

Für Mensch & Umwelt

Umwelt 
Bundesamt

31. Wasserhygienetage Bad Elster

PFAS – Analytik und Toxikologie

Dr. Alexander Kämpfe

Fachgebiet „ Schwimm- und Badebeckenwasser, chemische Analytik“

Dr. Alexander Eckhardt

Fachgebiet „Toxikologie des Trink- und Badebeckenwassers“

Umweltbundesamt Bad Elster

Per- und polyfluorierte Alkylverbindungen (PFAS)

Polyfluorierte Chemikalien (PFC)

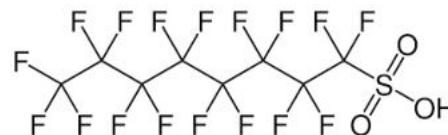
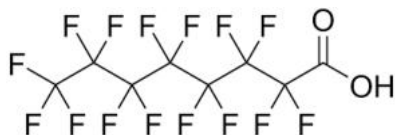
Perfluorierte Tenside (PFT)

Einsatz:

- Tenside in Feuerlöschschäumen,
- In galvanischen Bädern,
- Zur Imprägnierung von Papier, Textilien, Leder
- Wachse/Schmiermittel (z.B. Skiwachse)
- Baustoffe (z.B. Wetterschutzfarben und – lacke)



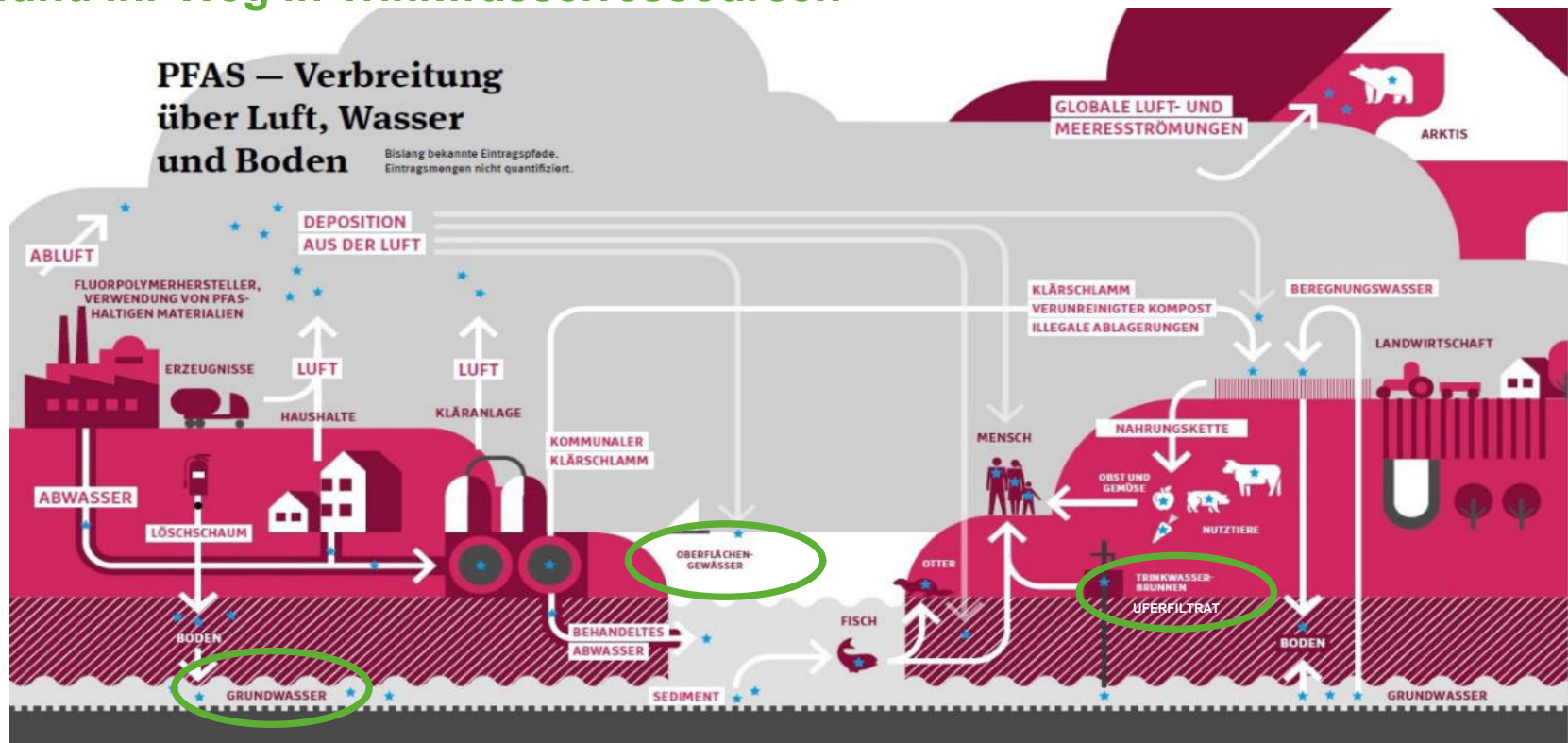
Quelle: (1) Jürgen Fälschle
(2) Norman Chan (3)
industrieblick (4) Stillfx (5)
Luisa Leal (6) Kzeno (7)
demarco (8) Tobilander /
Fotolia.com



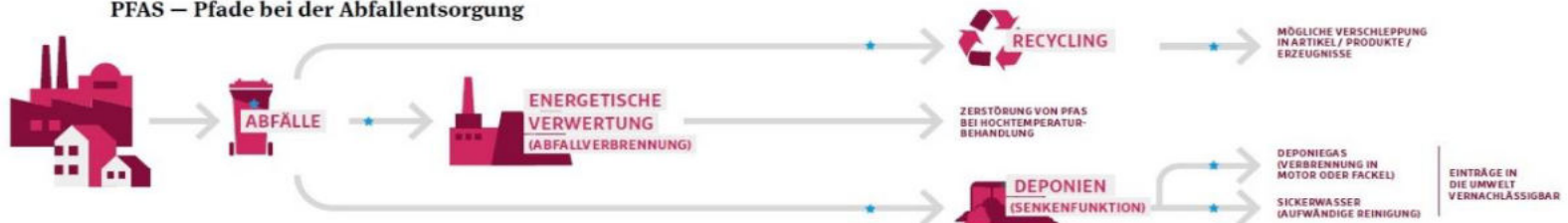
Leitsubstanzen: Perfluorooctansäure (PFOA) / Perfluorooctansulfonsäure (PFOS)

PFAS in der Umwelt

...und ihr Weg in Trinkwasserressourcen



PFAS – Pfade bei der Abfallentsorgung



Quelle: UBA 2020 <https://www.umweltbundesamt.de/publikationen/schwerpunkt-1-2020-pfas-gekommen-um-zu-bleiben>

Neu: Summe PFAS in der Trinkwasserverordnung

Auszug aus Entwurf der Trinkwasserverordnung (n.F.), Anhang 2 Teil 1

Summe PFAS-20 0,000 10 mg/L

Jeweils von C₄ bis
C₁₃
Perfluorcarbon- und
Perfluorsulfonsäure
n
(10+10)

Summe der folgenden nachgewiesenen und mengenmäßig bestimmten Stoffe: Perfluorbutansäure (PFBA), Perfluorpentansäure (PFPeA), Perfluorhexansäure (PFHxA), Perfluorheptansäure (PFHpA), Perfluoroctansäure (PFOA), Perfluornonansäure (PFNA), Perfluordecansäure (PFDA), Perfluorundecansäure (PFUnDA), Perfluordodecansäure (PFDoDA), Perfluortridecansäure (PFTrDA), Perfluorbutansulfonsäure (PFBS), Perfluorpentansulfonsäure (PFPeS), Perfluorhexansulfonsäure (PFHxS), Perfluorheptansulfonsäure (PFHpS), Perfluoroctansulfonsäure (PFOS), Perfluornonansulfonsäure (PFNS), Perfluordecansulfonsäure (PFDS), Perfluorundecansulfonsäure (PFUnDS), Perfluordodecansulfonsäure (PFDoDS) und Perfluortridecansulfonsäure (PFTrDS). Messwerte für die Einzelsubstanz, die unterhalb der Bestimmungsgrenze des jeweiligen Untersuchungsverfahrens liegen, werden bei der Summenbildung nicht berücksichtigt. Die Konzentrationen der zur Summenbildung herangezogenen PFAS sind einzeln auszuweisen.

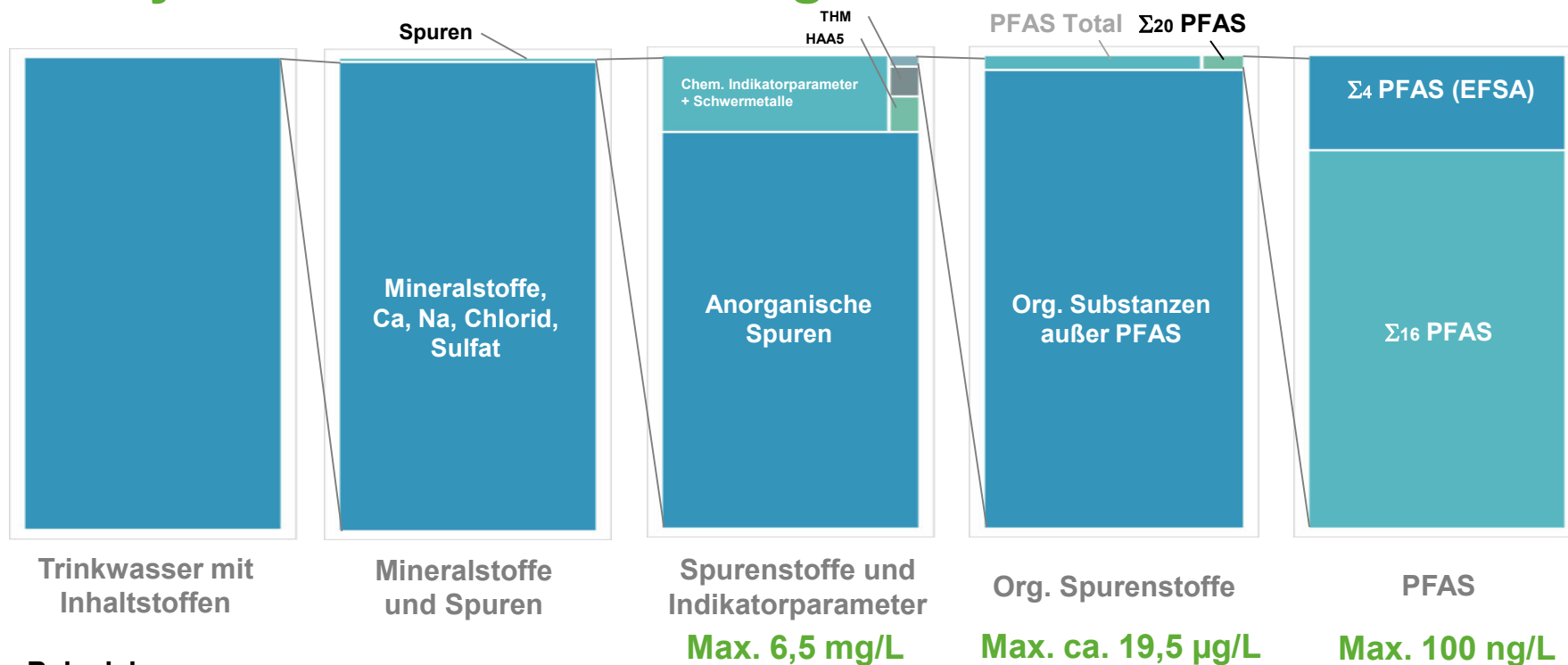
Der Grenzwert gilt ab dem 12. Januar 2026.

Summe PFAS-4 0,000 020 mg/L

Summe der folgenden nachgewiesenen und mengenmäßig bestimmten Stoffe: Perfluoroctansäure (PFOA), Perfluornonansäure (PFNA), Perfluorhexansulfonsäure (PFHxS) und Perfluoroctansulfonsäure (PFOS). Messwerte für die Einzelsubstanz, die unterhalb der Bestimmungsgrenze des jeweiligen Untersuchungsverfahrens liegen, werden bei der Summenbildung nicht berücksichtigt. Die Konzentrationen der zur Summenbildung herangezogenen PFAS sind einzeln auszuweisen.

Der Grenzwert gilt ab dem 12. Januar 2028.

Analytische Herausforderungen



Beispiel

Trinkwasser mit 10°dH und alle Parameter nach Trinkwasserverordnung (n.F.) auf Höhe des Grenzwertes, d.h. **Extremfall**

In Zahlen für einen Liter:

999222 ppm Wasser, 778 ppm Inhaltsstoffe, davon ca. 772 ppm Mineralstoffe, 6,5 ppm Spuren (Indikatorparameter, anorganische und organische Stoffe).

Spurenstoffe: max. 60 µg/L HAA5, 50 µg/L THM und 19,5 µg/L weitere org. Verbindungen, davon künftig max. 0,10 µg/L Summe 20 PFAS, nach EFSA-Bewertung unter Berücksichtigung Summe 4 PFAS (PFOA, PFNA, PFHxS, PFOS) mit max. 0,020 µg/l)

Analysenmethode für PFAS-Einzelstoffe

geeignete Separationstechnik



MS/MS)

empfindliche Detektion

DIN 38407-42



Hochleistungsflüssigkeits-
chromatographie mit Tandem-
Massenspektrometrie (HPLC-

INTERNATIONAL
STANDARD

ISO
21675

Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung —
Gemeinsam erfassbare Stoffgruppen (Gruppe F) — Teil 42: Bestimmung ausgewählter
polyfluorierter Verbindungen (PFC) in Wasser - Verfahren mittels Hochleistungs-
Flüssigkeitschromatographie und massenspektrometrischer Detektion (HPLC-MS/MS)
nach Fest-Flüssig-Extraktion (F 42)

**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)**

Ausgabedatum 2011

Ausgabedatum 2019

Vergleich Auswahl PFAS in TWRL und Normen

Aus TWRL Anhang III Teil B Nr.3

Summe der PFAS

Die folgenden Stoffe werden auf der Grundlage der in Übereinstimmung mit Artikel 13 Absatz 7 entwickelten technischen Leitlinien analysiert:

Perfluorcarbon- und Perfluorsulfonsäuren jeweils von C₄ bis C₁₃ (10+10) PFAS Σ_{20}

PFAS	Perfluorcarbonsäuren										Perfluorsulfonsäuren									
C-Atome	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
TWRL																				
DIN 38407-42																				
ISO 21675																				
E DIN EN 17892																				

im Anwendungsbereich

außerhalb des Anwendungsbereiches



Methodenentwicklung und Standardisierung

Methodenentwicklung und Standardisierung

Ziele

1. Summe der 20 PFAS Verbindungen nach TWRL abdecken *in progress*
2. Empfindlichkeitsanforderungen für die Routine ermöglichen *in progress*

Zeitlicher Horizont nach TWRL Artikel 13 Absatz 7:

(7) Bis zum 12. Januar 2024 legt die Kommission technische Leitlinien bezüglich der Analyseverfahren zur Überwachung der per- und polyfluorierten Alkylsubstanzen im Rahmen der Parameter „PFAS gesamt“ und „Summe der PFAS“ fest, einschließlich Nachweisgrenzen, Parameterwerten und Häufigkeit der Probennahmen.

CEN Work Item Normungsprojekt
aus dem CEN and CENELEC Work
Programme 2021, p. 101.

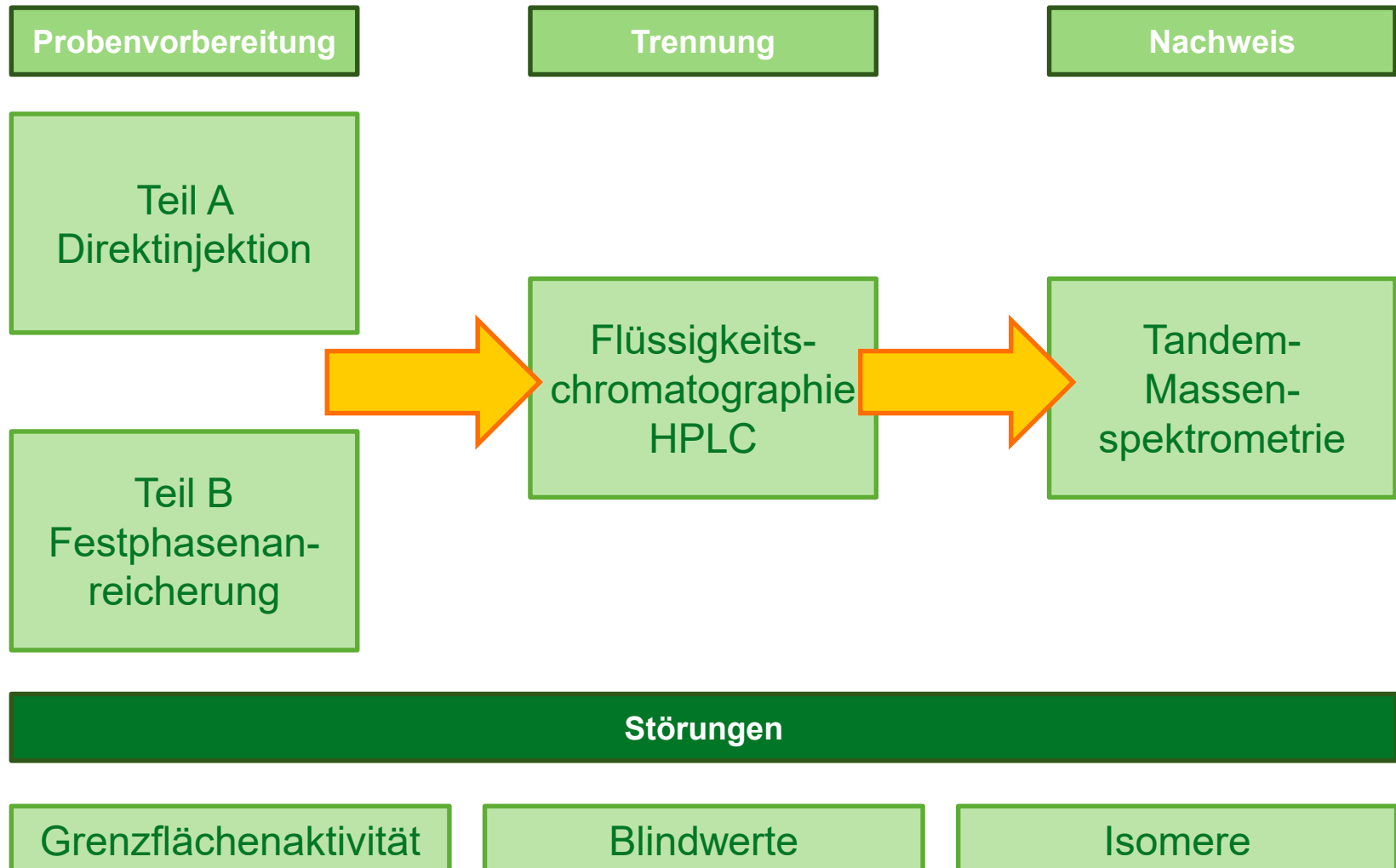
Water analysis - CEN/TC 230 'Water analysis' is developing standards in the area of water analysis.

Entwurf bereits veröffentlicht
prEN 17892

Als DIN EN 17892 Ersatz für
DIN 38407-42

In 2021, TC 230 intends to launch new work on the determination of the sum of perfluorinated substances (Sum of PFAS) in drinking water with a method using liquid chromatography/mass spectrometry (LC/MS). The project was initiated as a result of a formal request from the European Commission. The EU Commission is currently preparing its new Chemicals Strategy

Normung E DIN EN 17892



Kommentar zur TWRL PFAS-Auswahl

Pragmatischer Ansatz

Relevanz teilweise unklar

Verbindungen zu viele unnötige Analyse nichtrelevanter
zu wenige „Blinde Flecken“ (Adona, GenX,
Perfluoralkylether)

?

Widersprüchliche Definition in TWRL

Perfluorsulfonsäuren eigentlich ab C3



PFAS 20 aus 4700?

lich erachtet werden. Dabei handelt es sich um eine Untergruppe von „PFAS gesamt“ mit einem perfluorierten Alkylanteil mit drei oder mehr Kohlenstoffatomen (d. h. -C_nF_{2n-}, n ≥ 3) oder einem perfluorierten

Ob es die 20 Richtigen sind, wird die Zeit beantworten müssen.

Alternative Messverfahren I

Verbrennungssionenchromatographie (Combustion IC)

Extraktion /
Adsorption

Pyrolyse

IC

Auswertung
Fluorid

Summenparameter (theoretisch geeignet für *PFAS gesamt*, AOF, EOF)
günstig, standardisiert DIN 38409-59 (H59)

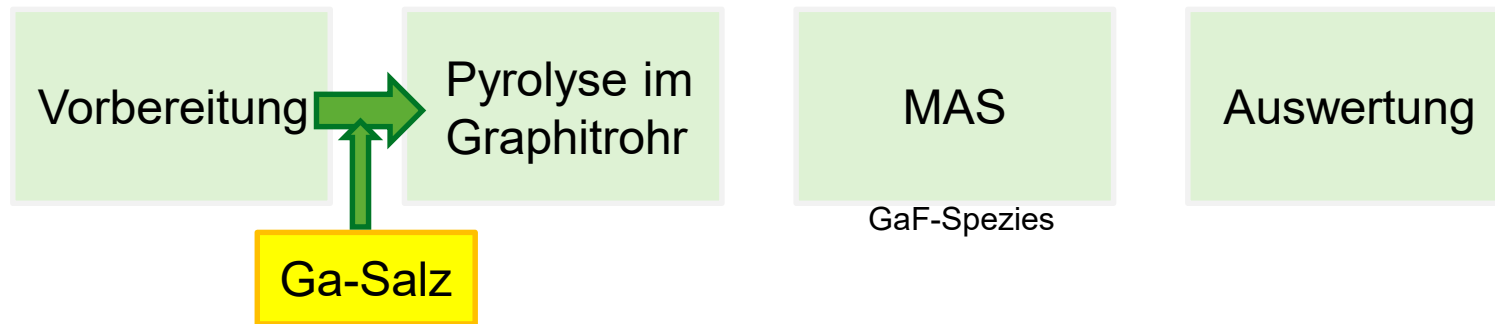
sämtliches organisch gebundenes Fluor wird in Fluorid umgesetzt und
bestimmt

weniger empfindlich im Vergleich zu LC-MS/MS, deutliche Verbesserungen
erreicht, **aussichtsreich**

sämtliches organisch gebundenes Fluor wird in Fluorid umgesetzt und
bestimmt (Gefahr falsch positiver Befunde)

Alternative Messverfahren II

High-Resolution Continuum Source Graphite Furnace Molecular Absorption Spectrometry
HR CS GF-MAS (Meermann et al.)



Summenparameter (theoretisch geeignet für *PFAS gesamt*)

sämtliches organisch gebundenes Fluor wird in Fluorid umgesetzt und bestimmt

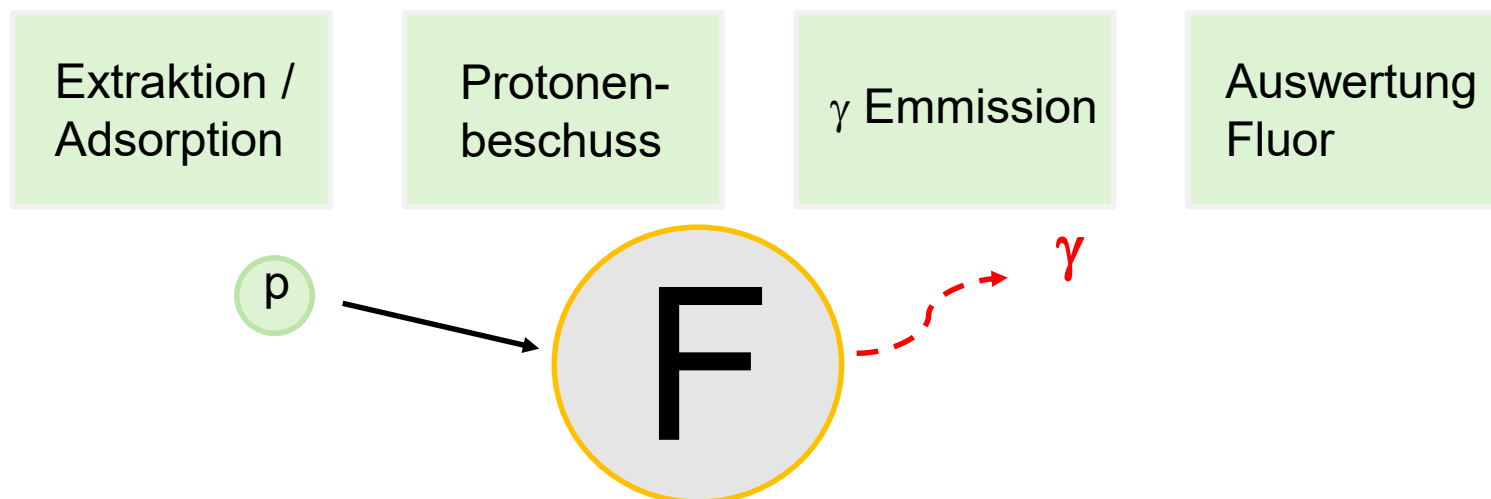
Sehr empfindlich, deutliche Fortschritte erreicht, noch nicht standardisiert
aussichtsreich

sämtliches organisch gebundenes Fluor wird in Fluorid umgesetzt und bestimmt (Gefahr falsch positiver Befunde)

Meermann et al., Analytical and Bioanalytical Chemistry (2019) 411:4647–4660; Analytical and Bioanalytical Chemistry (2023), accepted

Alternative Messverfahren III

Partikel-Induzierte Gamma-Emission PIGE (Tighe et al.)



Summenparameter (theoretisch geeignet für *PFAS gesamt*)
sehr empfindlich
sämtliches organisch gebundenes Fluor wird als Fluor bestimmt
zerstörungsfrei

zur Zeit nicht als Routineverfahren geeignet (Teilchenbeschleuniger)
sämtliches organisch gebundenes Fluor wird als Fluor bestimmt

Empfehlung für Hintergrundinformationen



Kostenfrei unter:

<https://www.umweltbundesamt.de/publikationen/schwerpunkt-1-2020-pfas-gekommen-um-zu-bleiben>

Für Mensch & Umwelt

Umwelt 
Bundesamt

31. Wasserhygienetage Bad Elster

PFAS – Analytik und Toxikologie

Dr. Alexander Kämpfe
Fachgebiet „Schwimm- und Badebeckenwasser, chemische Analytik“

Dr. Alexander Eckhardt
Fachgebiet „Toxikologie des Trink- und Badebeckenwassers“

Umweltbundesamt Bad Elster

Bewertung von PFAS im Trinkwasser: Wo stehen wir?

(Noch) aktuell: UBA 2016

Bundesgesundheitsbl 2017 · 60:350–352
DOI 10.1007/s00103-016-2508-3
Online publiziert: 2. Januar 2017
© Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2017

Empfehlung des Umweltbundesamtes

**Fortschreibung der vorläufigen
Bewertung von per- und
polyfluorierten Chemikalien (PFC)
im Trinkwasser**

Lfd. Nr.	Name, Abkürzung (CAS Nr.)	TW _{LW} [µg/l]	GOW ^a [µg/l]
1	Perfluorbutansäure, PFBA (375-22-4)	10	–
2	Perfluorpentansäure, PFPeA (2706-90-3)	–	3,0
3	Perfluorhexansäure, PFHxA (307-24-4)	6	–
4	Perfluorheptansäure, PFHpA (375-85-9)	–	0,3
5	Perfluoroktansäure, PFOA (335-67-1)	0,1	–
6	Perfluornonansäure, PFNA (375-95-1)	0,06	–
7	Perfluordekansäure, PFDA (335-76-2)	–	0,1
8	Perfluorbutansulfonsäure, PFBS (375-73-5)	6	–
9	Perfluorhexansulfonsäure, PFHxS (355-46-4)	0,1	–
10	Perfluorheptansulfonsäure, PFHpS (375-92-8)	–	0,3
11	Perfluoroktansulfonat, PFOS (1763-23-1)	0,1	–
12	H4-Polyfluoroktansulfonsäure, H4PFOS (27619-97-2)	–	0,1
13	Perfluoroktansulfonamid, PFOSA (754-91-6)	–	0,1

Was gab es seitdem Neues? Teil I

2018: EFSA Bewertung von PFOA/PFOS mit Ableitung von deutlich niedrigeren tolerablen Aufnahmemengen

PFOA: 6 ng/kg Körpergewicht (KG) und Woche

PFOS: 13 ng/kg (KG) und Woche



2019: Vorsorge-Maßnahmenwert von PFOA/PFOS für besonders empfindliche Bevölkerungsgruppen durch das UBA auf 0,050 µg/l gesenkt*

2020: UBA/TWK Empfehlung zum Umgang mit per- und polyfluorierten Alkylsubstanzen (PFAS) im Trinkwasser

* <https://www.umweltbundesamt.de/dokument/stellungnahme-zu-einem-voruebergehenden>

Was gab es seitdem neues? Teil II



2020: EFSA Bewertung von **PFOA**, **PFNA**, **PFHxS** und **PFOS** mit Ableitung nochmals niedrigerer tolerabler Aufnahmemengen von 4,4 ng/kg KG und Woche für die Gruppe

2020: EU-TWRL Parameterwert für 20 PFAS in Höhe von 0,1 µg/l und PFAS gesamt von 0,5 µg/l

2022: US EPA **vorläufige** Neubewertung von **PFOA**: Reference Dose 0,001 5 ng/kg KG
PFOS: Reference Dose 0,007 9 ng/kg KG

Warum hat EFSA PFOA, PFNA, PFHxS und PFOS ausgewählt?

Nahrungsmittel wurden auf 26 PFAS analysiert

9 PFAS immer unterhalb der Nachweis- bzw. Bestimmungsgrenze

17 Stoffe wurden genauer betrachtet:

- 11 Perfluorcarbonsäuren (C4-C14)
- 5 Perfluorsulfonsäuren (C4; C6-C8; C10)
- Perfluoroctansulfonamide (FOSA)

Aufgrund der Expositionsdaten blieben
PFBA, PFHxA, PFOA, PFNA, PFHxS und PFOS übrig

Wegen geringer Halbwertszeiten im menschlichen Körper wurden
PFBA und PFHxA nicht berücksichtigt

PFOA, PFNA, PFHxS und PFOS wurden bewertet

Welche toxikologischen Endpunkte wurden betrachtet?

Direkte Gentoxizität: wird als unwahrscheinlich angesehen

Diabetes, Adipositas: unzureichende Beweislage

Verringertes Geburtsgewicht: möglicherweise kausaler Zusammenhang

Beeinflussung des Cholesterinspiegels: zu große Unsicherheiten

Immuntoxizität: wichtigster und empfindlichster Endpunkt



Bewertung auf Basis der immuntoxischen Effekte.
PFOA, PFNA, PFHxS und PFOS werden dabei
als gleichermaßen toxisch angesehen.

Spannungsfeld TWRL 2020 und EFSA Bewertung 2020

TWRL 2020

Parameterwert von 0,1 µg/l
Für 20 PFAS mit C4-C13

EFSA 2020

Bewertung auf Basis der immuntoxischen Effekte.
PFOA, PFNA, PFHxS und PFOS werden dabei
als gleichermaßen toxisch angesehen.

TWI von 4,4 ng/kg KG und Woche
für PFOA, PFNA, PFHxS und PFOS

Unter Standardbedingungen **würde** sich **ein** Trinkwasserleitwert von
2,2 ng/l für die Summe von PFOA, PFNA, PFHxS und PFOS **ergeben!**

 Folge: Möglicherweise gesundheitliche Besorgnis trotz Einhaltung des
Parameterwertes

Berechnung eines theoretischen Leitwertes von PFOA, PFNA, PFHxS und PFOS

Annahmen:

- 70 kg Körpergewicht
- 2 Liter Trinkwasserkonsum / Tag => 14 l /Woche
- 10 % Allokation für Trinkwasser

$$\text{Leitwert} = \frac{\text{TWI} \cdot \text{Körpergewicht} \cdot \text{Allokation}}{\text{Trinkwasserkonsum}}$$

$$\text{Leitwert} = \frac{0,0044 \frac{\mu\text{g}}{\text{kg}} \cdot 70 \text{ kg} \cdot 0,1}{14 \text{ l}}$$

$$\text{Leitwert} = 0,0022 \mu\text{g/l, gerundet } \mathbf{0,002 \mu\text{g/l}}$$

Praktische Folgen

- Zusätzliche **Höchstwerte (Grenzwerte/Leitwerte/GOWs)** für besonders toxische PFAS **nötig?**
- **Welche belastbaren toxikologischen Daten sind verfügbar?**
- Wenn ja, welche Konzentrationen können sicher bestimmt werden?
- Bis zu welchen Konzentrationen kann in der Routine aufbereitet werden?
- Was kostet das?
- Wie sieht es mit Folgen der Aufbereitung aus? (DNP, CO₂-Fußabdruck?)
- Muss ein Kompromiss zwischen Toxikologie, Analytik, Aufbereitung und Aufwand gefunden werden?

Wie könnten Höchstwerte aussehen?

Höchstwerte = Summe aus:
toxikologisch tolerierbar
+ analytisch und technisch machbar
+ finanzierbar

TrinkwV § 6 Abs. 3: Konzentrationen von chemischen Stoffen, die das Trinkwasser verunreinigen [...] sollen so niedrig gehalten werden, wie dies nach den allgemein anerkannten Regeln der Technik mit vertretbarem Aufwand [...] möglich ist.

 Verschiedene Leitwerte / GOW für unterschiedliche Stoffe zu erwarten

Wie geht es mit den betreffenden Stoffen weiter?

Entwurf der Trinkwasserverordnung zur **Vorlage im Bundeskanzleramt**:

Summe PFAS-20: Grenzwert 0,10 µg/l, Übergangsfrist bis 12.01.2026

Summe PFAS-4 (PFOA, PFNA, PFHxS und PFOS): Grenzwert 0,020 µg/l, Übergangsfrist bis 12.01.2028

Zusatzprojekt: Literaturrecherche und Auswertung vorhandener toxikologischer Daten als Grundlage zur **Berechnung** von Trinkwasserleitwerten für 16 PFAS aus der EU Trinkwasserrichtlinie 2020/2184 sowie von 4 Ersatzstoffen

Vielen Dank für Ihre Aufmerksamkeit

Dr. Alexander Kämpfe

Alexander.Kaempfe@uba.de

Dr. Alexander Eckhardt

Alexander.Eckhardt@uba.de