

# Analytische Methoden zur PFAS-Bestimmung in Böden

Möglichkeiten und Grenzen

Frank Thomas Lange  
PerFluSan–Workshop  
Karlsruhe, 24. Juni, 2025

# Wie viele PFAS müssen gemessen werden?

## OECD (2021):

Alle Verbindungen mit einer  $-\text{CF}_2-$  oder  $-\text{CF}_3$ -Gruppe sind PFAS  
(mit wenigen Ausnahmen)

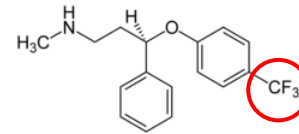
6,5 Mio. Einträge für PFAS in Pubchem<sup>1)</sup>

5,7 Mio. mit isolierten  $\text{CF}_3$ -Gruppen

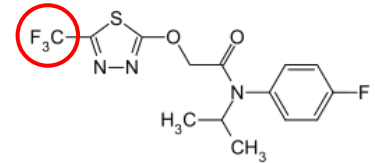
0,67 Mio. mit isolierten  $\text{CF}_2$ -Gruppen

0,23 Mio. mit Gruppen  $> \text{CF}_2/\text{CF}_3$

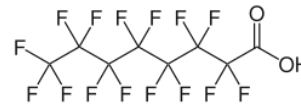
<1% mit quantitativer Target-Analyse messbar



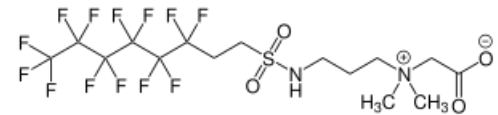
Fluoxetin



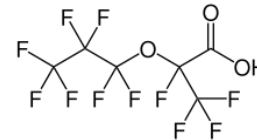
Flufenacet



PFOA



6:2 FTAB



HPFO-DA (GenX)

<sup>1)</sup> Schymanski et al. 2023, EST 57 (44) 16918–16928

# Allgemeiner Workflow der PFAS-Analytik von Bodenproben

Probenvorbereitung: Siebung, Trocknung, Mahlung

Hochbelastete  
Standorte



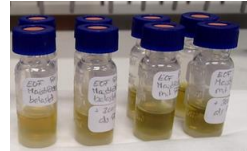
Schwach belastete  
Standorte



Eluat



Bodenextrakt



Boden, dTOP



BG:  $\geq 5 \text{ ng/L} \triangleq 10 \text{ ng/kg}$   
 Probenmenge: 100-250 g

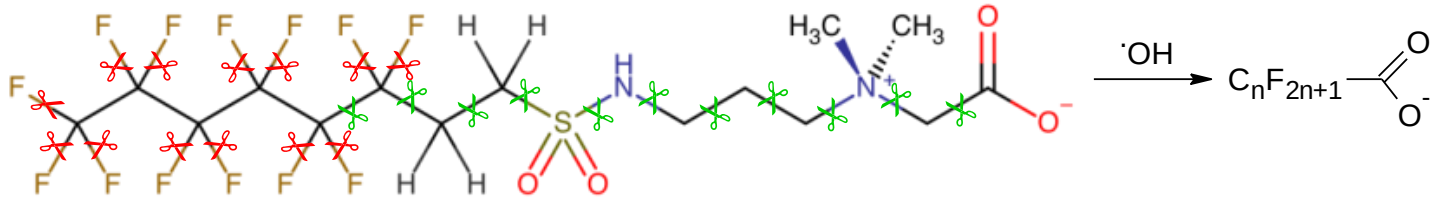
$\geq 100 \text{ ng/kg}$   
 0,25-5 g

$\geq 1000 \text{ ng/kg}$   
 0,1-0,2 g

Analytik: Target-/Non-Target, Summenparameter

zerstörungs-  
frei

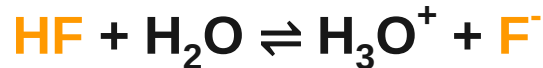
- Target-Analyse (LC-MS/MS)
- Suspect Target/Non Target-Analyse (LC-HRMS)
- spezifisch



Extrahierbares (adsorbierbares)  
organisch gebundenes Fluor  
EOF/AOF

Total Oxidizable  
Precursor-Assay  
TOP/dTOP

nach  
Transformation



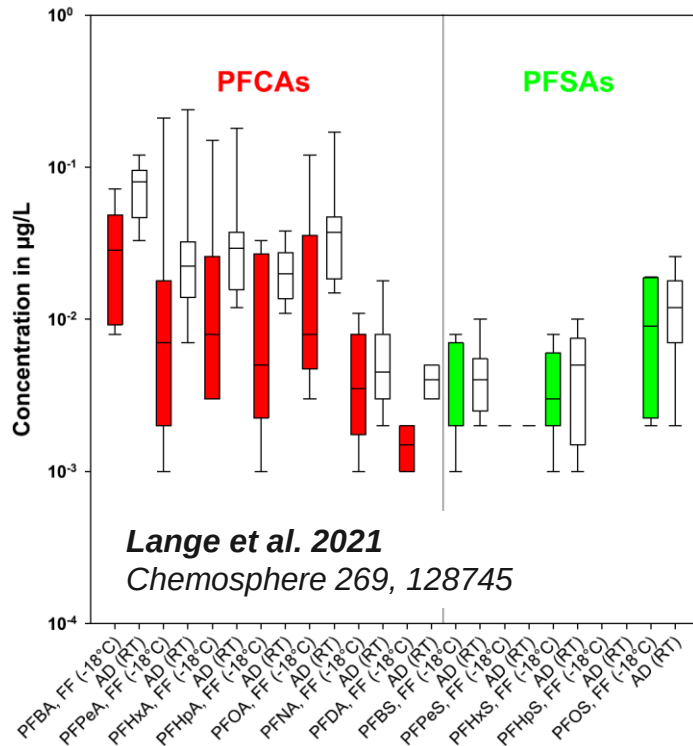
- partieller oxidativer Aufschluss
- Perfluoralkylgruppen-spezifisch

# (Norm-)methoden für Boden, Bodenextrakte und Eluate

- Boden
  - Target-Analytik: DIN 38414-14:2011-08
  - Target-Analytik: CEN/TC 444 – Environmental characterization of solid matrices, cen:proj:78047, development of an EN standard based on the Dutch standard NTA 8065:2022
  - EOF: nicht genormt
  - TOP-Assay: nicht genormt
- Eluate (L/S = 2 L/kg)
  - DIN 19529 (Schüttelverfahren), DIN 19528 (Säulenverfahren)
  - TOP-Assay: DIN 3608:2024-08
  - AOF: DIN 38409-59:2022-10 (noch nicht für Eluate validiert)
  - EOF: nicht genormt

**Trocknung und Mahlung können die Ergebnisse beeinflussen!**

# Wässrige Eluate: Einfluss der Trocknung

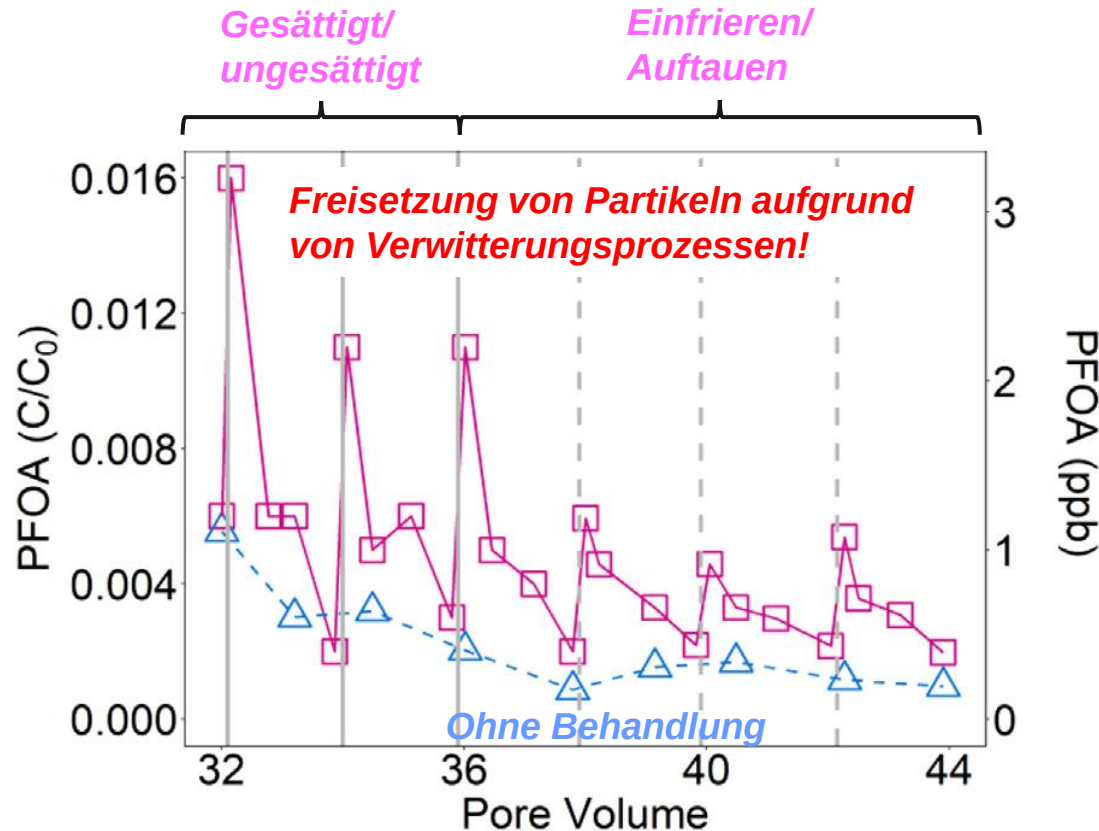


Systematischer Unterschied bis zu einer Größenordnung

UBA-Leitfaden zur PFAS-Bewertung:  
**Lufttrocknung bei 40°C** führt zu besserer Vergleichbarkeit

Rot/Grün: tiefgefroren(-18°C)/aufgetaut  
 Weiß: luftgetrocknet bei Raumtemperatur

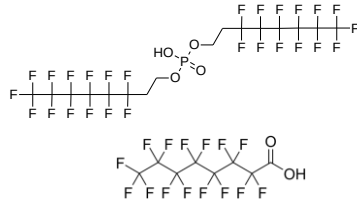
# Einfluss von Wassersättigung und Einfrieren/Auftauen auf die PFOA-Elution im Säulenversuch



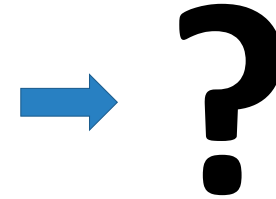
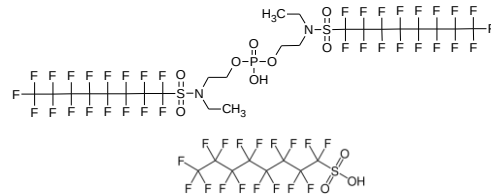
Borthakur et al. 2021  
J. Hazard. Mater. Lett. 2 (2021)  
100029

# Einfluss der Mahlung auf die PFAS-Konzentration in Böden

- Wirkt die Bodenmatrix als Mahlhilfsmittel?
- Mechanochemische Zerstörung von PFAS?
- Stellt die Mahlung einen trockenen Aufschluss der Bodenprobe dar?

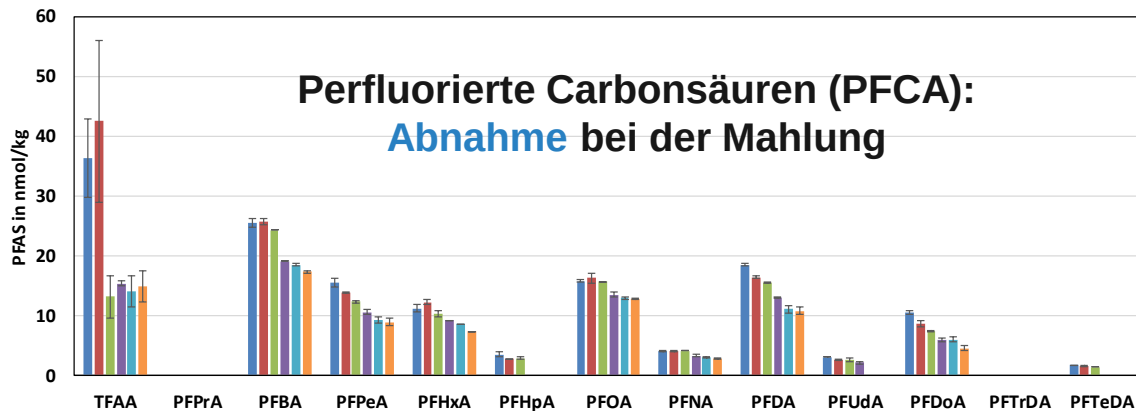


**PFAS** →

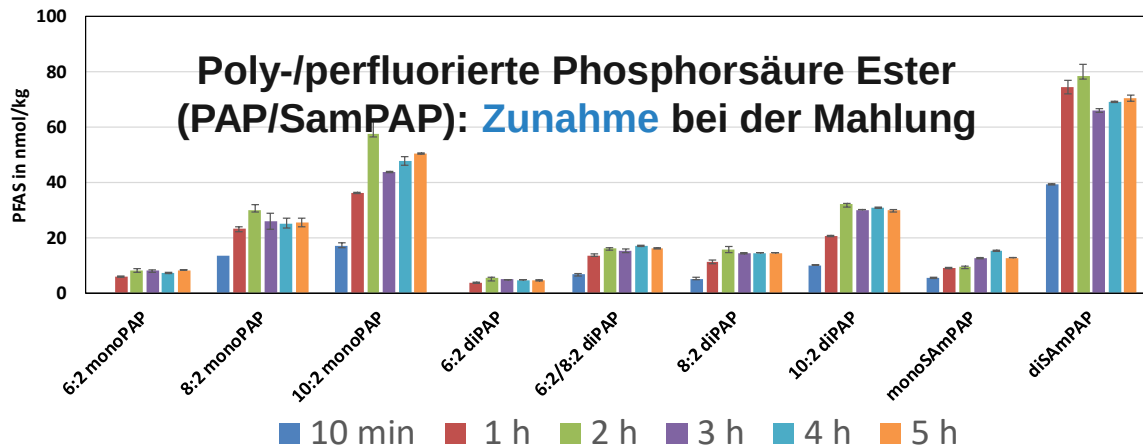




# Einfluss der Mahlung auf die PFAS-Konzentration im Boden

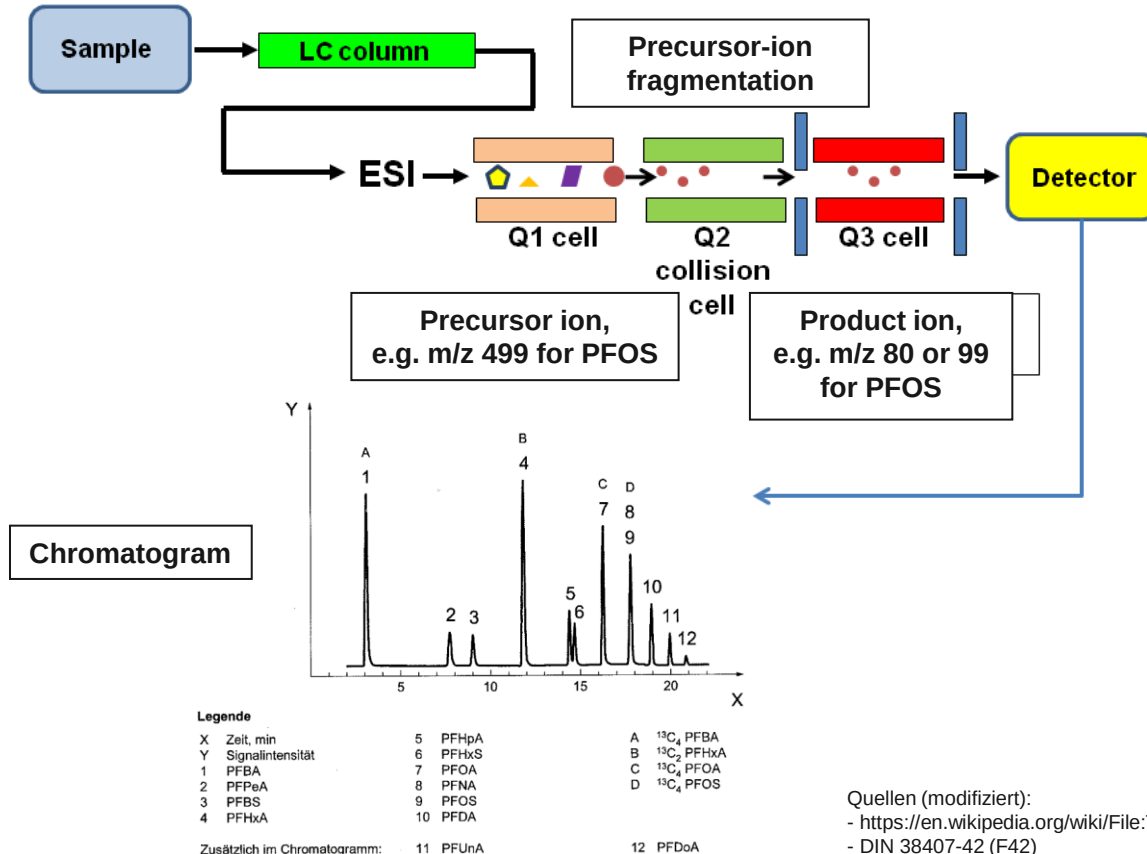


MeOH-Extrakt



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

# PFAS-Analytik mittels LC-MS/MS



Boden-Extrakte:  
DIN 38414-14

Wässr. Eluate:  
DIN 38407-42  
(EN 17892:2024-08  
noch nicht für Eluate  
validiert)

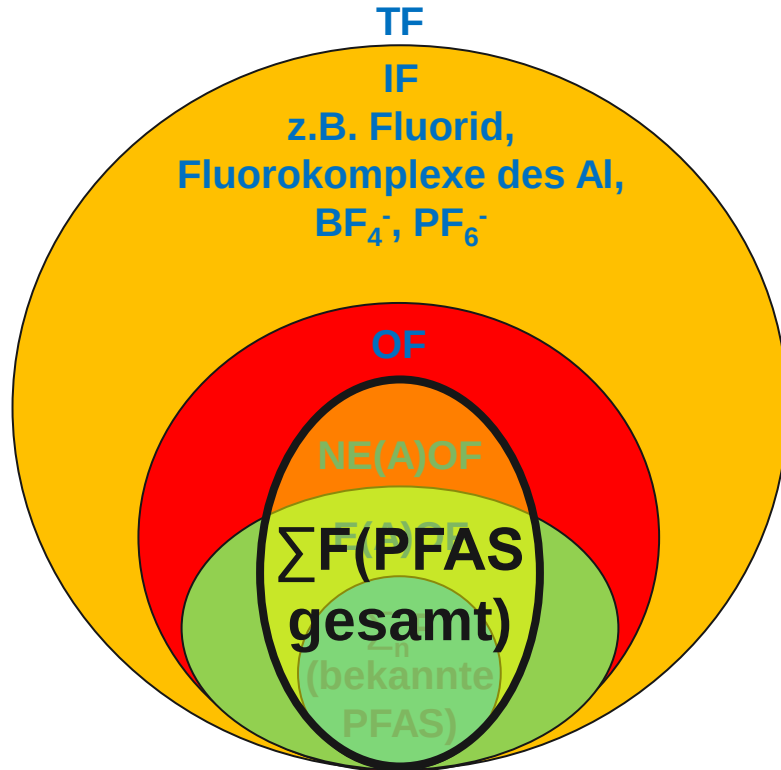
Quellen (modifiziert):  
- [https://en.wikipedia.org/wiki/File:Tandem\\_ms.png](https://en.wikipedia.org/wiki/File:Tandem_ms.png)  
- DIN 38407-42 (F42)

# LC-HRMS zur Suspect-/Non-Target-PFAS-Analytik

- Messung **ohne vorherige Transformation**
- **Breites analytisches Fenster**, abhängig von Probenvorbereitung und Suspect-Listen
- **Nur ionisierbare PFAS** detektierbar
- **Unsicherheiten bei der Identifizierung** (Confidence Levels)
- **Kein genormtes Verfahren** für PFAS verfügbar
- **Semi-quantitativ**: wird für Übereinstimmungsanalytik kritisch gesehen



# AOF/EOF: Prinzip der Probenvorbereitung



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

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

|         |                                                                           |
|---------|---------------------------------------------------------------------------|
| TF      | Total fluorine (Gesamtfluor)                                              |
| IF      | Inorganic fluorine (anorganisches Fluorid)                                |
| OF      | Organisch gebundenes Fluor                                                |
| E(A)OF  | Extrahierbares (adsorbierbares)<br>organisch gebundenes Fluor             |
| NE(A)OF | Nicht-extrahierbares (nicht-adsorbierbares)<br>organisch gebundenes Fluor |

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

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

# AOF/EOF: Prinzip der Probenvorbereitung

## AOF (Wasser)

*DIN 38409-59:2022-10*

*Jones et al. 2022 (U.S. EPA)*



## EOF (Wasser)

*Miyake et al. 2007*

## EOF (Boden)

*Sacher et al. 2019*

<https://pudi.lubw.de/detailseite/-/publication/64684>



**Adsorption**  
(Synthetische) Aktivkohle

**Adsorption**  
Schwacher Anionenaustauscher

**Extraktion**  
z.B. Ultraschall-Extraktion  
mit MeOH

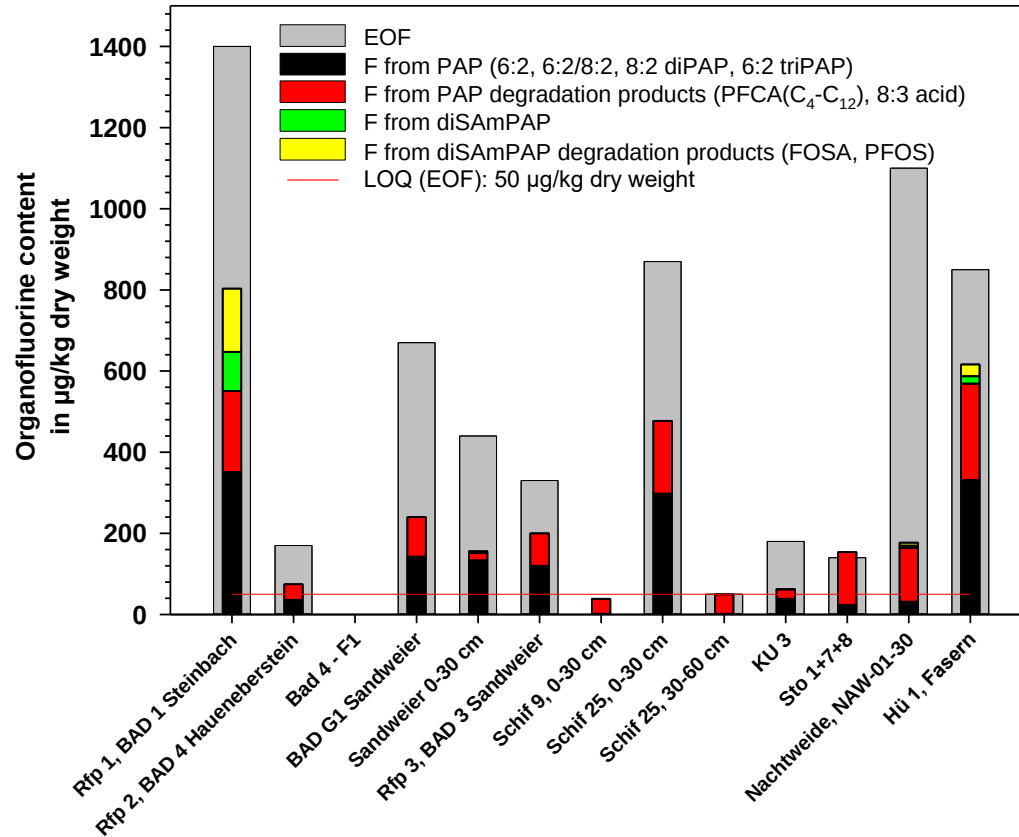
**Clean-up**  
zur F<sup>-</sup>-Entfernung  
0,01 M NaNO<sub>3</sub>-Lösung

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

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

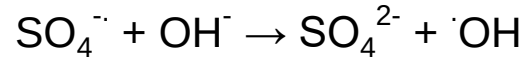
**Combustion-Ion Chromatography (CIC)**

# Fluorbilanz – EOF vs Target-Analytik



# Total Oxidizable Precursor (TOP)-Assay

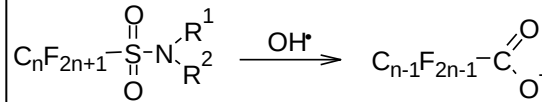
## Oxidativer Aufschluss mittels $\cdot\text{OH}$ -Radikalen



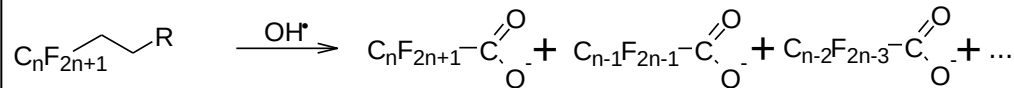
Ursprünglich: für schwach belastete Wasserproben entwickelt

### Zahlreiche Labormethoden!

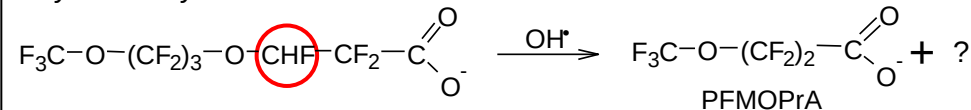
Perfluoralkylsulfonamid-basierte Präkursoren



Fluorotelomer-basierte Präkursoren



Polyfluoroalkylether-basierte Präkursoren



Houtz & Sedlak, 2012  
ES&T 46, 9342-9349

Trends in Environmental Analytical Chemistry 44 (2024) e00242



Contents lists available at [ScienceDirect](#)

## Trends in Environmental Analytical Chemistry

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/treac](http://www.elsevier.com/locate/treac)



### Persulfate-based total oxidizable precursor (TOP) assay approaches for advanced PFAS assessment in the environment – A review

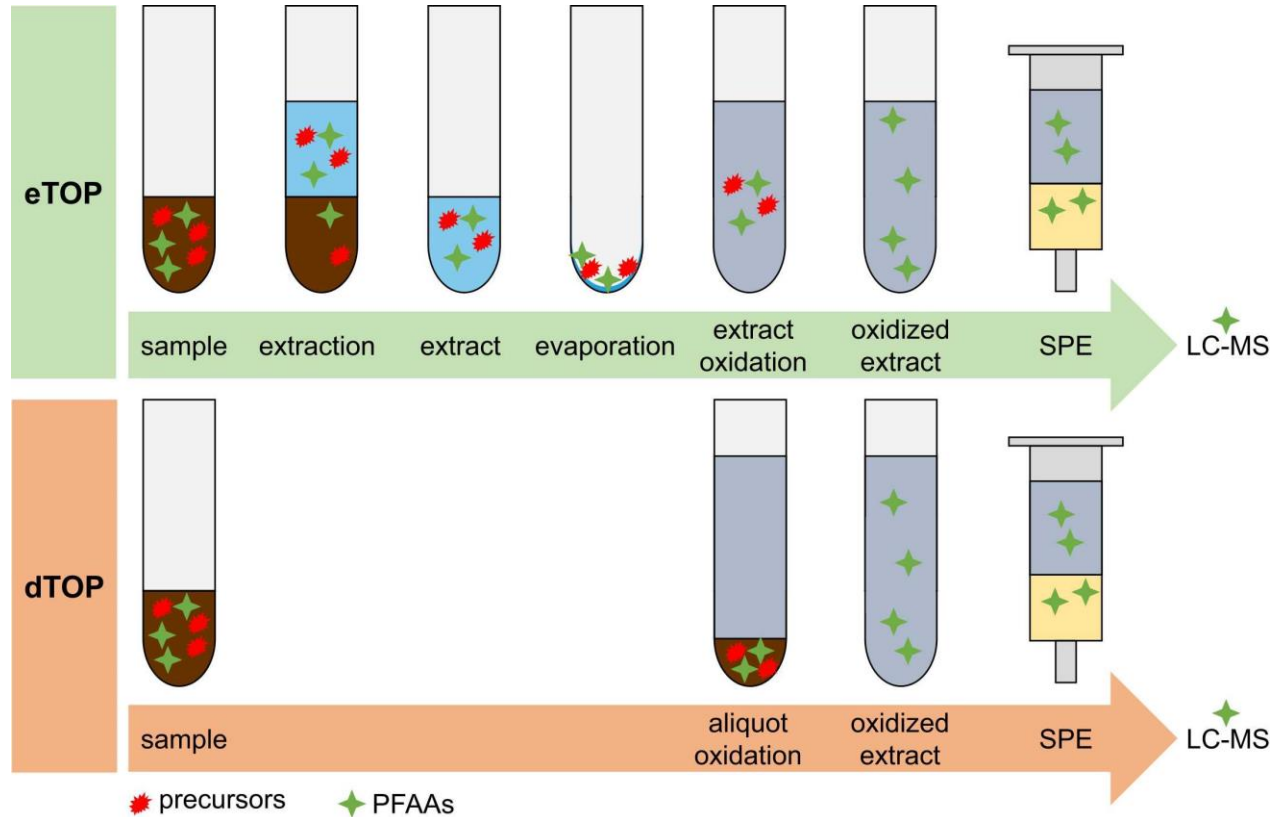
Frank Thomas Lange<sup>a,\*</sup>, Finnian Freeling<sup>a</sup>, Bernd Gockener<sup>b</sup>

<sup>a</sup> TZW: DVGW-Technologiezentrum Wasser (German Water Centre), Karlsruher Str. 84, Karlsruhe D-76139, Germany

<sup>b</sup> IME: Fraunhofer Institute for Molecular Biology and Applied Ecology IME, Auf dem Aberg 1, Schmallenberg D-57392, Germany



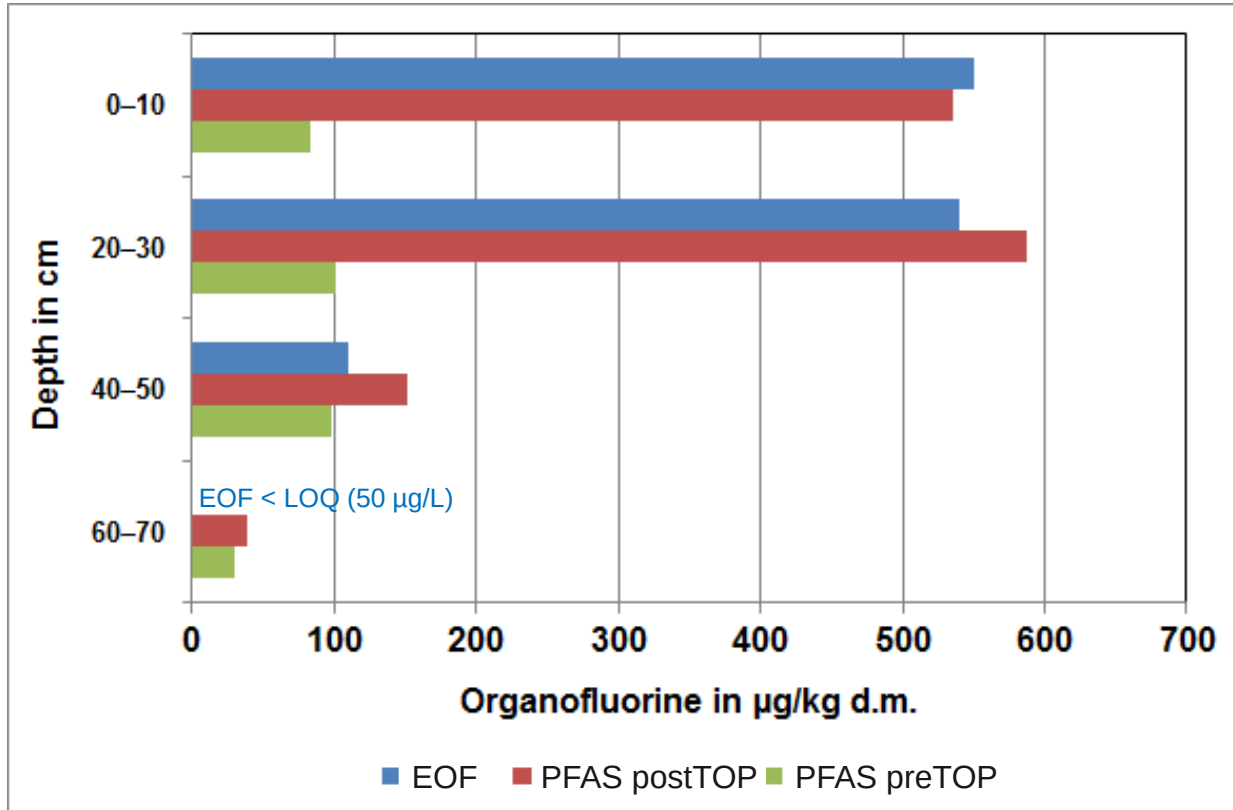
# eTOP vs dTOP mit Boden



*Lange et al., 2024*  
TrEAC 44, e00242

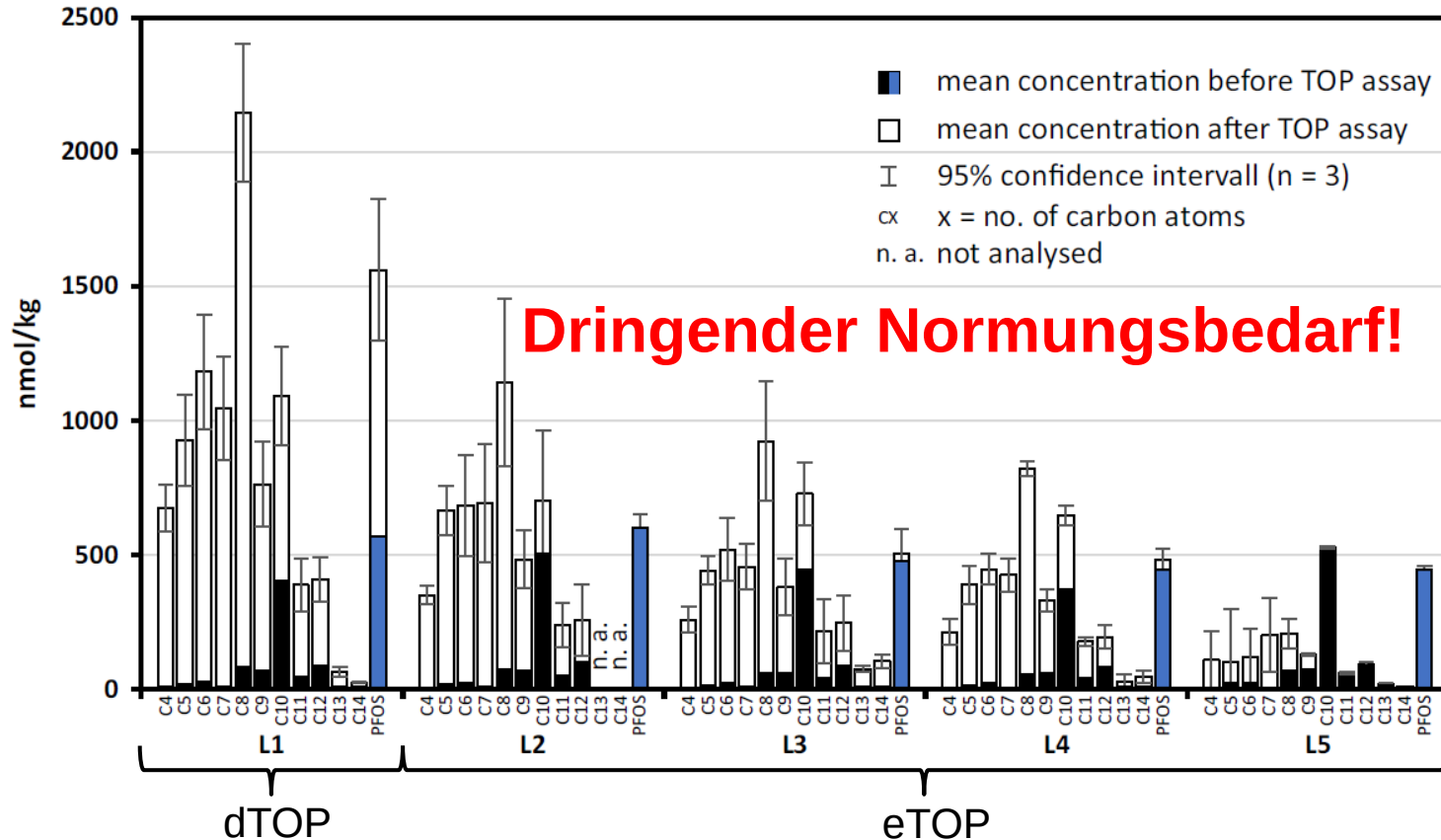
# Vergleich EOF/PFAS vor/nach eTOP-Aufschluss

## Tiefenabhängige Organofluorbilanz

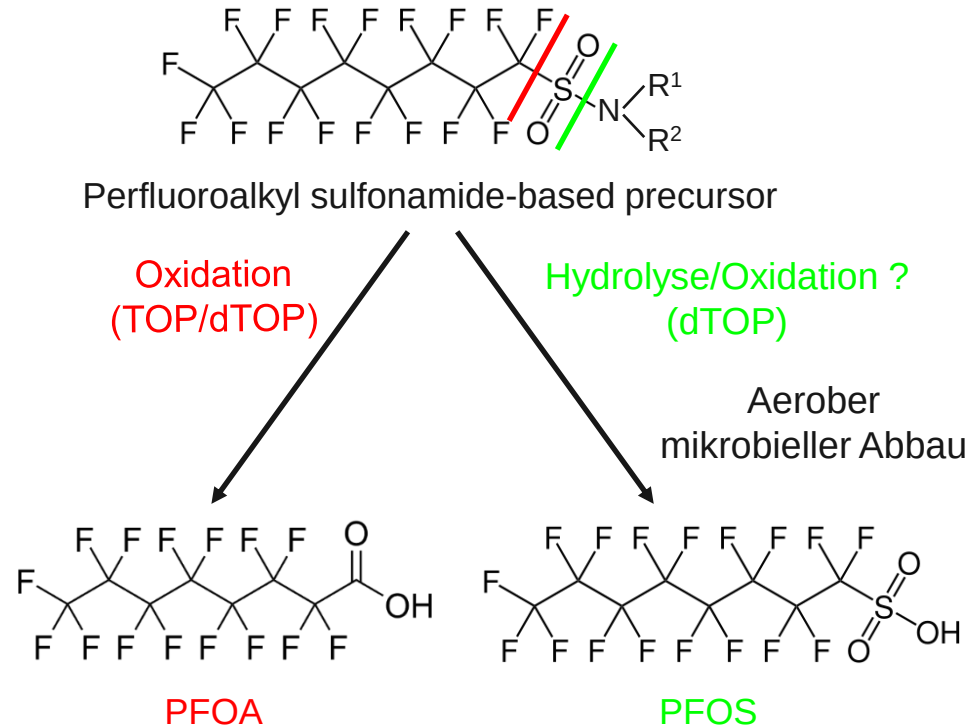


**Präkursoren befinden sich in den oberen Schichten, d.h. im Pflughorizont !**

## dTOP vs eTOP



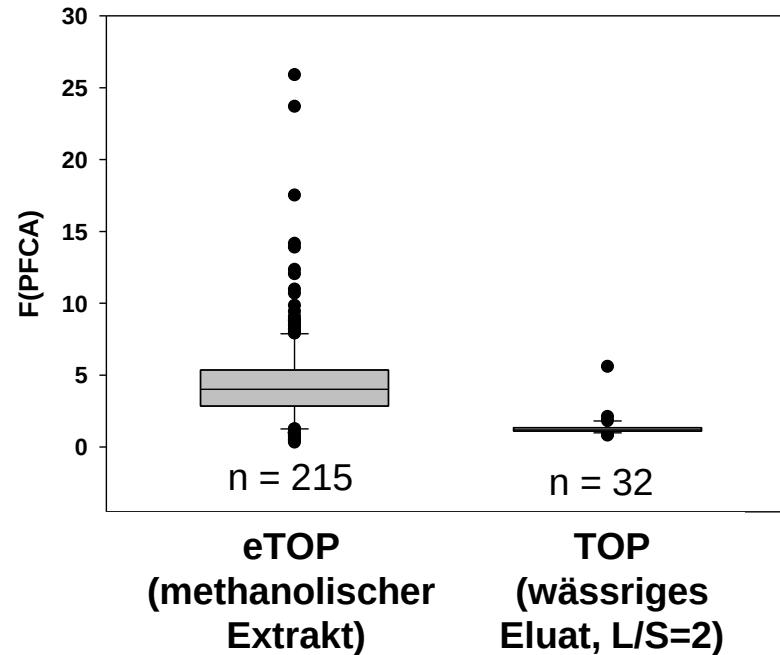
Göckener et al. 2022  
 Environ. Sci. Eur. 34, 2345



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

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

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



Median  $\pm$  Std.abw.

4,0 $\pm$ 3,2

1,2 $\pm$ 0,1

# Zusammenfassung und Ausblick

- Weiterer Entwicklungs-, Harmonisierungs- und Standardisierungsbedarf von:
  - Probenvorbereitungsschritten (Trocknung, Mahlung)
  - Summenparameter-Analytik (PhotoTOP)
  - LC-HRMS-Methodik
- Ist Semi-Quantifizierung mittels Non-Target-Analytik auch zur Überwachung von Höchstwerten denkbar?
  - Größere Messunsicherheiten müssten akzeptiert werden (z.B. Faktor 2-5, d.h. 200%-500%).
  - Semi-quantitative Daten sind besser als keine Daten!



Environment International 197 (2025) 109332



Contents lists available at [ScienceDirect](#)

## Environment International

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/envint](http://www.elsevier.com/locate/envint)



Insights By M.J. Strynar

**A paradigm shift in environmental monitoring – The time for non-targeted analysis (NTA) is now**

### ARTICLE INFO

Handling Editor: Adrian Covaci

*Keywords:*

Non-targeted analysis

Environment

Chemicals

- Ministerium für Umwelt, Klima und Energiewirtschaft, Baden-Württemberg, Programm BWPLUS:  
Projekte L7515008, L7517011, BWPFC19007 (2015-2021)
- LUBW: - Analytische Projekt zu PAP/SamPAP (2016-2018)  
- TOP-Assay-Studie (2021-2022)
- RP Karlsruhe: Untersuchung von Boden-Profilen (2018)
- Landratsamt Rastatt: Reiner Söhlmann
- BMBF-Projekt PFClean (2023-2026)



**und ...** allen ehemaligen und derzeitigen beteiligten Kolleginnen und Kollegen des TZW





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

# Kontakt

FORSCHEN  
BERATEN  
PRÜFEN  
[www.tzw.de](http://www.tzw.de)

**Dr. Frank Thomas Lange**

Abteilung Wasserchemie / Sachgebiet Wasserchemische Forschung

Tel.: +49 721 9678-157

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

