

TEXTE

04/2024

Abschlussbericht

TOP-Assay

Überprüfung der Robustheit und Durchführung einer Ringuntersuchung zur Quantifizierung von TOP-Assay in Bodeneluaten für den Wirkungspfad Boden-Grundwasser

von:

Dr. Hans Ulrich Dahme
Eurofins Umwelt West GmbH, Wesseling

Dr. Frank Küchler
15345 Rehfelde OT Werder

Herausgeber:

Umweltbundesamt

TEXTE 04/2024

Ressortforschungsplan des Bundesministeriums für
Umwelt, Naturschutz, nukleare Sicherheit und
Verbraucherschutz

Forschungskennzahl 3719 74 298 0
FB001189

Abschlussbericht

TOP-Assay

Überprüfung der Robustheit und Durchführung einer
Ringuntersuchung zur Quantifizierung von TOP-Assay in
Bodeneluataten für den Wirkungspfad Boden-Grundwasser

von

Dr. Hans Ulrich Dahme
Eurofins Umwelt West GmbH, Wesseling

Dr. Frank Küchler
15345 Rehfelde OT Werder

Im Auftrag des Umweltbundesamtes

Impressum

Herausgeber

Umweltbundesamt
Wörlitzer Platz 1
06844 Dessau-Roßlau
Tel: +49 340-2103-0
Fax: +49 340-2103-2285
buergerservice@uba.de
Internet: www.umweltbundesamt.de

Durchführung der Studie:

Eurofins Umwelt West GmbH
Vorgebirgsstraße 20
50389 Wesseling

Abschlussdatum: März 2023

Dezember 2021

Redaktion:

Fachgebiet II 2.6 Maßnahmen des Bundesbodenschutzes
Dr. Annegret Biegel-Engler

Publikationen als pdf:

<http://www.umweltbundesamt.de/publikationen>

ISSN 1862-4804

Dessau-Roßlau, Januar 2024

Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt bei den Autorinnen und Autoren.

Kurzbeschreibung: TOP-Assay

Aufgrund der großen Anzahl von 4730 Verbindungen (OECD 2018) [1], die dem Spektrum der per- und polyfluorierten Verbindungen (PFAS) zugeordnet werden, ist die vollständige Erfassung dieser Substanzgruppe durch analytische Methoden schwierig. PFAS sind nach aktueller OECD Definition von 2021 fluorierte Stoffe, die mindestens ein vollständig fluoriertes Methyl- (-CF₃) oder Methylen-Kohlenstoffatom(-CF₂-) (ohne daran gebundenes H/Cl/Br/I-Atom) enthalten. [2]. Nach heutigem Kenntnisstand müssen wir von bis zu 10.000 Verbindungen ausgehen. Die Bund/Länder-Arbeitsgemeinschaft (LAWA) hat 2017 für 13 PFAS-Verbindungen die Bewertungsgrundlage geschaffen [3]. Für die Bestimmung von Einzelstoffen existieren bereits seit einigen Jahren vom Deutschen Institut für Normung (DIN) Normen für unterschiedliche Matrices [4] [5] [6]. Jedoch sind heute gerade mal weniger als 1 Prozent aller PFAS-Verbindungen über diese Einzelstoffanalytik zugänglich. Der größte Anteil der polyfluorierten Verbindungen, die zu den Vorläuferverbindungen zählen, ist mit der reinen Einzelstoffanalytik nicht bestimmbar. Nach dem TOP-Assay-Verfahren von Houtz und Sedlak aus dem Jahr 2012 können durch eine alkalische Oxidation mit Peroxodisulfat bei Temperaturen von 85 °C (+/- 3 °C) diese Vorläuferverbindungen in bestimmbare Perfluorcarbonsäuren (PFCA) umgewandelt werden [7]. Durch eine Gehaltsbestimmung der PFCA vor und nach Oxidation kann der Gehalt an Vorläuferverbindungen (semi-)quantifiziert werden. Eine Potentialabschätzung der nachbildbaren PFCA aus Vorläuferverbindungen könnte für eine weitergehende Bewertung von Schadenfällen für den Wirkungspfad Boden - Grundwasser hilfreich sein.

$$\text{TOP } (\Delta\text{PFCA}) = ((\sum \text{PFCA oxidiertes Aliquot M2} - \sum \text{PFCA unbehandeltes Aliquot M1}) [\mu\text{g/l}]) [7]$$

Im Rahmen des Projektes sollten die Grundlagen geschaffen werden, um das TOP-Assay-Verfahren für die Bestimmung von PFAS in Bodeneluat zu normen. Hierfür wurde eine Standardarbeitsanweisung geschrieben, eine Robustheitsstudie und eine Vergleichsuntersuchung mit elf Laboren durchgeführt. Der Normenentwurf wird unter den Kennzeichen DIN 3608:2022-03 beim DIN geführt [8]. Durch die Normung sind in unterschiedlichen Laboren vergleichbare Ergebnisse wahrscheinlicher.

Abstract: TOP-Assay

Due to the large number of compounds (OECD 2018) [1] that are assigned to the spectrum of per- and polyfluorinated compounds (PFAS), which totals 4,730, complete coverage of this substance group by analytical methods is difficult. According to the current OECD definition of 2021, PFAS are fluorinated substances that contain at least one fully fluorinated methyl (-CF₃) or methylene carbon atom(-CF₂-) (without any H/Cl/Br/I atom attached to it). [2]. According to current knowledge, we must assume this covers up to 10,000 compounds. In 2017, Federal/state working group (LAWA) established an assessment basis for 13 PFAS compounds [3]. The German Institute for Standardisation (DIN) has had standards for the determination of individual substances for various matrices for several years [4] [5] [6]. However, today, less than 1% of all PFAS compounds are accessible via this single substance analysis. Precursor compounds, which account for the largest proportion of polyfluorinated compounds, cannot be determined using pure single substance analysis. According to the TOP assay method by Houtz and Sedlak from 2012, these precursor compounds can be converted into determinable perfluorocarboxylic acids (PFCA) by alkaline oxidation with peroxodisulphate at temperatures of 85 °C (+/- 3 °C) [7]. By determining the content of PFCA before and after oxidation, the content of precursor compounds can be (semi-)quantified. A potential estimate of the PFCAs that can be formed from precursor compounds could be helpful for a further assessment of damage cases for the impact pathway soil – groundwater.

TOP (Δ PFCA) = $(\sum \text{PFCA oxidised aliquot M2} - \sum \text{PFCA untreated aliquot M1}) [\mu\text{g/l}]$ [7].

The project aimed to establish the basis for standardising the TOP assay method for the determination of PFAS in soil eluates. For this purpose, a standard operating procedure was written, a robustness study and a comparative study with eleven laboratories were carried out. The draft standard is registered at DIN under the reference DIN 3608:2022-03 [8]. Through standardisation, comparable results are more likely in different laboratories.

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis.....	8
Tabellenverzeichnis	10
Abkürzungsverzeichnis	13
Zusammenfassung.....	16
Summary	21
1 Einleitung.....	25
2 Durchführung	28
2.1 Projektplan.....	28
2.2 Erläuterung und Validierung des TOP-Assay-Verfahrens	28
2.2.1 Kurzbeschreibung der TOP-Assay Methode	29
2.2.2 Vorarbeiten für die Normenentwicklung.....	31
2.3 Ermittlung geeigneter Probenahmestandorte.....	38
2.4 Durchführung der Probenahme.....	39
2.5 Charakterisierung der Bodenproben	40
2.6 Reproduzierbarkeit des TOP-Assay-Verfahrens.....	46
2.7 Normung des TOP-Assay-Verfahren	57
2.7.1 Anwendungsbereich der Norm.....	57
2.7.2 Änderungen und Ergänzungen im Normenentwurf	58
2.8 Vergleichsuntersuchung	60
2.8.1 Statistische Auswertung	62
2.8.2 Statistische Auswertung Vergleichsmessung Eluat 1.....	63
2.8.3 Statistische Auswertung Vergleichsmessung für das Eluat 2	67
3 Schlussfolgerungen.....	73
4 Quellenverzeichnis	75
A Anhang	78
A.1 Standardarbeitsanweisung SAA	78

Qualitätssicherung	79
A.2 Probenahmeprotokolle	81
A.3 Statistische Auswertung nach DIN 5725-2 für PFPeA bis PFDA, H4PFOS und Capstone B für das erste Eluat	87
A.4 Statistische Auswertung der Untersuchungen für das zweite Eluat für PFPeA bis PFDA, H4PFOS und Capstone B	91

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1:	PFAS Verteilung: Vorläufer- und nicht-Vorläufersubstanzen ...17
Abbildung 2:	PFAS Distribution: Precursor- and non-Precursor substances .21
Abbildung 3:	Projektplan28
Abbildung 4:	Oxidation von Vorläuferverbindungen mit Peroxodisulfat29
Abbildung 5:	Schematische Darstellung des TOP-Assay-Verfahren30
Abbildung 6:	Transformation von PFOSA in PFOA.....32
Abbildung 7:	Entnahmestellen von PFAS-haltigen Böden39
Abbildung 8:	2:1-Eluatuntersuchung Standort Düsseldorf.....41
Abbildung 9:	2:1 PFAS Eluatuntersuchung am Standort Mannheim44
Abbildung 10:	PFAS Feststoffuntersuchungen am Standort Mannheim44
Abbildung 11:	2:1 PFAS Eluatuntersuchungen als Schüttel- und Säuleneluat am Standort Karlsruhe mit einen organischen Kohlenstoffgehalt von null Prozent. (Humos H0).....45
Abbildung 12:	2:1 PFAS Eluatuntersuchungen als Schüttel- und Säuleneluat am Standort Reilingen mit einen organischen Kohlenstoffgehalt zwischen 8 bis 15 M-% (Humos H5).46
Abbildung 13:	Projektdesign Robustheitsstudie.....47
Abbildung 14:	Robustheitsstudie 2:1 PFAS Eluatuntersuchungen (Düsseldorf) vor Oxidation48
Abbildung 15:	Robustheitsstudie 2:1 PFAS Eluatuntersuchungen (Düsseldorf) nach Oxidation.....49
Abbildung 16:	Robustheitsstudie 2:1 PFAS Eluatuntersuchungen (Kiel) vor Oxidation51
Abbildung 17:	Robustheitsstudie 2:1 PFAS Eluatuntersuchungen (Kiel) vor Oxidation52
Abbildung 18:	Statistische Daten nach DIN ISO 5725-2 für PFPeA für das erste Vergleichseluat (Eluat 1).....87
Abbildung 19:	Statistische Daten nach DIN ISO 5725-2 für PFHxA für das erste Vergleichseluat (Eluat 1).....88
Abbildung 20:	Statistische Daten nach DIN ISO 5725-2 für PFHpA für das erste Vergleichseluat (Eluat 1).....88
Abbildung 21:	Statistische Daten nach DIN ISO 5725-2 für PFOA für das erste Vergleichseluat (Eluat 1).....89
Abbildung 22:	Statistische Daten nach DIN ISO 5725-2 für PFNA für das erste Vergleichseluat (Eluat 1).....89
Abbildung 23:	Statistische Daten nach DIN ISO 5725-2 für PFDA für das erste Vergleichseluat (Eluat 1).....90
Abbildung 24:	Statistische Daten nach DIN ISO 5725-2 für H4PFOS für das erste Vergleichseluat (Eluat 1).....90
Abbildung 25:	Statistische Daten nach DIN ISO 5725-2 für Capstone B für das erste Vergleichseluat (Eluat 1).....91

Abbildung 26:	Statistische Daten nach DIN ISO 5725-2 für PFPeA für das zweite Vergleichseluat (Eluat 2)	91
Abbildung 27:	Statistische Daten nach DIN ISO 5725-2 für PFHxA für das zweite Vergleichseluat (Eluat 2)	92
Abbildung 28:	Statistische Daten nach DIN ISO 5725-2 für PFHpA für das zweite Vergleichseluat (Eluat 2)	93
Abbildung 29:	Statistische Daten nach DIN ISO 5725-2 für PFOA für das zweite Vergleichseluat (Eluat 2).....	93
Abbildung 30:	Statistische Daten nach DIN ISO 5725-2 für PFNA für das zweite Vergleichseluat (Eluat 2).....	94
Abbildung 31:	Statistische Daten nach DIN ISO 5725-2 für PFDA für das zweite Vergleichseluat (Eluat 2).....	94
Abbildung 32:	Statistische Daten nach DIN ISO 5725-2 für H4PFOS für das zweite Vergleichseluat (Eluat 2)	95
Abbildung 33:	Statistische Daten nach DIN ISO 5725-2 für Capstone B für das zweite Vergleichseluat (Eluat 2)	95

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1:	LAWA 2017: Ableitung von Geringfügigkeitsschwellenwerten (GFS) und gesundheitliche Orientierungswerte (GOW) für das Grundwasser.....	26
Tabelle 2:	Relevante PFCA für das TOP-Assay Verfahren	29
Tabelle 3:	Transformation von Vorläuferverbindungen in messbare PFCA: Ergebnisse werden in Fluoräquivalente umgerechnet.....	32
Tabelle 4:	Richtigkeit: Dotierung mit PFOSA eines blindwertfreien Trinkwassers mit zwei unterschiedlichen Konzentrationen.....	33
Tabelle 5:	PFAS Vergleichsuntersuchung für ein 2:1-Eluat vor und nach Oxidation in zwei unterschiedlichen Laboren: Bestimmungsgrenze (BG) 0,01 µg/l.....	33
Tabelle 6:	Reproduzierbarkeit: Dotierung mit PFOSA eines blindwertfreien Trinkwassers mit zwei unterschiedlichen Konzentrationen.....	34
Tabelle 7:	PFAS Untersuchung vor und nach der Oxidation für Proben mit 3M Light water: Bestimmungsgrenze (BG): 0,01 µg/l: M1 steht für Ergebnisse der unbehandelten und M2 für Ergebnisse der oxidierten Probe.	35
Tabelle 8:	PFAS Untersuchung vor und nach der Oxidation für Proben mit Agnus Tridol S 24: Bestimmungsgrenze (BG): 0,01 µg/l: M1 steht für Ergebnisse der unbehandelten und M2 für Ergebnisse der oxidierten Probe.....	36
Tabelle 9:	PFAS Untersuchung vor und nach der Oxidation für Proben mit Chubb Niagara III: Bestimmungsgrenze (BG): 0,001 µg/l: M1 steht für Ergebnisse der unbehandelten und M2 für Ergebnisse der oxidierten Probe.....	37
Tabelle 10:	Bodenkartierung nach KA5 für die Probenahmestandorte.....	40
Tabelle 11:	Ergebnisse 2:1-Eluatuntersuchungen für den Standort Düsseldorf.....	41
Tabelle 12:	Untersuchungsergebnisse vom Standort Düsseldorf im 2:1 Eluat vor und nach Oxidation: Bestimmungsgrenze BG 0,01 µg/l	42
Tabelle 13:	Untersuchungsergebnisse vom Standort Münster A im 2:1 Eluat vor und nach Oxidation:	43
Tabelle 14:	Robustheitsstudie: 2:1 Eluatuntersuchung vor Oxidation (Düsseldorf): Bestimmungsgrenze (BG) 0,01 µg/l	48
Tabelle 15:	Robustheitsstudie 2:1 Eluatuntersuchung nach Oxidation (Düsseldorf): Bestimmungsgrenze (BG) 0,01 µg/l	49
Tabelle 16:	Robustheitsstudie: 2:1 Eluatuntersuchung vor Oxidation (Kiel) vor Oxidation Bestimmungsgrenze (BG) 0,01 µg/l	50
Tabelle 17:	Robustheitsstudie: 2:1 Eluatuntersuchung vor Oxidation (Kiel) nach Oxidation Bestimmungsgrenze (BG) 0,01 µg/l	51

Tabelle 18:	Robustheitsstudie: Relative Standardabweichung (RSD) in % von PFBA für die verschiedenen Standorten.....	53
Tabelle 19:	Robustheitsstudie: Relative Standardabweichung (RSD) in % von PFPeA für die verschiedenen Standorten.....	53
Tabelle 20:	Robustheitsstudie: Relative Standardabweichung (RSD) in % von PFHxA für die verschiedenen Standorten.....	54
Tabelle 21:	Robustheitsstudie: Relative Standardabweichung (RSD) in % von PFHpA für die verschiedenen Standorten	54
Tabelle 22:	Robustheitsstudie: Relative Standardabweichung (RSD) in % von PFOA für die verschiedenen Standorten	55
Tabelle 23:	Standardabweichung über alle Messungen der nicht oxidierten Proben in % für die untersuchten Standorte	56
Tabelle 24:	Standardabweichung über alle Messungen der oxidierten Proben in % für die untersuchten Standorte	56
Tabelle 25:	Vorgabe Untersuchungsparameter für die Vergleichsmessung mit unterschiedlichen nationalen und internationalen Laboren.....	61
Tabelle 26:	Zunahme PFCA im 2:1-Eluat einer Vergleichsprobe (exemplarisch eines Teilnehmers).....	62
Tabelle 27:	Zusammenfassung der in die Auswertung berücksichtigten PFAS Verbindungen vor und nach der Oxidation	63
Tabelle 28:	Statistische Daten nach DIN ISO 5725-2 für PFBA für das erste Vergleichseluat (Eluat1).....	64
Tabelle 29:	Relative Vergleichsstandardabweichung für PFBA bis PFDA in [%] für das erste Eluat	64
Tabelle 30:	z-Score Ergebnisse für PFBA-PFPeA-PFHxA für das erste Eluat	65
Tabelle 31:	z-Score Ergebnisse für PFHpA-PFOA-PFNA für das erste Eluat	66
Tabelle 32:	z-Score Ergebnisse für PFDA, H4PFOS und Capstone B für das erste Eluat.....	66
Tabelle 33:	Statistische Daten nach DIN ISO 5725-2 für PFBA für das zweite Vergleichseluat (Eluat2).....	67
Tabelle 35:	Relative Vergleichsstandardabweichung für PFBA bis PFDA in % für das zweite Eluat (Eluat 2).....	68
Tabelle 35:	Konzentrationen in µg/l von PFHxA bis PFNA (Labor 01 bis Labor 07).....	68
Tabelle 36:	Konzentrationen in µg/l von PFHxA bis PFNA (Labor 08 bis Labor 11).....	69
Tabelle 37:	Relative Vergleichsstandardabweichung für die Differenzbildung der PFCA (TOP).....	69
Tabelle 39:	z-Score Ergebnisse für PFBA-PFPeA-PFHxA für das zweite Eluat.....	70
Tabelle 40:	z-Score Ergebnisse für PFHpA-PFOA-PFNA für das zweite Eluat.....	71

Tabelle 41:	z-Score PFDA-H4PFOS-Capstone B (Eluat 2).....	71
-------------	---	----

Abkürzungsverzeichnis

AFFF	Wasserfilmbildendes Schaumlöschmittel, aqueous film forming foam
Abb.	Abbildung
AOF	Adsorbierbare organische Fluorverbindungen
ALA	Ständiger Ausschuss Altlasten
BG	Bestimmungsgrenze
C	Kohlenstoff
DIN	Deutsches Institut für Normung
Δ	Delta
DOC	Gelöster organischer Kohlenstoff
EFSA	Europäische Behörde für Lebensmittelsicherheit
EU	Europäische Union
EOF	Extrahierbare organische Fluorverbindungen
F	Fluor
°C	Grad Celsius
GFS	Geringfügigkeitsschwellenwert
GOW	Gesundheitlicher Orientierungswert
h	Stunden
H	Humus
IS	Interner Standard
ISO	International Organization for Standardization
KA	Kartier Anleitung
<	Kleiner
LAWA	Bund/Länder-Arbeitsgemeinschaft Wasser
LAGA	Bund/Länder-Arbeitsgemeinschaft Abfall
LABO	Bund/Länder-Arbeitsgemeinschaft Boden
LUBW	Landesanstalt für Umwelt Baden-Württemberg
L	Liter
LKP	Laborkontrollprobe
LC/MS/MS	Flüssigchromatographie mit Massenspektrometrie
M1	Messung unbehandelte Probe
M2	Messung oxidierte Probe
µg	Mikrogramm
ml	Milliliter
MS	Massenspektrometrie
MBW	Methodenblindwert
MLUK	Ministerium für Landwirtschaft, Umwelt und Klimaschutz des Landes Brandenburg

mmol/l	Millimol pro Liter
MeOH	Methanol
ng	Nanogramm
N	Anzahl
NRW	Nordrhein-Westfalen
Ox.	Oxidation
OECD	Organisation für wirtschaftliche Zusammenarbeit und Entwicklung
%	Prozent
POP	Persistente organische Schadstoffe
ppb	Parts per billion
§	Paragraph
Precursor	Vorläuferverbindungen
PE	Polyethylen
PFAS	Per- und polyfluorierte Alkylverbindungen
PFC	Per- und polyfluorierte Chemikalien
PFCA	Perfluorcarbonsäuren
PFSA	Perfluorsulfonsäuren
PFBA	Perfluorbutansäure
PFPeA	Perfluorpentansäure
PFHxA	Perfluorhexansäure
PFHpA	Perfluorheptansäure
PFOA	Perfluoroktansäure
PFNA	Perfluornononsäure
PFDA	Perfluordekansäure
PAP	Polyfluorierte Alkylphosphate
di-PAP	Fluortelomerphosphatdiester
8:2 di-PAP	8:2 Fluortelomerphosphatdiester
PFOSA (FOSA)	Perfluoroctansulfonamid
6:2FTS (H4PFOS)	6:2-Fluortelomersulfonsäure
8:2 FTS	8:2-Fluortelomersulfonsäure
N-MeFOSAA	N-Methyl-Perfluorooctansulfonamidoessigsäure
PFBS	Perfluorbutansulfonsäure
PFHxS	Perfluorhexansulfonsäure
PFHpS	Perfluorheptansulfonsäure
PFOS	Perfluoroktansulfonsäure
QToF	Quadrupole time-of-flight Spektrometrie
REACH	Europäische Chemikalienverordnung
RSD	Relative Standardabweichung
Σ	Summe

SAA	Standardarbeitsanweisung
SPE	Festphasenextraktion
TOP Assay	(Total Oxidisable Precursor)-Assay
TWI	Tolerierbare wöchentliche Aufnahmemenge (pro kg Körpergewicht)
Tab.	Tabelle
UNEP	Umweltprogramm der Vereinten Nationen
UBA	Umweltbundesamt, Dessau
US EPA	United States Environmental Protection Agency
VK	Verwertungsklasse
VUP	Verein unabhängiger Prüflabore
z. B.	zum Beispiel
z-Score	Standardisierte Zufallsvariable (z-Wert)

Zusammenfassung

Unter den per- und polyfluorierten Alkylsubstanzen (PFAS) werden organische Verbindungen verstanden, bei denen die Wasserstoffatome des Kohlenstoffgerüsts teilweise bzw. vollständig durch Fluor ersetzt sind. PFAS haben aufgrund ihrer stabilen C-F-Bindung eine hohe chemische und thermische Stabilität, was zur Anwendung in vielen Bereichen geführt hat. PFAS werden u.a. in Löschschäumen (aqueous film forming foams, AFFF), in der Galvanik, bei Textilbeschichtungen und in der Verpackungsindustrie eingesetzt. Die große Anwendungsbreite lässt sich durch das gleichzeitige Vorliegen von hydrophilen- und hydrophoben Eigenschaften erklären. Ziel des Forschungsvorhabens war es, die Voraussetzungen zu schaffen, das TOP-Assay Verfahren zur Untersuchung von Bodeneluat zu Normen und einen Normentwurf für DIN und ISO vorzulegen [8]. Im Anschluss nach Verabschiedung der Norm im DIN soll das Verfahren im ISO eingeleitet werden. Durch eine chemische Oxidation mit Peroxodisulfat können Vorläuferverbindungen in messbare Perfluorcarbonsäuren (PFCA) umgewandelt werden [7]. Durch dieses Verfahren ist eine große Anzahl an Verbindungen zugänglich, die ansonsten mit der reinen Einzelstoffanalytik nicht nachweisbar sind. Um die Motivation dieser Bestrebungen zu verstehen, müssen wir zunächst auf die Ausgangslage der PFAS-Substanzgruppe eingehen. Durch ihre jahrzehntelange Verwendung und große Anwendungsbreite sind deutschlandweit schädliche Boden- und Grundwasserveränderungen festgestellt worden [9]. Mittlerweile können selbst in industriefernen Gebieten auch außerhalb von Schadensfällen PFAS in Spuren in der Umwelt (ubiquitär) nachgewiesen werden. Nachfolgend zum ersten Nachweis von PFAS-Verbindungen in der Ruhr im Jahr 2006 wurde in Deutschland durch das DIN eine Einzelstoffanalytik mittels LC/MS/MS für verschiedene Matrices etabliert [4] [5]. Auch im Bereich ISO wurde eine Norm für Wasser mit erweitertem Untersuchungsspektrum entwickelt [6]. Die Einzelstoff-Analytik von ausgewählten PFAS-Verbindungen mittels LC/MS/MS unter Berücksichtigung matrixspezifischer Probenvorbereitung ist etabliert und kann in der Überwachung der Vorgaben aus Verordnungen und Gesetzen verschiedenster Art routinemäßig in vielen Analysenlaboren in großen Stückzahlen durchgeführt werden. Die Einzelstoffuntersuchung ist momentan das einzige Verfahren, das die in der LAWA von 2017 vorgegebenen Geringfügigkeitsschwellenwerte (GFS) und gesundheitlichen Orientierungswerte (GOW) vorgegebenen Werte erreichen kann [3]. Jedoch ist durch die Einzelstoffanalytik nur ein geringer Anteil an möglichen Verbindungen zugänglich (vgl. Abb. 1). Nach neueren Erkenntnissen können Vorläuferverbindungen bis zu 80 Prozent des Gesamtanteils an PFAS in Böden ausmachen [10].

Abbildung 1: PFAS Verteilung: Vorläufer- und nicht-Vorläufersubstanzen



Abbildung 1 stellt dar, dass nur ein geringer Anteil der PFAS-Verbindungen durch die Einzelstoff Analytik zugänglich ist. Insgesamt überwiegt der Anteil der Vorläuferverbindungen.

Quelle: Eigene Darstellung, Eurofins Umwelt West GmbH

Dies liegt unter anderem an der mangelnden Verfügbarkeit von rückführbaren Standards und der dazugehörigen internen Standards, die für die Qualität der Ergebnisse notwendig sind. Durch Transformation von polyfluorierten Alkylverbindungen in PFCA kann das Grundwasser nachträglich belastet und gegebenenfalls die Geringfügigkeitsschwellenwerte (GFS) bzw. gesundheitliche Orientierungswerte (GOW) überschreiten. Gerade bei der Nutzung von Böden, bei denen Böden nach den im Bundesleitfaden vorgegebenen Verwertungsklassen VK 1 bis VK3 verwertet werden [9], kann durch eine nicht erkannte PFAS-Belastung durch polyfluorierte Verbindungen das Grundwasser über den zulässigen Werten nachträglich belastet werden. Aus diesem Grund ist der Anteil an Vorläuferverbindungen, die nicht durch die reine Einzelstoffanalytik zugänglich sind, für eine Gesamtbetrachtung von Schadenfällen wichtig. Speziell AFFF-Löschschäume können eine große Anzahl unterschiedlicher per- und polyfluorierter Verbindungen enthalten. [11]. Diese Verbindungen sind nur unzureichend mit der Einzelstoffanalytik zugänglich. Momentan existiert sowohl national als auch international keine Norm für das TOP-Assay-Verfahren. Die Abschätzung des Potenzials an Vorläuferverbindungen und deren Transformation zu PFCA kann bei der Bewertung hilfreich sein und sollte zukünftig mehr Gewicht bekommen.

Durch Normung von Verfahren werden Labore die Untersuchungen nach einer einheitlichen Methode durchführen, so dass die Vergleichbarkeit der Untersuchungsergebnisse wahrscheinlicher wird. In allen Bereichen, in denen eine hinreichende Rechtssicherheit geboten ist, sollte daher stets auf Basis von genormten Verfahren gearbeitet werden. Im Projekt sollte die TOP-Assay-Methode bewertet, eine Standardarbeitsanweisung erstellt und beim DIN-Ausschuss eine Normung eingeleitet werden. Des Weiteren sollte an Bodeneluat die Robustheit der Methode bestimmt und eine Laborvergleichsuntersuchung durchgeführt werden.

Das Projekt sollte die Grundlagen schaffen, um das TOP-Assay-Verfahren im DIN im Bereich der Bodeneluat für den Wirkungspfad Boden - Grundwasser zu normen [8]. Um eine weitere Möglichkeit zur Bewertung von PFAS-Schadenfällen im Bereich des Grundwassers zu schaffen, sind gerichts-feste Ergebnisse mit einer Standardmethode notwendig.

Ausgehend von einer überarbeiteten Standardarbeitsanweisung (SAA) wurde zunächst die Methode für 2:1 Eluate nach DIN 19529:2015-12 und DIN 19528:2009-01 [12] [27] und mit Löschschaum kontaminiertes Wasser validiert. Die Methode basiert auf einer Veröffentlichung von Houtz und Sedlak aus dem Jahr 2012 [7]. Bei diesem Verfahren werden alle potenziell zu den überwachten PFCA oxidierbaren Vorläufersubstanzen (Precursor) chemisch oxidiert. Durch die erneute Vermessung der regulierten Einzelverbindungen wird die potenzielle Fracht an – durch Prozesse im Untergrund – bildbaren relevanten Substanzen bestimmt. Sind Vorläufersubstanzen in der Probe vorhanden, wird sich nach dem Oxidationsschritt der Gehalt an PFCA erhöhen. Der TOP-Assay kann durch dieses Vorgehen zu einer Abschätzung führen, welche Menge an überwachten PFCA durch abiotische und mikrobielle Transformationsprozesse potenziell entstehen kann.

Da es keine Referenzmaterialien gibt, muss die Richtigkeit der Methode über Dotierungsexperimente erfolgen. Dieser Sachverhalt kann genutzt werden, um die Korrektheit der Methode über eine Dotierung von blindwertfreiem Wasser mit zwei unterschiedlichen Konzentrationsniveaus an vier unterschiedlichen Tagen zu prüfen. Die Wiederfindung lag im Schnitt über alle Experimente bei 83,7 Prozent und somit innerhalb des vordefinierten Akzeptanzbereichs von 70-110 Prozent. Der Oxidationsprozess liefert daher eine Massenbilanz in hinreichender Korrektheit. Ferner wurde eine erste Vergleichsuntersuchung mit einem weiteren Eurofins-Labor durchgeführt. Die Ergebnisse der beiden Labore sind vergleichbar. Sowohl Richtigkeit mit > 80 Prozent Wiederfindung in der Massenbilanz der Fluoräquivalenten, als auch Robustheit des Verfahrens < 20 Prozent erlauben entsprechende Untersuchungen mit der zur Bewertung notwendigen Genauigkeit. Die Methode ist daher geeignet, die potenzielle Last an nachbildbaren PFCA durch entsprechende Vorläufersubstanzen abzuschätzen. Die Abwesenheit von Vorläufersubstanzen nach Oxidation ist als elementares Qualitätskriterium erkannt und eingeführt.

Weiterhin musste nachgewiesen werden, dass der TOP-Assay eine ausreichende Robustheit aufweist. Hierfür wurden zunächst kontaminierte Flächen in Deutschland identifiziert. Insgesamt wurden 30 Standorte mit Schadensfällen in einer Datenbank erfasst. In der Datenbankabfrage wurden auch Untersuchungsergebnisse aus vorherigen Erkundungen erfragt. Neben Untersuchungsergebnisse im Feststoff und im wässrigen Eluat wurden auch teilweise Summenparameter Ergebnisse übermittelt. Auf Basis der Daten wurden insgesamt elf Standorte für eine Probenahme ausgewählt. Die Entnahmen wurden im Juli 2020 durchgeführt. Bei der Auswahl der Standorte wurde darauf geachtet, Böden mit unterschiedlichen Humusgehalten zu beproben, Diese lagen zwischen 0 bis 15 Prozent Kohlenstoffgehalt (H0-H5) (vgl. Tab. 10). Weiterhin konnten unterschiedliche Quellen wie Löschschaumeinsatz oder Verunreinigungen durch Auftrag von mit PFAS verunreinigtem Kompost in die Betrachtung einbezogen werden. Von allen Bodenproben wurden PFAS-Untersuchungen in Schüttel- und Säuleneluaten durchgeführt, um zu prüfen, ob die Feststoffe wirklich für die Robustheitsstudie geeignet sind.

Die eigentliche Robustheitsstudie erfolgte sowohl in Schüttel- als auch im Säuleneluaten an neun unterschiedlichen Böden. Die eigenen Untersuchungen bestätigen die Untersuchungen der Landesanstalt für Umwelt Baden-Württemberg (LUBW) [13], dass bei geringen PFAS-Gehalten die Säuleneluat höhere Werte als das Schütteluat liefern. Für die Robustheitsstudie wurden an fünf unterschiedlichen Tagen sowohl die unbehandelte als auch die oxidierte Probe als Mehrfachmessung untersucht. Insgesamt konnte bei der Robustheit ein Zeitraum von 14 Tagen abgebildet werden. Die Robustheitsstudie sollte zeigen, dass sich die analytisch ermittelten Gehalte in der Probe über einen bestimmten Zeitraum nicht signifikant verändern. Bei der Untersuchung der Robustheit wurden die Säuren Perfluorbutansäure (PFBA) bis Perfluordekansäure (PFDA) betrachtet. Über alle 60 Messungen konnte durch die

Robustheitsstudie sowohl der unbehandelten Proben als auch von den oxidierten Proben eine deutliche Unterschreitung der relativen Standardabweichung (RSD) von kleiner 30 Prozent realisiert werden. Lediglich bei PFDA für die Säuleneluate der oxidierten Probe lag die RSD größer 30 Prozent. Hierbei muss beachtet werden, dass bei der nachträglichen Bildung der Säuren durch Oxidation PFDA eine stark untergeordnete Rolle spielt. Durch die Oxidation der Bodeneluate mit Peroxodisulfat bilden sich hauptsächlich bei den verwendeten Böden die Perfluorcarbonsäuren zwischen C4 bis C8. Die Robustheitsstudie konnte zeigen, dass die Analytik unter Standardbedingungen keinen großen Veränderungen unterliegt. Die thermisch und chemisch stabile Substanzgruppe der PFAS ist mit der Zeit einer sehr geringfügigen Konzentrationsänderung unterworfen. Die TOP-Assay-Methode ist somit hinreichend robust. Ferner konnten nach der Oxidation mit Peroxodisulfat bei keiner Probe mehr Vorläuferverbindungen festgestellt werden. In vielen Laboren gehören unterschiedliche Vorläuferverbindungen zu den gängigen Untersuchungsprogrammen, so dass die Vorläuferverbindungen bei der TOP-Assay-Methode miteinbezogen werden können.

Das Projekt wurde mehrfach beim DIN in unterschiedlichen Arbeitskreisen vorgestellt. Die Arbeitskreise entsprachen dem Wunsch, die Normung des Verfahrens unter der Bezeichnung DIN 3806:2022-03 voranzutreiben [8]. Eine Mehrfachvorstellung des Projekts war notwendig, da zunächst geklärt werden musste, in welchem Arbeitskreis das TOP-Assay-Verfahren entwickelt werden soll. Das Verfahren ist auf 18 Monate ausgelegt. Im Arbeitskreis NA 119-01-02-02-05, geleitet von Herrn Dr. Ruderisch als Obmann, wurde ein Normentwurf erstellt und den Teilnehmern zur Kommentierung überreicht. In weiteren Sitzungen wurden Änderungen vorgenommen, da sich z. B. herausgestellt hat, dass die Direkteinspritzung anstelle der SPE-Anreicherung für die PFAS-Bestimmung verwendet wird, die Reaktionszeiten länger als 6 Stunden betragen, oder dass das Heizmedium vom Schüttelbad abweichend ist. Durch die konstruktiven Diskussionen konnte ein Entwurf realisiert werden, der eine breite Zustimmung gefunden hat. Im Normenentwurf wurden zwei Akzeptanzkriterien für das TOP-Assay-Verfahren festgelegt. Erstens sollte nach der Oxidation festgelegte Vorläuferverbindungen wie z. B. H4PFOS nicht mehr nachweisbar sein. Zweitens sollte die relative Standardabweichung für das TOP-Assay-Verfahren 30 Prozent nicht überschreiten, so dass eine erweiterte Messunsicherheit von maximal 60 Prozent eingehalten wird.

Für die Normung des Verfahrens musste ebenfalls eine Vergleichsmessung zwischen verschiedenen Laboren stattfinden. Insgesamt konnten wir für die Vergleichsuntersuchung 13 Teilnehmer gewinnen. Aus Kapazitätsgründen haben zwei Teilnehmer nicht fristgerecht Ergebnisse geliefert. Bei der Auswertung der Vergleichsmessung konnten elf Labore berücksichtigt werden. Den Teilnehmern wurden zwei unterschiedliche Eluate zur Verfügung gestellt. Die statistische Auswertung der Ergebnisse erfolgte durch das Unternehmen quo data aus Dresden. Beim ersten Eluat war die relative Vergleichsstandardabweichung (RSD) aller Säuren der unbehandelten als auch der oxidierten Probe deutlich unterhalb von 30 Prozent. Beim zweiten Eluat gab es bei den oxidierten Proben bei den Säuren Perfluorhexansäure (PFHxA) bis zur Perfluornonansäure (PFNA) eine relative Standardabweichung RSD von größer 30 Prozent. Nach Ursachenforschung besteht zumindest der Verdacht, dass die erhöhte Standardabweichung bei den Laboren durch Verdünnungen entstanden sind. Denn die Ergebnisse der unbehandelten Probe waren bei allen Laboren sehr ähnlich, sodass von einer guten Homogenität ausgegangen werden kann. Der Mittelwert der relativen Vergleichsstandardabweichung beim ersten Eluat lag bei 13,9 Prozent. Die Ergebnisse des unverdünnten ersten Eluats zeigen somit eine hohe Präzision. Weiterhin konnten für das TOP-Assay selbst für das erste Eluat eine relative Vergleichsstandardabweichung von 10,28 Prozent und für das zweite Eluat von 24,14 Prozent bestimmt werden, sodass das erste Akzeptanzkriterium für beide Eluate eingehalten wurde. Die Diskussion mit dem DIN-

Arbeitskreis und dem Fachbeirat Bodenuntersuchungen fand regelmäßig in den Jahren 2022 und 2023 statt. Nach der finalen Kommentierungsphase im DIN-Arbeitskreis im April 2023 wird die Norm DIN 3608 nun an die weiteren Arbeitskreise des DIN zur Finalisierung überreicht, sodass wir von einer Normung des TOP-Assay-Verfahrens im Herbst 2023 ausgehen.

Normen sind immer Konventionen und haben nicht den Anspruch, alle möglichen Verbindungen zu erfassen. Bereits in den frühen 2000er Jahren wurden die langkettigen PFOS und PFOA durch kurzkettige PFAS ersetzt. Es wurde Ammonium-4,8-dioxa-3H-perfluorononansäure (ADONA) entwickelt, um das Ammoniumsalz von PFOA als Emulgator bei der Herstellung von Fluoropolymeren zu ersetzen [14]. Das Ammoniumsalz von Hexafluorpropylenoxid-Dimersäure [HFPO-DA, GenX] wurde als Verarbeitungshilfsmittel verwendet, um das Ammoniumsalz von PFOA in Luorpolymer-Herstellungsprozessen zu ersetzen. [15]. Adona wird z.B. durch Oxidation in Perfluor-3-methoxypropansäure (PFMoPrA) und weitere unbekannte Verbindungen umgewandelt [16]. Da PFMoPrA nicht standardmäßig untersucht wird, werden solche Verbindungen beim TOP-Assay nicht erfasst. Diese Ether Verbindungen werden durch das TOP-Assay-Verfahren nur unzureichend erfasst. GenX wird bereits in vielen europäischen Ländern wie z. B. in den Niederlanden [37] in Flüssen nachgewiesen, weswegen diese Verbindungen in vielen Laboren bereits in den Untersuchungsprogrammen beinhaltet sind. Beim TOP-Assay werden lediglich die PFCA mit Kettenlängen ab C4 erfasst. Es wurde zwischenzeitlich nachgewiesen, dass auch Transformationsprodukte < C4 entstehen können. Die Bildung von Perfluorpropansäure (PFPrA) und Trifluoressigsäure (TFA) sind weitere Transformationsprodukte, die mit der TOP-Assay-Methode nicht erfasst werden. Dies führt jedoch zu einem Minderbefund beim TOP-Assay-Verfahren [17]. Diese Verbindungen können jedoch nicht mit der PFAS-Analytik nach DIN-38407-42:2011-03 erfasst werden. Momentan beschäftigt sich der DIN mit der Erstellung einer Norm für die kurzkettigen PFAS. Zur Vervollständigung des Anteils an Vorläuferverbindungen sollte diese kurzkettigen PFAS (<C4) zukünftig mitberücksichtigt werden.

Summary

Per- and polyfluorinated alkyl substances (PFAS) are organic compounds in which the hydrogen atoms of the carbon skeleton have been partially or completely replaced by fluorine. Due to their stable C-F bond, PFAS have a high chemical and thermal stability, which has led to their widespread use. PFAS are used, among other things, in aqueous film forming foams (AFFF), electroplating, textile coatings, and in the packaging industry. This wide range of applications is credited to the fact that they have both hydrophilic and hydrophobic properties. The aim of the research project was to develop the prerequisites for standardising the TOP assay method for the examination of soil eluates and to submit a draft name for DIN and ISO [8]. Following the adoption of the standard in DIN, the procedure is to be initiated in ISO. Precursor compounds can be converted into measurable perfluorocarboxylic acids (PFCA) by chemical oxidation with peroxodisulphate [7]. This process makes a large number of compounds accessible that are otherwise undetectable by pure single-substance analysis. In order to understand the motivation behind these efforts, we must first look at the PFAS situation we started with. Due to their decades-long use and wide range of applications, harmful changes to soil and groundwater have been detected throughout Germany [9]. In the meantime, traces of PFAS can be detected (ubiquitously) in the environment, even in areas far from industry, outside of cases of damage. Following the first detection of PFAS compounds in the Ruhr in 2006, single substance analysis by LC/MS/MS for various matrices was established in Germany by DIN [4] [5]. A standard for water with an extended analysis spectrum was also developed in the ISO field [6]. The single substance analysis of selected PFAS compounds by LC/MS/MS, taking into account matrix-specific sample preparation, is established and can be carried out routinely in large quantities in many analytical laboratories in order to monitor whether the requirements of various regulations and laws are met. Single substance analysis is currently the only method that can achieve the low threshold values (GFS) and health orientation values (GOW) specified in the LAWA of 2017 [3]. However, only a small proportion of possible compounds is accessible through single substance analysis (cf. Fig. 1). According to recent findings, precursor compounds can account for up to 80 percent of the total proportion of PFAS in soils [10].

Figure 2: PFAS Distribution: Precursor- and non-Precursor substances

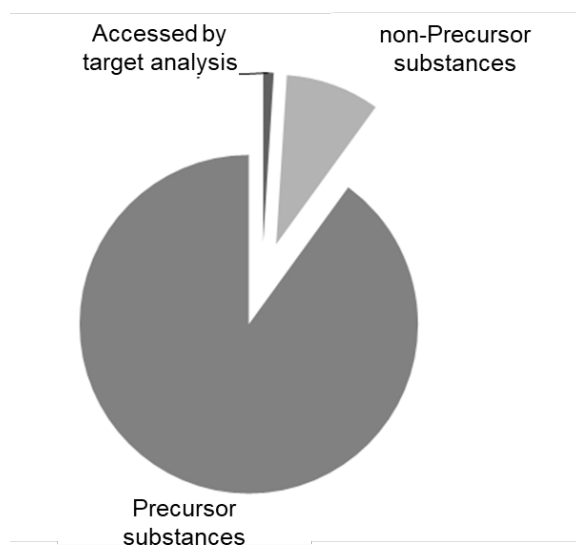


Figure 2 shows that only a small proportion of PFAS compounds are accessible by single-substance analysis. Overall, the proportion of precursor compounds predominates.

Source: Own illustration, Eurofins Umwelt West GmbH“

This is due, among other things, to the lack of availability of traceable standards and the associated internal standards that are necessary for the quality of the results. Transformation of polyfluorinated alkyl compounds into PFCAs can subsequently pollute groundwater and, if necessary, exceed the de minimis threshold values (GFS) or health orientation values (GOW). Particularly in the case of the use of soils where soils are recycled according to the recycling classes VK 1 to VK3 specified in the Federal Guideline [9], unrecognised PFAS contamination by polyfluorinated compounds can subsequently pollute the groundwater above the permissible values. For this reason, the proportion of precursor compounds that are not accessible by pure single substance analysis is important for an overall consideration of damage cases. A3F firefighting foams in particular can contain a large number of different perfluorinated and polyfluorinated compounds. [11]. These compounds are only insufficiently accessible with target analysis. Currently, there is no standard for the TOP assay procedure, either nationally or internationally. The estimation of the potential of precursor compounds and their transformation to PFCAs can be helpful in the assessment and should be given more weight in the future.

By standardising procedures, laboratories will carry out the tests according to a uniform method, so that the comparability of the test results becomes more likely. In all areas where sufficient legal certainty is required, work should therefore always be based on standardised procedures. In the project, the TOP assay method should be evaluated, a standard operating procedure should be drawn up and standardisation should be initiated with the DIN committee. Furthermore, the robustness of the method was to be determined on soil eluates and a laboratory comparative study was to be carried out.

The project was to create the basis for standardising the TOP assay method in DIN in the field of soil eluates for the impact pathway soil - groundwater [8]. In order to create another possibility for the assessment of PFAS damage cases in the area of groundwater, court-proof results with a standard method are necessary.

Based on a revised standard operating procedure (SAA), the method was first validated for 2:1 eluates according to DIN 19529:2015-12 and DIN 19528:2009-01 [12] [27] and water contaminated with fire-fighting foam. The method is based on a publication by Houtz and Sedlak from 2012 [7]. In this method, all precursors potentially oxidisable to the monitored PFCAs are chemically oxidised. By re-measuring the regulated individual compounds, the potential load of relevant substances that can be formed - through processes in the subsurface - is determined. If precursors are present in the sample, the PFCA content will have increased after the oxidation step. Through this procedure, the TOP assay can lead to an estimate of the amount of monitored PFCA that can potentially be formed through abiotic and microbial transformation processes.

Since there are no reference materials, the accuracy of the method must be verified by doping experiments. This fact can be used to test the correctness of the method via a doping of blank-free water with two different concentration levels on four different days. The recovery was on average 83.7 percent over all experiments and thus within the predefined acceptance range of 70-110 percent. The oxidation process therefore provides a mass balance with sufficient correctness. Furthermore, a first comparative study was carried out with another Eurofins laboratory. The results of the two laboratories are comparable. Both correctness with >80 percent recovery in the mass balance of the fluorine equivalents and robustness of the method <20 percent allow corresponding investigations with the accuracy necessary for evaluation. The method is therefore suitable for estimating the potential load of PFCAs that can be replicated by corresponding precursor substances. The absence of precursors after oxidation is recognised and introduced as an elementary quality criterion.

Furthermore, it had to be demonstrated that the TOP assay has sufficient robustness. For this purpose, contaminated sites in Germany were first identified. A total of 30 sites with contamination were recorded in a database. The database query also included investigation results from previous investigations. In addition to investigation results in the solid matter and in the aqueous eluate, sum parameter results were also transmitted in some cases. Based on the data, a total of eleven sites were selected for sampling. The sampling was carried out in July 2020. When selecting the sites, care was taken to sample soils with different humus contents, ranging from 0 to 15 percent carbon content (H0-H5) (cf. Tab. 10). Furthermore, different sources such as the use of fire-fighting foam or contamination through the application of compost contaminated with PFAS could be included in the analysis. PFAS investigations in shake and column eluate were carried out on all soil samples to check whether the solids were really suitable for the robustness study.

The actual robustness study was carried out in both shake and column eluate on nine different soils. The own investigations confirm the investigations of the Landesanstalt für Umwelt Baden-Württemberg (LUBW) [13] that at low PFAS contents the column eluates provide higher values than the shake eluate. For the robustness study, both the untreated and the oxidised sample were examined as multiple measurements on five different days. In total, a time period of 14 days could be mapped for the robustness. The robustness study should show that the analytically determined contents in the sample do not change significantly over a certain period of time. In the robustness study, the acids perfluorobutanoic acid (PFBA) to perfluorodecanoic acid (PFDA) were considered. Over all 60 measurements, the robustness study of both the untreated samples and the oxidised samples showed that the relative standard deviation (RSD) was significantly less than 30 percent. Only in the case of PFDA for the column eluate of the oxidised sample was the RSD > 30 percent. It must be noted here that PFDA plays a strongly subordinate role in the subsequent formation of the acids by oxidation. By oxidation of the soil eluates with peroxodisulphate, mainly the perfluorocarboxylic acids between C4 to C8 are formed. The robustness study could show that the analytics are not subject to major changes under standard conditions. The thermally and chemically stable substance group of PFAS is subject to a very slight change in concentration over time. The TOP assay method is therefore sufficiently robust. Furthermore, no precursor compounds could be detected in any sample after oxidation with peroxodisulphate. In many laboratories, different precursor compounds are part of the common investigation programmes, so that the precursor compounds can be included in the TOP assay method.

The project was presented several times at DIN in different working groups. The working groups complied with the wish to promote the standardisation of the method under the designation DIN 3806:2022-03 [8]. A multiple presentation of the project was necessary because it first had to be clarified in which working group the TOP assay procedure should be developed. The procedure is designed for 18 months. In the working group NA 119-01-02-05, headed by Dr. Ruderisch as chairman, a draft standard was prepared and submitted to the participants for comments. In further meetings, changes were made because, for example, it turned out that direct injection was used instead of SPE enrichment for the PFAS determination, the reaction times were longer than 6 hours, or the heating medium was different from the shaking bath. Through constructive discussions, a draft could be realised that found broad acceptance. Two acceptance criteria for the TOP assay procedure were specified in the draft standard. First, after oxidation, fixed precursor compounds such as H4PFOS should no longer be detectable. Secondly, the relative standard deviation for the TOP assay procedure should not exceed 30 percent, so that an expanded measurement uncertainty of a maximum of 60 percent is observed.

For the standardisation of the procedure, a comparative measurement between different laboratories also had to take place. In total, we were able to recruit 13 participants for the comparative study. For capacity reasons, two participants did not deliver results on time. Eleven laboratories could be considered for the evaluation of the comparative measurement. The participants were provided with two different eluates. The statistical evaluation of the results was carried out by the company quo data from Dresden. In the first eluate, the relative standard deviation (RSD) of all acids of the untreated as well as the oxidised sample was clearly below 30 percent. In the second eluate, the relative standard deviation (RSD) of the oxidised samples for the acids perfluorohexanoic acid (PFHxA) to PFNA was greater than 30 %. After investigating the causes, there is at least the suspicion that the increased standard deviation at the laboratories resulted from dilutions. The results of the untreated sample were very similar in all laboratories, so that a good homogeneity can be assumed. The mean value of the relative comparison standard deviation for eluate 1 was 13.9 percent. The results of the undiluted eluate 1 thus show a high precision. Furthermore, for the TOP assay itself, a relative reproducibility standard deviation of 10.28 % could be determined for the first eluate and 24.14 % for the second eluate, so that the first acceptance criterion was met for both eluates. The discussion with the DIN Working Group and the Soil Testing Advisory Board took place regularly in 2022 and 2023. After the final comment phase in the DIN working group in April 2023, the DIN 3608 standard will now be submitted to the other DIN working groups for finalisation, so that we expect the TOP assay method to be standardised in autumn 2023.

Standards are always conventions and do not claim to cover all possible compounds. Already in the early 2000s, the long-chain PFOS and PFOA were replaced by short-chain PFAS. Ammonium-4,8-dioxa-3H-perfluorononanoic acid (ADONA) was developed to replace the ammonium salt of PFOA as an emulsifier in the production of fluoropolymers [14]. The ammonium salt of hexafluoropropylene oxide dimeric acid [HFPO-DA, GenX] was used as a processing aid to replace the ammonium salt of PFOA in fluoropolymer manufacturing processes. [15]. For example, Adona is converted to perfluoro-3-methoxypropanoic acid (PFMoPrA) and other unknown compounds by oxidation [14]. Since PFMoPrA is not standardly assayed, such compounds are not detected by the TOP assay. These ether compounds are poorly detected by the TOP assay procedure. GenX is already detected in rivers in many European countries, such as the Netherlands [16], which is why these compounds are already included in the assay programs in many laboratories. In the TOP assay, only PFCAs with chain lengths of C4 or longer are detected. In the meantime, it has been demonstrated that transformation products < C4 can also be formed. The formation of perfluoropropanoic acid (PFPrA) and trifluoroacetic acid (TFA) are further transformation products that are not detected by the TOP assay method. However, this leads to an underdetection in the TOP assay method [17]. However, these compounds cannot be detected with the PFAS analysis according to DIN-38407-42:2011-03. At the moment, DIN is dealing with the preparation of a standard for the short-chain PFAS. To complete the proportion of precursor compounds, these short-chain PFAS (<C4) should also be taken into account in the future.

1 Einleitung

Erst um das Jahr 1930 setzte die industrielle Entwicklung der organischen Fluorchemie ein. Ein Verfahren zur Gewinnung von organischen Fluorverbindungen wurde 1948 von J.H. Simons entwickelt [18]. Ab 1951 konnten teil- oder perfluorierte Kohlenwasserstoffe ökonomisch durch Elektrolyse im wasserfreien Fluorwasserstoff im industriellen Maßstab hergestellt werden. PFAS-Verbindungen sind anthropogene Stoffe. Die bekanntesten Vertreter der PFAS sind die Perfluorcarbonsäuren (PFCA) und die Perfluorsulfonsäuren (PFSA). Nach OECD wird bei den perfluorierten Alkylverbindungen zwischen kurzkettigen und langkettigen Verbindungen unterschieden. Als langkettig gelten PFCA mit mindestens sieben Kohlenstoffatomen und bei den PFSA mit mindestens sechs Kohlenstoffatomen [OECD, 2013]. PFAS sind persistent und verbleiben somit für einen langen Zeitraum in der Umwelt. Untersuchungen von J. W. Martin et. al an Regenbogenforellen konnte zeigen, dass die Bioakkumulationsfaktoren mit zunehmender Länge der perfluorierten Kette zunehmen. Die Bioakkumulation von Sulfonaten ist größer als die von Carboxylaten mit gleicher Kettenlänge. Dies weist darauf hin, dass der hydrophobe Charakter nicht die einzige Einflussgröße für das PFAS-Akkumulationspotenzial ist. Auch die Säurefunktion muss berücksichtigt werden [19]. Die Bioakkumulation wurde ebenfalls in einer Umweltstudie, bei der insgesamt 1109 Blutplasma Proben auf zwölf PFAS-Verbindungen bei Kindern im Alter von drei bis siebzehn Jahren untersucht wurden, bestätigt [20]. Perfluorooctansulfonsäure (PFOS) und Perfluorooctansäure (PFOA) besitzen im Tierversuch lebertoxische, krebserregende und reproduktionstoxische Eigenschaften. Häufig findet die toxikologische Bewertung auf Basis von human- und ökotoxikologischen Untersuchungen nur von Einzelsubstanzen statt. In der Regel liegen unterschiedliche PFAS-Verbindungen gleichzeitig vor. Untersuchungen an pharmazeutischen Produkten zeigten, dass bei Mischungen das toxikologische Potential bei gleicher Konzentration ansteigen kann [28]. Dieser Sachverhalt sollte zukünftig auch für PFAS betrachtet werden. Aufgrund ihrer Persistenz wurde für PFOS noch vor Inkrafttreten der EU-REACH Verordnung ein EU-weites Verbot beschlossen [21]. Für bestimmte Bereiche, wie der Einsatz in Galvanikbädern, gab es zeitliche Ausnahmeregelungen. Heute ist der Einsatz von PFOS lediglich bei der Verwendung als Mittel zur Sprühnebelunterdrückung für nicht dekoratives Hartverchromen (Chrom VI) in geschlossenen Kreislaufsystemen zulässig. Mit der Verordnung (EU) 2020/784 wurde die POP-Verordnung (2019/1021) mit dem Hinzufügen von PFOA einschließlich ihrer Salze und Vorläuferverbindungen zu Anhang I ergänzt [22]. Die Beschränkung erfolgt in mehreren Stufen bis zum Jahr 2032, um den Wechsel auf alternative Verbindungen zu ermöglichen. Für PFOA, deren Salze oder Vorläuferverbindungen gelten Grenzwerte von 25 ppb sowie 1000 ppb für Vorläuferverbindungen. Weitere PFAS-Verbindungen befinden sich momentan in Diskussion. Die europäische Lebensmittelbehörde EFSA (European Food Safety Authority) hat im September 2020 auf Basis von wissenschaftlichen Studien eine Neubewertung der maximalen wöchentlichen Aufnahme in Höhe von 4,4 Nanogramm (ng) pro Kilogramm Körpergewicht je Woche veröffentlicht. Im Gegensatz zu früheren Regelungen wurden weitere Verbindungen aufgenommen und die maximal wöchentliche Aufnahme deutlich reduziert. Die neue Bewertung der EFSA von 2020 berücksichtigt in der Bewertung vier PFAS-Verbindungen [23].

- Perfluorooctansäure (PFOA)
- Perfluornonansäure (PFNA)
- Perfluorooctansulfonsäure (PFOS)
- Perfluorhexansulfonsäure (PFHxS)

Die größte Gruppe der PFAS-Verbindungen sind dem Spektrum der polyfluorierten Alkylverbindungen zuzuordnen. Typische Vertreter dieser Gruppe sind Verbindungen wie Fluortelomersulfonsäure 6:2 FTS, Capstone und polyfluorierte Alkylphosphatester (PAP). Vorläuferverbindungen können durch eine chemische Oxidation mit Peroxodisulfat bei 85 °C in PFCA transformiert werden [7]. Durch Differenzbildung der gebildeten PFCA von den vorher vorhandenen PFCA kann der Anteil an Vorläuferverbindungen bestimmt werden. Hierbei muss bedacht werden, dass Verbindungen wie fluorierte Ether nur unvollständig oder gar nicht oxidiert werden können. Während Perfluorooctansulfonamid (PFOSA) zu einem definierten Transformationsprodukt PFOA führt, werden für die teilfluorierten Verbindungen wie z. B. 8:2-FTS mehrere PFCAs als Transformationsprodukte beobachtet. Es ist zu betonen, dass die tatsächliche Transformation im Umweltkompartiment anderen Mechanismen folgt und somit zu abweichenden Transformationsproduktverhältnissen führen kann [40]. Die PFAS-Liste der OECD/UNEP Global PFC Group von 2018 weist insgesamt 4730 PFAS-Verbindungen mit konkreten CAS-Nummern aus, kann jedoch als unvollständig angesehen werden [1]. PFAS sind nach aktueller Definition von 2021 fluorierte Stoffe, die mindestens ein vollständig fluoriertes Methyl- (-CF₃) oder Methylen-Kohlenstoffatom (-CF₂-) (ohne daran gebundenes H/Cl/Br/I-Atom) enthalten. [2]. Nach heutigem Kenntnisstand müssen wir von mindestens 10000 PFAS-Verbindungen ausgehen, da sich 2021 die Nomenklatur überarbeitet wurde.

Im Folgenden soll aufgezeigt werden, welche Bewertungsmöglichkeiten bereits in den verschiedenen Regelwerken zu finden sind. Die LAWA (Bund/Länder Arbeitsgemeinschaft Wasser) hat 2017 auf Basis von human- und ökotoxikologischen Studien Geringfügigkeitsschwellenwerte (GFS) für einzelne PFAS abgeleitet [3]. Diese wurden um weitere PFAS-Verbindungen auf Basis des Gesundheitlicher Orientierungswert (GOW)-Konzeptes des Umweltbundesamtes erweitert [24].

Tabelle 1: LAWA 2017: Ableitung von Geringfügigkeitsschwellenwerten (GFS) und gesundheitliche Orientierungswerte (GOW) für das Grundwasser

Stoffname	GFS [µg/l]	Stoffname	GOW [µg/l]
PFBA	10	H4PFOS	0,1
PFHxA	6,0	PFOSA	0,1
PFOA	0,1	PFPeA	3,0
PFNA	0,06	PFHpA	0,3
PFBS	6,0	PFDA	0,1
PFHxS	0,1	PFHpS	0,3
PFOS	0,1		

In Tabelle 1 sind die abgeleiteten Geringfügigkeitsschwellenwerte (GFS) und gesundheitlichen Orientierungswerte (GOW) für insgesamt 13 PFAS-Verbindungen dargestellt. Mit zunehmender Kettenlänge nehmen die Werte ab, da langkettige Verbindungen stärker bioakkumulierend sind. Kurzketttige Verbindungen weisen eine höhere Wasserlöslichkeit auf.

Die LAGA hat 2021 einen Vorschlag unterbreitet, um für 51 PFAS-Verbindungen auf Basis von GFS- und GOW-Werten eine Bewertung zu ermöglichen [25]. Trotzdem entspricht dies gerade mal 0,5 bis 1 Prozent der möglichen Verbindungen. Innerhalb der Mantelverordnung, die am 01.08.2023 in Kraft treten wird, sind Prüfwerte für sieben PFAS-Verbindungen für den Wirkungspfad Boden-Grundwasser innerhalb der novellierten Bundesbodenschutz- und Altlastenverordnung (BBodSchV) festgelegt worden [26]. Innerhalb der Bundesbodenschutz-

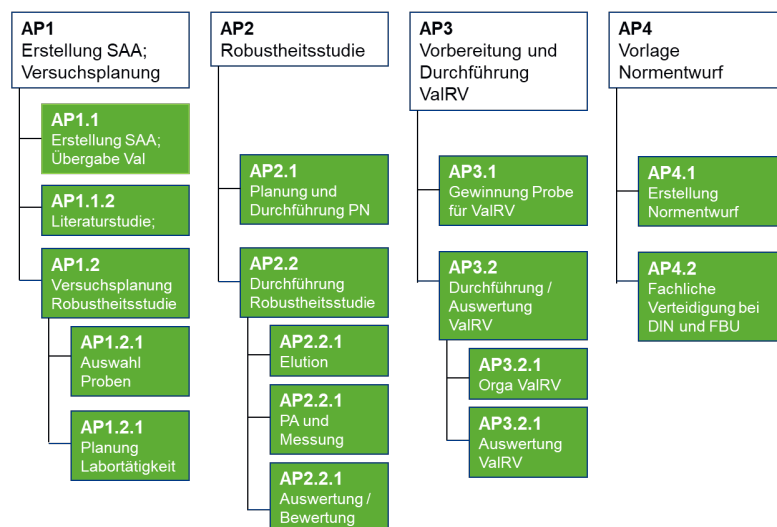
und Altlastenverordnung beziehen sich die Prüfwerte für PFAS auf Untersuchungen im 2:1 Eluat. Hierbei kann das Eluat als Schüttel- (DIN 19529:2015-12) oder Säuleneluat (DIN 19528:2009-01) hergestellt werden [12] [27]. Beide Eluatnormen befinden sich momentan in Revision. Im Bereich der Ersatzbaustoffverordnung wird die Substanzgruppe der PFAS-Verbindungen nicht explizit erwähnt. Durch den § 21 Absatz 3 können Behörden durch Einzelfallentscheidungen Untersuchungen bei spezifischem Verdacht fordern und Materialwerte für die PFAS-Verbindungen festlegen. Die Basis für die Festlegung des Untersuchungsspektrums wird der Bundesleitfaden PFAS-Bewertung sein [9]. Die dort definierten Verwertungsklassen VK1 bis VK 3 sind für eine Einstufung für die Verwertung heranzuziehen [9]. Hierdurch können auch Böden, deren Eluat Werte oberhalb der GFS liegen, verwertet werden. Auch die Entsorgung von PFAS-haltigen Böden ist im Bundesleitfaden PFAS Bewertung geregelt. Zusammenfassend müssen wir feststellen, dass durch die reine Einzelstoffanalytik und den momentanen Regelbereichen nur eine geringe Anzahl an möglichen PFAS-Verbindungen erfasst werden. Durch das TOP-Assay-Verfahren in Kombination mit der Einzelstoffanalytik kann eine zusätzliche Bewertungsmöglichkeit für Bodeneluat geschaffen werden, da hierdurch eine größere Anzahl an Vorläuferverbindungen zugänglich ist. Hierdurch kann die Belastungssituation im Grundwasser besser abgeschätzt werden.

2 Durchführung

2.1 Projektplan

In Abbildung 3 sind die einzelnen Arbeitspakete des Projektes dargestellt. Insgesamt wurde das Projekt in vier unterschiedliche Arbeitspakete unterteilt. Im ersten Arbeitspaket wurde eine Standardarbeitsanweisung (SAA) erstellt und die Robustheitsstudie geplant. Durch die Robustheitsstudie wird überprüft, wie sich die PFAS-Konzentrationen der unbehandelten- und der oxidierten Probe mit der Zeit verändert. Durch die Robustheit wird ersichtlich, ob die Untersuchung zeitkritisch ist und dementsprechend Vorgaben in der Norm getätigt werden müssen. Das zweite Arbeitspaket beschäftigt sich mit der Durchführung der Robustheitsstudie. Hierfür müssen geeignete Proben identifiziert und vor Ort beprobt werden (PN). Die genommenen Proben werden mit nach den DIN-Normen mit einem Wasser-Feststoffverhältnis von zwei zu eins eluiert. Insgesamt wurden von zehn Bodenproben Schüttel- und Säuleneluate hergestellt. Von den Eluatproben wurden die PFCA der unbehandelt und der oxidierten Probe mittels der LC-MS/MS bestimmt und die relative Standardabweichung berechnet. Das dritte Arbeitspaket beschäftigt sich mit der Organisation und der Durchführung eines Validierungsringversuches (ValRV). Der Validierungsringversuch wurde extern nach unterschiedlichen Kriterien ausgewertet. Im vierten Arbeitspaket ging es um die Finalisierung eines Normenentwurfs und die fachliche Verteidigung im DIN sowie im Fachbeirat Bodenuntersuchungen. Ziel des Projektes ist, dass TOP-Assay-Verfahren für Bodeneluat zu normen.

Abbildung 3: Projektplan



Die Abbildung 3 stellt die vier Arbeitspakete des Projektes vor. Im Arbeitspaket steht die Erstellung einer Arbeitsanweisung und die Versuchsplanung im Vordergrund. Das Arbeitspaket 2 beschäftigt sich mit der Robustheit der Methode. Das Arbeitspaket 3 beinhaltet die Organisation und Durchführung eines Validierungsringversuches (ValRV). Das Arbeitspaket 4 finalisiert das Projekt mit der Erstellung eines Normenentwurfes und die fachliche Vorstellung beim DIN und beim Fachbeirat Bodenuntersuchungen

Quelle: Eigene Darstellung, Eurofins Umwelt.

2.2 Erläuterung und Validierung des TOP-Assay-Verfahrens

Beim TOP-Assay Verfahren werden alle potenziell oxidierbaren Vorläufersubstanzen (Precursor) chemisch zu entsprechenden Perfluorcarbonsäuren oxidiert. Maßgeblich für das TOP-Assay-Verfahren sind die in Tabelle 2 aufgeführten PFCA.

Tabelle 2: Relevante PFCA für das TOP-Assay Verfahren

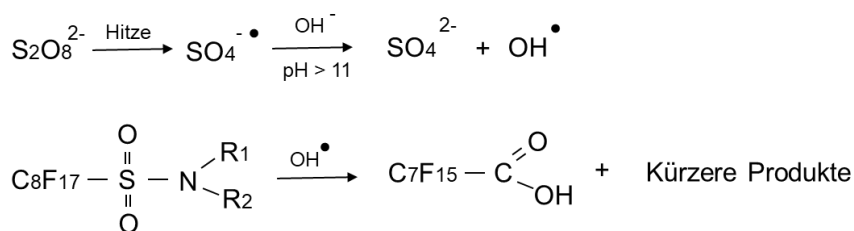
Stoffname	Kurzbezeichnung	Summenformel	Relative molare Masse [g/mol]	Registriernummer [CAS]
Perfluorbutansäure	PFBA	C ₄ H ₀ F ₇	214,04	375-22-4
Perfluorpentansäure	PFPeA	C ₅ H ₀ F ₉	264,05	2706-90-3
Perfluorhexansäure	PFHxA	C ₆ H ₀ F ₁₁	314,05	307-24-4
Perfluorheptansäure	PFHpA	C ₇ H ₀ F ₁₃	364,06	375-85-9
Perfluoroktansäure	PFOA	C ₈ H ₀ F ₁₅	417,07	355-67-1
Perfluornononsäure	PFNA	C ₉ H ₀ F ₁₇	464,08	375-95-1
Perfluordekansäure	PFDA	C ₁₀ H ₀ F ₁₉	514,08	335-76-2

In Tabelle 2 sind die für das TOP-ASSAY-Verfahren relevanten PFCA dargestellt. Die Tabelle beinhaltet den Stoffnamen, die Kurzbezeichnung der PFAS-Verbindung, die Summenformel, die relative molare Masse und die Registriernummer CAS.

2.2.1 Kurzbeschreibung der TOP-Assay Methode

Mittels des TOP-Assay werden Vorläufersubstanzen (polyfluorierte Substanzen) unter Laborbedingungen in perfluorierte Stoffe umgewandelt werden, die anschließend mit Standardanalytik nachweisbar sind. Hierzu wird die wässrige Probe (Grundwasser, Oberflächenwasser, Eluat) in zwei homogene Aliquote geteilt. Mit dem ersten Aliquot wird eine Einzelstoffanalytik mittels LC-MS/MS nach DIN 38407-42 durchgeführt (M1) [5]. Mit dem zweiten Aliquot wird einer Oxidation mittels Peroxodisulfat im Basischen bei 85 °C durchgeführt (M2) [7]. Der Extrakt wird dann parallel zur nicht oxidativ behandelten Probe über SPE angereichert. Ausgewählte PFCA aus beiden Proben werden quantitativ mittels LC-MS/MS bestimmt und die Ergebnisse miteinander verglichen.

Abbildung 4: Oxidation von Vorläuferverbindungen mit Peroxodisulfat



Die Abbildung 4 zeigt den Zerfall von Peroxodisulfat durch Hitze und Bildung von Hydroxid Radikalen im alkalischen Bereich. Die Hydroxid Radikale greifen Bindungen in den Vorläuferverbindungen an, wobei aus den Vorläuferverbindungen u.a. PFCA entstehen

Quelle: Eigene Darstellung, Eurofins Umwelt.

Alle zu Perfluorcarbonsäuren (C₄ bis C₁₀; s. Tabelle 2) in der wässrigen Probe vorliegenden, oxidierbaren Vorläufersubstanzen werden bei diesem Verfahren durch die Zunahme der PFCA Konzentration (ΔPFCA) erfasst. Eine exakte Zuordnung zu bestimmten Vorläufersubstanzen beim TOP-Assay ist nicht möglich, da die Produkte von verschiedensten Vorläufern stammen können, deren Identität bei der Oxidation verloren geht. Die Edukte reagieren zu verschiedenen Reaktionsprodukten, was von den Reaktionsbedingungen und der Probenzusammensetzung abhängt. Aufgrund abweichender Oxidationsprozesse in der Natur kann es in der tatsächlichen Umwandlung im Umweltmedium zu signifikanten Unterschieden in der Natur und der

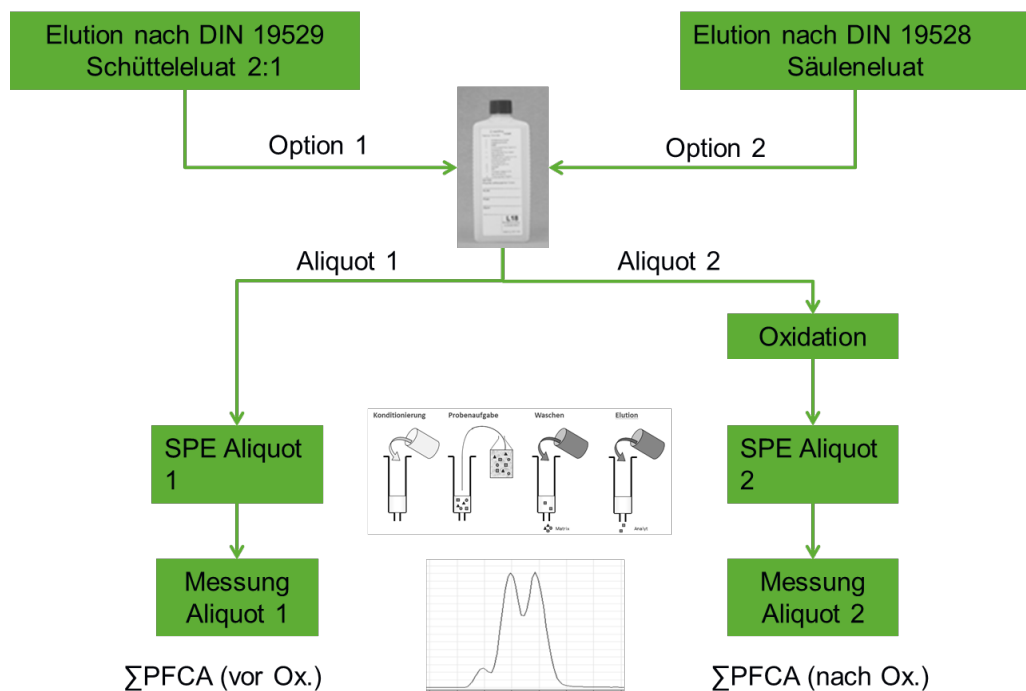
Konzentration der Oxidationsprodukte kommen [40]. Die Größe ΔPFCA dient daher lediglich als Methode zur Abschätzung des Gehalts an PFCA-Vorläufern.

$$\text{TOP } (\Delta\text{PFCA}) = ((\sum \text{PFCA oxidiertes Aliquot M2} - \sum \text{PFCA unbehandeltes Aliquot M1}) [\mu\text{g/l}]) [7]$$

Es können im Grundsatz langkettige PFCA größer C8 mitberücksichtigt werden. Diese liefern jedoch in der Praxis in der Regel keinen signifikanten Beitrag zum TOP-Assay. Der Bezug auf die Masse ist nur im intra-Spezies-Vergleich sinnvoll. Ansonsten sollte auf Molarität in mmol/l oder auf Fluor-Äquivalente Umgerechnet werden. Die Umrechnung auf Molarität gestaltet sich in der Praxis als aufwendig.

Im Rahmen des Projektes sollte eine Validierung des TOP-Assay-Verfahrens in Bodeneluaten durchgeführt werden. Die Validierung des TOP-Assay erstreckt sich hauptsächlich auf die zusätzlich durchzuführende Probenaufbereitung zu M2 bzw. auf die Validität der resultierenden Vorläufersubstanzen aus der Differenz der PFCA aus M2 und M1. Das TOP-Assay-Verfahren ist bei der Eurofins Umwelt West seit August 2019 als Verfahren im Rahmen der bestehenden flexiblen Akkreditierung Kategorie II im Bereich LC-MS/MS für wässrige Matrices als Hausmethode akkreditiert und von der Deutschen Akkreditierungsstelle DAkkS entsprechend auditiert. Die entsprechende Standardarbeitsanweisung (SAA) wurde für Eluate angepasst und die Basis für die Hausmethode ist die Veröffentlichung von Houtz und Sedlak aus dem Jahr 2012 [7]. Das Gesamtverfahren ist in Abb. 5 schematisch dargestellt. Ausgehend von den DIN-Eluaten wird das Eluat in zwei Aliquote geteilt. Vom ersten Aliquot wird nach SPE-Anreicherung die PFAS-Verbindungen quantifiziert. Das zweite Aliquot wird mit Peroxodisulfat oxidiert und über SPE angereichert. Vor der Oxidation und nach der Oxidation werden jeweils unterschiedliche interne Standards zugefügt, um das Gesamtverfahren zu überprüfen. Die PFAS-Verbindungen werden mittels LC-MS/MS bestimmt.

Abbildung 5: Schematische Darstellung des TOP-Assay-Verfahrens



Die Abbildung 5 zeigt schematisch die Durchführung des TOP-Assay Verfahrens.

Quelle: Eigene Darstellung, Eurofins Umwelt

$$TOP = \sum PFCA\ M2 - \sum PFCA\ M1$$

2.2.2 Vorarbeiten für die Normenentwicklung

Die Eluat-Herstellung und die Untersuchung der PFAS-Verbindungen erfolgen mit bereits genormten Verfahren [5] [12] [27]. Somit kann in der Norm für das TOP-Assay-Verfahren auf diese Normen verwiesen werden, wodurch die Norm insgesamt schlanker wird. Die Probenaufbereitung zu M1 ist analog zum bereits durch einen Validierungsringversuch validierten und genormten DIN 38407-42-Verfahren [5]. Gleiches gilt für die Vermessung von M1 und M2 mittels LC/MS/MS, welche ebenfalls analog den Vorgaben der DIN 38407-42 vorgenommen wird. Dieses Verfahren ist für die Eurofins Umwelt West GmbH verifiziert und akkreditiert. Das Beherrschen des Verfahrens ist durch Ringversuchsteilnahmen im Sinne einer externen Qualitätssicherung bestätigt. Die Validierung des TOP-Assay konzentriert sich daher auf die Schritte, die nicht durch die DIN 38407-42 abgedeckt sind. Hierzu wurden die im Folgenden genannten Studien zur Validität im Sinne der genannten Validierungsparameter durchgeführt. Es wurde ein entsprechender Validierungsplan aufgestellt und die entsprechenden Akzeptanzkriterien im Vorfeld festgelegt. Selektivität bzw. Spezifität ist die Fähigkeit einer Methode, verschiedene nebeneinander zu bestimmende Analyten ohne gegenseitige Störungen oder Störungen durch andere Substanzen (Metaboliten, Verunreinigungen, Abbauprodukte, Matrix) zu erfassen und sie somit eindeutig zu identifizieren. Ziel der Prüfung ist es nachzuweisen, dass keine Interferenzen (z. B. störende Peaks) für das Untersuchungsziel (Nachweis und/oder Bestimmung des/der Analyten) auftreten. Einen abschließenden Nachweis der generellen Selektivität bzw. Spezifität wird bei einer Methode basierend auf der LC/MS/MS-Technologie nicht gelingen. Denn der Effekt der Ionensuppression ist sehr matrixspezifisch und jede Probe kann hier potenziell einen Präzedenzfall darstellen. Es werden hier über zwei Wege Annahmen gemacht, die in der arbeitstäglichen Qualitätssicherung des Verfahrens stets unter Prüfung stehen müssen. Die erste Prüfung bezieht sich auf die Freiheit von Leerwerten, d.h. eine nicht-kontaminierte Matrixprobe zeigt für die untersuchten Verbindungen keine signifikanten Signale. Die Akzeptanzvorgabe ist hier, dass keine Gehalte höher als die Hälfte der Bestimmungsgrenze auffindbar sind. Dies wird in der Standardarbeitsanweisung auch als Akzeptanzkriterium für die arbeitstägliche Bewertung des durchzuführenden Methodenblindwertes festgeschrieben. Hierzu wurde das ortsübliche Trinkwasser als Modellverbindung für die Matrizes Trinkwasser und Grundwasser und ein Eluat-Blindwert für die Matrix Eluat verwendet. Die Untersuchung wurde jeweils an drei verschiedenen Tagen in somit drei unterschiedlichen Aufbereitungsblöcken durchgeführt. Die aufgefundenen Gehalte lagen für alle untersuchten PFCA und die untersuchten Vorläuferverbindungen unter Berücksichtigung aller zur Quantifizierung bzw. Qualifizierung benutzten Massenübergänge unterhalb der festgelegten Nachweisgrenze und somit erfüllen sie das geforderte Akzeptanzkriterium. Das Verfahren verursacht unter den getesteten Bedingungen keine Leerwerte, die zu falsch-positiven Aussagen führen würden. Bezüglich des Oxidationsvorgangs in der Probenvorbereitung zu M2 wird kein Anspruch der Selektivität erhoben. Ob hier noch andere Verbindungen oxidiert werden, ist nicht relevant, solange der Überschuss an Oxidationsmittel ausreichend ist. Dies wird in der Routine über die entsprechenden internen Standards bzw. die arbeitstäglich erstellte Laborkontrollprobe über das Gesamtverfahren geprüft. Hinzu kommt als weiteres Akzeptanzkriterium, dass die untersuchten Vorläuferverbindungen als solche nicht mehr nachweisbar sein dürfen. Dieses Kriterium ist in jeder Probe separat zu prüfen und wurde auch innerhalb der Validierungstätigkeiten stets geprüft und für alle Fälle eingehalten. In Tabelle 3 wird exemplarisch das Ergebnis für eine PFAS belastete Eluatprobe dargestellt. Die Ergebnisse wurden in Fluoräquivalente umgerechnet. Jede PFAS Verbindung beinhaltet eine

unterschiedliche Anzahl an Kohlenstoff- und Fluoratome. Die Umrechnung in Fluoräquivalente eröffnet die Möglichkeit, die Untersuchung der PFAS-Einzelstoff-Analytik mit Summenparametern wie adsorbierbares organisch gebundenes Fluor (AOF) zu vergleichen, da beim AOF-Verfahren das Ergebnis als Fluor ausgegeben wird. Durch Adsorption an Aktivkohle, anschließender Verbrennung und Fluoridbestimmung mittels Ionenchromatographie kann der AOF-Gehalt ermittelt werden [29].

Tabelle 3: Transformation von Vorläuferverbindungen in messbare PFCA: Ergebnisse werden in Fluoräquivalente umgerechnet

Stoffname	Vor Oxidation [$\mu\text{g/l F}$]	Nach Oxidation [$\mu\text{g/l F}$]	TOP [$\mu\text{g/l F}$]
PFOSA	21,15	n.n	-
6:2 FTS	18,29	n.n	-
8:2 FTS	16,13	n.n	-
PFBA	15,46	16,84	1,38
PFPeA	15,20	18,56	3,36
PFHxA	17,75	23,36	5,61
PFHpA	15,71	17,10	1,39
PFOA	16,37	40,51	24,14
Summe PFAS	80,48	116,36	35,88

In Tabelle 3 sind Untersuchungen einer realen 2:1 Eluatprobe dargestellt, in den Vorläuferverbindungen beinhaltet sind. Die Vorläuferverbindungen werden durch eine chemische Oxidation in Perfluorcarbonsäuren (PFCA) umgewandelt. Die Vorläuferverbindungen sollten nach Oxidation nicht mehr nachweisbar sein. Die Ergebnisse sind in Fluor-Äquivalente umgerechnet worden. (n.n = nicht nachweisbar)

Beim TOP-Assay ist kein international etabliertes Verfahren handelt, sodass bei der Bestimmung der Richtigkeit des Verfahrens auf keine extern validierten Werkzeuge, wie z. B. zertifizierte Referenzmaterialien und/oder Ringversuche von entsprechend akkreditierten Anbietern zurückgegriffen werden konnte. Die Studien zur Richtigkeit basieren daher im Wesentlichen auf Dotierungsexperimenten mit entsprechend zertifizierten Standardlösungen mit hinreichender Reinheit anerkannter Hersteller. Zur Bestimmung der Korrektheit wurde die Vorläufersubstanz PFOSA ausgewählt. Sie wird zu einem definierten Endprodukt, nämlich PFOA, oxidiert (vgl. Abb. 6) [7]. Die Transformation kann in der Natur zu anderen Reaktionsprodukten führen [40].

Abbildung 6: Transformation von PFOSA in PFOA

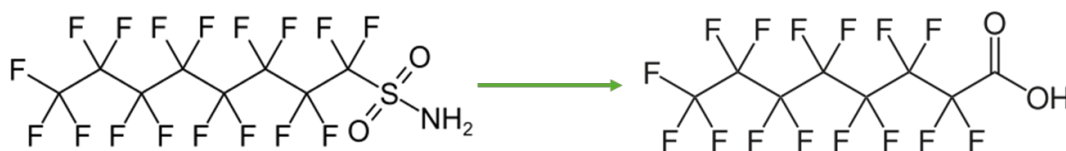


Abbildung 6 stellt die Transformation von PFOSA in PFOA durch chemische Oxidation mit Peroxodisulfat dar.
Quelle: Eigene Darstellung, Eurofins Umwelt West GmbH

An vier unterschiedlichen Tagen wurde tagesaktuell eine blindwertfreie Trinkwasserprobe jeweils aliquotiert und mit zwei Konzentrationsniveaus (0,02 $\mu\text{g/ml}$ und 0,04 $\mu\text{g/ml}$) dotiert. Die

so hergestellten Proben wurden oxidiert und die als PFOA gebildeten Fluoräquivalente bestimmt. PFOSA war in allen Experimenten bei der Vermessung nach Oxidation nicht mehr nachweisbar. Die Wiederfindung lag im Schnitt über alle Experimente bei 83,7 Prozent und somit innerhalb des vordefinierten Akzeptanzbereiches von 70-110 Prozent. Der Oxidationsprozess liefert daher eine Massenbilanz in hinreichender Richtigkeit.

Tabelle 4: Richtigkeit: Dotierung mit PFOSA eines blindwertfreien Trinkwassers mit zwei unterschiedlichen Konzentrationen

Datum	Dotierung PFOSA [µg/ml]	Konzentration Soll PFOA [µg/ml]	Konzentration Messung PFOA [µg/ml]	Wiederfindung [%]
26.05.2020	0,020	0,0188	0,0113	59,7
26.05.2020	0,040	0,0377	0,0310	82,2
28.05.2020	0,020	0,0188	0,0149	79,2
28.05.2020	0,040	0,0377	0,0317	84,2
03.06.2020	0,020	0,0188	0,0163	86,5
03.06.2020	0,040	0,0377	0,0374	99,3
09.06.2020	0,020	0,0188	0,175	92,9
09.06.2020	0,040	0,0377	0,322	85,5
Mittelwert	-	-	-	83,7

In Tabelle 4 sind die Ergebnisse eines Dotierungsversuchs mit PFOSA und Messung von PFOA für zwei unterschiedliche Konzentrationen an verschiedenen Tagen dargestellt. Es wurden Wasserproben mit PFOSA dotiert und die Sollkonzentration mit der gemessenen Konzentration von PFOA an unterschiedlichen Tagen gemessen. Aus den beiden Konzentrationen kann die Wiederfindung in Prozent ermittelt werden.

Im Rahmen der Validierung wurde ebenfalls eine erste Vergleichsmessung mit einem Eurofins-Labor in Schweden durchgeführt. Zur Erstellung der Probe wurde im Labor der Eurofins Umwelt West GmbH ein 2:1 Eluat eines hochkontaminierten Bodenmaterials angefertigt, homogenisiert, geteilt und ein entsprechendes Aliquot an beide teilnehmenden Labore übergeben. Von einer Erstellung des Eluats in beiden Laboren wurde abgesehen, da in der Vergleichsuntersuchung nur der Einfluss des TOP-Assay und nicht der Eluatherstellung erfasst werden sollte. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5 dargestellt. Die Darstellung umfasst nicht alle gemessenen Substanzen beider Labore, sondern nur die für den TOP-Assay relevanten PFCA. In beiden Laboren konnten die vorher gemessene Vorläuferverbindungen nach der Oxidation M2 nicht mehr nachgewiesen werden.

Tabelle 5: PFAS Vergleichsuntersuchung für ein 2:1-Eluat vor und nach Oxidation in zwei unterschiedlichen Laboren: Bestimmungsgrenze (BG) 0,01 µg/l

Stoff-name	Eurofins Deutschland			Eurofins Schweden		
	2:1 Eluat vor Oxidation [µg/l]	2:1 Eluat nach Oxidation [µg/l]	Δ PFCA [µg/l]	2:1 Eluat vor Oxidation [µg/l]	2:1 Eluat nach Oxidation [µg/l]	Δ PFCA [µg/l]
PFBA	0,43	7,90	7,47	0,30	7,30	7,00

Stoff-name	Eurofins Deutschland			Eurofins Schweden		
PFPeA	1,10	21,0	20,0	1,10	18,0	16,9
PFHxA	0,72	5,60	4,88	0,33	4,80	4,47
PFHpA	0,17	1,40	1,23	0,27	2,00	1,73
PFOA	0,97	3,90	2,93	0,30	0,85	0,55
PFNA	1,80	1,80	<BG	0,15	0,24	0,09
PFDA	0,39	0,39	<BG	0,038	0,042	0,004
Summe PFCA	5,58	41,99	36,41	2,49	33,23	30,74

In Tabelle 5 sind Bestimmung des PFCA-Gehalts in zwei Eurofins Laboren dargestellt. In beiden Laboren wurden PFAS-Verbindungen im 2:1 Eluat im Original und nach der Oxidation bestimmt. Die Zunahme der PFCA spiegelt den Anteil an Vorläuferverbindungen wieder (TOP). Beide Labore konnten eine vergleichbare Zunahme der PFCA feststellen.

Die Abweichung ist mit einer Wiederfindung beim TOP-Assay von 84 Prozent des schwedischen Labors – bezogen auf das deutsche Eurofins-Labor – als vergleichbar anzusehen, obwohl für die PFAS-Untersuchungen unterschiedliche Normen verwendet wurden. In Deutschland wird die Norm DIN 38407-42:2011-03 und in Schweden eine modifizierte US EPA-Norm für die Untersuchung genutzt. Die Präzision der Methode wurde unter Gesichtspunkten der Wiederholbarkeit und Vergleichbarkeit ermittelt. Durch Vergleich der Aufbereitungen desselben Probenmaterials an unterschiedlichen Tagen und somit Aufbereitungszyklen können auch Rückschlüsse auf die Reproduzierbarkeit gezogen werden. Zur Bestimmung der Reproduzierbarkeit diente dasselbe Experiment mit der Massenbilanz der Umwandlung von PFOSA zu PFOA. Für die Berechnung der mittleren Wiederfindung in Prozent und der relativen Standardabweichung für die beiden Konzentrationen sind alle Messdaten berücksichtigt worden. Die relative Standardabweichung für die Konzentration von 0,020 µg/ml liegt bei 18,1 Prozent und für die Konzentration von 0,040 µg/ml bei 8,9 Prozent. Die relative Standardabweichung RSD liegt für alle Konzentrationen mit 13,8 Prozent unter den vordefinierten Akzeptanzkriterien von kleiner 30 Prozent.

Tabelle 6: Reproduzierbarkeit: Dotierung mit PFOSA eines blindwertfreien Trinkwassers mit zwei unterschiedlichen Konzentrationen

Datum	Dotierung PFOSA [µg/ml]	Konzentration Soll PFOA [µg/ml]	Konzentration Messung PFOA [µg/ml]	Mittlere Wiederfindung PFOA [%]	Relative Standardabweichung (RSD) PFOA [%]
26.05.2020	0,020	0,0188	0,0113	59,7	-
26.05.2020	0,040	0,0377	0,0310	82,2	-
28.05.2020	0,020	0,0188	0,0149	79,2	-
28.05.2020	0,040	0,0377	0,0317	84,2	-
03.06.2020	0,020	0,0188	0,0163	86,5	-
03.06.2020	0,040	0,0377	0,374	99,3	-
09.06.2020	0,020	0,0188	0,175	92,9	-

Datum	Dotierung PFOA [µg/ml]	Konzentration Soll PFOA [µg/ml]	Konzentration Messung PFOA [µg/ml]	Mittlere Wiederfindung PFOA [%]	Relative Standardabweichung (RSD) PFOA [%]
09.06.2020	0,040	0,0377	0,322	85,5	-
Mittelwert Gesamt	-	-	-	83,7	13,8
Mittelwert Konzentration 0,020 µg/ml	-	-	-	79,6	18,1
Mittelwert Konzentration 0,040 µg/ml	-	-	-	87,8	8,9

Die Tabelle 6 zeigt die Ergebnisse einer Dotierung mit PFOA mit zwei unterschiedlichen Konzentrationsniveaus. Durch Vergleich der gemessenen PFOA Konzentration mit der PFOA Soll Konzentration kann die Wiederfindung und die relative Standardabweichung berechnet werden. Bei einer PFOA Konzentration von 0,20 µg/ml beträgt die Wiederfindung von vier Messungen bei 79,6 % und bei einer PFOA Konzentration von 0,40 mg/ml liegt die Wiederfindung bei 87,8 %. Die relative Standardabweichung (RSD) liegt bei der niedrigen Konzentration bei 18,1 % und bei der höheren Konzentration bei 8,9 %.

Darüber hinaus standen Wasserproben, welche mit Löschschäumen kontaminiert sind, zur Verfügung. So konnte auch hier die Untersuchung der Robustheit der Methode an drei Arbeitstagen erfolgen. Bei der ersten Probe handelt es sich nachweislich um eine mit dem Löschschaummaterial 3M Light Water 3 kontaminierte Probe. Die Probe wurde in drei unabhängigen Analysengängen im Zeitraum vom April bis Mai 2020 aufgearbeitet und der Gehalt nach TOP-Assay bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 7 dargestellt. Es kann ein klarer Zuwachs der PFCA nach Oxidation festgestellt werden. Die Vorläufersubstanzen ließen sich in der Untersuchung nicht identifizieren und es handelt sich somit um keine der standardmäßig untersuchten Verbindungen. Die RSD der drei Bestimmungen ist mit 34,5 Prozent knapp über den definierten Akzeptanzkriterien von 30 Prozent. Diese Abweichung resultiert aus der dritten Aufbereitung M 2.3 der oxidierten Probe, welche über den Aufbereitungen M 2.1 und M 2.2 liegt. Ein Grund konnte hier nicht ermittelt werden. Bei den Ergebnissen in Tabelle 7 werden nur die positiven Befunde dargestellt. Bei Messung M1 handelt es sich um Messungen der unbehandelten- und M2 für Messungen der oxidierten Probe.

Tabelle 7: PFAS Untersuchung vor und nach der Oxidation für Proben mit 3M Light water:
Bestimmungsgrenze (BG): 0,01 µg/l: M1 steht für Ergebnisse der unbehandelten und M2 für Ergebnisse der oxidierten Probe.

Stoff-name	M1.1 [µg/l]	M1.2 [µg/l]	M 1.3 [µg/l]	M 2.1 [µg/l]	M 2.2 [µg/l]	M 2.3 [µg/l]	Delta M1 PFCA [µg/l]	Delta M2 PFCA [µg/l]	Delta M3 PFCA [µg/l]	Delta MW PFAC µg/l	RSD [%]
PFOA	0,019	0,015	0,024	0,118	0,163	0,170	0,099	0,148	0,146	0,13	-
PFBA	<BG	<BG	<BG	0,193	0,213	0,275	0,193	0,213	0,275	0,23	-
PFPeA	<BG	<BG	<BG	0,275	0,230	0,250	0,275	0,23	0,25	0,25	-
PFHxA	0,022	0,016	0,023	0,65	0,70	1,53	0,628	0,684	0,88	0,94	-
PFHpA	<BG	<BG	0,01	0,033	0,038	0,048	0,033	0,038	0,038	0,04	-

Stoff-name	M1.1 [µg/l]	M1.2 [µg/l]	M 1.3 [µg/l]	M 2.1 [µg/l]	M 2.2 [µg/l]	M 2.3 [µg/l]	Delta M1 PFCA [µg/l]	Delta M2 PFCA [µg/l]	Delta M3 PFCA [µg/l]	Delta MW PFAC µg/l	RSD [%]
ΣPFCA	0,041	0,031	0,057	1,269	1,344	2,273	1,228	1,313	2,216	1,586	34,5

In Tabelle 7 sind die Untersuchung der Robustheit der Methode an einem von Löschschaum kontaminiertem Wasser mit 3M Light water dargestellt. Die Einzelmessungen M1.1 bis M1.3 entsprechen den Untersuchungen in der Originalprobe und die Einzelmessungen M2.1 bis M2.3 entsprechend den Untersuchungen nach der Oxidation. Die Differenzen der PFCA der beiden Messungen entsprechen den TOP 1 bis TOP 3. Aus den jeweiligen Messungen TOP 1 bis TOP 3 wird der Mittelwert TOP MW gebildet. Hieraus kann die relative Standardabweichung (RSD) berechnet werden.

Bei der zweiten Probe handelt es sich nachweislich um eine mit dem Löschschaummaterial Angus Tridol-S 24 kontaminierte Probe. Auch diese Probe wurde im Zeitraum vom April bis Mai 2020 aufgearbeitet und der Anteil an oxidierten Vorläuferverbindungen bestimmt. In der Messung M1 waren keine PFCA nachweisbar. Es wurde jedoch ein Gehalt des technischen Produktes Capstone identifiziert und quantifiziert, welches eine Vorläufersubstanz darstellt. Nach Oxidation sind PFCA quantifizierbar und die Vorläufersubstanz ist erwartungsgemäß nicht mehr nachweisbar. Die RSD der drei Bestimmungen liegt mit 26 Prozent innerhalb der definierten Akzeptanzkriterien von 30 Prozent.

Tabelle 8: PFAS Untersuchung vor und nach der Oxidation für Proben mit Angus Tridol S 24:
Bestimmungsgrenze (BG): 0,01 µg/l: M1 steht für Ergebnisse der unbehandelten und M2 für Ergebnisse der oxidierten Probe.

Stoff-name	M1.1 [µg/l]	M1.2 [µg/l]	M 1.3 [µg/l]	M 2.1 [µg/l]	M 2.2 [µg/l]	M 2.3 [µg/l]	Delta PFCA M1 [µg/l]	Delta PFCA M2 [µg/l]	Delta PFCA M2 [µg/l]	Delta MW PFAC µg/l	RSD [%]
PFOA	<BG	<BG	<BG	0,024	0,028	0,028	0,024	0,028	0,028	0,027	-
PFBA	<BG	<BG	<BG	0,105	0,110	0,135	0,105	0,110	0,135	0,117	-
PFPeA	<BG	<BG	<BG	0,133	0,228	0,300	0,133	0,228	0,300	0,220	-
PFHxA	<BG	<BG	<BG	0,108	0,148	0,153	0,108	0,148	0,153	0,136	-
PFHpA	<BG	<BG	<BG	0,038	0,045	0,08	0,038	0,045	0,08	0,054	-
Capstone	0,35	0,38	0,45	<BG	<BG	<BG	-0,35	-0,38	-0,45	-0,39	-
ΣPFCA	<BG	<BG	<BG	0,408	0,559	0,696	0,408	0,559	0,696	0,554	26,0

In Tabelle 8 sind die Untersuchungen der Robustheit der Methode an einem von Löschschaum kontaminiertem Wasser mit Angus Tridol-S aufgeführt. Die Einzelmessungen M1.1 bis M1.3 entsprechen den Untersuchungen in der Originalprobe und die Einzelmessungen M2.1 bis M2.3 entsprechend den Untersuchungen nach der Oxidation. Die Differenzen der PFCA der beiden Messungen entsprechen den TOP 1 bis TOP 3. Aus den jeweiligen Messungen TOP 1 bis TOP 3 wird der Mittelwert TOP MW gebildet. Hieraus kann die relative Standardabweichung (RSD) berechnet werden.

Die dritte Probe ist ein nachweislich mit dem Löschschaummaterial Chubb Niagara III kontaminierte Probe. Auch diese Probe wurde in drei unabhängigen Analysengängen im Zeitraum vom April bis Mai 2020 aufgearbeitet und der Gehalt an oxidierbaren Vorläufersubstanzen bestimmt. In der Messung M1 waren keine PFCA nachweisbar. Es wurde jedoch ein Gehalt des technischen Produktes Capstone identifiziert und quantifiziert. Nach Oxidation sind PFCA in geringer Konzentration quantifizierbar und die Vorläufersubstanz ist

erwartungsgemäß nicht mehr nachweisbar. Die RSD der drei Bestimmungen ist mit 13,6 Prozent innerhalb der definierten Akzeptanz-kriterien von 30 Prozent und gerade in Hinblick auf die geringen Konzentrationen an PFCA als in guter Übereinstimmung zu werten.

Tabelle 9: PFAS Untersuchung vor und nach der Oxidation für Proben mit Chubb Niagara III:
Bestimmungsgrenze (BG): 0,001 µg/l: M1 steht für Ergebnisse der unbehandelten
und M2 für Ergebnisse der oxidierten Probe.

Stoff-name	M1.1 [µg/l]	M1.2 [µg/l]	M 1.3 [µg/l]	M 2.1 [µg/l]	M 2.2 [µg/l]	M 2.3 [µg/l]	Delta PFCA M1 [µg/l]	Delta PFCA M2 [µg/l]	Delta PFCA M2 [µg/l]	Delta MW PFAC [µg/l]	RSD [%]
PFPeA	<BG	<BG	<BG	0,006	0,005	0,007	0,006	0,005	0,007	0,006	-
PFHxA	<BG	<BG	<BG	0,010	0,010	0,014	0,010	0,010	0,014	0,011	-
PFHpA	<BG	<BG	<BG	0,007	0,007	0,007	0,007	0,007	0,007	0,007	-
Capstone	0,014	0,023	0,017	<BG	<BG	<BG	-0,014	-0,023	-0,017	-0,018	-
ΣPFCA	<BG	<BG	<BG	0,023	0,022	0,028	0,023	0,022	0,028	0,024	13,6

In Tabelle 9 sind die Untersuchung der Robustheit der Methode an einem von Löschschaum kontaminiertem Wasser mit Chubb Niagara III beschrieben. Die Einzelmessungen M1.1 bis M1.3 entsprechen den Untersuchungen in der Originalprobe und die Einzelmessungen M2.1 bis M2.3 entsprechend den Untersuchungen nach der Oxidation. Die Differenzen der PFCA der beiden Messungen entsprechen den TOP 1 bis TOP 3. Aus den jeweiligen Messungen TOP 1 bis TOP 3 wird der Mittelwert TOP MW gebildet. Hieraus kann die relative Standardabweichung (RSD) berechnet werden.

Die Validierungsdaten zeigen, dass alle relevanten Validierungskriterien für den zu prüfenden Schritt M2 innerhalb von üblichen Akzeptanzkriterien zu liegen kommen. Die Methode ist daher geeignet, die potenzielle Last an nachbildbaren PFCA durch entsprechende Vorläufersubstanzen abzuschätzen. Sowohl Richtigkeit mit größer 80 Prozent Wiederfindung in der Massenbilanz der Fluoräquivalente als auch Robustheit des Verfahrens mit RSD kleiner 30 Prozent erlauben entsprechende Untersuchungen mit der zur Bewertung notwendigen Genauigkeit. Bei Betrachtung der relativen Standardabweichung von insgesamt 60 Messungen liegt die erweiterte Messunsicherheit beim PFBA bei 17,8 Prozent und beim PFNA bei 25,8 Prozent. Die erweiterte Messunsicherheit bei PFPeA, PFHxA, PFHpA und PFOA liegt ebenfalls in diesem Bereich. Lediglich beim PFDA liegt die erweiterte Messunsicherheit mit 48,9 Prozent deutlich höher, wobei die PFDA Konzentration im Gegensatz den übrigen PFCA in einen geringen Konzentrationsbereich lag. Die Abwesenheit von Vorläufersubstanzen nach Schritt M2 ist als elementares Qualitätskriterium erkannt und eingeführt. Die Ergebnisse wurden innerhalb einer externen Qualitätssicherung mittels Vergleichsuntersuchung mit einem Partnerlabor untermauert. Das Verfahren kann daher als geeignet für den Anwendungszweck angesehen werden.

Anmerkung: Die Quantifizierung der PFAS mittels LC-MS/MS wird bei der Eurofins Umwelt West GmbH mittels Triplequadrupolgeräten der Serie 5500 und 4000 der Firma Sciex nach Normvorgaben durchgeführt. Die Gerätetechnologie X500 QToF der Firma SCIEX wird ebenfalls für die PFAS-Analytik verwendet. Die Selektivität der Identifikation und Quantifizierung mittels exakter Masse ist gegenüber dem MS/MS Experiment eines Triplequadrupoles erhöht. Auf Basis der exakten Masse ist neben der Retentionszeit kein zusätzlicher Identifikationspunkt notwendig (basierend auf Angaben analog ISO 22892). Die Aufnahme im Full-Scan-Modus macht eine nachträgliche (semi-)Quantifizierung weiterer Komponenten problemlos möglich.

2.3 Ermittlung geeigneter Probenahmestandorte

Für das Projekt sollten die notwendigen Verfahrenskennndaten an real PFAS-belasteten Flächen ermittelt werden. Das TOP-Assay Verfahren sollte möglichst praxisnah entwickelt werden, um im Nachgang ein praxistaugliches, genormtes Verfahren zu entwickeln. Hierdurch soll dem Vollzug eine weitere Bewertungsmöglichkeit zur Verfügung gestellt werden, damit PFAS-in Bodeneluaten vollständiger als mit der reinen Einzelstoff Analytik bewertet werden können. Nur an realen Proben sind wichtige Bodenbestandteile wie der organische Kohlenstoff beinhaltet, die den Übertrag von PFAS Verbindungen von der Bodenmatrix ins Grundwasser maßgeblich beeinflussen können. Diese Abhängigkeiten zwischen Bodenmatrix und PFAS können nur mit realen Proben realisiert werden. Für die Ermittlung geeigneter Standorte wurde eine Anfrage an den Ständigen Ausschuss Altlasten (ALA) der Bund/Länder-Arbeitsgemeinschaft Bodenschutz (LABO) in Form einer „Bitte um Mithilfe bei einem Forschungsprojekt des Umweltbundesamtes“ übermittelt. Diese Anfrage besteht aus einem Anschreiben und einer Datenbankvorlage. Es erfolgten erfreulicherweise zahlreiche Rückmeldungen. Es handelte sich unter anderem um Mitarbeiter folgender Institutionen: das Bundeswehrkommando Ost, die BImA, das Ministerium für Energiewende, Landwirtschaft, Umwelt, Natur und Digitalisierung des Landes Schleswig-Holstein, die Landeshauptstadt Düsseldorf, das Hessisches Landesamt für Naturschutz, Umwelt und Geologie, das Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz NRW, das Ministerium für Landwirtschaft, Umwelt und Klimaschutz des Landes Brandenburg (MLUK) und das Ministerium für Umwelt, Landwirtschaft, Natur- und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen. Es wurden insgesamt 30 Probenahmestellen in Form der Excel-Datenbankabfrage gemeldet. Weiterhin wurden zahlreiche Berichte und Links zu weiteren Gutachten übersandt. Nach Sichtung und Bewertung der potentiell geeigneten Standorte wurden elf Entnahmestellen ausgewählt. Dabei sind verschiedene Bodenarten, Humusstufen, Kohlenstoffgehalte für die Überprüfung der Robustheit sowie für die Durchführung einer Ringuntersuchung zur Quantifizierung in Bodeneluaten für den Pfad Boden - Grundwasser sowie weitere bodenphysikalische und chemische Parameter ausgewählt worden. Es wird bei der Probenahme eine bodenkundliche Charakterisierung der Böden gemäß der Bodenkundlichen Kartier-Anleitung KA5 vorgenommen [30]. Die Entnahmestellen waren über ganz Deutschland verteilt und der Eintrag von PFAS hatte teilweise unterschiedliche Hintergründe. Es handelt sich um Feuerlöschübungsplätze, Kontaminationen durch Großbrände und Flächen, deren PFAS-Belastung durch Komposte hervorgerufen worden sind. Die Abbildung 7 gibt einen Überblick über die Entnahmestellen und deren Ursachen für die PFAS-Belastung des Bodens.

Abbildung 7: Entnahmestellen von PFAS-haltigen Böden



Die Abbildung 7 zeigt eine Übersicht der ausgewählten Probenahmestandorte. Insgesamt konnten 11 Proben an 10 unterschiedlichen Standorten entnommen werden. Die PFAS-Belastung kam durch Löschübungen, Brandereignisse und durch Auftrag von papierhaltigen Komposten zustande. In der Abbildung sind die Probenahmestandorte und die geographische Lage der Eurofins Gesellschaften wiedergegeben.

Quelle: Eigene Darstellung, Eurofins Umwelt West GmbH

2.4 Durchführung der Probenahme

Die Probenahmeplanung erfolgte gemäß DIN ISO 18400-101 [31]: Bodenbeschaffenheit – Probenahme – Teil 101 Grundzüge der Vorbereitung und Anwendung eines Probenahme-Plans [26]. Die Probenahmen erfolgten vom 20. Juli 2020 bis zum 25. Juli 2020 gemäß den Grundsätzen der BBodSchV Wirkungspfad Boden - Mensch. Die Feststoffentnahme an den unterschiedlichen Entnahmepunkten erfolgte durch einen Projektpartner. Bei Vorkenntnis darüber, dass die vorangegangenen Probenahmen als Einzelproben erfolgten, wurden die Probenahmestellen punktgenau aufgesucht. Die Bodenproben wurden aus den relevanten Teufen als Mischproben über die entsprechenden Bodenhorizonte entnommen. Wenn es sich um eine Ackerfläche oder Brache handelte, wurde diese in den als belastet nachgewiesenen Bereichen (meist Pflughorizont) als Mischprobe über 25 Einzelproben gewonnen. Bei Brandflächen wurden diese direkt als Mischprobe aus 25 Einzelproben beprobt. Die Proben wurden vor Ort homogenisiert und in 2 15 l PE – Probenbehälter gefüllt.

Durch die unterschiedlichen Entnahmestellen konnte Humusgehalte von H0 bis H5 mit einem Kohlenstoffgehalt von Null bis 15 Prozent realisiert werden (vgl. Tabelle 10). Die Humusgehaltsbestimmung erfolgte auf Basis der bodenkundlichen Kartier Anleitung.

Tabelle 10: Bodenkartierung nach KA5 für die Probenahmestandorte

Kurzzeichen gemäß KA5	Bezeichnung	Humos Gehalt [%]	Standort
H0	humos frei	0	Karlsruhe Münster
H1	Sehr schwach humos	<1	Torgelow
H2	Schwach humos	1-<2	Rastatt Münster Kiel
H3	Mittel humos	2-<4	Mannheim Baden- Baden
H4	Stark humos	4-<8	Düsseldorf
H5	Sehr stark humos	8-<15	Reilingen

Die Tabelle 10 enthält Daten der Bodenkartierung gemäß KA5, deren Humos Gehalt und den dazugehörigen Standorten.

Die Proben wurden durch den Projektpartner an Eurofins übergeben. Die ausgefüllten Probenahmeprotokolle sind im Anhang A-2 dargestellt.

2.5 Charakterisierung der Bodenproben

Da beim Wirkungspfad Boden-Grundwasser die Untersuchungen im 2:1 Eluat Bewertungsgrundlage sind, wurden zunächst von allen elf entnommenen Feststoffproben im Labor der PFAS-Gehalt in einen 2:1-Eluat untersucht. Das 2:1 Eluat kann sowohl als Schüttel- und Säuleneluat hergestellt werden. Im Rahmen der Vorversuche wurden beide Eluatarten untersucht. Die Grundlage für die Auswahl der Standorte waren die vorherigen Untersuchungsergebnisse, welche an uns übermittelt worden sind. Die in der Datenbank gelieferten Informationen bezüglich der PFAS-Gehalte fielen vom Untersuchungsumfang insgesamt sehr unterschiedlich aus. Ferner musste überprüft werden, ob wirklich eine PFAS-Belastung vorliegt, die für eine chemische Oxidation geeignet ist. Exemplarisch sind Vorergebnisse aus der Datenbank und eigene Untersuchungen am Beispiel Düsseldorf in Tabelle 11 gegenübergestellt. Insgesamt wurden 27 Parameter in einen 2:1-Eluat untersucht, wobei in der Tabelle 11 nur die relevanten Parameter dargestellt sind. Der größte Anteil der PFAS-Parameter sind perfluorierte Alkylverbindungen, wobei auch typische Ersatzstoffe für PFOS aus Löschschäumen wie Capstone und H4PFOS untersucht wurden. Capstone und H4PFOS sind polyfluorierte Alkylverbindungen, die in der Natur in PFCA umgewandelt werden. Der PFAS-Eintrag in Düsseldorf erfolgte durch ein Brandereignis infolge eines Löschschaummittel-Einsatzes. Die hohen PFOA-Gehalte aus der Datenbank konnten in den eigenen Untersuchungen nicht bestätigt werden. Da die Entnahme aus einer Grube erfolgte, kann es eventuell sein, dass die Hauptquelle bereits beseitigt wurde, oder das PFOA bereits in tieferen Schichten verlagert wurde. Die entnommene Probe beinhaltet ausreichend polyfluorierte Alkylverbindungen, so dass der Boden für die chemische Oxidation geeignet ist.

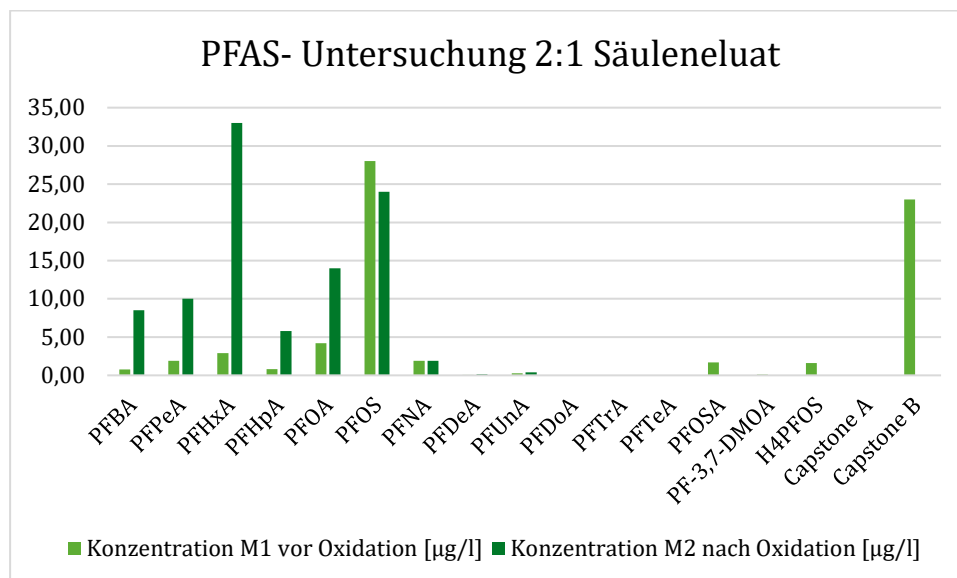
Tabelle 11: Ergebnisse 2:1-Eluatuntersuchungen für den Standort Düsseldorf

Stoffname	Untersuchungsnorm Eurofins	Konzentration Eurofins [µg/l]	Konzentration Datenbank [µg/l]
PFBA	DIN 38407-42:2011-03	0,78	0,52
PFHxA	DIN 38407-42:2011-03	2,9	0,19
PFOA	DIN 38407-42:2011-03	4,2	150
PFOSA	DIN 38407-42:2011-03	1,9	0,08
PFNA	DIN 38407-42:2011-03	0,26	0,56
PFDeA	DIN 38407-42:2011-03	0,075	-
H4PFOS	DIN 38407-42:2011-03	1,6	-
Capstone A	DIN 38407-42:2011-03	0,00	1,5
Capstone B	DIN 38407-42:2011-03	23,0	-

In Tabelle 11 werden die Untersuchungsergebnisse aus einen 2:1 Eluat mit den Messwerten aus der Datenbank für den Standort Düsseldorf verglichen. Beim PFOA ist die größte Diskrepanz vorhanden. Es besteht die Vermutung, dass die größte Belastung bereits entfernt worden ist.

Bei den Vorversuchen sollte festgestellt werden, ob die entnommenen Proben für das TOP-Assay Verfahren geeignet sind. Das Vorhandensein von Vorläuferverbindungen und deren Transformation in PFCA sollte durch die Untersuchungen im 2:1 Eluat vor und nach der Oxidation erkennbar sein.

Abbildung 8: 2:1-Eluatuntersuchung Standort Düsseldorf



Aus der Abbildung 8 ist erkennbar, dass bei der Untersuchung der Originalprobe typische Vorläuferverbindungen wie Capstone B und H4PFOS nachweisbar war. Nach der Oxidation sind diese Vorläuferverbindungen nicht mehr nachweisbar und wir verzeichnen eine deutliche Zunahme an PFCA.

Quelle: Eigene Darstellung, Eurofins Umwelt West

In Tabelle 12 sind die Untersuchungsergebnisse für die oxidierte Probe M2 und für die unbehandelte Probe M1 sowie die Differenzbildung der PFCA dargestellt. Die Ergebnisse der PFCA-Untersuchungen sind als Fluoräquivalente dargestellt. Dagegen werden die Ergebnisse der Vorläuferverbindungen nicht als Fluor-Äquivalente dargestellt, da eine Differenzbildung der Vorläuferverbindungen nicht zielführend ist. Nach der Oxidation sollten die Vorläuferverbindungen nicht mehr nachweisbar sein und stellt lediglich ein Qualitätskriterium dar, ob im Rahmen der Methode die Oxidation vollständig verlaufen ist. Die PFCA nehmen nach der Oxidation deutlich zu. Maßgeblich werden durch die Oxidation PFBA bis PFOA gebildet. PFCA oberhalb von PFOA bilden bei diesem Standort eine untergeordnete Rolle. Dieser Sachverhalt lässt sich erklären, da durch die Oxidation die Ketten reduziert werden. Hieraus lassen sich Vermutungen über die Kettenlänge der Vorläuferverbindungen ziehen. Die größte Zunahme ist bei PFHxA zu verzeichnen. Aus den Untersuchungen lässt sich ableiten, dass im verwendeten Löschschaum weitere Vorläuferverbindungen vorhanden sind, die durch die vorher durchgeführte Einzelstoffanalytik nicht erfasst worden sind. Die Arbeit von Barzen-Hanson weist eine große Anzahl an unterschiedlichen Vorläuferverbindungen in AFFF-Löschschäumen nach [12]. Eigene Löschschaumuntersuchungen bestätigen den Sachverhalt, dass mehr PFCA bei der Oxidation von Löschschäumen gebildet werden, als es sich aus den Befunden an Capstone und H4PFOS ergeben hätte [32].

Tabelle 12: Untersuchungsergebnisse vom Standort Düsseldorf im 2:1 Eluat vor und nach Oxidation: Bestimmungsgrenze BG 0,01 µg/l

Perfluorcarbonsäuren	Konzentration [µg/F l]
PFCA M1 vor Oxidation	6,35
PFCA M2 nach Oxidation	43,66
TOP = Σ PFCA M2 - Σ PFCA M1	37,31
Vorläuferverbindungen	Konzentration [µg/l]
Capstone B, H4PFOS und PFOSA M1 vor Oxidation	16,2
Capstone B, H4PFOS und PFOSA M2 nach Oxidation	< BG

In Tabelle 12 sind die Summen der PFCA vor und nach Oxidation im 2:1 Eluat dargestellt. Durch die Oxidation ist eine deutliche Zunahme der PFCA nachweisbar. Damit die Differenz der PFCA zwischen der unbehandelten Probe M1 und der oxidierten Probe aus der Einzelstoffanalytik mit dem AOF Ergebnis verglichen werden kann, müssen die Gehalte in Fluor Äquivalente umgerechnet werden. Die vorher vorhandenen Vorläuferverbindungen wie Capstone B und H4PFOS waren nach der Oxidation nicht mehr nachweisbar.

Im zweiten Beispiel werden die Ergebnisse vom Standort in Münster betrachtet. Auch an diesem Standort erfolgte der PFAS-Eintrag in Folge von Löschschäumen. Neben den PFAS-Untersuchungen vor und nach Oxidation wurde auch eine Untersuchung auf adsorbierbares organisch gebundenes Fluor (AOF) durchgeführt. Durch die Oxidation des 2:1-Eluates mit Peroxodisulfat sind zwei Sachverhalte festzustellen. Polyfluorierte Alkylverbindungen, wie H4PFOS und Capstone B, welche nach dem Verwendungsverbot von PFOS in AFFF Feuerlöschschäumen als Ersatzstoffe eingesetzt werden, sind nach der Oxidation nicht mehr festzustellen. Dagegen nimmt die Konzentration der perfluorierten Carbonsäuren PFPeA, PFHxA und PFBA signifikant zu. Auch konnte die Größenordnung der PFAS-Verbindungen durch eine AOF-Untersuchung gestützt werden (vgl. Tab.13), wobei der AOF-Gehalt nochmals höher

ausfällt. Im 2:1-Eluat konnte ein Fluor-Gehalt über eine AOF Untersuchung von 72 µg/l festgestellt werden. Die Differenz der PFCA der oxidierten Probe M2 und der unbehandelten Probe M1 der Einzelstoffanalytik wird durch die AOF Bestimmung bestätigt. Dies liefert einen Hinweis, dass dort weitere PFAS-Verbindungen außerhalb der Vorläufer – z. B. Nicht-Vorläuferverbindungen – vorhanden sind (vgl. Abb. 1). Weiterhin werden auch andere Verbindungen beim AOF, wie fluorhaltige Verbindungen aus dem Pestizid/Herbizid-Spektrum und pharmazeutische Wirkstoffe, erfasst. Die Differenz der PFCA der oxidierten Probe M2 und der unbehandelten Probe M1 weist auf einen um 25 Prozent höheren Anteil an oxidierbaren Vorläuferverbindungen hin.

Tabelle 13: Untersuchungsergebnisse vom Standort Münster A im 2:1 Eluat vor und nach Oxidation:

Untersuchungsergebnisse	Konzentration [µg/l F]
PFCA M1 vor Oxidation	29,1
PFCA M2 nach Oxidation	36,5
TOP = Σ PFCA M2- Σ PFCA M1	7,4
AOF	72

In Tabelle 13 sind die Summen der PFCA vor und nach Oxidation im 2:1 Eluat dargestellt. Durch die Oxidation ist eine Zunahme der PFCA nachweisbar. Damit die Ergebnisse aus der Einzelstoffanalytik mit dem AOF Ergebnis verglichen werden kann, müssen die Gehalte in Fluor Äquivalente berechnet werden. Der AOF Gehalt fällt nochmals höher aus als die Einzelstoffanalytik.

Bei den Proben von den Standorten in Baden-Baden (Probennummer 020256339) als auch in Mannheim (Probennummer 020256342) scheint die Belastung eher durch polyfluorierte Phosphatdiester (di-PAP) verursacht worden zu sein. Im Feststoffbereich kann der extrahierbare Anteil an fluororganische Verbindungen (EOF) als hilfreiche Methode für die Gesamtbelastung herangezogen werden [29]. Dafür wird der Feststoff mit einem organischen Lösungsmittel extrahiert, das Lösungsmittelextrakt in einer Verbrennungseinheit verbrannt und das entstehende Fluorid mittels Ionenchromatographie bestimmt. Von den Standorten Mannheim und Baden-Baden wurden frühere EOF-Untersuchungsergebnisse an uns übermittelt. Insgesamt wiesen die Standorte Mannheim und Baden-Baden hohe EOF-Werte von 1400 µg/kg und 1800 µg/kg auf. Auch ein übermittelter hoher 8:2 di-PAP Gehalt von 350 µg/kg vom Standort Baden-Baden deutet auf einen Eintrag von PFAS durch Kompost, in denen vermutlich Papierschlämme mit kompostiert wurden, hin. Von den gelieferten Proben vom Standort in Mannheim wurde ebenfalls der EOF-Gehalt durch Eurofins bestimmt. Der Gehalt fiel zwar mit 263 µg/kg deutlich niedriger aus, jedoch bestätigt die Untersuchung eine hohe PFAS-Belastung des Bodens. An beiden Standorten finden sich geringe PFAS-Konzentrationen im 2:1-Eluat und auch die Oxidation führt nur zu einer mäßigen Erhöhung der PFCA. Sowohl vom Standort in Baden-Baden als auch vom Standort Mannheim wurde die Eluatkonzentration von 8:2 di-PAP untersucht. Im Eluat konnte das 8:2-di-PAP nicht nachgewiesen werden. Die Substanzgruppe scheint eine geringe Wasserlöslichkeit zu besitzen.

Abbildung 9: 2:1 PFAS Eluatuntersuchung am Standort Mannheim

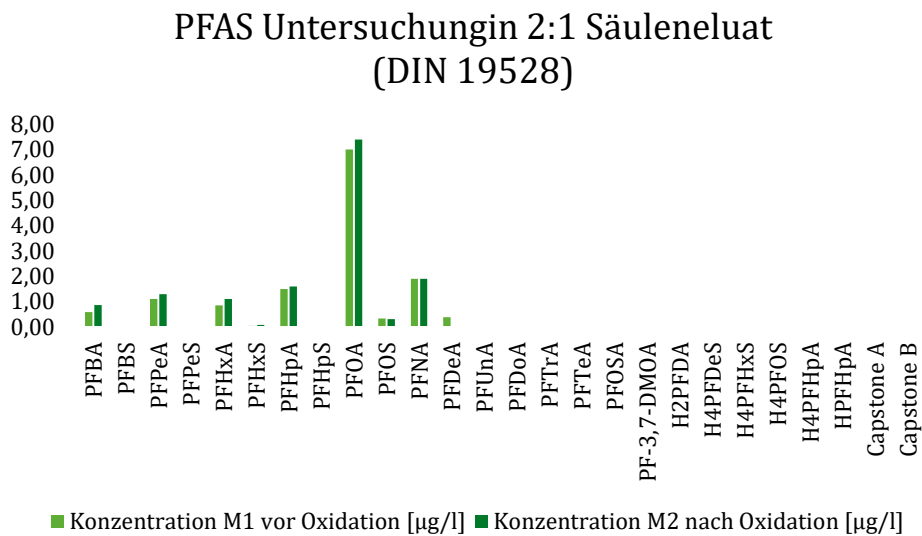
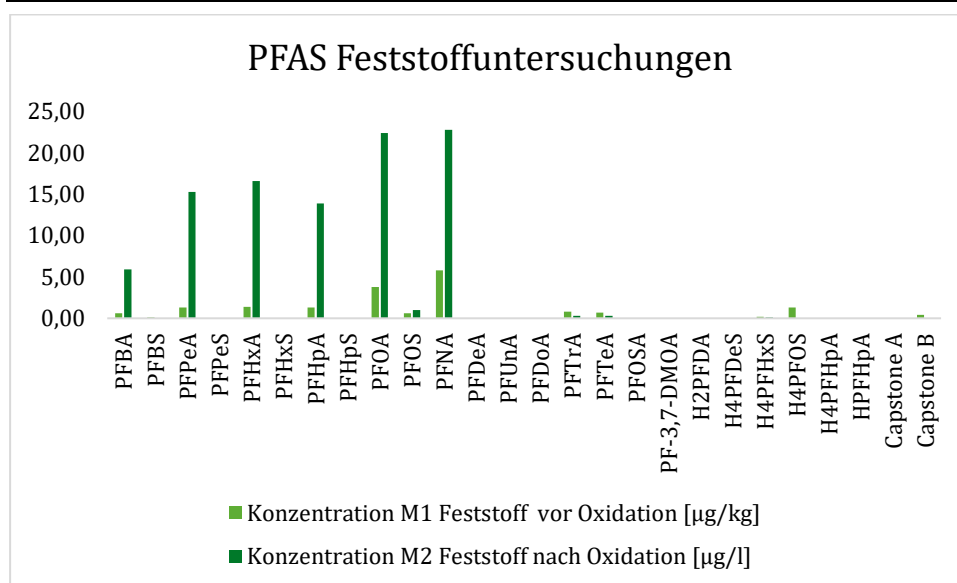


Abbildung 9 zeigt die Ergebnisse der PFAS-Bestimmung vor und nach Oxidation in 2:1-Säuleneluat. Trotz hoher PFAS Belastung des Bodens ist nur eine geringfügige Erhöhung der PFCA zu beobachten.

Quelle: Eigene Darstellung, Eurofins Umwelt

Es stellt sich die Frage, ob auch die polyfluorierten Phosphatdiestern (PAPs, Di-PAPs) in PFCA umgewandelt werden können. Um die Transformation von polyfluorierten Phosphatdiestern in PFCA zu prüfen, wurde die Feststoffprobe mit Methanol extrahiert und das Extrakt mit Peroxodisulfat oxidiert (Feststoff-TOP-Assay). Durch diese Methode konnte am Standort Mannheim eine deutliche Zunahme der PFCA festgestellt werden, was sich gut mit dem EOF-Wert in Einklang bringen lässt (vgl. Abb.10). Manche PFAS wie z. B. di-PAPs adsorbieren stark an der Bodenmatrix und lassen sich nicht mit Wasser eluieren. Jedoch weist die Oxidation eines Methanol Extraktes darauf hin, dass eine Transformation zu PFCA stattfindet. Dieser Sachverhalt sollte in weiteren Arbeiten näher untersucht werden.

Abbildung 10: PFAS Feststoffuntersuchungen am Standort Mannheim



Aus der Abbildung 10 ist erkennbar, dass durch die Oxidation eines Methanol Extraktes mit Peroxodisulfat auch Verbindungen aus dem Spektrum der di-PAP zu PFCA umgewandelt werden. Die Zunahme der PFCA durch eine chemische Oxidation ist deutlich erkennbar.

Quelle: Eigene Darstellung, Eurofins Umwelt

Die neue Bundesbodenschutzverordnung, die am 01.08.2023 in Kraft tritt, sieht die Eluatherstellung mit Säulen- und Schütteluat als gleichwertig an [26]. Säulen- und Schütteluat basieren beide auf einer Verteilung der Wasser- und Feststoffphase, wobei beide Verfahren unterschiedliche Mechanismen nutzen, um das Gleichgewicht der Phasen zu stören. Die eigenen PFAS-Bestimmungen bestätigen die Untersuchungen vom TZW, dass kein einheitliches Bild zwischen den Elutionsverfahren gefunden werden kann [13]. Studien vom Standort Scharfenberg in Nordrhein-Westfalen zeigten eine Abhängigkeit des Sorptionsverhalten der PFAS vom organischen Kohlenstoff [33]. Die obere Bodenschicht mit höheren Kohlenstoffgehalt zeigt generell eine höhere Sorption als die untere Bodenschicht. Mit steigender Kettenlänge der PFAS-Verbindungen nimmt die Polarität ab. Hierdurch werden diese Verbindungen stärker vom organischen Kohlenstoff des Bodens zurückgehalten [34]. Perfluorsulfonsäuren werden stärker als Perfluorcarbonsäuren an der organischen Matrix sorbiert. Kurzkettige PFAS werden durch langkettige PFAS ersetzt, so dass die kurzkettigen Verbindungen eine höhere Mobilität ins Grundwasser aufzeigen. Die Bindung von PFAS an der Bodenmatrix ist komplex und hängt nicht nur vom TOC-Gehalt des Bodens ab. Auch andere Bodenbestandteile wie Eisen können ein Einfluss auf die elektrostatische Bindung von PFAS in der Bodenmatrix haben [35]. Gelöste Kationen beeinflussen durch Adsorption die Verteilung der anionischen PFAS zwischen Boden und Wasser. So wurden in Sorptionsversuchen mit zunehmender Ca^{2+} -Konzentrationen eine Zunahme der Sorptionsstärke festgestellt [36]

Abbildung 11: 2:1 PFAS Eluatuntersuchungen als Schüttel- und Säuleneluat am Standort Karlsruhe mit einem organischen Kohlenstoffgehalt von null Prozent. (Humos H0)

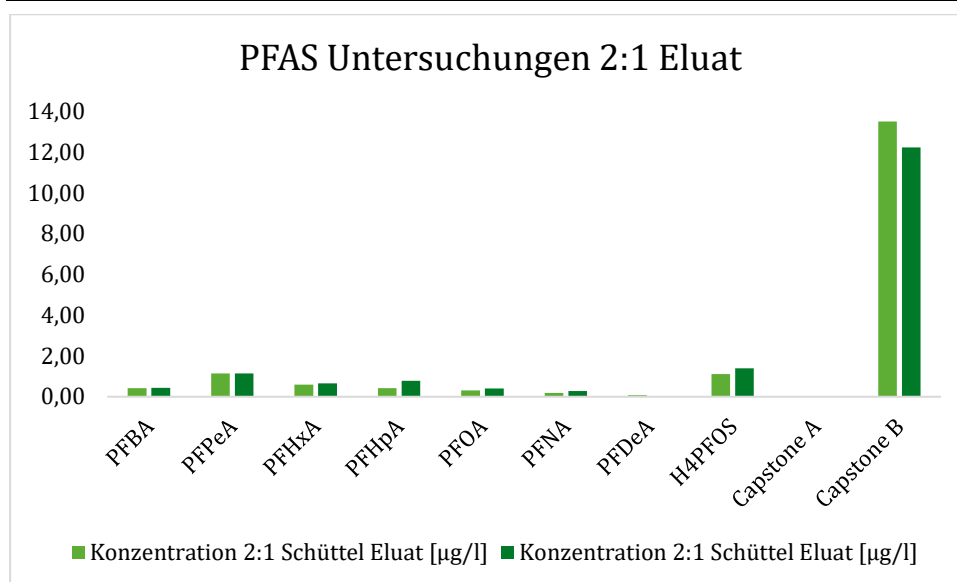


Abbildung 11 zeigt die Ergebnisse einer PFAS-Bestimmung in 2:1-Eluat: Sowohl das Schüttel- als auch das Säuleneluat liefert bei Proben mit niedrigen Kohlenstoffgehalt vergleichbare Untersuchungsergebnisse. Die Abweichungen der Konzentrationen bei beiden Eluaten liegen in der Größenordnung der Messunsicherheiten.

Quelle: Eigene Darstellung, Eurofins Umwelt

Wie die Abbildung 12 zeigt, sind nur geringe Abweichungen der PFAS Konzentrationen bei beiden Eluaten vorhanden und diese liegen im Bereich der Messunsicherheit. Durch die Abwesenheit von organischem Kohlenstoff findet keine Sorption von PFAS statt. Auch elektrostatische Effekte scheinen in diesem Fall eine untergeordnete Rolle zu spielen.

Abbildung 12: 2:1 PFAS Eluatuntersuchungen als Schüttel- und Säuleneluat am Standort Reilingen mit einen organischen Kohlenstoffgehalt zwischen 8 bis 15 M-% (Humos H5).

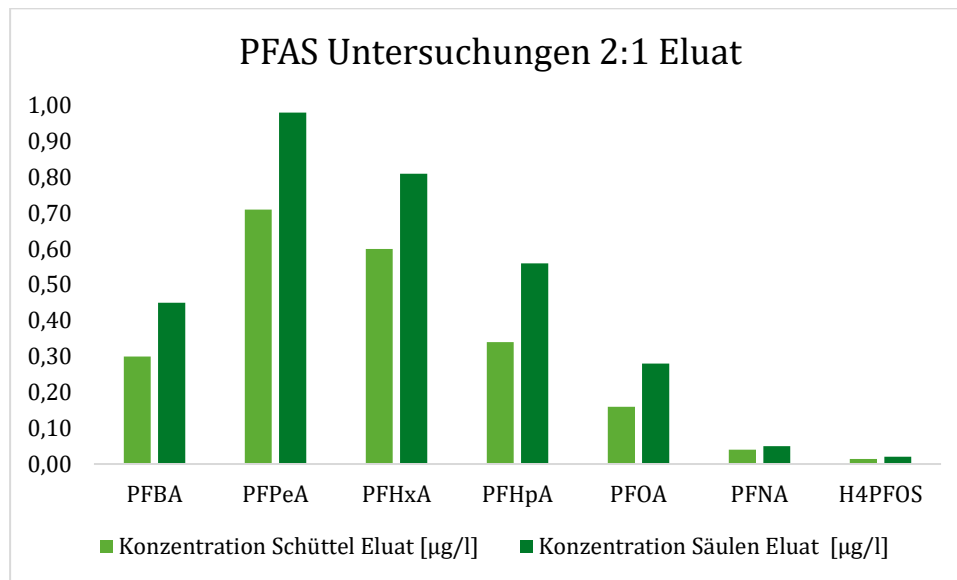


Abbildung 12 zeigt die Ergebnisse einer PFAS-Bestimmung in 2:1-Eluat. Bei höheren Kohlenstoffgehalt werden beim Säuleneluat höhere PFAS Konzentrationen festgestellt. Der Mechanismus der Verteilung der Wasser- und Feststoffphase ist bei den beiden Eluatenarten unterschiedlich. Die Gleichgewichtsverhältnisse scheinen beim Säuleneluat höher als bei einem Schütteluat zu sein.

Quelle: Eigene Darstellung, Eurofins Umwelt

Nach einer Studie des LUBW liefert das Säuleneluat bei niedrig belasteten Böden höhere Werte als das Schütteluat [13]. Dieser Sachverhalt kann durch die eigenen Ergebnisse bestätigt werden. Im Leitfaden PFAS-Bewertung wird beschrieben, dass gerade bei geringen Belastungen eine Trocknung bei 40 °C zu einer besseren Vergleichbarkeit der Ergebnisse führt [9]. Nach Leitfaden wird das Eluat aus der 40°C getrockneten Probe hergestellt. Auch verbietet der Leitfaden, das Eluat zu filtrieren [9]. Die Eluate bei dieser Studie wurden nach den DIN-Verfahren von den feldfrischen Proben hergestellt [12] [27]. Hier sollte Klarheit zwischen PFAS-Leitfaden und DIN-Norm geschaffen werden. Zukünftig sollte jedoch für die Eluatherstellung der Leitfaden PFAS-Bewertung berücksichtigt werden. Hier muss angemerkt werden, dass der PFAS-Leitfaden erst Anfang 2022 veröffentlicht worden ist und beim Projekt daher nicht berücksichtigt werden konnte. Proben wurden beim Projekt jedoch nur zentrifugiert.

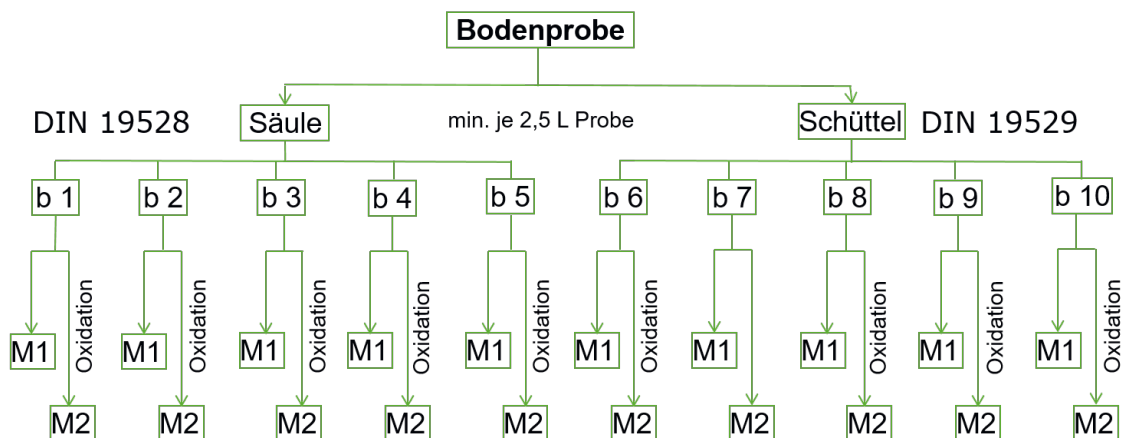
2.6 Reproduzierbarkeit des TOP-Assay-Verfahrens

Es wurden Eluate nach DIN 19528 und DIN 19529 erstellt und an fünf aufeinanderfolgenden Tagen sowohl vor der Oxidation als auch nach der Oxidation untersucht. Es wird auf Reproduzierbarkeit der Analysenergebnisse über einen Zeitraum von 14 Tagen geprüft, um sicherzustellen, dass die Analysenergebnisse möglichst wenig von unvermeidbaren Schwankungen z.B. der Umgebungsbedingungen beeinflusst werden.

Die Eluate wurden nach Norm für Schüttel- und Säuleneluat hergestellt [12] [27]. Dementsprechend soll die Eluatherstellung nicht Gegenstand der Diskussion sein und dient lediglich dazu, um das Probenmaterial für die Oxidation zu liefern. Weiterhin sollte durch die Robustheitsstudie herausgearbeitet werden, ob zwischen Schüttel- und Säuleneluat Unterschiede bei der relativen Standardabweichung festzustellen sind. Aufgrund der novellierten Bundesbodenschutzverordnung (BBodSchV), welche am 01.08.2023 in Kraft tritt, wurden die Eluate mit einem Flüssigkeits-Feststoffverhältnis von 2:1 nach Norm und nicht nach Bundesleitfaden PFAS-Bewertung erstellt, da im Rahmen der Evaluation im Vorlauf zur Novellierung, das 2:1-Eluat sich als vorteilhaft gegenüber dem 10:1-Eluat erwiesen hat. In Abbildung 19 ist das Projektdesign für die Robustheitsstudie dargestellt. Wir beziehen uns bei der Betrachtung der Ergebnisse vornehmlich auf die PFCA und Vorläuferverbindungen, da dies für das TOP-Assay-Verfahren die relevanten Parameter sind. Die PFSA wurden ebenfalls erfasst, jedoch spielen sie in der Diskussion keine Rolle. Für die Robustheitsstudie wurden die Eluate an fünf unterschiedlichen Tagen aufgearbeitet und gemessen. Sowohl die Messung vor der Oxidation und nach der Oxidation wurde als Dreifachmessung durchgeführt.

Ferner wurden im Vorfeld zwei Qualitätskriterien definiert, deren Einhaltung durch die Studie überprüft werden sollte: Zunächst sollen vorher gemessene Vorläuferverbindungen wie Capstone, H4PFOS und PFOSA nach der Oxidation nicht mehr nachweisbar sein. Sollten die Vorläuferverbindungen nach der Oxidation nachgewiesen werden, so muss von einer unvollständigen Oxidation ausgegangen werden. In diesen Fall müsste die Oxidation mit einer höheren Konzentration des Peroxodisulfats wiederholt werden. Des Weiteren sollte die relative Standardabweichung über alle Messungen kleiner als 30 Prozent sein.

Abbildung 13: Projektdesign Robustheitsstudie



Untersuchungen an 2:1-Eluaten vor und nach Oxidation

Quelle: Eigene Darstellung, Eurofins Umwelt West GmbH

Exemplarisch werden die Ergebnisse von 2:1 Eluatuntersuchungen vom Standort Düsseldorf dargestellt. Die Proben sind hierbei an fünf nicht aufeinanderfolgenden Tagen aufbereitet worden, da man sich die Entwicklung der Konzentrationen über einen längeren Zeitraum von 14 Tage anschauen wollte. Die Erwartungshaltung an eine robuste Methode ist, dass die Konzentrationen im Rahmen der relativen Standardabweichung (RSD) über alle Messungen kleiner 30 Prozent liegen.

Tabelle 14: Robustheitsstudie: 2:1 Eluatuntersuchung vor Oxidation (Düsseldorf): Bestimmungsgrenze (BG) 0,01 µg/l

Stoffname	Mittelwert aus drei Messungen Erster Tag Konzentration [µg/l]	Mittelwert aus drei Messungen Zweiter Tag Konzentration [µg/l]	Mittelwert aus drei Messungen Dritter Tag Konzentration [µg/l]	Mittelwert aus drei Messungen Vierter Tag Konzentration [µg/l]	Mittelwert aus drei Messungen Fünfter Tag Konzentration [µg/l]
PFBA	0,69	0,69	0,72	0,77	0,71
PFPeA	1,78	1,89	1,98	2,01	1,81
PFHxA	2,63	2,50	2,81	2,62	2,62
PFHpA	0,61	0,80	0,75	0,83	0,82
PFOA	3,35	3,48	3,71	3,88	2,94
PFNA	0,16	0,16	0,13	0,13	0,14
PFDA	0,05	0,06	0,06	0,07	0,06
Capstone B	12,61	15,96	15,93	15,56	13,90
H4PFOS	1,37	1,30	1,40	1,54	1,42
PFOSA	1,13	1,18	1,79	2,09	1,79

Tabelle 14 stellt die Ergebnisse eines 2:1-Schütteluats nach DIN 19529 dar. Die Bestimmung der 2:1 Eluatkonzentration erfolgte aus drei Messungen an fünf unterschiedlichen Tagen. Die Messungen erfolgten im Zeitraum zwischen dem 06.01.2021 und 21.01.2021. Insgesamt sind Schwankungen innerhalb der relativen Standardabweichung (RSD) von 4 % bis 27 % festgestellt worden. Aufgrund der geringen Löslichkeit von PFNA und PFDA sind nur geringe Konzentrationen im Eluat nachweisbar.

Abbildung 14: Robustheitsstudie 2:1 PFAS Eluatuntersuchungen (Düsseldorf) vor Oxidation

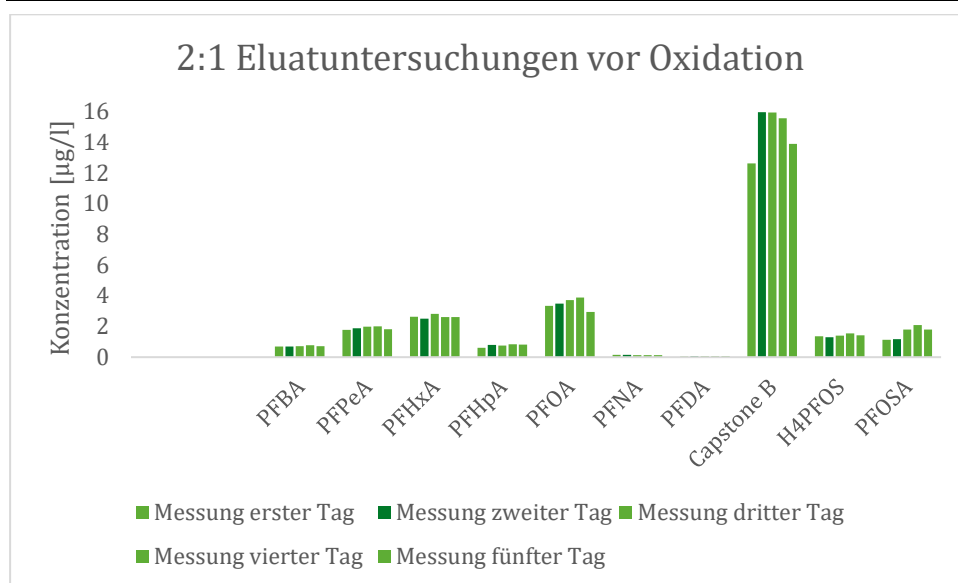


Abbildung 14 stellt die Ergebnisse eines 2:1-Schütteluats nach DIN 19529 dar. Die Bestimmung der 2:1 Eluatkonzentration erfolgte aus drei Messungen an fünf unterschiedlichen Tagen. Die Messungen erfolgten im Zeitraum zwischen dem 06.01.2021 und 21.01.2021. Insgesamt sind Schwankungen innerhalb der relativen Standardabweichung (RSD) von 4 % bis

27 % festgestellt worden. Aufgrund der geringen Löslichkeit von PFNA und PFDA sind nur geringe Konzentrationen im Eluat nachweisbar.

Quelle: Eigene Darstellung, Eurofins Umwelt

Tabelle 15: Robustheitsstudie 2:1 Eluatuntersuchung nach Oxidation (Düsseldorf): Bestimmungsgrenze (BG) 0,01 µg/l

Stoffname	Mittelwert aus drei Messungen Erster Tag Konzentration [µg/l]	Mittelwert aus drei Messungen Zweiter Tag Konzentration [µg/l]	Mittelwert aus drei Messungen Dritter Tag Konzentration [µg/l]	Mittelwert aus drei Messungen Vierter Tag Konzentration [µg/l]	Mittelwert aus drei Messungen Fünfter Tag Konzentration [µg/l]
PFBA	7,17	6,94	8,38	7,74	7,96
PFPeA	9,59	7,72	7,30	8,72	7,36
PFHxA	31,11	27,28	23,68	28,77	25,62
PFHpA	10,06	7,33	6,85	9,02	5,14
PFOA	17,13	14,56	15,55	15,83	9,83
PFNA	0,38	0,33	0,27	0,39	0,23
PFDA	0,10	0,13	0,15	0,14	0,21
Capstone B	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG
H4PFOS	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG
PFOSA	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG

Tabelle 15 stellt die Ergebnisse eines 2:1-Schütteluats nach DIN 19529 dar. Die Bestimmung der 2:1 Eluatkonzentration erfolgte aus drei Messungen an fünf unterschiedlichen Tagen. Die Messungen erfolgten im Zeitraum zwischen dem 06.01.2021 und 21.01.2021. Insgesamt sind Schwankungen innerhalb der relativen Standardabweichung (RSD) von 7 % bis 30 % festgestellt worden. Aufgrund der geringen Löslichkeit von PFNA und PFDA sind nur geringe Konzentrationen im Eluat nachweisbar.

Abbildung 15: Robustheitsstudie 2:1 PFAS Eluatuntersuchungen (Düsseldorf) nach Oxidation

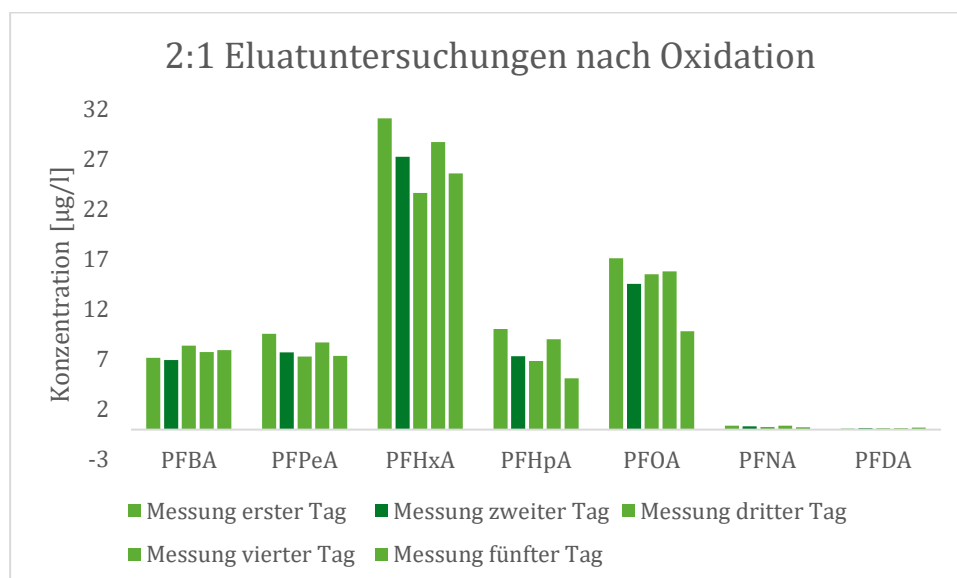


Abbildung 15 stellt die Ergebnisse eines 2:1-Schütteleluats nach DIN 19529 dar. Die Bestimmung der 2:1 Eluatkonzentration erfolgte aus drei Messungen an fünf unterschiedlichen Tagen. Die Messungen erfolgten im Zeitraum zwischen dem 06.01.2021 und 21.01.2021. Insgesamt sind Schwankungen innerhalb der relativen Standardabweichung (RSD) von 7 % bis 30 % festgestellt worden. Die Vorläuferverbindungen wie Capstone B, H4PFOS und PFOSA sind nach der Oxidation nicht mehr nachweisbar. Aufgrund der geringen Löslichkeit von PFNA und PFDA sind nur geringe Konzentrationen im Eluat nachweisbar.

Quelle: Eigene Darstellung, Eurofins Umwelt West

Tabelle 16: Robustheitsstudie: 2:1 Eluatuntersuchung vor Oxidation (Kiel) vor Oxidation Bestimmungsgrenze (BG) 0,01 µg/l

Stoffname	Mittelwert aus drei Messungen Erster Tag Konzentration [µg/l]	Mittelwert aus drei Messungen Zweiter Tag Konzentration [µg/l]	Mittelwert aus drei Messungen Dritter Tag Konzentration [µg/l]	Mittelwert aus drei Messungen Vierter Tag Konzentration [µg/l]	Mittelwert aus drei Messungen Fünfter Tag Konzentration [µg/l]
PFBA	0,11	0,10	0,12	0,11	0,12
PFPeA	0,16	0,16	0,15	0,15	0,14
PFHxA	0,47	0,47	0,49	0,50	0,46
PFHpA	0,11	0,11	0,10	0,13	0,11
PFOA	0,72	0,67	0,67	0,72	0,69
PFNA	0,31	0,32	0,33	0,34	0,38
PFDA	0,19	0,23	0,20	0,21	0,19
Capstone B	1,40	2,81	2,52	2,31	1,63
H4PFOS	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG
PFOSA	4,80	3,25	2,97	3,67	2,28

Tabelle 16 stellt die Ergebnisse eines 2:1-Schütteleluats nach DIN 19529 dar. Die Bestimmung der 2:1 Eluatkonzentration erfolgte aus drei Messungen an fünf unterschiedlichen Tagen. Die Messungen erfolgten im Zeitraum zwischen dem 10.12.2020 und 22.12.2020. Insgesamt sind Schwankungen innerhalb der relativen Standardabweichung (RSD) von 3 % bis 28 % festgestellt worden.

Quelle: Eigene Darstellung, Eurofins Umwelt

Abbildung 16: Robustheitsstudie 2:1 PFAS Eluatuntersuchungen (Kiel) vor Oxidation

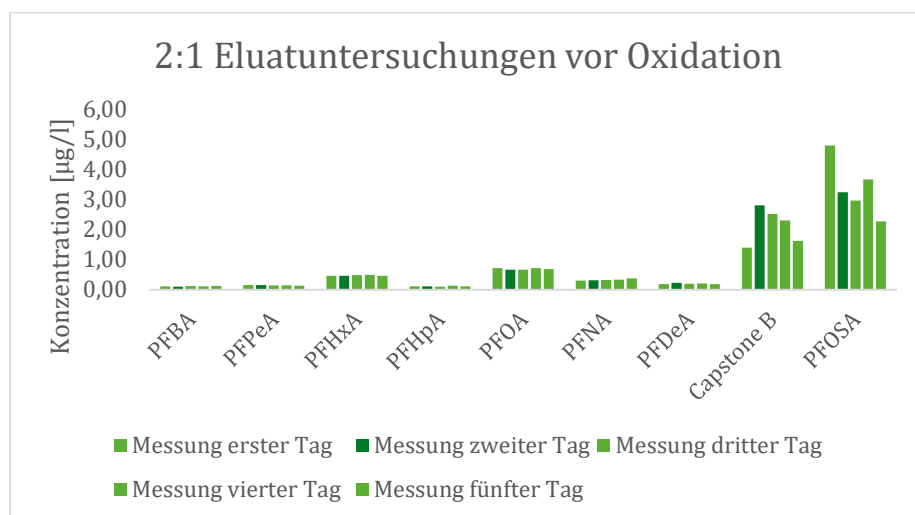


Abbildung 16 stellt die Ergebnisse eines 2:1-Schütteluats nach DIN 19529 dar. Die Bestimmung der 2:1 Eluatkonzentration erfolgte aus drei Messungen an fünf unterschiedlichen Tagen. Die Messungen erfolgten im Zeitraum zwischen dem 10.12.2021 und 22.12.2022. Insgesamt sind Schwankungen innerhalb der relativen Standardabweichung (RSD) von 3 % bis 28 % festgestellt worden. Aufgrund der geringen Löslichkeit von PFNA und PFDA sind nur geringe Konzentrationen im Eluat nachweisbar.

Quelle: Eigene Darstellung, Eurofins Umwelt

Tabelle 17: Robustheitsstudie: 2:1 Eluatuntersuchung vor Oxidation (Kiel) nach Oxidation
Bestimmungsgrenze (BG) 0,01 µg/l

Stoffname	Mittelwert aus drei Messungen Erster Tag Konzentration [µg/l]	Mittelwert aus drei Messungen Zweiter Tag Konzentration [µg/l]	Mittelwert aus drei Messungen Dritter Tag Konzentration [µg/l]	Mittelwert aus drei Messungen Vierter Tag Konzentration [µg/l]	Mittelwert aus drei Messungen Fünfter Tag Konzentration [µg/l]
PFBA	1,28	1,40	1,41	1,24	1,32
PFPeA	1,74	2,31	2,34	2,27	2,64
PFHxA	21,12	24,74	24,76	21,18	20,31
PFHpA	1,94	2,41	2,45	2,61	2,54
PFOA	0,72	0,67	0,67	0,72	0,69
PFNA	0,50	0,59	0,45	0,50	0,44
PFDA	0,28	0,36	0,29	0,30	0,22
Capstone B	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG
H4PFOS	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG
PFOSA	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG

Tabelle 17 stellt die Ergebnisse eines 2:1-Schütteluats nach DIN 19529 dar. Die Bestimmung der 2:1 Eluatkonzentration erfolgte aus drei Messungen an fünf unterschiedlichen Tagen. Die Messungen erfolgten im Zeitraum zwischen dem 10.12.2021 und 22.12.2022. Insgesamt sind Schwankungen innerhalb der relativen Standardabweichung (RSD) von 5 % bis 18 % festgestellt worden. Aufgrund der geringen Löslichkeit von PFNA und PFDA sind nur geringe Konzentrationen im Eluat

nachweisbar. Auch konnte nur eine geringe PFOA Konzentration nachgewiesen werden, wobei dies eher standortspezifisch ist. Durch die Oxidation wird maßgeblich PFHxA gebildet.

Quelle: Eigene Darstellung, Eurofins Umwelt West

Abbildung 17: Robustheitsstudie 2:1 PFAS Eluatuntersuchungen (Kiel) vor Oxidation

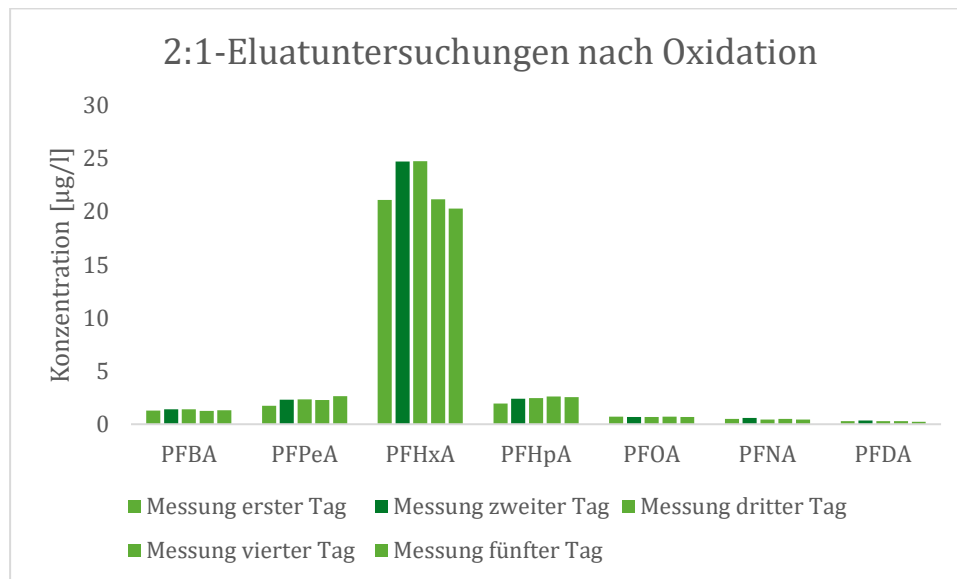


Abbildung 17 stellt die Ergebnisse eines 2:1-Schütteluats nach DIN 19529 dar. Die Bestimmung der 2:1 Eluatkonzentration erfolgte aus drei Messungen an fünf unterschiedlichen Tagen. Die Messungen erfolgten im Zeitraum zwischen dem 10.12.2021 und 22.12.2022. Insgesamt sind Schwankungen innerhalb der relativen Standardabweichung (RSD) von 5 % bis 18 % festgestellt worden. Aufgrund der geringen Löslichkeit von PFNA und PFDA sind nur geringe Konzentrationen im Eluat nachweisbar. Auch konnte nur eine geringe PFOA Konzentration nachgewiesen werden, wobei dies eher standortspezifisch ist. Durch die Oxidation wird maßgeblich PFHxA gebildet.

Quelle: Eigene Darstellung, Eurofins Umwelt

Bei den Untersuchungsergebnissen sind verschiedene Sachverhalte zu beobachten. Zunächst sind nach der Oxidation keine Vorläuferverbindungen mehr nachzuweisen. Das ist nicht nur bei diesen Beispielen der Fall gewesen, sondern in allen Proben mit relevanten Vorläuferverbindungen. Das erste Kriterium, dass nach der Oxidation keine Vorläuferverbindungen mehr nachweisbar sein sollten, haben wir durch die Methode als erfüllt angesehen. Weiterhin kann eine deutliche Zunahme der PFCA festgestellt werden. In allen Untersuchungen zeigte sich, dass maßgeblich die Säuren mit Kohlenstoffketten mit C4 bis C8 gebildet werden. Die langkettigen Verbindungen größer C8 spielen beim TOP-Assay bei den untersuchten Standorten eine untergeordnete Rolle. Hierbei muss berücksichtigt werden, dass die Wasserlöslichkeit mit zunehmender Kettenlänge signifikant abnimmt. Durch die Molekülgröße binden die langkettigen Verbindungen stärker an der Bodenmatrix (vgl. Kapitel 2.5). Im Vergleich mit Feststoffuntersuchungen zeigt sich, dass bei langkettigen Verbindungen die Gehalte höher ausfallen als in den Eluatproben. Die langkettigen Verbindungen werden durch die DIN-Verfahren nicht vollständig gelöst. In Tabelle 18 ist die RSD von einigen PFCA abgebildet, um zu überprüfen, ob das zweite Akzeptanzkriterium RSD kleiner 30 Prozent eingehalten wird.

Tabelle 18: Robustheitsstudie: Relative Standardabweichung (RSD) in % von PFBA für die verschiedenen Standorten

Standort	Relative Standardabweichung RSD [%]		Relative Standardabweichung RSD [%]	
Eluatart	Schüttteleluat		Säuleneluat	
Untersuchung	Vor Oxidation	Nach Oxidation	Vor Oxidation	Nach Oxidation
Mannheim	3,1	4,1	5,7	7,4
Reilingen	4,0	9,1	14,5	5,4
Karlsruhe	3,4	13,2	4,9	13,0
Baden-Baden	3,4	7,0	3,7	3,7
Düsseldorf	4,4	6,6	6,3	13,6
Torgelau	-	13,5	-	31,3
Kiel	7,2	5,6	3,3	4,8
Münster A	1,6	4,9	1,2	4,4
Münster B	6,9	7,6	10,9	6,2
Durchschnitt	4,3	8,0	6,3	10,0

In Tabelle 18 sind die relativen Standardabweichungen für den Parameter PFBA für das 2:1-Schüttteleluat nach DIN 19529 und DIN 19528 dargestellt. Im Durchschnitt beträgt die relative Standardabweichung (RSD) über alle Standorte maximal bei 10 Prozent, wodurch das genannte Qualitätskriterium der relativen Standardabweichung (RSD) < 30 % deutlich unterschritten wird. Lediglich beim Standort Torgelau wurde das Qualitätskriterium für das Säuleneluat für die Bestimmung nach Oxidation geringfügig überschritten. Da die übrigen relativen Standardabweichungen (RSD) deutlich geringer ausfallen, ist dies als statistischer Ausreißer zu werten.

Tabelle 19: Robustheitsstudie: Relative Standardabweichung (RSD) in % von PFPeA für die verschiedenen Standorten

Standort	Relative Standardabweichung RSD [%]		Relative Standardabweichung RSD [%]	
Eluatart	Schüttteleluat		Säuleneluat	
Untersuchung	Vor Oxidation	Nach Oxidation	Vor Oxidation	Nach Oxidation
Mannheim	5,0	12,9	4,2	9,2
Reilingen	9,3	7,5	8,2	8,0
Karlsruhe	8,1	8,4	3,9	17,4
Baden-Baden	4,6	7,3	7,5	12,3
Düsseldorf	5,4	13,7	7,7	30,5
Torgelau	-	16,1	-	45,0
Kiel	4,5	14,4	8,0	3,2
Münster A	4,1	9,3	3,1	10,8

Standort	Relative Standardabweichung RSD [%]		Relative Standardabweichung RSD [%]	
Münster B	3,8	15,4	9,0	27,0
Durchschnitt	5,6	11,7	6,5	18,2

In Tabelle 19 sind die relativen Standardabweichungen für den Parameter PFBA für das 2:1-Schüttel- und Säuleneluat nach DIN 19529 und DIN 19528 dargestellt. Im Durchschnitt beträgt die relative Standardabweichung (RSD) maximal 18,2 %, wodurch das genannte Qualitätskriterium der relativen Standardabweichung (RSD) < 30 % deutlich unterschritten wird. Lediglich beim Standort Torgelau und Düsseldorf wurde das Qualitätskriterium für das Säuleneluat für die Bestimmung nach Oxidation überschritten. Da die übrigen relativen Standardabweichungen (RSD) deutlich geringer ausfallen, ist dies als statistischer Ausreißer zu werten. Die relative Standardabweichung (RSD) fällt für den Parameter PFPeA für die Untersuchungen nach Oxidation sowohl für das Schüttel- als auch für das Säuleneluat höher als bei den Untersuchungen vor Oxidation aus.

Tabelle 20: Robustheitsstudie: Relative Standardabweichung (RSD) in % von PFHxA für die verschiedenen Standorten

Standort	Relative Standardabweichung RSD [%]		Relative Standardabweichung RSD [%]	
Eluatart	Schüttel- und Säuleneluat		Säuleneluat	
Untersuchung	Vor Oxidation	Nach Oxidation	Vor Oxidation	Nach Oxidation
Mannheim	3,1	4,1	5,7	7,4
Reilingen	4,0	9,1	14,5	5,4
Karlsruhe	3,4	13,2	3,7	3,7
Baden-Baden	3,4	7,0	6,3	13,6
Düsseldorf	4,4	6,6	6,3	13,6
Torgelau	-	13,5	-	31,3
Kiel	7,2	5,6	3,3	4,8
Münster A	1,6	4,9	1,2	4,4
Münster B	6,9	7,6	10,9	6,2
Durchschnitt	4,3	8,0	6,3	10,0

In Tabelle 20 sind die relativen Standardabweichungen für den Parameter PFHxA für das 2:1-Schüttel- und Säuleneluat nach DIN 19529 und DIN 19528 dargestellt. Im Durchschnitt beträgt die relative Standardabweichung (RSD) maximal 10 %, wodurch das genannte Qualitätskriterium der relativen Standardabweichung (RSD) < 30 % deutlich unterschritten wird. Lediglich beim Standort Torgelau wurde das Qualitätskriterium für das Säuleneluat für die Bestimmung nach Oxidation geringfügig überschritten.

Tabelle 21: Robustheitsstudie: Relative Standardabweichung (RSD) in % von PFHpA für die verschiedenen Standorten

Standort	Relative Standardabweichung RSD [%]		Relative Standardabweichung RSD [%]	
Eluatart	Schüttel- und Säuleneluat		Säuleneluat	
Untersuchung	Vor Oxidation	Nach Oxidation	Vor Oxidation	Nach Oxidation
Mannheim	17,2	22,5	12,6	5,8

Standort	Relative Standardabweichung RSD [%]		Relative Standardabweichung RSD [%]	
Reilingen	5,6	7,6	9,8	13,3
Karlsruhe	4,8	7,8	3,7	17,3
Baden-Baden	3,7	5,6	3,6	11,5
Düsseldorf	12,0	28,7	8,8	19,9
Torgelau	-	14,8	-	17,6
Kiel	9,9	11,0	10,1	6,5
Münster A	5,4	7,6	6,9	9,7
Münster B	10,0	14,4	9,6	27,9
Durchschnitt	8,6	13,3	8,1	14,4

In Tabelle 21 sind die relativen Standardabweichungen für den Parameter PFHxA für das 2:1-Schüttel eluat nach DIN 19529 und für das Säulen eluate nach DIN 19528 dargestellt. Im Durchschnitt beträgt die relative Standardabweichung (RSD) über alle Standorte bei maximal 14,4 Prozent, wodurch das genannte Qualitätskriterium der relativen Standardabweichung (RSD) < 30 % deutlich unterschritten wird.

Tabelle 22: Robustheitsstudie: Relative Standardabweichung (RSD) in % von PFOA für die verschiedenen Standorten

Standort	Relative Standardabweichung RSD [%]		Relative Standardabweichung RSD [%]	
Eluatart	Schüttel eluate		Säulen eluate	
Untersuchung	Vor Oxidation	Nach Oxidation	Vor Oxidation	Nach Oxidation
Mannheim	7,7	6,2	6,0	5,7
Reilingen	5,7	14,7	5,9	9,0
Karlsruhe	2,3	5,6	3,7	16,5
Baden-Baden	2,8	17,0	8,4	11,6
Düsseldorf	10,5	22,3	11,0	9,2
Torgelau	-	12,2	-	8,0
Kiel	3,6	10,1	5,3	2,1
Münster A	3,4	7,0	3,5	2,5
Münster B	5,3	9,3	9,8	10,6
Durchschnitt	5,2	11,6	6,7	8,4

In Tabelle 22 sind die relativen Standardabweichungen für den Parameter PFOA für das 2:1-Schüttel eluat nach DIN 19529 und DIN 19528 dargestellt. Im Durchschnitt beträgt die relative Standardabweichung (RSD) maximal 11,6 %, wodurch das genannte Qualitätskriterium der relativen Standardabweichung (RSD) < 30 % deutlich unterschritten wird.

In der Robustheitsstudie sind Böden aus unterschiedlichen Bundesländern mit unterschiedlichen organischen Kohlenstoffgehalten einbezogen wurden. In Tabelle 23 sind die Verbindungen PFBA bis PFDA alle relativen Standardabweichungen für die untersuchten

Standorte der unbehandelten Proben sowohl für die Schüttel- als auch Säuleneluat dargestellt. Die relative Standardabweichung für die Schüttel- eluate liegt über alle Standorte für PFBA bis PFDA für die unbehandelte Probe zwischen 4,3 und 11,8 Prozent und für die Säuleneluat zwischen 6,3 und 15,5 Prozent. Zwischen Schüttel- und Säuleneluat kann wiederum keine Tendenz festgestellt werden.

Tabelle 23: Standardabweichung über alle Messungen der nicht oxidierten Proben in % für die untersuchten Standorte

Stoffname	Relative Standardabweichung RSD in [%]	
	M1 (Schüttel- eluate)	M1 (Säuleneluat)
Untersuchung		
PFBA	4,3	6,3
PFPeA	5,6	6,5
PFHxA	5,7	6,0
PFHpA	8,6	8,1
PFOA	5,2	6,7
PFNA	9,7	8,0
PFDA	11,8	15,5
Durchschnitt	7,3	8,2

In Tabelle 23 wird die relative Standardabweichung (RSD) für die 2:1-Schüttel- nach DIN 19529 und Säuleneluat DIN 19528 für die unbehandelte Probe für PFBA bis PFDA dargestellt. Im Durchschnitt liegt die relative Standardabweichung (RSD) für die Schüttel- eluate bei 7,3 % und für die Säuleneluat bei 8,2 Prozent für die unbehandelte Probe M1. Die RSD für PFDA fällt aufgrund der geringen Löslichkeit höher als bei der anderen PFAS-Verbindungen aus.

In Tabelle 24 sind für die Verbindungen PFBA bis PFDA alle relativen Standardabweichungen für die untersuchten Standorte der oxidierten Proben sowohl für die Schüttel- als auch Säuleneluat dargestellt. Aus den Bestimmungen ist ersichtlich, dass die RSD von den Proben, die oxidiert worden sind, tendenziell höher ausfallen als die Untersuchungen an der unbehandelten Probe. Die relative Standardabweichung für die Schüttel- eluate liegt über alle Standorte für PFBA bis PFDA für die unbehandelte Probe zwischen 8,0 und 24,3 Prozent und für die Säuleneluat zwischen 7,3 und 39,9 Prozent. Beim PFDA liegt die RSD bei Eluat teilweise nach der Oxidation bei 39,9 Prozent. Hierbei muss berücksichtigt werden, dass wir dort lediglich eine geringere Anzahl an Proben einbeziehen konnten und die Konzentrationen im Eluat auch sehr gering waren.

Tabelle 24: Standardabweichung über alle Messungen der oxidierten Proben in % für die untersuchten Standorte

Stoffname	Relative Standardabweichung RSD in [%]	
	M2 (Schüttel- eluate)	M2 (Säuleneluat)
Untersuchung		
PFBA	8,0	10,0
PFPeA	11,7	18,2
PFHxA	8,6	7,3

Stoffname	Relative Standardabweichung RSD in [%]	
PFHpA	13,3	14,4
PFOA	11,6	8,4
PFNA	15,1	9,4
PFDA	24,3	39,9
Durchschnitt	13,2	15,4

In Tabelle 24 wird die relative Standardabweichung (RSD) für die 2:1-Schüttel-nach DIN 19529 und für die Säuleneluat nach DIN 19528 dargestellt. Im Durchschnitt liegt für die oxidierten Proben M2 die relative Standardabweichung (RSD) über alle Standorte für die Schüttel eluate bei 13,2 Prozent und für die Säulen eluate bei 15,4 Prozent. Die RSD für PFDA bei den Säulen eluate ist deutlich oberhalb des Durchschnitts und ist als Ausreißer zu werten.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die relative Standardabweichung (RSD) von kleiner 30 Prozent für PFBA bis PFNA für beide Eluatarten als zweites Qualitätskriterium deutlich unterschritten wird. Die TOP-Assay-Methode ist für die meisten dargestellten Analyten unter den meisten verwendeten Bodenarten robust. Nach Oxidation steigen erwartungsgemäß die Schwankungen. PFDA spielt bei der Umwandlung der Vorläuferverbindungen bei den verwendeten Böden eine stark untergeordnete Rolle. Bei den Bestimmungen sehen wir in der Regel bei den verwendeten Böden eine Zunahme zwischen PFBA und PFOA. Letztendlich stellt sich die Frage, für welche Begebenheiten die Aufsummierung der PFCA bei der TOP-Assay-Methode als robust angesehen werden kann.

2.7 Normung des TOP-Assay-Verfahren

Nach zweimaliger Vorstellung am 29.03.2021 und 29.04.2021 des TOP-Assay beim DIN einigte man sich darauf, dass das TOP-Assay im Arbeitskreis NA 119-01-02-02-05 AK (Arbeitskreis Organische Analytik) erarbeitet wird. Vorsitzender des Arbeitskreises ist Dr. Alexander Ruderisch von AGROLAB. Im Rahmen des Normungsverfahrens wurde ein Normenentwurf erarbeitet und den Teilnehmern des Arbeitskreises NA 119-01-02-02-05 AK vor der Sitzung am 04.10.2021 zur Ansicht übermittelt und gebeten, diesen Entwurf zu kommentieren. In den Normenentwurf sind die Informationen aus der Standardarbeitsanweisung SAA eingearbeitet. Die eingegangenen Kommentare wurden in den Entwurf vor der Sitzung durch Herrn Dr. Ruderisch eingearbeitet. Bei der Sitzung am 04.10.2021 wurde die Version 2 des Entwurfes zur Diskussion gestellt. Der Entwurf ist in Anhang A.5 dargestellt.

2.7.1 Anwendungsbereich der Norm

Diese Norm legt ein Verfahren zur Bestimmung von Vorläufersubstanzen ausgewählter PFCA (vgl. Kapitel 2.2) in Eluaten mittels Flüssigchromatographie und massenspektrometrischer Detektion fest. Die TOP-Assay-Methode wurde im Kapitel 2.2.1 beschrieben. Die untere Anwendungsgrenze beträgt 0,01 µg/l für die ausgewählten Substanzen, wobei es bei matrixhaltigen Eluaten zu verfahrensbedingten Erhöhungen der unteren Anwendungsgrenze kommen kann. Anmerkung: Grundwässer wurden bei der Validierung berücksichtigt. Das Verfahren kann für die Analyse weiterer, nicht im Anwendungsbereich festgelegter Wasserarten, angewendet werden, vorausgesetzt, seine Eignung wurde durch geeignete laborinterne Validierungsuntersuchungen nachgewiesen. In dieser Norm werden der oxidative Aufschluss und die nachfolgende Berechnung der Gehaltsveränderungen der PFCA beschrieben. Die Gehaltsbestimmungen der PFAS in der nicht aufgeschlossenen und der aufgeschlossenen

Teilprobe erfolgen nach DIN 38407-42. Gegenstand der Norm ist das Bildungspotential für die in Tabelle 2 benannten PFCA (PFBA-PFNA) (vgl. Kapitel 2.2). PFDA hat bei der Robustheitsstudie für die oxidierten Proben eine relative Standardabweichung größer 30 Prozent ergeben. Es wurde jedoch gezeigt, dass das Bildungspotential bei den verwendeten Proben für PFDA als gering anzusehen ist und nur einen unbedeutenden Beitrag zum TOP-Assay liefert. Dies kann jedoch bei anderen Schadensfällen anders gelagert sein, so dass man dann von einer erhöhten Messunsicherheit für PFDA ausgehen muss. Bei den potentiellen Vorläufersubstanzen handelt es sich um eine große Anzahl an PFAS. In die Klasse der Vorläufersubstanzen fallen unter anderem die polyfluorierten Alkylsulfonamide (z.B. FOSA, N-MeFOSAA), polyfluorierte Telomerverbindungen (z.B. 8:2 FTS) oder die sogenannten Capstone-Produkte. Bei der technischen Herstellung von Perfluoralkylverbindungen durch elektrochemische Fluorierung von Ausgangsprodukten entstehen Isomeren-Gemische. Neben den unverzweigten Isomeren können auch häufig verzweigte Isomere in den zu untersuchenden Proben vorkommen. Da die verzweigten Isomere chromatographisch nur teilweise voneinander getrennt werden können, legt das in der DIN 38407-42 beschriebene Verfahren eine Konvention zur Quantifizierung des Gesamtgehalts aller Isomere des jeweiligen Perfluoralkylsulfonats bzw. Perfluoralkylcarboxylats fest. Neben der Untersuchungsnorm DIN 38407-42 beinhaltet der Normenentwurf DIN 3608:2022-03 des TOP-Assay-Verfahrens auch die beiden Eluat Normen DIN 19528:2009-01 und DIN 19529:2015-12 sowie den Bundesleitfaden PFAS-Bewertung [9]. Beide Eluat-Normen liefern aufgrund unterschiedlicher Mechanismen nicht immer dieselbe PFAS-Ergebnisse, jedoch sind beide Eluatarten robust und können bei der TOP-Assay-Methode angewendet werden. Die Eluatnormen befinden sich momentan in einer Revision. Perspektivisch werden die Eluate verstärkt nach den Vorgaben des Bundesleitfadens PFAS-Bewertung hergestellt [9]. Die TOP-Assay-Methode kann nach Validierung im Labor auch auf andere Wasserarten oder Feststoffen angewendet werden.

2.7.2 Änderungen und Ergänzungen im Normenentwurf

Durch die zahlreichen konstruktiven Diskussionen im DIN Arbeitskreis konnte hilfreiche Ergänzungen im Normenentwurf eingearbeitet werden. Nachfolgend werden die wesentlichen Ergänzungen dargestellt.

Bei entsprechender Eignung unter Erreichen der Empfindlichkeit sowie Berücksichtigung des Matrix-Einflusses kann auch die hochauflösende Massenspektrometrie (HPLC-HRMS) zur Anwendung kommen. Alternativ zur Probenvorbereitung mittels SPE können die Aliquote mittels Direktinjektion auf das LC-MS/MS aufgegeben werden, vorausgesetzt, die Eignung dieser Verfahrensmodifikation wurde durch geeignete laborinterne Validierungsuntersuchungen nachgewiesen. Hierbei ist im Speziellen auf den Umgang eventuell hoher Salzfrachten durch die Probe und/oder die Oxidationsreaktion zu achten. Ein Teilnehmer des Ringversuches hat bei den Untersuchungen die Direktinjektion verwendet und Eurofins arbeitet sowohl mit der LC-MS/MS als auch mit der HPLC-HRMS Technik bei den PFAS-Untersuchungen. Für beide Gerätearten liegen die entsprechenden Validierungen vor.

Eine Veröffentlichung aus Australien verweist bei biologischen Feststoffen mit hoher organischer Matrix auf ein modifiziertes TOP-Verfahren [37]. Bodeneluate mit hohem Anteil an organischen Matrixbestandteilen (DOC >150 mg/L) können durch zusätzlichen Verbrauch an Oxidationsmittel die Oxidationsausbeuten verringern. Die Eluate sind in diesem Fall nach Möglichkeit entsprechend dem DOC-Gehalt vorher zu verdünnen bzw. in Einzelfällen ggf. die Menge an zugegebenem Oxidationsmittel anzupassen. Solche hohen DOC Gehalte sind bei natürlich vorkommenden Böden nicht zu erwarten und bei allen Untersuchungen wurde bei den verwendeten Böden das Akzeptanzkriterium, dass nach der Oxidation keine

Vorläuferverbindungen mehr nachgewiesen werden können, erfüllt. Das Oxidationsmittel wird bei der Oxidation im deutlichen Überschuss eingesetzt. Sollten nach der Oxidation noch Vorläuferverbindungen messbar sein, ist die Oxidation unter angepassten Bedingungen zu wiederholen. Studien aus Baden-Württemberg zeigen, dass sowohl das Elutionsverfahren als auch der Trocknungszustand zu deutlich unterschiedlichen Ergebnissen bei der Untersuchung gering belasteter Böden führen kann [13]. Es kann daher in Fällen geringer Kontamination und Böden mit Humusanteil < 8 Prozent von Vorteil sein, eine Trocknung der Probe bei max. 40 °C durchzuführen. Der Trocknungszustand (Lufttrocknung bzw. feldfrisch) muss auf dem Prüfbericht angegeben werden. Das Verfahren kann für die Analyse der PFCA nach abweichenden Elutionsverfahren angewendet werden, vorausgesetzt, seine Eignung wurde durch geeignete laborinterne Validierungsuntersuchungen nachgewiesen.

Die Vorbehandlung des Eluates (z. B. Zentrifugation) erfolgt nach Vorgaben der entsprechenden Norm. Auf eine Filtration, wie sie in den Elutionsnormen beschrieben ist, ist in jedem Fall zu verzichten, da diese zu Verlusten an PFAS führen kann. Das Verbot der Filtration der Eluate ist ebenfalls im Leitfaden PFAS Bewertung aufgeführt [9]. Auch können weitere Randbedingungen wie der Einsatz von Glaswolle bei Säuleneluates oder der SPE-Anreicherung zu Minderbefunden führen. Durch Einsatz von internen Standards können Minderbefunde sichtbar gemacht werden.

Ebenfalls wurden in der Durchführung der Oxidation einige Ergänzungen eingefügt. „Um Überdruck im Gefäß zu verhindern, sollte man die Deckel nicht fest verschrauben, jedoch sollte die Reaktionslösung vollständig abgedeckt sein“. In der Diskussion mit den Arbeitskreisteilnehmern stellte sich heraus, dass einige eine deutlich längere Reaktionszeit als sechs Stunden anwenden. Ferner wurde ebenfalls angegeben, dass anstelle eines Schüttelwasserbads die Erhitzung der Reaktionsgefäße im Trockenschrank ohne Schütteln erfolgt. Um diese Anmerkungen mit zu berücksichtigen, wurde folgender Inhalt ergänzt. „Anstatt des Schüttelwasserbads kann auch ein Heizblock ohne Schüttelfunktion verwendet werden. Die Reaktionszeit muss in diesem Fall über Nacht (jedoch nicht kürzer als 12 h) bei 85 °C (+/- 3°C) erfolgen. Die Reaktionsgefäße sind vor Start der Reaktion gut händisch zu schütteln“. Weiter wurde angemerkt, dass sich das Peroxodisulfat beim Zufügen nicht vollständig auflöst. Da das Peroxodisulfat im deutlichen Überschuss zugefügt wird, spielt dies keine Rolle, da man über die Messung ausgewählter Vorläuferverbindungen eine Kontrolle der Oxidation hat. Nach der Oxidation sollen diese Vorläuferverbindungen nicht mehr nachweisbar sein.

Methanol stört als Radikalfänger die Oxidation. Es muss daher sichergestellt werden, dass vor Zugabe des Wassers das Methanol aus der Stammlösung vollständig durch entsprechendes Abdampfen entfernt wurde. Das Lösemittel der Dotierlösung (MeOH) kann bei Zugaben zwischen 10 und 50 µl Dotierlösung unter atmosphärischen Bedingungen innerhalb von mindestens zwei Stunden bei Raumtemperatur zur Trockene eingengt werden. Dies hat in den Gefäßen stattzufinden, in denen der Ansatz (Dotierung) der Laborkontrollprobe erfolgen soll. Ein Transfer der abgedampften Kontrollsubstanz in ein weiteres Gefäß verursacht Verluste. Alternativ kann dieser Prozess temperaturunterstützt (40°C) bzw. durch Verwendung von Inertgas beschleunigt werden. In diesem Fall müssen laborinterne Untersuchungen die gesicherte Entfernung von Restmethanol aufzeigen.

Beim letzten Austausch in der DIN Arbeitsgruppe am 17.10.2022 wurde diskutiert, ob alle im Anhang C des Normenentwurfes DIN 3608:2022-03 aufgeführten Verbindungen wirklich aufgeführt werden müssen, oder ob diese Liste noch zu kürzen ist. Die Anhänge haben zwar nur informativen Charakter, jedoch könnte der Eindruck erweckt werden, alle aufgeführten Parameter messen zu müssen.

Der Zeitrahmen für die Normung wurde vom DIN standardmäßig auf 18 Monate angesetzt, sodass wir von einer Finalisierung der Norm im Oktober 2023 ausgehen. Alle Gremien müssen der Norm zustimmen und Herr Dr. Alexander Ruderisch als Arbeitsgruppenleiter wird die notwendigen Schritte einleiten.

2.8 Vergleichsuntersuchung

Für eine Vergleichsuntersuchung werden aus statistischen Gründen mindestens sechs verschiedene Labore gebeten, sich an einer Vergleichsuntersuchung zu beteiligen. Die Teilnehmenden wurden durch direkte Ansprache, durch eine Umfrage beim Verband unabhängiger Prüflabore (VUP) und Aufruf im DIN-Netzwerk identifiziert. Insgesamt konnten hierdurch 13 Teilnehmer identifiziert werden, wobei aus Kapazitätsgründen zwei Labore dann letztendlich, trotz verlängerten Abgabetermins, keine Ergebnisse fristgerecht geliefert haben. Insgesamt wurden die Ergebnisse von elf Laboren ausgewertet und somit die Mindestteilnehmerzahl von sechs übertroffen. Folgende Informationen wurden den Teilnehmern der Vergleichsuntersuchung zur Verfügung gestellt.

- ▶ Normenentwurf DIN 3608-2022-03
- ▶ Arbeitsanweisung mit weitergehenden Informationen
- ▶ Excel-Datei für Dateneingabe

Da wir auch internationale Teilnehmer einbinden wollten, wurden alle Dateien ebenfalls in Englischer Sprache zur Verfügung gestellt. Folgende Verbindungen sollten vor und nach Oxidation übermittelt werden (vgl. Tabelle 25). Die Auswahl der Parameter erfolgte auf Basis der momentan möglichen Bewertungen nach LAWA 2017 und Leitfaden PFAS Bewertung der ersten Priorität [3][9]. Ergänzend wurde diese Liste um die Parameter Capstone A und Capstone B ergänzt. Nach der Oxidation sollten Vorläuferverbindungen wie z. B. Capstone, H4PFOS oder PFOSA nicht mehr nachweisbar sein.

Tabelle 25: Vorgabe Untersuchungsparameter für die Vergleichsmessung mit unterschiedlichen nationalen und internationalen Laboren.

Stoffname	Registrierungsnummer CAS-Nr.
PFBA	375-22-4
PFPeA	2706-90-3
PFHxA	307-24-4
PFHpA	375-85-9
PFOA	335-67-1
PFNA	375-95-1
PFDA	335-76-2
PFBS	375-73-5
PFHxS	355-46-4
PFHpS	375-92-8
PFOS	1763-23-1
H4PFOS	27619-97-2
PFOSA	754-91-6
Capstone A	80475-32-7
Capstone B	34455-29-3

In Tabelle 25 sind die Untersuchungsparameter dargestellt, die bei der Vergleichsuntersuchung bestimmt werden sollten. Die CAS.-Nummern dienen der eindeutigen Zuordnung der PFAS-Verbindungen. Insgesamt sollten 15 Verbindungen untersucht werden. Die Bestimmung bestimmter Vorläuferverbindungen wie Capstone, H4FOS und PFOSA ist wichtig, da diese nach Oxidation nicht mehr nachweisbar sein sollten. Das Vorliegen von Vorläuferverbindungen nach Oxidation deutet auf eine unvollständige Oxidation hin.

Neben den eigentlichen Untersuchungsergebnissen sollten die Werte der verwendeten internen Standards und pH-Werte übermittelt werden. Gerade die verwendeten internen Standards können Aufschluss bei Abweichungen liefern. Für die Vergleichsuntersuchung wurden von der Eurofins Umwelt West GmbH Eluate hergestellt. Nach der Eluatherstellung wurden die Eluate zentrifugiert, homogenisiert und jeweils auf die Teilnehmer verteilt. Jeder Teilnehmer erhielt 500 ml Eluat, sodass jeder genügend Material für Mehrfachmessungen zur Verfügung hatte. In der Arbeitsanweisung wurde ebenfalls darauf hingewiesen, dass die Proben je nach Messbereich zu verdünnen sind. Ferner sollten die Teilnehmer nach Erhalt der Proben innerhalb von einer Woche mit den Untersuchungen starten. Die Robustheitsstudie hatte bereits gezeigt, dass die Proben über einen Zeitraum von zwei Wochen keine nennenswerten Veränderungen bei den PFAS-Gehalten zeigten. Des Weiteren wurden durch die Eurofins Umwelt West GmbH die Proben zu unterschiedlichen Tagen vermessen, um den Einfluss der Zeit bei den Vergleichsproben zu dokumentieren. Die Untersuchungen der unbehandelten Probe und der oxidierten Probe sollten möglichst am selben Tag stattfinden. Die Lieferzeit der Ergebnisse wurde auf fünf Wochen festgelegt. Wie bereits bei allen Untersuchungen der Eurofins Umwelt West GmbH bei den Voruntersuchungen und der Robustheitsstudie festgestellt wurde, ist die Zunahme hauptsächlich auf PFBA bis PFOA beschränkt. In Tabelle 26 sind die

Untersuchungsergebnisse vor und nach der Oxidation eines Teilnehmers exemplarisch dargestellt.

Tabelle 26: Zunahme PFCA im 2:1-Eluat einer Vergleichsprobe (exemplarisch eines Teilnehmers)

Stoffname	Mittelwert Konzentration vor Oxidation M1 [µg/l]	Mittelwert Konzentration nach Oxidation M2 [µg/l]	TOP = $\sum \text{PFCA M2} - \sum \text{PFCA M1}$ [µg/l]	Anteil Zunahme der jeweiligen PFCA in %
PFBA	0,40	6,1	5,7	10,8
PFPeA	2,1	12,0	9,9	18,8
PFHxA	1,10	35,0	33,9	64,4
PFHpA	0,48	2,90	2,52	2,90
PFOA	0,84	2,40	1,56	2,96
PFNA	0,48	0,57	0,09	0,17
PFDA	0,30	0,33	0,03	0,056
Gesamt			52,7	

In Tabelle 26 sind die Ergebnisse der 2:1 Eluatuntersuchung einer Vergleichsprobe für einen Teilnehmer exemplarisch dargestellt. Durch die Oxidation kann eine deutliche Zunahme der PFCA festgestellt werden. Die größte Konzentrationszunahme ist bei der PFHxA zu beobachten. Die Konzentrationszunahme von PFNA und PFDA ist geringfügig und spielt für das TOP-Assay eine untergeordnete Rolle.

Durch die Oxidation werden die Vorläuferverbindungen in PFCA umgewandelt. Die Vorläuferverbindungen Capstone B, H4PFOS und PFOSA sind nach der Oxidation nicht mehr nachweisbar. Capstone A konnte in der unbehandelten Probe nicht nachgewiesen werden. Die Zunahme von PFNA und PFDA ist als gering einzustufen. Beide Verbindungen haben in diesem Beispiel lediglich einen Anteil von 0,23 Prozent. Dieser Sachverhalt, dass die langkettigen Verbindungen > C8 nur einen geringen Anteil am TOP-Assay ausmachen, kann nicht verallgemeinert werden und können bei anderen Böden oder Feststoffen anderweitig gelagert sein.

2.8.1 Statistische Auswertung

Ausgewertet wurden die Ergebnisse des Methodenringversuchs durch die QuoData Gesellschaft für Qualitätsmanagement und Statistik mbH. Die Auswertungen erfolgten nach den Kriterien von QuoData certified mit Hilfe der Softwarelösung für Methodenringversuche und Laborvergleichsuntersuchungen PROLab Plus A 2022 [38] unter Verwendung der statistischen Methoden nach DIN ISO 5725-2 [39]. Die Ergebnisse der statistischen Analysen in Anlehnung an DIN ISO 5725-2 sind neben dem Gesamtmittelwert die Vergleichsstandardabweichung sowie die Wiederholstandardabweichung.

Um sicherzustellen, dass die Methode (für ein bestimmtes Merkmal) als validiert angesehen werden kann, wird für quantitative Methoden empfohlen, dass die Vergleichsstandardabweichung 30 Prozent nicht überschreiten sollte. Beim zweiten Eluat wurde bei den unbehandelten Proben PFBA nicht statistisch ausgewertet, da aufgrund höherer PFAS-Gehalte die Proben verdünnt wurden und die Teilnehmer die Bestimmungsgrenze z. B auf < 0,2

µg/l angehoben haben. Die vorhandenen Vorläuferverbindungen konnten nach der Oxidation nicht mehr nachgewiesen werden, weshalb die Messungen nur für die unbehandelten Proben statistisch ausgewertet wurden.

Tabelle 27: Zusammenfassung der in die Auswertung berücksichtigten PFAS Verbindungen vor und nach der Oxidation

Stoffname	Eluat 1			Eluat 2		
Untersuchung	M1	M2	Differenz	M1	M2	Differenz
PFBA	X	X	X	---	X	X
PFPeA	X	X	X	X	X	X
PFHxA	X	X	X	X	X	X
PFHpA	X	X	X	X	X	X
PFOA	X	X	X	X	X	X
PFNA	X	X	X	X	X	X
PFDA	X	X	X	X	X	X
H4PFOS	X	---	---	X	---	---
PFOSA	X	---	---	X	---	---
Capstone B	X	---	---	X	---	---

In Tabelle 27 sind die PFAS Verbindungen aufgeführt, die bei der Auswertung berücksichtigt wurden. Da die Vorläuferverbindungen lediglich in PFCA umgewandelt werden, sind die PFSA nicht berücksichtigt worden. Die Vorläuferverbindungen wie H4PFOS, Capstone B und PFOSA können nur in der unbehandelte Probe M1 betrachtet werden, da Sie durch die Oxidation M2 in PFCA umgewandelt werden.

Quelle: QuoData

2.8.2 Statistische Auswertung Vergleichsmessung Eluat 1

Nachfolgend sind die statistischen Ergebnisse exemplarisch für PFBA dargestellt. Die übrigen Daten für PFPeA bis PFDA, H4PFOS und Capstone B sind im Anhang A3 und A4 beschrieben. In Abbildung 18 ist die Anzahl der teilnehmenden Labore, der Mittelwert mit Abweichung in µg/l, die relative Vergleichsstandardabweichung in Prozent, die relative Wiederholstandardabweichung in Prozent und die relative Horwitz Standardabweichung bzw. der HorRat-Wert dargestellt. Die Vergleichsstandardabweichung charakterisiert die Variabilität der Messergebnisse zwischen verschiedenen Laboren, wogegen die Wiederholstandardabweichung die Variabilität innerhalb eines Labors unter konstanten Bedingungen, also für die Doppelbestimmung, beschreibt. Als allgemeiner Bewertungsmaßstab für die Leistungsfähigkeit der Methode in Abhängigkeit von der gemessenen Konzentration wird der HorRat-Wert herangezogen. Bei Ringversuchen gelten HorRat-Werte bis 2 in der Regel als nicht auffällig. Der HorRat-Wert wird als Quotient aus der Vergleichsstandardabweichung und der Horwitzstandardabweichung gebildet.

Die relative Vergleichsstandardabweichung für den Parameter PFBA beträgt für die unbehandelte Probe 12,63 Prozent und für die oxidierte Probe 8,09 Prozent sowie für die Differenz von 6,80 Prozent. Diese Vergleichsstandardabweichung liegt deutlich unter der geforderten Standardabweichung von 30 Prozent (vgl. Tab. 28).

Tabelle 28: Statistische Daten nach DIN ISO 5725-2 für PFBA für das erste Vergleichseluat (Eluat1)

Statistische Kenngröße	Ohne Oxidation	Mit Oxidation	Differenz
Anzahl Labore	11	11	11
Anzahl Labore mit quantitativen Ergebnissen	11	11	11
Anzahl Ausreißer Labore	0	0	0
Anzahl Labore zur Ermittlung der Kenngrößen	11	11	11
Mittelwert $\pm U$ [$\mu\text{g/l}$]	$0,324 \pm 0,023$	$6,01 \pm 0,23$	$5,67 \pm 0,23$
Vergleich-Stdabw. S_R [$\mu\text{g/l}$]	0,041	0,49	0,39
Rel. Vergleich-Stdabw. $S_{R,rel}$	12,63 %	8,09 %	6,80 %
Vergleichsgrenze R [$\mu\text{g/l}$]	0,115	1,36	1,08
Rel. Vergleichsgrenze R_{rel}	35,37 %	22,66 %	19,05 %
Wiederhol-Stdabw. S_r [$\mu\text{g/l}$]	0,018	0,42	---
Rel. Wiederhol-Stdabw. $S_{r,rel}$	5,66 %	6,91 %	
Wiederholgrenze r [$\mu\text{g/l}$]	0,051	1,16	
Rel. Wiederholgrenze r_{rel}	15,86 %	19,36 %	
Rel. Horwitz-Stdabw.	53,60 %	34,54 %	
HorRat	0,2 (0,6)	0,2 (0,4)	

In Tabelle 28 sind die statistischen Kenngrößen nach DIN ISO 5725-2 für PFBA für das erste Eluat dargestellt. Die Vergleichsstandardabweichung wird für die Untersuchung vor und nach Oxidation sowie für die Differenz dargestellt. Die Vergleichsstandardabweichung für die Originaluntersuchung beträgt 12,63. % und für die Untersuchung nach Oxidation bei 8,09 % sowie für die Differenz bei 6,80 %. Der HorRat-Wert liegt deutlich unterhalb von zwei.

Quelle: quo data

In Tabelle 29 sind die relativen Vergleichsstandardabweichungen für PFBA bis PFDA für die unbehandelten- und die oxidierten Proben für das erste Eluats dargestellt. Die Differenz für PFNA und PFDA fällt mit 89,4 Prozent und 227,51 Prozent deutlich höher aus als für PFBA bis PFOA. Die Ursache liegt darin begründet, dass die Konzentrationsdifferenz der beiden Verbindungen sehr gering ist und somit zu einem sehr hohen Fehler führt.

Tabelle 29: Relative Vergleichsstandardabweichung für PFBA bis PFDA in [%] für das erste Eluat

Stoffname	Relative Vergleichsstandardabweichung RSD [%]		
Untersuchung	M1	M2	Differenz
PFBA	12,63	8,09	6,80
PFPeA	10,72	18,56	11,07
PFHxA	9,99	11,19	10,94
PFHpA	10,25	20,93	26,49

Stoffname	Relative Vergleichsstandardabweichung RSD [%]		
PFOA	10,78	15,38	25,68
PFNA	11,41	9,86	89,4
PFDA	15,28	13,63	227,51
Gesamt	11,58	13,94	56,84

In Tabelle 29 sind die relativen Vergleichsstandardabweichungen für PFBA bis PFDA, dargestellt. Für die unbehandelte Probe M1 schwankt die relative Vergleichsstandardabweichung zwischen 9,99 % bis 15,28 %. Für die oxidierte Probe M2 beträgt die relative Vergleichsstandardabweichung zwischen 9,86 % bis 20,93 %. Der Mittelwert der relativen Vergleichsstandardabweichung beträgt für die unbehandelte Probe 11,58 % und für die oxidierte Probe 13,94 %. Im ungünstigsten Fall beträgt die erweiterte Messunsicherheit für die unbehandelte Probe 30,56 % und für die oxidierte Probe 41,86 %.

Quelle: quo data

Im ungünstigsten Fall beträgt die erweiterte Messunsicherheit für die unbehandelte Probe 30,56 Prozent (PFDA) und für die oxidierte Probe 41,86 Prozent (PFHpA). Die relative Vergleichsstandardabweichung für H4PFOS beträgt 15,64 Prozent und für Capstone B von 19,48 Prozent. Hieraus ergibt sich eine erweiterte Messunsicherheit für H4PFOS von 31,28 Prozent und für Capstone B von 38,96 Prozent. Der HorRat-Wert liegt bei allen PFCA, H4PFOS, Capstone B und PFOSA unterhalb von 2, so dass die Werte als nicht auffällig angesehen werden können. Diese erweiterten Messunsicherheiten sind vergleichbar mit anderen organischen Parametern.

In den Tabellen 30 bis 32 sind die z-Score Ergebnisse der einzelnen Labore für die gemessenen Parameter für das erste Eluat aufgeführt. Im z-Score Bereich zwischen z-Score -2 und + 2 gelten die Ergebnisse als unauffällig.

Tabelle 30: z-Score Ergebnisse für PFBA-PFPeA-PFHxA für das erste Eluat

Labor	PFBA		PFPeA		PFHxA	
Untersuchung	M1	M2	M1	M2	M1	M2
L01	1,1	-0,1	0,9	2,4	2,0	6,3
L02	-0,7	0,1	-0,4	0,1	-0,1	1,8
L03	1,3	0,1	-0,8	-1,2	-0,2	0,9
L04	-1,1	-1,1	-0,2	-0,5	-1,1	-0,9
L05	-0,1	-1,1	-0,7	-0,5	-0,1	-0,4
L06	0,0	-0,3	1,3	0,7	-0,1	-0,4
L07	0,2	0,5	-1,4	-0,2	-0,5	-0,6
L08	-1,4	0,2	-1,0	-0,1	-1,1	0,2
L09	-0,1	1,7	0,8	-0,4	1,1	3,7
L10	1,3	0,4	1,0	-0,4	0,0	-0,1
L11	-0,8	-0,8	0,6	0,2	0,1	-1,3

In Tabelle 30 sind die z-Score Ergebnisse aus dem 2:1-Eluat für PFBA, PFPeA und PFHxA dargestellt (M1 unbehandelte Probe; M2 oxidierte Probe).

Tabelle 31: z-Score Ergebnisse für PFHpA-PFOA-PFNA für das erste Eluat

Labor	PFHpA		PFOA		PFNA	
	M1	M2	M1	M2	M1	M2
Untersuchung						
L01	1,8	1,4	0,6	0,8	-2,1	-1,0
L02	-0,5	-0,3	0,4	1,6	0,7	0,3
L03	-0,7	1,3	0,3	1,3	0,1	1,6
L04	-0,9	0,1	2,0	0,3	-0,3	1,1
L05	0,3	0,2	-0,8	-0,5	0,5	0,3
L06	-0,1	0,7	-0,7	-0,2	0,0	---
L07	0,1	-0,8	-0,4	-0,6	0,1	-1,3
L08	-0,9	0,6	-1,2	-0,4	-1,2	0,0
L09	0,9	-1,2	-0,2	-1,1	0,5	-0,4
L10	-0,3	-1,4	-0,4	-0,5	1,1	0,7
L11	0,3	-0,8	1,0	-1,6	1,1	-1,0

In Tabelle 31 sind die z-Score Ergebnisse aus dem 2:1-Eluat für PFHpA, PFOA und PFNA dargestellt (M1 unbehandelte Probe; M2 oxidierte Probe): -- Kein Messwert für Berechnung

Tabelle 32: z-Score Ergebnisse für PFDA, H4PFOS und Capstone B für das erste Eluat

Labor	PFDA		H4PFOS		Capstone B	
	M1	M2	M1	M2	M1	M2
Untersuchung						
L01	1,0	0,1	0,6	---	1,1	---
L02	0,9	-0,6	0,2	---	-1,2	---
L03	-1,4	-0,9	-0,8	---	0,9	---
L04	-1,0	1,0	-1,2	---	-0,3	---
L05	0,9	1,0	-0,3	---	-0,5	---
L06	-0,5	---	-0,2	---	0,1	---
L07	-0,9	-1,1	-1,3	---	-1,7	---
L08	0,4	1,1	1,7	---	1,3	---
L09	-0,2	0,7	0,4	---	0,2	---
L10	0,9	-0,6	0,6	---	---	---
L11	-0,3	-1,7	0,4	---	0,1	---

In Tabelle 32 sind die z-Score Ergebnisse aus dem 2:1-Eluat für PFDA, H4PFOS und Capstone B dargestellt (M1 unbehandelte Probe; M2 oxidierte Probe): -- Kein Messwert für Berechnung

Die Präzision über alle PFCA liegt sowohl bei der unbehandelten als auch bei der oxidierten Probe deutlich unterhalb von 30 Prozent, so dass in diesem Beispiel von einer validen Methode

gesprochen werden kann. Lediglich bei der Differenz bei PFNA und PFDA liegt die relative Vergleichsstandardabweichung RSD deutlich über 30 Prozent. Die deutliche Abweichung kommt u.a. durch die geringen Befunde zustande. Die z-Score liegen sowohl für die unbehandelten Proben als auch für die oxidierten Proben überwiegend im Bereich zwischen z-Score -2 bis 2. Das Labor L01 hat ab und zu auffällige Ergebnisse, die von den anderen Laboren abweichen. Es gibt zwar immer wieder bei Einzelstoffen Werte außerhalb des Bereiches. Bei dem überwiegenden Teil der Labore liegen alle Werte im akzeptablen z-Score Bereich.

2.8.3 Statistische Auswertung Vergleichsmessung für das Eluat 2

Nachfolgend sind in Tabelle 33 die statistischen Ergebnisse exemplarisch für PFBA für das zweite Eluat dargestellt. Die übrigen Daten für PFPeA bis PFDA, H4PFOS und Capstone B sind im Anhang A3 und A4 beschrieben.

Tabelle 33: Statistische Daten nach DIN ISO 5725-2 für PFBA für das zweite Vergleichseluat (Eluat2)

Statistische Kenngröße	Ohne Oxidation	Mit Oxidation	Differenz
Anzahl Labore	11	11	11
Anzahl Labore mit quantitativen Ergebnissen	8	11	11
Anzahl Ausreißer Labore	---	0	0
Anzahl Labore zur Ermittlung der Kenngrößen	---	11	11
Mittelwert $\pm U$ [$\mu\text{g/l}$]	---	12,48 $\pm$ 1,51	12,77 $\pm$ 1,80
Vergleich-Stdabw. S_R [$\mu\text{g/l}$]	---	2,61	2,99
Rel. Vergleich-Stdabw. $S_{R,rel}$	---	20,87 %	23,38 %
Vergleichgrenze R [$\mu\text{g/l}$]	---	7,30	8,36
Rel. Vergleichgrenze R_{rel}	---	58,44 %	65,47 %
Wiederhol-Stdabw. S_r [$\mu\text{g/l}$]	---	1,00	---
Rel. Wiederhol-Stdabw. $S_{r,rel}$	---	7,98 %	---
Wiederholgrenze r [$\mu\text{g/l}$]	---	2,79	---
Rel. Wiederholgrenze r_{rel}	---	22,34 %	---
Rel. Horwitz-Stdabw.	---	30,94 %	---
HorRat	---	0,7 (0,9)	---

In Tabelle 33 sind die statistischen Kenngrößen nach DIN ISO 5725-2 für PFBA für das zweite Eluat dargestellt. Die Vergleichsstandardabweichung wird für die Untersuchung vor und nach Oxidation sowie für die Differenz dargestellt. Die Vergleichsstandardabweichung beträgt für die Untersuchung nach Oxidation bei 20,87 % sowie für die Differenz bei 23,38 %. Der HorRat-Wert liegt deutlich unterhalb von zwei. Statistische
Quelle: quo data

Die relative Vergleichsstandardabweichung für den Parameter PFBA beträgt für die oxidierte Probe 20,87 Prozent. Diese Werte liegen unter der geforderten Standardabweichung von 30 Prozent. Da die Teilnehmer die Proben verdünnt haben, konnten die Proben für PFBA statistisch

nicht ausgewertet werden. In Tabelle 34 sind die relativen Vergleichsstandardabweichungen für PFBA bis PFDA zusammenfassend wiedergegeben.

Tabelle 34: Relative Vergleichsstandardabweichung für PFBA bis PFDA in % für das zweite Eluat (Eluat 2)

Stoffname	Relative Standardabweichung RSD [%]		
	M1	M2	Differenz
Untersuchung			
PFBA	-	20,87	23,38
PFPeA	10,00	20,26	22,65
PFHxA	9,87	35,50	34,83
PFHpA	19,55	43,30	46,61
PFOA	16,78	33,71	41,81
PFNA	8,29	38,04	49,38
PFDA	21,90	20,78	827,01
Gesamt	14,52	30,10	

Tabelle 34 gibt die relative Vergleichsstandardabweichung für PFBA bis PFDA wieder. Die relative Vergleichsstandardabweichung für die unbehandelte Probe M1 liegen alle kleiner 30 %. Dagegen liegt die relative Vergleichsstandardabweichung für die oxidierte Probe M2 oberhalb von 30 %.

Quelle: quo data

Einige Standardabweichungen bei den 2:1 Eluatproben mit Oxidation liegen oberhalb der gewünschten Standardabweichung von 30 Prozent. Die stärkere Streuung der Untersuchungsergebnisse von PFHxA bis PFNA sind nicht durch die Wiederfindung der internen Standards erklärbar. Deswegen wurde auch die Homogenisierung der Proben und die Probenverteilung der Proben hinterfragt. Wenn man sich aber die relative Vergleichsstandardabweichung der unbehandelten Proben anschaut, so kann auch davon ausgegangen werden, dass die Homogenisierung der Proben und die Aufteilung auf die verschiedenen Labore nicht die Ursache sein können. Die Untersuchung der unbehandelten Proben und der oxidierten Proben erfolgt aus einer Flasche. In Tabellen 35 und 36 sind die gefundenen Konzentrationen in µg/l der Verbindungen PFHxA bis PFNA der unbehandelten Proben dargestellt. Beim Labor 5 wurde aufgrund der Verdünnung bei den unbehandelten Proben ein nicht nachweisbar angegeben.

Tabelle 35: Konzentrationen in µg/l von PFHxA bis PFNA (Labor 01 bis Labor 07)

Stoffname	Labor 01	Labor 02	Labor 03	Labor 04	Labor 05	Labor 06	Labor 07
PFHxA	0,1	0,13	0,12	0,11	---	<0,2	0,11
PFHpA	0,08	0,06	0,06	0,05	---	<0,2	0,05
PFOA	0,11	0,12	0,13	0,14	---	<0,2	0,10
PFNA	0,08	0,09	0,10	0,15	---	<0,2	0,09

Tabelle 35 gibt die 2:1 Eluat Konzentrationen in µg/l in den verschiedenen Labors für die unbehandelte Probe wieder. Die Ergebnisse der verschiedenen Labore zeigen eine gute Übereinstimmung, sodass wir von einer homogenen, verteilten Probe ausgehen können, --- Kein Messwert für Berechnung

Tabelle 36: Konzentrationen in µg/l von PFHxA bis PFNA (Labor 08 bis Labor 11)

Stoffname	Labor 08	Labor 09	Labor 10	Labor 11
PFHxA	0,10	0,12	0,12	0,11
PFHpA	0,05	0,09	0,06	0,06
PFOA	0,09	0,11	0,09	0,09
PFNA	0,09	0,10	0,10	0,09

Tabelle 36 gibt die 2:1 Eluat Konzentrationen in µg/l in den verschiedenen Labors für die unbehandelte Probe wieder. Die Ergebnisse der verschiedenen Labore zeigen eine gute Übereinstimmung, sodass wir von einer homogenen, verteilten Probe ausgehen können.

Die verschiedenen Labore liefern für die Verbindungen PFHxA bis PFNA vergleichbare Konzentrationen. Die relative Vergleichsstandardabweichung für die unbehandelte Probe zeigt, dass die Verbindungen mit hinreichender Präzision bestimmt werden können (vgl. Tab. 34). Die PFAS Konzentrationen im zweiten Eluat sind höher als im ersten Eluat. Da die LC-MS/MS einen kleineren Konzentrationsbereich für die Messung als eine gaschromatographische Messtechnik zur Verfügung hat, müssen Proben beim Verlassen des Konzentrationsbereiches verdünnt oxidiert werden. Da nicht nachweisbare Vorläuferkonzentrationen ebenfalls außerhalb des Messbereiches sein könnten, muss die Probe vor Oxidation verdünnt werden. Eine Verdünnung nach der Oxidation ist nicht zielführend und birgt die Gefahr, dass die Oxidation unvollständig verlaufen könnte. Hier könnte die Ursache für die schwankenden Konzentrationen bei den oxidierten Proben liegen. Es lässt sich nicht ausschließen, dass die erhöhte relative Vergleichsstandardabweichung durch die Verdünnung verursacht wurde. Es kann auch nicht ausgeschlossen werden, dass die Reaktionsbedingungen eine mögliche Quelle der Streuung sind, da dies auch bereits beim PFOSA beobachtet wurde. Diese Sachverhalte sollten nochmals über eine Vergleichsuntersuchung, bei der unverdünnte und verdünnte Proben zur Verfügung gestellt werden sollten, um den Einfluss von Verdünnungen näher zu spezifizieren.

Beim TOP-Assay kommt es speziell auf die Differenzbildung der PFCA vor und nach der Oxidation an.

$$TOP = \sum PFCA\ M2 - \sum PFCA\ M1$$

In Tabelle 37 ist die relative Vergleichsstandardabweichung für die Differenzbildung TOP für die beiden Eluate dargestellt. Für das erste Eluat beträgt die relative Vergleichsstandardabweichung 10,28 Prozent und für das zweite Eluat 24,14 Prozent. Somit wird die geforderte relative Vergleichsstandardabweichung < 30 Prozent für die Differenzbildung der PFCA erfüllt. Beim ersten Eluat konnten 10 Labore und beim zweiten Eluat 11 Labore in die statistische Auswertung einbezogen werden. Nach Definition des TOP-Assay wird die Differenz der oxidierten- und den unbehandelten Proben gebildet. Wenn die Ergebnisse der unbehandelten Probe unterhalb der Bestimmungsgrenze liegen, so ergibt sich Differenz aus der Messung M2.

Tabelle 37: Relative Vergleichsstandardabweichung für die Differenzbildung der PFCA (TOP)

Statistische Kenngröße	Eluat 1	Eluat 2
Anzahl der teilnehmenden Labore	11	11
Anzahl Labore mit quantitativen Werten	10	11

Statistische Kenngröße	Eluat 1	Eluat 2
Anzahl Ausreißer Labore	1	0
Mittelwert ± [µg/l]	52,68 ± 3,43	74,66 ± 10,87
Relative Vergleichsstandardabweichung in %	10,28	24,14

Tabelle 37 zeigt für die Eluate eins und zwei die relative Vergleichsstandardabweichung für die Differenzbildung der PFCA (TOP). Für beide Eluate ist die relative Vergleichsstandardabweichung kleiner 30 %. Somit erfüllt das TOP-Assay-Verfahren das in der Norm vorgegebene Qualitätskriterium kleiner 30 %. Das TOP kann somit mit ausreichender Präzision bestimmt werden.

In den Tabellen 38-40 sind die z-Score Ergebnisse der Labore für PFCA, H4PFOS und Capstone B sowohl für die unbehandelte als auch behandelte zweite Eluat wiedergegeben.

Tabelle 38: z-Score Ergebnisse für PFBA-PFPeA-PFHxA für das zweite Eluat

Labor	PFBA		PFPeA		PFHxA	
	M1	M2	M1	M2	M1	M2
Untersuchung						
L01	---	0,5	1,8	-0,1	2,0	1,8
L02	---	0,3	-0,3	0,3	0,6	-0,4
L03	---	-0,6	-0,4	-1,1	-0,1	1,6
L04	---	-1,2	-0,3	-1,1	-0,7	-0,9
L05	---	0,7	---	0,3	---	0,1
L06	---	-0,7	---	0,0	---	-0,7
L07	---	0,3	-0,3	-0,2	-0,7	-0,1
L08	---	-0,1	-1,1	0,2	-1,2	0,0
L09	---	0,6	1,1	0,9	0,1	-1,1
L10	---	-1,1	0,0	-0,7	0,4	-0,8
L11	---	2,9	-1	3,0	-0,7	1,1

In Tabelle 38 sind die z-Score Ergebnisse aus dem 2:1-Eluat für PFBA, PFPeA und PFHxA dargestellt (M1 unbehandelte Probe; M2 oxidierte Probe).

Tabelle 39: z-Score Ergebnisse für PFHpA-PFOA-PFNA für das zweite Eluat

Labor	PFHpA		PFOA		PFNA	
	M1	M2	M1	M2	M1	M2
Untersuchung						
L01	1,1	1,4	0,1	-0,1	-1,2	-0,6
L02	-0,2	-0,8	0,3	0,0	0,0	-1,0
L03	-0,1	0,0	0,9	0,6	1,0	0,7
L04	-0,7	-0,4	1,7	-0,3	6,6	-0,5
L05	---	1,0	---	1,2	---	1,5
L06	---	-0,4	---	-0,7	---	---
L07	-0,6	-0,1	-0,6	-1,4	-0,1	0,1
L08	-0,9	0,0	-1,3	-0,7	-1,0	-0,6
L09	1,9	-0,8	0,1	-0,7	0,8	-0,2
L10	-0,2	-1,2	-0,8	-0,9	0,7	-0,7
L11	-0,6	2,5	-0,9	2,9	-0,1	2,6

In Tabelle 39 sind die z-Score Ergebnisse aus dem 2:1-Eluat für PFBA, PFPeA und PFHxA dargestellt (M1 unbehandelte Probe; M2 oxidierte Probe).

Tabelle 40: z-Score PFDA-H4PFOS-Capstone B (Eluat 2)

Labor	PFDA		H4PFOS		Capstone B	
	M1	M2	M1	M2	M1	M2
Untersuchung						
L01	-0,3	-0,4	0,4	---	0,8	---
L02	-0,1	0,0	0,1	---	-0,1	---
L03	-0,9	-1,1	-0,3	---	0,3	---
L04	2,2	0,2	-0,1	---	-1,0	---
L05	---	1,7	0,8	---	-1,8	---
L06	-0,1	---	1,1	---	0,7	---
L07	-1,1	-0,7	-2,2	---	-0,8	---
L08	-0,2	-0,6	-0,5	---	1,5	---
L09	0,4	1,0	-0,3	---	-0,2	---
L10	0,2	-0,9	1,1	---	---	---
L11	-0,1	1,3	-0,5	---	0,7	---

In Tabelle 40 sind die z-Score Ergebnisse aus dem 2:1-Eluat für PFBA, PFPeA und PFHxA dargestellt (M1 unbehandelte Probe; M2 oxidierte Probe).

Die z-Scores liegen bei den meisten Laboren bis auf wenige Ausnahmen eng beieinander. Das Labor 11 ist das einzige Labor, welches nicht die DIN 38407-42, sondern eine EPA-Methode als

Untersuchungsmethode verwendet hat. Einige Labore haben die Proben verdünnt und haben aus diesen Grund keine Werte für die Berechnung des z-Scores übermittelt. Die Verdünnung führt bei schon vorher niedrigen Konzentrationen dazu, dass die Werte unter der Bestimmungsgrenze liegen. Verdünnungen können eine zusätzliche Fehlerquelle sein. Gerade bei oberflächenaktiven Substanzen hat es eine erhöhte Relevanz. Bei der Methode werden vor der Oxidation und nach der Oxidation unterschiedliche interne Standards zugefügt. Es sollte darüber nachgedacht werden, ob auch der Verdünnungsschritt mit internen Standards versehen wird, so dass über alle Prozessschritte des Verfahrens eine Kontrolle möglich ist.

3 Schlussfolgerungen

Der größte Anteil der PFAS Verbindungen stammt aus dem Spektrum der Vorläuferverbindungen [1] [2]. Nach neuen Erkenntnissen geht man von mehr als 10.000 PFAS Verbindungen aus. Untersuchungen von Barzen-Hanson aus 2017 identifizierte in AFFF-Löschschäumen mehr als vierzig unterschiedliche PFAS Verbindungen. Eine genaue Abschätzung des Anteils Precursor im Verhältnis zur gesamten PFAS Gruppe ist nach heutigen Kenntnisstand nicht möglich. PFAS werden in vielen neuen gesetzlichen Regulierungen geregelt. In den neuen Regulierungen wie Bundesbodenschutzverordnung (BBodSchV) und Trinkwasserverordnung (TrinkwV) werden sieben bis 20 PFAS Verbindungen reguliert. Auch der Entwurf einer neuen internationalen Bodennorm (NA 119-01-02-02-05 AK N 809) beinhaltet mehr als 40 PFAS Verbindungen, jedoch im Vergleich der möglichen 10.000 Verbindungen entspricht dies weniger als 0,5 Prozent, die bewertet werden können. Die Einzelstoffanalytik alleine kann somit die gesamte PFAS-Belastung in der Gegenwart und Zukunft in Böden und Grundwasser nicht erfassen. Die chemische Oxidation mit Peroxodisulfat und Transformation von Vorläuferverbindungen in PFCA stellt eine Möglichkeit dar, eine größere Anzahl an PFAS Verbindungen zu erfassen. Dies würde dem Vollzug für den Wirkungspfad Boden-Grundwasser eine weitere Möglichkeit eröffnen, Schadenfälle umfänglicher zu bewerten. Die beiden Qualitätskriterien einer Vergleichsstandardabweichung von kleiner 30 Prozent und die Abwesenheit von ausgewählten Vorläuferverbindungen nach Oxidation wurden im Normenentwurf hinterlegt. Die Untersuchungen haben gezeigt, dass die TOP-Assay-Methode über einen längeren Zeitraum robust ist. Das erste Eluat konnte zeigen, dass die Methode mit hoher Präzision validiert werden kann und bei unterschiedlichen Laboren zu vergleichbaren Ergebnissen führt. Die Vergleichsstandardabweichung im ersten Eluat fiel deutlich niedriger als das geforderte Qualitätskriterium von kleiner 30 Prozent aus. Die Vergleichsstandardabweichung für die Differenzbildung der PFCA für das erste Eluat beträgt 10,28 Prozent und für das zweite Eluat 24,14 Prozent. Somit ist das Akzeptanzkriterium von kleiner 30 Prozent für die Differenzbildung der PFCA für beide Eluate erfüllt (vgl. Tab. 37). Die Qualität der Untersuchungsergebnisse hängt stark von den verwendeten internen Standards ab. Für die gängigen PFCA von PFBA und PFDA sind diese internen Standards verfügbar. Für das Gesamtverfahren werden zwei unterschiedliche interne Standards verwendet. Die oxidativ stabilen internen Standards werden vor der Oxidation zugefügt und für die eigentliche Messung der PFCA nach DIN 38407-42 werden weitere interne Standards verwendet. Im Bereich der Vorläuferverbindungen wie z.B. Capstone B fehlen häufig die internen Standards und die verschiedenen Teilnehmer verwenden für Capstone B unterschiedliche interne Standards zur Qualitätskontrolle. Trotz der Unterschiede konnten die Labore das Capstone B mit hoher Präzision bestimmen. Im Normenentwurf 3806:2022-03 sind bereits wichtige Hinweise und Variationsmöglichkeiten eingeflossen. Aufgrund der Struktur der Vorläuferverbindungen werden maßgeblich für Böden die Säuren von PFBA bis PFOA durch Oxidation gebildet. Der Zunahme von PFNA und PFDA kann aufgrund der Daten auf die Gesamtzunahme bei den PFCA bei den verwendeten Böden als gering eingestuft werden. Insgesamt werden diese Verbindungen aufgrund der Kettenlänge im Wasser nur geringfügig gelöst. Bei anderen Vorläuferverbindungen ist nicht auszuschließen, dass auch die langkettigen PFCA eine Rolle spielen können. Wenn dies der Fall ist, muss von einer erhöhten erweiterten Messunsicherheit ausgegangen werden. Auch müssen zukünftig weitere Einflussfaktoren auf die Methode wie Bodentyp, pH-Wert, C-org. und Löslichkeit der Precursor stärker betrachtet werden [40]. Das gesamte Verfahren muss noch von den verschiedenen Gremien des DIN und des Fachbeirats Boden bestätigt werden. Das Projekt konnte zeigen, dass das TOP-Assay-Verfahren für

Bodeneluaten geeignet ist, um einen Anteil an Vorläuferverbindungen zu bestimmen. Die Voraussetzungen wurden geschaffen, um das Verfahren im DIN (DIN 3608:2022) zu normen.

Wie bereits in der Zusammenfassung dargestellt wurde, sind Normen immer Konventionen und haben nicht den Anspruch alle Verbindungen zu erfassen. Da sich auch die Nomenklatur der PFAS verändert hat und nun auch Verbindungen $< C_4$ beinhaltet sind, müssen zukünftig weitere Erkenntnisse in der Transformation von Vorläuferverbindungen berücksichtigt werden. Die kurzkettigen PFAS $< C_4$ können mit der PFAS Messmethode DIN 38407-42:2011-03 nicht erfasst werden [17]. Da diese Verbindungen auch Transformationsprodukte von Vorläuferverbindungen sind, müssen wir von Minderbefunden beim TOP-Assay ausgehen. Auch die Transformationsprodukte von Adona, welche seit den 2000er Jahren als Ersatzstoff für PFOA eingesetzt werden, liefert mit Perfluor-3-methoxypropansäure PFMoPrA ein Reaktionsprodukt was in der Bilanzierung des TOP-Assay bisher nicht berücksichtigt wurde [14] [15]. Gerade die fluorierten Etherverbindungen wie Adona und GenX werden bei der TOP-Assay-Methode nur unzureichend erfasst. Auch konnte das TZW zeigen, dass fluorierte Acrylate ebenfalls nur geringfügig durch die TOP-Assay-Methode erfasst werden [40].

Wie bereits im Kapitel 2.5 dargestellt, gibt es PFAS wie PAPs und di-PAPs, die nur eine geringe Wasserlöslichkeit aufweisen. Solche Verbindungen würden durch Bodeneluaten nicht erfasst, wobei die eigenen Untersuchungen zeigen konnten, dass auch diese Verbindungen zu PFCA umgewandelt werden. Aus diesen Gründen ist eine Weiterentwicklung des TOP-Assay-Verfahrens und Normung auch für Feststoffe wünschenswert. Der Feststoff-TOP kann entweder als Direktverfahren (d-TOP), welches vom Fraunhofer-Institut entwickelt wurde, oder durch ein Extraktionsverfahren und anschließender Oxidation durchgeführt werden [41] [42]. Beide Verfahren liefern durchaus unterschiedliche Ergebnisse und eine Weiterentwicklung und Normung für Feststoffe ist wünschenswert. Zusammenfassend muss festgestellt werden, dass unterschiedliche Untersuchungsverfahren notwendig sind, um Schadensfälle im Wirkungspfad Boden-Grundwasser vollständig zu erfassen und bewerten zu können. Hierbei muss angemerkt werden, dass die Schüttel- und die Säuleneluat durchaus zu unterschiedlichen Ergebnissen führen können. Trotzdem kann die TOP-Assay-Methode für Bodeneluat hilfreich für die Bewertung aktueller Schadensfälle sein.

Zusammenfassend sollten folgende Punkte zukünftig weiter betrachtet werden:

- ▶ Je nach Sachstand wird die Einzelstoffanalytik sich auch zukünftig weiterentwickeln. In den Anfängen der PFAS-Analytik hat man sich auf PFOS/PFOA konzentriert und heute beinhaltet der neue ISO-Normenentwurf mehr als 40 Verbindungen.
- ▶ Einbeziehung der kurzkettigen PFAS kleiner C_4 (TFA, PFPrA) bei der Transformation von Vorläuferverbindungen
- ▶ Weiterentwicklung und Normung des Feststoff TOP-Assay

4 Quellenverzeichnis

- [1] OECD Environment, Health and Safety Publications Series on Risk Management No. 39 (2018): Toward a new comprehensive global database of per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs): ENV/JM/MONO (2018) 7
- [2] Wang, Z., Buser, A.M., Cousins, J.T., Walker, G.W., White, G.S., Leinala, E. (2021): A new OECD Definition for per- and polyfluoroalkyl substances . Environmental science & technology, 55, 23.doi: 10.1021/acs.est.1c06896
- [3] LAWA (Bund/Länder Arbeitsgemeinschaft Wasser) (2017): Ableitung von Geringfügigkeitsschwellenwerte für das Grundwasser – Per und polyfluorierte Chemikalien
- [4] DIN 38414-14:2011, Bestimmung ausgewählter polyfluorierter Verbindungen (PFC) in Schlamm, Kompost und Boden - Verfahren mittels Hochleistungs-Flüssigkeitschromatographie und massenspektrometrischer Detektion (HPLC-MS/MS) (S 14)
- [5] DIN 38407-42:2011-03, Bestimmung ausgewählter polyfluorierter Verbindungen (PFC) in Wasser - Verfahren mittels Hochleistungs-Flüssigkeitschromatographie und massenspektrometrischer Detektion (HPLC-MS/MS) nach Fest- Flüssig-Extraktion (F 42)
- [6] ISO/TC 147/SC 2, ISO/FDIS 21675 (2019), Water quality -- Determination of perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances (PFAS) in water -- Method using solid phase extraction and liquid chromatography-tandem mass spectrometry (LC-MS/MS)
- [7] Houtz, E. F. and Sedlak, D. L. (2012): Oxidative conversion as a means of detecting precursors to perfluoroalkyl acids in urban runoff. Environmental science & technology, 46(17), 9342-9349. doi: 10.1021/es302274g
- [8] DIN 3608:2022-03 (Entwurf): Feststoff - Bestimmung von Perfluoralkansäuren mittels LC-MS/MS nach oxidativem Aufschluss von Bodeneluat (TOP-Assay)
- [9] BMUV (Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz, nukleare Sicherheit und Verbraucherschutz) (2022): Leitfaden zur PFAS-Bewertung: Empfehlungen für die bundeseinheitliche Bewertung von Boden- und Gewässerverunreinigungen sowie für die Entsorgung PFAS-haltigen Bodenmaterials
- [10] Held, T., Rheinhard, M. (2018): Schlussbericht: PFC Belastungen in Mittel- und Nord Baden: Modellstudie zur Untersuchung des Eintrags von PFC aus belasteten Böden in das Grundwasser: Auftraggeber Regierungspräsidium Karlsruhe
- [11]: K. A. Barzen-Hanson (2017): Supporting Information: Discovery of 40 classes of per- and polyfluoroalkyl substances in historical aqueous filmforming foams (AFFFs) and AFFF-impacted groundwater
- [12] DIN 19529:2015, Elution von Feststoffen - Schüttelverfahren zur Untersuchung des Elutionsverhaltens von anorganischen und organischen Stoffen mit einem Wasser/Feststoff-Verhältnis von 2 l/kg
- [13] LUBW (Landesanstalt für Umwelt Baden-Württemberg) (2019), Bestimmung von per- und polyfluorierten Verbindungen (PFAS) in Feststoffen: Vergleich Schüttel- und Säulenelutionsverfahren
- [14] Zhang, C., Hopkins, Z.R., McCord, J., Mark J. Strynar, M.J., 2 Knappe, D.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): 662–668
- [15] 14. Pan, Y.; Zhang H.; Cui Q.; Sheng N.; Yeung LWY.; Sun Y.; Guo Y.; Dai J. (2018) Worldwide Distribution of Novel Perfluoroether Carboxylic and Sulfonic Acids in Surface Water. Environ. Sci. Technol, 52, 7621–7629.

- [16] Gebbink W.A.; Van Asseldonk L.; Van Leeuwen S.P.J. (2017): Presence of Emerging Per- and Polyfluoroalkyl Substances (PFASs) in River and Drinking Water near a Fluorochemical Production Plant in the Netherlands. *Environ. Sci. Technol.*, 51, 11057–11065.
- [17] Held, T., Reinhard, M. (2020): Sanierungsmanagement für lokale und flächenhafte PFAS- Kontaminationen; Umweltforschungsplan des Bundesministeriums für Umwelt, Naturschutz und nukleare Sicherheit
- [18] J.H. Simons et.al. (1949): Production of Fluorocarbons: I. The Generalized Procedure and its Use with Nitrogen Compounds, *J. Electrochem. Soc.* 95, 47
- [19] Martin, J.W., Mabury, S. A., Solomon, K. R., Muir, D.C.G. (2009) Dietary accumulation of perfluorinated acids in juvenile rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*), *Environmental Toxicology and Chemistry*, Volume 22, Issue 1, p 189-195
- [20] A. Duffek, et al. (2020): Per- and polyfluoroalkyl substances in blood plasma – Results of the German Environmental Survey for children and adolescents 2014–2017 (GerES V): *International Journal of Hygiene and Environmental Health* 228
- [21] Richtlinie 2006/122/EG des Europäischen Parlaments und des Rates (2006): Beschränkungen des Inverkehrbringens und der Verwendung gewisser gefährlicher Stoffe und Zubereitungen (Perfluorooctansulfonate)
- [22] Verordnung (EU) 2019/1021 des Europäischen Parlaments und des Rates (2019): Über persistente organische Schadstoffe (POP)
- [23] EFSA (2020) Risk to human health related to the presence of perfluoroalkyl substances in food; *EFSA Journal* 2020; 18(9) 6223
- [24] UBA (2003): Bewertung der Anwesenheit teil- oder nicht bewertbarer Stoffe im Trinkwasser aus gesundheitlicher Sicht. *Bundesgesundheitsblatt. – Gesundheitsforschung – Gesundheitsschutz* 46, 249-251
- [25] LAGA (2021): PFAS: Vorschlag zur Erweiterung des Untersuchungs- und Bewertungsspektrums sowie Vorschlag geeigneter Analysenmethoden
- [26] Verordnung zur Einführung einer Ersatzbaustoffverordnung, zur Neufassung der Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung und zur Änderung der Deponieverordnung und der Gewerbeabfallverordnung (2021) Drucksache 19/29636
- [27] DIN 19528:2009: Elution von Feststoffen - Perkulationsverfahren zur gemeinsamen Untersuchung des Elutionsverhaltens von anorganischen und organischen Stoffen
- [28] M. Cleuvers (2004): Mixture toxicity of the anti-inflammatory drugs diclofenac, ibuprofen, naproxen, and acetylsalicylic acid: *Ecotoxicology and Environmental Safety*; Volume 59, Issue 3, November 2004, Pages 309-315
- [29] Söhlmann, R., Striegel, G.; Lange, F.T. (2018): Die Anwendung der Summenparameter EOF und AOF bei der Untersuchung der Tiefenverlagerung von Perfluoralkyl- und Polyfluoralkylverbindungen (PFAS) in belasteten Böden Mittelbadens, *Mitt Umweltchem Ökotox*, 24. Jahrg.
- [30] Bodenkundliche Kartier Anleitung, Hrsg.: Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe in Zusammenarbeit mit den Staatlichen Geologischen Diensten, 5. Aufl., 438 S.; 41 Abb., 103 Tab., 31 Listen, Hannover 2005. ISBN 978-3-510-95920-4
- [31] DIN ISO 18400-101:2020-11: Bodenbeschaffenheit - Probenahme - Teil 101: Grundzüge der Vorbereitung und Anwendung eines Probenahmeplans (ISO 18400-101:2017)

- [32] Dahme, H.U.: PFAS: Eine Substanzgruppe, die zunehmend in Rechtsvorschriften zu finden ist und dennoch für die Gesamtbewertung von Schadensfällen schwierig bleibt (2022):92 Handbuch Altlastensanierung und Flächenmanagement.
- [33] NRW (2011): Verbreitung von PFT in der Umwelt: Ursachen – Untersuchungsstrategie – Ergebnisse – Maßnahmen. LANUV-Fachbericht 34. Hrgb.: Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz, Recklinghausen.
- [34] Delle Site, A. (2001): Factors Affecting Sorption of Organic Compounds in Natural Sorbent / Water systems and Sorption Coefficients for Selected Pollutants. A Review. J. Phys. Chem. Ref. Data, 30,187-439.
- [35] Johnson, R.L., Anschutz, A.J., Smolen, J.M., Simcik, M.F., Penn, R.L. (2007): The desorption of perfluorooctane sulfonate onto sand, clay, and iron oxide surfaces. J. Chem. Eng. Data 2007, 52, 1165-1170
- [36] Higgins, C.P., Luthy, R.G. (2006): Sorption of perfluorinated surfactants on sediments. Environ. Sci. Technol. 2006, 40, 7251-7256.
- [37] Hutchinson, S., Rieck, T. and Wu, XL. (2020): Advanced PFAS precursor digestion methods for biosolids: Environ. Chem. 2020, 17, 558–567
- [38] PROLab Plus v. 2022.2.25.0, Software für Ringversuche zur Laborbewertung und für Methodenvalidierungsstudien, QuoData GmbH, 2022
- [39] DIN ISO 5725-2: Genauigkeit (Richtigkeit und Präzision) von Messverfahren und Messergebnissen; Teil 2: Grundlegende Methode für die Ermittlung der Wiederhol- und Vergleichspräzision eines vereinheitlichten Messverfahrens, Dezember 2002.
- [40] LUBW (Landesanstalt für Umwelt Baden-Württemberg) (2022), Studie zur Aussagekraft des Total Oxidizable Precursor-Assay (TOP-Assay) von methanolischen Bodenextrakten und wässrigen Eluaten
- [41] Göckener, B., Fliedner, A., Rüdel, H., Fettig, I., Koschorreck, J.:(2021) Exploring unknown per- and polyfluoroalkyl substances in the German environment – The total oxidizable precursor assay as helpful tool in research and regulation, Science of the Total Environment 782, 146825
- [42]: Göckener, B., Lange, F.T., Lesmeister, L., Gökçe, E., Dahme, H.U., Bandow, N., Biegel-Engler, A., 2022. Digging deep -implementation, standardisation and interpretation of a total oxidisable precursor (TOP) assay within the regulatory context of per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs) in soil. Environ Sci Eur 34 (1), 2345

A Anhang

A.1 Standardarbeitsanweisung SAA

Die SAA ist für die Bestimmung der Vorläufer von PFCA in Wässern, Eluaten und Löschschäumen mittels LC-MS/MS PFAS-TOP-Verfahren (Hausmethode) vorgesehen.

Zweck und Geltungsbereich

Der Zweck einer Standardarbeitsanweisung ist, eine Vorgehensweise der Untersuchung schriftlich vorzugeben, damit verschiedene Personen nach derselben Anleitung arbeiten können. Hierdurch steigt die Wahrscheinlichkeit, vergleichbare Ergebnisse zu erhalten. Standardarbeitsanweisungen gehören in Laboren zu den gängigen Arbeitsmitteln, da neben genormte Verfahren auch eine Reihe an Hausmethoden entwickelt wurden. In Standardarbeitsanweisungen sind in der Regel gleich aufgebaut. Der Aufbau einer Standardarbeitsanweisung beinhaltet den Zweck der Untersuchung, die verwendeten Chemikalien und Standards, die verwendeten Geräte, die Durchführung der Untersuchung inkl. der Probenvorbereitung, die internen und externen Qualitätssicherungsmaßnahmen und weitere Dokumente, die für Untersuchung notwendig sind. Nach der Methodenentwicklung werden die Verfahrenskennwerte festgelegt. Standardarbeitsanweisungen unterliegen einen Freigabeprozess durch die Laborleitung, der Qualitätsmanagement Beauftragten Person und der technischen Leitung. Die SAA enthält ebenfalls ein Gültigkeitsdatum und eine Versionsnummer. Sollte die Standardarbeitsanweisung überarbeitet werden, wird ein neues Gültigkeitsdatum eine Versionsnummer vergeben und die alte Standardarbeitsanweisung gesperrt. Die vorliegende Hausmethode basiert auf einer wissenschaftlichen Veröffentlichung von Houtz und Sedlak aus dem Jahr 2012 [7].

Unter basischen Bedingungen wird ein Aliquot der Wasser- bzw. Eluatprobe oxidativ mittels Peroxodisulfat unter Hitzezufuhr aufgeschlossen. Der Extrakt wird dann parallel mit der unaufgeschlossenen Probe über SPE angereichert und die PFAS aus beiden Proben quantitativ bestimmt, um die Werte miteinander zu vergleichen. Hierbei gilt der Zuwachs an PFCA als entsprechendes Potenzial an nachzubildenden PFCA aus entsprechenden Vorläuferverbindungen. Es liegen daher im Anschluss an die Analytik Ergebnisse aus der unbehandelten Probe (M1) und der nach beschriebenen Verfahren oxidierten Probe (M2) vor. Die Differenz der PFCA aus beiden Messungen gilt hierbei als Potenzial der In-situ-Nachbildung der überwachten PFCA durch entsprechende Vorläufersubstanzen. Es sind daher in der unbehandelten Probe alle zur Beurteilung notwendigen PFAS zu vermessen, in der behandelten Probe mindestens die PFCA. Die Gehalte der perfluorierten Sulfonsäuren (PFSA) sollten im Rahmen der Messunsicherheit in beiden Aufbereitungen stabil sein. Im Fall der PFCA sollten sie um den entsprechenden Anteil der durch die Vorläufersubstanzen gebildeten PFCA höher werden. Alle in der unbehandelten Probe detektierten Vorläufersubstanzen dürfen in der behandelten Probe nicht mehr nachweisbar sein. Diese Voraussetzungen sind durch die Analytiker zu prüfen, bevor Ergebnisse an den Kunden herausgegeben werden. Die Aufbereitung und Vermessung beider Proben (unbehandelt und nach Oxidation) erfolgt auf Basis der DIN 38407-42: 2011-03 [11].

Durchführung

Eluate können grundsätzlich als Schüttel- (DIN 19529) oder Säuleneluat (DIN 19528), je nach Kundenanforderung, erstellt werden. Hierzu sind die entsprechenden Normen und SAAs anzuwenden [19] [20]. Das Eluat ist bei Bedarf zu zentrifugieren. Nach Bundesleitfaden PFAS-Bewertung dürfen die Eluate nicht filtriert werden, da es durch die Filtration speziell bei den

polyfluorierten Verbindungen zu Minderbefunden kommen kann [9]. Nachfolgend werden die maßgeblichen Arbeitsschritte des Verfahrens aufgeführt:

- ▶ 50 ml Wasser- bzw. Eluat Probe wird auf 2 Gefäße für die Messung M1 und M2 verteilt
- ▶ Vom Aliquot M1 werden die PFAS Gehalte nach Standardarbeitsanweisung und Norm bestimmt [11]. Aliquot M2 wird der Oxidation zugeführt.
- ▶ Dazu werden 100 µl IS Mix (100 ng/ml in Methanol) in ein 50 ml PP TOP- Aufschlussgefäß vorgelegt, das Methanol unter Inertgas zur Trocknung evaporiert und in 50 ml Probe (Aliquot M2) wiederaufgenommen.
- ▶ 1,5 g Kaliumperoxodisulfat werden zugegeben (löst sich bei Raumtemperatur nicht komplett auf).
- ▶ 1,5 ml 30 %-iger Natronlauge werden zugegeben, Der pH-Wert ist vor Beginn der Oxidation zu prüfen auf pH >12 einzustellen.
- ▶
- ▶ Die Probe vor Beginn der Erhitzung kurz per Hand aufschütteln.
- ▶ Im Heizblock wird die Probe 6 h bei 85 °C erhitzt; die Deckel sollten hierbei leicht geöffnet sein, um Überdruck im Gefäß zu verhindern.
- ▶ Der pH-Wert ist regelmäßig zu prüfen und muss während der Reaktionszeit pH>11 sein. Ggf. ist hier nochmalige Basenzugabe erforderlich.
- ▶ Reaktionsgemisch wird über Nacht zum Abkühlen im Kühlschrank gelagert.
- ▶ Probe wird mit Ameisensäure auf pH 6-8 angesäuert und es wird 100 µl von IS Mix T2 zugegeben
- ▶ Anschließend wird die Probe für die PFAS-Analytik nach Norm und SAA weiter aufgearbeitet. Es ist die SPE-Kartusche StrataX-AW zu verwenden, um eine potentielle Anreicherung der Vorläuferverbindungen sicher zu stellen.
- ▶ Die Proben zur TOP-Analytik vor und nach Oxidation sind nach Möglichkeit am selben Tag weiterzuverarbeiten (SPE).

Sind die Gehalte der Probe nach erstmaliger Analyse oberhalb des Arbeitsbereiches der Messmethode, so ist die Probe über das Gesamtverfahren entsprechend zu verdünnen und nochmals aufzubereiten. Dies stellt die korrekte Quantifizierung und das Vorhandensein von genügend Oxidationsmittel zur erschöpfenden Oxidation sicher. Die Auswertung der derart generierten Probe erfolgt mittels Vorgaben der DIN 38407-42 bzw. deren Beschreibung in der Standardarbeitsanweisung SAA der Labore. Die Abwesenheit von Vorläuferverbindungen in der Vermessung nach Oxidation ist zu prüfen. Sollten noch nachweisbare Gehalte an Vorläufern (z. B. PFOSA, Capstone A-B,) vorhanden sein, ist die Probenaufbereitung zu wiederholen.

Qualitätssicherung

Herstellung Laborkontrollprobe (LKP)

Zur Kontrolle der Wiederfindung über das Gesamtverfahren werden in zwei 50 ml PP TOP- Aufschlussgefäßen 200 µl bzw. 400 µl PFOSA Standard (100 ng/ml in Methanol) und 100 µl IS Mix T1 (100 ng/ml in Methanol) vorgelegt, das Methanol unter Inertgas zur Trockne evaporiert

und in 50 ml Wasser wiederaufgenommen. Die LKPs werden wie eine Wasserprobe über das Gesamtverfahren aufgearbeitet und analysiert. Die Entfernung des MeOH ist wichtig, da Spuren an organischen Lösungsmitteln den Oxidationsprozess stören können.

Zusätzlich werden 200 µl PFOSA Standard (100 ng/ml in Methanol), 100 µl IS Mix T1 (100 ng/ml in Methanol) und 100 µl T2 (100 ng/ml in Wasser) mit 400 µl H₂O und 300 µl Methanol als Kontrollstandard per Direktinjektion vermessen.

Herstellung Methodenblindwert (MBW)

Zur Bestimmung des Methodenblindwertes über das Gesamtverfahren werden 100 µl IS Mix T1 (100 ng/ml in Methanol) in ein 50 ml PP TOP-Auflösungsgefäß vorgelegt, das Methanol unter Inertgas zur Trocknung evaporiert und in 50 ml HPLC-Wasser wiederaufgenommen. Der MBW wird in der gleichen Weise wie eine Wasserprobe aufgearbeitet und analysiert.

Zusammenfassung Interne und externe Qualitätssicherung

Arbeitstäglich werden ein Methodenblindwert (MBW) und 2 PFOSA-Laborkontrollproben (LKP) mit aufgearbeitet. Der MBW soll hierbei $<1/2$ BG der Methode nach Arbeitsanweisung sein. Die Ergebnisse sind für die Perfluorcarbonsäuren in einer Blindwertkontrollkarte zu dokumentieren. Über das bei der LKP aus PFOSA entstehenden PFOA ist eine Mittelwertkontrollkarte zu führen. Es gelten die Regeln der Mittelwertkontrollkarte als Akzeptanzkriterien. Regelmäßige Teilnahme an externen Ringversuchen oder Vergleichsuntersuchungen für die/den Parameter und geltende Matrices erfolgt mind. alle fünf Jahre.

A.2 Probenahmeprotokolle

Probenahmeprotokoll+A1:E36 Fe+E4+A1:E1+A1:E36		
1. Vorgang:	TOP-Assay FKZ 3718 74 299 0	TOP-Assay FKZ 3718 74 299 0
2. Auftraggeber:	UBA	UBA
3. Ort:	Münster Institut der Feuerwehr NRW	Münster Institut der Feuerwehr NRW
Probenahmebedingungen		
4. Probenahmedatum:	21.07.2020	21.07.2020
Uhrzeit:	10:00 - 13:00	10:00 - 13:00
5. Witterung:	Bew. 6/8, Wind 1 ENE, 24°C	Bew. 6/8, Wind 1 ENE, 24°C
6. Probenehmer:	Dr. Frank Küchler	Dr. Frank Küchler
7. Probenummer:	RKS3 MS, PB3/1 MS	RKS3/2 MS, PB3/2 MS
8. Genauer Probenahmeort:	Feuerlöschwanne mittig neben Gulli	Feuerlöschwanne mittig neben Gulli
Koordinaten WGS 84	51°59'18.65"N 7°44'6.02"E	51°59'18.65"N 7°44'6.02"E
9. Probenahmegerät:	Spaten	Spaten
10. Art der Probe:	Schurf, Mischprobe	Schurf, Mischprobe
11. Probengefäß:	2 x 15 l PE-Kunststoffeimer	2 x 15 l PE-Kunststoffeimer
12. Entnahmetiefe:	0,2 - 0,43 m u. GOK	0,63 - 0,90 m u. GOK
13. Probevolumen:	30 l	30 l
Probenbeschaffenheit		
14. Art des Probenmaterials:	Bo	Bo
15. Farbe:	s. u.	s. u.
16. Geruch:	erdig, unauffällig	-
17. Festigkeit/Konsistenz:	s. u.	s. u.
18. Weitere Beobachtungen:		viele Oxydationsflecken
19. Vermutete Schadstoffe:	PFC	PFC
20. Vermutete Gefahren:	durch Wirkungspfad Boden-Grundwasser	durch Wirkungspfad Boden-Grundwasser
21. Weitergabe/Verbleib der Probe:	Eurofins Umwelt Ost GmbH	Eurofins Umwelt Ost GmbH
Datum:		
Uhrzeit:		
Verbleib:	Eurofins Umwelt Ost GmbH	Eurofins Umwelt Ost GmbH
22. Name und Unterschrift des Probenehmers:	Dr. Frank Küchler	Dr. Frank Küchler
Beschreibung der Proben mit Hilfe der Bodenkundlichen Kartieranleitung - KA5 (verkürzter Datensatz)		
Horizont	IIIjC	IVCo
Farbe	2.5Y3/1 ddgr	7.5YR5/8 bnb
Humus	h2	h0
Bodenfeuchte	feu3	feu3
Hydromorphie	-	oxf4, eh
Lagerungsdichte	Ld3	Ld3
Genese	oj	ff
Bodenart	Ut4	fS
Grobboden	fG1,mGr1	-
SEP	U:t3ms2,gs1,fg1,mgr1	fS;u2
Kohlenstoff	k0	k0
Carbonat	c4	c1
Ausgangsgestein	Mg	Sf
Bemerkungen	mGr durch Einbau eingemischt	

Probenahmeprotokoll Feststoff		
1. Vorgang:	TOP-Assay FKZ 3718 74 299 0	TOP-Assay FKZ 3718 74 299 0
2. Auftraggeber:	UBA	UBA
3. Ort:	Kiel Flugplatzfeuerwehr	Brache Brilon-Schar
Probenahmebedingungen		
4. Probenahmedatum:	20.07.2020	21.07.2020
Uhrzeit:	10:00	16:00 - 17:30
5. Witterung:	Bew. 7/8, Wind 1 W, 25°C	Bew. 8/8, Wind 1 ENE, 25°C
6. Probenehmer:	Dr. Frank Küchler	Dr. Frank Küchler
7. Probenummer:	RKS 34 Kiel	Brache Brilon-Schar
8. Genauer Probenahmeort:	Mittelbereich Feuerwehrtübungsplatz	Ackersenke
Koordinaten WGS 84	54°22'43.85"N 10° 9'23.52"E	51°25'44.53"N 8°31'14.37"E
9. Probenahmegerät:	Spaten, Edelmanbohrer	Spaten
10. Art der Probe:	Schurf, Mischprobe	Schurf, Mischprobe
11. Probengefäß:	2 x 15 l PE-Kunststoffeimer	2 x 15 l PE-Kunststoffeimer
12. Entnahmetiefe:	0,1 - 0,5 m u. GOK	0 - 0,3 m u. GOK
13. Probevolumen:	30 l	30 l
Probenbeschaffenheit		
14. Art des Probenmaterials:	Bo	Bo
15. Farbe:	s. u.	s. u., bis 0,1 m locker, dann hart
16. Geruch:	erdig, unauffällig	-
17. Festigkeit/Konsistenz:	s. u.	s. u.
18. Weitere Beobachtungen:		
19. Vermutete Schadstoffe:	PFOS = 760 [µg/l]	PFC
20. Vermutete Gefahren:	durch Wirkungspfad Boden-Grundwasser	durch Wirkungspfad Boden-Grundwasser
21. Weitergabe/Verbleib der Probe:	Eurofins Umwelt Ost GmbH	Eurofins Umwelt Ost GmbH
Datum:		
Uhrzeit:		
Verbleib:	Eurofins Umwelt Ost GmbH	Eurofins Umwelt Ost GmbH
22. Name und Unterschrift des Probenehmers:	Dr. Frank Küchler	Dr. Frank Küchler
Beschreibung der Proben mit Hilfe der Bodenkundlichen Kartieranleitung - KA5 (verkürzter Datensatz)		
Horizont	yjC	Ap
Farbe	2.5Y3/3 dolbn	2.5Y6/4 hgellbn
Humus	h2	h1
Bodenfeuchte	feu1	feu2
Hydromorphie	-	oxf12, eh
Lagerungsdichte	Ld4	Ld4
Genese	oj	u
Bodenart	Su4	Tu2
Grobboden	fG2,fGr2,mG2,mGr2,gGr2,x1	mGr2
SEP	fS;u3,fs3,ms2,gs2,fg2,fgr2,mg2,mgr2,ggr2,x1	T;u3,mgr2
Kohlenstoff	k0	k0
Carbonat	c4	c0
Ausgangsgestein	Sg,Yb	Luz
Bemerkungen	Wf2, Wg1, 10 cm Mutterbodenauflage über Bauschutt-Bodengemisch (15% Bauschutt - Beton/Ziegel/Mörtel, 2% Asche, <1% Schrott, ein Stück Hartplastz ünderdose deutsch?)	Keine Rückstände von Sonderdüngern erkennbar

Probenahmeprotokoll Feststoff		
1. Vorgang:	TOP-Assay FKZ 3718 74 299 0	TOP-Assay FKZ 3718 74 299 0
2. Auftraggeber:	UBA	UBA
3. Ort:	Ackerfläche Mannheim	Rhein-Neckar-Kreis Reilingen
Probenahmebedingungen		
4. Probenahmedatum:	22.07.2020	23.07.2020
Uhrzeit:	17:45	07:15
5. Witterung:	Bew. 1/8, Wind 1 WSW, 28°C	Bew. 1/8, Wind 1 ENE, 19°C
6. Probenehmer:	Dr. Frank Küchler	Dr. Frank Küchler
7. Probenummer:	Ackerfläche Mannheim	Brachfläche Brandfläche
8. Genauer Probenahmeort:	Ackersenke	Acher (Mais)
Koordinaten WGS 84	49°33'27.09"N 8°25'50.21"E	49°17'50.01"N 8°33'40.99"E
9. Probenahmegerät:	Spaten	Spaten
10. Art der Probe:	Schurf, Mischprobe	Schurf, Mischprobe
11. Probengefäß:	2 x 15 l PE-Kunststoffeimer	2 x 15 l PE-Kunststoffeimer
12. Entnahmetiefe:	0 - 0,3 m u. GOK	0 - 0,3 m u. GOK
13. Probevolumen:	30 l	30 l
Probenbeschaffenheit		
14. Art des Probenmaterials:	Bo	Bo
15. Farbe:	s. u.	s. u.
16. Geruch:	-	erdig
17. Festigkeit/Konsistenz:	s. u.	s. u.
18. Weitere Beobachtungen:		torfig, vermuteter Sandboden
19. Vermutete Schadstoffe:	PFC	PFC
20. Vermutete Gefahren:	durch Wirkungspfad Boden-Grundwasser	durch Wirkungspfad Boden-Grundwasser
21. Weitergabe/Verbleib der Probe:	Eurofins Umwelt West GmbH (UBC Overath)	Eurofins Umwelt West GmbH (UBC Overath)
Datum:	23.07.2020	23.07.2020
Uhrzeit:	17:45	17:45
Verbleib:	Eurofins Umwelt West GmbH	Eurofins Umwelt West GmbH
22. Name und Unterschrift des Probenehmers:	Dr. Frank Küchler	Dr. Frank Küchler
Beschreibung der Proben mit Hilfe der Bodenkundlichen Kartieranleitung - KA5 (verkürzter Datensatz)		
Horizont	Ahp	Ahp
Farbe	10YR3/1 ddgr	10YR2/1 sw
Humus	h3	h5
Bodenfeuchte	feu2	feu1
Hydromorphie	-	-
Lagerungsdichte	Ld3	Ld3 bis 0,1, dann Ld1
Genese	om	om
Bodenart	Lt3	Uls
Grobboden	fG1, mG1	fG1, mG1, fGr1, mGr1
SEP	U;f3,fs2,ms1,gs1,fg1,mg1	U;ms2,fs2,gs1,fg1,mg1,fgr1,mgr1
Kohlenstoff	k0	k0
Carbonat	c4	c4 (Boden), Mörtelstücke c5
Ausgangsgestein	Lo	Lo
Bemerkungen	Keine Rückstände von Sonderdüngern erkennbar	2% Ziegelschutt mit Mörtel, Der Schaden sei angeblich komplett beseitigt worden, PFC ist nur noch im GW.

Probenahmeprotokoll Feststoff		
1. Vorgang:	TOP-Assay FKZ 3718 74 299 0	TOP-Assay FKZ 3718 74 299 0
2. Auftraggeber:	UBA	UBA
3. Ort:	Bruchsal Steinbruch	Baden-Baden
Probenahmebedingungen		
4. Probenahmedatum:	23.07.2020	23.07.2020
Uhrzeit:	09:00	11:00
5. Witterung:	Bew. 0/8, diesig, Wind 0, 24°C	Bew. 1/8, Wind 1 N, 26°C
6. Probenehmer:	Dr. Frank Küchler	Dr. Frank Küchler
7. Probenummer:	F2a MP BS2+5	Fläche A (BAD)
8. Genauer Probenahmeort:	Steinbruchrand mit Ascheschicht	Acker
Koordinaten WGS 84	49° 6'32.48"N 8°35'9.69"E	48°49'9.80"N 8°11'50.88"
9. Probenahmegerät:	Spaten	Spaten
10. Art der Probe:	Schurf, Mischprobe	Schurf, Mischprobe
11. Probengefäß:	2 x 15 l PE-Kunststoffeimer	2 x 15 l PE-Kunststoffeimer
12. Entnahmetiefe:	0 - 0,3 m vom Rand	0 - 0,3 m u. GOK
13. Probevolumen:	30 l	30 l
Probenbeschaffenheit		
14. Art des Probenmaterials:	Bo	Bo
15. Farbe:	s. u.	s. u.
16. Geruch:	-	erdig
17. Festigkeit/Konsistenz:	s. u.	s. u.
18. Weitere Beobachtungen:	Ascheschicht (5 cm), Müllreste, Schrott	
19. Vermutete Schadstoffe:	PFC	PFC
20. Vermutete Gefahren:	durch Wirkungspfad Boden-Grundwasser	durch Wirkungspfad Boden-Grundwasser
21. Weitergabe/Verbleib der Probe:	Eurofins Umwelt West GmbH (UBC Overath)	Eurofins Umwelt West GmbH (UBC Overath)
Datum:	23.07.2020	23.07.2020
Uhrzeit:	17:45	17:45
Verbleib:	Eurofins Umwelt West GmbH	Eurofins Umwelt West GmbH
22. Name und Unterschrift des Probenehmers:	Dr. Frank Küchler	Dr. Frank Küchler
Beschreibung der Proben mit Hilfe der Bodenkundlichen Kartieranleitung - KA5 (verkürzter Datensatz)		
Horizont	yC	ApH
Farbe	10YR4/4 dbn	10YR3/3 dbn
Humus	h0	h3
Bodenfeuchte	feu1	feu1
Hydromorphie	-	-
Lagerungsdichte	Ld3 bis Ld4	Ld2 ab 0,2 Ld4
Genese	om	om
Bodenart	U	Su3
Grobboden	X5, mGr4, gGr3, fGr2	fG1, mG1
SEP	X;mGr4,gGr3,fGr2,u3	fS;ms3,u3,gs1,fg1,mg1
Kohlenstoff	k0	k0
Carbonat	c7	c2
Ausgangsgestein	K (Kalkstein)	Sgf
Bemerkungen	Der kontaminierte Boden wurde offenbar bis auf wenige Randbereiche mit Steinbruchschutt ausgetauscht. Am Rand sind noch wenige schwarze Aschesichten erkennbar (Asche 80%, 20% Schrott, Plaste, Feinsubstrate).	0 - 0,04 Wf5

Probenahmeprotokoll Feststoff		
1. Vorgang:	TOP-Assay FKZ 3718 74 299 0	
2. Auftraggeber:	UBA	
3. Ort:	Truppenübungsplatz Jägerbrück	
Probenahmebedingungen		
4. Probenahmedatum:	25.07.2020	
Uhrzeit:	10:30	
5. Witterung:	Bew. 6/8, Wind 1 W, 25°C	
6. Probenehmer:	Dr. Frank Küchler	
7. Probenummer:	319099146	
8. Genauer Probenahmeort:	alte Feuerwache	
Koordinaten WGS 84	53°36'28.40"N 14° 2'7.49"E	
9. Probenahmegerät:	Spaten	
10. Art der Probe:	Schurf, Mischprobe	
11. Probengefäß:	2 x 15 l PE-Kunststoffeimer	
12. Entnahmetiefe:	0,1 - 0,6 m u. GOK	
13. Probevolumen:	30 l	
Probenbeschaffenheit		
14. Art des Probenmaterials:	Bo	
15. Farbe:	s. u.	
16. Geruch:	erdig	
17. Festigkeit/Konsistenz:	s. u.	
18. Weitere Beobachtungen:	Schurf unmittelbar am Bohrloch angelegt	
19. Vermutete Schadstoffe:	PFC	
20. Vermutete Gefahren:	durch Wirkungspfad Boden-Grundwasser	
21. Weitergabe/Verbleib der Probe:	Eurofins Umwelt Ost GmbH (O-Burg)	
Datum:		
Uhrzeit:		
Verbleib:	Eurofins Umwelt Ost GmbH	
22. Name und Unterschrift des Probenehmers:	Dr. Frank Küchler	
Beschreibung der Proben mit Hilfe der Bodenkundlichen Kartieranleitung - KA5 (verkürzter Datensatz)		
Horizont	Bhv	
Farbe	2.5Y6/4 hgebn	
Humus	h1	
Bodenfeuchte	feu2	
Hydromorphie	oxf1, eh	
Lagerungsdichte	Ld2, ab 0,3 m u. GOK Ld4	
Genese	fg, o	
Bodenart	fS;u3,ms2,gs1,fg1,mg1	
Grobboden	mG1	
SEP	fS;u1,ms1,mg1	
Kohlenstoff	k0	
Carbonat	c0	
Ausgangsgestein	Sg, Sa	
Bemerkungen	0 - 0,1 Wf4	

Probenahmeprotokoll Feststoff		
1. Vorgang:	TOP-Assay FKZ 3718 74 299 0	TOP-Assay FKZ 3718 74 299 0
2. Auftraggeber:	UBA	UBA
3. Ort:	Hügelheim	Düsseldorf-Gerresheim
Probenahmebedingungen		
4. Probenahmedatum:	23.07.2020	24.07.2020
Uhrzeit:	11:45	10:00 - 12:00
5. Witterung:	Bew. 1/8, Wind 1 N, 28°C	Bew. 1/8, Wind 1 SSW, 21°C
6. Probennehmer:	Dr. Frank Küchler	Dr. Frank Küchler
7. Probennummer:	Hü19	33/1 Düsseldorf
8. Genauer Probenahmeort:	Acker	Brachfläche Kunststoffkistenlagerbrand
Koordinaten WGS 84	48°47'29.03"N 8° 7'11.49"E	51°13'25.60"N 6°50'55.10"E
9. Probenahmegerät:	Spaten	Spaten
10. Art der Probe:	Schurf, Mischprobe	Schurf, Mischprobe
11. Probengefäß:	2 x 15 l PE-Kunststoffeimer	2 x 15 l PE-Kunststoffeimer
12. Entnahmetiefe:	0 - 0,3 m u. GOK	Ab Grubensole 0,1 - 0,5 m
13. Probevolumen:	30 l	30 l
Probenbeschaffenheit		
14. Art des Probenmaterials:	Bo	Boden-Bauschutt-Schlackegemisch
15. Farbe:	s. u.	s. u.
16. Geruch:	erdig	ger3, Brandgeruch
17. Festigkeit/Konsistenz:	s. u.	s. u.
18. Weitere Beobachtungen:		Grube mit Folie abgedichtet, Folie porös, undicht geworden
19. Vermutete Schadstoffe:	PFC	PFC
20. Vermutete Gefahren:	durch Wirkungspfad Boden-Grundwasser	durch Wirkungspfad Boden-Grundwasser
21. Weitergabe/Verbleib der Probe:	Eurofins Umwelt West GmbH (UBC Overath)	Eurofins Umwelt Ost GmbH (O-Burg)
Datum:	23.07.2020	
Uhrzeit:	17:45	
Verbleib:	Eurofins Umwelt West GmbH	Eurofins Umwelt Ost GmbH
22. Name und Unterschrift des Probennehmers:	Dr. Frank Küchler	Dr. Frank Küchler
Beschreibung der Proben mit Hilfe der Bodenkundlichen Kartieranleitung - KA5 (verkürzter Datensatz)		
Horizont	ApH	yxCh
Farbe	10YR3/2 ddgribn	7.5YR2.5/2 ddbn
Humus	h2	h4
Bodenfeuchte	feu1	feu3
Hydromorphie	-	-
Lagerungsdichte	Ld3, ab 0,3 m u. GOK Ld4	Ld4
Genese	om	oj
Bodenart	Su3	Su3
Grobboden	fG1, mG1	gGr3, mGr4, mG2, fG2
SEP	fS;u3,ms2,gs1,fg1,mg1	mS,fs3,u2,ggr3,mgr4,mg2,fg2
Kohlenstoff	k0	k0
Carbonat	c0	C4
Ausgangsgestein	Sgf	Yj 55%, Ys 40%, Xb 15%
Bemerkungen	0 - 0,15 Wf5	Die im Aufschluss angetroffene Auffüllung bestand hauptsächlich Glasgießereischlacke. Wf3, Wg2 Der Bereich war großflächig mit Folie abgedeckt. Diese war undicht, porös und von Gebüsch durchwachsen.

A.3 Statistische Auswertung nach DIN 5725-2 für PFPeA bis PFDA, H4PFOS und Capstone B für das erste Eluat

Abbildung 18: Statistische Daten nach DIN ISO 5725-2 für PFPeA für das erste Vergleichseluat (Eluat 1)

Statistische Kenngröße	Eluat 1		
	ohne Oxidation	mit Oxidation	Differenz
Anzahl der teilnehmenden Labore	11	11	11
Anzahl Labore mit quantitativen Werten	11	11	11
Anzahl Ausreißerlabore	0	0	1
Anzahl Labore zur Ermittlung der Kenngrößen	11	11	10
Mittelwert $\pm$ U [$\mu\text{g/l}$]	2,25 $\pm$ 0,14	15,53 $\pm$ 1,64	12,63 $\pm$ 0,88
Vergleich-Stdabw. s_R [$\mu\text{g/l}$]	0,24	2,88	1,40
Rel. Vergleich-Stdabw. $s_{R,rel}$	10,72 %	18,56 %	11,07 %
Vergleichgrenze R [$\mu\text{g/l}$]	0,68	8,07	3,91
Rel. Vergleichgrenze R_{rel}	30,02 %	51,96 %	30,98 %
Wiederhol-Stdabw. s_r [$\mu\text{g/l}$]	0,10	1,36	---
Rel. Wiederhol-Stdabw. $s_{r,rel}$	4,50 %	8,77 %	---
Wiederholgrenze r [$\mu\text{g/l}$]	0,28	3,81	---
Rel. Wiederholgrenze r_{rel}	12,60 %	24,54 %	---
Rel. Horwitz-Stdabw.	40,04 %	29,94 %	---
HorRat	0,3 (0,5)	0,6 (0,8)	---

In Abbildung 18 sind die statistischen Kenngrößen nach DIN ISO 5725-2 für die PFAS Verbindung PFPeA für das erste Eluat dargestellt. Die Vergleichsstandardabweichung wird für die Untersuchung vor und nach Oxidation sowie für die Differenz dargestellt. Die Vergleichsstandardabweichung für die Originaluntersuchung beträgt 10,72 % und für die Untersuchung nach Oxidation bei 18,56 % sowie für die Differenz bei 11,07%. Der HorRat-Wert liegt deutlich unterhalb von zwei.

Quelle: quo data

Abbildung 19: Statistische Daten nach DIN ISO 5725-2 für PFHxA für das erste Vergleichseluat (Eluat 1)

Statistische Kenngröße	Eluat 1		Differenz
	ohne Oxidation	mit Oxidation	
Anzahl der teilnehmenden Labore	11	11	11
Anzahl Labore mit quantitativen Werten	11	11	11
Anzahl Ausreißerlabore	0	2	2
Anzahl Labore zur Ermittlung der Kenngrößen	11	9	9
Mittelwert $\pm U$ [$\mu\text{g/l}$]	1,09 $\pm 0,06$	31,50 $\pm 2,13$	30,20 $\pm 2,20$
Vergleich-Stdabw. s_R [$\mu\text{g/l}$]	0,11	3,53	3,30
Rel. Vergleich-Stdabw. $s_{R,rel}$	9,99 %	11,19 %	10,94 %
Vergleichgrenze R [$\mu\text{g/l}$]	0,30	9,87	9,25
Rel. Vergleichgrenze R_{rel}	27,98 %	31,34 %	30,63 %
Wiederhol-Stdabw. s_r [$\mu\text{g/l}$]	0,06	2,10	---
Rel. Wiederhol-Stdabw. $s_{r,rel}$	5,72 %	6,67 %	---
Wiederholgrenze r [$\mu\text{g/l}$]	0,17	5,88	---
Rel. Wiederholgrenze r_{rel}	16,03 %	18,67 %	---
Rel. Horwitz-Stdabw.	44,69 %	26,92 %	---
HorRat	0,2 (0,5)	0,4 (0,5)	---

In Abbildung 19 sind die statistischen Kenngrößen nach DIN ISO 5725-2 für die PFAS Verbindung PFPeA für das erste Eluat dargestellt. Die Vergleichsstandardabweichung wird für die Untersuchung vor und nach Oxidation sowie für die Differenz dargestellt. Die Vergleichsstandardabweichung für die Originaluntersuchung beträgt 9,99% und für die Untersuchung nach Oxidation bei 11,19 % sowie für die Differenz bei 10,94%. Der HorRat-Wert liegt deutlich unterhalb von zwei.

Quelle: quo data

Abbildung 20: Statistische Daten nach DIN ISO 5725-2 für PFHpA für das erste Vergleichseluat (Eluat 1)

Statistische Kenngröße	Eluat 1		Differenz
	ohne Oxidation	mit Oxidation	
Anzahl der teilnehmenden Labore	11	11	11
Anzahl Labore mit quantitativen Werten	11	11	11
Anzahl Ausreißerlabore	0	0	0
Anzahl Labore zur Ermittlung der Kenngrößen	11	11	11
Mittelwert $\pm U$ [$\mu\text{g/l}$]	0,512 $\pm 0,026$	2,28 $\pm 0,28$	1,75 $\pm 0,28$
Vergleich-Stdabw. s_R [$\mu\text{g/l}$]	0,052	0,48	0,46
Rel. Vergleich-Stdabw. $s_{R,rel}$	10,25 %	20,93 %	26,49 %
Vergleichgrenze R [$\mu\text{g/l}$]	0,147	1,33	1,30
Rel. Vergleichgrenze R_{rel}	28,69 %	58,60 %	74,17 %
Wiederhol-Stdabw. s_r [$\mu\text{g/l}$]	0,041	0,14	---
Rel. Wiederhol-Stdabw. $s_{r,rel}$	7,99 %	6,15 %	---
Wiederholgrenze r [$\mu\text{g/l}$]	0,115	0,39	---
Rel. Wiederholgrenze r_{rel}	22,38 %	17,22 %	---
Rel. Horwitz-Stdabw.	50,04 %	39,97 %	---
HorRat	0,2 (0,5)	0,5 (1,0)	---

In Abbildung 20 sind die statistischen Kenngrößen nach DIN ISO 5725-2 für die PFAS Verbindung PFHpA für das erste Eluat dargestellt. Die Vergleichsstandardabweichung wird für die Untersuchung vor und nach Oxidation sowie für die Differenz dargestellt. Die Vergleichsstandardabweichung für die Originaluntersuchung beträgt 10,25 % und für die Untersuchung nach Oxidation bei 20,93 % sowie für die Differenz bei 26,29 %. Der HorRat-Wert liegt deutlich unterhalb von zwei.

Quelle: quo data

Abbildung 21: Statistische Daten nach DIN ISO 5725-2 für PFOA für das erste Vergleichseluat (Eluat 1)

Statistische Kenngröße	Eluat 1		
	ohne Oxidation	mit Oxidation	Differenz
Anzahl der teilnehmenden Labore	11	11	11
Anzahl Labore mit quantitativen Werten	11	11	11
Anzahl Ausreißerlabore	0	0	0
Anzahl Labore zur Ermittlung der Kenngrößen	11	11	11
Mittelwert $\pm$ U [$\mu\text{g/l}$]	0,821 $\pm$ 0,049	1,99 $\pm$ 0,18	1,15 $\pm$ 0,18
Vergleich-Stdabw. s_R [$\mu\text{g/l}$]	0,088	0,31	0,29
Rel. Vergleich-Stdabw. $s_{R,rel}$	10,78 %	15,38 %	25,68 %
Vergleichgrenze R [$\mu\text{g/l}$]	0,248	0,86	0,82
Rel. Vergleichgrenze R_{rel}	30,19 %	43,06 %	71,91 %
Wiederhol-Stdabw. s_r [$\mu\text{g/l}$]	0,047	0,14	---
Rel. Wiederhol-Stdabw. $s_{r,rel}$	5,78 %	6,99 %	---
Wiederholgrenze r [$\mu\text{g/l}$]	0,133	0,39	---
Rel. Wiederholgrenze r_{rel}	16,19 %	19,57 %	---
Rel. Horwitz-Stdabw.	46,61 %	40,78 %	---
HorRat	0,2 (0,5)	0,4 (0,7)	---

In Abbildung 21 sind die statistischen Kenngrößen nach DIN ISO 5725-2 für die PFAS Verbindung PFOA für das erste Eluat dargestellt. Die Vergleichsstandardabweichung wird für die Untersuchung vor und nach Oxidation sowie für die Differenz dargestellt. Die Vergleichsstandardabweichung für die Originaluntersuchung beträgt 10,78 % und für die Untersuchung nach Oxidation bei 15,38 % sowie für die Differenz bei 25,68 %. Der HorRat-Wert liegt deutlich unterhalb von zwei.

Quelle: quo data

Abbildung 22: Statistische Daten nach DIN ISO 5725-2 für PFNA für das erste Vergleichseluat (Eluat 1)

Statistische Kenngröße	Eluat 1		
	ohne Oxidation	mit Oxidation	Differenz
Anzahl der teilnehmenden Labore	11	11	11
Anzahl Labore mit quantitativen Werten	11	10	11
Anzahl Ausreißerlabore	0	1	1
Anzahl Labore zur Ermittlung der Kenngrößen	11	9	10
Mittelwert $\pm$ U [$\mu\text{g/l}$]	0,481 $\pm$ 0,032	0,578 $\pm$ 0,037	0,087 $\pm$ 0,049
Vergleich-Stdabw. s_R [$\mu\text{g/l}$]	0,055	0,057	0,077
Rel. Vergleich-Stdabw. $s_{R,rel}$	11,41 %	9,86 %	89,04 %
Vergleichgrenze R [$\mu\text{g/l}$]	0,154	0,160	0,216
Rel. Vergleichgrenze R_{rel}	31,94 %	27,62 %	249,32 %
Wiederhol-Stdabw. s_r [$\mu\text{g/l}$]	0,022	0,015	---
Rel. Wiederhol-Stdabw. $s_{r,rel}$	4,65 %	2,68 %	---
Wiederholgrenze r [$\mu\text{g/l}$]	0,063	0,043	---
Rel. Wiederholgrenze r_{rel}	13,02 %	7,49 %	---
Rel. Horwitz-Stdabw.	50,51 %	49,14 %	---
HorRat	0,2 (0,5)	0,2 (0,4)	---

In Abbildung 22 sind die statistischen Kenngrößen nach DIN ISO 5725-2 für die PFAS Verbindung PFOA für das erste Eluat dargestellt. Die Vergleichsstandardabweichung wird für die Untersuchung vor und nach Oxidation sowie für die Differenz dargestellt. Die Vergleichsstandardabweichung für die Originaluntersuchung beträgt 11,41 % und für die Untersuchung nach Oxidation bei 9,86 % sowie für die Differenz bei 89,04 %. Der HorRat-Wert liegt deutlich unterhalb von zwei.

Quelle: quo data

Abbildung 23: Statistische Daten nach DIN ISO 5725-2 für PFDA für das erste Vergleichseluat (Eluat 1)

Statistische Kenngröße	Eluat 1		
	ohne Oxidation	mit Oxidation	Differenz
Anzahl der teilnehmenden Labore	11	11	11
Anzahl Labore mit quantitativen Werten	11	10	10
Anzahl Ausreißerlabore	0	0	0
Anzahl Labore zur Ermittlung der Kenngrößen	11	10	10
Mittelwert $\pm$ U [$\mu\text{g/l}$]	0,387 $\pm$ 0,032	0,364 $\pm$ 0,030	-0,029 $\pm$ 0,042
Vergleich-Stdabw. s_R [$\mu\text{g/l}$]	0,059	0,050	0,066
Rel. Vergleich-Stdabw. $s_{R,rel}$	15,28 %	13,63 %	227,51 %
Vergleichgrenze R [$\mu\text{g/l}$]	0,165	0,139	0,184
Rel. Vergleichgrenze R_{rel}	42,79 %	38,17 %	637,01 %
Wiederhol-Stdabw. s_r [$\mu\text{g/l}$]	0,036	0,021	---
Rel. Wiederhol-Stdabw. $s_{r,rel}$	9,28 %	5,70 %	---
Wiederholgrenze r [$\mu\text{g/l}$]	0,100	0,058	---
Rel. Wiederholgrenze r_{rel}	25,98 %	15,96 %	---
Rel. Horwitz-Stdabw.	52,20 %	52,68 %	---
HorRat	0,3 (0,7)	0,3 (0,6)	---

In Abbildung 23 sind die statistischen Kenngrößen nach DIN ISO 5725-2 für die PFAS Verbindung PFOA für das erste Eluat dargestellt. Die Vergleichsstandardabweichung wird für die Untersuchung vor und nach Oxidation sowie für die Differenz dargestellt. Die Vergleichsstandardabweichung für die Originaluntersuchung beträgt 15,28 % und für die Untersuchung nach Oxidation bei 13,63 % sowie für die Differenz bei 227,51 %. Der HorRat-Wert liegt deutlich unterhalb von zwei.

Quelle: quo data

Abbildung 24: Statistische Daten nach DIN ISO 5725-2 für H4PFOS für das erste Vergleichseluat (Eluat 1)

Statistische Kenngröße	Eluat
	ohne Oxidation
Anzahl der teilnehmenden Labore	11
Anzahl Labore mit quantitativen Werten	11
Anzahl Ausreißerlabore	0
Anzahl Labore zur Ermittlung der Kenngrößen	11
Mittelwert $\pm$ U [$\mu\text{g/l}$]	5,75 $\pm$ 0,48
Vergleich-Stdabw. s_R [$\mu\text{g/l}$]	0,90
Rel. Vergleich-Stdabw. $s_{R,rel}$	15,64 %
Vergleichgrenze R [$\mu\text{g/l}$]	2,52
Rel. Vergleichgrenze R_{rel}	43,80 %
Wiederhol-Stdabw. s_r [$\mu\text{g/l}$]	0,58
Rel. Wiederhol-Stdabw. $s_{r,rel}$	10,07 %
Wiederholgrenze r [$\mu\text{g/l}$]	1,62
Rel. Wiederholgrenze r_{rel}	28,20 %
Rel. Horwitz-Stdabw.	34,77 %
HorRat	0,4 (0,7)

In Abbildung 24 sind die statistischen Kenngrößen nach DIN ISO 5725-2 für die PFAS Verbindung H4PFOS für das erste Eluat dargestellt. Die Vergleichsstandardabweichung wird für die unbehandelte Probe dargestellt. Die Vergleichsstandardabweichung für die Originaluntersuchung beträgt 15,64 %. Der HorRat-Wert liegt deutlich unterhalb von zwei.

Quelle: Quo Data

Abbildung 25: Statistische Daten nach DIN ISO 5725-2 für Capstone B für das erste Vergleichseluat (Eluat 1)

Statistische Kenngröße	Eluat
	ohne Oxidation
Anzahl der teilnehmenden Labore	10
Anzahl Labore mit quantitativen Werten	10
Anzahl Ausreißerlabore	0
Anzahl Labore zur Ermittlung der Kenngrößen	10
Mittelwert $\pm U$ [$\mu\text{g/l}$]	6,44 $\pm 0,77$
Vergleich-Stdabw. s_R [$\mu\text{g/l}$]	1,25
Rel. Vergleich-Stdabw. $s_{R,rel}$	19,48 %
Vergleichsgrenze R [$\mu\text{g/l}$]	3,51
Rel. Vergleichsgrenze R_{rel}	54,54 %
Wiederhol-Stdabw. s_r [$\mu\text{g/l}$]	0,43
Rel. Wiederhol-Stdabw. $s_{r,rel}$	6,72 %
Wiederholgrenze r [$\mu\text{g/l}$]	1,21
Rel. Wiederholgrenze r_{rel}	18,81 %
Rel. Horwitz-Stdabw.	34,19 %
HorRat	0,6 (0,9)

In Abbildung 25 sind die statistischen Kenngrößen nach DIN ISO 5725-2 für die PFAS Verbindung Capstone B für das erste Eluat dargestellt. Die Vergleichsstandardabweichung wird für die unbehandelte Probe dargestellt. Die Vergleichsstandardabweichung für die Originaluntersuchung beträgt 19,48 %. Der HorRat-Wert liegt deutlich unterhalb von zwei.

Quelle: Quo Data

A.4 Statistische Auswertung der Untersuchungen für das zweite Eluat für PFPeA bis PFDA, H4PFOS und Capstone B

Abbildung 26: Statistische Daten nach DIN ISO 5725-2 für PFPeA für das zweite Vergleichseluat (Eluat 2)

Statistische Kenngröße	Eluat 2		
	ohne Oxidation	mit Oxidation	Differenz
Anzahl der teilnehmenden Labore	11	11	11
Anzahl Labore mit quantitativen Werten	9	11	11
Anzahl Ausreißerlabore	0	0	0
Anzahl Labore zur Ermittlung der Kenngrößen	9	11	11
Mittelwert $\pm U$ [$\mu\text{g/l}$]	0,144 $\pm 0,009$	28,56 $\pm 3,34$	29,23 $\pm 3,99$
Vergleich-Stdabw. s_R [$\mu\text{g/l}$]	0,014	5,78	6,62
Rel. Vergleich-Stdabw. $s_{R,rel}$	10,00 %	20,26 %	22,65 %
Vergleichsgrenze R [$\mu\text{g/l}$]	0,040	16,20	18,54
Rel. Vergleichsgrenze R_{rel}	28,00 %	56,72 %	63,43 %
Wiederhol-Stdabw. s_r [$\mu\text{g/l}$]	0,008	2,39	---
Rel. Wiederhol-Stdabw. $s_{r,rel}$	5,83 %	8,36 %	---
Wiederholgrenze r [$\mu\text{g/l}$]	0,024	6,69	---
Rel. Wiederholgrenze r_{rel}	16,34 %	23,41 %	---
Rel. Horwitz-Stdabw.	60,54 %	27,32 %	---
HorRat	0,2 (0,5)	0,7 (0,9)	---

In Abbildung 26 sind die statistischen Kenngrößen nach DIN ISO 5725-2 für PFBA für das zweite Eluat dargestellt. Die Vergleichsstandardabweichung wird für die Untersuchung vor und nach Oxidation sowie für die Differenz dargestellt. Die Vergleichsstandardabweichung für die Originaluntersuchung beträgt 10,00 % und für die Untersuchung nach Oxidation bei 20,26 % sowie für die Differenz bei 22,65 %. Der HorRat-Wert liegt deutlich unterhalb von zwei.

Quelle: Quo Data

Abbildung 27: Statistische Daten nach DIN ISO 5725-2 für PFHxA für das zweite Vergleichseluat (Eluat 2)

Statistische Kenngröße	Eluat 2		
	ohne Oxidation	mit Oxidation	Differenz
Anzahl der teilnehmenden Labore	11	11	11
Anzahl Labore mit quantitativen Werten	9	11	11
Anzahl Ausreißerlabore	0	0	0
Anzahl Labore zur Ermittlung der Kenngrößen	9	11	11
Mittelwert $\pm$ U [$\mu\text{g/l}$]	0,118 $\pm$ 0,008	20,19 $\pm$ 4,28	20,45 $\pm$ 4,29
Vergleich-Stdabw. s_R [$\mu\text{g/l}$]	0,012	7,17	7,12
Rel. Vergleich-Stdabw. $s_{R,rel}$	9,87 %	35,50 %	34,83 %
Vergleichsgrenze R [$\mu\text{g/l}$]	0,033	20,07	19,94
Rel. Vergleichsgrenze R_{rel}	27,65 %	99,40 %	97,51 %
Wiederhol-Stdabw. s_r [$\mu\text{g/l}$]	0,004	1,46	---
Rel. Wiederhol-Stdabw. $s_{r,rel}$	3,57 %	7,24 %	---
Wiederholgrenze r [$\mu\text{g/l}$]	0,012	4,10	---
Rel. Wiederholgrenze r_{rel}	10,00 %	20,28 %	---
Rel. Horwitz-Stdabw.	62,37 %	28,78 %	---
HorRat	0,2 (0,4)	1,2 (1,6)	---

In Abbildung 27 sind die statistischen Kenngrößen nach DIN ISO 5725-2 für PFHxA für das zweite Eluat dargestellt. Die Vergleichsstandardabweichung wird für die Untersuchung vor und nach Oxidation sowie für die Differenz dargestellt. Die Vergleichsstandardabweichung für die Originaluntersuchung beträgt 9,87 % und für die Untersuchung nach Oxidation bei 35,50 % sowie für die Differenz bei 34,83 %. Der HorRat-Wert liegt unterhalb von zwei.

Quelle: Quo Data

Abbildung 28: Statistische Daten nach DIN ISO 5725-2 für PFHpA für das zweite Vergleichseluat (Eluat 2)

Statistische Kenngröße	Eluat 2		
	ohne Oxidation	mit Oxidation	Differenz
Anzahl der teilnehmenden Labore	11	11	11
Anzahl Labore mit quantitativen Werten	9	11	11
Anzahl Ausreißerlabore	0	0	0
Anzahl Labore zur Ermittlung der Kenngrößen	9	11	11
Mittelwert $\pm U$ [$\mu\text{g/l}$]	0,062 $\pm 0,008$	6,68 $\pm 1,74$	6,96 $\pm 1,96$
Vergleich-Stdabw. s_R [$\mu\text{g/l}$]	0,012	2,89	3,24
Rel. Vergleich-Stdabw. $s_{R,rel}$	19,55 %	43,30 %	46,61 %
Vergleichgrenze R [$\mu\text{g/l}$]	0,034	8,10	9,08
Rel. Vergleichgrenze R_{rel}	54,73 %	121,24 %	130,51 %
Wiederhol-Stdabw. s_r [$\mu\text{g/l}$]	0,005	0,20	---
Rel. Wiederhol-Stdabw. $s_{r,rel}$	8,46 %	3,03 %	---
Wiederholgrenze r [$\mu\text{g/l}$]	0,015	0,57	---
Rel. Wiederholgrenze r_{rel}	23,68 %	8,49 %	---
Rel. Horwitz-Stdabw.	68,76 %	34,00 %	---
HorRat	0,3 (0,9)	1,3 (2,0)	---

In Abbildung 28 sind die statistischen Kenngrößen nach DIN ISO 5725-2 für PFHpA für das zweite Eluat dargestellt. Die Vergleichsstandardabweichung wird für die Untersuchung vor und nach Oxidation sowie für die Differenz dargestellt. Die Vergleichsstandardabweichung für die Originaluntersuchung beträgt 19,55 % und für die Untersuchung nach Oxidation bei 43,30 % sowie für die Differenz bei 46,61 %. Der HorRat-Wert liegt unterhalb von zwei.

Quelle: Quo Data

Abbildung 29: Statistische Daten nach DIN ISO 5725-2 für PFOA für das zweite Vergleichseluat (Eluat 2)

Statistische Kenngröße	Eluat 2		
	ohne Oxidation	mit Oxidation	Differenz
Anzahl der teilnehmenden Labore	11	11	11
Anzahl Labore mit quantitativen Werten	9	11	11
Anzahl Ausreißerlabore	0	1	0
Anzahl Labore zur Ermittlung der Kenngrößen	9	10	11
Mittelwert $\pm U$ [$\mu\text{g/l}$]	0,109 $\pm 0,012$	4,62 $\pm 0,98$	4,54 $\pm 1,14$
Vergleich-Stdabw. s_R [$\mu\text{g/l}$]	0,018	1,56	1,90
Rel. Vergleich-Stdabw. $s_{R,rel}$	16,78 %	33,71 %	41,81 %
Vergleichgrenze R [$\mu\text{g/l}$]	0,051	4,36	5,31
Rel. Vergleichgrenze R_{rel}	46,98 %	94,40 %	117,06 %
Wiederhol-Stdabw. s_r [$\mu\text{g/l}$]	0,008	0,14	---
Rel. Wiederhol-Stdabw. $s_{r,rel}$	7,21 %	3,05 %	---
Wiederholgrenze r [$\mu\text{g/l}$]	0,022	0,39	---
Rel. Wiederholgrenze r_{rel}	20,18 %	8,53 %	---
Rel. Horwitz-Stdabw.	63,16 %	35,94 %	---
HorRat	0,3 (0,8)	0,9 (1,5)	---

In Abbildung 29 sind die statistischen Kenngrößen nach DIN ISO 5725-2 für PFOA für das zweite Eluat dargestellt. Die Vergleichsstandardabweichung wird für die Untersuchung vor und nach Oxidation sowie für die Differenz dargestellt. Die Vergleichsstandardabweichung für die Originaluntersuchung beträgt 16,78 % und für die Untersuchung nach Oxidation bei 33,71 % sowie für die Differenz bei 46,61 %. Der HorRat-Wert liegt unterhalb von zwei.

Quelle: Quo Data

Abbildung 30: Statistische Daten nach DIN ISO 5725-2 für PFNA für das zweite Vergleichseluat (Eluat 2)

Statistische Kenngröße	Eluat 2		
	ohne Oxidation	mit Oxidation	Differenz
Anzahl der teilnehmenden Labore	11	11	11
Anzahl Labore mit quantitativen Werten	9	10	10
Anzahl Ausreißerlabore	1	0	0
Anzahl Labore zur Ermittlung der Kenngrößen	8	10	10
Mittelwert $\pm U$ [$\mu\text{g/l}$]	0,094 $\pm 0,005$	0,707 $\pm 0,169$	0,652 $\pm 0,204$
Vergleich-Stdabw. s_R [$\mu\text{g/l}$]	0,008	0,269	0,322
Rel. Vergleich-Stdabw. $s_{R,rel}$	8,29 %	38,04 %	49,38 %
Vergleichgrenze R [$\mu\text{g/l}$]	0,022	0,753	0,902
Rel. Vergleichgrenze R_{rel}	23,22 %	106,51 %	138,28 %
Wiederhol-Stdabw. s_r [$\mu\text{g/l}$]	0,006	0,034	---
Rel. Wiederhol-Stdabw. $s_{r,rel}$	6,72 %	4,78 %	---
Wiederholgrenze r [$\mu\text{g/l}$]	0,018	0,095	---
Rel. Wiederholgrenze r_{rel}	18,81 %	13,39 %	---
Rel. Horwitz-Stdabw.	64,59 %	47,66 %	---
HorRat	0,1 (0,4)	0,8 (1,7)	---

In Abbildung 30 sind die statistischen Kenngrößen nach DIN ISO 5725-2 für PFNA für das zweite Eluat (Eluat 2) dargestellt. Die Vergleichsstandardabweichung wird für die Untersuchung vor und nach Oxidation sowie für die Differenz dargestellt. Die Vergleichsstandardabweichung für die Originaluntersuchung beträgt 8,29 % und für die Untersuchung nach Oxidation bei 38,04 % sowie für die Differenz bei 49,38 %. Der HorRat-Wert liegt unterhalb von zwei.

Quelle: Quo Data

Abbildung 31: Statistische Daten nach DIN ISO 5725-2 für PFDA für das zweite Vergleichseluat (Eluat 2)

Statistische Kenngröße	Eluat 2		
	ohne Oxidation	mit Oxidation	Differenz
Anzahl der teilnehmenden Labore	11	11	11
Anzahl Labore mit quantitativen Werten	10	10	10
Anzahl Ausreißerlabore	0	0	1
Anzahl Labore zur Ermittlung der Kenngrößen	10	10	9
Mittelwert $\pm U$ [$\mu\text{g/l}$]	0,742 $\pm 0,094$	0,782 $\pm 0,099$	0,019 $\pm 0,106$
Vergleich-Stdabw. s_R [$\mu\text{g/l}$]	0,163	0,163	0,158
Rel. Vergleich-Stdabw. $s_{R,rel}$	21,90 %	20,78 %	827,01 %
Vergleichgrenze R [$\mu\text{g/l}$]	0,455	0,455	0,443
Rel. Vergleichgrenze R_{rel}	61,32 %	58,18 %	2316 %
Wiederhol-Stdabw. s_r [$\mu\text{g/l}$]	0,092	0,064	---
Rel. Wiederhol-Stdabw. $s_{r,rel}$	12,38 %	8,12 %	---
Wiederholgrenze r [$\mu\text{g/l}$]	0,257	0,178	---
Rel. Wiederholgrenze r_{rel}	34,67 %	22,74 %	---
Rel. Horwitz-Stdabw.	47,32 %	46,95 %	---
HorRat	0,5 (1,0)	0,4 (0,9)	---

In Abbildung 31 sind die statistischen Kenngrößen nach DIN ISO 5725-2 für PFNA für das zweite Eluat (Eluat 2) dargestellt. Die Vergleichsstandardabweichung wird für die Untersuchung vor und nach Oxidation sowie für die Differenz dargestellt. Die Vergleichsstandardabweichung für die Originaluntersuchung beträgt 21,90 % und für die Untersuchung nach Oxidation bei 20,78 % sowie für die Differenz bei 827,01 %. Der HorRat-Wert liegt unterhalb von zwei.

Quelle: Quo Data

Abbildung 32: Statistische Daten nach DIN ISO 5725-2 für H4PFOS für das zweite Vergleichseluat (Eluat 2)

Statistische Kenngröße	Eluat 2
	ohne Oxidation
Anzahl der teilnehmenden Labore	11
Anzahl Labore mit quantitativen Werten	11
Anzahl Ausreißerlabore	0
Anzahl Labore zur Ermittlung der Kenngrößen	11
Mittelwert $\pm U$ [$\mu\text{g/l}$]	1,61 $\pm 0,13$
Vergleich-Stdabw. s_R [$\mu\text{g/l}$]	0,23
Rel. Vergleich-Stdabw. $s_{R,rel}$	14,26 %
Vergleichsgrenze R [$\mu\text{g/l}$]	0,64
Rel. Vergleichsgrenze R_{rel}	39,93 %
Wiederhol-Stdabw. s_r [$\mu\text{g/l}$]	0,11
Rel. Wiederhol-Stdabw. $s_{r,rel}$	7,08 %
Wiederholgrenze r [$\mu\text{g/l}$]	0,32
Rel. Wiederholgrenze r_{rel}	19,83 %
Rel. Horwitz-Stdabw.	42,11 %
HorRat	0,3 (0,6)

In Abbildung 32 sind die statistischen Kenngrößen nach DIN ISO 5725-2 für H4PFOS für das zweite Eluat dargestellt. Die Vergleichsstandardabweichung für die Originaluntersuchung beträgt 14,26 %. Der HorRat-Wert liegt unterhalb von zwei.
Quelle: Quo Data

Abbildung 33: Statistische Daten nach DIN ISO 5725-2 für Capstone B für das zweite Vergleichseluat (Eluat 2)

Statistische Kenngröße	Eluat 2
	ohne Oxidation
Anzahl der teilnehmenden Labore	10
Anzahl Labore mit quantitativen Werten	10
Anzahl Ausreißerlabore	0
Anzahl Labore zur Ermittlung der Kenngrößen	10
Mittelwert $\pm U$ [$\mu\text{g/l}$]	46,75 $\pm 8,29$
Vergleich-Stdabw. s_R [$\mu\text{g/l}$]	13,35
Rel. Vergleich-Stdabw. $s_{R,rel}$	28,55 %
Vergleichsgrenze R [$\mu\text{g/l}$]	37,37
Rel. Vergleichsgrenze R_{rel}	79,94 %
Wiederhol-Stdabw. s_r [$\mu\text{g/l}$]	3,51
Rel. Wiederhol-Stdabw. $s_{r,rel}$	7,51 %
Wiederholgrenze r [$\mu\text{g/l}$]	9,83
Rel. Wiederholgrenze r_{rel}	21,03 %
Rel. Horwitz-Stdabw.	25,37 %
HorRat	1,1 (1,3)

In Abbildung 33 sind die statistischen Kenngrößen nach DIN ISO 5725-2 für Capstone B für das zweite Eluat dargestellt. Die Vergleichsstandardabweichung für die Originaluntersuchung beträgt 14,26 %. Der HorRat-Wert liegt unterhalb von zwei.
Quelle: Quo Data