dies deutet darauf hin, dass 8:2 Fluortelomer-Präkursoren einen großen Anteil in diesem Probenkollektiv haben, da PFHpA eines der Hauptabbauprodukte von z. B. 8:2 FTOH, 8:2 Fluortelomeracrylat (8:2 FTAC), 8:2 Fluortelomermethacrylat (8:2 FTMAC) oder 8:2 Fluortelomersulfonsäure (8:2 FTSA) ist [BOITEUX et al. 2016; MARTIN et al. 2019]. Das Auftreten solcher Präkursoren im Raum Rastatt/Baden-Baden ist bereits bekannt (8:2 FTSA) oder sehr wahrscheinlich (8:2 FTOH als Hydrolyseprodukt aus monoPAP und diPAP, FTAC und FTMAC aus seitenketten-substituierten Fluortelomeracrylat/-methacrylat-Polymeren). Beim TOP von solchen Fluortelomerbindungen entstehen PFCA mit Kettenlängen $n, n-1, n-2, n-3$, usw., wobei n die Anzahl perfluorierter C-Atome in der Kette angibt (Abbildung 2.4).

Für individuelle Proben können aus dem Vergleich vor und nach TOP Hinweise auf das Vorliegen von Präkursoren einer bestimmten Stoffklasse erhalten werden. Im Folgenden wird dies an ausgewählten Beispielen dargelegt.

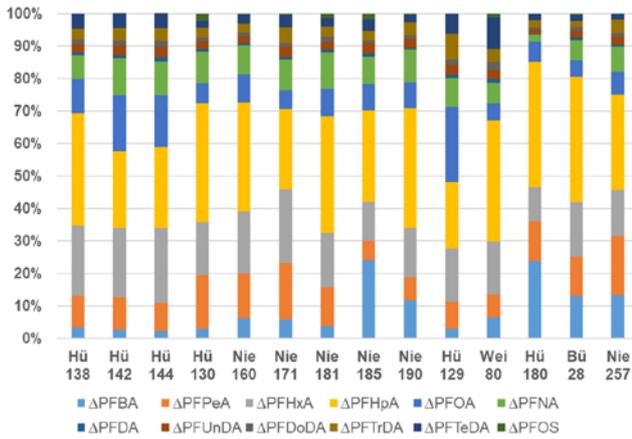


Abbildung 3.4: Vergleich der relativen $\Delta PFCA_i(\%)$ und $\Delta PFOS(\%)$ -Werte; die Summe der prozentualen Zunahmen in den einzelnen Proben wurde auf eine molare Gesamtzunahme von 100 normiert.

Abbildung 3.4 zeigt die relativen, molaren Zunahmen der PFCA und von PFOS für die Bodenproben, bei denen alle Werte für die dargestellten PFAA vor und nach TOP positiv gemessen worden waren. Daher handelt es sich um eine Auswahl vergleichsweise hoch belasteter Proben. Wie man gut erkennen kann, zeigen diese Probandatensätze ein sehr ähnliches Muster der Zunahmen auf. Für die Proben Hü 129, Hü 142 und Hü 144 ist zu erkennen, dass die relative Zunahme von PFOA etwa 2 - 3-fach größer bei gleichzeitig geringerer Zunahme an PFHpA ist. Dies deutet darauf hin, dass in diesen Proben ein wichtiger Anteil Ethyl- oder Methyl-Perfluoralkansulfonamidethanol(Et/MeFOSE)-basierter Präkursoren vorliegt, die im TOP-Assay praktisch ausschließlich zu PFOA transformiert werden. Dieser Hinweis bestätigt sich auch durch die vergleichsweise hohen Gehalte an PFOS sowie dem Nachweis des Präkursors FOSA in den nativen Proben sowie von FOSA und FO-SAA in den zugehörigen Eluaten der nativen Proben.

Insofern können durch genaue Analyse der PFAA-Zusammensetzung vor und nach TOP Informationen zur Art wichtiger PFAS-Stoffgruppen abgeleitet werden. Für die drei vom allgemeinen Muster abweichenden Proben Hü 129, Hü 142 und Hü 144 würde sich daher zur weiteren Bestätigung und zur Berechnung des Anteils bekannter/unbekannter Präkursoren bei der PFAA-Bildung die zusätzliche Analyse der bekannten Präkursoren SamPAP und diSamPAP (EtFOSE-basiert) sowie von mono- und diPAP (FTOH-basiert) anbieten.

Die PFCA-Homologenverteilungen vor und nach TOP(Boden) unterscheiden sich deutlich voneinander. Der jeweils

höhere Gehalt von PFCA mit gerader Anzahl an C-Atomen (zwischen PFHxA (C6) und PFDoDA (C12)) verglichen mit den Gehalten der benachbarten Homologen mit ungerader Anzahl an C-Atomen deutet auf einen wesentlichen Anteil von Fluortelomerverbindungen in den nativen Proben hin. Nach der Oxidation im TOP verringern sich diese Unterschiede stark (Abbildung 3.5).

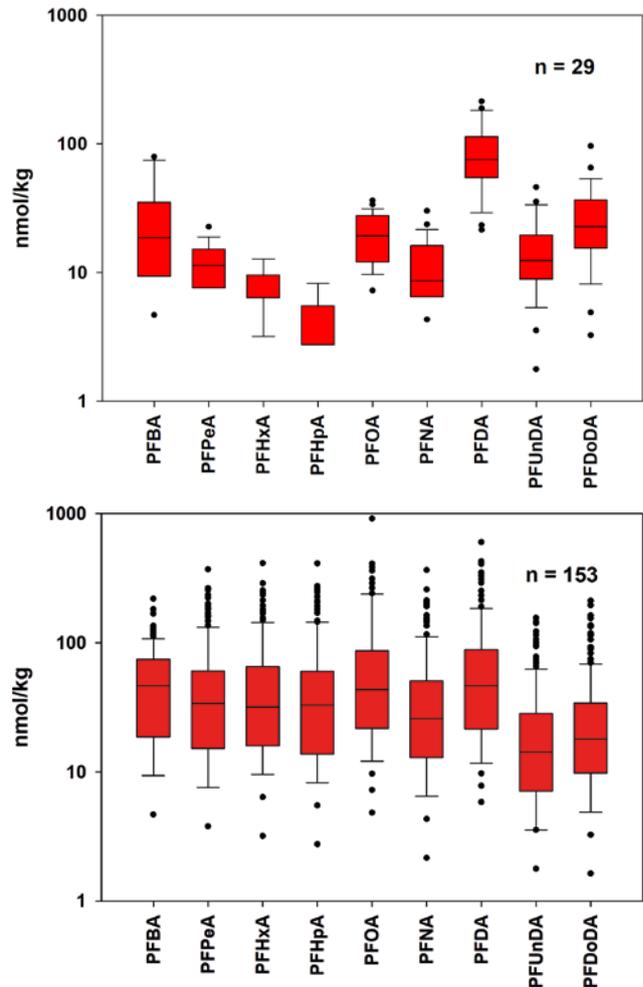


Abbildung 3.5: Vergleich der PFCA-Homologenverteilungen vor (oben) und nach (unten) TOP(Boden).

In Abbildung 3.6 sind die PFCA-Homologenverteilungen vor und nach TOP(Boden) für die Proben gezeigt, bei denen die Gehalte aller PFCA von C4 bis C12 oberhalb der Bestimmungsgrenze lagen.

Man erkennt, dass beim TOP eine starke Verschiebung zu PFCA kürzerer Kettenlängen bei gleichzeitiger Erhöhung der Anteile der PFCA-Homologen mit ungerader Kettenanzahl erfolgt. Dies steht im Wesentlichen für die Oxidation von Fluortelomer-Präkursoren.

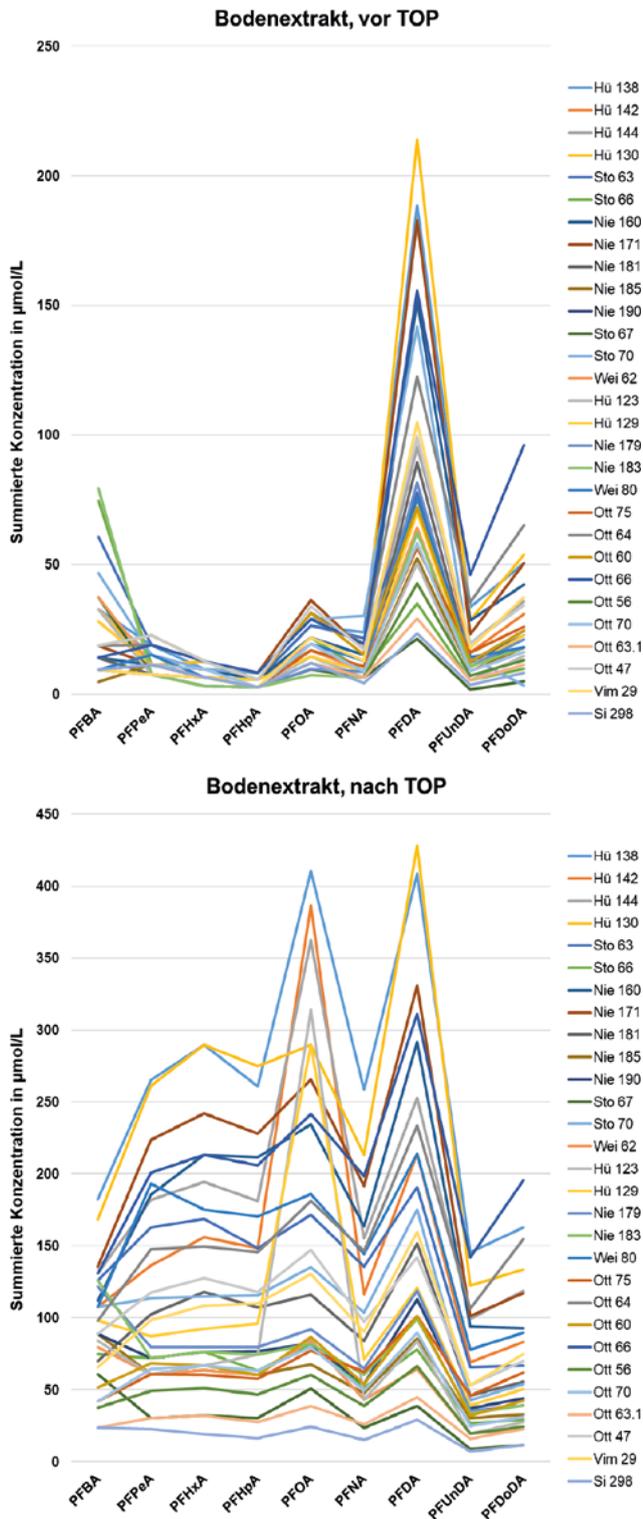


Abbildung 3.6: Vergleich der PFCA-Homologenverteilungen vor (oben) und nach (unten) TOP(Boden) für Proben, bei denen die Gehalte aller PFCA von C4 bis C12 oberhalb der Bestimmungsgrenze lagen.

Des Weiteren nimmt der PFOA-Gehalt von sechs Proben auffällig zu, sodass die Homologen-Ganglinien dieser Proben, die alle von derselben Gemarkung stammten, die Ganglinien der übrigen Proben kreuzen (Abbildung 3.6).

Da in den zugehörigen nativen Proben auch PFOS und FOSA nachgewiesen worden sind, ist diese Beobachtung

ein starkes Indiz auf das Vorhandensein einer beträchtlichen Menge Perfluorooctansulfonamid-basierter Präkursoren.

TOP-Daten von 2:1 Bodeneluat

Die Auswertung der Zunahme der molaren PFCA-Gesamtkonzentrationen, ausgedrückt als Faktor $F(\text{PFCA})$ nach Glg. (8) war für alle 32 Eluatproben möglich (Abbildung 3.7, Abbildung 3.8).

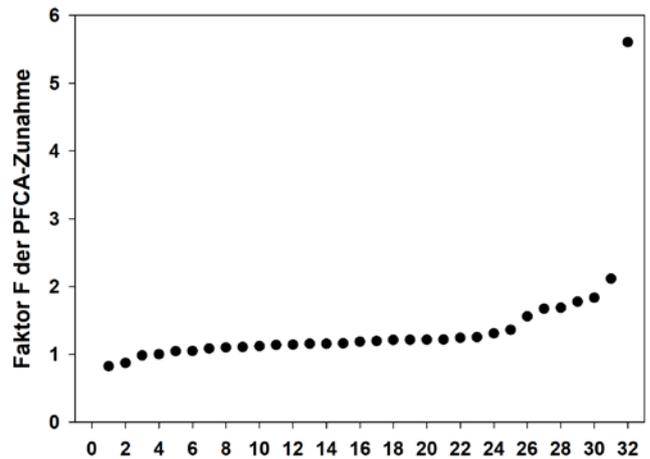


Abbildung 3.7: Faktoren $F(\text{PFCA})$ nach Glg. 5 der molaren PFCA-Zunahme, geordnet nach Größe.

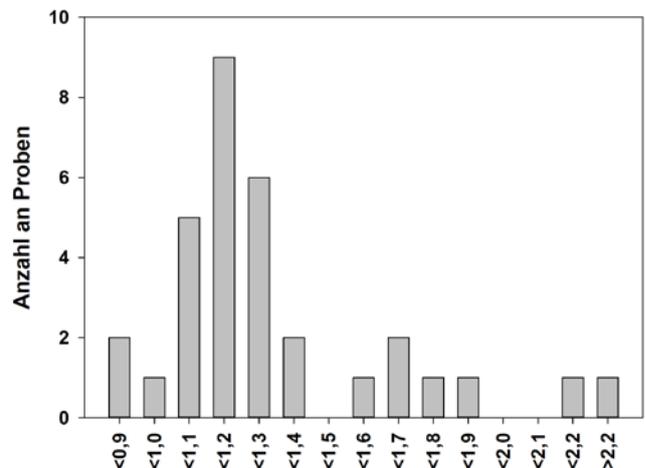


Abbildung 3.8: Histogramm zur Verteilung der Faktoren $F(\text{PFCA})$ nach Glg. 5 in Rubriken der Schrittweite 0,1; Probenanzahl: $n = 23$.

Während sich die Faktoren $F(\text{PFCA})$ beim TOP(Boden) über mehr als eine Zehnerpotenz erstreckten, erreichten nur 2 von 32 Proben oder 6 % der Proben Faktoren von >2 bzw. eine Zunahme der PFCA-Konzentrationen um mehr als 100 % (Abbildung 3.8, Abbildung 3.10).

Der Median±Standardabweichung von $F(\text{PFCA})$ lag bei $1,19 \pm 0,10$. Dies bedeutet, dass in den wässrigen Eluatn im Vergleich zu den methanolischen Extrakten der Bodenproben nur vergleichsweise wenige beim TOP oxidierbare

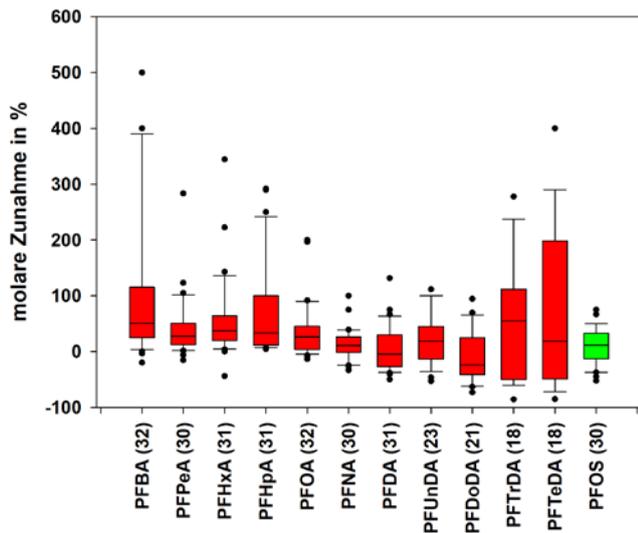


Abbildung 3.9: Individuelle Δ PFCA_i(%)-Werte nach Glg. 7 und Δ PFOS(%)-Wert für TOP (Eluat); Zahlen in Klammern geben die Anzahl auswertbarer Wertepaare vor/nach TOP an; Probenanzahl $n = 32$.

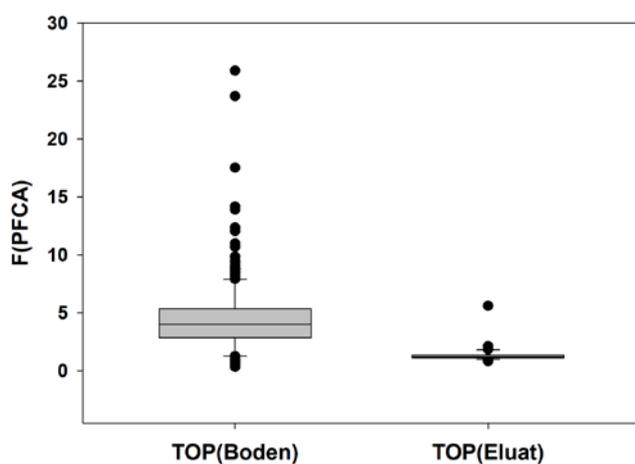


Abbildung 3.10: Boxplots zur Verteilung der Faktoren $F(\text{PFCA})$ nach Glg. 8 für TOP(Boden) und TOP(Eluat).

Präkursoren enthalten sind und deren Beitrag zur PFCA-Bildung beim TOP in den meisten Proben bei ca. 20 % liegt. Die vergleichsweise geringe Zunahme beim TOP-Assay spiegelt sich auch in den geringen Zunahmen der individuellen Δ PFCA_i(%) wider (Abbildung 3.9).

Beim Vergleich der Homologenverteilung vor und nach TOP(Eluat) zeigen sich nur geringfügige Unterschiede (Abbildung 3.11). Das lässt sich mit dem geringen Anteil von Präkursoren in den Eluaten erklären, insofern dass bei der Oxidation im TOP nur geringe Anteile der jeweiligen Homologen dazukommen.

Die Tatsache, dass im Gegensatz zu den Homologenprofilen im methanolischen Bodenextrakt vor TOP bei den Eluaten keine so stark ausgeprägte Dominanz der PFCA mit

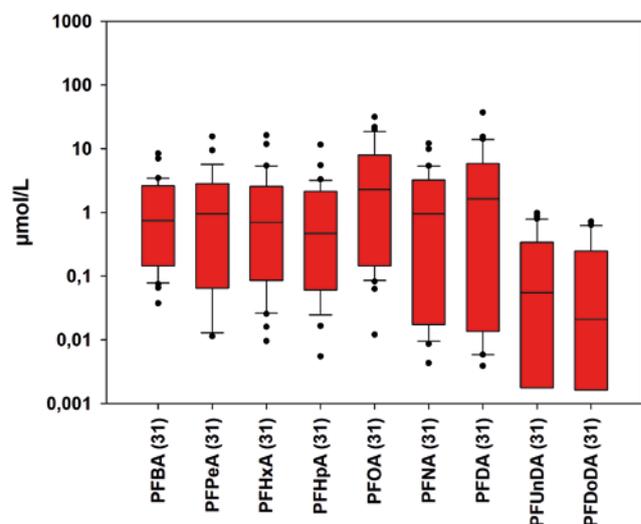
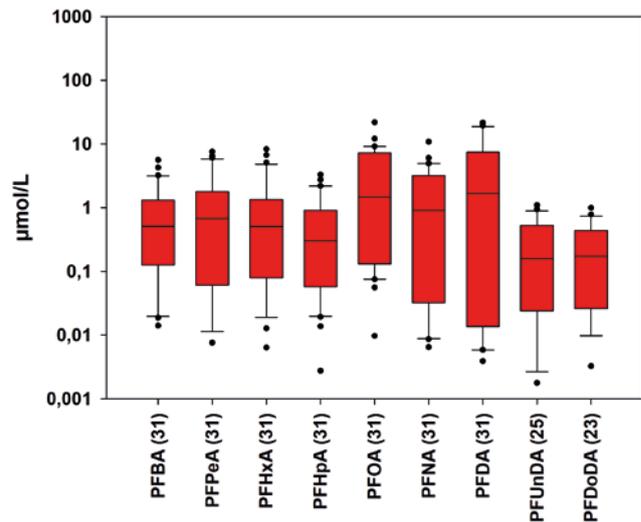


Abbildung 3.11: Vergleich der PFCA-Homologenverteilungen vor (oben) und nach (unten) TOP(Eluat); Anzahl positiver Werte in Klammern.

gerader C-Atomanzahl vorliegt, deutet darauf hin, dass in den Eluaten der nativen Böden die bereits im Feld aus Präkursoren entstandenen PFCA vorliegen, sodass eine weitere Oxidation mittels TOP kaum eine Veränderung bewirkt.

Nach Angaben in der Originalveröffentlichung von HOUTZ & SEDLAK [2012] sollte PFOS bei der Oxidation wässriger Eluate stabil sein und weder zerstört noch aus Sulfonamid-basierten Präkursoren gebildet werden. Dies entspricht auch der Erfahrung in anderen Publikationen und im TZW-Labor bei der Oxidation von Modelllösungen mit PFOS. Tatsächlich wurden bei den in dieser Studie untersuchten Proben unter den 30 auswertbaren Wertepaaren für PFOS vor und nach TOP(Eluat) sowohl Zunahmen als auch Abnahmen beobachtet, sodass von zwei oder mehreren gegenläufigen Prozessen auszugehen ist, die dieser Beobachtung zugrunde liegen.

Mögliche Prozesse für die PFOS-Abnahme sind (i) die Ad-/Absorption von PFOS an der oder in die Gefäßwand der Reaktionsgefäße sowie (ii) ein Absinken des pH-Werts bei der Oxidationsreaktion.

Ad (i): Ein möglicher Faktor für die PFOS-Abnahme ist die partielle Ad-/Absorption von PFOS an der oder in die Gefäßwandung des Reaktionsgefäßes, die wegen der Zugabe der IS-Lösung erst nach Oxidation evtl. nicht komplett korrigiert wurde. Verluste von langkettigen PFAA beim TOP-Assay wurden auch von SIMONNET-LAPRADE et al. beschrieben und u. a. auf eine Verteilung an den Grenzflächen flüssig/fest und flüssig/gasförmig im Probengefäß zurückgeführt [SIMONNET-LAPRADE et al. 2019].

Ad (ii): Bei der Durchführung des TOP entstehen durch Oxidation von Präkursoren und von Matrixbestandteilen (DOC) der Eluate Säuren (z. B. PFCA, Kohlensäure und evtl. kleine organische Säuren, wie z. B. Oxalsäure), die einen gewissen Anteil der zugesetzten Lauge neutralisieren. Sofern viele Matrixbestandteile in einer Probe enthalten sind, kann es prinzipiell vorkommen, dass der NaOH-Überschuss nicht ausreicht, um einen hohen pH-Wert >12 in der Reaktionsmischung aufrecht zu erhalten (siehe Abschnitt 2.4). Beim Absinken des pH-Werts in den neutralen oder sauren Bereich läuft die Reaktion dann vermehrt statt über die kurzlebigen $\cdot\text{OH}$ -Radikale über langlebige Persulfatradikale, die auch PFCA defluorieren und damit zerstören können. Aufgrund des vergleichsweise großen Überschusses an NaOH bei den im TZW durchgeführten TOP-Methoden sowie das Arbeiten mit wässrigen Eluaten

und Bodenextrakten – also ohne das Extraktionsmittel Methanol – wird diese Möglichkeit allerdings für sehr unwahrscheinlich gehalten.

Für die Zunahme der PFOS-Konzentration kommen zwei Prozesse in Frage: (i) die alkalische Hydrolyse Perfluor-octansulfonamid-basierter Präkursoren zu PFOS sowie (ii) der mikrobielle Abbau solcher Präkursoren zu PFOS während der Zwischenlagerung der Bodeneluat bis zur TOP-Analyse.

Ad (i): MARTIN et al. berichten beispielsweise über die Möglichkeit der Hydrolyse von PFOAB (einem Feuerlöschschaumtensid mit Carbonsäureamid-Bindung zum perfluorierten Rest) beim TOP-Assay [MARTIN et al. 2019]. Sie belegten dies durch ein Kontrollexperiment, bei dem nur NaOH, jedoch kein Oxidationsmittel im Kontrollansatz vorhanden war und sich PFOA bildete. Eine analoge Hydrolyse von Sulfonsäureamiden ist wegen deren Stabilität wesentlich unwahrscheinlicher. Dennoch wurde in mehreren Laboren die Bildung einer geringen Menge PFOS beim TOP-Assay beobachtet [JANDA 2018; AUSTRALASIAN LAND AND GROUNDWATER ASSOCIATION 2019].

Ad (ii): Ein mikrobieller Abbau von Sulfonamid-basierten Präkursoren zu PFOS bei Probenlagerung kann eine Produktion beim TOP vortäuschen. Die in dieser Studie ausgewerteten Eluatanalysen vor TOP wurden in der Regel wenige Tage nach Probeneingang im TZW-Labor durchgeführt. Dem hingegen wurde mit den TOP-Analysen an den bereits vorhandenen Eluaten erst nach einer Nachbe-

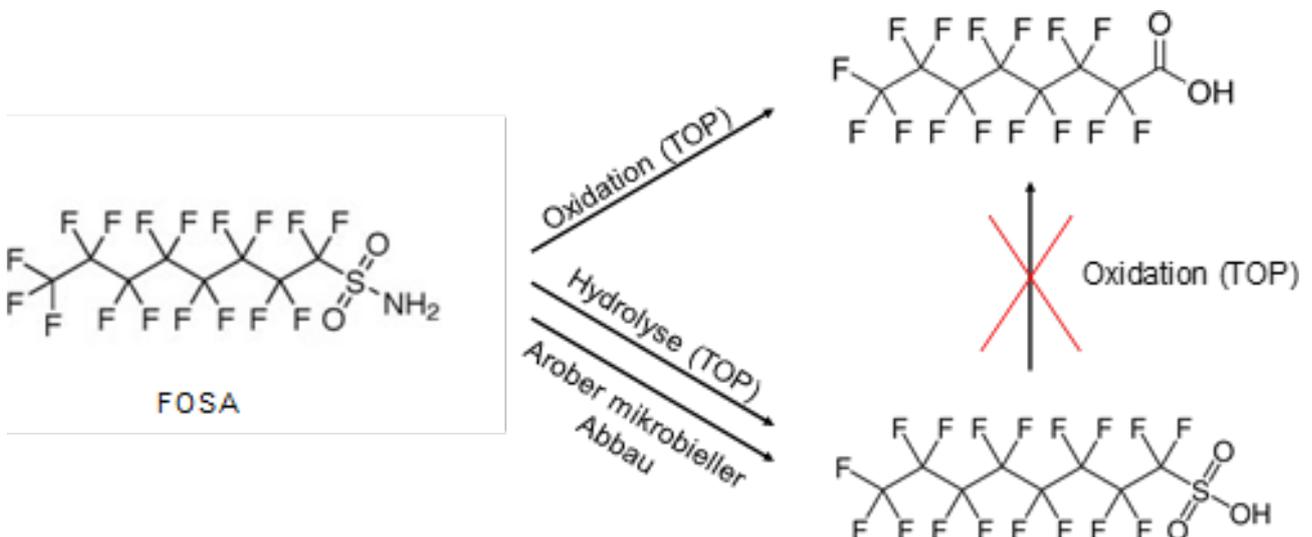


Abbildung 3.12: Mögliche Abbaupfade von Perfluorooctansulfonamid-basierten Präkursoren am Beispiel von FOSA.

auftragung (siehe auch Abschnitt 1.1) begonnen. Dadurch kam es zu Standzeiten der Eluate von ca. 2 – 5 Monaten in der Kühlkammer bei ca. 6°C±2K.

Wenn bei längerer Lagerdauer ein mikrobieller Abbau von Perfluorooctansulfonamid-basierten Präkursoren (z. B. diSamPAP, 2-[*N*-ethyl(perfluorooctansulfonamido)]phosphorsäureester (monoSamPAP), FOSE, *N*-Ethyl-Perfluorooctansulfonamid (EtFOSA), *N*-Methyl-Perfluorooctansulfonamid (MeFOSA), EtFOSAA, *N*-Methyl-Perfluorooctansulfonamidoessigsäure (MeFOSAA), FOSAA oder FOSA) stattgefunden hätte, so hätte dieser mikrobi-

elle Abbau zu PFOS geführt, was nach Durchführung des TOP(Eluat) als Zunahme beim TOP-Assay fehlinterpretiert werden könnte. Die mikrobiell zu PFOS abgebauten Präkursoren stünden dann im TOP nicht mehr zur Bildung von PFOA als Oxidationsprodukt dieser Präkursoren zur Verfügung (Abbildung 3.12). Dadurch wären bei solchen Proben neben einer höheren PFOS-Konzentration als in der nativen Probe auch eine niedrigere PFOA-Konzentration als beim TOP einer nicht gelagerten Probe gemessen worden. Der Einfluss der Lagerdauer von Eluaten auf die PFOS- und PFOA-Konzentrationen nach TOP-Assay sollte zukünftig durch systematische Versuche abgeklärt werden.

4 Beantwortung der offenen Fragen zum TOP anhand von Datenauswertung und Literaturrecherche

In den folgenden Abschnitten werden die 12 im Rahmen dieser Studie zu beantwortenden Leitfragen beantwortet.

4.1 Frage 1

Gibt es systematische Unterschiede zwischen gering belasteten Proben (Rastatt) und Hintergrund-Bodendauerbeobachtungsflächen (BDF) des Landes Baden-Württemberg? Kann der TOP hierfür zusätzliche Kriterien liefern, z. B. anhand von Homologenverteilungen? („Lohnt sich TOP-Analytik, z. B. bei Hintergrundflächen“?)

Zur Beantwortung dieser Frage muss zwischen den Ergebnissen der TOP(Boden)- und TOP(Eluate)-Analytik differenziert werden.

Bei den Bodenuntersuchungen mit der im Untersuchungszeitraum 2019 – 2020 durchgeführten TOP(Boden)-Analytik mit einer BG von 1 µg/kg ist dies nicht möglich, da in Hintergrundböden und selbst in schwach belasteten Böden zu viele Werte unterhalb der damaligen Bestimmungsgrenze vorliegen, die eine solche Auswertung verhindern. Bei einer Absenkung der BG auf z. B. 0,1 µg/kg (inkl. Angabe der Ergebnisse auf zwei signifikante Stellen) könnte dies zukünftig möglich sein. Ob diese Daten dann allerdings eine Unterscheidung von gering belasteten Flächen und Dauerbeobachtungsflächen ermöglichen, muss dann geprüft werden. Hinweise auf Unterschiede kann möglicherweise eine neuere Studie des Landesamts für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz Nordrhein-Westfalen (LANUV) zu PFAS-Hintergrundwerten in Böden ergeben, bei der die Bodenproben mit einer BG von 0,1 µg/kg je gemessener Einzelsubstanz untersucht wurden und damit auch genügend positive Werte für eine vergleichende Übersicht mit den in der hier vorliegenden Studie vorhandenen Werte von belasteten Flächen möglich sein sollte. Da die LANUV-Daten zum Redaktionsschluss der vorliegenden TOP-Assay-Studie noch nicht veröffentlicht waren, war ein Vergleich der Ergebnisse in diesem Rahmen nicht durchführbar.

4.2 Frage 2

Lässt sich durch eine Veränderung der Homologenverteilung im Eluat vor TOP zum Eluat nach TOP auf die Art und Menge der Vorläufersubstanzen schließen?

Ja, bedingt. Dazu müssen allerdings auch die bekannten Präkursoren vor und nach TOP mitgemessen werden. Beispielsweise lässt sich eine vergleichsweise starke Zunahme von PFOA auf Perfluorooctansulfonamid-basierte Präkursoren zurückführen. Das gleichzeitige Auftreten solcher Präkursoren (in den dieser Studie zugrundeliegenden Analysen wurden lediglich FOSA und FOSAA aus dieser Präkursoren-Stoffklasse gemessen) und gleichzeitig vorhandenes PFOS als Abbauprodukt dieser Präkursoren sind ein starkes Indiz für einen wichtigen Anteil dieser Sulfonamide als Quelle für PFOS als mikrobielles Abbauprodukt und für PFOA beim TOP-Assay. Beispiele wurden im Abschnitt 3.2 anhand des Musters der relativen prozentualen Zunahmen der PFCA bei der Oxidation von Bodenprobenextrakten im TOP-Assay herausgearbeitet. Dies gilt sinngemäß auch für die Zunahmen in den Eluaten. Allerdings sind dort die Zunahmen allgemein nur in der Größenordnung von 20 %, was bedeutet, dass die relativen Zunahmen einzelner PFCA-Konzentrationen beim TOP(Eluat) vergleichsweise gering im Vergleich zu den bereits vorhandenen Eluatkonzentrationen sind. Dadurch ist z. B. der Einfluss von Perfluorooctansulfonamid-basierten Präkursoren auf die PFOA-Bildung sehr gering. Anhand der zwei in dieser Studie gemessenen Präkursoren aus dieser Stoffklasse können keine eindeutigen Rückschlüsse gezogen werden. Diesem Umstand kann entgegengetreten werden, wenn zukünftig mehr bekannte Präkursoren aus dieser Stoffklasse mitgemessen würden, insbesondere EtFOSAA, MeFOSA, MeFOSAA, monoSamPAP und diSamPAP.

4.3 Frage 3

*Kann der TOP anhand typischer Vorläufersubstanzen kalibriert werden (diPAP/Barrieremittel/Papierschlämme/typische (atmosphärische) nicht-Rastatter Belastungen der BDF (z. B. Fluor-*telomeralkohole*))?*

Es kann die Entstehung von Oxidationsprodukten aus bestimmten Präkursoren unter den angewandten Bedingungen beim TOP im Laborversuch untersucht werden (Bestimmung von Wiederfindungen auf molarer Basis, Konversationsfaktoren). Z. B. kann im Versuch ermittelt werden, welche und in welchen Verhältnissen PFCA bei

der Oxidation von Fluortelomer- (mehrere PFCA) und aus Perfluoralkansulfonamid-basierten Produkten (einzelne PFCA, z. B. PFOA aus FOSA etc.) entstehen. Damit lässt sich Δ PFCA bestimmen, das auf bekannte Präkursoren zurückgeht sofern die Wiederfindungen aus realer Matrix dieselben sind, wie im Laborversuch mit Standardlösungen. Dieser Ansatz wurde in der Literatur bereits mehrfach praktiziert und beschrieben. Allerdings wurden die Konversationsfaktoren meist nur mit reinen Standardsubstanzen in Reinstwasser-Matrix oder sogar ohne Matrix ermittelt. Grundsätzlich könnte das auch mit technischen Barrieremitteln (z. B. Zonyl RP paper fluoridizer u. a.), Produkten (Papier) und Abfallstoffen (Papierfasern), die auch unbekannte Präkursoren enthalten, durchgeführt werden. Allerdings ist dies retrospektiv nur dann möglich, wenn stabile (nicht gealterte), authentische Produkte für die Laborversuche zur Verfügung stehen.

4.4 Frage 4

Sind in einer detaillierteren Auswertung zum Auftreten von PFAS unterschiedliche, wiederkehrende, eventuell lokale Muster erkennbar bzw. erklärbar bzw. können Proben nach Substanzmustern gruppiert werden?

Ja, siehe auch Antwort auf Frage 2 in Abschnitt 4.2. Neben Proben, die ein hohes Δ PFOA aufweisen, können auch andere Stoffgruppen, z. B. die x:2 FTSA Hinweise auf weitere Stoffklassen geben, die in Proben von bestimmten untersuchten Flächen vorkommen. Der dieser Studie zugrundeliegende Datensatz enthält Konzentrationsdaten von 4:2 FTSA, 6:2 FTSA und 8:2 FTSA. Während 4:2 FTSA nicht, 8:2-FTSA nur ganz vereinzelt positiv detektiert wurden, wurde 6:2 FTSA in einigen nativen Proben in vergleichsweise geringen Konzentrationen nachgewiesen.

Im Kontext von Flächen, die mit Papierschlamm vermischtem Kompost beaufschlagt worden waren, ist das Auftreten von FTSA ein Hinweis, allerdings kein Beweis, auf das mögliche Vorliegen von Fluortelomermercaptalkylphosphaten (FTMAP), einer Stoffklasse, die ebenfalls in Barrieremitteln für Papier eingesetzt wurde. Allerdings ist der FTSA-Grundkörper, der beim Abbau von FTMAP entsteht, ein Baustein vieler weiterer Produkte, z. B. von Fluortensiden in Feuerlöschmitteln (z. B. die Capstone-Produkte), sodass eindeutige Rückschlüsse auf das Vorliegen von FTMAP nur durch ergänzende Analytik auf diese

Präkursoren abgesichert werden kann. FTMAP, die z. B. im Produkt Lodyne P208E eingesetzt wurden [TRIER et al. 2011; LECHNER 2014], wurden erst kürzlich in PFAS belasteten Böden aus dem Raum Mannheim identifiziert und ein Vertreter erstmals mithilfe eines synthetisierten Standards quantifiziert [BUGSEL et al. 2021]. Käufliche Referenzstandards für eine quantitative Analytik sind derzeit nicht verfügbar. Die Tatsache, dass FTMAP bisher nicht im Raum Rastatt/Baden-Baden nachgewiesen wurden, kann entweder darauf zurückgeführt werden, dass diese in den untersuchten Flächen nicht vorkommen oder nach der langen Zeit (>10 Jahre) nach der Ausbringung bereits abgebaut sind, u. a. zu FTSA.

4.5 Frage 5

Können ausgehend von Eluatanalysen Rückschlüsse auf Feststoffgehalte (nach TOP) gezogen werden?

Nein. Die Grundidee der Herstellung und Analyse von Eluaten ist, dass man gerade keine Gesamtgehalte im Feststoff bestimmen möchte (und kann), sondern die unter bestimmten Laborbedingungen eluierbaren Konzentrationen. Diese jeweilige Konzentration wird als Quellstärke unter Einbeziehung einer Transportprognose für eine Sickerwasserprognose zur Abschätzung von Schadstoffkonzentrationen am Ort der Beurteilung herangezogen. Der Ort der Beurteilung ist im Falle von Grundwasser der Ort des Eintritts der Schadstoffe in den Grundwasserleiter.

In den Eluaten PFAS-haltiger Böden finden sich daher hauptsächlich schlecht adsorbierbare und damit gut eluierbare Substanzen wieder. Da dies in der Regel die Endabbauprodukte aus den Stoffklassen der PFCA und PFSA sowie einige Zwischenabbauprodukte des mikrobiellen Abbaus von Präkursoren sind (z. B. FOSA, EtFOSAA, etc.), besteht keine Korrelation zwischen den Konzentrationen dieser Zwischen-/End-Abbauprodukte und dem nicht eluierbaren Anteil an Präkursoren oder schlecht eluierbaren, langkettigen PFAS. Die Konzentrationen der freisetzbaren PFAS hängen damit auch stark von dem Grad des Abbaus und damit vom Alter der Kontamination ab.

Im Gegensatz zur Bestimmung des eluierbaren Anteils durch Eluate benötigt man für die Bestimmung von Gesamtgehalten in Böden ein möglichst vollständiges Aufschlussverfahren. Im Falle von z. B. Schwermetallen gelingt

dies durch drastische Aufschlussmethoden wie dem Königswasser-Aufschluss. Solche drastischen Aufschlussmethoden verbieten sich allerdings für organische Kontaminanten, da diese dabei mineralisiert würden und damit die Strukturinformation verloren ginge. Der TOP (in verschiedenen intensiver Ausführung) stellt einen Kompromiss zwischen reiner Extraktion von bereits in der Probe vorhandenen PFAS und vollständiger Mineralisierung von Präkursoren und Abbauprodukten dar. Der TOP basiert somit auf einem operationell definierten Teilaufschluss, der zu stabilen messbaren Zwischenprodukten führt (siehe Kapitel 2). Wegen des Teilaufschlusscharakters der TOP-Methoden hängt das Endergebnis bis zu einem gewissen Grad von den im jeweiligen Labor angewandten Randbedingungen ab.

4.6 Frage 6

Können ausgehend von den Bodenanalysen (vor TOP) Rückschlüsse auf die Gesamtmasse (nach TOP) gezogen werden?

Im Prinzip wäre eine ansatzweise Abschätzung möglich, die aber aufgrund des für diese Studie zur Verfügung stehenden Datensatzes nicht durchführbar ist. Dies hat folgende Gründe:

Sowohl die Analysen vor TOP als auch nach TOP werden aus methanolischem Extrakt durchgeführt und können daher grundsätzlich verglichen werden. Im Detail kann sich jedoch bei beiden Varianten der Zeitpunkt der Zugabe der internen isotonenmarkierten Standards und damit die Anzahl der korrigierten Analysenschritte unterscheiden. Dadurch können Verluste von Analyten, die z. B. bei der Oxidation im TOP auftreten (Verflüchtigung, Verteilung an Grenzflächen), nicht korrigiert werden, sodass der Vergleich einen systematischen Fehler in sich birgt. Näheres hierzu siehe Kapitel 2.

Es muss beachtet werden, dass bei den Oxidationsreaktionen im TOP ein Massenverlust auftritt. Ursache hierfür ist, dass nicht fluorierte Molekülteile oxidiert werden und bei der Oxidation von Fluortelomer-Verbindungen und Sulfonamidbasierten Verbindungen bei den Reaktionen, bei denen eine Kettenverkürzung auftritt, ein Teil der Fluoratome von dem Ende der polaren Gruppe der Alkylkette her entfernt wird. Eine Bilanzierung auf Basis von Massenkonzentrationen ist daher nicht zulässig, sondern es muss molar auf Basis der Anzahl der Perfluoralkylketten bilanziert werden.

Einen gewissen Informationsgehalt enthält dieser Vergleich auf molarer Basis vor/nach TOP, aber nur, wenn möglichst viele bekannte und analysierbare Präkursoren in der Originalprobe gemessen wurden. Außerdem müssen die Bestimmungsgrenzen sowohl für die bereits vorhandenen PFCA und PFSA als auch für die messbaren Präkursoren niedrig genug sein, um quantifizierbare Werte ($>BG$) zu erhalten, mit denen eine Bilanzierung vorgenommen werden kann. Aus einer solchen Bilanzierung unter Kenntnis der im Labor ermittelten Umsätze von bekannten Präkursoren, kann der Anteil unbekannter Präkursoren an $\Delta PFCA$ berechnet werden. Aufgrund der nur wenigen gemessenen Präkursoren bei den in dieser Studie ausgewerteten Daten sowie der vergleichsweise hohen Bestimmungsgrenze von $1 \mu\text{g}/\text{kg}$ und damit hoher Anzahl von Werten $<BG$ ist eine solche Abschätzung leider nicht möglich.

Ein wahrer Gesamtgehalt kann beim TOP, wie bei den meisten anderen, operationell definierten summarischen Parametern (AOF, EOF, PIGE) nicht ermittelt werden, da die Anteile von nicht-extrahierbaren und nicht oxidierbaren Rückständen in einer konkreten Probe unbekannt bleiben. Dem wahren Organofluor-Gesamtgehalt aus PFAS kann man sich nach derzeitigem Stand der Wissenschaft am ehesten mit der ^{19}F -NMR-Spektroskopie nähern, die als zerstörungsfreie und extraktionsfreie Technik ohne Lösungsmittelextraktion und Aufschlussverfahren auskommt. Wegen der geringen Messempfindlichkeit ist dies allerdings nur für sehr stark PFAS-kontaminierte Böden möglich (mg/kg -Bereich) und derzeit nicht routinemäßig durchführbar.

4.7 Frage 7

Können Rückschlüsse aus dem Substanzmuster nach TOP-Assay auf die Vorläuferverbindungen gezogen werden?

Siehe Antwort zu Frage Nr. 2.

4.8 Frage 8

Welche Ursachen kommen für die nach TOP-Assay teils höheren Gehalte an Sulfonsäuren, insbesondere PFOS, in Frage?

Durch mehrmonatige Lagerung von bereits untersuchten Eluatproben (Rückstellproben) ist ein partieller, mikrobieller Abbau von PFOS-Vorläuferverbindungen zu PFOS wahrscheinlich. Diese Präkursoren würden dann beim

TOP nicht mehr zu PFOA transformiert, sondern lägen zum Zeitpunkt der Durchführung des TOP bereits als PFOS vor, welches beim TOP nicht weiter transformiert würde. Das mikrobiell erzeugte PFOS täuschte somit oxidativ im TOP erzeugtes PFOS vor.

Eine weitere Möglichkeit ist, dass neben der im TOP gewünschten Oxidation eine Hydrolyse Sulfonamid-basierter Präkursoren als Nebenreaktion stattfindet, die zu geringfügiger Erhöhung der PFOS-Werte nach TOP zur Folge hätte (Abbildung 3.12) [AUSTRALASIAN LAND AND GROUNDWATER ASSOCIATION 2019]. Inwieweit hierbei auch die Probenmatrix einen Einfluss haben könnte, ist noch unbekannt.

4.9 Frage 9

Mit dem TOP wird summarisch ein Vorläufer-Potenzial in PFAS-belasteten Proben erfasst. Lässt sich dabei differenzieren, ob und ggf. welche Rolle beim TOP ein potenzieller Abbau bestimmbarer langkettiger PFAS (PFDA-PFTeDA) zu kurzkettigen PFAS spielt?

Es wurde in der Literatur [HOUTZ & SEDLAK 2012] und auch im TZW-Labor mehrfach bestätigt, dass PFAA während der Oxidationsreaktion stabil sind.

Die scheinbare Abnahme der angesprochenen langkettigen PFCA hat sehr wahrscheinlich mit deren Ab-/Adsorption am Reaktionsgefäß und dem späten Zeitpunkt der Zugabe der Lösung der isotonenmarkierten internen Standards (IS) zur Korrektur der Abnahme der Konzentration der langkettigen PFCA zu tun. Bei den im Untersuchungszeitraum angewandten TOP(Boden) und TOP(Eluat)-Analysen wurde die IS-Lösung erst nach dem Aufschluss (nach Oxidation) zugegeben, sodass Verluste im Reaktionsgefäß nicht korrigiert wurden und eine scheinbare Abnahme vortäuschen. Ein Zusatz der IS-Lösungen vor der Oxidation ist allerdings nur für die PFAA möglich, da die IS polyfluorierter Verbindungen, z. B. von 6:2 FTSA, selbst als Präkursoren oxidiert würden und somit der PFCA-Gehalt in der oxidierten Lösung verfälscht würde.

4.10 Frage 10

Lassen sich die AOF-Befunde unter Einbezug aller Daten (auch: TOP an Eluaten) besser als bisher einordnen?

Nein. Das AOF ist ebenfalls in lange gelagerten Rückstellproben untersucht worden. Daher ist die Umwandlung

von bei der AOF-Analytik gut erfassbaren Verbindungen zu schlecht erfassbaren (kurzkettige PFCA, flüchtige Verbindungen) möglich.

4.11 Frage 11

Welche Einflussfaktoren (Bodentyp, C-org, pH-Wert, ...) können sich auf die Analytik des TOP auswirken und wären deshalb sinnvoll, in der Zukunft mitzubestimmen?

Die Bodeneigenschaften Bodentyp, C-org, pH-Wert könnten sich generell auf die dem TOP-Assay vorgelagerten Schritte der methanolischen Extraktion (TOP-Boden) und der wässrigen Elution (Eluatherstellung, gefolgt von TOP(Wasser)) auswirken. Dadurch würde auch die nachfolgende Oxidationsreaktion u. U. beeinflusst. Die Matrix-Abhängigkeit wurde bislang für beide Arten von TOP-Varianten noch wenig untersucht (siehe auch Hinweise in den Abschnitten 2.2 und 2.4). Mit extrahierter/eluierter Matrixbestandteile, ausgedrückt als C-org im Boden bzw. matrixbürtigem TOC in wässrigen Eluaten oder in methanolischen Extrakten, verbrauchen Oxidationsmittel. Sofern der Oxidationsmittelüberschuss in der Probe hoch genug ist, um neben dem Verbrauch des Oxidationsmittels für die Matrix auch alle zu PFAA oxidierbaren Präkursoren zu transformieren, ist der TOP-Assay ungestört. Reicht die Oxidationsmittelmenge allerdings nicht aus, so ist das an der unvollständigen Oxidation von mit gemessenen, bekannten Präkursoren erkennbar. Dies war in einigen Proben dieser Studie der Fall. Bei sehr hohem Gehalt an organischer Substanz, wie z. B. Klärschlamm, ist es daher angeraten, entweder eine Voroxidation [HUTCHINSON et al. 2020] oder den dTOP [GÖCKENER et al. 2020] anzuwenden. Zu dieser Thematik besteht noch erheblicher Forschungs- und Harmonisierungsbedarf.

4.12 Frage 12

Können mit dem TOP eventuell geringe Anteile von Fluortelomeracrylat-Polymeren oder von Fluorpolyethern oxidiert werden?

Zur Oxidation von Fluortelomeracrylat-/methacrylat-Polymeren im TOP-Assay gibt es in der Literatur nach derzeitigen Kenntnisstand erst wenige Untersuchungen. Im BWPLUS-Projekt EOFplus wurde ein Acrylatprodukt (Cartafluor CFI) einer derartigen Oxidation unterzogen und eine geringe Menge PFCA gefunden. Diese PFCA entsprachen in der Summe ca. 1 % der eingesetzten Masse

an Produkt [SACHER et al. 2019]. Diese geringe Ausbeute lässt darauf schließen, dass derartige Polymere recht persistent gegenüber einem oxidativen Aufschluss im TOP-Assay sind. Die beobachteten geringen Mengen an PFCA könnten durch alkalische Hydrolyse/Oxidation von Rückständen, d. h. von nicht umgesetzten Acrylat/Methacrylat-Monomeren oder deren Hydrolyseprodukten (Fluor-olomeralkoholen) im technischen Produkt herrühren [NIKIFOROV 2021].

Dass diese Seitenketten hydrolytisch abgespalten werden können, zeigt die Arbeit von WASHINGTON et al. mit einem kommerziellen Acrylat-Polymer [WASHINGTON et al. 2015]. Allerdings verläuft die Reaktion in Mikrokosmenansätzen mit Boden und Wasser sehr langsam und wird, wie zu erwarten, durch hohe pH-Werte beschleunigt. Die abgeschätzten Halbwertszeiten lagen in der Größenordnung von mehreren Jahrzehnten bis zu über 100 Jahren.

Dass Polymere mit fluorierten Seitenketten weitgehend persistent gegen den oxidativen Aufschluss im TOP-Assay sind, bestätigt auch eine kürzlich erschienene Veröffentlichung [LAGKOURIDIS et al. 2021]. Darin wurde – allerdings anhand von Polyamid-basierten Polymeren – ähnlich wie bei SACHER et al. 2019 ebenfalls festgestellt, dass nur ein

sehr geringer Anteil (Spuren) der fluorierten Polymerseitenketten beim oxidativen Aufschluss erfasst werden.

Perfluoralkylethersäuren werden beim TOP-Assay nicht oxidiert, Polyfluoralkylsäuren hingegen schon [ZHANG et al. 2019]. In der zitierten Arbeit wurden allerdings nur niedermolekulare Per- und Polyfluoralkylethersäuren untersucht. Polymere Per- und Polyfluorether wurden jedoch bislang noch nicht bezüglich ihrer Oxidierbarkeit betrachtet. Es ist jedoch aus mechanistischer Betrachtung heraus zu erwarten, dass Perfluoroalkylpolyether wie ihre niedermolekularen Homologe durch $\cdot\text{OH}$ -Radikale nicht angegriffen werden können, da hierzu ein Wasserstoffatom in der perfluorierten Alkylkette fehlt. Dem gegenüber ist es denkbar, dass bei der Oxidation von Polyfluoralkylpolyethern ein Angriff stattfinden kann. Die dabei entstehenden Produkte wären jedoch vermutlich zum großen Teil ebenfalls noch hochmolekular aufgebaut und/oder es fehlten analytische Standards zur Quantifizierung. Generell wurden alle Monomere und Polymere aus der Stoffklasse der Per- und Polyfluorether in der hier vorliegenden Studie nicht erfasst, da sie entweder nicht oder nur zu mit der angewandten Analysenmethode nicht analysierten Produkten oxidiert worden wären.

5 Literaturverzeichnis

- Australasian Land and Groundwater Association (2019): Improving Measurement Reliability of the PFAS TOP Assay.
- Boiteux, Virginie; Bach, Cristina; Sagres, Véronique; Hemard, Jessica; Colin, Adeline; Rosin, Christophe et al. (2016): Analysis of 29 per- and polyfluorinated compounds in water, sediment, soil and sludge by liquid chromatography–tandem mass spectrometry. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry* 96 (8), S. 705–728. DOI: 10.1080/03067319.2016.1196683.
- Charbonnet, Joseph A.; Rodowa, Alix E.; Joseph, Nayantara T.; Guelfo, Jennifer L.; Field, Jennifer A.; Jones, Gerrad D. et al. (2021): Environmental source tracking of per- and polyfluoroalkyl substances within a forensic context. Current and future techniques. *Environ Sci Technol* 55 (11), S. 7237–7245.
- DIN (2011a): DIN 38407-42:2011-03, Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung – Gemeinsam erfassbare Stoffgruppen (Gruppe F) – Teil 42: Bestimmung ausgewählter polyfluorierter Verbindungen (PFC) in Wasser – Verfahren mittels Hochleistungs-Flüssigkeitschromatographie und massenspektrometrischer Detektion (HPLC-MS/MS) nach Fest-Flüssig-Extraktion (F 42).
- DIN (2011b): DIN 38414-14:2011-08, Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung – Schlamm und Sedimente (Gruppe S) – Teil 14: Bestimmung ausgewählter polyfluorierter Verbindungen (PFC) in Schlamm, Kompost und Boden – Verfahren mittels Hochleistungs-Flüssigkeitschromatographie und massenspektrometrischer Detektion (HPLC-MS/MS) (S 14).
- DIN (2015): DIN 19529:2015-12, Elution von Feststoffen – Schüttelverfahren zur Untersuchung des Elutionsverhaltens von anorganischen und organischen Stoffen mit einem Wasser/Feststoff-Verhältnis von 2 l/kg.
- DIN (2020): DIN 38409-59:2020-11-Entwurf, Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung – Summarische Wirkungs- und Stoffkenngrößen (Gruppe H) – Teil 59: Bestimmung von adsorbierbarem organisch gebundenem Fluor, Chlor, Brom und Iod (AOF, AOCl, AOBr, AOI) mittels Verbrennung und nachfolgender ionenchromatographischer Messung (H 59).
- Göckener, Bernd; Eichhorn, Maria; Lämmer, René; Kotthoff, Matthias; Kowalczyk, Janine; Numata, Jorge et al. (2020): Transfer of per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) from feed into the eggs of laying hens. Part 1: Analytical Results Including a Modified Total Oxidizable Precursor Assay. *J Agr Food Chem* 68 (45), S. 12527–12538. DOI: 10.1021/acs.jafc.0c04456.
- Göckener, Bernd; Fliedner, Annette; Rüdell, Heinz; Fettig, Ina; Koschorreck, Jan (2021): Exploring unknown per- and polyfluoroalkyl substances in the German environment – The total oxidizable precursor assay as helpful tool in research and regulation. *Sci Tot Environ* 782, S. 146825. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2021.146825.
- Harding-Marjanovic, Katie C.; Houtz, Erika F.; Yi, Shan; Field, Jennifer A.; Sedlak, David L.; Alvarez-Cohen, Lisa (2015): Aerobic biotransformation of fluorotelomer thioether amido sulfonate (Lodyne) in AFFF-amended microcosms. *Environ Sci Technol* 49 (13), S. 7666–7674. DOI: 10.1021/acs.est.5b01219.
- Houtz, Erika F.; Higgins, Christopher P.; Field, Jennifer A.; Sedlak, David L. (2013): Persistence of perfluoroalkyl acid precursors in AFFF-impacted groundwater and soil. *Environ Sci Technol* 47 (15), S. 8187–8195. DOI: 10.1021/es4018877.
- Houtz, Erika F.; Sedlak, David L. (2012): Oxidative conversion as a means of detecting precursors to perfluoroalkyl acids in urban runoff. *Environ Sci Technol* 46 (17), S. 9342–9349. DOI: 10.1021/es302274g.
- Houtz, Erika F.; Sutton, Rebecca; Park, June-Soo; Sedlak, Margaret (2016): Poly- and perfluoroalkyl substances in wastewater: Significance of unknown precursors, manufacturing shifts, and likely AFFF impacts. *Water Research* 95, S. 142–149. DOI: 10.1016/j.watres.2016.02.055.
- Hutchinson, Samuel; Rieck, Tarsha; Wu, XiangLan (2020): Advanced PFAS precursor digestion methods for biosolids. *Environ. Chem.* 17 (8), S. 558. DOI: 10.1071/EN20008.
- Janda, Joachim (2018): Polare Perfluoralkylcarbonsäuren. Bestimmung in aquatischen Proben und Untersuchungen zu ihren Präkursoren in Wasser und Feststoffen. Dissertation. Eberhard Karls Universität, Tübingen.
- Janda, Joachim; Nödler, Karsten; Scheurer, Marco; Happel, Oliver; Nürenberg, Gudrun; Zwiener, Christian; Lange, Frank Thomas (2019): Closing the gap – inclusion of ultrashort-chain perfluoroalkyl carboxylic acids in the total oxidizable precursor (TOP) assay protocol. *Environ Sci Process Impacts* 21 (11), S. 1926–1935. DOI: 10.1039/c9em00169g.
- Kaiser, Andreas-Marius; Saracevic, Ernis; Schaar, Heidemarie Paula; Weiss, Stefan; Hornek-Gausterer, Romana (2021): Ozone as oxidizing agent for the total oxidizable precursor (TOP) assay and as a preceding step for activated carbon treatments concerning per- and polyfluoroalkyl substance removal. *J Environ Manage* 300, S. 113692. DOI: 10.1016/j.jenvman.2021.113692.
- Klatt, Patricia (2021): PFAS in Mittelbaden. Online verfügbar unter <https://pfas-dilemma.info/pfas-mittelbaden>.
- Lechner, Mareike (2014): Nachweis und Eintrag perfluorierter Tenside (PFT) in Lebensmittel. Dissertation. Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg, Naturwissenschaftliche Fakultät.
- Liagkouridis, Ioannis; Awad, Raed; Schellenberger, Steffen; Plassmann, Merle M.; Cousins, Ian T.; Benskin, Jonathan P. (2021): Combined use of total fluorine and oxidative fingerprinting for quantitative determination of side-chain fluorinated polymers in textiles. *Environ Sci Technol Lett.* DOI: 10.1021/acs.estlett.1c00822.
- Martin, Déborah; Munoz, Gabriel; Mejia-Avendaño, Sandra; Duy, Sung Vo; Yao, Yuan; Volchek, Konstantin et al. (2019): Zwitterionic, cationic, and anionic perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances integrated into total oxidizable precursor assay of contaminated groundwater. *Talanta* 195, S. 533–542. DOI: 10.1016/j.talanta.2018.11.093.
- Nikiforov, Vladimir A. (2021): Hydrolysis of FTOH precursors, a simple method to account for some of the unknown PFAS. *Chemosphere* 276, S. 130044. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2021.130044.
- Nürenberg, Gudrun; Nödler, Karsten; Lange, Frank Thomas; Schäfer, Carsten; Huber, Kristin; Scheurer, Marco (2018): Nachweis von polyfluorierten Alkylphosphatestern (PAP) und Perfluoroktansulfonamidoethanol-basierten Phosphatestern (SAmPAP) in Böden. *Mitt Umweltchem Ökotox* 24 (2), S. 28–32.

- Ruyle, Bridger J.; Pickard, Heidi M.; LeBlanc, Denis R.; Tokranov, Andrea K.; Thackray, Colin P.; Hu, Xindi C. et al. (2021a): Isolating the AFFF signature in coastal watersheds using oxidizable PFAS precursors and unexplained organofluorine. *Environ Sci Technol* 55 (6), S. 3686–3695. DOI: 10.1021/acs.est.0c07296.
- Ruyle, Bridger J.; Thackray, Colin P.; McCord, James P.; Strynar, Mark J.; Mauge-Lewis, Kevin A.; Fenton, Suzanne E.; Sunderland, Elsie M. (2021b): Reconstructing the composition of per- and polyfluoroalkyl substances in contemporary aqueous film-forming foams. *Environ Sci Technol Lett* 8 (1), S. 59–65. DOI: 10.1021/acs.estlett.0c00798.
- Sacher, F.; Lange, F. T.; Nödler, K.; Scheurer, M.; Müller, J.; Nürenberg, G. et al. (2019): Optimierung der EOF-Analytik unter Berücksichtigung der Beiträge verschiedener Stoffklassen poly- und perfluorierter Verbindungen. Forschungsbericht BWPLUS. Förderkennzeichen: L7517011 - 16.
- Schüßler, Ramona (2020): Analyse und Auswertung von Daten aus PFAS-Untersuchungen nach dem TOP-Assay-Verfahren. ein Lückenschluss zur Bewertung der Belastungssituation in Mittelbaden. Bachelorarbeit. Duale Hochschule Baden-Württemberg, Karlsruhe. Studienbereich Technik, Studiengang Sicherheitswesen Vertiefung Umwelttechnik.
- Simonnet-Laprade, Caroline; Budzinski, Hélène; Maciejewski, Kevin; Le Menach, Karyn; Santos, Raphaël; Alliot, Fabrice et al. (2019): Biomagnification of perfluoroalkyl acids (PFAAs) in the food web of an urban river: assessment of the trophic transfer of targeted and unknown precursors and implications. *Environ Sci Proc Impacts* 21 (11), S. 1864–1874. DOI: 10.1039/C9EM00322C.
- Trier, Xenia; Granby, Kit; Christensen, Jan H. (2011): Polyfluorinated surfactants (PFS) in paper and board coatings for food packaging. *Environ Sci Poll Res Int* 18 (7), S. 1108–1120. DOI: 10.1007/s11356-010-0439-3.
- Washington, John W.; Jenkins, Thomas M.; Rankin, Keegan; Naile, Jonathan E. (2015): Decades-scale degradation of commercial, side-chain, fluorotelomer-based polymers in soils and water. *Environ Sci Technol* 49 (2), S. 915–923. DOI: 10.1021/es504347u.
- Zhang, Chuhui; Hopkins, Zachary R.; McCord, James; Strynar, Mark J.; Knappe, Detlef R. U. (2019): Fate of per- and polyfluoroalkyl ether acids in the Total Oxidizable Precursor Assay and implications for the analysis of impacted water. *Environ Sci Technol Lett* 6 (11), S. 662–668. DOI: 10.1021/acs.estlett.9b00525.

