

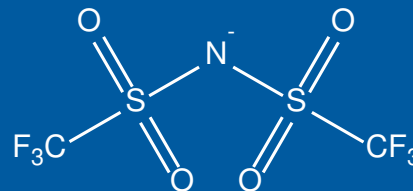
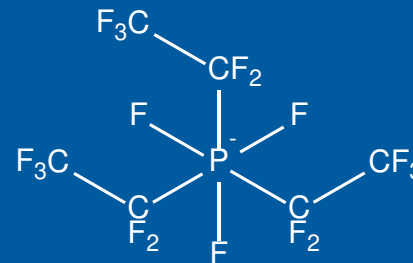
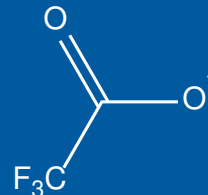
# Kurzkettige PFAS in Trinkwasser?

Daniel Zahn

Helmholtzzentrum für Umweltforschung – UFZ, Abteilung Umweltanalytik

**32. Wasserhygienetage  
Bad Elster**

07.02.2024



# Aktuelles zu PFAS

## Aktuelle Entwicklungen & Herausforderungen

7. By 12 January 2024, the Commission shall establish technical guidelines regarding methods of analysis for monitoring of per- and polyfluoroalkyl substances under the parameters 'PFAS Total' and 'Sum of PFAS', including detection limits, parametric values and frequency of sampling.

**Directive (EU) 2020/2184 16.12.2020**

„Sum of PFAS“ – Summe von 20 PFAS; PFBA – PFTTrDA, PFBS – PFTTrDS;  $\geq C_4$

„PFAS Total“ – Gesamtheit aller PFAS... aber es existiert noch keine Methodik

PFASs are defined as fluorinated substances that contain at least one **fully fluorinated methyl or methylene carbon atom (without any H/Cl/Br/I atom attached to it)**, i.e. with a few noted exceptions, any chemical with at least a perfluorinated methyl group ( $-CF_3$ ) or a perfluorinated methylene group ( $-CF_2-$ ) is a PFAS.

**OECD PFAS-Definition 09.06.2021**

Sehr viele (> 4700, > 5000, > 100000, ...) PFAS werden produziert – Extreme Diversität und Anzahl stellt Analytik vor Probleme

# Aktuelles zu PFAS

## Rolle kurzkettiger PFAS

---

„PFAS Total“ – Gesamtheit aller PFAS... aber es existiert noch keine Methodik

Sehr viele (> 4700, > 5000, > 100000, ...) PFAS werden produziert – Extreme Diversität und Anzahl stellt Analytik vor Probleme

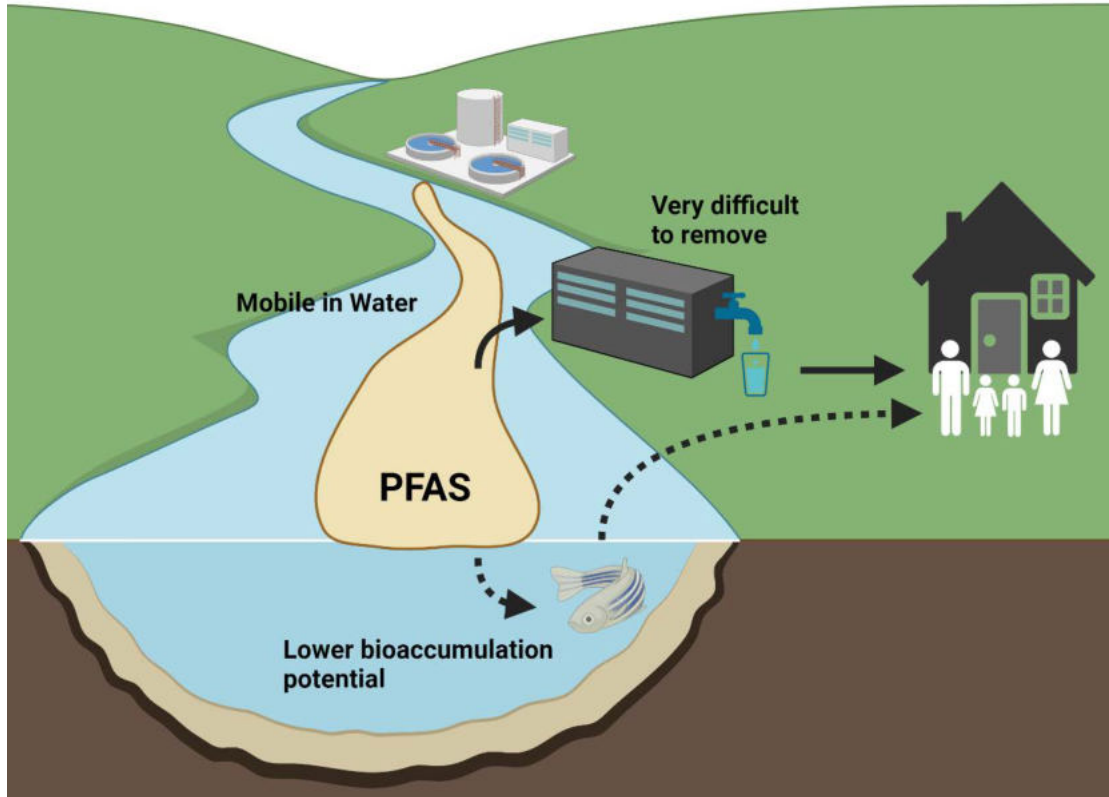
### **Beinhaltet ultrakurzkettige PFAS**

„Sum of PFAS“ – Summe von 20 PFAS; PFBA – PFTTrDA, PFBS – PFTTrDS;  $\geq C_4$

### **Schließt ultrakurzkettige PFAS aus**

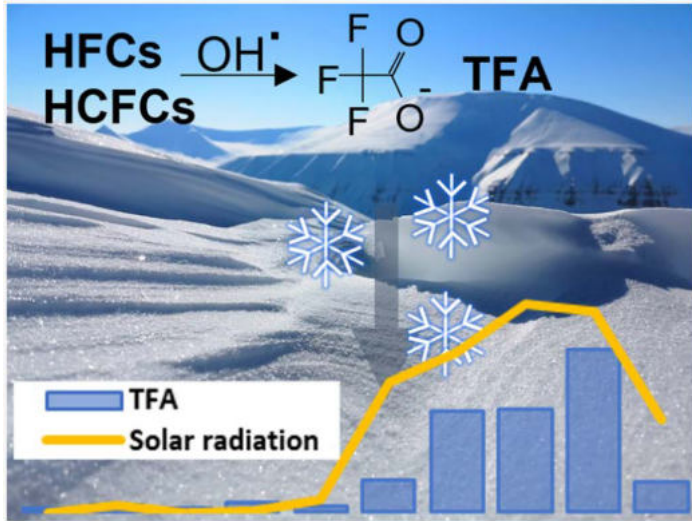
# Kurzkettige PFAS – Warum sind sie interessant?

## Exposition

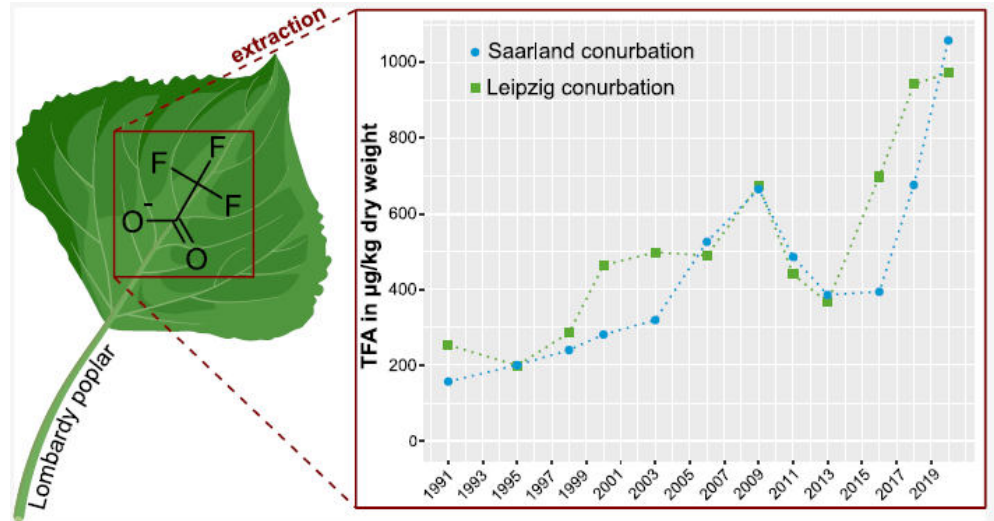


# Kurzkettige PFAS – Warum sind sie interessant?

## Verteilung und Konzentrationen



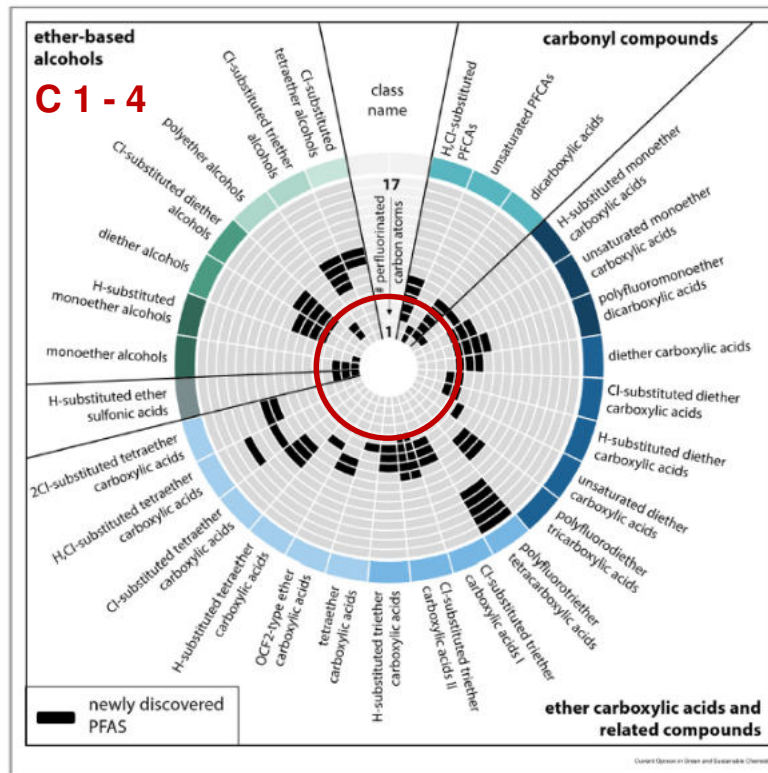
Kurzkettige PFAS (TFA/TFMS) bereits in der Arktis detektiert.



Konzentrationen von TFA steigen

# Kurzkettige PFAS – Warum sind sie interessant?

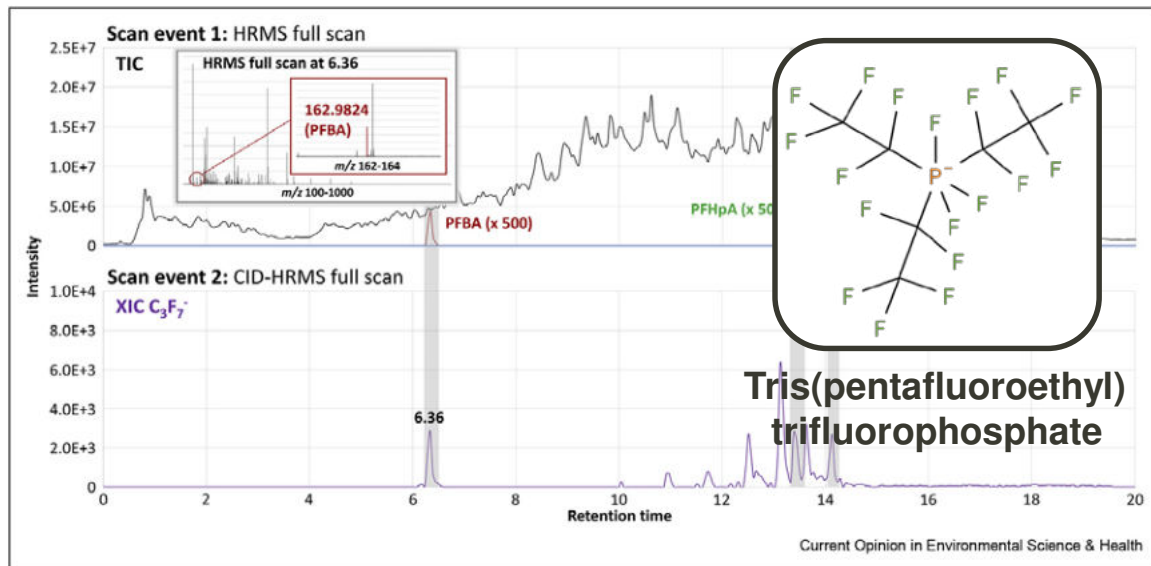
## Mehr als nur TFA



# Screening nach neuen PFAS

## Fragmentation Flagging - Indikative PFAS-Fragmente

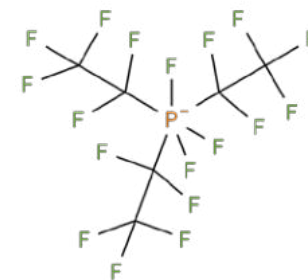
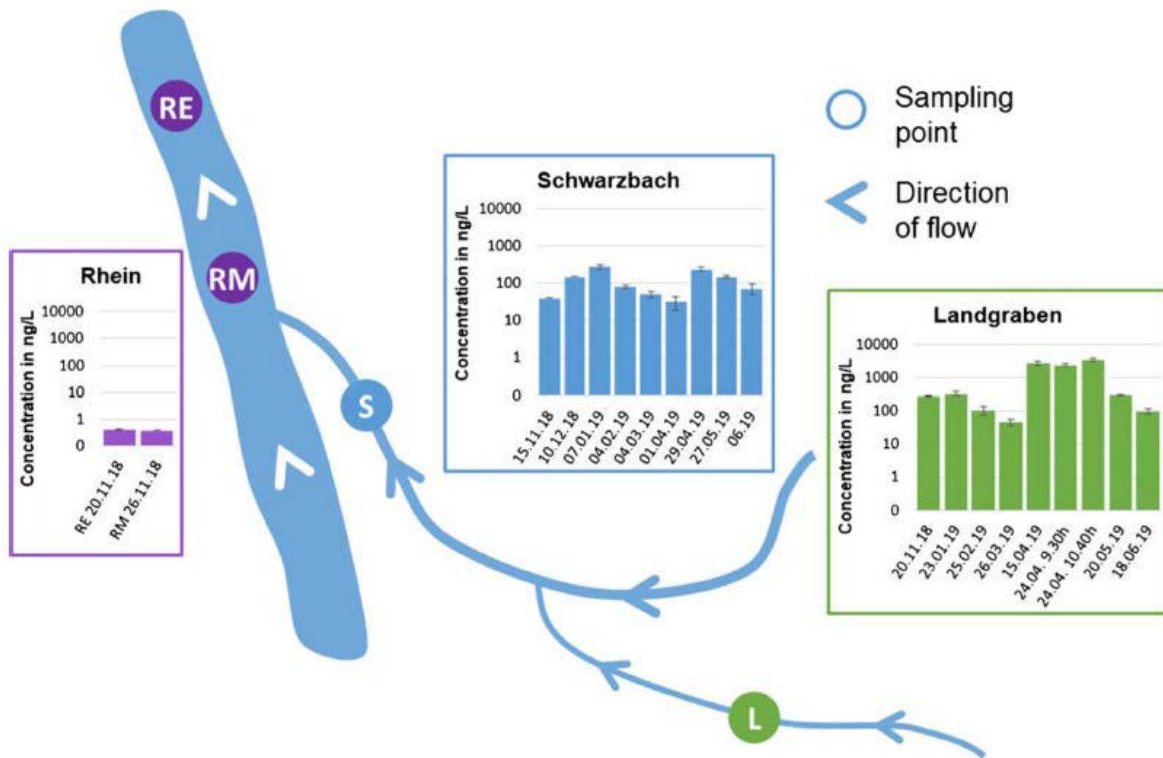
Indikative PFAS-Fragmente markieren die Retentionszeit ihrer Präkursoren



- Viele PFAS bilden indikative Fragmente (z.B. C<sub>3</sub>F<sub>7</sub><sup>-</sup>)
- Abwechselnder Full Scan und Fragmentierung aller Ionen (z.B. MS<sup>E</sup>)
- Auswahl der Fragmente bestimmt welche PFAS detektiert werden können

# Screening nach neuen PFAS

## Fragmentation Flagging - Indikative PFAS-Fragmente

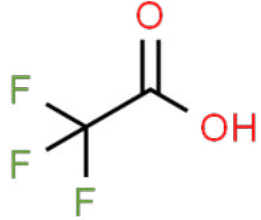


Tris(pentafluoroethyl) trifluorophosphate

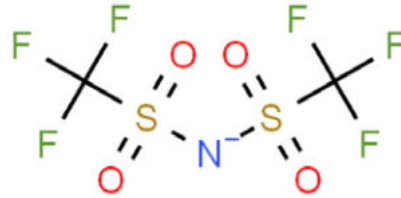


# Kurzkettige PFAS – Warum sind sie interessant?

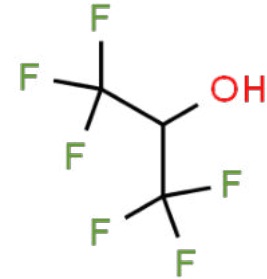
Mehr als nur TFA



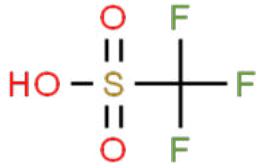
Seit Jahrzehnten  
bekannt



2021

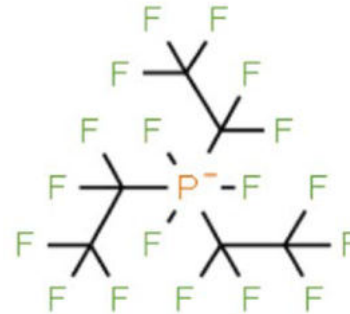


2022



2016

Viele neue kurzkettige PFAS in  
den letzten Jahren detektiert



2020

# Kurzkettige PFAS in Rohwasser

## Proben & Analyte

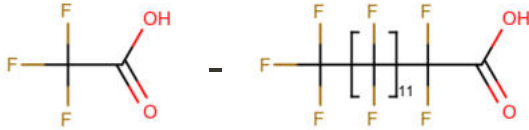
### 46 Proben:

13 Trinkwasserversorger

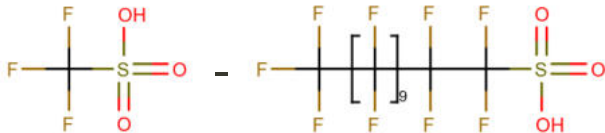
16 Oberflächenwasser-, 16 Uferfiltratfiltrat-, 7 Rohwasser-, 7 Grundwasser-Proben

### 43 PFAS:

13 Perfluorcarbonsäuren (PFCA, C<sub>2</sub>-C<sub>14</sub>)



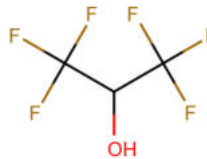
11 Perfluorsulfonsäuren (PFSA, C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>; C<sub>12</sub>)



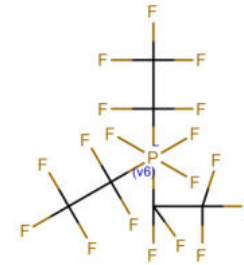
### 19 weitere PFAS



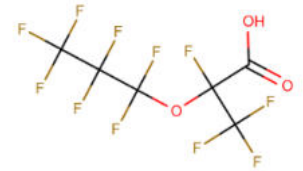
Triflinat



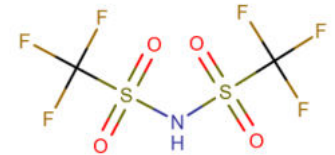
HFIP



FAP



HFPO-DA

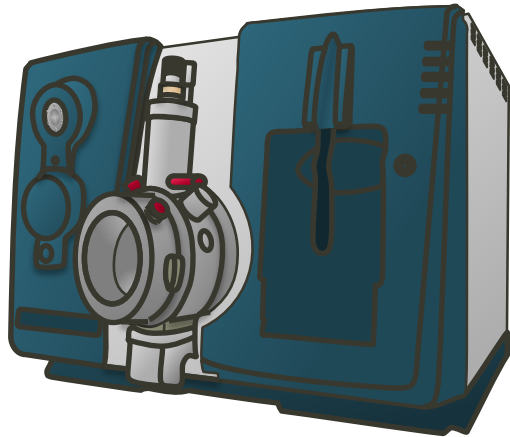


NTf2

# Kurzkettige PFAS in Rohwasser

## Analytische Methoden

---



### mISPE – HILIC-MS/MS:

PFSA C<sub>1</sub>+C<sub>2</sub>, PFCA C<sub>3</sub>, FAP, Triflinate, NTf<sub>2</sub>

### WAX – RP-HPLC-MS/MS:

PFSA C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>, PFCA C<sub>4</sub>-C<sub>14</sub>, 6:2 FTS, DPOSA, HFPO-DA

### GC-MS:

TFA, HFIP

### TOP Assay:

Chemische Oxidation von *PFCA (und PFSA) Präkursoren* zu PFCA

### AOF:

*Organisch gebundenes F* wird in HF überführt und mittels IC gemessen

# Kurzkettige PFAS in Rohwasser

## PFAS-Belastung der Proben

30/46 PFAS detektiert

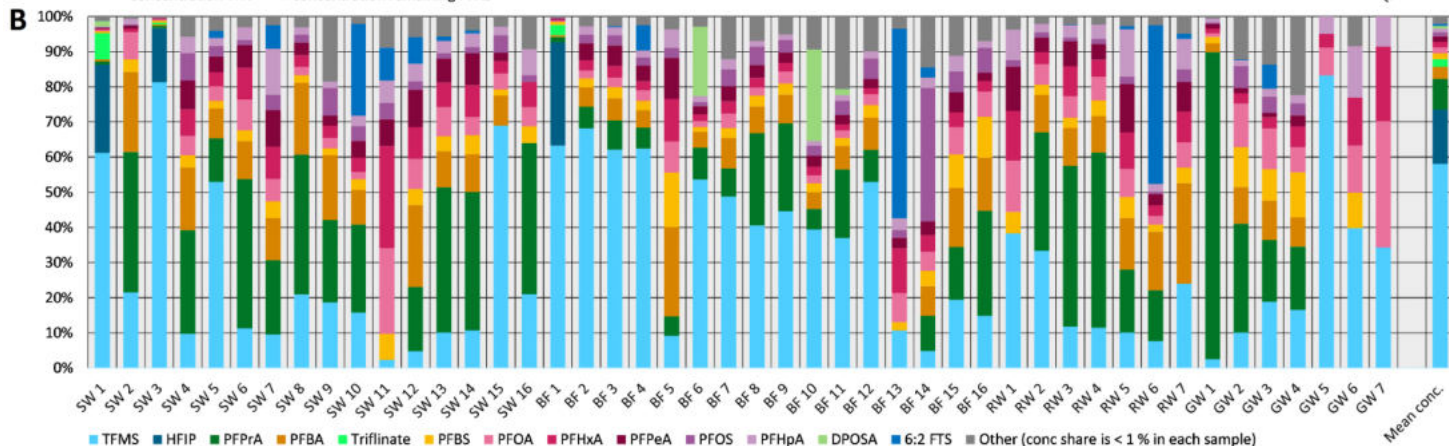
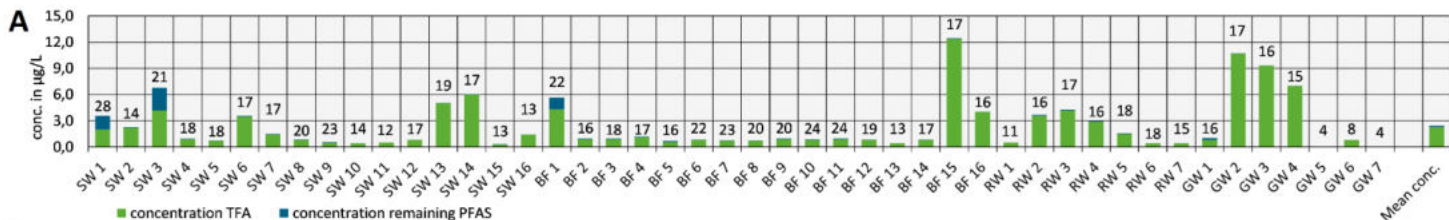
4-28 PFAS/Probe

ΣPFAS: bis zu 12 µg/L

> 90% TFA

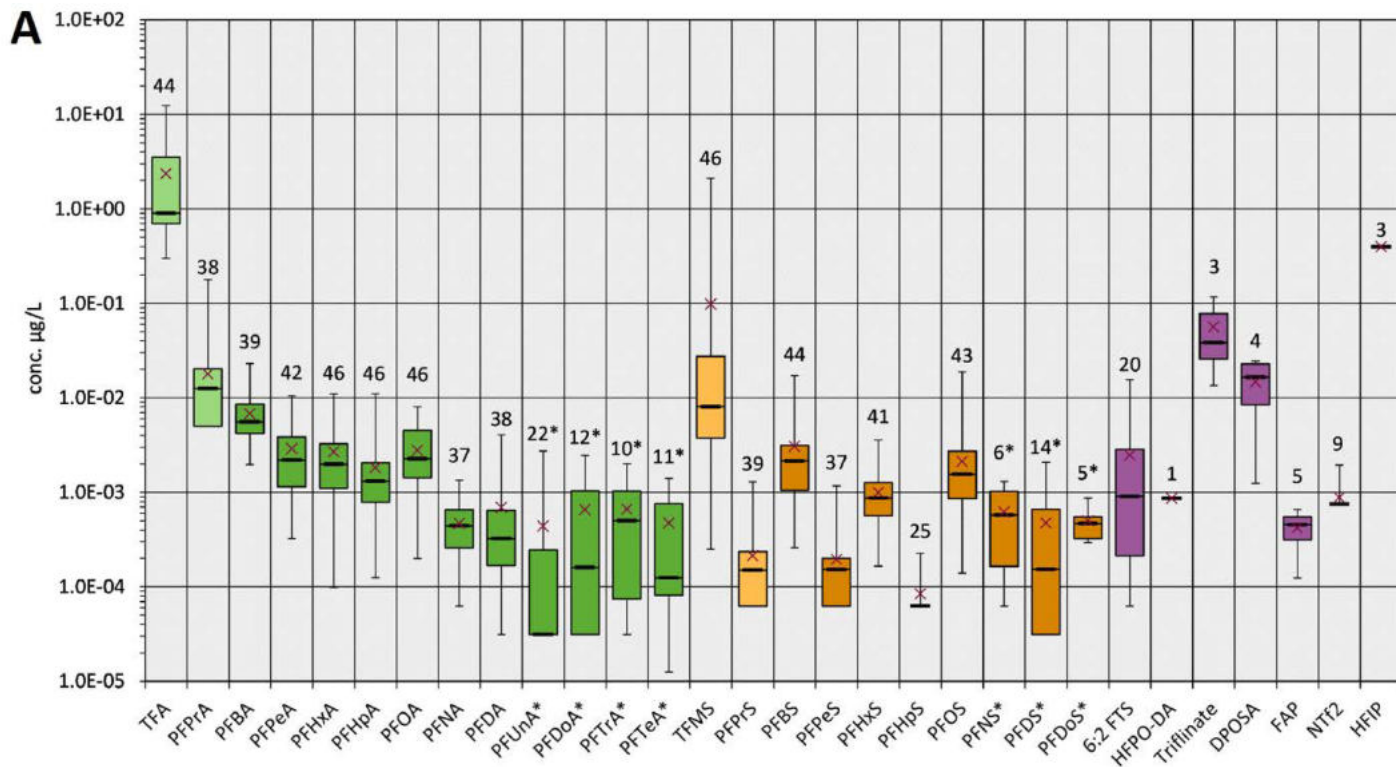
6% TFMS

1% PFPrA



# Kurzkettige PFAS in Rohwasser

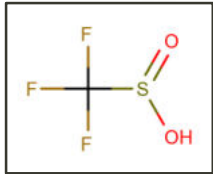
## PFAS-Konzentrationen



# Kurzkettige PFAS in Rohwasser

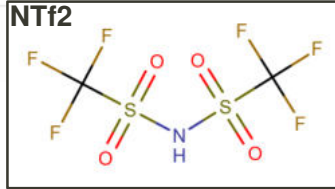
## PFAS-Konzentrationen

**Triflinat**



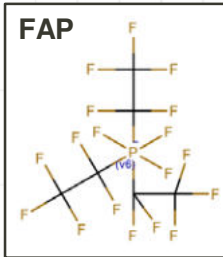
Synthesevorläufer von TFMS  
Einführung von CF<sub>3</sub>-Gruppen

**NTf2**



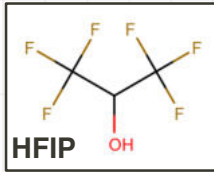
In ionischen Flüssigkeiten  
Li-Ionen Akkus

**FAP**



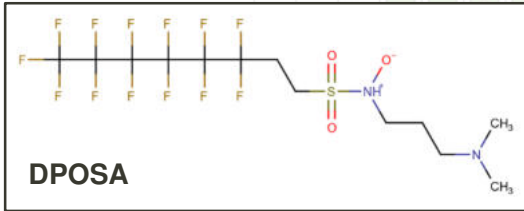
In ionischen  
Flüssigkeiten

**HFIP**

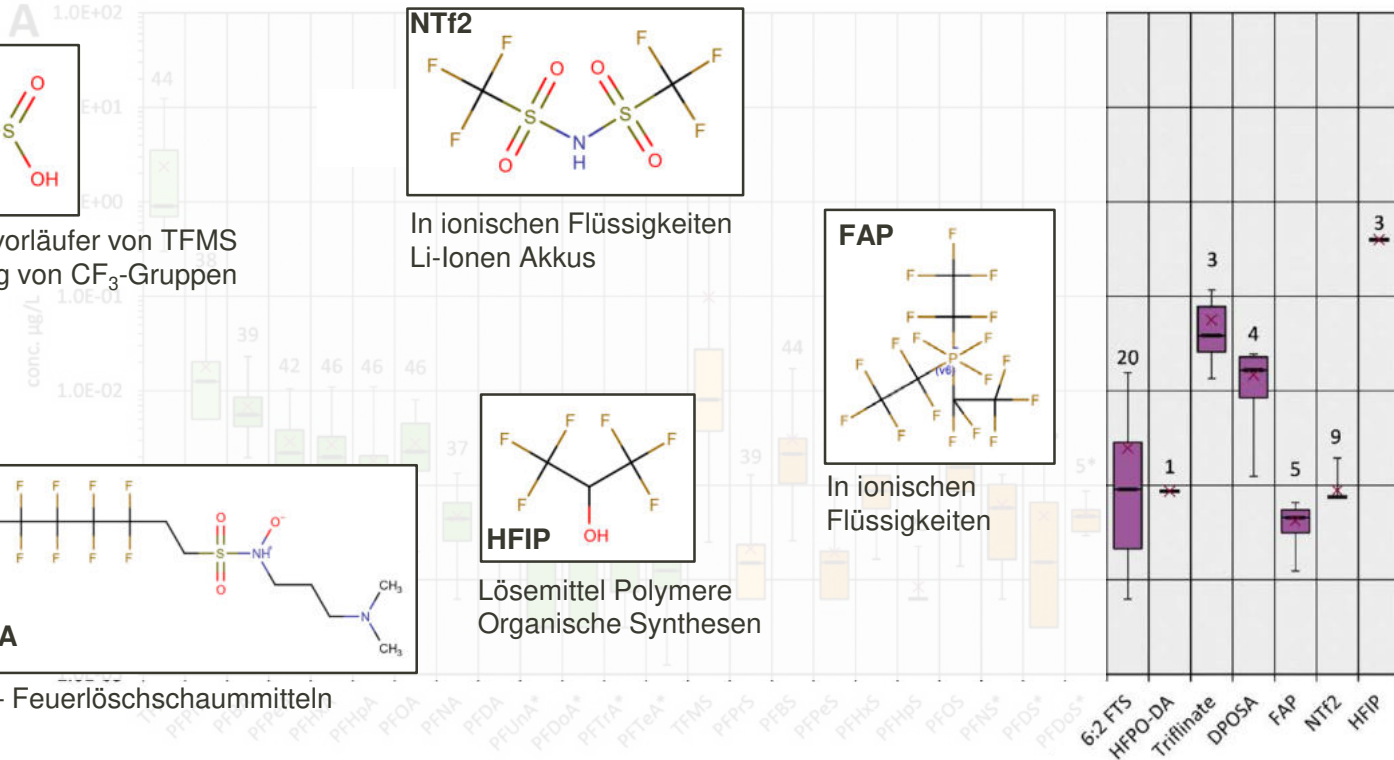


Lösemittel Polymere  
Organische Synthesen

**DPOSA**

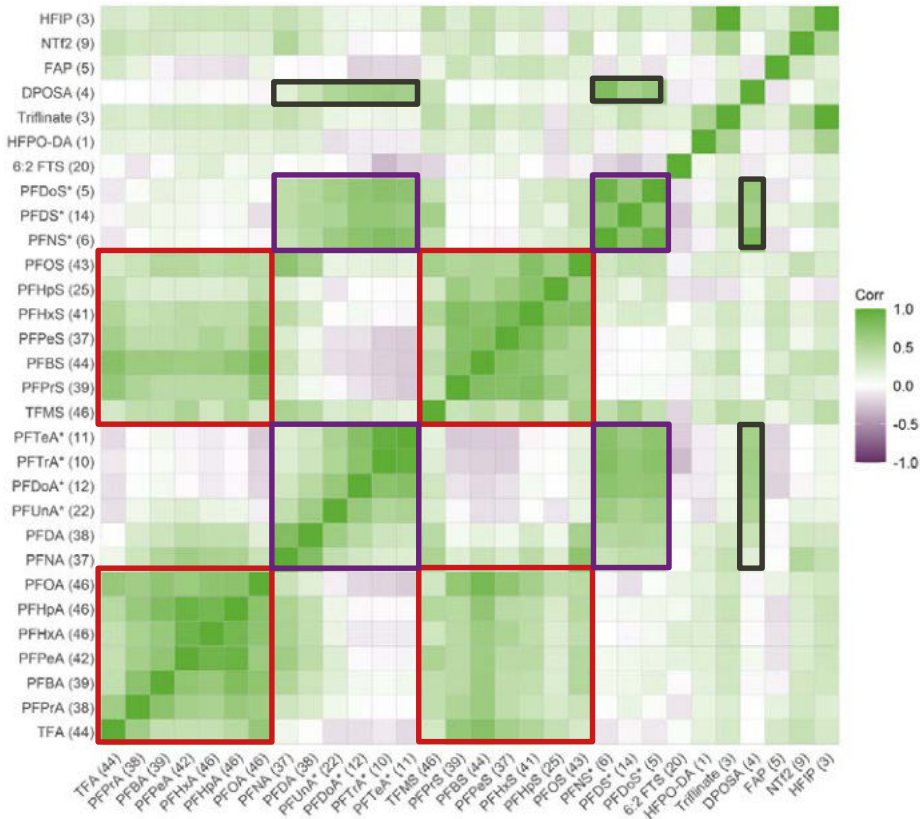


In AFFF- Feuerlöschschaummitteln



# Kurzkettige PFAS in Rohwasser

## Korrelationen zwischen PFAS



**PFAAs C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>**  
**PFAAs >C<sub>8</sub>**  
**DPOSA**

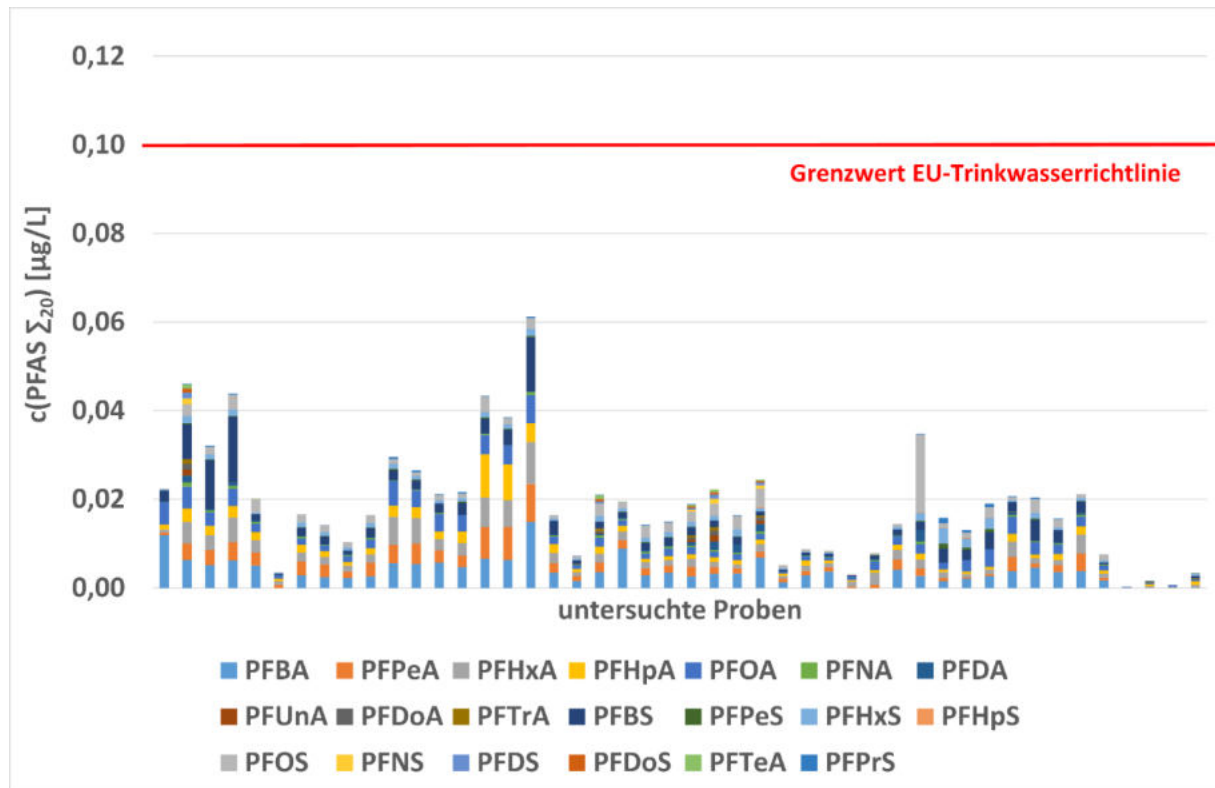
# Kurzkettige PFAS in Rohwasser

## Bezug zur Trinkwasserrichtlinie

### Neue EU Trinkwasserrichtlinie:

„Summe PFAS“ < 0,1 µg/L

- Summe von 20 PFCA und PFSA
- Nur PFCA und PFSA  $\geq C_4$
- Unterschritten in allen Proben





# Kurzkettige PFAS in Rohwasser

## Bezug zur Trinkwasserrichtlinie

### Neue EU Trinkwasserrichtlinie:

#### „Summe PFAS“ < 0,1 µg/L

- Summe von 20 PFCA und PFSA
- Nur PFCA und PFSA  $\geq C_4$
- Unterschritten in allen Proben

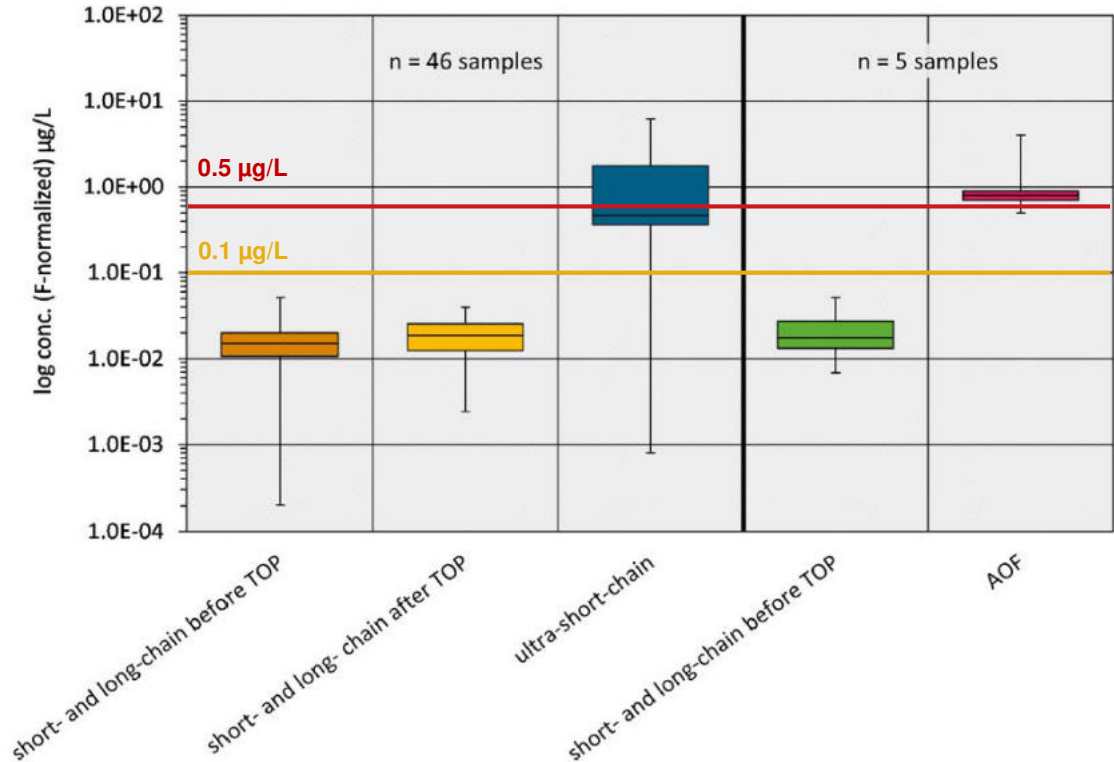
#### „PFAS insgesamt“ < 0,5 µg/L

- Gesamtheit *aller* PFAS
- Technische Umsetzung noch unklar
- TOP Assay und AOF meistverwendete PFAS Summenparameter

#### Rolle von ultrakurzkettigen PFAS

- Nicht in Target-analytik laut DWD beachtet
- Typischerweise nicht in Summenparameter integriert

**Aber:** Summe TFA, TFMS, PFPrA > 0,5 µg/L in **39/46 Proben** (in 50% wenn F-normalisiert)



# Kurzkettige PFAS in Rohwasser

## Zusammenfassung und Schlussfolgerungen

---

- Die am häufigsten vorkommenden, am schwersten zu entfernenden PFAS sind nicht reguliert (bisher nur Leitwert für TFA (60 µg/L))
- Datenlücke zu ultra-kurzkettigen PFAS (meist nur zu TFA; fast nie zu nicht-PFAAs)
- Da Summenparameter für ultra-kurzkettige PFAS fehlen ist das Ausmaß der Lücke nicht abschätzbar
- Sinnvolle Integration von ultrakurzkettigen PFAS in „PFAS insgesamt“ offen
- Substanzen wie NTf<sub>2</sub>, Triflinate und HFIP erlauben einen ersten Einblick in diese Lücke (in 3 Proben >  $\sum$ DWD PFAS)
- Gerade die „ungewöhnlichen“ PFAS scheinen oft in lokalen HotSpots vorzukommen
- Einmal in die Umwelt eingetragen sind ultra-kurzkettige PFAS kaum wieder zu entfernen → Präventive Maßnahmen nötig

# Mehr Informationen

## Zum Vortrag



Available online at [www.sciencedirect.com](http://www.sciencedirect.com)

ScienceDirect

Current Opinion in  
Environmental Science & Health

**Finding a needle in a haystack—analyte-driven tools and techniques for information extraction and prioritization of chemicals from environmental (chromatography-)HRMS nontarget screening data**

Daniel Zahn and Tobias Frömel

[www.sciencedirect.com](http://www.sciencedirect.com)

Current Opinion in Environmental Science & Health 2020, 18:70–78

Analytical and Bioanalytical Chemistry (2020) 412:4881–4892  
<https://doi.org/10.1007/s00216-020-02606-8>

RESEARCH PAPER

**Are (fluorinated) ionic liquids relevant environmental contaminants? High-resolution mass spectrometric screening for per- and polyfluoroalkyl substances in environmental water samples led to the detection of a fluorinated ionic liquid**

Isabelle J. Neuwald<sup>1</sup> · Daniel Zahn<sup>1</sup> · Thomas P. Knepper<sup>1</sup>

**ENVIRONMENTAL**  
Science & Technology

[pubs.acs.org/est](https://pubs.acs.org/est)

Article

**Ultra-Short-Chain PFASs in the Sources of German Drinking Water: Prevalent, Overlooked, Difficult to Remove, and Unregulated**

Isabelle J. Neuwald, Daniel Hübner, Hanna L. Wiegand, Vassil Valkov, Ulrich Borchers, Karsten Nödler, Marco Scheurer, Sarah E. Hale, Hans Peter H. Arp, and Daniel Zahn\*

<https://doi.org/10.1021/acs.est.1c07949>  
*Environ. Sci. Technol.* 2022, 56, 6380–6390



# Mehr Informationen Zu PFAS

The poster features a dark blue background with a bokeh effect of light spots. At the top left is the UFZ logo (a stylized 'U' and 'F' in a circle) and the text 'HELMHOLTZ Zentrum für Umweltforschung'. At the top right is the DECHEMA logo (a stylized 'D' and 'E' in a circle) and the text 'DECHEMA Gesellschaft für Chemische Technik und Biotechnologie e.V.'. The main title 'PFAS-Innovationsforum' is in large white font, followed by the subtitle 'Gemeinsam Lösungen entwickeln!' in a smaller white font. Below this, the date and time '04.03.2024 | 9:00 – 17:00 Uhr' and the location 'Leipziger KUBUS | Permoserstr. 15, 04318 Leipzig' are listed in white. To the right of the text, there are several white hexagonal icons with labels: 'Toxizität', 'Sanierung', 'Recycling', 'Monitoring', and 'Breakout-Sessions'. The bottom section of the poster is white with the same title and subtitle in blue text.

**UFZ** HELMHOLTZ  
Zentrum für Umweltforschung

**DECHEMA**  
Gesellschaft für Chemische Technik  
und Biotechnologie e.V.

**PFAS-Innovationsforum**  
Gemeinsam Lösungen entwickeln!

📅 04.03.2024 | 9:00 – 17:00 Uhr  
📍 Leipziger KUBUS | Permoserstr. 15, 04318 Leipzig

Toxizität  
Sanierung  
Recycling  
Monitoring  
Breakout-Sessions

**PFAS-Innovationsforum am  
04.03.2024**

Gemeinsam Lösungen entwickeln!

# Danke für Ihre Aufmerksamkeit

Kontakt: [daniel.zahn@ufz.de](mailto:daniel.zahn@ufz.de)

## Kollegen & Cooperationspartner:

Isabelle Neuwald, Tobias Frömel, Thomas Knepper (HSF)

Alina Seelig, Thorsten Reemtsma (UFZ)

Vassil Valkow, Laura Wiegand, Ulrich Borchers (IWW)

Marko Scheurer (LUBW)

Karsten Nödler, Sarah Hale (TZW)

Hans Peter Arp (NGI)

## Förderung:

Umweltbundesamt & Bundesministerium für Umwelt,  
Naturschutz und Reaktorsicherheit

Bundesministerium für Bildung und Forschung