

PER- UND POLYFLUORIERTE ALKYLSUBSTANZEN

Methodenvergleich zur Bestimmung von PFAS in Wasserproben

Andreas-Marius Kaiser

BARRIEREFREIE ZUSAMMENFASSUNG
REP-0859

WIEN 2023

ZUSAMMENFASSUNG

Hintergrund Per- und polyfluorierte Alkylsubstanzen (PFAS) sind anthropogene Chemikalien, die seit Jahrzehnten aufgrund ihrer einzigartigen Eigenschaften in einer Reihe von Anwendungen und Produkten eingesetzt werden. Problematisch ist, dass diese Substanzen sehr persistent und manche von ihnen auch bioakkumulativ, toxisch und sehr mobil sind. PFAS können weltweit in nahezu allen Umweltmedien, Tieren und Menschen nachgewiesen werden. Gemäß der neuen Definition der Organisation für wirtschaftliche Zusammenarbeit und Entwicklung (Organisation for Economic Co-operation and Development (OECD)) für PFAS gibt es mehr als sechs Millionen Substanzen, die zu dieser Chemikaliengruppe gehören. Diese sehr umfangreiche Stoffgruppe stellt daher auch für die Analytik eine Herausforderung dar. Insbesondere der Nachweis der PFAS-Gesamtbelastung ist für Monitoring und Risikobewertung höchst relevant.

Methoden Mittels gezielter Analytik (z. B. mit Hochleistungs-Flüssigkeitschromatographie gekoppelt mit Tandem-Massenspektrometrie (HPLC-MS/MS)) ist die Bestimmung einer begrenzten Anzahl ausgewählter PFAS möglich. Während hier Einzelsubstanzen hochspezifisch identifiziert und quantifiziert werden, kann mittels neuer analytischer Ansätze ein größeres unspezifisches Spektrum an PFAS und damit annähernd die PFAS-Gesamtbelastung in einer Probe ermittelt werden. Hier ist zu berücksichtigen, dass wahrscheinlich die tatsächliche PFAS-Gesamtkonzentration in der Probe zumeist höher als der gemessene Wert ist, da es einerseits zu Verlusten während der Messung bzw. Probenvorbereitung kommen kann, sowie andererseits bestimmte einzelne PFAS aufgrund ihrer vielfältigen Eigenschaften nicht mit einer einzelnen Methode erfasst werden können. Mittels Verbrennungs-Ionenchromatographie (Combustion Ion-Chromatography (CIC)) kann über die Bestimmung der Konzentrationen des organisch gebundenen Fluors annähernd die PFAS-Gesamtbelastung ermittelt werden. Auch die Ergebnisse der gezielten Analytik können in fluoräquivalente Konzentrationen umgerechnet werden, was einen Vergleich der Ergebnisse beider Messmethoden ermöglicht. Methoden zur Ermittlung der PFAS-Gesamtbelastung, wie z. B. die Bestimmung des adsorbierbar organisch gebundenen Fluors (AOF), extrahierbar organisch gebundenen Fluors (EOF), die Anwendung des Total Oxidizable Precursor Assay (TOPA) oder eines biologischen Wirktests (TTR-TRβ CALUX® Bioassay) sind Gegenstand der vorliegenden Studie.

Üblicherweise werden PFAS-Belastungen durch die Analyse von Einzelsubstanzen und entsprechende, auf Basis von Risikobewertungen abgeleitete Grenzwerte oder Qualitätsnormen überprüft. Gerade bei der großen Stoffgruppe der PFAS sind aber summarische Ansätze zur Erfassung und Bewertung von großem Interesse. Zum einen können damit bisher nicht berücksichtigte PFAS erfasst werden, zum anderen können analytische Methoden, die eine Erfassung der annähernden PFAS-Gesamtkonzentration in Wasserproben erlauben, die Kosten des Umweltmonitorings senken. Die verschiedenen Methoden haben unterschiedliche Vorteile und unterscheiden sich hinsichtlich ihrer Anwendbar-

keit sowie ihrer Aussagekraft. Ihr Einsatz ist daher im Einzelfall je nach Fragestellung und Anwendungsbereich abzuwägen und gegebenenfalls auch zu kombinieren.

Parameter gemäß TWRL Die neue Trinkwasserrichtlinie (TWRL, Richtlinie (EU) 2020/2184 i.d.g.F.), die im Jänner 2021 in Kraft getreten ist, gibt zwei Parameter für PFAS als Grenzwerte vor: „Summe der PFAS“ und „PFAS gesamt“. Für den Parameter „Summe der PFAS“ gilt ab 2026 ein Grenzwert von 0,10 µg/l. Dieser umfasst die Summe 20 ausgewählter perfluorierter Alkylsäuren (PFAAs). Der Parameter „PFAS gesamt“ bezeichnet die Gesamtheit der PFAS mit einem Grenzwert von 0,50 µg/l in Trinkwasser ab 2026. Die Europäische Kommission muss bis zum 12. Jänner 2024 technische Leitlinien zur Bestimmung der zwei beschriebenen Parameter in Trinkwasser festlegen. Die Mitgliedstaaten können anschließend entscheiden, entweder einen oder beide der Parameter anzuwenden.

Parameter gemäß Entwurf der neuen GWRL und UQN-RL Für Grundwasser, Oberflächengewässer und Biota veröffentlichte die Europäische Kommission am 26. Oktober 2022 einen Entwurf der neuen Grundwasserrichtlinie (GWRL) und Umweltqualitätsnorm-Richtlinie (UQN-RL), in dem neue Qualitätsnormen für die Summe von 24 ausgewählten PFAS, ausgedrückt in PFOA-äquivalenten Konzentrationen („Summe der PFOA-Äquivalente“), vorgeschlagen werden. Diese umfassen Umweltqualitätsnormen (UQN) für Oberflächengewässer von 0,0044 µg PFOA-Äquivalente/l und für Biota von 0,077 µg PFOA-Äquivalente/kg Nassgewicht sowie für Grundwasser eine Qualitätsnorm (QN) von ebenfalls 0,0044 µg PFOA-Äquivalente/l.

Darüber hinaus ist zu erwarten, dass diese oder ähnliche Parameter in Zukunft auch für andere Wasser- und Umweltmatrizes (z. B. Grundwasser und Oberflächengewässer, Biota und Boden) relevant sein werden.

Ziel und Ablauf der Studie Ziel der vorliegenden Studie war der Vergleich unterschiedlicher analytischer Methoden zur Bestimmung von PFAS-Parametern in unterschiedlichen Wassermatrizes: „Summe der PFAS“, „PFAS gesamt“ und „Summe der PFOA-Äquivalente“. Dazu wurden 20 Proben in fünf verschiedenen Wassermatrizes (Grundwasser, Oberflächengewässer, Kläranlagenzu- und -ablauf, Deponiesickerwasser) mit unterschiedlicher PFAS-Belastung untersucht.

Es wurden 28 einzelne PFAS in allen Proben analysiert, wobei 20 PFAS gemäß TWRL und 19 von insgesamt 24 PFAS gemäß GWRL- und UQN-RL-Entwurf abgedeckt wurden. Die angewendeten Methoden umfassten die gezielte Analytik von Einzelsubstanzen zur Bestimmung des Parameters „Summe der PFAS“ gemäß TWRL sowie zur Bestimmung der „Summe der PFOA-Äquivalente“ gemäß GWRL- bzw. UQN-RL-Entwurf. Zur Bestimmung des Parameters „PFAS gesamt“ erfolgte die Messung des adsorbierbar organisch gebundenen Fluors (AOF), des extrahierbar organisch gebundenen Fluors (EOF), die Anwendung des Total Oxidizable Precursor Assay (TOPA) sowie die Anwendung eines biologischen Wirktests (TTR-TRß CALUX® Bioassay). Es wurden fünf verschiedene Wassermatrizes untersucht, wobei Grundwasser, Oberflächengewässer und Kläranlagenablauf zu den für viele Umweltlabore leichter zu untersuchenden Matrizes (einfache Matrizes) gezählt werden und Kläranlagenzulauf und Deponiesickerwasser oft schwieriger zu untersuchen sind (komplexe Matrizes).

Ergebnisse Die Ergebnisse zeigen, unter welchen Bedingungen die angewendeten Analyseverfahren für die Bestimmung der Parameter „Summe der PFAS“, „PFAS gesamt“ und „Summe der PFOA-Äquivalente“ geeignet sein könnten.

Für die Bestimmung der Parameter „Summe der PFAS“ und „Summe der PFOA-Äquivalente“, also die Überwachung des Trinkwassergrenzwertes bzw. der Grundwasser-QN und der Oberflächengewässer-UQN, ist nur die gezielte Analytik geeignet.

Der Parameter „Summe der PFAS“ war in fast allen untersuchten Wassermatrizes um ein Vielfaches niedriger als der Parameter AOF und EOF.

Bei komplexen Matrizes (z. B. in der vorliegenden Studie bei Deponiesickerwasser) kann es mitunter zu Extraktionsverlusten bei der Probenaufbereitung kommen. Enthält die Probe eine hohe Anzahl von Partikeln oder organischen Stoffen, konkurrieren diese mit PFAS um Adsorptionsplätze und es kommt zu Adsorptionsverlusten. Bei der gezielten Analytik können diese Verluste mithilfe von isopenmarkierten Substanzen kompensiert werden. Bei der Bestimmung des organisch gebundenen Fluors mittels Verbrennungs-Ionenchromatographie ist dies nicht möglich. Deshalb kann bei komplexen Matrizes die „Summe der PFAS“ im Einzelfall höher ausfallen als die Parameter AOF und EOF.

Generell liegen die Vorteile der Bestimmung von AOF und EOF in der Erfassung eines größeren Spektrums an PFAS.

Polyfluorierte Alkylsäuren werden unter oxidativen Bedingungen zu den extrem persistenten perfluorierten Alkylsäuren transformiert. Enthält eine Wasserprobe unbekannte polyfluorierte Alkylsäuren, können diese mittels TOPA nach der Oxidation als perfluorierte Alkylsäuren gezielt analysiert werden, wodurch sich die PFAS-Gesamtkonzentration annähernd ermitteln lässt. Der TOPA funktioniert jedoch nur dann, wenn auch tatsächlich polyfluorierte Alkylsubstanzen in der Wasserprobe vorhanden sind und zu persistenten perfluorierten Alkylsäuren (vollständig fluoriertes Kohlenstoffgerüst) umgewandelt werden können.

Unter den genannten Rahmenbedingungen können in einfachen und komplexen Wassermatrizes AOF und EOF bestimmt und der TOPA angewendet werden. Eine Überprüfung des Parameters „PFAS gesamt“ nach TWRL ist allerdings so nicht möglich, da nicht die Gesamtheit aller vorkommenden PFAS erfasst werden kann.

In diesem Kontext ist hervorzuheben, dass die in der Studie getesteten Methoden nur unter bestimmten Voraussetzungen zur Überprüfung des Parameters „PFAS gesamt“ geeignet sind. Der Parameter „PFAS gesamt“ bezeichnet die Gesamtheit der PFAS, da jedoch die Gesamtheit der PFAS tatsächlich nicht zu 100 % erfasst werden kann, stellt der Parameter nur das größtmögliche Spektrum an unspezifisch analysierten PFAS nach dem aktuellen Stand der Technik und unter vertretbarem Aufwand dar. Eine genauere Festlegung bzw. Definition des Parameters „PFAS gesamt“ ist notwendig.

Die Ergebnisse des biologischen Wirktests waren plausibel, wie die Korrelationen mit den Parametern AOF, EOF, „Summe der PFAS“ und „Summe der PFOA-

Äquivalente“ zeigten. Der biologische Wirktest hat das Potenzial, auf ein großes Spektrum an PFAS zu reagieren. Er eignet sich jedoch eher für Screening-Zwecke und nicht für die Überwachung von Grenzwerten, da die Wirkung auf die Zellen nicht eindeutig spezifischen Substanzen zugeordnet werden kann, sondern diese auch von anderen Substanzen mit ähnlichen Wirkmechanismen, wie beispielweise den Chlorparaffinen, beeinflusst wird.

Ultra-kurzkettige PFAS, z. B. die Trifluoressigsäure (TFA), werden mit den untersuchten summarischen Parametern (AOF, EOF und TOPA) bisher kaum bis gar nicht (direkt) miterfasst.

Schlussfolgerungen

Der Parameter „PFAS gesamt“ deckt im Vergleich zum Parameter „Summe der PFAS“ ein größeres Spektrum der PFAS ab. Die Bestimmung des AOF und des EOF wurde in der vorliegenden Studie als die geeignetste Methode für die Bestimmung des Parameters „PFAS gesamt“ identifiziert, unter der Voraussetzung, dass die notwendigen Bestimmungsgrenzen erreicht werden können. Dies kann durch den Einsatz eines größeren Probenvolumens erfolgen. Da allerdings mit allen getesteten Methoden nicht die Gesamtheit aller PFAS zu 100 % erfasst werden kann, ist eine Überprüfung des Parameters „PFAS gesamt“ so nicht möglich. Es bedarf einer umfassenden Definition des Parameters.

Der TOPA ist im Vergleich zu AOF und EOF mit einem höheren Aufwand verbunden, da mehrere perfluorierte Alkylsäuren mittels gezielter Analytik einmal vor und einmal nach der Oxidation analysiert werden müssen.

Die Bestimmung des Parameters „Summe der PFAS“ kann ausschließlich mittels gezielter Analytik erfolgen, da die Konzentrationen von 20 Einzelsubstanzen addiert werden müssen. Auch die Bestimmung der Grundwasserqualitätsnorm sowie der Umweltqualitätsnorm gemäß GWRL- bzw. UQN-RL-Entwurf ist ausschließlich mit der gezielten Analytik von 24 Einzelsubstanzen möglich.

Mittels biologischen Wirktest können in einfachen Wassermatrizes erste Abschätzungen der PFAS-Gesamtbelastung gemacht werden.

SUMMARY

background Per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) are anthropogenic chemicals that have been used for decades in a range of applications and products due to their unique properties. Problematically, these substances are highly persistent and some of them are also bioaccumulative, toxic and highly mobile. PFAS can be detected in nearly all the environmental compartments, animals and humans worldwide. According to the new definition of the Organisation for Economic Co-operation and Development (OECD) for PFAS, there are more than six million substances that belong to this group of chemicals. This very extensive group of substances therefore also poses a challenge to analytical methods. In particular, the detection of the total PFAS load is highly relevant for monitoring and risk assessment.

methods By means of targeted analysis (e. g. by high-performance liquid chromatography coupled with tandem mass spectrometry (HPLC-MS/MS)), the determination of a limited number of selected PFAS is possible. Whereas single substances can be identified and quantified in a highly specific manner, new analytical approaches can be used to determine a larger non-specific spectrum of PFAS and thus approximately the total PFAS load in a sample. However, it has to be taken into account that the actual total PFAS concentration in a sample is probably higher than the measured value, since on the one hand losses may occur during measurement or sample preparation and on the other hand certain individual PFAS cannot be detected by a single method due to their manifold properties. Combustion ion chromatography (CIC) can be used to approximate the total PFAS load by determining the concentrations of organically bound fluorine. The results of the targeted analysis can also be converted into fluorine-equivalent concentrations, which allows to compare the results of both analytical methods. Methods to determine the total PFAS load, such as the determination of adsorbable organofluorine (AOF), extractable organofluorine (EOF), the application of the Total Oxidizable Precursor Assay (TOPA) or a bioassay (TTR-TR β CALUX[®] Bioassay) are the subject of the present study.

PFAS contamination is usually assessed by analysis of individual substances and the corresponding limit values or quality standards derived on the basis of risk assessments. Particularly for a large group of substances such as PFAS, summary approaches for the measurement and evaluation are of great interest. On the one hand, PFAS that have not been taken into account so far could be measured, and on the other hand, analytical methods that allow for the approximate determination of the total PFAS concentration in water samples could reduce the costs of environmental monitoring. The different methods have different advantages and differ in their applicability and informative value. Their use must therefore be assessed on a case-by-case basis depending on the question and scope of application and, if necessary, also combined.

parameters in accordance with DWD The new Drinking Water Directive (DWD, Directive (EU) 2020/2184 as amended), which entered into force in January 2021, specifies two parameters as limit values for PFAS: "Sum of PFAS" and "PFAS Total". For the parameter "Sum of PFAS",

a limit value of 0.10 µg/l will apply from 2026. This comprises the sum of 20 selected perfluoroalkyl acids (PFAAs). The parameter "PFAS Total" refers to the totality of PFAS with a limit value of 0.50 µg/l in drinking water from 2026. The European Commission must establish technical guidelines for the determination of the two described parameters in drinking water by January 12, 2024. The Member States can then decide to apply either one or both of the parameters.

**parameters in
accordance with draft
new GWD and EQSD**

For groundwater, surface water and biota, the European Commission published a draft of the new Groundwater Directive (GWD) and Environmental Quality Standards Directive (EQSD) on October 26, 2022, proposing new quality standards for the sum of 24 selected PFAS expressed in PFOA-equivalent concentrations ("sum of PFOA equivalents"). These include environmental quality standards (EQS) of 0.0044 µg PFOA-equivalents/l for surface water and of 0.077 µg PFOA-equivalents/kg wet weight for biota, and a quality standard (QS) of also 0.0044 µg PFOA-equivalents/l for groundwater.

Furthermore, it is expected that these or similar parameters will be relevant for other water and environmental matrices (e. g. ground and surface water, biota and soil) in the future.

**aim and study
procedure**

The aim of the present study was to compare different analytical methods for the determination of PFAS parameters in different water matrices: "Sum of PFAS", "PFAS Total" and "sum of PFOA-equivalents". For this purpose, 20 samples were analysed in five different water matrices (groundwater, surface water, wastewater treatment plant influent and effluent, landfill wastewater) with different PFAS loads.

28 individual PFAS were analysed in all samples, covering 20 PFAS in accordance with the DWD and 19 out of a total of 24 PFAS in accordance with the draft GWD and EQSD. The methods applied included the targeted analysis of individual substances for the determination of the parameter "PFAS Total" in accordance with the DWD and for the determination of the "sum of PFOA-equivalents" in accordance with the draft GWD and EQSD. For the determination of the parameter "PFAS Total" the measurement of adsorbable organofluorine (AOF), extractable organofluorine (EOF), the application of the Total Oxidizable Precursor Assay (TOPA) as well as the application of a bioassay (TTR-TRβ CALUX® Bioassay) were performed. Five different water matrices were investigated, with groundwater, surface water, and wastewater treatment plant effluent being simple matrices for many environmental laboratories, whereas wastewater treatment plant influent and landfill leachate are often more complex matrices to investigate.

results

The results show under which conditions the applied analytical methods could be suitable for the determination of the parameters "Sum of PFAS", "PFAS Total" and "sum of PFOA-equivalents".

For the determination of the parameters "Sum of PFAS" and "sum of PFOA-equivalents", *i. e.* the monitoring of the drinking water limit value, the groundwater QS and the surface water EQS, only targeted analysis is suitable.

The parameter "Sum of PFAS" was several times lower than the parameter AOF and EOF in almost all of the water matrices assessed.

In the case of complex matrices (*e. g.* landfill leachate in the present study), extraction losses may occur during sample preparation. If the sample contains a large number of particles or organic substances, these compete with PFAS for adsorption sites and adsorption losses occur. In targeted analysis, these losses can be compensated by the application of isotope-labeled substances. This is not possible in the determination of organically bound fluorine by combustion ion chromatography. Therefore, in, for complex matrices, the "Sum of PFAS" may be higher than the AOF and EOF parameters.

In general, the advantage of AOF and EOF determination is the coverage of a wider spectrum of PFAS.

Polyfluoroalkyl substances are transformed under oxidative conditions to the extremely persistent perfluoroalkyl acids. If a water sample contains unknown polyfluoroalkyl substances, these can be specifically analysed as perfluoroalkyl acids by means of TOPA after oxidation, which allows the total PFAS concentration to be determined approximately. However, TOPA only works if polyfluoroalkyl substances are actually present in the water sample and can be converted to persistent perfluoroalkyl acids (*i.e.* fully fluorinated carbon backbone).

Under the conditions described, AOF and EOF can be determined in simple and complex water matrices and the TOPA can be applied. However, the assessment of the parameter "PFAS Total" in accordance with the DWD is not possible, since the totality of all PFAS present cannot be determined.

In this context, it has to be emphasized that the methods tested in the study are only suitable for assessing the parameter "PFAS Total" under certain conditions. The parameter "PFAS Total" designates the totality of PFAS, but since the totality of PFAS cannot be detected 100 %, the parameter only represents the largest possible spectrum of non-specifically analyzed PFAS according to the current state of the art and with reasonable effort. A more precise definition of the parameter "PFAS Total" is necessary.

The results of the bioassay were plausible, as shown by the correlations with the parameters AOF, EOF, "Sum of PFAS" and "sum of PFOA-equivalents". The bioassay has the potential to respond to a wide range of PFAS. However, it is more suitable for screening purposes and not for monitoring limit values, since the effects cannot be clearly assigned to specific substances, but are also influenced by other substances with similar mechanisms of action, such as chlorinated paraffins.

Ultra-short-chain PFAS, *e. g.* trifluoroacetic acid (TFA), are hardly or not at all (directly) included in the summary parameters investigated (AOF, EOF and TOPA).

conclusions

The parameter "PFAS Total" covers a wider range of PFAS compared to the parameter "Sum of PFAS". The determination of the AOF and the EOF was identified in the present study as the most suitable method for the determination of the parameter "PFAS Total", provided that the required limits of quantification can be achieved.

This can be done by using a higher sample volume. However, since the entirety of all PFAS cannot be detected with all the methods tested, it is not possible to measure the parameter "PFAS Total" in this way. A comprehensive definition of the parameter is required.

Compared to AOF and EOF, the TOPA requires more time and effort, since several perfluoroalkyl acids have to be analysed by means of targeted analysis once before and once after oxidation.

The determination of the parameter "Sum of PFAS" can only be carried out by means of targeted analysis, since the concentrations of 20 individual substances must be summarized. The determination of the groundwater quality standard as well as the environmental quality standard in accordance with the draft GWD and EQSD is also only possible by the targeted analysis of 24 individual substances.

Using bioassay, initial estimates of the total PFAS load can be made in simple water matrices.

Impressum

Medieninhaber und Herausgeber: Umweltbundesamt GmbH
Spittelauer Lände 5, 1090 Wien/Österreich

Diese Publikation erscheint ausschließlich in elektronischer Form auf <https://www.umweltbundesamt.at/>.

© Umweltbundesamt GmbH, Wien, 2023
Alle Rechte vorbehalten