

TEXTE

113/2025

**Abschlussbericht**

# Methodenentwicklung zur Charakterisierung und Quantifizierung von PFAS in Konsumgütern

Unterstützung des Beschränkungsvorschlages  
sämtlicher PFAS die (gesamt-) gesellschaftlich nicht  
unabdingbar sind

von:

Dr. Philipp Roesch und Dr. Ute Kalbe  
Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung, Berlin

**Herausgeber:**

Umweltbundesamt



TEXTE 113/2025

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

Forschungskennzahl 3721 65 201 0

FB001606

Abschlussbericht

# **Methodenentwicklung zur Charakterisierung und Quantifizierung von PFAS in Konsumgütern**

Unterstützung des Beschränkungsvorschlages sämtlicher PFAS  
die (gesamt-) gesellschaftlich nicht unabdingbar sind

von

Dr. Philipp Roesch und Dr. Ute Kalbe

Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung, Berlin

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](mailto:buergerservice@uba.de)  
Internet: [www.umweltbundesamt.de](http://www.umweltbundesamt.de)

## **Durchführung der Studie:**

Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung, Fachbereich 4.3  
Unter den Eichen 87  
12205 Berlin

## **Abschlussdatum:**

Februar 2024

## **Redaktion:**

Fachgebiet II 2.5 Labor für Wasseranalytik  
Dr. Nicole Bandow und Dipl.-Chem. George Sawal, Fachbegleitung

DOI:

<https://doi.org/10.60810/openumwelt-7677>

ISSN 1862-4804

Dessau-Roßlau, September 2025

Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt bei den Autor\*innen.



## **Danksagung**

Dr. Nicole Bandow und Dipl.-Chem. George Sawal vom Umweltbundesamt danken wir für die vertrauensvolle Zusammenarbeit und die Betreuung des Projektes.

Dem Umweltbundesamt danken wir für die Finanzierung des Forschungsvorhabens.

Für die Mitwirkung bei der aufwändigen Aufbereitung und Extraktion der untersuchten Proben sowie der Durchführung der GC-MS-Analytik im Fachbereich 4.3 der BAM danken wir insbesondere Maren Riedel, Katja Nordhauß und Bianca Coesfeld. Weiterhin danken wir Andrea Schinnen, die als studentische Hilfskraft in allen Bereichen des Projektes mitgearbeitet hat, für ihren sehr engagierten und zuverlässigen Einsatz.

Ebenso danken wir Dr. Matthias Koch sowie Thomas Sommerfeld von der Fachgruppe 1.7 der BAM für den wertvollen Erfahrungsaustausch sowie die Unterstützung mit zahlreichen target-analytischen Vergleichsmessungen.

Schließlich danken wir unserem Kollegen Andreas Sauer von der Fachgruppe 1.7 der BAM für die tatkräftige Unterstützung bei der softwaregestützten Auswertung des Ringversuchs.

**Kurzbeschreibung: Unterstützung des Beschränkungsvorschlages sämtlicher PFAS die (gesamt-) gesellschaftlich nicht unabdingbar sind**

Die besonderen Eigenschaften von per- und polyfluorierten alkylierten Substanzen (PFAS) führten in der Vergangenheit zu vielseitigen und nutzbringenden Anwendungen in Produkten aber gleichzeitig auch zu problematischem Verhalten in der Umwelt. Die Einzelstoffanalytik von PFAS ist sehr zeit- und kostenintensiv. Darüber hinaus werden eine große Zahl organischer Fluorverbindungen als Einzelstoff mit der Standardanalytik nicht erfasst und bleiben daher unberücksichtigt. Im vorliegenden Forschungs- und Entwicklungsvorhaben wird daher die Eignung der Verbrennungs-Ionenchromatographie (engl. Combustion Ion Chromatography (CIC)) zur Bestimmung eines Summenparameters für das Monitoring von PFAS in Produkten und Umweltproben geprüft, um die REACH-Beschränkungsvorschläge von PFAS umzusetzen und alle nicht essenziellen Verwendungen einschränken zu können.

Das Messverfahren wird im Rahmen des Vorhabens bei Untersuchungen mit ausgewählten Konsumproduktproben hinsichtlich Probenvorbereitung (Homogenisierung, Extraktion, CleanUp) und Messparametern der CIC optimiert, auf seine Robustheit überprüft und ein Methodenvorschlag erarbeitet. In einem Validierungsringversuch werden für diesen Methodenvorschlag die Verfahrenskenndaten bestimmt.

Ergebnis des Forschungsvorhabens wird die Empfehlung eines validierten Messverfahrens zur Erfassung des Summenparameters PFAS in Produkt- und Umweltproben sein. Dieses soll der Beurteilung des Gefahrenpotenzials von PFAS dienen und zukünftig zur Überprüfung der Konformität von Produkten entsprechend den Vorgaben gemäß dem REACH-Beschränkungsvorschlag für PFAS eingesetzt werden.

**Abstract: Endorsement of the proposal to restrict all PFASs that are not indispensable to society**

The special characteristics of perfluorinated and polyfluorinated alkylated substances (PFAS) have led in the past to versatile and beneficial applications in products but also to problematic behavior in the environment. The single substance analysis of PFAS is very time and cost intensive. In addition, many organic fluorine compounds are not detectable as single substances via standard analysis. Therefore, the suitability of Combustion Ion Chromatography (CIC) for the determination of a sum parameter for the monitoring of PFAS in products and environmental samples is examined in the research and development project in order to implement the REACH restriction proposals of PFAS and to be able to restrict all non-essential uses.

Within the scope of the project, the measurement procedure will be optimized during investigations with selected consumer product samples with regard to sample preparation (homogenization, extraction, clean up) and measurement parameters of the CIC, its robustness will be assessed, and a method proposal will be developed. In a validation round robin test, the process characteristics will be determined for this method proposal.

The result of the research project will be the recommendation of a validated measuring method for the detection of the sum parameter PFAS in product and environmental samples. This method will be applied to assess the hazard potential of PFAS and will be used in the future to verify the conformity of products according to the requirements of the REACH restriction proposal for PFAS.

## Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis.....	9
Tabellenverzeichnis.....	11
Abkürzungsverzeichnis.....	12
Zusammenfassung .....	14
Summary .....	18
<b>1 Einleitung.....</b>	<b>21</b>
1.1 Problemstellung .....	21
1.2 Regulatorischer Hintergrund.....	22
1.3 Fachlicher Kenntnisstand .....	22
<b>2 Material und Methoden.....</b>	<b>24</b>
2.1 Auswahl Produkte und Probenbeschaffung.....	24
2.1.1 Übersicht Untersuchungsmaterial.....	24
2.2 Probenvorbereitung.....	24
2.3 Analytik .....	24
2.3.1 Combustion Ion Chromatography – CIC .....	26
2.3.1.1 Qualitätssicherung und -kontrolle .....	27
2.3.1.2 EOF-Analytik mittels CIC.....	30
2.3.1.3 TF-Analytik mittels CIC .....	31
2.3.2 Target Analytik mittels LC-MS/MS Spektrometrie.....	31
2.3.3 Fluortelomer Analytik mittels GC-MS-Spektrometrie .....	32
2.4 Methodenentwicklung.....	33
2.4.1 Methodenentwicklung zur optimierten Extraktion von Organofluorverbindungen EOF.....	33
2.4.2 Methodenentwicklung der hydrolytischen Extraktion von Organofluorverbindungen .....	34
2.4.3 Gesamtfluor Analytik.....	36
2.4.4 Selektive hydrolytische Extraktion von Fluortelomeralkoholen (Hydrolyse-Assay) .....	37
<b>3 Ergebnisse und Diskussion .....</b>	<b>38</b>
3.1 Ergebnisse der Summenparameteranalytik der Produktbeispiele .....	38
3.1.1 Textilproben.....	39
3.1.2 Papier-Verpackungsmaterialien .....	40
3.1.3 Teppichböden .....	42
3.1.4 Fluorpolymer-basierte Backmatten und -folien .....	44
3.1.5 Skiwachse .....	45
3.2 Ergebnisse der Target-analytisch bestimmten PFAS-Gehalte.....	48
3.2.1 Ergebnisse der LC-MS/MS-Analytik .....	48
3.2.2 THP-Assay und Ergebnisse der GC-MS-Analytik .....	52

3.3	Fluormassenbilanzierung: Summenparameter- und Target-Analyse .....	53
3.3.1	Ermittlung der Massenbilanz.....	53
3.3.2	Fluor-Massenbilanzierung der Messwerte .....	54
3.4	Qualitätskontrolle der hydrolytischen Extraktionsmethode.....	56
3.4.1	Synthese und Extraktion von Modellpolymeren .....	56
3.4.2	Quantifizierung der extrahierten Modellpolymere .....	57
3.5	Validierungsringversuch.....	59
3.5.1	Übersicht und Bedingungen .....	60
3.5.1.1	Extraktionsmethoden.....	60
3.5.1.2	Probenauswahl.....	60
3.5.1.3	Analysemethoden .....	61
3.5.1.4	Datenauswertung.....	61
3.5.2	Diskussion der Gesamtergebnisse .....	62
3.5.2.1	Hydrolytische Extraktion Hydro-EOF.....	62
3.5.2.2	Laboreigene Extraktion EOF .....	64
3.5.2.3	Quantifizierung der Referenzlösungen .....	66
3.5.3	Ergebnisdiskussion der CIC-Labore.....	67
3.5.3.1	Hydro-EOF Bestimmung mittels CIC.....	68
3.5.3.2	EOF-Bestimmung mittels CIC .....	68
3.5.3.3	Quantifizierung der Referenzlösungen mittels CIC.....	69
3.5.4	Feedback-Analyse und Fazit .....	70
4	Schlussfolgerungen und Ergebnistransfer.....	73
4.1	Schlussfolgerungen .....	73
4.2	Ergebnistransfer .....	74
4.3	Weiterer Forschungsbedarf .....	75
5	Quellenverzeichnis .....	76
A	Anhang: Analytische Details.....	80
A.1	Tabellen.....	80
A.2	Aufruf zum Validierungsringversuch.....	101
A.3	Ergebnisse der laborübergreifenden Versuchsstudie (alle teilnehmenden Labore).....	104
A.4	Ergebnisse der laborübergreifenden Versuchsstudie (ausschließlich CIC-Labore) .....	112

## Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1:	Übersicht der bekannten Summenparameter zur Fluoridanalytik ....	25
Abbildung 2:	Aufbau der Combustion Ionenchromatographie .....	27
Abbildung 3:	Übersicht der Wiederfindungsmessungen (n=3) ausgewählter PFAS mittels CIC sowie Ausschnitt der Fluortelomerderivate- Wiederfindungen .....	29
Abbildung 4:	Bestehende Extraktionsabläufe für die Summenparameteranalytik EOF und AOF .....	31
Abbildung 5:	pH-optimierte Extraktionsmethode zur EOF-Analytik von Kosumprodukten.....	34
Abbildung 6:	Schematische Darstellung der thermischen Hydrolyse von beispielhaften Fluortelomerderivaten mit NaOH .....	35
Abbildung 7:	Ablauf der hydrolytischen Extraktionsmethode zur Bestimmung des Summenparameters „Hydrolysierbares Organische gebundenes Fluor“ (HOF) .....	36
Abbildung 8:	Auswahl der EOF-Extraktionsmethoden am Beispiel zweier Textilienproben .....	38
Abbildung 9:	PFAS-Summenparameterwerte der Textilproben nach Einwaage .....	39
Abbildung 10:	PFAS-Summenparameterwerte der Textilproben nach Fläche .....	40
Abbildung 11:	PFAS-Summenparameterwerte der Verpackungsmaterialproben nach Einwaage .....	41
Abbildung 12:	PFAS-Summenparameterwerte der Verpackungsmaterialproben nach Fläche .....	42
Abbildung 13:	PFAS-Summenparameterwerte der Teppichproben nach Einwaage .....	43
Abbildung 14:	PFAS-Summenparameterwerte der Teppichproben nach Fläche .....	43
Abbildung 15:	PFAS-Summenparameterwerte der Backmattenproben nach Einwaage .....	44
Abbildung 16:	PFAS-Summenparameterwerte der Backmattenproben nach Fläche .....	45
Abbildung 17:	Gegenüberstellung der EOF-Extraktionsmethoden am Beispiel zweier Skiwachsproben .....	46
Abbildung 18:	PFAS-Summenparameterwerte der Abfahrts-Ski-Wachse (1-19) nach Einwaage .....	47
Abbildung 19:	PFAS-Summenparameterwerte der Langlauf-Ski-Wachse (20-36) nach Einwaage .....	48
Abbildung 20:	Gesamtübersicht der Verteilung der Einzelkomponenten sowie der quantifizierten Werte in jeder Probe gemessen mittels LC-MS/MS Spektrometrie .....	49
Abbildung 21:	Gesamtübersicht der Verteilung der Fluortelomeralkohole nach Anwendung des THP-Assays quantifiziert mittels GC-MS Spektrometrie .....	52
Abbildung 22:	Massenbilanzübersicht der Summenparameter HOF (grün) und EOF (violett), THP(FTOH) (rot) und Summenwert LC-MS/MS (gelb)	

	der extrahierten Fluorverbindungen.....	55
Abbildung 23:	Schematische Übersicht der Polymersynthese, der hydrolytische Extraktion und anschließender Analyse mittels CIC als Summenparameter EOF und HOF. ....	57
Abbildung 24:	Vergleich der gemittelten Summenparameter für Fluor TF, EOF und HOF (vor und nach der Aufarbeitung) sowie der Target-Analysedaten THP(FTOH) von Fluorpolymermodellen (N:2-FT-PAC; N = 4, 6, 8, 10) (links); Vergleich der gemittelten Extraktionseffizienz in Masse-% der Hydrolyse und des Standard-EOF-Ansatzes für Fluorpolymermodellverbindungen (rechts). ....	58
Abbildung 25:	Übersicht der vorgeschlagenen Zeitplanung des Ringversuchs .....	59
Abbildung 26:	Grafische Übersicht der Extraktionsvorschrift gemäß des Ringversuchs .....	60
Abbildung 27:	Übersicht der im Ringversuch verteilten Probenmaterialien und Referenzlösungen.....	61
Abbildung 28:	Übersicht der verwendeten Analysengeräte (Kreisanteile) sowie erzielte Bereiche der rel. laborinterne Standardabweichungen (Zahlen) der Summenparameter Hydro-EOF (oben) und EOF (unten) für „total carpet“ (l.) sowie „total paper“ (r.).....	64

## Tabellenverzeichnis

Tabelle 1:	Aufstellung der Terminologie der Messsystemanalyse.....	62
Tabelle 2:	Zusammenfassung der wichtigsten Ergebnisdaten aus der Ringversuchsstudie.....	66
Tabelle 3:	Übersicht der verschiedenen PFAS-Referenzlösungen .....	66
Tabelle 4:	Zusammenfassung der CIC-exklusiven Ringversuchsdaten.....	69
Tabelle 5:	Übersicht der Performance für die mittels CIC analysierten PFAS- Referenzlösungen.....	70
Tabelle 6:	Detaillierte Probenübersicht .....	80
Tabelle 7:	Mittelwerte aller mittels CIC-Analyse untersuchten Proben (Fluorid in µg/g) .....	86
Tabelle 8:	PFAS-Einzelverbindungs-nachweise der Textil- und Verpackungsproben quantifiziert mittels LC-MS/MS Spektrometrie (PFAS in ng/g) .....	88
Tabelle 9:	Mittelwerte aller mittels GC-MS-Analyse untersuchten Proben (Fluorid in µg/g).....	88
Tabelle 10:	Gesamtübersicht aller gemessenen Mittelwerte und Fluormassenbilanz aller untersuchten Proben (Fluorid in µg/g).....	94
Tabelle 11:	Mittelwerte der mittels CIC-Analyse untersuchten FT-Polyacrylat- Proben (Fluorid in µg/g) .....	98
Tabelle 12:	Qualifizierungs- und Quantifizierungsionen im MS- Mehrreaktionsverfahren und isotopenmarkierte interne Standards, die zur Quantifizierung der PFAS-Targets für alle untersuchten Verbrauchsgüterproben verwendet wurden. ....	99
Tabelle 13:	Übersicht der analysierten PFAS-Einzelverbindungen .....	100

## Abkürzungsverzeichnis

<b>µg/g</b>	Mikrogramm pro Gramm
<b>µg/L</b>	Mikrogramm pro Liter
<b>AFFF</b>	Aqueous Film-Forming Foam
<b>AIBN</b>	Azobis(isobutyronitril)
<b>AOF</b>	Summenparameter Adsorbierbares organisch gebundenes Fluor
<b>AOX</b>	Summenparameter Adsorbierbare organisch gebundene Halogene (X = F, Cl, Br, I)
<b>BG</b>	Bestimmungsgrenze
<b>BMUV</b>	Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz, nukleare Sicherheit und Verbraucherschutz
<b>CIC</b>	Verbrennung-ionenchromatographie ( engl. combustion ion chromatography)
<b>ECHA</b>	Europäische Chemikalienagentur
<b>EOF</b>	Summenparameter Extrahierbares organisch gebundenes Fluor
<b>FT-Acrylat</b>	Fluortelomeracrylat
<b>FTOH</b>	Fluortelomeralkohol
<b>FTSA</b>	Fluortelomersulfonsäure
<b>GC-MS</b>	Gaschromatographie gekoppelt mit Massenspektrometrie
<b>HCl</b>	Salzsäure
<b>HFPO-DA</b>	Hexafluorpropylenoxiddimersäure
<b>HOF</b>	Summenparameter Hydrolysierbares organisch gebundenes Fluor (hydrolyzable organically bound fluorine)
<b>HR-CS-GF-MAS</b>	Hochauflösende kontinuierliche Graphitrohr-Molekülabsorptionsspektroskopie
<b>IC</b>	Ionenchromatographie
<b>IF</b>	Summenparameter „Anorganisches Fluorid“ (engl. „inorganic fluorine“)
<b>ISE</b>	Ionenselektive Elektrode
<b>LC-MS/MS</b>	Flüssigchromatographie gekoppelt mit Massenspektrometrischer Analytik
<b>MeOH</b>	Methanol
<b>mg/g</b>	Milligramm pro Gramm
<b>mg/L</b>	Milligramm pro Liter
<b>MTBE</b>	Methyl- <i>tert</i> -butylether
<b>N<sub>2</sub></b>	Stickstoff
<b>NaOH</b>	Natriumhydroxid
<b>NEOF</b>	NEOF: Nicht extrahierbares organisches Fluor
<b>ng/g</b>	Nanogramm pro Gramm
<b>PBT/vPvB</b>	Persistent, bioakkumulativ, toxisch/ sehr persistent, sehr bioakkumulativ
<b>PFAS</b>	Per- und polyfluorierte alkylierte Substanzen (engl. per- and polyfluorinated alkylated substances)
<b>PFBA</b>	Perfluorbutansäure



<b>PFBS</b>	Perfluorbutansulfonsäure
<b>PFCA</b>	Perfluorcarbonsäure (engl. perfluorocarboxylic acid)
<b>PFHxA</b>	Perfluorhexansäure
<b>PFOA</b>	Perfluoroctansäure
<b>PFOS</b>	Perfluoroctansulfonsäure
<b>PFPD</b>	Perfluorpentadecan
<b>PFSA</b>	Perfluorsulfonsäure (engl. perfluorosulfonic acid)
<b>PFUDA</b>	Perfluorundecansäure
<b>PMT</b>	Persistent, mobil, toxisch
<b>PP</b>	Polypropylen
<b>ppb</b>	parts per billion, „milliardstel Anteile“
<b>ppm</b>	parts per million, „millionstel Anteile“
<b>PTFE</b>	Polytetrafluorethylen, Teflon®
<b>REACH</b>	Registration, evaluation, authorisation of chemicals (Registrierung, Bewertung und Zulassung von Chemikalien)
<b>RoHS</b>	Restriction of Hazardous Substances
<b>RSD</b>	Relative Standard Deviation (Relative Standardabweichung)
<b>RT</b>	Raumtemperatur
<b>SFP</b>	Polymer mit fluorierten Seitenketten (engl. side-chain fluorinated polymer)
<b>SIM</b>	Selected Ion Monitoring
<b>SPE</b>	Festphasenextraktion (engl. solid phase extraction)
<b>SVHC</b>	Besonders besorgniserregende Stoffe (engl. substances of very high concern)
<b>TF</b>	Summenparameter Gesamtheit des zu analysierenden Fluors (engl. total fluorine)
<b>THP</b>	Summenwert “total hydrolyzable precursor”
<b>TOP</b>	Summenwert aller oxidierbaren PFAS-Vorläufer (engl. total oxidizable precursor)
<b>UBA</b>	Umweltbundesamt, Dessau
<b>WEEE</b>	Waste of Electrical and Electronic Equipment

## Zusammenfassung

Die besonderen Eigenschaften von per- und polyfluorierten Alkylsubstanzen (PFAS) führten in der Vergangenheit zu vielfältigen und vorteilhaften Anwendungen in Produkten, aber auch zu problematischem Verhalten in der Umwelt. Die Einzelstoffanalytik von PFAS ist sehr zeit- und kostenintensiv. Hinzu kommt, dass eine Vielzahl von fluororganischen Verbindungen mit der Standardanalytik nicht erfasst werden und somit unberücksichtigt bleiben. Im Rahmen des beschriebenen Forschungsvorhabens wurde die Eignung summenparametrischer Analysemethoden zur Quantifizierung von PFAS in Produktproben untersucht und bewertet. In diesem Zusammenhang wurden neue Extraktionsmethoden mit bereits existierenden Methoden verglichen.

Für die geplanten Lösemittelextraktionen und anschließenden Combustion Ion Chromatography (CIC) - Verbrennungsanalysen wurden verschiedene Materialien beschafft. Dazu gehören wasserabweisende Textilien aus dem Outdoor-Segment, Lebensmittelverpackungen auf Papierbasis mit fettabweisenden Eigenschaften, schmutzabweisende Teppichböden, antihaft-beschichtete Backfolien/-matten sowie verschiedene Abfahrts- und Langlaufskiwachse. Vor der Probenextraktion wurden gleichflächige Ausschnitte erzeugt und deren Gewicht dokumentiert. Aufgrund ihrer Beschaffenheit war diese Prozedur für die Skiwachse nicht möglich.

Die Summenparameter-Analytik zielt darauf ab, per- und polyfluorierte Schadstoffe umfassender zu quantifizieren. Anstelle herkömmlicher LC-MS/MS-Methoden werden Summenparameter wie 'Total Fluorine' (TF) verwendet, um den Gesamtfluorgehalt in einer Probe zu bestimmen. Dabei spielt die CIC eine entscheidende Rolle. Die Methode ermöglicht eine präzise TF-Analyse von Feststoffproben, wobei die Qualitätssicherung durch Kalibrierung, Wiederfindungsanalysen und methodenspezifische Extraktionsverfahren gewährleistet ist. Der Einsatz der EOF- und AOF-Analytik mittels CIC bietet eine praktikable Möglichkeit zur Charakterisierung von Summenparametern, die ohne zertifizierte Standardlösungen auskommt.

Zum Vergleich wurden flüssig-chromatographische Separationen mittels HPLC-MS/MS-Spektrometrie zur PFAS-Einzelstoffanalyse aus den verschiedenen Materialprobenextrakten durchgeführt. Die LC-MS/MS-Analyse umfasste 25 Verbindungen, darunter PFAAs und PFASs der Kettenlängen C<sub>4</sub>-C<sub>12</sub>. Zusätzlich wurden GC-MS-spektrometrische Methoden eingesetzt und die Ergebnisse, mit denen der Summenparameter-Extraktion verglichen. Die präzise Extraktion und Analytik unterstützt die Erstellung einer Fluorbilanzübersicht für verschiedene Materialproben. Insgesamt bietet die vorgestellte Methodik einen ganzheitlichen Ansatz für die PFAS-Analytik und zeigt vielversprechende Ergebnisse in Bezug auf Genauigkeit und Reproduzierbarkeit.

Die Methodenentwicklung in diesem Forschungsvorhaben konzentrierte sich auf die Analyse von PFAS in Konsumgütern. Ein zentraler Aspekt war die Entwicklung eines innovativen Extraktionsprotokolls, das mit der Bestimmung des Summenparameters EOF durch CIC-Analytik gekoppelt wird. Frühere Methoden konzentrierten sich auf die Analyse von methanolischen, pH-neutralen Extrakten. Das übergeordnete Ziel bestand darin, eine Extraktionsmethode zu entwickeln, die einen höheren Anteil des organisch gebundenen Fluors erfasst, um die Lücke des unbekanntem Anteils an organisch gebundenem Fluor weiter zu schließen.

Es wurden zwei unterschiedliche Ansätze verfolgt, um eine verbesserte Extraktion zu erreichen: Im ersten Ansatz wurde versucht, durch die Einstellung des pH-Wertes in methanolischen Lösungen eine verbesserte Extraktion zu erreichen. Der zweite Ansatz zielte darauf ab, auch unlösliche PFAS-Anteile extrahierbar zu machen.

Für die verbesserte Erfassung von Organofluorverbindungen wurde eine Methode entwickelt, bei der die Proben in methanolischer NaOH-Lösung bei erhöhter Temperatur extrahiert werden. Der Extrakt wird aufkonzentriert und mittels CIC analysiert. Die so genannte hydrolytische Summenparameter

„hydrolyzable organically bound fluorine“ (HOF) zielt dabei auf die zusätzliche Erfassung von chemisch gebundenen PFAS aus Quellen fluorierter Seitenketten. Die Methode basiert auf der hydrolytischen Umwandlung von PFAS-haltigen Materialproben in lösliche Vorläuferverbindungen. Zum Vergleich wurde ebenfalls eine Gesamtfluor-Analytik durchgeführt, die auf der pyrohydrolytischen Methode basiert. Der Summenparameter Total Fluor (TF) wurde als Äquivalent für den maximal bestimmbaren Anteil von Fluor in einer Probe betrachtet und diente in allen Studien als Referenzgröße. Abschließend wurden selektive hydrolytische Extraktionen von Fluortelomeralkoholen (FTOH) durchgeführt wobei der FTOH-Gehalt der Proben quantifiziert wurde.

Die Ergebnisse der Untersuchungen können wie folgt zusammengefasst werden: Die Analyse der Textilproben ergab stoffspezifische Unterschiede in den PFAS-Summenparametern, wobei die HOF-Methode durchschnittlich höhere Werte lieferte (1,32-58,1 µg/g). Die Arbeit verdeutlichte, dass die Korrelation zwischen den Extraktionsmethoden je nach Stoffklasse variieren kann. Für Papierverpackungen zeigte die EOF-Methode eine effizientere Extraktion als die hydrolytische Methode (0,08-19,7 µg/g), während die Unterschiede bei Teppichen geringer waren (0,03-0,18 µg/g). Bei Backmatten und -folien auf Fluorpolymerbasis zeigte die EOF-Methode im Vergleich zur hydrolytischen Methode nur begrenzte Mengen extrahierbarer PFAS (0,05-7,78 µg/g). Bei der Analyse von Skiwachsen konnte gezeigt werden, dass mit der HOF-Methode höhere PFAS-Gehalte extrahiert wurden als mittels Standardmethode. Die Bestimmung der Fluorgehalte von Abfahrtswachs zeigte eine gute Korrelation zwischen den Summenparametern (0,1-1488 µg/kg), während die Analyse von der Langlaufwachs im Durchschnitt niedrigere PFAS-Gehalte aufwies (6,25-39,4 µg/kg).

Sämtliche target-analytischen Messungen ergaben PFAS-Gesamtkonzentrationen zwischen 1,22 und 1062 ng/g. PFBS wurde in fast allen Produktproben nachgewiesen, während PFDA in keiner Probe gefunden wurde. Textilproben von gebrauchter Outdoor-Bekleidung enthielten PFOA und PFOS, Papierproben wiesen erhöhte Gehalte an PFBA, PFBS und PFOS auf. Teppichproben wiesen niedrigere Gehalte an PFAS auf, wobei HFPO-DA die häufigste Substanz war. Proben von Backmatten wiesen niedrige Summengehalte an PFAS auf, wobei PFBA und PFBS dominierten. Die „total hydrolyzable precursor“ Analyse (THP) mittels GC-MS konzentrierte sich auf die Vorläufersubstanzen des Fluortelomeralkohols (FTOH). SFP-basierte Textilproben zeigten hohe THP-Werte, hauptsächlich aufgrund von 6:2- und 8:2-FTOH. Papierproben wiesen niedrige THP-Werte auf, die hauptsächlich auf 6:2-FTOH zurückzuführen waren. Teppich- und Backblechproben wiesen keine FTOH-Werte über der Nachweisgrenze auf.

Zur Bewertung der Messergebnisse wurde für fünf Probengruppen eine Fluormassenbilanzierung auf der Basis von CIC-Analyse, LC- und GC-MS-Spektrometrie durchgeführt. Die Textilproben wiesen hohe TF-Werte auf, die hauptsächlich auf Fluorpolymerbeschichtungen zurückzuführen waren. Die HOF- und EOF-Ansätze ergaben Fluor-Wiederfindungsraten von 0,4-22,7 % bzw. 0,49-20,9 %, während der THP-Assay 7,5-96,9 % ergab. Papier- und Teppichproben wiesen niedrigere TF-Werte auf (0,63-28,6 % für Papier, 9,51-24,9 % für Teppich), wobei die HOF- und EOF-Ansätze ähnliche Ergebnisse lieferten. Der THP-Assay ergab Werte zwischen 0,82-73,3 % für Papierproben, während Teppichproben unter der Nachweisgrenze lagen. Backfolienproben auf PTFE-Basis zeigten hohe Gesamtfluorwerte im Prozentbereich mit geringen Wiederfindungen (0,0006-1,19 %) für HOF und niedrigen Werten (bis zu 0,04 %) für EOF. Die Massenbilanz für Fluor wurde durch den hohen Anteil an unlöslichen fluororganischen Polymeren beeinflusst, was zu ungenauen Bewertungen führte.

Zur Evaluation der Extraktionsmethoden und der CIC-Analyse wurden synthetisierte Polyacrylatpolymerproben verwendet. Die Polyfluortelomeracrylate (4:2-10:2-FT-Acrylat) wurden nach angepassten Literaturverfahren via radikalische Polymerisation synthetisiert und anschließend mittels CIC-Analyse untersucht. Die TF-Werte lagen zwischen 396 und 578 mg/g, die HOF-Werte für Gesamtfluorid in der Extraktionslösung zwischen 148 und 391 mg/g. Dies entspricht einer Fluoridwiederfindung von 36,7-74 % bezogen auf die TF-Werte. Das Hydrolyseverfahren führte zu niedrigeren HOF-Werten (15-210 mg/g) mit einer Fluoridwiederfindung von 3,8-36,3 %. Das EOF-Verfahren ergab niedrigere Werte (17-47 mg/g) mit Wiederfindungsraten von 3,5-11,7 %. Die

THF(FTOH)-Target-Analyse lieferte die besten Ergebnisse mit einer Wiederfindung von 100 % für 4:2-FTOH, während länger-kettige FTOHs niedrigere Wiederfindungsraten aufwiesen. Es zeigte sich, dass kürzer-kettige Verbindungen wie 4:2- und 6:2-FTOH aufgrund ihrer höheren Reaktivität und möglicher Verluste während der Aufarbeitung unter dem hydrolytischen Extraktionsverfahren leiden können.

Im Rahmen eines internationalen Ringversuchs zur Methodvalidierung wurde die Eignung der entwickelten PFAS-Extraktionsmethode für Verbraucherprodukte mittels CIC und anderer analytischer Methoden für die PFAS-Analytik überprüft. Der Vorversuch diente der Bewertung von Reproduzierbarkeit, Übertragbarkeit und Robustheit der Gesamtmethode sowie der Optimierung potenzieller Arbeitsanweisungen. Von den insgesamt 22 weltweiten Laboren reichten 14 nach einer achtwöchigen Bearbeitungsphase ihre Analysedaten ein. Die Extraktionsmethoden wurden umfassend beschrieben, um eine laborinterne Vergleichbarkeit zu ermöglichen. Dabei waren insgesamt vier unterschiedliche Analyseverfahren beteiligt, mit denen eine summenparametrische Analytik möglich ist. Um eine Vergleichsbasis der Methoden zu schaffen, wurden zusätzlich laboreigene Verfahren auf freiwilliger Basis zugelassen. Die Datenauswertung wurde gemäß ISO 5725-5 durchgeführt. Die teilnehmenden Labore untersuchten dabei jeweils vorbereitete Teppich- (carpet) und Papierproben (paper).

Bei der hydrolytischen Extraktion (Hydro-EOF) der Teppichproben wurde ein Mittelwert von 0,279 µg/g ermittelt. Die Wiederholpräzision betrug 13,2 % und die Reproduzierbarkeit 96,4 %. Die Papierproben ergaben einen Mittelwert von 1,22 µg/g, eine Wiederholpräzision von 8,69 % und eine Reproduzierbarkeit von 86,4 %. Laboreigene Extraktionen (EOF) zeigten eine höhere Streuung, insbesondere bei Papierproben (0,918 µg/g). Die Wiederholgenauigkeit betrug 13,0 %, während die Reproduzierbarkeit bei 103,5 % lag. Die Quantifizierung der begleitend im Ringversuch zur Qualitätsüberprüfung ausgegebenen Referenzlösungen ergab Wiederfindungswerte von 111,3 % und 88,5 %. Unterschiede zwischen den Analysemethoden traten insbesondere bei höheren Konzentrationen auf. Die Ergebnisse zeigen, dass die hydrolytische Methode homogener und reproduzierbarer ist als laboreigene Extraktionsmethoden der Teilnehmer, die zu höherer Streuung neigen und stärker von der gewählten Methode beeinflusst werden. Die Untersuchung der Referenzlösungen liefert Hinweise auf mögliche Verluste und zeigt Trends in der Verfahrensleistung auf.

Zusätzlich wurden die Leistungen der neun CIC-Labore im Ringversuch separat bewertet. Die Hydro-EOF-Bestimmung von Teppichproben ('total carpet') ergab einen Mittelwert von 0,277 µg/g. Für Papierproben ('total paper') betrug der Mittelwert 1,742 µg/g. Sieben der neun Labore wiesen eine gute Messpräzision auf. Die separate EOF-Bestimmung durch CIC ergab für Teppichproben einen Mittelwert von 0,478 µg/g und für Papierproben 3,632 µg/g. Die Wiederfindung der Referenzlösungen betrug im Mittel 2.403 µg/g bzw. 30.49 µg/g. Beide Werte wurden mit hoher Präzision erreicht. Die CIC-Laboratorien zeigten insgesamt eine gute Wiederfindungsgenauigkeit, wobei die Ergebnisse zwischen den Laboratorien variierten. Bei der exklusiven Betrachtung der CIC-Resultate zeigte sich eine höhere Wiederfindungsgenauigkeit, jedoch eine niedrigere laborinterne Standardabweichung im Vergleich zur Gesamtbetrachtung. Der Ringversuch zur PFAS-Extraktion in Konsumartikeln zeigt, dass unterschiedliche Messverfahren verschiedene Unsicherheiten verursachen. Die CIC-Laboratorien liefern insbesondere für die Referenzlösungen und den Hydro-EOF Summenparameter die robustesten Werte. Schwankungen zwischen den Laboratorien sind dabei auf Erfahrung, Arbeitsschritte und Kalibrierung zurückzuführen. Trotz der geringen Teilnehmerzahl wird der Versuch als erfolgreich angesehen und bietet die Ableitung von Optimierungsmöglichkeiten für die PFAS-Analytik.

Die Untersuchung von PFAS-halten Konsumgütern zeigt, dass die CIC eine präzise Methode zur Fluorquantifizierung darstellt. Der hydrolytische Summenparameter (HOF) optimiert die Extraktion von Fluorpolymeren, während der klassische EOF-Ansatz für Proben mit geringeren PFAS-Konzentrationen effektiver ist. Der THP-Assay zeigt begrenzte Anwendbarkeit ohne Fluortelomer-Analyten, liefert jedoch zuverlässige Resultate für Textil- und Papierproben. Insgesamt sind CIC-basierte Methoden breiter anwendbar und für die Messung von PFAS-Summenparametern in verschiedenen Matrices gut geeignet.

Im Validierungsringversuch konnten die Vorteile der CIC-Analytik zusätzlich untermauert werden. Zukünftige Entwicklungen sollten sich auf die verlustfreie Aufarbeitung, Matrixübertragbarkeit und Vereinfachung des Verfahrens konzentrieren, da CIC derzeit zu den zuverlässigsten Methoden für die PFAS-Analytik von Verbraucher\*innenprodukten zählt.

## Summary

Per- and polyfluorinated alkyl substances (PFAS) are widely used in a variety of products due to their unique properties, but their persistence in the environment is a major concern. Analyzing individual PFAS substances is a time-consuming and expensive process. Moreover, many fluoroorganic compounds are not included in standard analysis, which results in their being overlooked. As part of the research project described above, we investigated and evaluated the suitability of sum-parametric analysis methods for quantifying PFAS in product samples. In this context, we compared new extraction methods with existing ones and procured various materials for the planned solvent extractions and subsequent Combustion Ion Chromatography (CIC) combustion analyses. The products tested were water-repellent textiles for outdoor use, paper-based food packaging with grease-repellent properties, dirt-repellent carpets, non-stick coated baking foils/mats, and various downhill and cross-country ski waxes.

Before extracting the samples, we produced uniform cut-outs and documented their weight. However, this was not possible for the ski waxes due to their nature. The objective of sum parameter analysis is to comprehensively quantify perfluorinated and polyfluorinated pollutants. Instead of using conventional LC-MS/MS methods, sum parameters such as total fluorine (TF) are utilized to determine the entire fluorine content in a sample. CIC plays a crucial role in this process. The method enables precise TF analysis of solid samples, with quality assurance ensured by calibration, recovery analyses, and method-specific extraction procedures. The analysis of EOF and AOF using CIC provides a practical method for characterizing sum parameters without the need for certified standard solutions.

Liquid chromatographic separations were carried out for PFAS single substance analysis from various material sample extracts using HPLC-MS/MS spectrometry. The analysis included 25 compounds, such as PFAAs and PFSA of chain lengths C4-C12. Additionally, GC-MS spectrometry was utilized, and the outcomes were compared to those of the sum parameter extraction. The accurate extraction and analysis aid in creating a fluorine balance overview for various material samples. Overall, the presented methodology provides a comprehensive approach for PFAS analysis and exhibits promising results in terms of accuracy and reproducibility.

The method development in this research project focused on the analysis of PFAS in consumer products. The development of an innovative extraction protocol coupled with the determination of the sum parameter EOF by CIC analysis was a central aspect. Previous methods focused on analyzing methanolic, pH-neutral extracts. The overall goal was to develop an extraction method that captures a higher fraction of organically bound fluorine to further close the gap of the unknown fraction of organically bound fluorine.

Two different approaches were utilized to achieve improved extraction: The first approach involved adjusting the pH in methanolic solutions, while the second approach aimed to make insoluble PFAS components extractable.

To improve the detection of organofluorine compounds, a method was developed. Samples are extracted in methanolic NaOH solution at elevated temperature, and the extract is concentrated and analyzed using CIC. The hydrolytic sum parameter, known as 'hydrolyzable organically bound fluorine' (HOF), aims to detect chemically bound PFAS from sources of fluorinated side chains. The method is based on hydrolytically converting PFAS-containing material samples into soluble precursor compounds. Additionally, a total fluorine analysis based on the pyrohydrolytic method was carried out for comparison. The sum parameter total fluorine (TF) was used as a reference value for the maximum determinable amount of fluorine in a sample in all studies. Finally, we performed selective hydrolytic extractions of fluorotelomer alcohols (FTOH) and quantification of their content in the samples.

The results of the tests can be summarized as follows: The analysis of the textile samples showed substance-specific differences in the PFAS sum parameters, with the HOF method yielding higher values



on average (1.32-58.1 µg/g). The work showed that the correlation between the extraction methods can vary depending on the substance class. For paper packaging, the EOF method gave a more efficient extraction than the hydrolysis method (0.08-19.7 µg/g), whereas for carpets the differences were smaller (0.03-0.18 µg/g). For fluoropolymer-based baking mats and films, the EOF method showed only limited amounts of extractable PFAS (0.05-7.78 µg/g) compared to the hydrolysis method. The analysis of ski waxes showed that the HOF method extracted higher levels of PFAS than the standard method. The determination of the fluorine content of downhill waxes showed a good correlation between the sum parameters (0.1-1488 µg/kg), while the analysis of cross-country waxes showed on average lower PFAS contents (6.25-39.4 µg/kg).

All target analytical measurements showed total PFAS concentrations between 1.22 and 1062 ng/g. PFBS was detected in almost all product samples, while PFDA was not found in any sample. Textile samples of used outdoor clothing contained PFOA and PFOS, paper samples showed elevated levels of PFBA, PFBS and PFOS. Carpet samples showed lower levels of PFAS, with HFPO-DA being the most abundant substance. Baking mat samples showed low sum levels of PFAS, with PFBA and PFBS dominating. THP analysis by GC-MS focused on fluorotelomer alcohol (FTOH) precursors. SFP-based textile samples showed high THP levels, mainly due to 6:2 and 8:2 FTOH. Paper samples showed low THP levels, mainly due to 6:2 FTOH. Carpet and baking sheet samples did not show FTOH levels above the detection limit.

Fluorine mass balances based on CIC analysis, LC and GC-MS spectrometry were performed for five groups of samples to evaluate the measurement results. The textile samples showed high TF values, mainly due to fluoropolymer coatings. The HOF and EOF assays yielded fluorine recoveries of 0.4-22.7 % and 0.49-20.9 % respectively, while the THP assay yielded 7.5-96.9 %. Paper and carpet samples had lower TF values (0.63-28.6 % for paper, 9.51-24.9 % for carpet), with the HOF and EOF assays giving similar results. The THP assay gave values between 0.82-73.3 % for paper samples, while carpet samples were below the detection limit. PTFE-based baking film samples showed high total fluorine values in the percentage range with low recoveries (0.0006-1.19 %) for HOF and low values (up to 0.04 %) for EOF. The mass balance for fluorine was affected by the high proportion of insoluble fluoroorganic polymers, leading to inaccurate assessments.

Synthesized polyacrylate polymer samples were used to evaluate the extraction methods and CIC analysis. The polyfluorotelomer acrylates (4:2-10:2-FT-acrylate) were synthesized by radical polymerization according to adapted literature procedures and subsequently investigated by CIC analysis. The TF values were between 396 and 578 mg/g, the HOF values for total fluoride in the extraction solution between 148 and 391 mg/g. This corresponds to a fluoride recovery of 36.7-74 % in relation to the TF values. The hydrolysis method gave lower HOF values (15-210 mg/g) with a fluoride recovery of 3.8-36.3 %. The EOF method gave lower values (17-47 mg/g) with recoveries of 3.5-11.7 %. THF(FTOH) target analysis gave the best results with a recovery of 100 % for 4:2-FTOH, while longer chain FTOHs showed lower recoveries. It was discovered that shorter chain compounds, such as 4:2 and 6:2-FTOH, may be affected by the hydrolytic extraction process due to their higher reactivity and potential losses during work-up.

As part of an international ring trial, the suitability of the PFAS extraction method developed for consumer products was tested using CIC and other analytical methods for PFAS analysis. The preliminary study was used to assess the reproducibility, transferability and robustness of the overall method and to optimize potential work instructions. Out of a total of 22 initially registered laboratories worldwide, 14 submitted their analytical data after an eight-week processing period. The extraction methods were described in detail to allow comparability between laboratories. A total of four different analytical methods were used, allowing sum-parametric analysis. To establish a basis for comparison of the methods, additional in-house procedures were approved voluntarily. The data were analyzed according to ISO 5725-5. The participating laboratories analyzed carpet and paper samples prepared for the ring trial.

A mean value of 0.279 µg/g was determined in the hydrolytic extraction (Hydro-EOF) of the carpet samples. The repeatability was 13.2 % and the reproducibility was 96.4 %. The paper samples gave a mean value of 1.22 µg/g, a repeatability of 8.69 % and a reproducibility of 86.4 %. The in-house extractions (EOF) showed a higher variation, especially for paper samples (0.918 µg/g). The repeatability was 13.0 % and the reproducibility was 103.5 %. The recovery of the reference solutions was 111.3 % and 88.5 %, respectively. Differences between the analytical methods occurred mainly at higher concentrations. The results show that the hydrolytic method is more homogeneous and reproducible than laboratory in-house extractions, which tend to be more scattered and more influenced by the method chosen. Analysis of the reference solutions provides an indication of possible losses and shows trends in process performance.

In addition, the performance of the nine CIC laboratories was evaluated separately in the ring trial. The mean Hydro-EOF value for carpet samples ("total carpet") was 0.277 µg/g. For paper samples ("total paper"), the mean value was 1.742 µg/g. Seven of the nine laboratories showed a good precision. The exclusive evaluation of ring trial results for EOF determination by CIC resulted in a mean value of 0.478 µg/g for carpet samples and 3.632 µg/g for paper samples. The mean recovery of the reference solutions was 2.403 µg/g and 30.49 µg/g, respectively. Both values were obtained with high precision. Overall, the CIC laboratories showed good recovery rates, although results varied between laboratories. When only the CIC results were considered, the recovery rates were higher, but the intra-laboratory standard deviation was lower compared to the overall results. The interlaboratory comparison of PFAS extraction in consumer products shows that different measurement methods lead to different uncertainties. The CIC laboratories provide the most robust values, especially for the reference solutions and the Hydro-EOF sum parameter. Variations between laboratories are due to experience, procedure and calibration. Despite the small number of participants, the exercise is considered successful and provides opportunities for drawing conclusions regarding optimization of PFAS analysis.

The analysis of PFAS-containing consumer products shows that CIC is an accurate method for fluorine quantification. The hydrolytic sum parameter (HOF) optimizes the extraction of fluoropolymers, while the classical EOF approach is more effective for samples with lower PFAS concentrations. The THP assay shows limited applicability without fluorotelomer analytes but provides reliable results for textile and paper samples. Overall, CIC-based methods are more widely applicable and well suited for the measurement of PFAS sum parameters in different matrices. The advantages of CIC analysis were further substantiated in the validation ring test. Future developments should focus on lossless processing, matrix transferability and simplification of the method, as CIC is currently one of the most reliable methods for PFAS analysis in consumer products.



# 1 Einleitung

## 1.1 Problemstellung

Nach wie vor wird die Verwendung von Einzelstoff-analytischen Methoden wie der Flüssigchromatographie-Massenspektrometrie (LC-MS/MS) zur Bestimmung von PFAS-Gehalten in Gütern, Produkten und Proben als Standardmethode eingesetzt. Im direkten Vergleich zu summenparametrischen Analysen wie dem TOP Assay oder dem EOF, zeigen sich jedoch zunehmend Differenzen in der Quantifizierbarkeit. Eine Reihe vergangener Arbeiten konnte zeigen, dass vor allem in Proben mit erhöhten PFAS-Gehalten eine zunehmende Anzahl an unter die Definition für PFAS fallenden Einzelverbindungen nicht mehr mittels LC-MS/MS Analytik nachweisbar ist. (Robel et al. 2017, Schultes et al. 2019, Aro et al. 2021, Aro et al. 2021, Herkert et al. 2022) An dieser Stelle rückt nun die Verwendung von Summenparametern zur Quantifizierung von PFAS in den Fokus. Die Parameter EOF und AOF erfordern jedoch andersartige Analysengeräte, wie die Combustion-Ionenchromatographie (CIC) oder die hochauflösende, kontinuierliche Graphitrohr-Molekülabsorptionsspektroskopie (HR-CS-GF-MAS), die im Vergleich zur LC-MS/MS Analytik -nach aktuellem Stand - in nur wenigen Analysenlaboren vorhanden sind. Ein Vergleich der beiden Summenparameter sowie auch der beiden aktuell verfügbaren Messmethoden für Wasserproben wurde unter Beteiligung zweier Fachbereiche der BAM durchgeführt (Gehrenkemper et al. 2021). Bei dieser Untersuchung hat sich der EOF als der praktikablere Summenparameter in Bezug auf die Messdauer herausgestellt, AOF als der sensiblere insbesondere unter Verwendung der HR-CS-GF-MAS-Messtechnik. Ein solcher Vergleich ist für Böden aktuell in der Vorbereitung und soll künftig realisiert werden. Für den Bereich der Konsumgüter wurde in Kooperation mit Prof. Zwiener von der Universität Tübingen, ein analytischer Methodenvergleich zur Extraktion und Wiederfindung von PFAS am Beispiel von imprägnierten Textilien durchgeführt. (Zweigle et al. 2023)

Ein weiterer, wenig beachteter Aspekt ist die Probenextraktion. Bisher wurden Extraktionsprotokolle für PFAS beinhaltende Produkte nur für Einzelstoff-analytische Methoden und die Verwendung des TOP-Assay optimiert (Robel et al. 2017, Liagkouridis et al. 2021, Nikiforov 2021, Rodgers et al. 2022). Für die Analytik mittels des Summenparameters EOF für Konsumgüter gibt es zwar schon Untersuchungen, doch wurden dabei die Extraktionsprotokolle der LC-MS-Analytik einfach übernommen und nur geringfügig angepasst (Schultes et al. 2018, Schultes 2019, Schultes et al. 2019, Koch et al. 2020). Folglich gibt es vor allem auf diesem Gebiet noch erhöhten Forschungsbedarf. Dabei liegt eine der Hauptherausforderungen in der Extraktion unterschiedlicher Matrixkompositionen mit dem Anspruch einheitliche Verfahrensergebnisse erzielen zu können. Ziel war es, durch ein angepasstes Extraktionsverfahren, bestehende Verfahren zu verbessern und deren Ausbeuten zu optimieren.

Der Summenparameter EOF kann darüber hinaus künftig als Monitoring-Tool für Produkte und Umweltmedien dienen, während die Einzelstoffanalytik (LC-MS/MS) speziellen Fragestellungen zum Verbleib spezifischer Verbindungen in der Umwelt dienen kann. Bestenfalls werden verschiedene Methoden in Kombination verwendet und somit ein ganzheitliches Bild der Analytik erhalten. Erste Literaturbeispiele haben bereits erfolgreiche Ansätze aufgezeigt und dienen als wertvolle Vergleichsbasis. (Zheng et al. 2023, Zweigle et al. 2023, Skedung et al. 2024)

## 1.2 Regulatorischer Hintergrund

Die Behörden von Deutschland, der Niederlande, Norwegen, Schweden und Dänemark haben sich 2021 darauf geeinigt, einen gemeinsamen REACH-Beschränkungsvorschlag auszuarbeiten, um die Risiken für die Umwelt und die menschliche Gesundheit durch die Herstellung und Verwendung einer breiten Palette von PFAS zu begrenzen.

Da es als das effizienteste Werkzeug der regulatorischen Kontrolle auf europäischer Ebene gilt, wurde von REACH ein Beschränkungsvorhaben für PFAS als Gesamtsubstanzklasse angekündigt. Dabei soll die Verwendung aller nicht essenziellen Verwendungen eingeschränkt werden. Mit In-Kraft-Treten einer umfassenden Beschränkung der Gruppe an PFAS würde sowohl für die Überwachung von Produkten als auch das Monitoring von Umweltmedien die Entwicklung eines validen und robusten Messverfahrens zur Erfassung von PFAS erforderlich werden. Das Messverfahren soll idealerweise PFAS-selektiv und im Rahmen der möglichen Messgenauigkeit und Empfindlichkeit die Einhaltung festgelegter Grenzwerte möglichst kostengünstig und mit vertretbarem Zeitaufwand bestimmen können. Zur Ermittlung der Notwendigkeit der unterschiedlichen Klassen von PFAS in deren jeweiligen Anwendungskontexten, wurden verschiedene Fragebögen an die Länder verteilt. Auf Basis dieser Erkenntnisse wurde im Februar 2023 ein entsprechendes Beschränkungsvorhaben der nicht-essentiellen Verwendung von PFAS verfasst und bei der europäischen Kommission eingereicht (ECHA 2023). Eine finale Entscheidung des gestellten Antrags wird frühestens 2025 erwartet.

Im Rahmen des hier bearbeiteten Projekts soll ein maßgeblicher Beitrag zur Erfüllung des Vorhabens geleistet werden. Der Fokus des Projekts liegt dabei auf der Weiterentwicklung der Summenparameteranalyse mittels Combustion Ion Chromatography.

## 1.3 Fachlicher Kenntnisstand

Seit dem Produktionsbeginn von PFAS im Jahr 1950 und der bis in unsere Zeit fortlaufenden Synthese weiterer fluororganischer Verbindungen mit vergleichbaren Eigenschaften (nach heutiger Definition mehr als 10.000 registrierte Substanzen) haben sowohl Anwendungsgebiete als auch Produktionsmengen einen steten Zuwachs erhalten (Wang et al. 2021). Die zahlreichen Anwendungen führten zu einer großflächigen Verbreitung dieser fluorierten Verbindungen in sämtlichen Umweltkompartimenten und wurden auch in abgelegenen Regionen unserer Erde nachgewiesen. Über die Pfade Boden-Pflanze-Mensch und Boden-Grundwasser-Trinkwasser-Mensch trägt die Umwelt neben den zahlreichen Produkten zur Exposition des Menschen gegenüber PFAS bei.

Zwei der am häufigsten untersuchten fluorchemischen Stoffgruppen sind die perfluorierten Carbonsäuren (engl. PFCA) und die perfluorierten Sulfonsäuren (engl. PFSA), von denen Perfluorooctansäure (PFOA) und Perfluorooctansulfonsäure (PFOS) die bekanntesten Vertreter sind. Aufgrund der bioakkumulativen und toxischen Eigenschaften von PFOS und seinen Salzen wurden zwischen 2006 und 2010 zunächst mehrere freiwillige und regulative Beschränkungen für die weltweite Verwendung festgelegt. PFOS ist international seit 2010 unter der Stockholmer Konvention als persistenter organischer Schadstoff reguliert.

Allgemein gelten PFAS als nicht abbaubar (persistent), sie reichern sich in Organismen an (bioakkumulierend) und sind z. T. toxisch (s. g. PBT und/oder vPvB-Stoffe). In einigen Fällen sind PFAS auch als PMT/vPvM-Stoffe (z.B. PFBS und GenX) eingestuft. Deshalb wurden einige PFAS unter der Europäischen Chemikalienverordnung REACH als besonders besorgniserregende Stoffe (SVHC) nach Artikel 57 in REACH identifiziert. Für PFOA und PFOA-Vorläufersubstanzen gilt ab 2020 eine europaweite Beschränkung, d.h. diese Stoffe dürfen in der EU nicht mehr hergestellt und nur für wenige Ausnahmen verwendet werden. EU-Beschränkungen für weitere PFAS sind bereits in Vorbereitung.

Mit genormten chemischen Nachweisverfahren lassen sich etwa vierzig ausgewählte PFAS (vorwiegend Perfluorcarbon- und Perfluorsulfonsäuren) als Einzelsubstanzen identifizieren und sehr empfindlich quantifizieren. Für die meisten anderen PFAS liegen jedoch noch keine analytischen Methoden zum Nachweis vor. Die Vielzahl an bekannten PFAS-Substanzen komplett in einer Einzelstoffanalytik zu erfassen ist praktisch unmöglich. Die Verwendung eines Summenparameters PFAS („PFAS-total“) kann helfen diese analytischen Limitierungen zu überwinden.

Bei der summarischen Erfassung von PFAS werden in dem hier zu entwickelnden Analyseverfahren alle Substanzen, die Organofluorverbindungen enthalten, in eine einheitliche, messbare chemische Bindungsform, wie z.B. Fluorwasserstoff – HF überführt. Zur Bestimmung des Summenparameters PFAS bietet sich die engl. Combustion Ion Chromatography (CIC) als ein mögliches Verfahren an. Die CIC ist geeignet zur direkten Messung von Feststoffen oder Flüssigkeiten und findet bereits ihre Verwendung bei der Überwachung halogenfreier Produkte z.B. nach RoHS (Richtlinie zur Beschränkung der Verwendung bestimmter gefährlicher Stoffe in Elektro- und Elektronikgeräten), WEEE (Richtlinie über Elektro- und Elektronik-Altgeräte) sowie zur Überwachung von AOX.

Folgende auf der CIC basierende Messverfahren zur Erfassung von OF sind aktuell in der nationalen und internationalen Normenentwicklung:

- ▶ DIN 38409-59:2022-10 für die Einzel- beziehungsweise gemeinsamen Bestimmung von an Aktivkohle adsorbierbarem organisch gebundenem Fluor, Chlor, Brom und Iod (AOF, AOCl, AOBr, AOI) mittels Verbrennung und nachfolgender ionenchromatographischer Messung. Das Verfahren wurde praktisch in Anlehnung an die alte AOX-Norm (DIN EN ISO 9562:2005-02), die OF nicht erfassen konnte, entwickelt. AOF kann damit in Grundwasser, Oberflächenwasser, Uferfiltrat, Trinkwasser, wässrigen Eluaten, Kühlwasser und Abwasser aber auch schwebstoffhaltigen Proben erfasst werden.
- ▶ Ein Verfahren der IEC (International Electrotechnical Commission) beschreibt im Normentwurf IEC 62321-3-2: 2020 das Screening von Fluor, Chlor und Brom in Polymeren (hier ABS, EMS, PE und PC) mittels CIC.

Nach einer eventuell notwendigen Homogenisierung von Feststoffproben (beispielsweise durch schonende Vermahlung) schließt sich die Probenvorbereitung, bestehend aus einem Extraktionsschritt und einem CleanUp-Verfahren, an. Damit kann organisches Fluor (OF) und anorganisches Fluor (IF) gemessen und vom Gesamtfluor (TF) durch Messung nach direkter Verbrennung der Proben unterschieden werden. In Umweltmedien (z.B. Böden) tragen anorganische Fluoride (IF) oft einen großen Anteil am Gesamtfluor (TF) bei und sind aus Extrakten bei der Probenvorbereitung abzutrennen, um so nur den Anteil organischer Fluorverbindungen (OF) zu erfassen. OF (als  $OF=TF-IF$ ) ist bei vorgeschaltetem Extraktionsverfahren von Wasserproben immer als adsorbierbarer Anteil organischer Fluorverbindungen (AOF), bei Feststoffproben als extrahierbare organische Fluorverbindungen (EOF) zu verstehen.

## 2 Material und Methoden

### 2.1 Auswahl Produkte und Probenbeschaffung

#### 2.1.1 Übersicht Untersuchungsmaterial

Für die geplanten Untersuchungen mittels Lösungsmittelextraktion und anschließender CIC-Verbrennungsanalytik wurden geeignete Probenmaterialien ausgesucht und beschafft:

#### Probenauswahl

- ▶ Wasserabweisende Textilien aus dem Outdoor-Segment (Herstellungsjahr unbekannt, verschiedene)
- ▶ Lebensmittelverpackungen auf Papierbasis mit fettabweisenden Eigenschaften (Produktion 2021)
- ▶ Teppichböden mit schmutzabweisender Oberflächenbeschichtung (Produktion ca. 2010 und 2021)
- ▶ Anti-Haft-beschichtete Backfolien/-matten zum Gebrauch als wiederverwertbare Backmatten bzw. Grillauflagen unterschiedlichster Hersteller (Analytik auf Spuren von PFAS sowie Teflon-Analytik), die Produkte sind teilweise als fluoriert deklariert, (Produktionsjahr 2021)
- ▶ Feste, Flüssige bzw. spraybasierte Abfahrts- und Langlaufskiwachse produziert in den frühen 1980er Jahren/ zahlreiche moderne technische Abfahrts- und Langlaufskiwachse teilweise derselben Hersteller/Produktionsfirmen (Produkte sind teilweise mit fluorierten Inhaltsstoffen gelabelt, teilweise als fluorfrei deklariert)

### 2.2 Probenvorbereitung

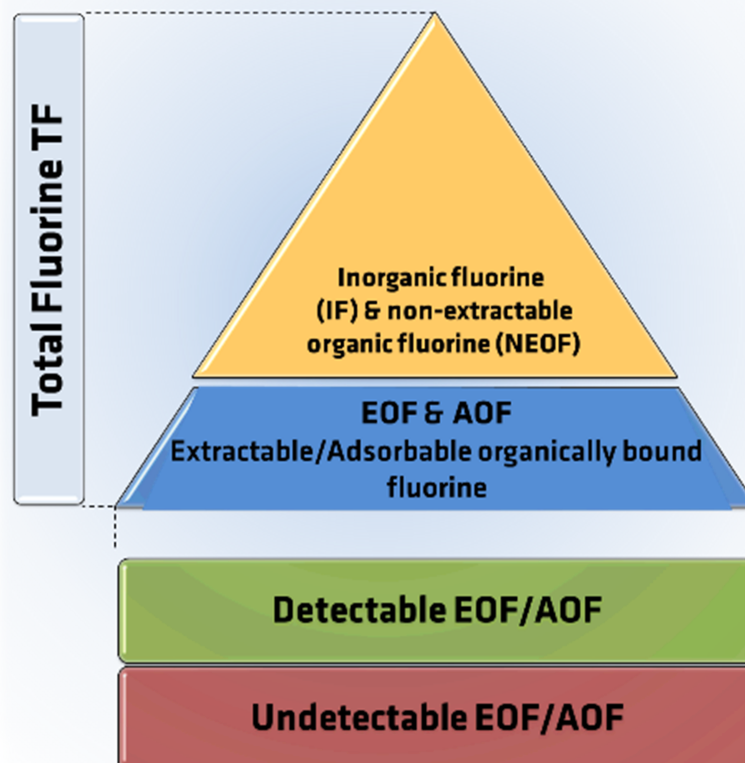
Alle gesammelten Proben wurden nach Erhalt unmittelbar registriert und katalogisiert. Die Inventarisierung an der BAM erfolgte durch Vergabe einer internen Probeneingangsnummer. Alle Proben wurden in durchsichtige PE-Folientüten überführt und verschlossen unter Raumatmosphäre und -temperatur gelagert. Vor Beginn der Probenextraktion der wasserabweisenden Textilien, der Lebensmittelverpackungen und der Teppichböden, wurden von jeder Probe mit Hilfe einer hydraulischen Presse kreisförmige Teile mit einem Durchmesser von  $\varnothing = 3,17\text{cm}$  erzeugt und das entsprechende Gewicht dokumentiert. Dabei wurde durch das Tragen von Handschuhen versucht, die Kontamination von außen zu minimieren. Das Henkellocheisen der hydraulischen Presse wurde vor und nach jedem Einsatz mit Methanol gereinigt, um Kreuzkontamination zu vermeiden. Die kreisförmigen Stanzteile konnten für alle Proben mit Ausnahme der Skiwachse (fest, flüssig, Aerosol) angefertigt werden.

### 2.3 Analytik

Seit einigen Jahren besteht die stetige Nachfrage innerhalb der PFAS- Forschungsgemeinschaft nach einer ganzheitlichen Methode zur Analytik von per- und polyfluorierten Schadstoffen, die als eine Ergänzung zu den State-of-the-art Methoden der LC-MS/MS dienen soll. Eine Herangehensweise, die bereits in der Spuren- und Umweltanalytik halogenierter Organyle etabliert ist, ist die Verwendung von so genannten Summenparametern. Bei dieser Methode werden alle halogenierten, organischen Schadstoffe zum gleichen Zeitpunkt chemisch oxidiert und anschließend die entsprechenden Halogenide spektroskopiert. Für diese Substanzen existiert der Summenwert „Adsorbierbare organisch gebundene Halogene“ (AOX), wobei X bisher für die jeweiligen Halogenide Chlor, Brom und Iod steht.

In der PFAS-Analytik hat sich allerdings seit einigen Jahren der Parameter „Total Fluorine“ (TF) etabliert, der die Gesamtheit des in einer Probe befindlichen Fluors umfasst. Dabei wird nicht zwischen anorganischen und organischen Quellen differenziert. Dieser Wert schließt somit einerseits das „Anorganische Fluor“ (IF) und das „Nicht extrahierbare organische Fluor“ (NEOF) ein, sowie andererseits das s. g. „Extrahierbare organisch gebundene Fluor“ (EOF) sowie das „Adsorbierbare organisch gebundene Fluor“ (AOF). Letztere Summenparameter beschreiben die Anteile an Organofluorverbindungen, die entweder mittels Extraktion oder durch Adsorption auf ein Sorbens (z.B. Aktivkohle) aus einer Probe isoliert werden. Im Gegensatz zur Einzelstoffanalytik (z.B. mittels LC-MS/MS) ermöglicht der Ansatz des Summenparameters ein viel umfassenderes Bild über den Umfang und die Konzentration einer (Schad-)Stoffbelastung zu erfassen. In Abbildung 1 wird der Zusammenhang der genannten Summenparameter grafisch aufgezeigt. Ergänzend muss hier noch hinzugefügt werden, dass die Erfassung der Summenparameter EOF/AOF keinerlei Vollständigkeitsanspruch mit sich bringt, da aufgrund von Schwankungen in der Methode der Extraktion, der Aufarbeitungsschritte, sowie aufgrund der Fehlbarkeit der Analyseninstrumente Anteile der Stoffgesamtsomme u.U. nicht detektiert werden. Es wird daher zusätzlich zwischen dem „Detektierbaren EOF/AOF“ und dem „Nicht-detektierbaren EOF/AOF“ differenziert.

**Abbildung 1: Übersicht der bekannten Summenparameter zur Fluoridanalytik**



Quelle: eigene Darstellung, Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung.

Im Februar 2022 erschien der Entwurf der DIN EN 17813 „Feststoffe in der Umwelt - Halogene und Schwefel durch oxidative pyrohydrolytische Verbrennung, gefolgt von ionenchromatographischer Detektion und komplementären Bestimmungsmethoden“. Hierbei erfolgt die simultane Analytik aller

halogenierten, adsorbierbaren -Stoffe mithilfe der Verbrennungionenchromatographie (CIC). Die Ergebnisse und Kommentare der Umfrage wurden kürzlich im zuständigen Normungsgremium veröffentlicht und werden berücksichtigt. Als bahnbrechender Vorstoß zur Einführung der verbrennungsbasierten Summenparameter-Analyse bei der Regulierung von PFAS, beabsichtigt die Europäische Union, die PFAS-Referenzwerte für die Trinkwasserrichtlinie 2020/2184 entweder auf einen Summenwert von 0,50 µg/L ("gesamt PFAS") oder 0,1 µg/L als "gesamte PFAS einschließlich 20 Substanzen" (C<sub>4</sub>-C<sub>13</sub>) bis zum Jahre 2024 festzulegen.

### 2.3.1 Combustion Ion Chromatography – CIC

Die Verbrennungionenchromatographie (engl. combustion ion chromatography) wurde erstmals 2007 in dem heutigen Aufbau zur Analytik von organischen Fluorchemikalien verwendet und wird seitdem stetig weiterentwickelt (Miyake et al. 2007). Im Wesentlichen ist das Gerät aus drei Hauptkomponenten zusammengesetzt (siehe auch Abbildung 2):

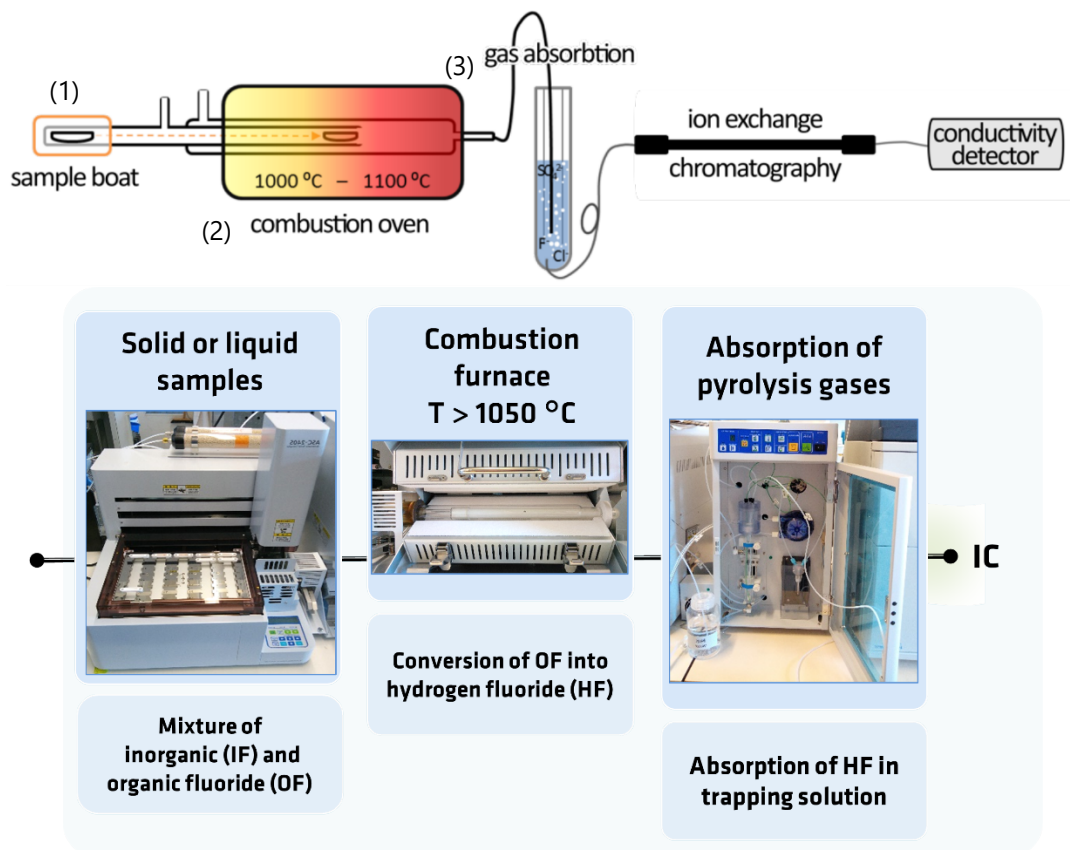
#### CIC-Unterteilungen

- (1) Feststoff- und Flüssig-Autosampler
- (2) Verbrennungs- und Hydropyrolyse-Einheit
- (3) Absorptionseinheit

Im ersten Teil der CIC werden die angereicherten Flüssigextrakte bzw. eingewogene Feststoffproben auf kleine Keramik-Schiffchen aus einer Hochtemperaturkeramik platziert und relevante Analysendaten der Proben mit der Computersoftware abgeglichen. Im zweiten Segment erfolgt darauf die kontrollierte, schrittweise Verbrennung der Probe in Gegenwart von gasförmigem Wasser und einer mischbaren Argon-Sauerstoffatmosphäre. Als letztes Glied befindet sich die Absorptionseinheit in der Kette. Hier werden die erzeugten Verbrennungsgase aus dem Ofen zunächst durch schnelle Abkühlung teilweise kondensiert, bevor diese in eine wässrig-basische Absorptionslösung gewaschen werden. In der Absorptionseinheit finden sich alle wasserlöslichen Bestandteile, die mittels des Trägergases Argon aus dem Ofen getragen werden. Auf diese Weise wird auch der durch thermische Hydrolyse erzeugte Fluorwasserstoff aus PFAS in der Absorptionslösung gelöst. Im Folgenden wird ein Aliquot der Absorptionslösung mittels gekoppelter Ionenchromatographie analysiert und somit die Konzentration von Fluorid in der Absorptionslösung ermittelt. In der Absorptionslösung befindet sich zudem ein interner Standard (Methylsulfonsäure, 3 mM), der zur sehr genauen Bestimmung des Absorptionsvolumens genutzt wird. In Kombination lassen sich sehr genau Aussagen über die Fluoridkonzentration in der Absorptionslösung treffen.



Abbildung 2: Aufbau der Combustion Ionenchromatographie



Oben: Schematische Darstellung: (1) Feststoff- und Flüssig-Autosampler, (2) Verbrennungs- und Hydropyrolyse-Einheit, (3) Absorptionseinheit. Reale Abbildung der CIC-Teilgeräte.

Quelle: Lara Schultes, Fluorine mass balance in wildlife and consumer products, How much organofluorine are we missing? Dissertation, Universität Stockholm; eigene Darstellung, Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung.

### 2.3.1.1 Qualitätssicherung und -kontrolle

Zur Sicherung der Messqualität werden aktuell zwei Qualitätssicherungsparameter eingesetzt: Einerseits wird vor jeder Messreihe über die Kalibrierung der CIC sichergestellt, dass die Messwerte in einem definierten und korrigierten Messbereich quantifiziert werden. Andererseits geben in regelmäßigen Abständen durchgeführte Wiederfindungsanalysen Auskunft über Performance und Konsistenz der analytischen Wiederfindung einzelner Verbindungen. Beide Prozeduren geben zusammen hinreichend Auskunft über Qualität einer Messreihe und wird daher in regelmäßigen Abständen zur Qualitätskontrolle durchgeführt.

#### 2.3.1.1.1 Methodenkalibrierung

Für die Quantifizierung der TF-Werte wurden Kalibrierstandards aus einer neu hergestellten wässrigen  $\text{NH}_4\text{F}$ -Stammlösung hergestellt und auf Keramikscheibchen des CIC (200  $\mu\text{L}$ ) aufgetragen. Unsere Untersuchung ergab, dass Ammoniumfluoridlösungen im Vergleich zu  $\text{NaF}$ -Lösungen eine gleichmäßigere Fluoridrückgewinnung durch Verbrennung im CIC erbrachten. Da die ausgewählten Produktproben unterschiedliche Fluorgehalte aufwiesen, wurden unterschiedliche Kalibrierkurven aufgenommen. Für die quantitative Analyse von Proben ohne Fluorpolymer wurde eine Sechs-Punkte-Kalibrierkurve mit Konzentrationen von 0,1, 0,25, 0,5, 1,0, 2,5 und 5,0 mg/L ( $R^2 = 0,9998$ ) erstellt. Für alle Proben mit Fluorpolymer wurde eine Zehn-Punkte-Kalibrierkurve von 1,0-250 mg/L Fluorid ( $R^2=0,9999$ ) verwendet.

Zwischen den Dreifachanalysen wurde ein Reinigungsschritt durchgeführt, bei dem ein Blindprobenschiffchen unter den angewandten Messbedingungen verbrannt wurde. Die Qualität der Fluoridquantifizierung wurde gewährleistet, indem die Konzentration des internen Standards vor jeder Probencharge bestimmt wurde.

Zur Quantifizierung der EOF- und HOF-Werte wurden Kalibrierungsstandards ebenfalls aus einer frisch hergestellten methanolischen  $\text{NH}_4\text{F}$ -Stammlösung angefertigt und für die Verbrennung im CIC injiziert (250  $\mu\text{L}$ ). Um eine maximale Präzision aller analytischen Messungen zu gewährleisten, wurden zwei Elf-Punkte-Kalibrierkurven mit Konzentrationen von 0,5-8,5  $\mu\text{g/L}$  ( $R^2 = 0,9988$ ) bzw. 1-20  $\mu\text{g/L}$  ( $R^2 = 0,9991$ ) erstellt. Die Kalibrierung wurde über die Verbrennungseinheit durchgeführt, weshalb die EOF- und HOF-Werte nicht leerwertkorrigiert wurden. Um die Konsistenz der Daten zu kontrollieren, wurden alle Proben dreimal hintereinander injiziert. Zwischen den Analysen fand ein Reinigungsschritt statt, bei dem unter den angewendeten Messbedingungen ein Blindprobenschiffchen verbrannt wurde. Reproduzierbarkeit und Zuverlässigkeit der EOF- und HOF-Messungen sind durch regelmäßig durchgeführte Wiederfindungstests von PFAS-Stammlösungen sichergestellt worden. Die Qualität der Fluoridquantifizierung wurde zusätzlich gewährleistet, indem vor jeder Probencharge die Konzentration des internen Standards bestimmt wurde.

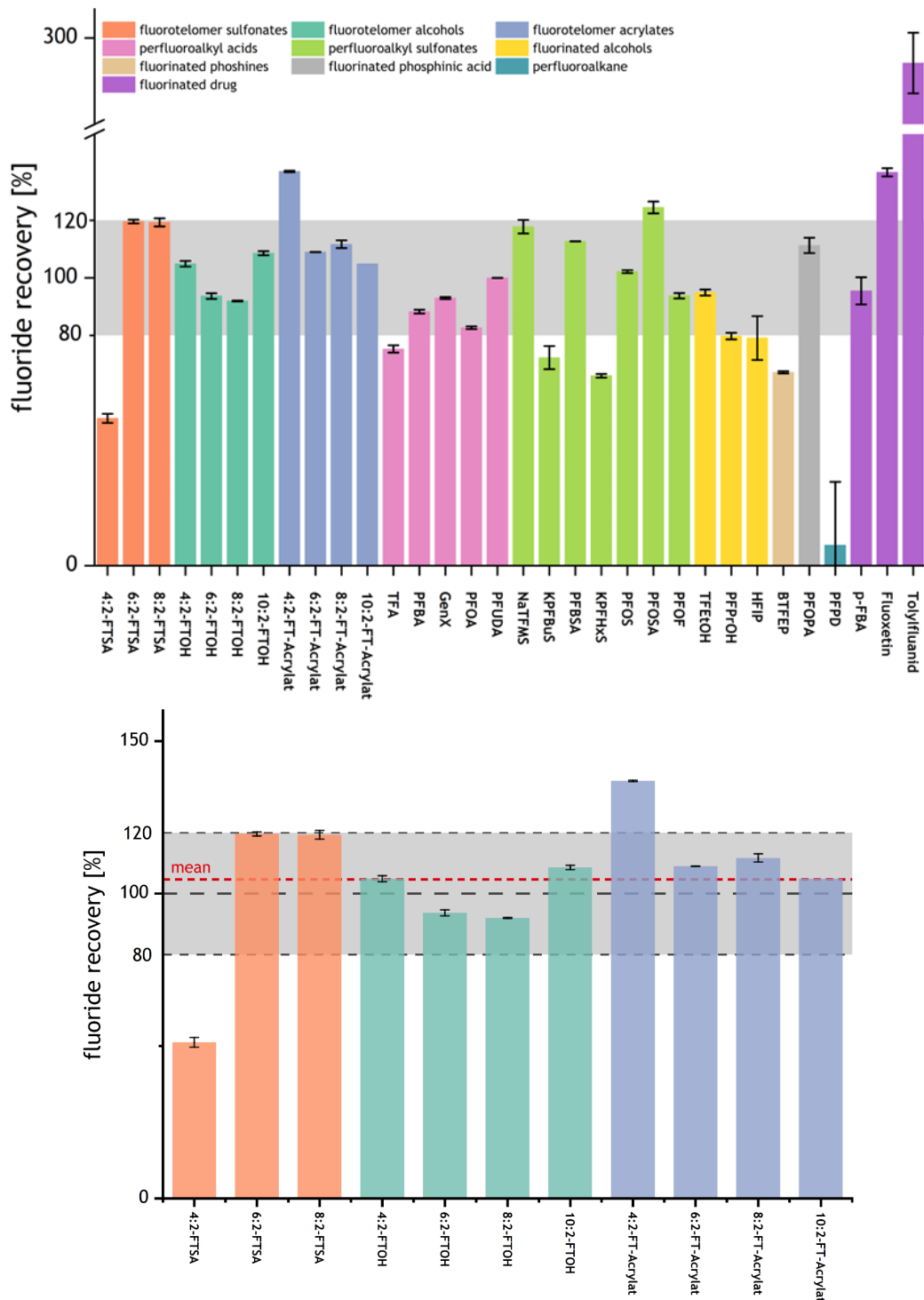
Unter gegebenen instrumentellen Umständen wurde nach der Leerwertmethode gemäß DIN 32645 die Bestimmung der instrumentellen Bestimmungsgrenze und der Nachweisgrenze durchgeführt. Dafür wurden 10 Wiederholungsmessungen an 20 verschiedenen Blindproben (leere Probenschiffchen) durchgeführt. Anschließend wurde die Standardabweichung berechnet, durch die Steigung der Kalibrierkurve (1-20  $\mu\text{g/L F}^-$ ) dividiert und mit 3 multipliziert. Der Faktor 10 wurde für die Bestimmung der Bestimmungsgrenze des Instruments verwendet. Alle Werte unterhalb des Bestimmungsgrenzwertes wurden bei den Mittelwertberechnungen nicht berücksichtigt und entsprechend gekennzeichnet. Auf diese Weise konnte für die extrahierbaren Summenparameter (EOF/HOF) eine Nachweisgrenze von 1,0  $\mu\text{g/L}$  Fluorid sowie eine Bestimmungsgrenze von 2,0  $\mu\text{g/L}$  Fluorid ermittelt werden. Für die TF-Analytik wurde analog eine instrumentelle Nachweisgrenze von 3,0  $\mu\text{g/L}$  Fluorid, sowie 10  $\mu\text{g/L}$  Fluorid als Bestimmungsgrenze festgestellt.

#### **2.3.1.1.2 Wiederfindungsmessungen (recovery test)**

Um eine näherungsweise Abschätzung über die Wiederfindungsperformance der CIC-Analytik zu erhalten, wurden in regelmäßigen Zeitabständen Wiederfindungsmessungen für ausgewählte PFAS-Standards durchgeführt. Dafür wurden methanolische Lösungen von insgesamt 32 verschiedenen nativen PFAS-Standards angesetzt ( $c(\text{F}) = 1 \text{ mg/L}$ ) und individuell mittels CIC verbrannt und analysiert. Um die Konsistenz der Messung zu verifizieren, wurden alle Proben in Triplikaten bestimmt. Die gemittelten Ergebnisse der Wiederfindungsmessungen sind in Abbildung 3 dargestellt. Die Auswahl der Verbindungen repräsentiert eine große Varietät an kurz-, über mittel- bis langkettigen PFAS mit unterschiedlichen funktionellen Gruppen. Dabei soll die Auswahl ein hohes Maß an unterschiedlicher Löslichkeit, Polarität und Volatilität repräsentieren. Gleichzeitig sind alle ausgewählten Standards unterschiedlich chemisch stabil bzw. persistent und stellen daher eine breite Anforderung an die Summenparameteranalytik dar.



**Abbildung 3: Übersicht der Wiederfindungsmessungen (n=3) ausgewählter PFAS mittels CIC sowie Ausschnitt der Fluortelomerderivate-Wiederfindungen**



Oben. Fluorid-Wiederfindungsraten, bestimmt durch Verbrennung von methanolischen PFAS-Referenzlösungen (1 mg/L) mit CIC, sortiert nach Verbindungsklassen. Die Fehlerbalken stellen die relativen Standardabweichungen der Doppelinjektionen dar. Unten. Direkter Vergleich der Wiederfindungsrate von Fluorid in Fluortelomersulfonsäuren (orange), Fluortelomeralkoholen (grün) und Fluortelomeracrylaten (blau), nachgewiesen durch Verbrennung von methanolischen PFAS-Referenzlösungen (1 mg/L) mit CIC. Die Fehlerbalken stellen die relativen Standardabweichungen der Doppelbestimmungen dar.

Quelle: (Roesch et al. 2024)

Der ideale Toleranzbereich liegt bei 100 %  $\pm$ 20 % Abweichung und ist in Abbildung 3 als grau hinterlegter Bereich gekennzeichnet. Wie erkennbar, wurde dieser Idealbereich von 21 der 32 untersuchten Verbindungen erreicht. Das bedeutet, dass eine zwei-Drittel-Mehrheit der Analyten in einem Bereich von 80-120 % Genauigkeit mit der verwendeten CIC-Methode korrekt wiedergefunden werden konnte. Der größte identifizierte Ausreißer war das Perfluorpentadecan (PFPD), das aufgrund von sehr geringer Löslichkeit in Methanol eine Wiederfindungsquote von nur 7 % erreichte. Eine Alternativmessung aus einem unpolaren Lösemittel wurde hier nicht angestrebt, da dies den Rahmen der Methodenentwicklung überschreiten würde. Andererseits wurde für das mono-fluorierte Fungizid Tolyfluamid eine außergewöhnliche Überbestimmung von 291 % nachgewiesen. Der Fluormassenanteil in diesem Molekül beträgt nur 5,47 %, wodurch kleine Messunsicherheiten schnell in einem großen Überbefund der Fluoridwiederfindung resultieren können. Insgesamt wurden bei den Dreifachbestimmungen der übrigen Analyten nur sehr geringe relative Standardabweichungen ermittelt. Diese betragen lediglich 0,04-7,62 %, was im Rahmen der Messunsicherheiten als eine sehr robust klassifiziert werden kann. Darüber hinaus waren es überwiegend leichter flüchtige PFAS, deren Wiederfindungsquote unterhalb des Toleranzbereichs lag. In Konsequenz wurde insbesondere der Verbrennungsvorgang wiederholt überprüft und das Verbrennungsprogramm angepasst.

Im rechten Teil von Abbildung 3 sind die Wiederfindungsmessungen sämtlicher getesteten Fluortelomer-Verbindungen vergrößert dargestellt. Bis auf eine Ausnahme weisen alle getesteten Verbindungen eine sehr präzise Wiederfindungsrate auf. So liegen die vier getesteten Fluortelomeralkohole (4:2 – 10:2-FTOH) im Bereich von 92 – 108 % Wiederfindung. Der Gesamtmittelwert der getesteten Fluortelomere liegt bei 104,7 %. Die mittlere RSD liegt dabei bei nur 0,75 %. Die getesteten Acrylsäurederivate der unterschiedlich linearen Fluortelomere zeigen dagegen einen Überbefund und liefern Werte zwischen 104 und 137 %.

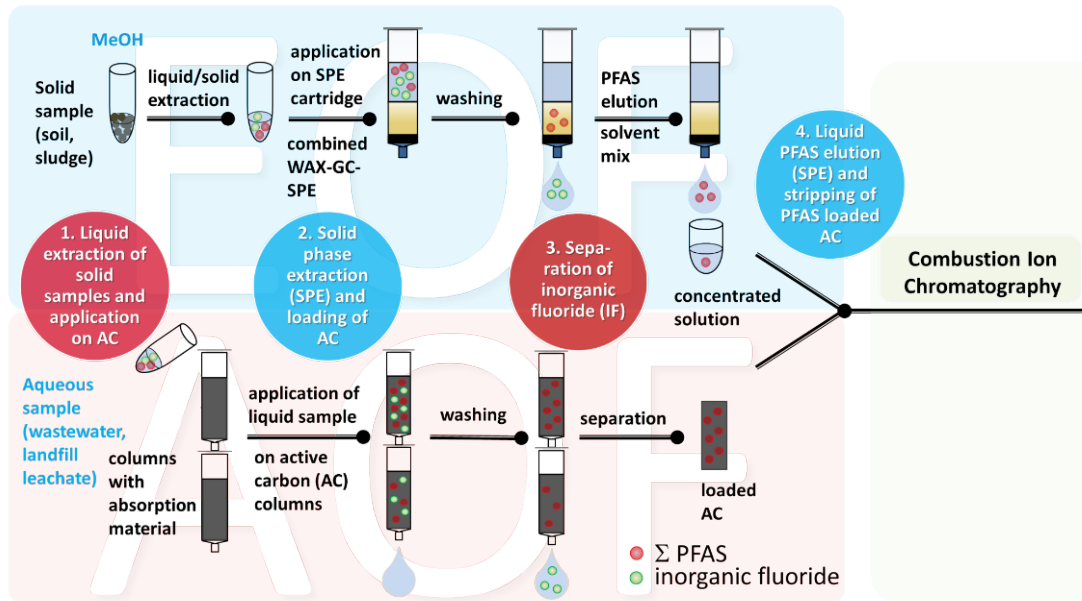
Insgesamt stellt die Methode eine Maßnahme zur Qualitätskontrolle eines simulierten Summenparameters da. Dabei ist die Auswahl der PFAS-Einzelverbindungen nicht vorgeschrieben und unterliegt der individuellen Auswahl. Auch wenn die Herangehensweise keinerlei Anspruch der vollständigen Reproduzierbarkeit einer Realprobenanalytik hat, stellt sie dennoch eine Näherung dar, mit der ein Summenparameter qualitativ charakterisiert werden können. Dies ist vor allem in Ermangelung von zertifizierten Standardlösungen oder PFAS-haltigen Referenzmaterialien eine praktikable Methodik, die von allen CIC-Laboren praktiziert werden kann.

### 2.3.1.2 EOF-Analytik mittels CIC

Klassischerweise werden für die Summenparameterbestimmung EOF/AOF zwei unterschiedliche Extraktionsprotokolle benutzt. Für die EOF-Bestimmung wird häufig ein auf organischem Lösemittel basierendes Extrakt (häufig Methanol) verwendet, welches zuvor durch einen Waschschriff mittels Festphasenextraktion (SPE) von löslichen, anorganischen Fluoridsalzen separiert wurde. Das aufkonzentrierte PFAS-Extrakt kann nach Einengen direkt über die Verbrennungs-Ionenchromatographie analysiert werden.

Für die AOF-Methode, die ausschließlich für wässrige Proben bestimmt ist, wurde ein unterschiedliches Verfahren etabliert. Dabei werden die Analyten direkt auf mit Aktivkohle beladene Säulen geschickt und von dieser adsorbiert. Durch einen zugefügten Waschschriff mit wässriger Nitratlösung werden die Aktivkohlesäulen von adsorbierten, anorganischen Fluoridsalzen befreit und anschließend die beladenen Aktivkohlen direkt verbrannt.

**Abbildung 4: Bestehende Extraktionsabläufe für die Summenparameteranalytik EOF und AOF**



1. Flüssigextraktion von Feststoffproben bzw. Aufgabe auf Aktivkohlesäulen
2. Festphasenextraktion (SPE) und Beladung der Aktivkohlen
3. Abtrennung des anorganischen Fluorids
4. PFAS Elution von den SPE-Kartuschen bzw. Ausstoßen der PFAS beladenen Aktivkohlen

Quelle: eigene Darstellung, Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung.

In Abbildung 4 werden die oben beschriebenen Abläufe grafisch dargestellt. Da durch den Einsatz von SPE-Kartuschen auch ein erheblicher finanzieller Faktor sowie entsprechende Mehrarbeitszeit zu kalkulieren ist, sollte die Wahl der Extraktionsmethode stets an die zu extrahierende Matrix angepasst werden. Für die im folgenden Bericht verwendeten Materialien ist der Anteil an anorganischem Fluorid nicht signifikant, wodurch bei den folgenden Extraktionen auf die Verwendung von SPE-Kartuschen verzichtet werden konnte.

### 2.3.1.3 TF-Analytik mittels CIC

Ein großer Vorteil der CIC gegenüber anderen Methoden der Summenparameteranalytik (HR-CS-GF-MAS, ICP-MS), ist die Möglichkeit den Gesamtfluorgehalt (TF) von Feststoffproben zu bestimmen (Roesch et al. 2021). Dabei ist in der Regel keine große Vorbereitung notwendig und die Proben können direkt in die Verbrennungsboote eingewogen werden. Anschließend können die Proben direkt im Verbrennungsrohr verbrannt und die zugehörige Absorptionslösung analysiert werden. Die Aussage des Parameters TF kann folglich benutzt werden, um die Qualität der Extraktion bzw. die Vollständigkeit anderer Untersuchungen zu bewerten. Darüber hinaus spielt der Total Fluor Wert auch noch eine tragende Rolle bei der Berechnung der Fluor-Massenbilanz einer Messserie. Dabei wird zunächst der TF-Wert einer Probe bestimmt und dieser Wert als 100 %-Fluor-Äquivalent für die Probe angesehen. Alle weiteren Extraktionen derselben Probe können nun mit dem ermittelten TF-Wert verglichen werden, woraus sich eine Aussage über die jeweilige Extraktionsmethode ableiten lässt.

### 2.3.2 Target Analytik mittels LC-MS/MS Spektrometrie

Für die bessere Vergleichbarkeit der Messanalytik sowie zur Erstellung der Fluorbilanz-Übersicht, wurden zusätzlich Einzelstoffanalysen von allen Textil-, Verpackungs-, Teppich- und Backmattenproben durchgeführt. Diese Aufgabe wurde im Rahmen einer BAM internen Kooperation mit dem Fachbereiche 1.7 „Organische Spuren- und Lebensmittelanalytik“ an der BAM durchgeführt. Alle Proben wurden mittels

MeOH nach Zugabe von internen Referenzstandards gemäß dem Extraktionsprotokoll DIN 38402-51: 2017-05 oder geringfügigen Änderungen extrahiert. Die Flüssigchromatographie-Massenspektrometrie-Analyse (LC-MS/MS) wurde mit einem Agilent 1290 Infinity II UHPLC im Negativ-Ionen-Modus durchgeführt.

Um einen einheitlichen Messablauf zu gewährleisten, wurde für jede Probenart unterschiedliche Einwaagen benutzt. Das Probenmaterial wurde zunächst mit einer Schere zerkleinert und in PP-Falcon-Röhrchen (15 mL) eingewogen, mit 100 µL einer <sup>13</sup>C-markierten internen Standardmischung versetzt und mit 5 mL reinem Methanol aufgefüllt. Danach wurden die Röhrchen für 2 Stunden in ein Ultraschallbad bei 60 °C gestellt und anschließend mit einem leichten Stickstoffstrom auf ein Volumen von 500 µL konzentriert. Die Lösungen wurden in Eppendorf®-Gefäße überführt und mit 500 µL Reinstwasser verdünnt. Nach dem Schütteln wurden alle Proben mit 0,45-µm-Nylon-Spritzenfiltern filtriert. Alle Proben wurden dabei doppelt extrahiert sowie bestimmt. Die isotopisch markierten internen Standardspezies wurden als fertige Lösung von Wellington Laboratories mit einer Konzentration von 50 µg/mL (±2,5 %) bezogen. Zur Qualitätssicherung und Kontrolle wurde das unabhängig zertifizierte Referenzmaterial (Chiron), das alle PFAS-Zielsubstanzen in einer Konzentration von 5 µg/mL mit einer Unsicherheit von ±5 % enthält, vor allen Messungen getestet. Alle organischen Lösungsmittel, Reagenzien und Modifikatoren, die für die Extraktion und die LC-MS/MS-Analyse verwendet wurden, wurden vor ihrer Verwendung auf potenzielle Leerwerte getestet. Alle Verdünnungs- und Additionsschritte wurden gravimetrisch kontrolliert.

### 2.3.3 Fluortelomer Analytik mittels GC-MS-Spektrometrie

Zum Vergleich der summenparametrischen Extraktion und Analytik, wurden alle Proben ebenfalls mit dem Hydrolyse-Assay quantifiziert. Dafür wurden alle Proben nach einem modifizierten Protokoll von Nikiforov extrahiert (Nikiforov 2021). Diese Methode ermöglicht die Quantifizierung von Telomeralkoholen einer Probe. Um einen einheitlicheren Extraktionsdatensatz für die verschiedenen Arten von Probenmatrizes zu erhalten, wurden sowohl das Probengewicht als auch die Menge der Extraktionslösung verdoppelt. Die eingewogenen Probengewichte lagen je nach Dichte des Materials zwischen 10 und 50 mg. Alle Probenextrakte wurden ausschließlich auf vier Fluortelomeralkohole (4:2-; 6:2-, 8:2-, 10:2-FTOH) untersucht und mittels Flüssigkeitsinjektions-Gaschromatographie und gekoppelter Massenspektrometrie unter Verwendung des SIM-Modus (Selected Ion Monitoring) quantifiziert. Um die Präzision der Messwerte zu erhöhen, wurden alle Proben in doppelter Ausführung extrahiert und gemessen.

Zur Identifizierung der in jeder Probe vorhandenen FTOHs wurde das GC-MS-QP2010 Ultra-Massenspektrometer von Shimadzu Instruments (Japan) verwendet. Eine Optima 624 Fused-Silica-Säule (Macherey-Nagel, Düren, Deutschland) mit einer Länge von 60 m, einem Innendurchmesser von 0,32 mm und einer Filmdicke von 0,25 µm wurde mit einer unpolaren Fused-Silica-Vorsäule (3 m x 0,32 mm ID, Supelco, Bellefonte, PA, USA) kombiniert und mit Helium als Trägergas bei einer Flussrate von 1,5 mL/min verwendet. Die in Hexan/MTBE verdünnten Proben wurden im Splitless-Modus (1,0 µL Injektionsvolumen, Splitverhältnis -1) bei einer Anfangstemperatur von 230 °C für zwei Minuten injiziert. Die Anfangstemperatur von 35 °C wurde zunächst mit einer Rate von 1 °C/min auf 45 °C erhöht, dann mit einer Rate von 7 °C/min auf 59 °C, weiter mit einer Rate von 10 °C/min auf 180 °C, gefolgt von einer Rate von 5 °C/min auf 190 °C, dann mit einer Rate von 10 °C/min auf 210 °C und schließlich mit einer Rate von 10 °C/min auf 240 °C erhöht, wo sie fünf Minuten lang gehalten wurde. Alle Massenspektren wurden im SIM-Modus für m/z = 69, 95 und 100 mit einer Abtastrate von 3,3 s<sup>-1</sup> aufgenommen. Injektor und Detektor wurden auf dabei einer Temperatur von 230 °C bzw. 240 °C gehalten. Die FTOH-Peakfläche und -Identität wurden durch Vergleich der Retentionszeit (s) und der Peakflächen mit nativen und isotopischen FTOH-Standards unter Verwendung der GC-MS-Lösungssoftware (Shimadzu Scientific Instruments) und durch Abgleich der Massenspektren mit der NIST14-Bibliothek bestimmt, sofern dies möglich war. Die

Kalibrierung und Quantifizierung der FTOHs erfolgte mit den nativen GC-MS-Standards 4:2-FTOH, 6:2-FTOH, 8:2-FTOH und 10:2-FTOH von Sigma-Aldrich (>97 %) in MTBE/Hexan.

## 2.4 Methodenentwicklung

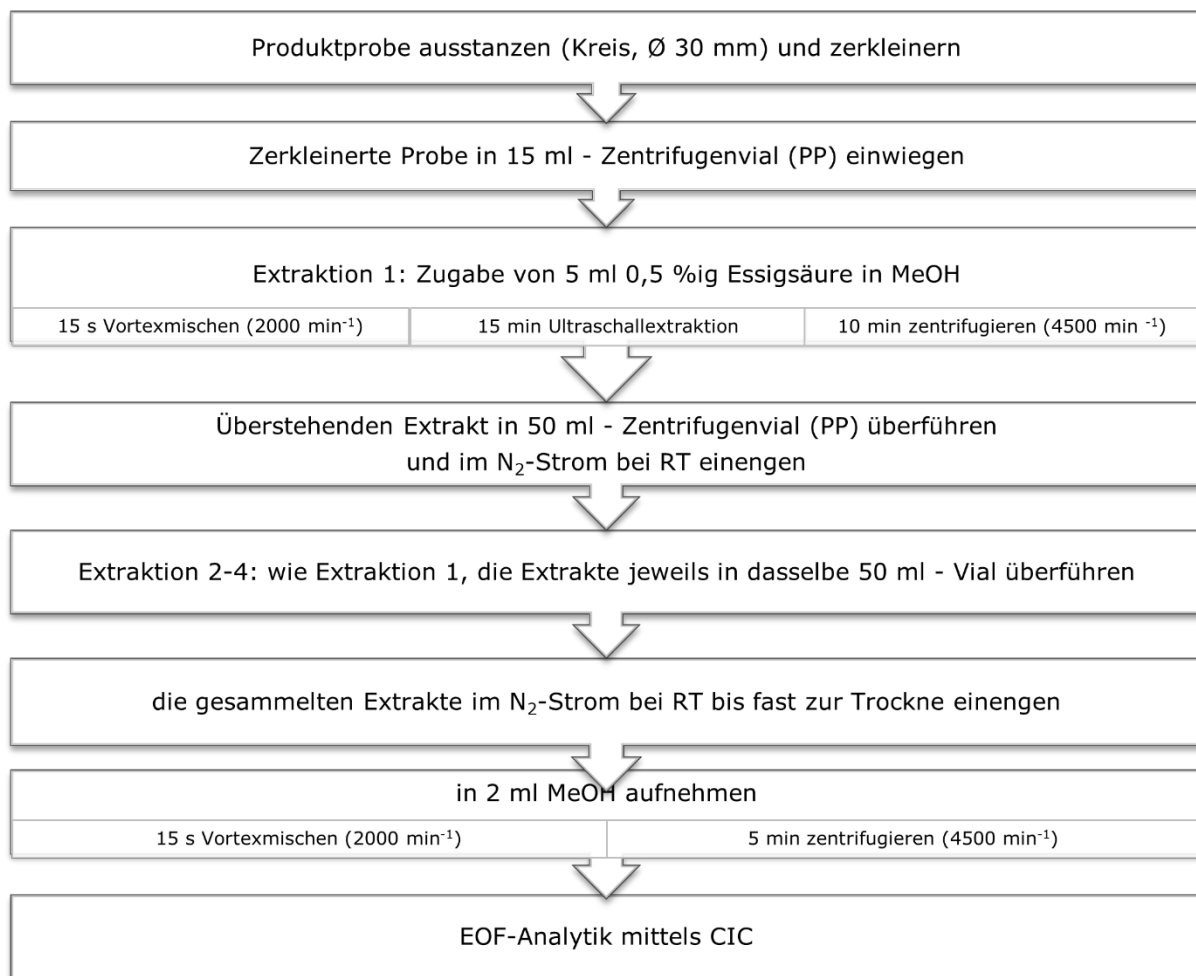
Ein zentraler Gesichtspunkt des Forschungsvorhabens ist die Entwicklung eines innovativen Extraktionsprotokolls, gekoppelt mit der Bestimmung des Summenparameters EOF durch die CIC-Analytik. In der nahen Vergangenheit gab es bereits einige Bestrebungen, die PFAS-Analytik von Konsumgütern mithilfe summenparametrischer Ansätze zu erfassen (Koch et al. 2020, Herkert et al. 2022). In der Regel wurden dabei EOF-Werte erfasst, die auf der Analyse von methanolischen, pH-neutralen Extrakten basieren. Ziel ist es daher, eine Extraktionsmethode zu entwickeln, die es ermöglicht, einen im Vergleich zum EOF höheren Anteil des organisch gebundenen Fluors zu detektieren und somit die Lücke des unbekanntem Anteils an organisch gebundenem Fluor in der Fluor-Summenbilanz zu verringern. Dafür wurde in einem ersten Ansatz versucht, mittels Einstellung des pH-Wertes in methanolischen Lösungen eine verbesserte Extraktion von PFAS aus Konsumgutproben zu erreichen. Ein zweiter, gänzlich unterschiedlicher Ansatz verfolgt das Ziel, auch unlösliche PFAS-Anteile extrahierbar zu machen und somit ein ganzheitlicheres Bild mittels der EOF-Analytik zu erhalten. Die Entwicklung beider Methoden wird in den folgenden Kapiteln beleuchtet.

### 2.4.1 Methodenentwicklung zur optimierten Extraktion von Organofluorverbindungen EOF

Der erste bekannte Literatureintrag zur summenparametrischen Analytik von Konsumgütern mittel CIC wurde erst 2018 von Schultes et al. Veröffentlicht (Schultes et al. 2018). Darin wird die von Powley et al. adaptierte methanolische Extraktion für PFAS-haltige Kosmetika beschrieben und angewendet (Powley et al. 2005). Diese beruht im Wesentlichen auf einer Schüttelextraktion in basischem Methanol (0,2 M NaOH) und der anschließenden Neutralisation der Proben. Daraufhin werden die methanolischen Extrakte direkt mittels CIC analysiert. In einer späteren Arbeit wurde die EOF-Extraktion auf ein überschüssiges Volumen Methanol reduziert (8 mL für 5 cm<sup>2</sup> Probe) und die Probe über 8 Stunden bei Raumtemperatur in Methanol gerührt (Schultes et al. 2019). Im Rahmen eines kooperativen Forschungsprojektes zur Extraktion von PFAS in Böden wurde im letzten Jahr eine neue SPE-freie Methode der Flüssig/Flüssigextraktion vorgeschlagen (Simon et al. 2022). Der größte Unterschied zu bisherigen Methoden ist dabei der Verzicht auf SPE-Kartuschen, die aufgrund ihrer spezifischen Eigenschaften zur Diskriminierung zahlreicher PFAS-Spezies beitragen können. Darüber hinaus wird das Extraktionsmittel angesäuert, um eine bessere Löslichkeit anionischer PFAS in polarer Lösung zu gewährleisten. Ein weiterer entscheidender Unterschied liegt in der Mehrfachextraktion der Probe. So wird jede Probe bis zu 4-mal dem kurzen Extraktionsintervall unterzogen, was sich als effizienter gegenüber der Einmalextraktion herausgestellt hat.

Die detaillierten Extraktionsschritte für die adaptierte EOF-Analytik der ausgewählten Probentypen wird im Folgenden abgebildet (Abbildung 5).

**Abbildung 5: pH-optimierte Extraktionsmethode zur EOF-Analytik von Konsumprodukten**



Quelle: eigene Darstellung, Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung.

Zunächst werden die Proben nach Vorgabe ausgestanzt und zerkleinert. Im Folgenden werden die Teilstücke in ein PP-Gefäß eingewogen und mit Essigsäure in Methanol (0,5 %, 5 mL) aufgefüllt. Das PP-Gefäß wird geschlossen und anschließend mittels Vortexmischer gemischt und für 15 min im Ultraschallbad extrahiert, bevor die Probe für 10 min zentrifugiert wird. Die überstehende Lösung wird daraufhin abdekantiert und der Vorgang bis zu drei Mal wiederholt. Anschließend werden die vereinigten organischen Fraktionen mittels eines Stickstoffstroms bis zur Trockne eingeengt. Hierbei fallen schwerer lösliche Fluorid-Salze aus und können abgetrennt werden. Der Rückstand wird in 2 mL reinem Methanol aufgenommen und kann daraufhin mittels CIC analysiert werden. Ein weiterer Vorteil dieser Extraktionsmethode ist, dass die methanolische PFAS-Lösung vor der Analyse um den Faktor 10 aufkonzentriert werden kann und dadurch auch geringere PFAS-Konzentrationen analytisch zugänglicher werden.

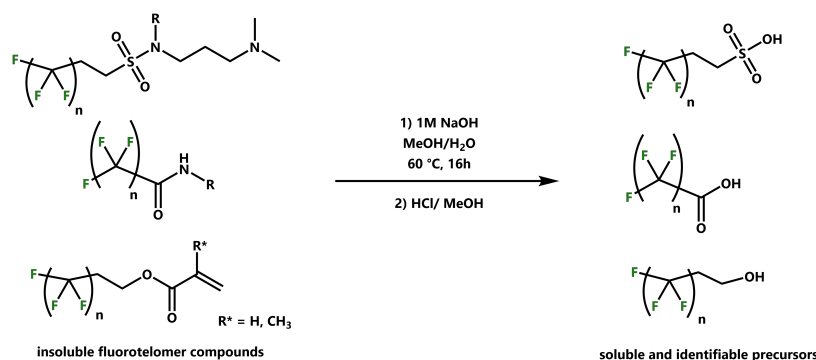
#### 2.4.2 Methodenentwicklung der hydrolytischen Extraktion von Organofluorverbindungen

Anfang der 2010er Jahre wurde in einer Übersicht von Herzke et al. aufgezeigt, dass viele PFAS, die für Textil- und Oberflächenimprägnierungen eingesetzt werden, aus Fluortelomeralkoholen sowie deren Derivaten zusammengesetzt sind (Herzke et al. 2012). Fluortelomerhalogenide und -alkohole finden häufig Anwendung als Vorläuferverbindungen für die chemische Derivatisierung von Polymeren oder Amin- und Sulfonsäurederivaten (Buck et al. 2012). In kürzlich erschienenen Arbeiten über PFAS-



imprägnierte Textilien wurde gezeigt, dass insbesondere Fluortelomeralkohole als synthetische Vorläufer für die Herstellung eingesetzt wurden (Liagkouridis et al. 2021, Wu et al. 2021, Schellenberger et al. 2022). Die Verbindungen sind als fluorierte Seitenketten der PFAS-Polymere chemisch gebunden und sind dadurch wesentlich stabiler, effektiver und langlebiger als PFAS, die nur durch intermolekulare Wechselwirkungen mit der zu schützenden Materialoberfläche wechselwirken. Um die chemisch gebundenen fluorierten Seitenketten in die Fluorbilanz aufzunehmen, wurde 2021 von Nikiforov eine hydrolytische Extraktionsmethode vorgeschlagen, die schwerlösliche PFAS und fluorierte Polymere in lösliche per- und polyfluorierte Hydrolyseprodukte überführt (Nikiforov 2021). Dabei wird eine PFAS-behandelte Materialprobe einer 1 molaren methanolischen Natriumhydroxidlösung für 16 Stunden bei 60 °C ausgesetzt, wodurch die überschüssigen Hydroxidionen an reaktiven Elektrophilen angreifen können und somit verschiedene Hydrolyseprodukte gebildet werden (siehe Abbildung 6).

**Abbildung 6: Schematische Darstellung der thermischen Hydrolyse von beispielhaften Fluortelomerderivaten mit NaOH**

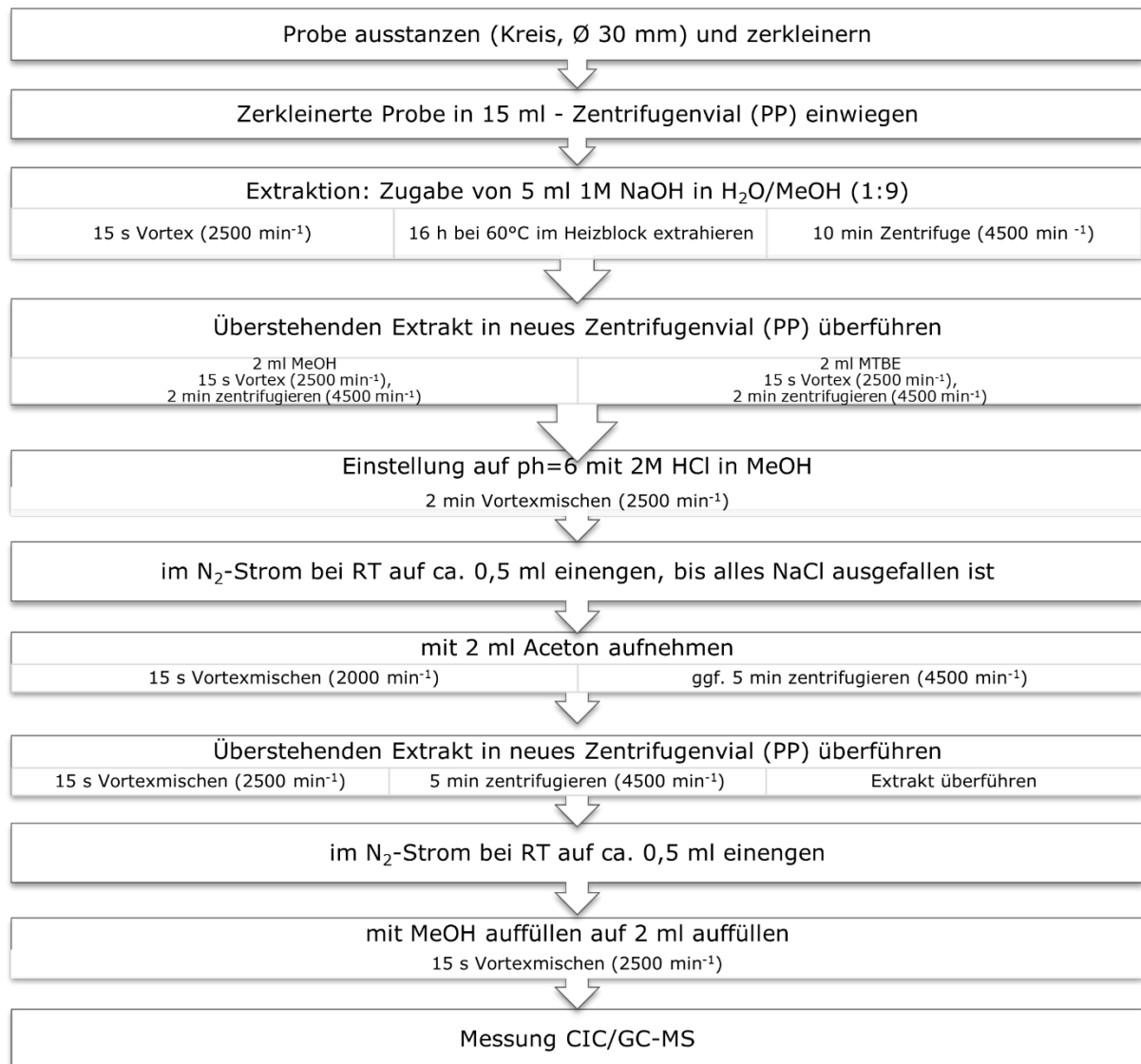


Quelle: eigene Darstellung, Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung.

Die Arbeiten von Nikiforov beschränken sich in der Analytik auf die Quantifizierung der flüchtigen Telomeralkohole 6:2-, 8:2- und 10:2-FTOH und beziehen sich weitestgehend auf die Einzelstoffanalytik der Alkohole. Darüber hinaus wurde am Beispiel einiger Textilproben gezeigt, dass die Methode zur deutlich verbesserten Quantifizierung des PFAS-Gehaltes einer Textilprobe geführt hat (bis zu 1300-fache Stoffzunahme). Zu diesem Zwecke wurde die Einführung des begrifflichen Summenparameters HOF (hydrolyzable organically bound fluorine) vorgeschlagen, der im Rahmen dieser Arbeiten aufgegriffen wurde.

Für die Entwicklung einer optimierten Extraktionsmethode von Konsumgütern wurden die Vorarbeiten der Hydrolyse-Reaktionen als Basisansatz verwendet. Im Wesentlichen wurde aus bestehenden Erkenntnissen eine praktikable Methode abgeleitet, die sich auf die Analyse eines erweiterten Summenparameters übertragen lässt. Der bedeutendste Unterschied gegenüber der ursprünglichen Methode liegt in der Flüssigextraktion der Probe. Gemäß der Literatur wird die wässrige Phase mittels MTBA und Hexan ausgeschüttelt und somit die Mehrheit der apolaren Analyten extrahiert. Diese Methode erscheint für eine Summenparameteranalytik jedoch nicht zielführend, da die Intention besteht möglichst umfassend PFAS-Verbindungen unabhängig von ihrer Polarität und Löslichkeit zu erfassen. In Abbildung 7 ist der optimierte Ablauf der HOF-Extraktionen detailliert beschrieben. Die Methode wurde anhand mehrerer Textil-, Lebensmittelverpackungs- sowie Teppichproben entwickelt, mehrfach erprobt und für geeignet befunden.

**Abbildung 7: Ablauf der hydrolytischen Extraktionsmethode zur Bestimmung des Summenparameters „Hydrolysierbares Organische gebundenes Fluor“ (HOF)**



Quelle: eigene Darstellung, Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung.

Die zunächst ausgestanzten Proben werden mit einer Schere oder einer Klinge zerkleinert und in 15 mL Polypropylen-Röhrchen eingewogen. Zu jeder Probe werden 5 mL einer 1 M methanolischen NaOH-Lösung (9:1) hinzugegeben, die Röhrchen fest verschlossen und über 16 Stunden bei konstanten 60 °C temperiert. Anschließend werden die flüssigen Extrakte sorgfältig abgetrennt und der Rückstand zuerst mit Methanol (2 mL) und anschließend mit MTBE (2 mL) gespült. Die vereinten organischen Phasen werden daraufhin mit einer methanolischen HCl-Lösung (2 M) bis pH = 6 eingestellt und anschließend das Volumen mit einem Stickstoffstrom bis auf ca. 1 mL reduziert. Nach Abtrennung der unlöslichen Bestandteile wird das flüssige Extrakt mit Aceton aufgenommen und gespült. Nach erneutem Einengen der Lösung auf wenige Mikroliter, werden die Extrakte auf 2 mL Methanol aufgefüllt. Die Proben sind somit bereit für die Analysen mittels der CIC.

### 2.4.3 Gesamtfluor Analytik

Die analytische Bestimmung des Summenparameters TF = Gesamtgehalt Fluor (engl.: Total Fluorine) mithilfe des pyrohydrolytischen Verfahrens reicht zurück in die späten 1960er Jahre und wurde seitdem stetig weiterentwickelt (Newman 1968). In den ersten Jahrzehnten der Methodenentwicklung



bestand die Motivation darin, aus unpräparierten Feststoffproben (wie Metallerzen oder Mineralien) Fluoridgehalte zu bestimmen (Berns and van Der Zwaan 1972, Shimizu et al. 2006). Im Jahre 2007 gelang es Miyake et al. erstmals, mithilfe der CIC-Analytik den Summenparameter TF für menschliche Blutproben zu bestimmen (Miyake et al. 2007). In den folgenden zehn Jahren wurde die Methode zunehmend für die Fluorbilanzanalytik von belasteten Umweltproben ausgebaut, wodurch immer mehr Datensätze mit dem Summenparameter TF entstanden (Loi et al. 2011, Wang et al. 2013, Codling et al. 2014, Yeung and Eriksson 2017). Zehn Jahre später wurde erstmals der Summenparameter TF im Kontext der PFAS-Analytik von Konsumgütern und Verbraucher\*innenprodukten, wie Textilien, Verpackungsmaterialien und Kosmetika verwendet. Seitdem wird die Verwendung des Summenparameters als Äquivalent für den maximal bestimmbaren Anteil von Fluor in einer Probe angesehen, an dem andere Methoden und analytische Ansätze gemessen werden (Robel et al. 2017, Schaidler et al. 2017, Schultes et al. 2018, Schellenberger et al. 2019, Schultes 2019, Schultes et al. 2019, Liagkouridis et al. 2021). Des Weiteren beschäftigten sich einige Labore mit der Fluoranalytik von AFFF-Löschsäumen und Hausstäuben sowie weiterer potenzieller PFAS kontaminierter Matrices und ermöglichten es, mithilfe des TF eine entsprechende Fluorbilanz aufzustellen (Dubocq et al. 2020, Koch et al. 2021, Young et al. 2021, Fredriksson et al. 2022, Herkert et al. 2022). Bis heute ist die Methode und die Bedeutung des Summenparameters TF in Entwicklung, wobei sich graduell eine verstärkte Akzeptanz des Parameters als oberer Richtwert der Fluorquantifizierung etabliert (Rodgers et al. 2022).

Basierend auf den bisherigen Erkenntnissen zur TF-Analytik von Konsumgütern, wurde der Summenparameter ebenfalls in Rahmen der hier betrachteten Untersuchungen eingesetzt. Für die TF-Analyse wurden von allen Verbraucherprodukten 5-10 mg der Probe direkt verbrannt und anschließend mittels CIC analysiert. Alle Proben wurden in dreifacher Ausführung analysiert, um mögliche Material-Inhomogenitäten zu berücksichtigen. Die Ergebnisse der Untersuchungen wurden im folgenden Kapitel zusammengefasst und diskutiert. Zusätzlich wurden wässrige Extrakte aller Proben und auf anorganisches Fluorid (IF) untersucht, und aufgrund produktübergreifend sehr geringer Konzentrationen als vernachlässigbar eingestuft.

#### **2.4.4 Selektive hydrolytische Extraktion von Fluortelomeralkoholen (Hydrolyse-Assay)**

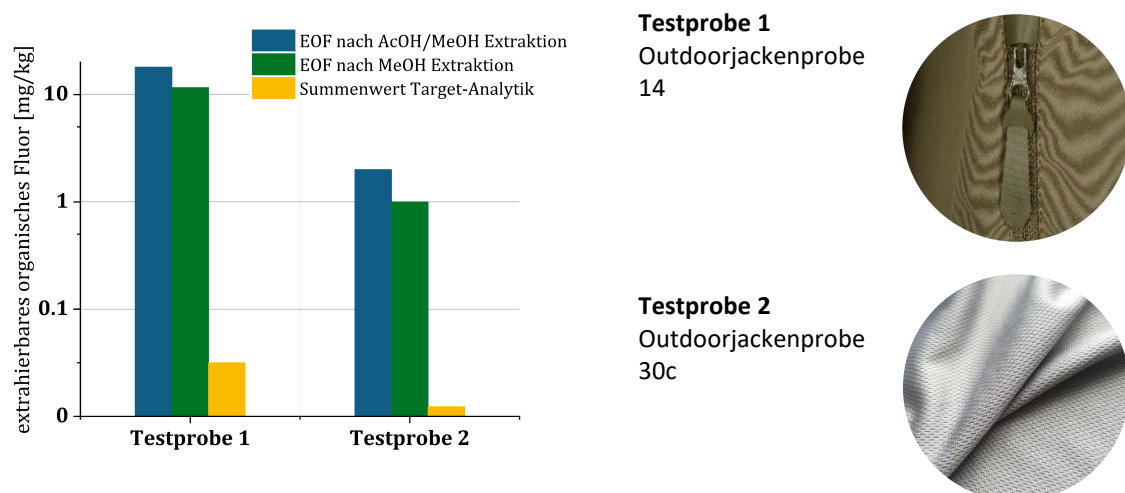
Alle Proben wurden nach einem modifizierten Protokoll von Nikiforov extrahiert (Nikiforov 2021). Um einen konsistenteren Extraktionsdatensatz für die verschiedenen Arten von Probenmatrices zu erhalten, wurden sowohl das Probengewicht als auch die Menge der Extraktionslösung verdoppelt. Die gewogenen Probenmassen lagen je nach Dichte des Materials zwischen 10 und 50 mg. Alle Probenextrakte wurden ausschließlich auf Fluortelomeralkohole (FTOH) untersucht und mittels Flüssigkeitsinjektions-Gaschromatographie und gekoppelter Massenspektrometrie unter Verwendung des SIM-Modus (Selected Ion Monitoring) quantifiziert. Um die Genauigkeit des realen Messwertes zu erhöhen, wurden alle Proben in doppelter Ausführung extrahiert und gemessen und daraus die entsprechenden Mittelwerte berechnet.

## 3 Ergebnisse und Diskussion

### 3.1 Ergebnisse der Summenparameteranalytik der Produktbeispiele

Zur Auswahl der Extraktionsmethode für den Summenparameter EOF, wurde eingangs ein Vergleich von zwei verschiedenen Literaturmethoden anhand zweier zufällig ausgewählter Textilproben (Testprobe 1,2) durchgeführt. Hierbei ging es primär um die Gegenüberstellung der Extraktionskapazität der EOF-Extraktionsmethode nach Zabaleta et al. (Zabaleta et al. 2016). Und der eigens entwickelten Extraktionsmethode (Simon et al. 2022). Ergänzend, wurden beide Textilproben zusätzlich mittels Einzelstoffanalytik analysiert. Die Ergebnisse der Fluoriduntersuchung sind in Abbildung 8 aufgeführt. Für die Textilprobe 1 kann mittels optimierter EOF-Extraktion ein 1,5-facher Wert für organisch gebundenes Fluor identifiziert werden. Mit fast 18 ppm Fluorid ist der EOF-Wert in der Probe sehr hoch konzentriert. Mit Hilfe der Literaturmethode können für dieselbe Probe nur 11,6 mg/kg Fluorid nachgewiesen werden. Die Summe der Einzelstoffanalytik erfasst nach Auswertung nur etwa 50 µg/kg der detektierten PFAS. Für das Textilbeispiel 2 zeigt sich ein sehr vergleichbares Bild nach den Analysen. Die optimierte EOF-Methode extrahiert mit ca. 2 mg/kg Fluorid in etwa die doppelte Menge an organisch gebundenem Fluor aus der Probe, verglichen mit dem Standardprotokoll. Die Summe der Einzelstoff-Analyten diskriminiert auch in dieser Probe und macht nur 0,91 % des höchsten EOF-Wertes aus.

**Abbildung 8: Auswahl der EOF-Extraktionsmethoden am Beispiel zweier Textilienproben**



Die Textilproben wurden zufällig zu Erstuntersuchungen ausgewählt. Die Ordinate ist zur besseren Übersicht logarithmisch angegeben.

Quelle: eigene Darstellung, Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung.

So lässt sich zusammenfassen, dass die optimierte EOF-Extraktionsmethode erfolgreich anhand der beiden Textilbeispiele getestet werden konnte und folglich für EOF-Extraktionen aller weiteren Proben eingesetzt wurde.

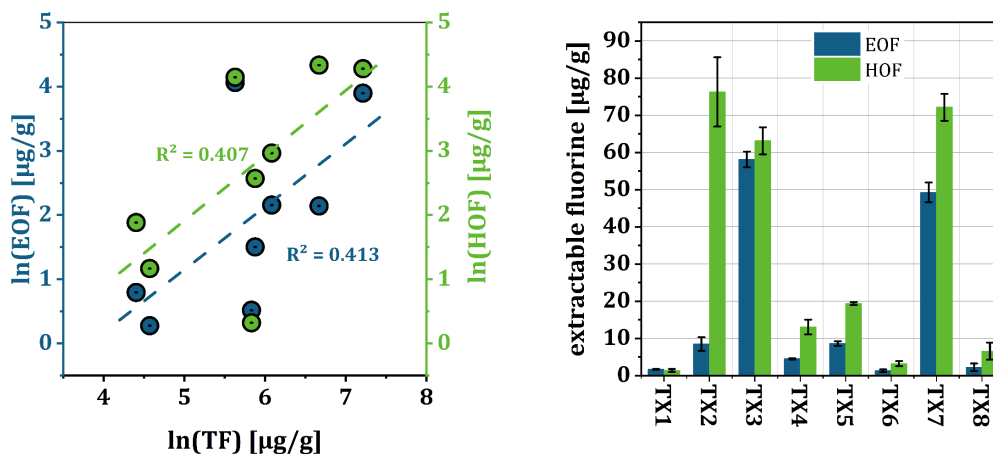
Nach erfolgreicher Einführung der optimierten EOF-Extraktionsmethode, wurde das Extraktionsprotokoll auf alle vorhandenen Materialien übertragen. Dafür wurden homogene Proben von PFAS-impregnierten Textilien aus Outdoorjacken (TX1-8), beschichtete Lebensmittelverpackungen (PA1-7), PFAS-impregnierte Teppichproben (CP1-10), fluorpolymerbasierte Backmatten bzw. -folien (BS1-14) sowie Ski-Wachprodukte (WAX1-23) zunächst extrahiert und anschließend hinsichtlich der PFAS-Gehalte untersucht. Um eine möglichst umfassende Betrachtung zu gewährleisten, wurden für alle Proben zunächst der TF-Gehalt bestimmt und anschließend verschiedene Extraktionsmethoden für die Summenparameter EOF, HOF angewendet. Alle EOF-Messwerte wurden anhand von Proben bestimmt, die

mit den oben beschriebenen Protokollen extrahiert wurden. Zum Vergleich wurde das entwickelte Hydrolyse-Extraktionsverfahren durchgeführt und der Summenparameter „hydrolysierbares organisch gebundenes Fluor“ (HOF) bestimmt. Die beiden Verfahren unterscheiden sich nicht nur in den Extraktionsbedingungen, sondern vor allem in den eingestellten pH-Werten. Das EOF-Verfahren verwendet eine schwach essigsäure Methanol-Lösung, während die HOF-Extraktionsmethode auf einer methanolischen Lösung mit einer Konzentration von 1 molarem Natriumhydroxid basiert. Zuvor wurden alle Proben hinsichtlich ihrer Anteile von anorganischen Fluoriden untersucht und für nicht relevant beurteilt. Im Folgenden werden alle gesammelten Messergebnisse diskutiert und miteinander verglichen. Alle detaillierten Messwerte der Summenparameteranalytik sind zudem im Anhang A.1 dokumentiert.

### 3.1.1 Textilproben

Bei den Textilproben, die eine potenziell hohe Anzahl an hydrolysierbaren Per- und Polyfluoralkylsubstanzen enthalten, zeigen sich stoffspezifische Unterschiede in den PFAS-Summenparametern bei einem Vergleich der EOF- und der HOF-Werte nach der Extraktion. Um die organischen Extrakte besser in den Gesamtkontext der Fluorbilanz einordnen zu können, wurden alle Proben zusätzlich zur Gesamtfluor-Bestimmung (TF) mittels CIC direkt analysiert. Die Ergebnisse der Gegenüberstellung in Bezug auf die Probeneinwaagen ist in Abbildung 9 zusammengefasst.

**Abbildung 9: PFAS-Summenparameterwerte der Textilproben nach Einwaage**



Links: Natürlich logarithmische Auftragung der EOF (blau) bzw. HOF Werte (grün) gegenüber den TF Werten zur besseren Vergleichbarkeit. Rechts: Gegenüberstellung der Summenparameterwerte EOF und HOF.

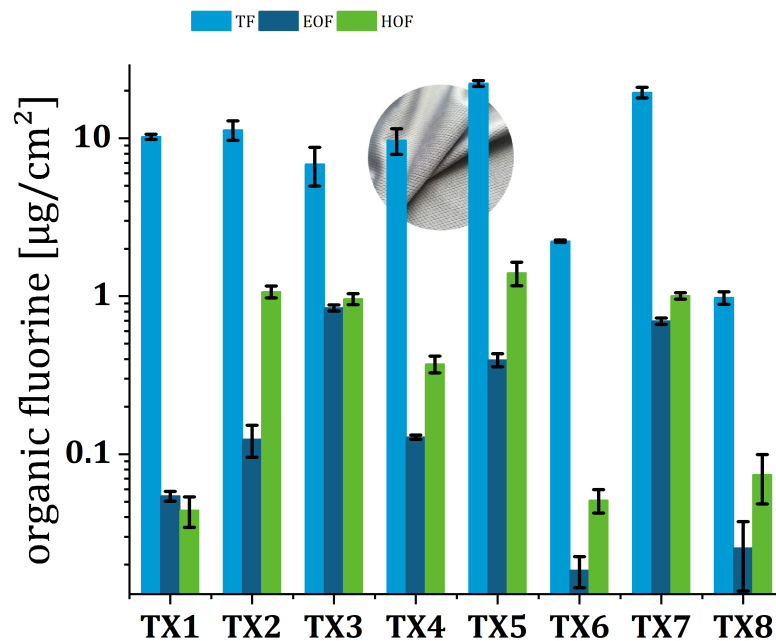
Quelle: eigene Darstellung, Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung.

Für die Proben TX1-8 wurden EOF-Werte im Bereich von 1,32 bis 58,1 µg/g ermittelt, während die HOF-Werte nach hydrolytischer Extraktion bis zu zehnmal höher lagen (1,38-76,3 µg/g). Beide Summenwerte entsprechen den Ergebnissen früherer Analysen von Textilproben (Herkert et al. 2022, Zweigle et al. 2023). Für alle Textilproben wurden zusätzlich TF-Werte bestimmt, die Konzentration von 100-1300 µg/g aufweisen. Die EOF-Werte der Textilproben 1-8 liegen alle im Bereich von 0,4-20,8 % des TF-Wertes, die HOF-Werte liegen im direkten Vergleich höher zwischen 0,5 – 22,7 %. Diese Ergebnisse stimmen gut mit bisherigen Erkenntnissen aus EOF-Messungen anderer Veröffentlichungen überein (Aro et al. 2021, Han et al. 2021, Kaiser et al. 2021, Kärrman et al. 2021). Lediglich bei TX1 liegt der gemessene EOF-Wert über den HOF-Wert. Je nach Stoffklasse weichen die Korrelationswerte bei der Berechnung der linearen Anpassung mehr oder weniger stark voneinander ab ( $R^2=0,003-0,703$ ). Dies lässt sich durch die sehr unterschiedlichen PFAS-Konzentrationen erklären, die in dieser Studie analysiert wurden, sowie durch die ungewisse Anzahl an fluorierten Spezies, die von beiden Methoden nicht erfasst wurden. Die Textilproben zeigen insgesamt eine etwas höhere Korrelation mit den HOF-Konzentrationen im Vergleich

zu den EOF-Werten, jedoch liefern beide Methoden Werte in einem ähnlichen Konzentrationsbereich (s. Abbildung 9).

Zu Beginn der Probeneinwaage wurde explizit darauf geachtet, dass alle untersuchten Proben die identische homogene Oberflächengröße von  $7,89 \text{ cm}^2$  aufweisen. In Abbildung 10 sind alle gemessenen Summenparameterwerte (TF, EOF und HOF) gegenüber der Probenfläche aufgetragen.

**Abbildung 10: PFAS-Summenparameterwerte der Textilproben nach Fläche**



Die Ordinate ist zur besseren Übersicht logarithmisch angegeben.

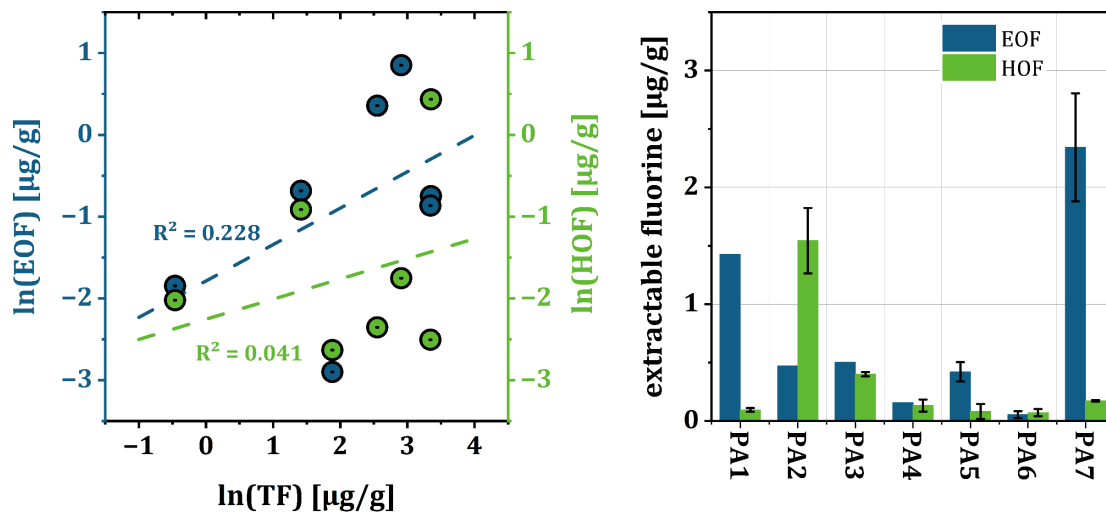
Quelle: eigene Darstellung, Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung.

Der Summenwert TF repräsentiert den Gesamtanteil des organischen Fluors der jeweiligen Proben. Bei den Textilien schwanken diese Werte zwischen  $0,98\text{--}22,3 \text{ µg Fluorid/cm}^2$ . Die Textilproben weisen EOF-Werte zwischen  $0,02\text{--}0,84 \text{ µg Fluorid/cm}^2$  auf. Die EOF-Werte machen dabei einen Gesamtfluoranteil von  $0,53\text{--}12,3 \%$  des TF aus. Für die Messwerte des Hydrolyse-Summenparameters HOF zeigt sich bei der Flächenbetrachtung ein ähnliches Bild wie zuvor ( $0,04\text{--}1,41 \text{ µg/cm}^2$ ). Alle HOF-Werte liegen in vergleichbarer Relation zu den Gesamtfluorgehalten ( $0,43\text{--}14,0 \%$ ). Die EOF und HOF-Werte der Proben 3 und 7 liegen nahe beieinander, doch in den überwiegenden Fällen dominiert der Summenparameter HOF deutlich. Dabei weisen die HOF-Werte signifikant höhere Werte mit der 3–8-fachen Konzentration gegenüber ihren gemessenen EOF-Werten auf.

### 3.1.2 Papier-Verpackungsmaterialien

Die Gesamt-EOF-Werte für die Papier-basierten Verpackungsproben (PA1-7) ergaben deutlich niedrigere Werte von insgesamt  $0,06\text{--}2,34 \text{ µg/g}$ . Die hydrolytische Extraktion der gleichen Verbindungen zeigte dabei ähnliche HOF-Werte von  $0,08\text{--}19,7 \text{ µg/g}$ . Die Untersuchung zeigt, dass die EOF-Extraktion für die PFAS-Zusammensetzung in den Papierprodukten für fast alle Proben effizienter zu sein scheint (siehe auch Abbildung 11). Lediglich PA2 wird von der hydrolytischen Extraktionsmethode HOF besser repräsentiert. Minet et al. kamen kürzlich zu dem Schluss, dass Lebensmittelkontaktmaterialien hauptsächlich auf polymeren und monomeren PFAS-Beschichtungen wie mono- und di-PAPs und Fluortelomersulfonderivaten basieren (Minet et al. 2022). Insgesamt betrachtet waren die PFAS-Gesamtkonzentrationen der getesteten Verpackungsmaterialien deutlich niedriger als für die Funktionstextilien.

Abbildung 11: PFAS-Summenparameterwerte der Verpackungsmaterialproben nach Einwaage



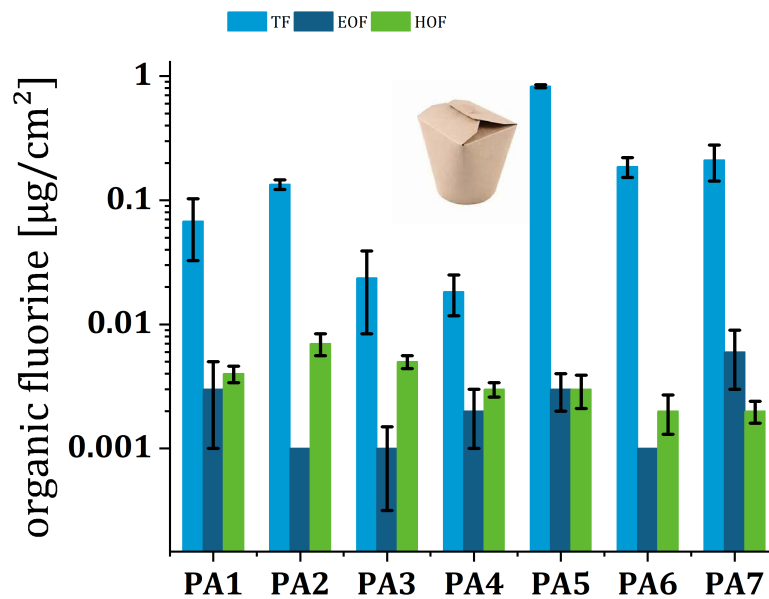
Links: Natürlich logarithmische Auftragung der EOF (blau) bzw. HOF Werte (grün) gegenüber den TF Werten zur besseren Vergleichbarkeit. Rechts: Gegenüberstellung der Summenparameterwerte EOF und HOF.

Quelle: eigene Darstellung, Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung.

Abbildung 11 zeigt außerdem das Verhältnis von extrahierbarem organischen Fluor zum TF-Wert der Gesamtverbrennung. Während die EOF/TF-Korrelation ( $R^2=0.228$ ) die HOF/TF-Korrelation ( $R^2=0.041$ ) für Papierproben übersteigt, zeigen beide Summenparameter-Extraktionsmethoden insgesamt eine ähnliche Leistung. Tatsächlich liegen die EOF-Werte hier im Bereich von 0.84-25.0 % der jeweiligen TF-Werte und die HOF-Werte geringfügig unterhalb bei 0.29-21.0 %.

Abbildung 12 zeigt die Summenparameterwerte im Bezug zur untersuchten Oberfläche. Bei den Verpackungproben liegen die EOF-Werte zwischen 0,001 – 0,006 µg/cm<sup>2</sup> Fluorid. Und die entsprechenden HOF-Werte bei 0,002-0,007 µg/cm<sup>2</sup> Fluorid. Die Massenanteile der jeweiligen Summenparameter liegen dabei sehr nahe beieinander. Der EOF erfasst dabei 0.36-10.9 % des TF-Wertes und der HOF kann 0.36-21.1 % des organischen Fluoranteils der Papierproben erklären. Insgesamt liefern beide Extraktionsmethoden für Papierproben sehr ähnliche, aber geringe PFAS-Konzentrationen.

**Abbildung 12: PFAS-Summenparameterwerte der Verpackungsmaterialproben nach Fläche**



Die Ordinate ist zur besseren Übersicht logarithmisch angegeben.

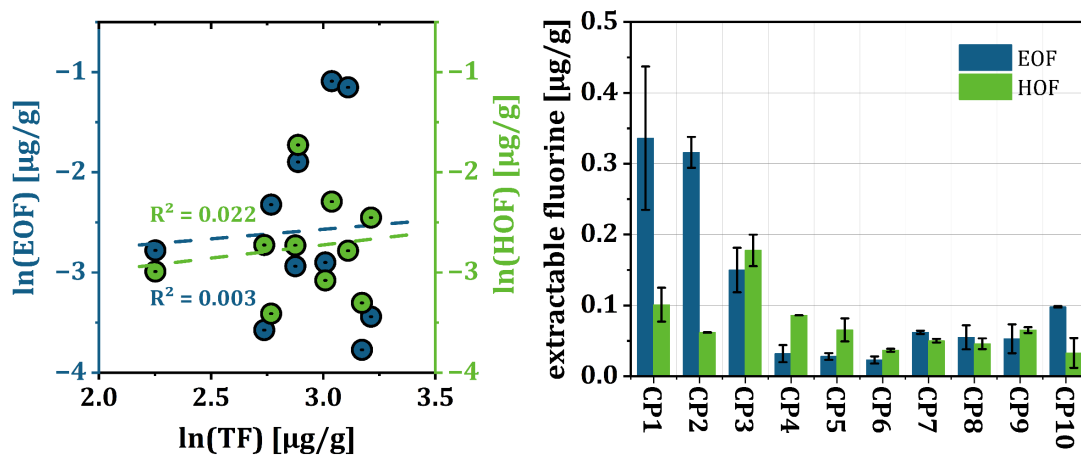
Quelle: eigene Darstellung, Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung.

### 3.1.3 Teppichböden

Die Gesamt-EOF-Werte für die Teppichproben (CP1-10) ergaben deutlich niedrigere Werte im Bereich von 0,1-0,34 µg/g. Die hydrolytische Extraktion der gleichen Verbindungen ergab mit 0,03-0,18 µg/g ähnliche HOF-Werte wie bei den Papierverpackungen. Beide Werte sind in Abbildung 13 gegenüber aufgetragen. Während die EOF-Extraktion für die PFAS-Zusammensetzung in den Papierprodukten effizienter zu sein scheint, zeigten die insgesamt geringen Mengen an PFAS in den Teppichproben die Grenzen beider Summenparameteransätze auf. Sowohl die EOF- als auch die HOF-Summenwerte der Teppichproben weisen niedrigere Konzentrationen auf, stimmten aber im Allgemeinen mit den zuvor analysierten Zielanalysesummen von (Wu et al., 2020) überein. Im Gegensatz zu deren Proben waren die in dieser Arbeit verwendeten Teppichproben unbenutzt und kamen nie mit externen PFAS-Kontaminationen, wie z. B. PFAS-haltigen Imprägniermitteln in Kontakt. Insgesamt liegen die PFAS-Gesamtkonzentrationen für beide Produktkategorien deutlich niedriger im Vergleich zu Textilproben.

Abbildung 13 zeigt das Verhältnis des extrahierbaren organischen Fluors zum TF-Wert der Gesamtverbrennung. Die EOF/TF-Korrelation ( $R^2=0.022$ ) übersteigt die HOF/TF-Korrelation ( $R^2=0.003$ ) für die Teppichproben. Beide Summenparameter-Extraktionsmethoden zeigen insgesamt eine ähnliche Performance. Die EOF-Werte liegen hier zwischen 0.1-1.6 % der jeweiligen TF-Werte und die HOF-Werte geringfügig darunter bei 0.15-1.0 %.

Abbildung 13: PFAS-Summenparameterwerte der Teppichproben nach Einwaage

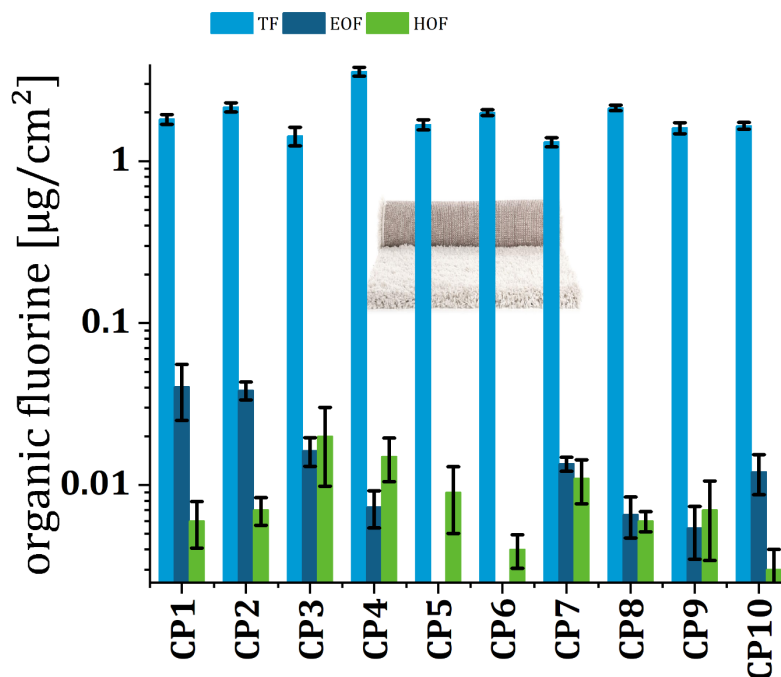


Links: Natürlich logarithmische Auftragung der EOF (blau) bzw. HOF Werte (grün) gegenüber den TF Werten zur besseren Vergleichbarkeit. Rechts: Gegenüberstellung der Summenparameterwerte EOF und HOF.

Quelle: eigene Darstellung, Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung.

In Abbildung 14 werden alle drei ermittelten CIC-Summenparameterwerte in Bezug auf ihre Beprobungsfläche aufgetragen. Hier liegen die EOF-Werte zwischen 0,0–0,04  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$  Fluorid während die HOF-Messungen Werte zwischen 0,0–0,015  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$  Fluorid ergeben. Die Massenanteile der jeweiligen Summenparameter liegen dabei sehr nahe beieinander. Der EOF erfasst dabei bis zu 2.2 % des TF-Wertes und der HOF kann bis zu 1.4 % des organischen Fluoranteils der Teppichproben erklären. Insgesamt liefern beide Extraktionsmethoden vergleichbar geringe PFAS-Konzentrationen für die untersuchten Teppichproben.

Abbildung 14: PFAS-Summenparameterwerte der Teppichproben nach Fläche



Die Ordinate ist zur besseren Übersicht logarithmisch angegeben.

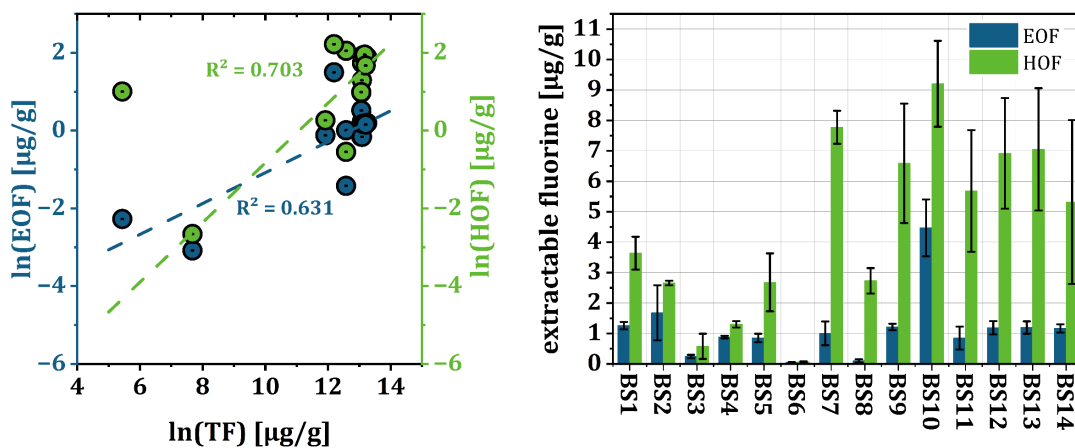
Quelle: eigene Darstellung, Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung.



### 3.1.4 Fluorpolymer-basierte Backmatten und -folien

Im Gegensatz zu den anderen Proben verhalten sich die beiden Extraktionsansätze bei der Analyse der Extrakte der Fluorpolymer-Backfolien abweichend. Die EOF-Werte variieren zwischen 0,05 und 4,47 µg/g pro Probe, wohingegen der Summenparameter HOF bis zu siebenmal höhere Werte (maximal 7,78 µg/g) für die Folienproben aufweist. Die Ergebnisse zeigen deutlich, dass die Menge der extrahierbaren PFAS in diesen Produkten begrenzt ist, während die Menge der polymerbasierten PFAS deutlich höher liegt. Die beiden silikonbasierten Materialien BS6 und BS8 weisen für beide Summenparameteransätze die geringsten Werte auf, was gut mit den TF-Messungen korreliert.

**Abbildung 15: PFAS-Summenparameterwerte der Backmattenproben nach Einwaage**



Links: Natürlich logarithmische Auftragung der EOF (blau) bzw. HOF Werte (grün) gegenüber den TF Werten zur besseren Vergleichbarkeit. Rechts: Gegenüberstellung der Summenparameterwerte EOF und HOF.

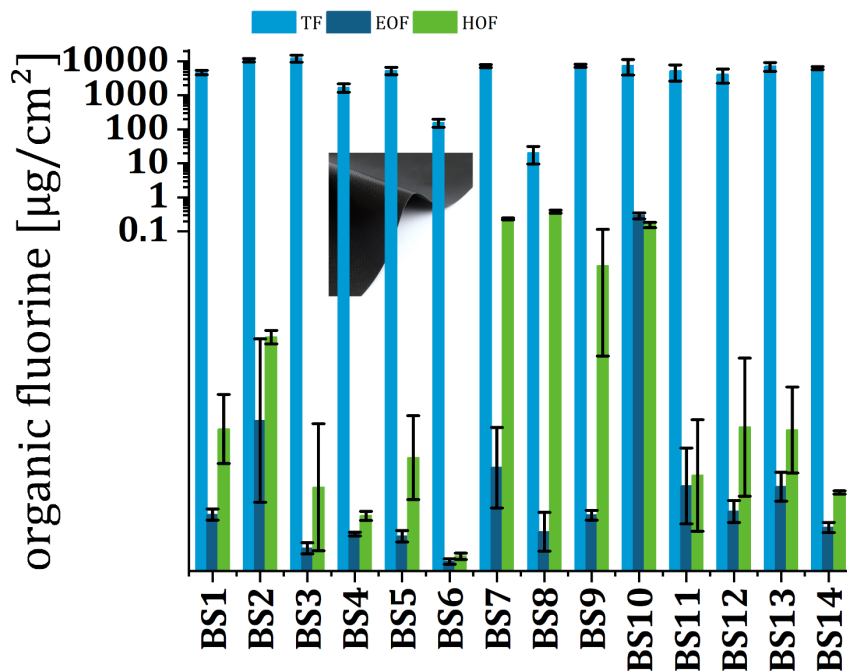
Quelle: eigene Darstellung, Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung.

Bei den perfluorierten Backmattenproben zeigt die logarithmische Korrelationsanalyse eine deutlich bessere Leistung der Hydrolysemethode HOF im Vergleich zur klassischen EOF-Extraktion (s. Abbildung 15). Obwohl in den Backmatten hohe HOF-Werte identifiziert werden konnten, besteht immer noch eine erhebliche Unsicherheit hinsichtlich der ermittelten TF-Werte. So kann der EOF hier nur einen Anteil von <0,001-0,045 % der ermittelten TF-Gehalte erklären. Eine bessere Performance zeigt hierfür der HOF als Summenparameter. Dieser Wert erlaubt es bis zu 1,19 % des TF-Wertes als extrahierbares organisches Fluor zu definieren. Die schlechte Wiederfindung beider Summenparameter liegt in diesem speziellen Fall am dominanten Massenanteil Fluor durch das PTFE-Gewebe, welches durch beide Extraktionsmethoden unberührt bleibt. Nichtsdestotrotz zeigt die Untersuchung deutlich, dass auch noch extrahierbare PFAS-Anteile in den Produkten nachweisbar sind.

Wie in Abbildung 16 zu sehen, erfasst der Summenparameter HOF in allen untersuchten Proben höhere Organofluor-Wert als der EOF-Wert. Letztere liegen von 0,01-0,29 µg/cm<sup>2</sup> und die HOF-Werte bei 0,005-0,38 µg/cm<sup>2</sup>. Damit erfasst der EOF-Summenparameter bis zu 0,06 % und der HOF bis zu 1,87 % der jeweiligen Gesamtfluorgehalte.



Abbildung 16: PFAS-Summenparameterwerte der Backmattenproben nach Fläche



Die Ordinate ist zur besseren Übersicht logarithmisch angegeben. Der Bereich  $<0,1 \mu\text{g}/\text{cm}^2$  ist zur besseren Darstellung linear abgebildet.

Quelle: eigene Darstellung, Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung.

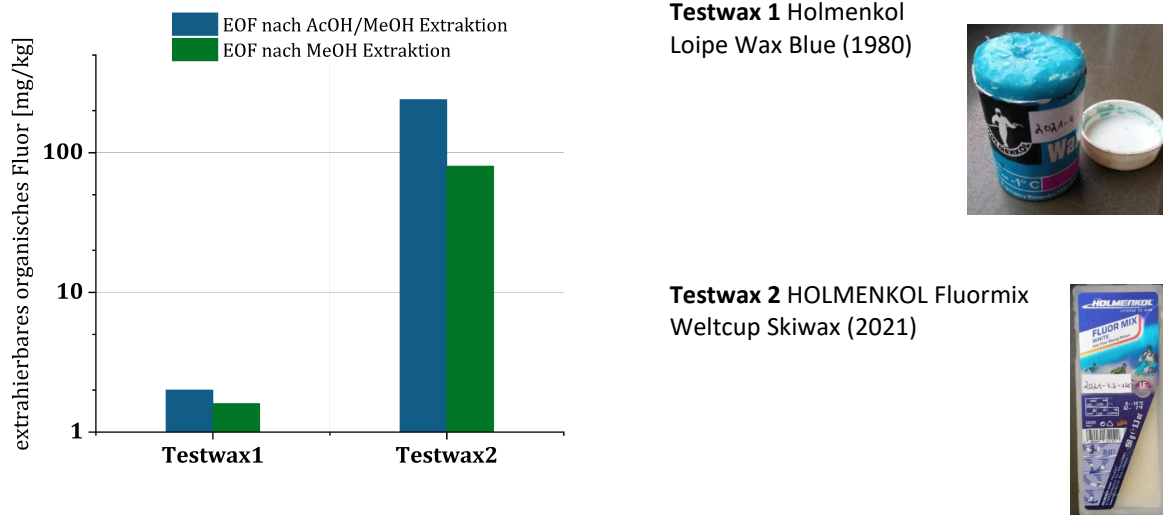
### 3.1.5 Skiwaxse

Im Vergleich zu den ersten vier Produktkategorien wurde ebenfalls eine große Auswahl an kommerzielle erhältlichen Ski- und Langlaufwachsen untersucht. Die untersuchten Produkte stammen dabei größtenteils aus modernen Produktionschargen ab 2020, zum Teil aber auch aus privaten Beständen, die Anfang der 1980er Jahre produziert wurden. Die Wachsmaterialien zeichnen sich durch verschiedene Anwendungsgebiete und -temperaturen aus, und unterscheiden sich in ihrer Darreichungsform entweder als fest, flüssig oder als Aerosol. Ein Großteil der Produkte ist mit Produktlabeln versehen, die auf die Zusammensetzung der Wachse schließen lässt. Dabei sind 17,1 % der Wachse als „highly fluorinated“ (HF), 8,6 % als „low fluorinated“ (LF) sowie 8,6 % der Produkte als „hydrocarbon“ (HC) Wachse gekennzeichnet. Elf der insgesamt 35 Produkte (31,4 %) weisen die Bezeichnung „fluorine free“ (fluorfrei) auf und die Mehrheit der Langlaufwaxse der 1980er Jahre geben keine Auskunft über die Zusammensetzung preis.

Im Folgenden werden die Ergebnisse aus den Summenparametermessungen aller Wachsproben klassifiziert nach Abfahrtski- und Langlaufwaxse vorgestellt. Dabei sollen Ski- und Langlaufskiwaxse aus den frühen 1980er Jahren mit aktuellen Formulierungen verglichen werden. Hierfür wurde – analog zu den Textilproben – die optimierte EOF-Methode mit der von Fang et al. beschriebenen Extraktion experimentell anhand der Skiwachsproben Wax 1 und Wax 2 durchgeführt (Fang et al. 2020). Die anschließende CIC-Analytik der Extrakte ergab mit  $2.0 \text{ mg}/\text{kg}$  Fluorid einen fast 25 % höheren EOF-Wert für die pH-optimierte Extraktion im Vergleich zur literaturbekannten MeOH-Methode nach Fang et al. für die 40 Jahre alte Langlaufskiwachsprobe Wax 1 (s. a. Abbildung 17). Im Fall des modernen fluoridiert deklarierten Skiwachs Wax 2, steigt der nach Extraktion gemessene Summenwert EOF um den Faktor 3 für die optimierte Durchführung, verglichen mit der literaturbekannten Methode.

Diese ersten Ergebnisse belegen bereits, dass durch die Einstellung des geeigneten pH-Bereichs eine umfassendere PFAS-Extraktion der Wachsprodukte möglich ist. Darüber hinaus können die Voruntersuchungen als wegweisend für alle Folgeexperimente angesehen werden.

**Abbildung 17: Gegenüberstellung der EOF-Extraktionsmethoden am Beispiel zweier Skiwachsproben**



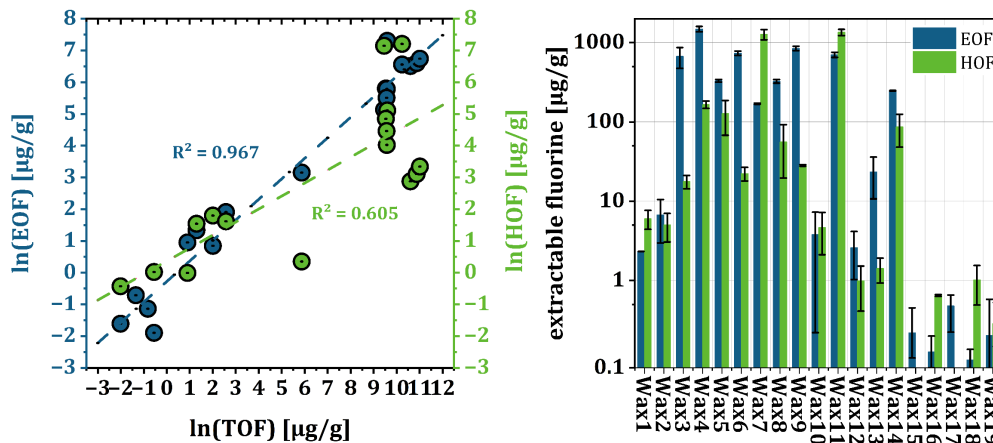
Die Skiwachsproben wurden zufällig zu Erstuntersuchungen ausgewählt. Die Ordinate ist zur besseren Übersicht logarithmisch angegeben.

Quelle: eigene Darstellung, Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung.

Basierend auf den Erkenntnissen der Voruntersuchungen wurden im weiteren Verlauf die EOF-Extraktionen mit der Methode nach Gehrenkemper et al. durchgeführt. (Gehrenkemper et al. 2021) In Abbildung 18 sind die vergleichenden Ergebnisse gegeneinander aufgetragen. Die EOF-Werte der Proben Wax1-19 reichen dabei von 0.1-1488 µg/kg während sich die HOF-Werte in ähnlicher Region zwischen 0-1352 µg/kg finden. Insgesamt liegen die beiden extraktionsbasierten Summenparameter mehrheitlich beieinander. Bei einigen schwach fluorierten Abfahrtswachsproben liefert der EOF leicht erhöhte Werte. Produkte mit hohem Fluorierungsgrad (Wax7 und Wax11) werden signifikant besser vom HOF abgebildet. Für die fluorfrei markierten Proben (Wax10, 12, 17-19) zeigt der HOF überwiegend die höheren Fluorwerte an. Lediglich die Analytik von Wax17 zeigt kaum bzw. nur Fluorgehalte nahe der CIC-Bestimmungsgrenze an.

Die ähnliche Performance beider Summenparameter wird auch gut in der logarithmischen Darstellung in Abbildung 18 wiedergegeben. Die im Vergleich höheren Werte werden allerdings vom EOF-Parameter erfasst, was sich in der besseren Korrelation EOF/TF ( $R^2=96,7\%$ ) gegenüber dem HOF-Werten (HOF/TF,  $R^2=60,5\%$ ) äußert. Im Falle der Fluor-Wiederfindung schwanken die Ergebnisse bei beiden Parametern unterschiedlich hoch. Für den EOF liegen die Werte für die fluorierten Wachsproben im Bereich von 1-10 % des TF, für die unfluorierten Proben sogar höher zwischen 6,6-106 % TF und erreichen bei nicht fluorierten Wachsen auch schnell Werte >100 % aufgrund der geringen Fluorgesamtgehalte der Produkte. Die HOF-Werte der hochfluorierten Wachs entsprechen 0,04-10 % des TF-Wertes. Bei den HC-Wachsen sind es 0,4-38,4 % des TF und bei den fluorfreien Wachsen schwanken die Verhältnisse zwischen 40->100 % TF-Wiederfindung.

Abbildung 18: PFAS-Summenparameterwerte der Abfahrts-Ski-Wachse (1-19) nach Einwaage



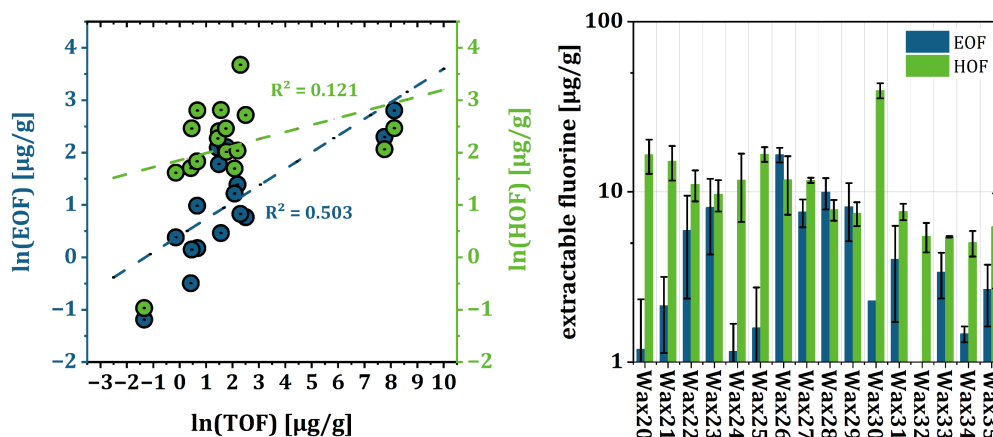
Links: Natürlich logarithmische Auftragung der EOF (blau) bzw. HOF Werte (grün) gegenüber den TF Werten zur besseren Vergleichbarkeit. Rechts: Gegenüberstellung der Summenparameterwerte EOF und HOF.

Quelle: eigene Darstellung, Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung.

Für die ausgesuchten Langlaufskiwachspollen (Wax20-35) ergibt sich nach der Analytik der Extrakte ein ganz anders Bild (Abbildung 19). Insgesamt liegen die Werte des in Summe extrahierbaren Fluorgehalts deutlich niedriger und erreichen beim EOF 1,19-26,5  $\mu\text{g/kg}$  sowie 6,25-39,4  $\mu\text{g/kg}$  bei den HOF-Messungen. Auffällig ist hierbei, dass die Maximalwerte der Proben sehr vergleichbare Konzentrationen aufweisen. Lediglich Wax30 weist einen dreifach höheren HOF-Wert als bei Vergleichsproben auf.

Dies wird auch durch die Korrelationswerte EOF/TF und HOF/TF deutlich. Die Mehrzahl der HOF-Werte liegt über den mittels TF-Analyse nachgewiesenen Proben (0,34->100 %), während die meisten EOF-Werte nur etwa 40 % der gemessenen TF-Werte erklären können. Die geringen Wiederfindungsraten beider Summenparameter lassen sich auch hier durch den hohen Massenanteil an Fluor in den hochfluorierten Wachsen erklären, die aufgrund ihres stark apolaren Charakters durch die Extraktionsmethoden nicht gelöst bzw. hydrolysiert werden können. Dennoch gibt die Untersuchung deutliche Hinweise darauf, dass sowohl in HC-gelabelten als auch in fluorfrei deklarierten Produkten noch extrahierbare PFAS-Anteile nachweisbar sind.

Für die Skiwachs-Produkte wurde auf eine Auswertung der Messwerte in Bezug auf die Oberflächengröße verzichtet, da die Information keinen relevanten Bezug hat.

**Abbildung 19: PFAS-Summenparameterwerte der Langlauf-Ski-Wachse (20-36) nach Einwaage**


Links: Natürlich logarithmische Auftragung der EOF (blau) bzw. HOF Werte (grün) gegenüber den TF Werten zur besseren Vergleichbarkeit. Rechts: Gegenüberstellung der Summenparameterwerte EOF und HOF.

Quelle: eigene Darstellung, Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung.

## 3.2 Ergebnisse der Target-analytisch bestimmten PFAS-Gehalte

### 3.2.1 Ergebnisse der LC-MS/MS-Analytik

Neben der Analyse der Summenparameter wurden auch standardisierte analytische Target-Messungen durchgeführt. Die verwendete Methode basiert auf dem PFAC30PAR Standard Mix der Firma Wellington Laboratories und umfasst 25 Verbindungen, darunter klassische PFAAs und PFSA der Kettenlängen  $C_4$ - $C_{12}$ . Alle aufgezeichneten Target-analytischen Daten sind in Abbildung 20 dargestellt. Die berechneten Fluoräquivalente aller Messwerte sind in Tabelle 8 zusammengefasst. Die ermittelten Gesamtkonzentrationen aller PFAS reichten von 1,22-1062 ng/g. In fast allen untersuchten Produktproben (37 von 39 Proben) konnte Perfluorbutylsulfonsäure (PFBS) nachgewiesen werden, während Perfluorundecansäure (PFUDA) in keiner der Proben gefunden wurde.

Bei den Textilproben wurden PFAS-Werte zwischen 21,6 und 97,9 ng/g nachgewiesen. Da die meisten Textilproben aus gebrauchter Outdoor-Bekleidung stammten, war mit der Identifizierung von Perfluoroctansäure (PFOA) und Perfluorsulfonsäure (PFOS) zu rechnen. Tatsächlich wurden bei der Analyse beide Verbindungen in allen Textilproben nachgewiesen, wobei die Werte für PFOA bei <BG-27,9 ng/g und für PFOS bei 1,93-10,9 ng/g lagen. Mit Ausnahme einer Probe wiesen alle Textilproben niedrige Werte von Perfluorbutansäure (PFBA) zwischen 2,56 und 11,4 ng/g und erhöhte Werte von Perfluorhexansäure (PFHxA) zwischen 4,04 und 26,7 ng/g auf, was gut mit den Ergebnissen früherer Studien zu PFAS in Textilien übereinstimmt (Muensterman et al. 2022, Muensterman et al. 2022, Xia et al. 2022).

Die wesentlichen Analyten in den jeweiligen Papiermaterialien waren PFBA mit Werten zwischen 4,11 und 55,5 ng/g, PFBS (6,03-50,3 ng/g) und PFOS (3,74-31,3 ng/g). Alle Verbindungen wiesen in Anbetracht des geringen Gesamtfluorgehalts der Papierproben erhöhte Werte auf. Während PFBA und PFBS in früheren Studien in Proben von Lebensmittelverpackungen nachgewiesen wurden (Dueñas-Mas et al. 2023, Schwartz-Narbonne et al. 2023), wurde PFOS nach dem Vermarktungsverbot in Europa im Jahr 2010 nur noch selten in Materialien mit Lebensmittelkontakt ermittelt (Chinthakindi et al. 2021). Interessanterweise wurde in keiner der Lebensmittelkontaktmaterialproben PFOA gefunden.

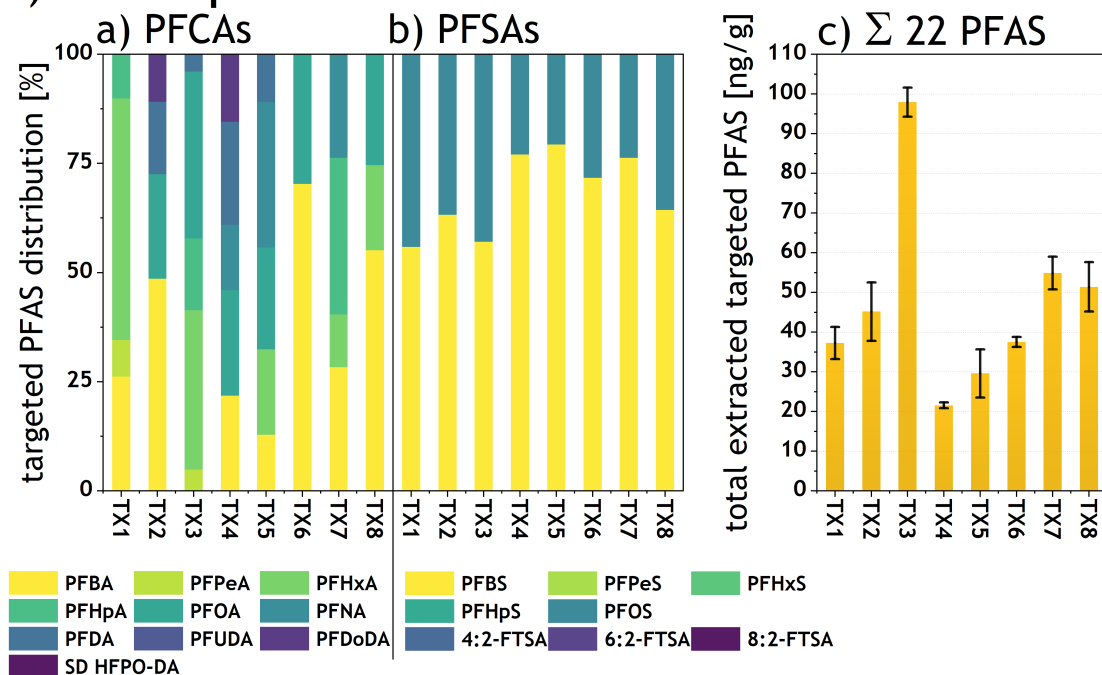
Die niedrigsten PFAS-Gesamtkonzentrationen aller Proben wurden in den Teppichproben gemessen (6,60-68,9 ng/g). Neben PFBA und PFOS war Hexafluorpropylenoxiddimersäure (HFPO-DA) die am häufigsten vorkommende Target-Substanz, die abgesehen von einer Teppichprobe in allen Proben

nachgewiesen wurde (0,50-10,8 ng/g). Das häufige Vorkommen von HFPO-DA lässt sich auf den industriellen Übergang zu einer Ersatzverbindung zurückführen, der sich aus dem europäischen Verbot von PFOA im Jahr 2020 ergibt. Außerdem wurden in fast allen Extrakten der Teppichproben signifikante Mengen an 4:2-, 6:2- und 8:2-Fluortelomersulfonsäure (X:2-FTSA) festgestellt. Letztere zeigten Werte zwischen <BG und 7,08 ng/g, was ebenfalls gute mit den Erkenntnissen anderer Studien an Teppichproben übereinstimmt (Wu et al. 2020).

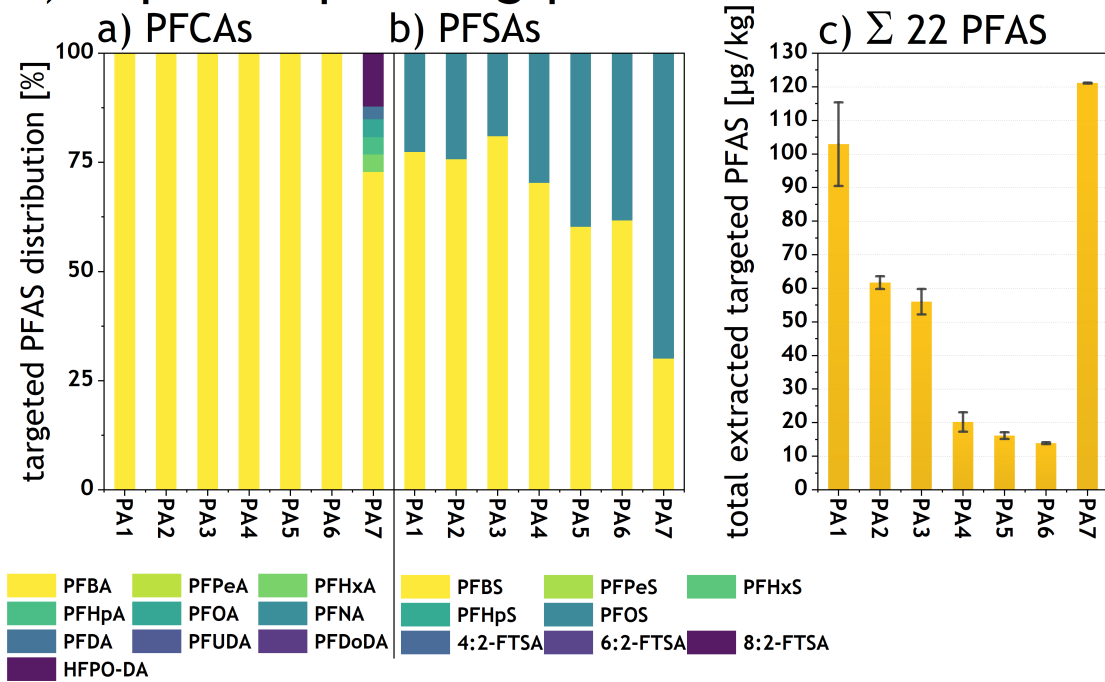
Im Vergleich zu den ermittelten HOF-Werten wurden in der Target-Analyse der Backmattenproben nur geringe PFAS-Summengehalte ermittelt. Die gemessenen Target-Summenwerte erstrecken sich von <BG bis 1062 ng/g, wobei der Medianwert bei nur 8,37 ng/g liegt. In fast allen Proben wurden PFBA und PFBS als Hauptverursacher von PFAS identifiziert (<BG-123 ng/g und <BG-17,9 ng/g). Unter allen anti-Haftbeschichteten Materialien wies die Probe BS9 die höchste Summenkonzentration auf, die hauptsächlich auf PFOS (989 ng/g) zurückzuführen ist. Diese Substanz wurde mutmaßlich in hoher Konzentration als Additiv bei der Herstellung der PTFE-Fasern verwendet. Zusätzlich konnte PFOS in den Extrakten der Proben BS5 und BS11 in geringeren Konzentrationen nachgewiesen werden.

**Abbildung 20: Gesamtübersicht der Verteilung der Einzelkomponenten sowie der quantifizierten Werte in jeder Probe gemessen mittels LC-MS/MS Spektrometrie**

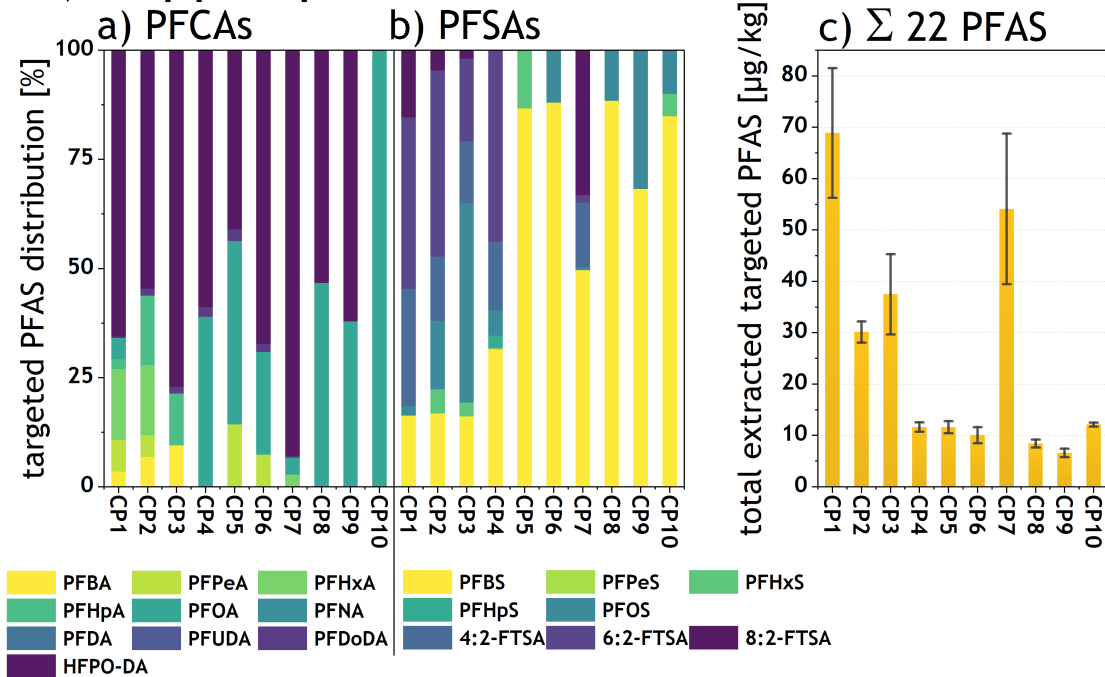
## I) Textilproben



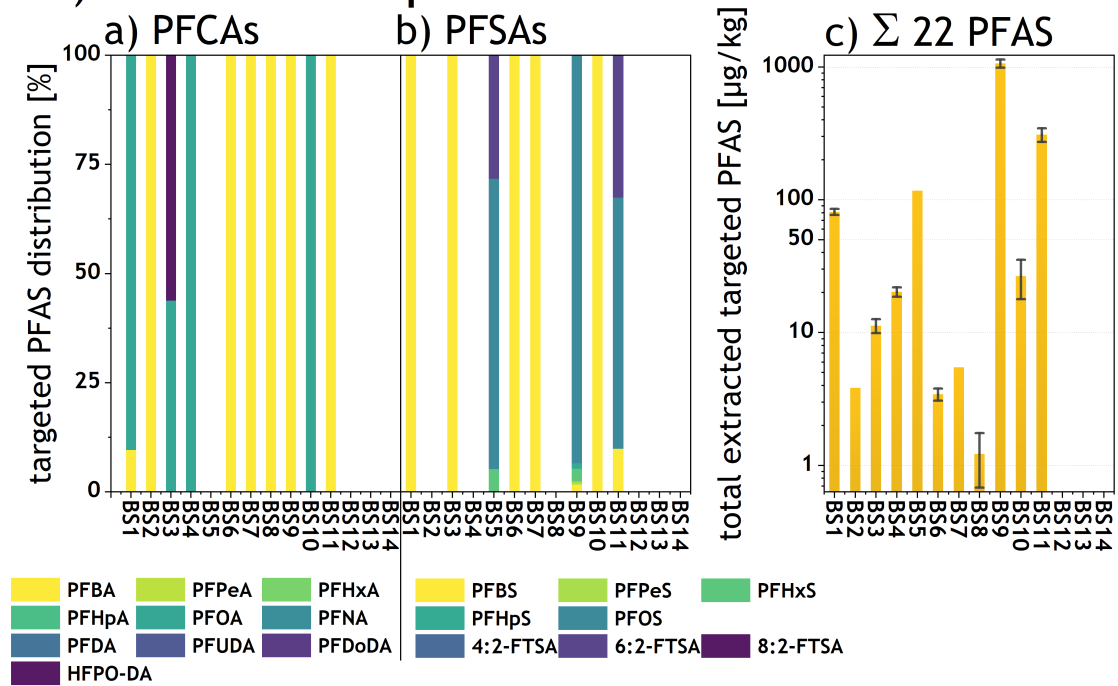
## II) Papierverpackungsproben



## III) Teppichproben



## IV) Backmattenproben



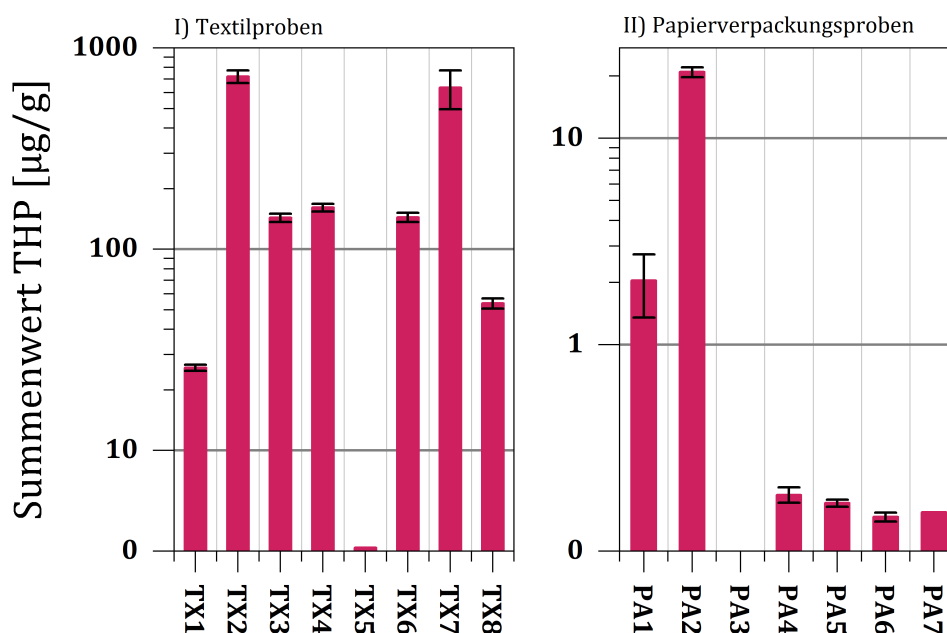
a) Prozentuale Verteilung aller gemessenen PFCAs, b) Prozentuale Verteilung aller gemessenen PFSAs und c) Summenwert aller quantifizierten PFAS pro Probe in ( $\text{ng}/\text{g}$ ). I) Textilproben, II) Papiermaterialien, III) Teppichproben, IV) Backmatten. Die Werte wurden nicht in Fluoräquivalente umgerechnet.

Quelle: nach (Roesch et al. 2024)

### 3.2.2 THP-Assay und Ergebnisse der GC-MS-Analytik

Zum Vergleich der Summenparametermethoden wurden alle Proben zusätzlich auf ihren Gehalt an Fluortelomeralkohol Vorläufersubstanzen (FTOH) unter Verwendung des literaturbekannten THP-Assays (Nikiforov 2021) mittels GC-MS analysiert. Diese Herangehensweise wurde bereits in früheren Arbeiten etabliert und erfolgreich umgesetzt (Peng et al. 2013, van der Veen et al. 2022). Alle gemessenen PFAS-Werte wurden nach der Quantifizierung in ihre jeweiligen Fluoräquivalente umgerechnet und sind in Abbildung 21 und Tabelle 9 dargestellt. Für die SFP-basierten Textilproben zeigte der THP-Assay die höchsten Werte zwischen 0,34 und 721  $\mu\text{g/g}$ , entsprechend der Probenart. Dies ist hauptsächlich auf hohe Mengen an 6:2- und 8:2-FTOH-Vorläufern zurückzuführen. In der Mehrzahl der Proben konnte 10:2-FTOH nur in geringen Mengen nachgewiesen werden. Ähnliche Ergebnisse konnten jüngst auch bei der Untersuchung von Textilproben beobachtet werden (Zweigle et al., 2023). Die PFAS-behandelten Papierproben zeigten ein völlig anderes Ergebnis. Mit Ausnahme von PA2 (20,9  $\mu\text{g/g}$ ) lagen die THP-Werte bei allen anderen Papierproben meist unter 0,5  $\mu\text{g/g}$ . Die Summenwerte für Fluor wurden hauptsächlich durch 6:2-FTOH und geringe Mengen an 10:2-FTOH bestimmt. Die Vorläufersubstanz 8:2-FTOH konnte nicht nachgewiesen werden. Auch Vorstufen von 4:2-FTOH waren in keiner der untersuchten Proben zu identifizieren. Im Gegensatz zu den ersten beiden Probentypen wurden in den Teppich- und Backblechproben keine FTOH-Werte oberhalb der Nachweisgrenze ermittelt. Dieses Ergebnis könnte darauf zurückzuführen sein, dass die Beschichtung der Teppich- und Backblechproben keine Fluortelomer-haltigen PFAS (wie z.B. SFP) enthält.

**Abbildung 21: Gesamtübersicht der Verteilung der Fluortelomeralkohole nach Anwendung des THP-Assays quantifiziert mittels GC-MS Spektrometrie**



Summenwert THP aller quantifizierten FTOH pro Probe in ( $\mu\text{g/g}$ ). Die Werte wurden in Fluoräquivalente umgerechnet. I) Textilproben, II) Papiermaterialien.

Quelle: eigene Darstellung, Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung.



### 3.3 Fluormassenbilanzierung: Summenparameter- und Target-Analyse

Zur abschließenden Betrachtung der ermittelten Datensätze wird eine Fluor-Massenbilanz auf Basis der ermittelten Fluorgehalte aller Proben durchgeführt. Dafür werden alle quantifizierten Analysenwerte der PFAS-Gehalte aller Proben gegen deren jeweiligen Gesamtfluorgehalt (TF) aufgetragen und miteinander verglichen. Eine detailliertere Beschreibung folgt in den folgenden Passagen. Alle Ergebnisse der Massenbilanzierung sind in Tabelle 10 im Anhang dokumentiert.

#### 3.3.1 Ermittlung der Massenbilanz

Die ermittelten molekularen Konzentrationen aus der LC-MS/MS-Analyse ( $c_{PFAS}$ ) wurden durch Multiplikation des jeweiligen Fluoridanteils im PFAS-Molekül, definiert durch die Anzahl der Fluoratome ( $n_F$ ), der Molekülmassen von Fluor ( $M(F)$ ) und des jeweiligen PFAS-Moleküls ( $M(PFAS)$ ), in eine entsprechende Fluoridkonzentration ( $c_{F,PFAS}$ ) umgerechnet. Die Berechnungen von Molekülmasse zu Fluor-Masse für die untersuchten Target-Analyten wurden wie folgt durchgeführt:

$$c_{F\_PFAS} = \frac{n_F \cdot M(F)}{M(PFAS)} \cdot c_{PFAS} \quad (\text{Gl. 1})$$

Die kumulativen Fluoridkonzentrationen aller untersuchten PFAS-Target-Moleküle ( $c_{F,PFAS,n}$ ) werden als Summenwert der LC-MS/MS-Target-Analyse (TA) bezeichnet, wobei  $n$  die Anzahl der PFAS-Verbindungen ist. Sie werden folgendermaßen berechnet:

$$\sum_{TA=1}^n c_{F\_PFAS\_TA} = c_{F\_PFAS\_1} + c_{F\_PFAS\_2} + \dots + c_{F\_PFAS\_n} \quad (\text{Gl. 2})$$

Zur Berechnung der Fluormassenanteile ( $\omega$ ) der LC-MS/MS- und der GC-MS-Summenwerte basierend auf der Gesamtfluorkonzentration ( $c_{F,TF}$ ) wurde die folgende Gleichung verwendet:

$$\omega_{F\_PFAS} = \frac{c_{F\_PFAS\_TA}}{c_{F\_TF}} \cdot 100 \% \quad (\text{Gl. 3})$$

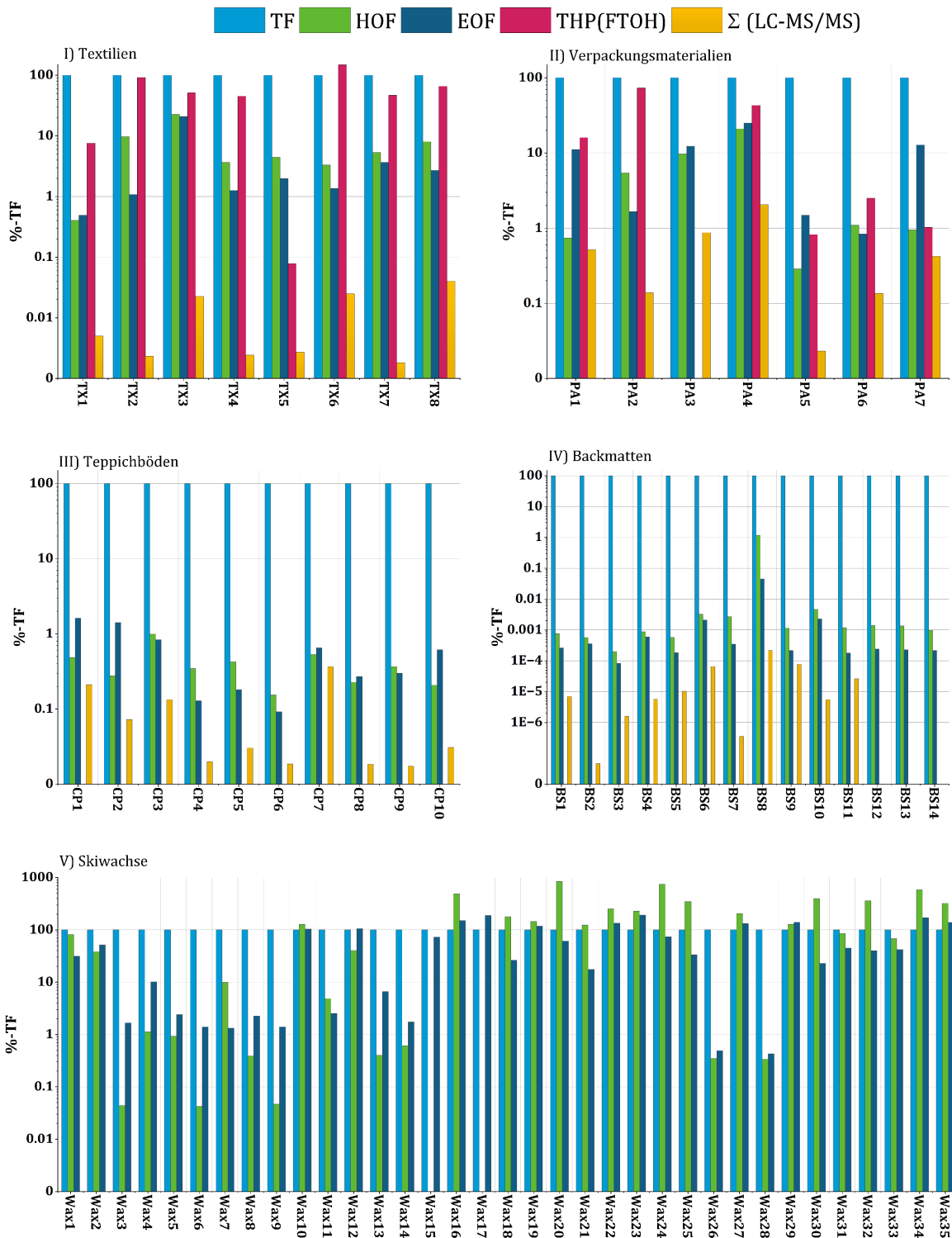
### 3.3.2 Fluor-Massenbilanzierung der Messwerte

Die Erstellung einer Fluormassenbilanz auf der Grundlage einer Kombination von gemessenen und berechneten Datenquellen ist grundsätzlich nur unter Vorbehalt möglich. Während die Analytik mittels CIC die direkte Quantifizierung des aus organischen Molekülen umgewandelten anorganischen Fluorids erlaubt, ermöglichen Target-Analysemethoden wie die LC- und GC-MS-Spektrometrie die Quantifizierung einzelner Moleküle. Letztere werden erst durch die Berechnung eines F-Anteils der spezifischen Zielmoleküle mit den Summenparametern der CIC vergleichbar. Im Rahmen dieser Arbeit wurde für die Erstellung der Massenbilanz eine Kombination beider Datenquellen angewendet. Die berechneten Fluormassenbilanzen für alle fünf Probengruppen ist in Abbildung 22 dargestellt (weitere Details sind in Tabelle 10 dargestellt). Die Textilproben wiesen insgesamt einen hohen TF-Wert auf, was durch die hochfluorierte polymerbasierte Beschichtung der Textilprodukte erklärt werden kann. Die HOF-Messungen ergaben in Bezug auf die TF-Fluorwiederfindung Anteile von 0,4-22,7 %. Mit Ausnahme der Probe TX1 ergab der vergleichbare EOF-Ansatz geringere Fluorwiederfindungswerte im Bereich von 0,49-20,9 %. Verglichen damit ergab der THP-Assay deutlich höhere Fluorsummenwerte für die Textilproben, die zwischen 7,5 und 96,9 % Wiederfindung lagen. Nur zwei von acht Proben zeigten signifikant abweichende Werte (TX5: 0,1 %, TX6: 149 %). Dieses Ergebnis deutet auf ein hohes Vorkommen von Fluorpolymerbeschichtungen auf FTOH-Basis in den Textilproben hin, die durch den Hydrolyse-Assay sehr gut dargestellt werden können. Die klassische Target-Analyse auf Grundlage von 25 Standard-PFAS bildet die gesamte Fluor-Zusammensetzung mit Werten <0,4 % Wiederfindung kaum ab.

Sowohl Papier- als auch Teppichproben zeigten deutlich niedrigere TF-Werte (0,63-28,6 % für Papier, 9,51-24,9 % für Teppich). Beide CIC-Summenparameterwerte zeigen ähnliche Leistungen in Bezug auf die Massenbilanz. Die HOF-Werte liegen zwischen 0,29-20,9 % Fluorwiederfindung für die Papier- und 0,15-1,0 % für die Teppichprodukte. Im Vergleich dazu zeigte der EOF-Ansatz ein etwas besseres Ergebnis mit 0,84-24,9 % Wiederfindung für die Papierprodukte und 0,1-1,61 % für Teppiche. Wurden bei den Papierproben FTOH identifiziert, so wurde die Massenbilanz durch die THP-Werte mit Wiederfindungswerten zwischen 0,82 und 73,3 % etwas besser dargestellt. Für PA3 konnten keine FTOHs nachgewiesen werden. Bei den Teppichproben war der Hydrolyse-Assay ineffektiv, da alle Zielwerte unterhalb der Nachweisgrenze lagen. Dies könnte auf die mangelnde Verwendung von auf Fluortelomerderivaten basierenden Tensiden in Teppichböden zurückzuführen sein. Im Gegensatz dazu ergeben die Summenwerte der LC-MS/MS-Target-Analyse 0,04-2,05 % Fluorwiederfindung für Papierproben und 0,02-0,36 % für die entsprechenden Teppichproben.

Im Vergleich zu den anderen Proben entsprechen die Backfolienproben einer ganz anderen Materialklasse. Die meisten Produkte basieren auf fluorierten Polymeren wie PTFE, die unter hydrolytischen Laborextraktionsbedingungen nicht löslich sind. Folglich waren die Gesamtfluorwerte für die Backfolienproben um mehrere Größenordnungen höher und zeigten Fluorgehalte im Prozentbereich. In Konsequenz konnten nur sehr geringe Fluorwiederfindungen erzielt werden. Dennoch zeigten die HOF-Werte mit 0,0006-1,19 % den höchsten Wiederfindungsprozentsatz aller verglichenen Methoden. Die EOF-Werte lagen deutlich niedriger und erreichten nur bis zu 0,04 % des TF. Wie zuvor schon beobachtet, konnte das THP keine FTOH-Vorläufer in den Fluorpolymeren nachweisen. Die LC-MS/MS-Summenwerte für die Backmattenproben zeigten nur Werte im unteren Messbereich und ergaben folglich keinen signifikanten Beitrag zur Fluormassenbilanz. Je größer der TF-Wert ist, desto ungenauer und fehleranfälliger wird die Abschätzung der anderen Summenparameterwerte und damit die Fluormassenbilanz, wie unsere Daten zeigen. Dies lässt sich möglicherweise auf den hohen Anteil unlöslicher, chemisch stabiler fluororganischer Polymere in den überwiegend aus Textilien und Folien bestehenden Proben zurückführen.

**Abbildung 22: Massenbilanzübersicht der Summenparameter HOF (grün) und EOF (violett), THP(FTOH) (rot) und Summenwert LC-MS/MS (gelb) der extrahierten Fluorverbindungen.**



Für die Proben BS12-14 sowie WAX1-35 wurden keine Target-analytischen Daten erfasst.

Quelle: eigene Darstellung, Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung.

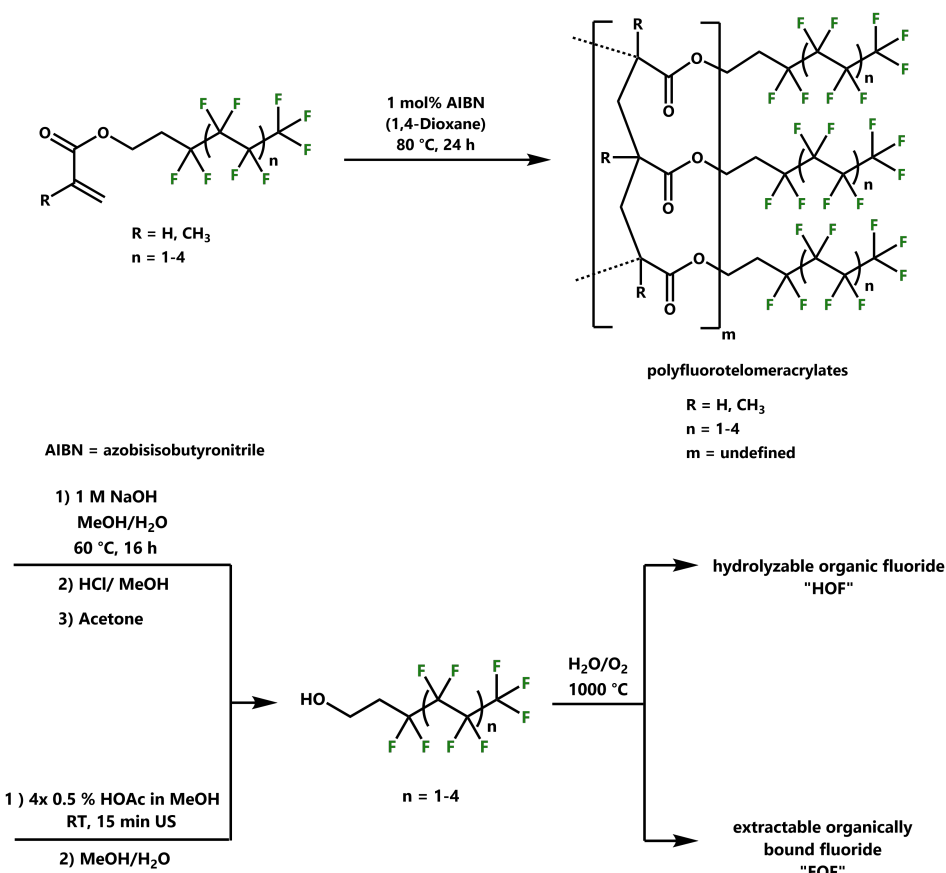
### 3.4 Qualitätskontrolle der hydrolytischen Extraktionsmethode

Zur genaueren Beurteilung des Extraktionspotenzials beider Methoden und der anschließenden Analyse mittels CIC wurden synthetisch hergestellte Polyacrylatpolymerproben verwendet, die mit Fluortelomeralkoholen substituiert waren. Dazu wurden vier verschiedene Fluortelomeracrylate (4:2-10:2-FT-Acrylat) in einer radikalischen Polymerisation zu den jeweiligen homopolymerisierten Polyfluortelomeracrylaten umgesetzt (s. Abbildung 23). Definierte Mengen aller vier Modellverbindungen wurden zunächst nach beiden Extraktionsmethoden extrahiert und anschließend mittels CIC-Analyse wie oben beschrieben analysiert. Die Experimente wurden durchgeführt, um das Extraktionspotenzial jeder einzelnen Extraktionsmethode zu bewerten und zu validieren. Als Referenzpunkt wurde der TF-Wert jeder einzelnen Polymermischung bestimmt. Die Ergebnisse der unterschiedlichen Extraktionsuntersuchungen werden in Absatz 3.4.2 diskutiert.

#### 3.4.1 Synthese und Extraktion von Modellpolymeren

Alle Polymere wurden nach einem leicht modifizierten Verfahren von Lin et al. synthetisiert (Lin et al. 2015). Monomeres Fluortelomeracrylat (1 g) wurde unter Stickstoffatmosphäre in einem ausgeheizten Schlenk-Kolben (50 mL) mit einem Rührstab aus Glas vorgelegt und in 1,4-Dioxan (10 mL) gelöst. Zu der Lösung wurde AIBN (1 mol %) im N<sub>2</sub>-Gegenstrom hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde anschließend durch drei hintereinander folgende Gefrier-Pump-Auftau-Zyklen im Reaktionsgefäß entgast. Danach wurde das Reaktionsgemisch zunächst mit Inertgas belüftet und unter starkem Rühren langsam auf 80 °C erhitzt, so dass der aufgebaute Überdruck entweichen konnte. Nach 24 Stunden Rückflusskochen wurde die Reaktion durch Einleiten von Raumluft in das Reaktionsgefäß und langsamer Abkühlung auf Raumtemperatur gestoppt. Ein GC-MS-Chromatogramm des rohen Reaktionsgemisches zeigte eine weitgehende Umsetzung des Monomers. Nach Abtrennen der flüchtigen Verbindungen wurde der Rückstand zweimal in 15 mL Petrolether (40-60 °C) suspendiert und der farblose Niederschlag vorsichtig dekantiert. Schließlich wurde der Rückstand eine Stunde lang im Hochvakuum getrocknet, um das Endprodukt zu erhalten. Abbildung 23 zeigt die schematische Darstellung der Polymerisation und anschließende Extraktion der Modellverbindungen.

**Abbildung 23: Schematische Übersicht der Polymersynthese, der hydrolytische Extraktion und anschließender Analyse mittels CIC als Summenparameter EOF und HOF.**



Quelle: eigene Darstellung, Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung.

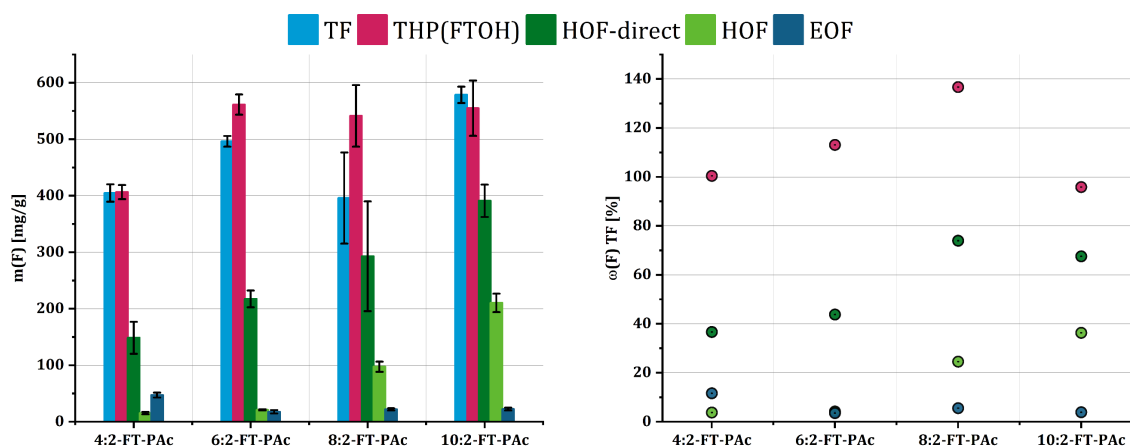
### 3.4.2 Quantifizierung der extrahierten Modellpolymere

Die TF-Werte variierten zwischen 396 und 578 mg Fluorid pro Gramm Substanz, was auf die unterschiedlichen Dichten und Molekulargewichtsverteilungen der vier Polymere zurückzuführen ist. Die HOF-Werte für totales Fluorid bezeichnen die Menge an organisch gebundenem Fluor, die in der von den Feststoffen abgetrennten Extraktionslösung gelöst ist. Wie in Abbildung 24 dargestellt, wurden mittels CIC-Analyse Werte zwischen 148 und 391 mg/g quantifiziert. Diese Werte entsprechen einer Fluoridwiederfindung von 36,7-74 % im Vergleich zu den jeweiligen TF-Werten. Aufgrund der hohen Konzentration an Natriumhydroxid (1 mol/l) ist eine Direktanalyse der Extraktionslösung mittels CIC nicht ohne weitere Aufarbeitung praktikabel. Nach Durchführung des Hydrolyse-Prozesses gemäß Absatz 2.4.2 wurde die Analyse für alle vier Modellverbindungen wiederholt. Im Vergleich zu den HOF-direkt-Werten wurden deutlich niedrigere HOF-Werte zwischen 15 und 210 mg/g (Fluorwiederfindung von 3,8-36,3 %) gemessen. Diese Differenz lässt auf einen Verlust von Analyten durch den Aufarbeitungsprozess schließen. Diese betragen ca. 90 % für die SCFP-Analyten bei der Extraktion von 4:2-FT-PAC oder 6:2-FT-PAC, 66 % bei 8:2-FT-PAC und 46,3 % bei 10:2-FT-PAC.

Darüber hinaus wurden alle Modellverbindungen mittels des in Abschnitt 2.4.1 beschriebenen EOF-Verfahrens extrahiert. Die gemessenen Werte für EOF nach der Extraktion liegen zwischen 17 und 47 mg/g und sind im Vergleich zu HOF deutlich niedriger. Die EOF-Wiederfindungsraten betragen 11,7 % für 4:2-FT-PAC und 3,5-5,6 % für die anderen Analyten. Insgesamt weist die EOF-Methode im Vergleich zur Hydrolyse Methode ein geringeres Extraktionspotenzial auf. Der EOF-Gesamtverlust während des Aufarbeitungsprozesses reicht von ~66 % (4:2-FT-PAC) bis zu >90 % für die weiteren Analyten.

Die beste Gesamtpformance des Modellexperiments liefert die Methode der Target Analytik der FTOHs (THF(FTOH)). Hier wurde nach Anwendung des Hydrolyse-Assays (s. Absatz 2.4.4) auf die Modellpolymere, die erhaltene Lösung mittels GC-MS Analytik nach Hydrolyseprodukten untersucht. Das präziseste Ergebnis liefert die 4:2-FTOH-Probe, hier wird eine mittlere Wiederfindung von 100 % erreicht. Der Analyt 6:2-FTOH wird überbestimmt und mit 113 % Wiederfindung quantifiziert. Weniger genau schneidet die Methode für die länger-kettigen Telomeralkohole 8:2- bzw. 10:2-FTOH ab. Hier können mittels Target-Analytik nur noch 68 bzw. 47 % Fluoridanteil in Bezug auf den TF-Wert der Polyacrylate wiedergefunden werden. An dieser Stelle gilt es zu erwähnen, dass die GC-MS-Analytik auf Basis nativer Fluortelomeralkohol-Kalibrierstandards kalibriert wird und daher erhöhte Ungenauigkeiten bei der Quantifizierung auftreten können.

**Abbildung 24: Vergleich der gemittelten Summenparameter für Fluor TF, EOF und HOF (vor und nach der Aufarbeitung) sowie der Target-Analysedaten THP(FTOH) von Fluorpolymermodellen (N:2-FT-PAC; N = 4, 6, 8, 10) (links); Vergleich der gemittelten Extraktionseffizienz in Masse-% der Hydrolyse und des Standard-EOF-Ansatzes für Fluorpolymermodellverbindungen (rechts).**



Alle Proben wurden in Doppelbestimmung gemessen. Die Fehlerbalken entsprechen den Standardabweichungen der Gesamtmessungen.

Quelle: eigene Darstellung, Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung.

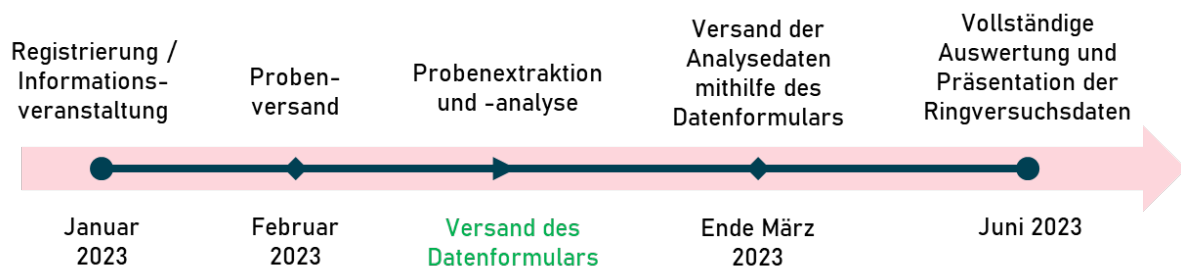
Unabhängig von der Extraktionsmethode waren die Wiederfindungsraten der kürzerkettigen Verbindungen 4:2- und 6:2-FTOH unzureichend. Im Vergleich zu den langkettigen Hydrolyseprodukten weisen 4:2- und 6:2-FTOH eine höhere Reaktivität in Lösung auf und können daher unter stark alkalischen Bedingungen schneller ausfallen. Im Kontext des hydrolytischen Extraktionsverfahrens können langwierige Konzentrationsschritte während der Aufarbeitung zu Verlusten flüchtiger Verbindungen führen. Hier wäre es ein möglicher Lösungsansatz den Proben geeignete Keeper-Moleküle zuzusetzen, die das Abdampfen flüchtiger Telomeralkohole reduzieren können. Die längerkettigen Präkursoren 8:2- und 10:2-FTOH zeigen aus demselben Grund deutlich höhere Wiederfindungswerte. Insbesondere der Unterschied zwischen stark alkalischen Extraktionsbedingungen und saurem Methanol spricht hier für den Ansatz der HOF-Summenparameter. Es gilt jedoch zu beachten, dass der Vergleich zwischen HOF-direkt, HOF- und EOF-Werten ausschließlich für die ausgewählten Modellverbindungen gültig ist und nicht ohne weitere Untersuchungen auf andere PFAS-Analyten übertragen werden kann.

### 3.5 Validierungsringversuch

Zur abschließenden Beurteilung, ob das entwickelte PFAS-Extraktionsverfahren von Konsumgütern mittels CIC- und anderen Analysemethoden als PFAS-Analytik geeignet ist, wurde eine laborübergreifender, internationaler Validierungsringversuch organisiert und durchgeführt. Bei dem durchgeführten Laborvergleich handelt es sich jedoch nicht um einen vollwertigen Ringversuch, wie er beispielsweise zur Validierung eines fertigen Normungsentwurfes durchgeführt wird, sondern zunächst um einen Vorversuch oder „trial run“. Die dabei erhaltenen Performance-Daten sollen der Bewertung der Reproduzierbarkeit, Übertragbarkeit und Robustheit der Gesamtmethode dienen. Darüber hinaus soll die benutzte Vorgehensweise beurteilt werden, um potenziell künftige Arbeitsanweisungen für die Analyse verschiedener Produktarten erarbeiten zu können. Weiterhin wurden von den Teilnehmenden unterschiedliche Rückmeldungen bezüglich der Durchführung und Analytik abgegeben, die ebenfalls der Optimierung der Methode dienlich sein können.

Um Teilnehmer\*innen für den Validierungsringversuch zu gewinnen, wurden vorab sowohl die hiesigen Herstellerfirmen der Verbrennungs-Ionenchromatographen (METROHM GmbH & Co. KG, Nittoseiko Analytech Europe GmbH & Thermo Fisher Scientific), als auch zahlreiche umweltanalytische Wirtschafts- und Forschungseinrichtungen kontaktiert. Zu diesem Zweck wurde eigens ein Aufruf erstellt und digital verteilt (siehe Anhang A.2). Nach einer Periode von drei Monaten wurde der Aufruf zur Teilnahme eingestellt. Zu diesem Zeitpunkt hatten sich Vertreter\*innen von 22 verschiedenen Laboren weltweit für die aktive Teilnahme am Validierungsringversuch registriert. Die Teilnahme erfolgte ohne Gebühr und auf freiwilliger Basis (ohne Erstattung von Auslagen für Verbrauchsmaterialien). Allen Teilnehmer\*innen wurde zusätzlich die Teilnahme an einer webkonferenz-basierten Informationsveranstaltung mit angeschlossener Frage&Antwort-Runde angeboten (durchgeführt am 23.01.23). Der zeitlich geplante Ablauf ist in Abbildung 25 dargestellt.

**Abbildung 25: Übersicht der vorgeschlagenen Zeitplanung des Ringversuchs**



Quelle: eigene Darstellung, Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung.

Nach Versand der zu untersuchenden Proben, bestand für teilnehmenden Labore eine Bearbeitungsphase von fast acht Wochen bis zur endgültigen Rücksendung der Analysedaten. Von den ursprünglich 22 registrierten Laboren wurden nach Ablauf der vereinbarten Deadline insgesamt 14, teilweise unvollständige Datensätze eingereicht. Unabhängig der Verlustquote von 36 % der Labore, wurde die Auswertung der Ringversuchsdaten beschlossen und durchgeführt. Die Ringversuchsbedingungen und Details werden im Folgenden beschrieben und anschließend die Gesamtergebnisse des Validierungsringversuchs diskutiert.

Die Publikation des Ringversuches wird Anfang 2024 z. B. über den VUP (Verband unabhängiger Prüflaboratorien) und Normungsgremien wie den CEN TC 444 erfolgen.

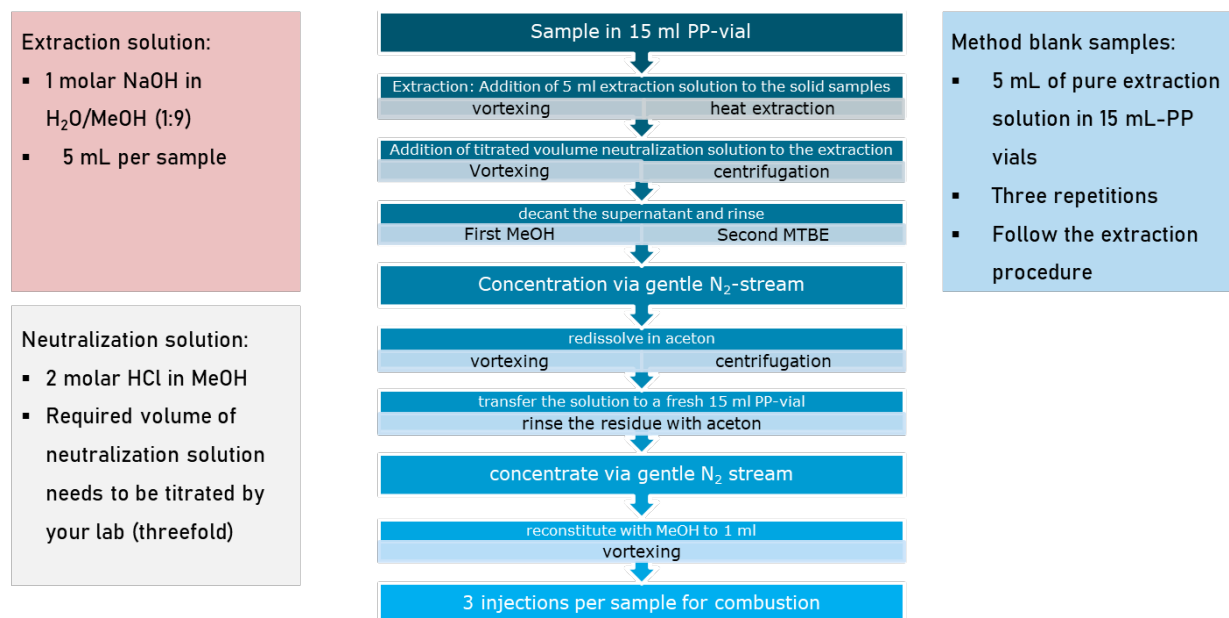


### 3.5.1 Übersicht und Bedingungen

#### 3.5.1.1 Extraktionsmethoden

Für den Validierungsringversuch wurden zwei getrennte Extraktionsmethoden angeboten. Als primäre Methode wurde für alle Teilnehmenden, die im Rahmen dieses Vorhabens entwickelte, hydrolytische Extraktionsmethode vorgeschrieben. Zusätzlich stand es allen Teilnehmenden offen, eine zweite laboreigene Extraktionsmethode an einem weiteren Probensatz durchzuführen. Dabei gilt es zu erwähnen, dass die Prozedur dieser Vorschrift keinerlei Vorgaben unterlag und vom jeweiligen Labor eigens bestimmt und durchgeführt wurde. Die Absicht hinter dieser Option bestand darin, den Teilnehmenden eine Bewertung der laborinternen Vergleichbarkeit der jeweiligen Methoden zu ermöglichen aber auch einen Überblick über die Leistungsfähigkeit verschiedener Methoden zu erhalten. Die verkürzte Übersicht der Extraktionsvorschrift für die verpflichtende Methode ist in Abbildung 26 dargestellt.

Abbildung 26: Grafische Übersicht der Extraktionsvorschrift gemäß des Ringversuchs



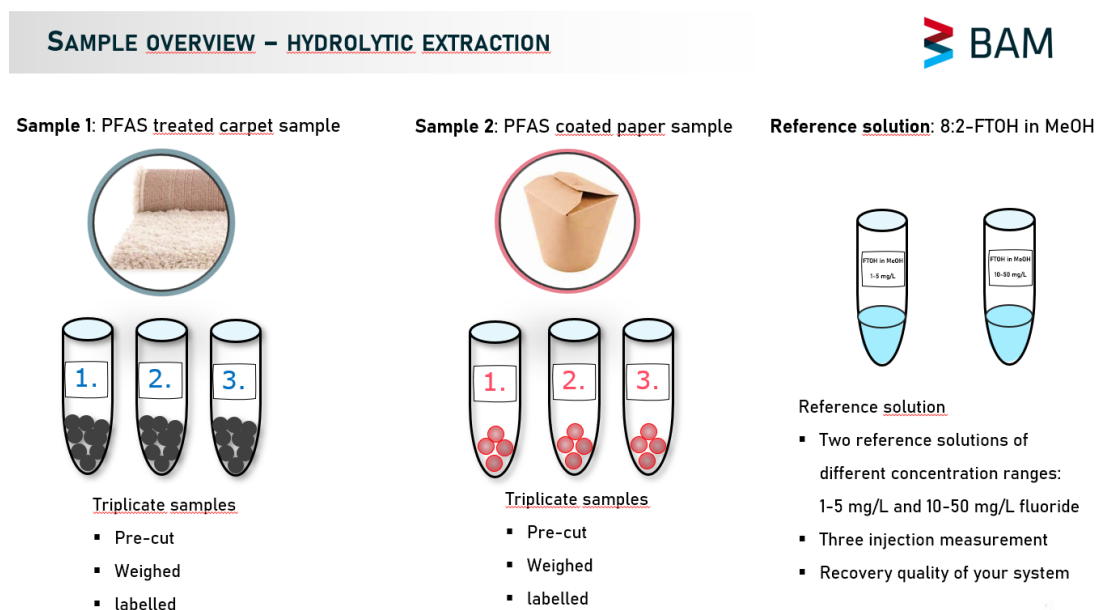
Quelle: eigene Darstellung, Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung.

#### 3.5.1.2 Probenauswahl

Für die Auswahl der zu analysierenden Produktbeispiele, wurden aus einem Gesamtpool käuflich erwerbbarer Konsumgegenstände aus dem Bereich imprägnierter Haushalts- und Kochutensilien eine Vorauswahl getroffen. Alle zur Auswahl stehenden Produkte waren gemäß dem Hersteller entweder als schmutz-, fett- oder wasserabweisend gekennzeichnet. Die Probenmatrix wurde anhand von Vortests durch CIC-Analytik methanolischer Extrakte sowie einer individuellen TF-Bestimmung charakterisiert sowie auf organisches Fluor untersucht. Am Ende fiel die Wahl auf ein Veloursteppich- sowie ein Vliestapetenprodukt, da diese gut reproduzierbare Fluor-Summenwerte oberhalb der Bestimmungsgrenze lieferten (siehe Abbildung 27). Die Produktproben werden im Verlauf des Validierungsringversuchs als **carpet** und **paper** bezeichnet. Die Proben wurden zerkleinert und als in 15-mL-PP-vials eingewogene Trockensubstanz verteilt. Dabei wurde jedem teilnehmenden Labor für jede Extraktionsmethode Probenmaterial für eine Dreifachbestimmung übersandt. Darüber hinaus haben alle teilnehmenden Labore zwei PFAS-Standardlösungen unterschiedlicher Konzentrationen (PFAS in Methanol) erhalten, die als Referenzlösungen zur Beurteilung der Qualität der jeweiligen Analysenmethode gemessen werden sollten. Die Wertebestimmung beider Lösungen war für alle teilnehmenden Labore vorgeschrieben.



Abbildung 27: Übersicht der im Ringversuch verteilten Probenmaterialien und Referenzlösungen



Quelle: eigene Darstellung, Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung.

### 3.5.1.3 Analysemethoden

Ursprünglich sollte die Studie ausschließlich Labore mit etablierter CIC-Analytik zulassen, um dadurch einen CIC-vergleichbaren Ringversuch zu generieren. Aufgrund der geringen Rückmeldezahlen, die offenbar auf den noch nicht so hohen Grad der Verbreitung der Methode schließen lässt, wurden die Teilnahmebedingungen des Ringversuchs angepasst. Konsequenterweise wurde die Wahl der methodischen Analytik nicht eingeschränkt, was zur Verwendung einer Variation von Analysengeräten geführt hat. Die einzige Vorgabe hierbei war es, dass es sich bei der Analysenmethode um eine summenparametrische Analytik handeln muss. Neben unterschiedlichen CIC-Analysegeräten verschiedener Hersteller (Metrohm, A1-Enviroscience) wurde im Rahmen des Ringversuchs zusätzlich ein Bombenkalorimeter (oxygen bomb) in Kombination mit Ionenchromatographie (IC) bzw. einer Fluorid-sensitiven Elektrode (ISE) verwendet. Darüber hinaus war ein Labor mit der Verwendung der hochauflösenden-kontinuierlichen -Graphitrohr-Molekülabsorptionsspektroskopie (HR-CS-GF-MAS) involviert.

#### Analytische Instrumente der Teilnehmenden am Ringversuch (15)

- ▶ Combustion Ion Chromatography (9)
- ▶ Bombenkalorimeter (oxygen bomb) in Kombination mit Ionenchromatographie (4)
- ▶ Bombenkalorimeter (oxygen bomb) kombiniert mit Fluorid-sensitiver Elektrode (F-ISE) (1)
- ▶ Hochauflösende-kontinuierliche-Graphitrohr-Molekülabsorptionsspektroskopie (HR-CS-GF-MAS) (1)

### 3.5.1.4 Datenauswertung

Die gemessenen Rohdaten wurden von allen Teilnehmenden in vorgefertigte Datentemplates übertragen und zur weiteren Verarbeitung an die BAM-Mitarbeitenden zurückgeschickt. Ursprünglich wurde die Datenauswertung gemäß ISO 5725-2 inklusive Ausreißertest angestrebt, aufgrund der geringen Teilnahme und den hohen Standardabweichungen einzelner Teilnehmer\*innen wieder verworfen. Die

Verfahrenskenndaten wurden stattdessen gemäß der statistischen Norm ISO 5725-5 mit der Software proLab der Firma quodata ermittelt (mit der Unterstützung durch den Fachbereich 1.7 der BAM, Andreas Sauer). Auf diese Weise konnte eine robustere Datenauswertung erzielt werden. Robuste statistische Verfahren mit Berechnungsalgorithmen wie in ISO 5725-5 und ISO 13528 haben den Vorteil, dass sie durch einzelne Ausreißer oder eine anormale Ergebnisverteilung weniger beeinflusst werden.

Den Untersuchungsstellen wurde als Anreiz zur Teilnahme eine zusammenfassende Aus- und Bewertung angeboten, die sie für das laboreigene Qualitätsmanagement nutzen können. Darüber hinaus erhielten alle Teilnehmer\*innen einen Teilnahmenachweis im Namen der BAM.

Im Folgenden werden zunächst die Gesamtdaten des Validierungsringversuchs präsentiert und diskutiert und im Anschluss mit den Daten einer separaten Auswertung nur der „CIC-Labore“ gegenübergestellt.

**Tabelle 1: Aufstellung der Terminologie der Messsystemanalyse**

Bezeichnung	Definition	Berechnung
Gesamtmittelwert	Der gemittelte Wert aller in einem Versuch teilnehmenden Labormittelwerte.	$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^p n_i \bar{x}_i}{N}$ $\bar{x}_i$ = arithmetisches Mittel im <i>i</i> -ten Labor
relativer Standardfehler	Der Standardfehler des gibt an, wie sehr der Mittelwert einer Messreihe vom tatsächlichen Mittelwert in der Grundgesamtheit abweicht.	$\sigma(x) = \sqrt{Var(x)}$
relative Wiederholpräzision (Wiederholvariationskoeffizient)	Das Maß der Übereinstimmung zwischen den Ergebnissen aufeinander folgender Messungen desselben Versuches, wenn diese unter denselben Messbedingungen durchgeführt wurden (laborinterne Standardabweichung)	$s_R = \sqrt{s_r^2 + s_L^2}$ $s_r$ = Wiederholstandardabweichung $s_L$ = Laborstandardabweichung
relative Reproduzierbarkeit (Vergleichsvariationskoeffizient)	Die Variabilität zwischen Prüfergebnissen, die in verschiedenen Laboratorien erzielt wurden, von denen jedes das Prüfverfahren auf Proben angewendet hat, die nach dem Zufallsprinzip aus einer einzigen Menge homogenen Materials entnommen wurden. (interlaboratorische Standardabweichung)	$s_r = \sqrt{s_R^2 - s_L^2}$ $s_r$ = Wiederholstandardabweichung $s_L$ = Laborstandardabweichung

### 3.5.2 Diskussion der Gesamtergebnisse

#### 3.5.2.1 Hydrolytische Extraktion Hydro-EOF

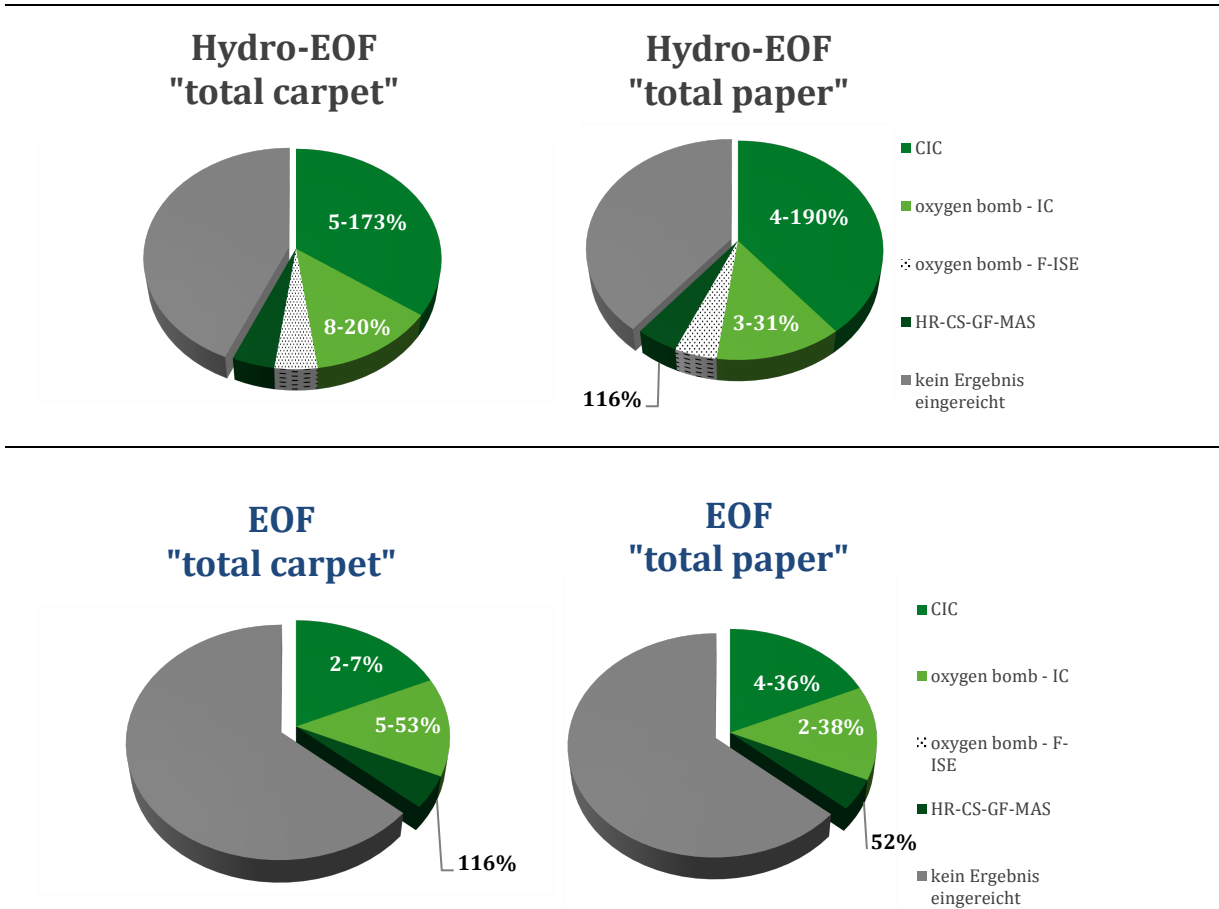
Die Gesamtheit der Ringversuchsergebnisse finden sich im Anhang A.3 graphisch dargestellt. Im ersten Teil der Versuchsreihe wurde die geforderte hydrolytische Extraktionsmethode ausgewertet und dabei

die unterschiedlichen Analysemethoden der Labore einbezogen. Zur genaueren Beurteilung des Validierungsringversuchs werden die üblichen Parameter der Wiederholpräzision (laborinterne Standardabweichung) sowie die Reproduzierbarkeit (Standardabweichung zwischen den Laboren) berechnet. Die Wiederholbarkeit ist der Grad der Übereinstimmung zwischen den Ergebnissen aufeinander folgender Messungen desselben Maßes, wenn diese unter denselben Messbedingungen durchgeführt wurden. Die Reproduzierbarkeit hingegen beschreibt die Variabilität zwischen Prüfergebnissen, die in verschiedenen Laboratorien erzielt wurden, von denen jedes das Prüfverfahren auf Proben angewendet hat, die nach dem Zufallsprinzip aus einer einzigen Menge homogenen Materials entnommen wurden. Von 22 ursprünglich registrierten Parteien, haben insgesamt zehn kein (gültiges) Ergebnis im vorgegebenen Zeitraum abgegeben

Für alle Teppichproben „total carpet“ wurde ein Gesamtlabormittelwert des hydrolytischen Summenparameters „Hydro-EOF“ von 0,279 µg/g (Median: 0,191 µg/g) ermittelt. Dabei betrug der relative Standardfehler 26,5 %. Die relative Wiederholpräzision der 15 teilgenommenen Labore beläuft sich bei der ersten Produktgruppe (carpet) auf 13,2 %. Die relative Reproduzierbarkeit liegt hier bei 96,4 %. Üblicherweise liegt die Reproduzierbarkeit (Vergleichsvariationskoeffizient) bei Ringversuchen etwa um den Faktor 3 höher als die Wiederholbarkeit (Wiederholvariationskoeffizient) (Geurts et al. 2016, Naka et al. 2016). Die recht hohe Reproduzierbarkeit ist in diesem Fall auf die Zulassung vieler verschiedener Messmethoden zurückzuführen. Hervorstechend ist das Messergebnis des Labors C17A, dessen Mittelwert einen Ausreißer bei 1,611 µg/g darstellt. Darüber hinaus ist die Streuung der Einzelmesswerte mit einer relativen Standardabweichung >40 % signifikant groß, die höchste Standardabweichung ergab sich für Labor C20A (173 %), welches lediglich einen Messwert oberhalb der Bestimmungsgrenze erzielen konnte. Beide Labore haben die Verbrennungsgaschromatographie eingesetzt. Im direkten Vergleich fallen die laborinternen Standardabweichungen der Labore mehrheitlich kleiner aus und liegen im Bereich zwischen 0–27 %. Insgesamt ist bei dieser Messreihe ein Trend zur Unterbestimmung, da mehr Labore unterhalb des Gesamtmittelwertes liegen als darüber.

Für die zweite Produktgruppe (paper) wurde insgesamt von 15 teilnehmenden Laboren ein Gesamtmittelwert des hydrolytischen Summenparameters „Hydro-EOF“ von 1,22 µg/g (Median: 1,137 µg/g) erzielt. Der relative Standardfehler wurde mit 23 % berechnet und rangiert damit knapp unterhalb des Wertes der Teppichproben. Neun der registrierten Labore haben für diese Probenextraktion kein Ergebnis bis zum Abgabeschluss eingereicht. Die relative Wiederholpräzision liegt für diesen Test bei 8,69 % und damit deutlich unter dem Wert der total carpet Messung. Die relative Reproduzierbarkeit (Vergleichsvariationskoeffizient) liegt ebenfalls unterhalb dem Vorwert bei 86,4 %, was auf eine verbesserte Präzision der Messungen trotz unterschiedlicher Analysegeräte hinweist der Messungen beschreibt. Der größte Laborausreißer wird hier abermals von Labor C17A mit einem Mittelwert von 4,92 µg/g und einer relativen Standardabweichung von 190 % erzielt. Ebenso liegt Labor C19A mit 3,828 µg/g signifikant über dem berechneten Gesamtmittelwert. Auch hier liefert die CIC-Messung ein überdurchschnittlich hohes Ergebnis. Insgesamt weisen die Messergebnisse von Hydro-EOF paper eine höhere Streuung der Labormittelwerte auf als bei der carpet Probe. Analog zum anderen Experiment liegt die überwiegende Mehrheit der relativen Standardabweichungen der Einzelmesswerte (laborinterne Wiederholbarkeit) im niederen Prozentbereich zwischen 3 und 30 %, was auf eine geringe methodische Streuung und homogene Probenextraktion hinweist. Entgegen der Hydro-EOF carpet Messungen, zeigt sich bei dieser Messreihe eine eher ausgewogene Verteilung der einzelnen Labormesswerte um den Gesamtmittelwert.

**Abbildung 28: Übersicht der verwendeten Analysengeräte (Kreisanteile) sowie erzielte Bereiche der rel. laborinterne Standardabweichungen (Zahlen) der Summenparameter Hydro-EOF (oben) und EOF (unten) für „total carpet“ (l.) sowie „total paper“ (r.)**



Quelle: eigene Darstellung, Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung.

### 3.5.2.2 Laboreigene Extraktion EOF

Neben der vorgeschriebenen Extraktionsmethode stand es allen Laboren offen, mit einer laboreigenen Extraktions- und Messmethode an der Studie teilzunehmen. Da unter den teilnehmenden Laboren bisher wenig Vorkenntnisse und Verfahren zur PFAS-Extraktion etabliert sind, fiel der Rücklauf in dieser Kategorie sehr zurückhaltend aus. Insgesamt haben acht Labore eine eigene summenparametrische EOF-Messung der Teppichproben (total carpet) durchgeführt, wobei nur sechs der Ergebnisse über der methodischen Bestimmungsgrenze lagen. Insgesamt wurden hierbei EOF-Werte zwischen 0,018 µg/g und 0,913 µg/g detektiert. Der Gesamtmittelwert der Messungen lag für die carpet Proben bei 0,198 µg/g Fluorid (Median: 0,121 µg/g). In Folge der hohen Streuung der Messwerte lag der relative Standardfehler bei 41,9 %. Die relative Wiederholpräzision beläuft sich nach der Auswertung auf 13,0 %. Die relative Reproduzierbarkeit liegt hier bei 103,5 %. Weit abgeschieden mit 0,913 µg/g im Mittel liegen der EOF-Wert des Labors C21B, das ebenfalls mit der CIC-Methodik arbeitete. Überraschenderweise wurde bei dieser Bestimmung eine laborinterne Wiederholstandardabweichung von 2,41 % erzielt. Dennoch liegt der Labormittelwert weit über dem Gesamtmittelwert aller anderen EOF-Werte mit der laboreigenen Extraktion der carpet Proben.

Insgesamt wurde auch die laboreigene Extraktionsmethode für die Papierproben (total paper) von acht unabhängigen Laboren durchgeführt. Sieben der acht teilgenommen Labore konnten Messwerte oberhalb

der methodischen Bestimmungsgrenze analysieren. Die EOF-Messwerte erstrecken sich hier von 0,048 µg/g bis 9,427 µg Fluorid/g im Maximum. Der Gesamtmittelwert der Vergleichsreihe liegt bei 0,918 µg/g (Median: 0,577 µg/g) und der Vergleichsvariationskoeffizient wurde mit 27,4 % berechnet. Der Wiederholvariationskoeffizient liegt erwartungsgemäß dreifach darunter hier bei 8,9 % und damit wieder deutlich unter dem Wert der EOF „total carpet“ Messung. Die relative Reproduzierbarkeit liegt hingegen weit über dem Vorwert bei 115,9 %, was auf einen extremen Ausreißerwert des Labors C10B zurückgeführt werden kann. Laut Angabe des Labors, beruht der Wert auf der CIC-Analytik einer wässrigen Extraktion der paper-Probe ohne weitere Aufarbeitung. Das Labor misst dabei einen EOF im Mittel von 9,427 µg/g, bei einer rel. Standardabweichung von 11,5 %. Dieser Wert liegt somit näherungsweise zehnfach über dem ermittelten Gesamtmittelwert aller Labore bei Verwendung der laboreigenen Extraktionsmethoden. Alle anderen Methoden basieren nach Angaben der Labore auf einer Flüssigextraktion mit Methanol oder anderen organischen Lösungsmitteln. Eine derartig effizientere Extraktionsmethode ohne Einsatz organischer Lösemittel ist eine unerwartete Beobachtung und sollte an dieser Stelle weiterverfolgt und überprüft werden. Leider konnte das Labor nur die Papierproben untersuchen, sodass keine Daten zur Extraktion der carpet Proben übermittelt wurden. Trotz der starken Abweichung wurde in Absprache mit dem Labor die Datenerhebung abgebildet und mit den Daten der anderen Teilnehmer\*innen verglichen. Eine gesonderte Markierung soll auf die abweichenden Extraktionsbedingungen aufmerksam machen. Die übrigen EOF paper Werte verteilen sich überwiegend unterhalb des Gesamtmittelwertes, Die berechneten rel. Standardabweichungen liegen unter denen der Hydro-EOF Werte zwischen 2 und 52 %.

Abschließend sind alle berechneten relevanten Daten nochmals tabellarisch zur besseren Übersicht zusammengefasst (s. Tabelle 2). Die Mittelwerte der hydrolytischen Summenparameter liegen beide oberhalb der jeweiligen Mittelwerte der laboreigenen Extraktionsmethoden (41 bzw. 33 %). Weiter liegen die Werte der relativen Standardfehler für die Hydro-EOF-Werte in etwa bei der Hälfte der EOF-Fehlerwerte. Aufgrund ungleicher Versuchsteilnahme sind die Werte der relativen Wiederholpräzision sowie der relativen Reproduzierbarkeit von Hydro-EOF und EOF nicht adäquat vergleichbar. Nichtsdestotrotz lässt sich sagen, dass der Hydro-EOF- und der EOF-Summenparameter für beiden Probenarten einen hohen Grad der Übereinstimmung für die relative Wiederholpräzision und Reproduzierbarkeit aufweist. Dies kann als ein Maß der homogenen Extraktionsfähigkeit beider Methoden interpretiert werden. Die hydrolytische Extraktionsmethode weist allerdings in der Summe höhere Wiederfindungswerte auf. Bei der Variabilität zwischen den einzelnen Laboren (rel. Reproduzierbarkeit) erzielt die hydrolytische Methode und Summenparameteranalyse die geringeren Werte, was auf eine höhere Konsistenz hinweist. Es gilt jedoch zu erwähnen, dass die erzielten Werte immer noch sehr hoch und somit optimierbar sind. Ein gravierender Grund für die hohen Reproduzierbarkeitswerte, ist der Einsatz verschiedener Messmethoden, die in unterschiedlichen Messbereichen unterschiedliche Leistungsfähigkeiten zeigen.

**Tabelle 2: Zusammenfassung der wichtigsten Ergebnisdaten aus der Ringversuchsstudie**

	Carpet Probe		Paper Probe	
	Hydrolytische Extraktion (Hydro-EOF)	Laboreigene Extraktion (EOF)	Hydrolytische Extraktion (Hydro-EOF)	Laboreigene Extraktion (EOF)
Mittelwert [ $\mu\text{g/g}$ ]	0,279	0,198	1,220	0,918
Rel. Standardfehler [%]	26,5	41,9	23,0	43,7
Rel. Wiederholpräzision [%]	13,2	13,0	8,69	8,90
Rel. Reproduzierbarkeit [%]	96,4	103,5	86,4	115,9
teilnehmende Labore	15	8	15	8

### 3.5.2.3 Quantifizierung der Referenzlösungen

Die Untersuchung und Quantifizierung einer Lösung mit bekannter Analyten-Konzentration ist ein bewährtes Mittel zur Feststellung der Wiederfindungsleistung eines Labors mit einer spezifischen analytischen Methode. Im Falle des Ringversuchs wurden allen teilnehmenden Laboren zwei unterschiedlich konzentrierte Stammlösungen eines unbekanntes PFAS-Analyten übergeben. Die möglichst genaue Quantifizierung der Lösungen war ein Bestandsanteil des Ringversuchs und ermöglicht es, Auskunft über die verwendete Methodengenauigkeit zu erhalten. Für diesen Test, wurden jeweils methanolische Lösungen von 8:2-Fluortelomeralkohol in zwei verschiedenen Konzentrationen hergestellt. Tabelle 3 zeigt eine zusammengefasste Übersicht der PFAS-Referenzlösungsuntersuchungen. Die ausführlichen Daten sind ebenfalls im Anhang A.3 grafisch aufgearbeitet abgelegt.

**Tabelle 3: Übersicht der verschiedenen PFAS-Referenzlösungen**

	Referenzlösung 1	Referenzlösung 2
Sollwert (Fluorid) [ $\mu\text{g/g}$ ]	2355	29440
Mittelwert [ $\mu\text{g/g}$ ]	2620	26048
Rel. Standardfehler [%]	18,3	6,38
Rel. Wiederholpräzision [%]	6,76	2,24
Rel. Reproduzierbarkeit [%]	71,1	23,1
teilnehmende Labore	15	13

Die den Teilnehmenden nicht bekannte Konzentration der Referenzlösung 1 betrug 2355 µg/l Fluoridäquivalente. Insgesamt wurde die Analyse von 15 teilnehmenden Laboren durchgeführt und entsprechende Messwerte eingereicht. Für die Referenzlösung 1 wurden Werte von 255 – 11333 µg Fluorid/L quantifiziert. Der Gesamtmittelwert liegt bei 2620 µg/g (Median: 2500 µg/g), was einem Wiederfindungswert von 111,3 % entspricht. Der relative Standardfehler aller Labore liegt bei 18,3 %. Die relative Wiederholpräzision beträgt in diesem Vergleich nur 6,76 % und die relative Reproduzierbarkeit liegt ebenfalls deutlich niedriger bei 71,1 %. Bei der Auswertung der Ergebnisse werden folgende Trends beobachtet: Zum einen weisen drei von vier Laboren mit einer Oxygen-bomb IC-Analytik hohe bis sehr hohe Abweichungen (10 % bzw. 300 bis zu 481 % Wiederfindung) der gesuchten Wiederfindungswerte auf. Die analytische Produktklasse mit der besten Gesamtperformance ist die der CIC. Sieben der insgesamt neun teilnehmenden CIC-Labore, erreichten eine sehr gute Wiederfindung der Referenzlösung 1 im Bereich von 80 – 120 %, die anderen beiden liegen mit Werten von 22 bzw. >200 % weit entfernt. Ebenfalls in diesem Bereich findet sich das Wiederfindungsergebnis der Bombenkalorimetrie mit F-ISE (116 %). Die HR-CS-GF-MAS erreicht eine Wiederfindung der Referenzlösung 1 von knapp 60 %. Der Wiederfindungswert des Labors C02B ist zwar abgebildet, jedoch nicht in die Berechnung miteingeflossen, da alle drei Messwerte zwischen dem Detektions- und dem Bestimmungslimit der Methode liegen. Insgesamt ist ein Trend zur leichten Überquantifizierung erkennbar, da 60 % der Labore Wiederfindungswerte >100 % erzielen.

Die Referenzlösung 2 wurde mit einer Konzentration von 29440 µg/l Fluoridäquivalenten vorgelegt. Entgegen dem ersten Versuch, haben nur 13 Labore an der Analyse teilgenommen. Die bestimmten Fluoridgehalte für Referenzlösung 2 lagen zwischen 458 und 46612 µg/L. Der Gesamtmittelwert beträgt 26048 µg/g (Median: 27560 µg/g), dies entspricht einer Wiederfindungsrate von 88,5 %. Der relative Standardfehler aller Labore beträgt nur 6,38 %. Die Wiederholpräzision beträgt lediglich 2,24 %, während die Reproduzierbarkeit mit 23,1 % ebenfalls signifikant niedriger ausfällt. Analog zur Wiederfindungsmessung von Referenzlösung 1, zeigt sich auch bei der Referenzlösung 2 mit Konzentration im Faktor 10, ein ähnliches Bild der Methodenperformance. Die Konzentration der Referenzlösung 1 lag deutlich näher an den methodischen Detektionsgrenzen, was zu einer weniger konsistenten Bestimmung der Messwerte geführt haben könnte. Sieben der acht teilgenommenen CIC-Labore erzielen bei diesem Test eine Wiederfindung im Bereich von 80-120 %. Lediglich das Labor C10A fällt mit einem Ausreißer bei 160 % Wiederfindung heraus. Nur eines von drei Laboren mit einem Bombenkalorimeter und angeschlossener IC erreichen bei diesem Vergleich den Sollbereich. Die anderen beiden Teilnehmer\*innen erzielen für die Referenzlösung 2 Wiederfindungswerte von 2 bzw. 60 %. Ebenfalls 60 % Wiederfindung erreicht die HR-CS-GF-MAS-Methode, wohingegen das einzige Labor mit einer Oxygen-bomb und F-ISE Kombination aufgrund des höheren Konzentrationsbereichs 85 % für die Referenzlösung 2 erreicht. Entgegen den Ergebnissen des geringeren Konzentrationsbereichs, zeigt das Messexperiment einen Trend der Labore zur Unterbestimmung des theoretischen Wertes. Als mögliche Ursachen der geringeren Wiederfindung ist die Möglichkeit anzuführen, dass die Referenzverbindung nicht vollständig oxidiert wurde und folglich nicht quantitativ erfasst werden konnte. Die Mehrheit der CIC-Anwendungen wurde scheinbar mit Hilfe optimierter Verbrennungsprogramme durchgeführt, wodurch sich das Problem der Unterbestimmung bei diesen Laboren nicht signifikant aufweisen lässt. Nur ein Labor weist hier einen Wert <80 % Wiederfindung auf.

Insgesamt betrachtet, treffen diese beiden Messexperimente eine Aussage über potentielle Verluste während einer jeweiligen Messmethodik. Anhand zweier verschiedener Durchläufe konnte hier ein deutlicher Trend zwischen den Analysemethoden ausgemacht werden.

### 3.5.3 Ergebnisdiskussion der CIC-Labore

Zusätzlich zur Hauptauswertung des Validierungsringversuchs wurde die Laborperformance der teilnehmenden CIC-Labor untersucht. Da die hydrolytisch Extraktionsmethode in erster Hinsicht zur



Analyse mittels CIC entwickelt wurde, ist es naheliegend die Leistungsfähigkeit der anderen CIC-Labore in diesem Ringversuch gesondert gegenüberzustellen. Die separaten Ergebnisse aus den CIC-Studien sind im Folgenden zusammengefasst. Alle aufgearbeiteten Grafiken und Tabellen können im Anhang A.4 nachvollzogen werden.

### 3.5.3.1 Hydro-EOF Bestimmung mittels CIC

Bei der ersten Probenextraktion und anschließender Hydro-EOF-Bestimmung von total carpet wird ein mittlerer Summenparameter von 0,277 µg/g (Median: 0.164 µg/g) ermittelt. Der relative Standardfehler liegt bei 29,9 %. Die relative Wiederholpräzision liegt höher bei 21,6 % und die relative Reproduzierbarkeit im Vergleich zur Gesamtbetrachtung aller Analysenmethoden bei geringeren 87,1 %. Die Werte liegen allesamt nahe an denen des Gesamtlaborvergleichs, doch die Vergleichspräzision ist im direkten CIC-Vergleich höher, als wenn alle Variablen des Validierungsringversuches berücksichtigt werden. Auch in dieser Gegenüberstellung erzeugt das Hydro-EOF-Ergebnis von C17A einen Ausreißer mit einem Mittelwert von 1,611 µg/g Fluorid und liegt damit ~6-mal höher als der Labormittelwert. Die Streuung der Laboreinzelwerte fällt bei der total carpet Probe tendenziell gering aus. Die relativen Wiederholstandardabweichungen der einzelnen Labore bewegen sich zwischen 5 und 61 %. Lediglich C20A erzielt eine erhöhte RSD von 173 %. Insgesamt waren acht Labore in den Vergleich involviert, von denen sieben Fluoridwerte oberhalb des Detektionslimits quantifizieren konnten.

Die zweite Messreihe des Hydro-EOF um die Probe total carpet, wurde von neun CIC-Laboren absolviert. Der Labormittelwert liegt bei 1,742 µg/g (Median: 1,223 µg/g) und der relative Standardfehler bei 29,5 %. Damit liegt der Mittelwert des Hydro-EOF total paper durch ausschließliche Bestimmung von CIC-Laboren 42,7 % höher als im Gesamtkontext ermittelt wurde. Die relative Wiederholpräzision beträgt 8,13 % und die entsprechende relative Reproduzierbarkeit 88,9 %. Beide Parameter sind nahezu identisch mit denen der Gesamtvergleichsanalytik für den Hydro-EOF total paper. Sieben der neun CIC-Labore erzielen eine sehr gute Messpräzision in den Einzelwerten, ersichtlich an den relativen Standardabweichungen von 4,6-18,8 %. Zwei Labore erreichen bei dieser Versuchsreihe Hydro-EOF-Werte über dem Labormittelwert mit 3,828 bzw. 4,919 µg/g. Letzteres Labor weist auch einen auffälligen Ausreißer bei 30 µg/g Fluorid auf, der gemäß der robusteren Auswertung mit in die Berechnung einfließt. Insgesamt ist die Anzahl der teilnehmenden Labore allerdings zu gering, um eine repräsentative Statistik zu erzeugen.

### 3.5.3.2 EOF-Bestimmung mittels CIC

Für die Messreihe EOF der laboreigenen Extraktionsmethoden für die total carpet Proben wurden nur vier teilnehmende CIC-Labore registriert. Die Hälfte der Labore konnte keinen EOF-Wert oberhalb des Detektionslimits feststellen. Die übrigen zwei Labore C19B und C21B erzielten einen Mittelwert und Median von 0,478 µg/g bei einem relativen Standardfehler von 103,3 %. Somit liegt der Wert des EOF total carpet über dem doppelten Wert verglichen mit der Gesamtauswertung. Konsequenterweise liegt die relative Wiederholpräzision bei 1,32 % und die relative Reproduzierbarkeit bei 146,1 %. Die relative Standardabweichung der Laboreinzelmesswerte liegt bei geringen 2,4 bzw. 6,98 %.

Ein ähnliches Bild zeigt sich bei der Auswertung der EOF-Werte der total paper-Proben. Drei von vier teilnehmenden CIC-Laboren erzielen Messwert unter der Bestimmungsgrenze. Gemäß der ISO 5725-2 wurde die Berechnung des Mittelwertes anhand aller vier Laborwerte durchgeführt. Der Gesamtmittelwert liegt bei 3,632 µg/g (Median: 1,218 µg/g) bei einem relativen Standardfehler von 90,9 %. Der Mittelwert wird maßgeblich von der wässrigen Extraktionsmethode des Labor C10B beeinflusst, da dessen Labormittelwert deutlich höher bei 9,427 µg/g (RSD: 11,51 %) liegt. Auf diese Weise entstehen bei der CIC-exklusiven Betrachtung der EOF-Ergebnisse deutlich höherer Mittelwerte als im Gesamtvergleich. Entsprechend der diversen Datenlage liegt die rechnerische relative Wiederholpräzision bei 2,6 % und die entsprechende Reproduzierbarkeit bei 157,4 %.



**Tabelle 4: Zusammenfassung der CIC-exklusiven Ringversuchsdaten**

	Carpet Probe		Paper Probe	
	Hydrolytische Extraktion (Hydro-EOF)	Laboreigene Extraktion (EOF)	Hydrolytische Extraktion (Hydro-EOF)	Laboreigene Extraktion (EOF)
Mittelwert [ $\mu\text{g/g}$ ]	0,277	0,478	1,74	3,63
Rel. Standardfehler [%]	29,9	103,3	29,5	90,9
Rel. Wiederholpräzision [%]	21,6	1,32	8,13	2,6
Rel. Reproduzierbarkeit [%]	87,1	146,1	88,9	157,4
teilnehmende Labore	9	4	9	4

### 3.5.3.3 Quantifizierung der Referenzlösungen mittels CIC

Bei den Wiederfindungsmessungen der Referenzprobe 1 zeigen die CIC-Labore eine sehr gute Gesamtleistung. Der Labormittelwert liegt mit  $2403 \mu\text{g/g}$  nur leicht oberhalb des Sollwertes (s. Tabelle 5). Der relative Standardfehler aller Labore beträgt dabei  $6,7\%$ . Sieben der neun CIC-Labore erzielen einen Wiederfindungswert im Konfidenzbereich  $80\text{-}120\%$ . In zwei Fällen beträgt die Wiederfindungsgenauigkeit der Referenzlösung 1 im Mittel  $21,6\%$  und  $208\%$  aufgrund deutlicher Ausreißer. Aus den Protokollen der Labore geht nicht eindeutig hervor, ob diese Abweichungen aufgrund prozeduraler Schwierigkeiten, Verlusten oder Kontaminationen erfolgt sind. Die relative Wiederholungspräzision beträgt im Vergleich  $5,25\%$  und die relative Reproduzierbarkeit wird mit  $20,6\%$  berechnet. Insgesamt ist kein eindeutiger Trend innerhalb der Labore auszumachen, da eine homogene Verteilung der Wiederfindungswerte um den Sollwert vorliegt. Vergleicht man nun die gesonderte Auswertung der Ergebnisse der CIC-Labore mit dem Gesamtfeld des Ringversuchs, so zeigt sich einerseits eine höhere Präzision in der Messgenauigkeit, ausgedrückt durch die Wiederfindung des Fluoridgehaltes einer PFAS-Probe. Andererseits liegt die relative Wiederholpräzision im Mittel deutlich unter der Gesamtbetrachtung, was einen um den Faktor 3 verringerten rel. Standardfehler zur Folge hat.

**Tabelle 5: Übersicht der Performance für die mittels CIC analysierten PFAS-Referenzlösungen**

	Referenzlösung 1	Referenzlösung 2
Sollwert (Fluorid) [ $\mu\text{g/g}$ ]	2355	29440
Mittelwert [ $\mu\text{g/g}$ ]	2403	30485
Rel. Standardfehler [%]	6,7	2,02
Rel. Wiederholpräzision [%]	5,25	1,81
Rel. Reproduzierbarkeit [%]	20,6	7,71
teilnehmende Labore	9	8

Die Wiederfindung der Referenzlösung 2 kann von insgesamt acht CIC-Laboren betrachtet werden. Der Gesamtmittelwert wurde mit 30485  $\mu\text{g/g}$  ermittelt und liegt damit nur knapp oberhalb des theoretischen Wertes. Der relative Standardfehler der CIC-Labore beträgt dabei nur 2,02 %. Sieben von acht Teilnehmer\*innen erreichen dabei Wiederfindungswerte zwischen 90-110 %. Nur ein Labor misst einen deutlich überbestimmten Wert und erzielt eine Wiederfindungsquote von 158 %. Die relative Wiederholungspräzision ergibt 1,81 % und die relative Reproduzierbarkeit zwischen den einzelnen Prüfergebnissen wird mit 7,71 % berechnet. Insgesamt liegen alle Wiederfindungswerte deutlich präziser am Sollwert, wenn nur CIC-Labore betrachtet werden. Im Vergleich zur Referenzlösung 1 mit der niedrigeren Konzentration ist das ein etwa um Faktor 3 besseres Ergebnis.

### 3.5.4 Feedback-Analyse und Fazit

Die im Rahmen des Ringversuchs „Extraktion von PFAS in Konsumartikeln“ erhaltenen Datensätze und die resultierenden Ergebnisse verdeutlichen, dass unterschiedliche Messverfahren bei der Analyse eines einzelnen Summenparameters eine wesentliche Unsicherheitsquelle in der Gesamtpformance der Vergleichsstudie darstellen. Nichtsdestotrotz, veranschaulicht der Vergleich, dass beide Extraktionsansätze mittels unterschiedlicher Analysenmethoden quantifizierbar sind. Dabei ist die Quelldatenmenge für den Summenparameter HOF deutlich höher gewesen als für laboreigene EOF-Methoden. Betrachtet man die Ergebnisse im Detail, so sind dabei die limitierenden Faktoren die unterschiedlichen Geräte selbst, da diese beispielsweise unterschiedliche Bestimmungsgrenzen aufweisen bzw. in unterschiedlichen Kalibrierungsbereichen performen. Der Ringversuch wurde ursprünglich für eine einheitliche Messung mittels CIC ausgelegt, dennoch war die Beteiligung anderer Analysemethoden sowie deren Vergleich untereinander sowohl für die Ringversuchsveranstalter als auch für die teilnehmenden Labore von großem Interesse.

Obwohl bei der gesonderten Auswertung nur mit CIC-Laboren nur das Summenergebnis für die paper-Probe optimiert werden konnte, liegen die eindeutigen Vorteile in der dabei erzielten, robusteren Datenlage. Verglichen mit der Gesamtauswertung aller erhaltenen Daten, zeigen die CIC-Labore die besseren und vor allem konsistenteren Messdaten. Besonders eindeutig wird dies beim Vergleich der Wiederfindungsraten gemessen an den Referenzlösungen und hier besonders bei der Referenzlösung 2 mit der höheren Konzentration. Dabei kommen die CIC-Labore trotz Ausreißer auf ein besonders akkurates Ergebnis, das zusätzlich durch konsistente Werte in der Wiederholbarkeit und Reproduzierbarkeit gestärkt werden kann. Die Erklärung hierfür liegt in der Nähe des Messwertes der Referenzlösung 1 zu den unterschiedlichen Bestimmungsgrenzen der Analysengeräte.

Die teilweise unzureichende Performance einzelner Labore für die beiden ausgewählten Ringversuchsproben liegt mutmaßlich an der Durchführung der Extraktionsmethode, sowie einzelnen Arbeitsschritten, die potenzielle Analyt-Verluste herbeiführen können. Dabei sind beispielsweise Transferschritte zwischen zwei unterschiedlichen Gefäßen zu nennen (z. B. Dekantieren), bei denen durch unachtsames Arbeiten Analyt Diskriminierung stattfinden kann. Ein weiterer, potenziell verlustreicher Arbeitsschritt, ist der Einengungsschritt, bei dem mittels eines Inertgasstroms das Lösungsmittel abgedampft wird. Insgesamt war für die meisten teilnehmenden Labore das Verfahren neu, so dass die unzureichende Erfahrung mit der Extraktion einen großen Einflussfaktor darstellte. Da es sich hier um das Stadium von Robustheitsuntersuchungen handelte, ist das als nicht ungewöhnlich einzustufen.

Unterschiedliche Kalibrierungsverfahren könnten ebenfalls zu Abweichungen innerhalb der Laborergebnisse beitragen. So wurde beispielsweise von nur von 4 der insgesamt 15 aktiven Teilnehmer\*innen eine Methodenkalibrierung über den Gesamtprozess der Analyse beschrieben. Die übrigen Labore führten eine Kalibrierung vor oder nach Messung der Probenextrakte an dem jeweiligen Analyseninstrument durch. Nur drei der insgesamt 15 Labore nutzten organische PFAS zur Kalibrierung der Messsysteme. Die übrigen Labore setzten entweder Multianionen-Standardlösungen oder wässrige Lösungen anorganischer Fluoridsalze ein, um die Analysegeräte zu kalibrieren. Dabei kamen sowohl käuflich erwerbbar Standardlösungen mit hohem Reinheitsgrad als auch selbst hergestellte Stammlösungen unbekannter Reinheit zum Einsatz. Vorherige Untersuchungen haben jedoch gezeigt, dass die Verwendung von anorganischen Fluoriden als Kalibrierungsmittel bis zu 30 % Diskriminierung bei der PFAS-Analytik zur Folge haben kann. (Aro et al. 2021)

Trotz ausdrücklicher Forderung haben nur wenige Labore eine repräsentative Blindwertüberwachung der Gesamtmethode durchgeführt und die entsprechenden Daten übermittelt. In Konsequenz konnte keine einheitliche Blindwertkorrektur der Messwerte erfolgen, ergo sind sämtliche, hier veröffentlichten Ergebnisse, weder blindwert-korrigiert noch ist eine Bewertung der Blindwertfreiheit möglich. Einige Labore haben Hintergrund-Fluoridwerte bestimmt, die oberhalb der instrumentellen Bestimmungsgrenze liegen. Diese erhöhten Blindwerte lassen sich durch Kontamination durch eingesetzte Lösemittel, Laborbedarfsgegenstände oder Kreuzkontamination anderer Probenanalysen erklären. In zwei Beispielen lagen Probenmesswerte im Bereich der übermittelten Hintergrund-Fluoridwerte. In diesen Fällen wurde der Messwert als gültig in die Berechnung mit einbezogen. Alle Messwerte, die unterhalb der berichteten Detektionsgrenze lagen, wurden entweder kenntlich markiert oder nicht in die Werteberechnung miteinbezogen. Diese uneinheitlichen Vorgangsweisen können ebenfalls Grund für Abweichungen zwischen den Ergebnissen der Labore sein und sind zu berücksichtigen.

Den Teilnehmenden des Ringversuches wurde stets die Möglichkeit eingeräumt, sich mit Rückfragen an den Ringversuchsveranstalter zu wenden. Darüber hinaus wurde im Ergebnisformular gebeten, Besonderheiten und Probleme zu berichten. So wurden einige wenige Aspekte in Bezug auf die Extraktionsvorschrift von diversen Teilnehmer\*innen während und nach der Durchführung zurückgemeldet:

- ▶ Einige Labore gaben Schwierigkeiten bei der Einstellung des exakten pH-Wertes nach der Extraktion an. Die Neutralisation dient der Fällung der durch NaOH-Zugabe eingetragenen Alkali Ionen, daher ist es ausreichend einen pH-Wert im Bereich von 6-3 einzustellen. Durch die Extraktion der jeweiligen Matrix verändert sich der pH-Wert geringfügig, was jedoch für den Verlauf der weiteren Extraktion vernachlässigbar ist.
- ▶ Wenige Labore berichteten von Problemen beim Einengen der Extraktionslösung nach der Zugabe von HCl in Methanol. Hier wurde nach Rücksprache empfohlen, die Lösung nur bis zu einem Volumen ~500 µL einzuengen und mit der Prozedur fortzufahren.

- ▶ Ein Labor beschrieb Probleme bei der Abtrennung der hohen Salzfrachten aus der Lösung und konsequenter nachträglicher Fällung aus der zu analysierenden Lösung. Bei korrekter Abtrennung der Niederschläge durch ausreichende Einengung der polaren Lösemittel, anschließender Zentrifugation und vorsichtigem Dekantieren, konnte jedoch keine weitere Fällung aus der zu analysierenden Lösung beobachtet werden.
- ▶ Einige Labore meldeten lange Wartezeiten im Rahmen der Prozedur, ausgelöst durch die verschiedenen Einengungsschritte der Proben mittels Stickstoffbegasung. Die zeitaufwändige Prozedur wurde gewählt, um potenzielle Verluste leicht-flüchtiger Analyten gering zu halten. Alternativ bestände die Möglichkeit die Einengung der Probenextrakte mittels automatisierter Vakuumzentrifugen durchzuführen. Diese arbeiten jedoch i.d.R. mit erhöhten Temperaturen und Druckminderung, was einen entsprechenden Analytverlust zur Folge haben kann. Aufgrund eingeschränkter Messsensitivität in der Summenparameteranalytik, sind Aufkonzentrationsschritte von Probenextrakten noch unerlässlich.

Insgesamt kann der Ringversuch zur Validierung der hydrolytischen Extraktion von PFAS in Verbraucherprodukten als erfolgreich abgeschlossen betrachtet werden. Leider lieferten von den ursprünglich 22 angemeldeten Laboratorien nur 15 Labore Ergebnisse ab. Dennoch konnte ein gutes erstes Bild über die Leistungsfähigkeit der Extraktion und der anschließenden Messung des Summenparameters gewonnen werden. Die erhaltenen Daten und vor allem das persönliche Feedback ermöglichen zudem eine Optimierung des bestehenden Ansatzes und mögliche Empfehlungen für eine standardisierbare Analytik. Des Weiteren bestehen auch künftig die Herausforderungen bei der Extraktion von PFAS aus unterschiedlichen Proben. So stellt beispielsweise die Übertragung einer Methode auf eine Vielzahl unterschiedlicher Matrices eine große Herausforderung dar. Folglich wird es in der Umweltanalytik immer Einschränkungen bei der Gehaltsbestimmung und Wiederfindung von PFAS-Summenparametern geben. Für einige weitere Produktgruppen konnten im Rahmen dieses Vorhabens Erfahrungen gesammelt werden. Es konnten aber im Ringversuch nicht alle diese Produkte berücksichtigt werden.

## 4 Schlussfolgerungen und Ergebnistransfer

### 4.1 Schlussfolgerungen

Nach abschließender Untersuchung einer großen Auswahl von PFAS-haltigen Konsumgütern lassen sich einige signifikante Erkenntnisse aus den durchgeführten Methodenvergleichen ziehen. Es ist im Rahmen des Forschungsvorhabens gelungen, verschiedene Fluorsummenparameter von untersuchten Konsumgüterproben mittels Combustion Ionenchromatographie-Analyse zu quantifizieren. Dabei wurden zwei verschiedene pH-abhängige Flüssigextraktionsprotokolle für Konsumgüter mittels CIC-Analyse erfolgreich durchgeführt und auf mögliche Verbesserungen untersucht. Einerseits konnte mit dem neu eingeführten hydrolytischen Summenparameter HOF eine bessere Extraktionsleistung für Verbraucherprodukte auf Basis von Fluorpolymerbeschichtungen/-materialien (Textilien, Folien) erzielt werden, andererseits zeigten Proben mit höheren Konzentrationen an monomeren PFAS eine etwas effektivere Extraktion mit dem klassischen EOF-Ansatz (Papier, Teppich). Je höher der Fluorgehalt der Probe ist, desto höher die Wiederfindung über den HOF-Ansatz. Darüber hinaus wurden neben den Extraktionsvorschrift auch die zugehörigen Verbrennungsprogramme der CIC optimiert.

Insgesamt betrachtet ermöglichen Summenparameterverfahren einen umfassenderen Überblick über die PFAS-Analyse in Konsumgütern als standardisierte Target-Analyseverfahren, und sollte als Ergänzung für zukünftige PFAS-Untersuchungen betrachtet werden. Letztere hingegen erfassen noch immer ein zu geringes Spektrum an Verbindungen und sorgen damit zu unzureichender Quantifizierung von PFAS-belasteten Proben. Nichtsdestotrotz ist die weitere Verwendung von Target-Analytischen Methoden unerlässlich, besonders im Hinblick auf die qualitative Analytik und kompositionelle Zusammensetzung verschiedener PFAS-Gemische.

Der THP-Assay erwies sich als sehr präzise im Hinblick auf die Wiederfindung von Fluor in Textilproben auf SFP-Basis und in einigen Papierprodukten, war jedoch für Teppich- und Backmattenproben ungeeignet. Diese Erkenntnis zeigt deutlich, dass der Assay in Ermangelung von Fluortelomer-basierten Analyten nur begrenzt anwendungsfähig ist. Mit Blick auf die Fluor-Massenbilanz lieferte nur die GC-MS-Methode zufriedenstellende Werte für die Textilproben. Die Summenparameter HOF und EOF hingegen zeigten niedrigere Fluor-Wiederfindungsraten, was auf eine höhere Unlöslichkeit während der Extraktion oder auf einen möglichen Verlust von Analyten während des Aufarbeitungsprozesses zurückzuführen sein könnte. Dieser Befund bestätigte sich auch nach Auswertung der Modellpolymerstudie, die die Vorteile des THP-Assays gegenüber anderen Extraktionsprotokollen (HOF, EOF) verdeutlichte. Im Vergleich zu Target-analytischen Verfahren mangelt es den CIC-Methoden an internen Standards und analytischer Präzision, so dass immer noch fehleranfällige Aufkonzentrationsschritte bei der Aufarbeitung erforderlich sind.

In Hinblick auf den durchgeführten Validierungsringversuch lassen die erzielten Ergebnisse der Organofluor-Analysen beider Probensubstrate einen eindeutigen Trend erkennen. Für beide Substrate zeigt die hydrolytische Extraktionsmethode höhere und größtenteils robustere Ergebnisse im Vergleich mit der klassischen EOF-Extraktionsmethode. Der Abgleich verschiedener technischer Analysegeräte konnte zudem zeigen, dass alle untersuchten Methoden die höchste Präzision bei Anwendung der Combustion Ion Chromatographie lieferten. Diese Erkenntnis ist vor allem im Hinblick auf künftige Methodenentwicklungen und Normierungsverfahren bestehender Fluor-Summenparameter von großer Bedeutung. Unsere Untersuchungen konnten darüber deutlich machen, dass die Verwendung der CIC-Analytik dann sinnvoll ist, wenn regelmäßige und matrix-divergierende Probenmessungen von Halogen-Summenparametern erwünscht sind.

Wir kommen somit zu dem Schluss, dass es nach aktuellem Wissens- und Forschungsstand keine geeignetere Analysenmethode als die Combustion Ion Chromatography gibt, die eine vergleichbare Bandbreite von Probenarten und Summenparameteranalysen messtechnisch abdecken kann.

## 4.2 Ergebnistransfer

Neben der Durchführung des internationalen Validierungsringversuchs und anschließender Veröffentlichung der Ringversuchsergebnisse in Kooperation mit den teilnehmenden Laboratorien wurden die erzielten Ergebnisse in der Nachbereitung noch auf verschiedene Weise transferiert. So konnten im Rahmen des Forschungsvorhabens zur Analytik von PFAS in Konsumgütern zahlreiche kooperative wissenschaftliche Publikationen veröffentlicht werden.

Im Folgenden werden alle in Fachjournalen eingereichten Veröffentlichungen aufgeführt:

- ▶ P. Roesch, et al., *Chemosphere*, **2024**, **351**, **141200**. ([doi:10.1016/j.chemosphere.2024.141200](https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2024.141200))
- ▶ P. Roesch, C. Vogel, P. et al., *Environ. Sci.: Processes Impacts*, **2023**, **25**, 1213-1223. ([doi: 10.1039/D3EM00107E](https://doi.org/10.1039/D3EM00107E))
- ▶ B. J. Ruyle, H. M. Pickard, L. Schultes, F. Fredriksson, A. L. Heffernan, D. R. U. Knappe, H. L. Lord, P. Meng, M. A. Mills, K. Ndungu, P. Roesch, J. T. Rundberget, D. R. Tettenhorst, J. Van Buren, C. Vogel, D. C. Westerman, L. W. Y. Yeung and E. M. Sunderland, *Environ. Sci. Technol.*, **2023**, **57**, 20159-20168. ([doi: 10.1021/acs.est.3c04560](https://doi.org/10.1021/acs.est.3c04560))
- ▶ J. Zweigle, C. Capitain, F. Simon, P. Roesch, et al., *Environ. Sci.: Processes Impacts*, **2023**, **25**, 1298-1310. ([doi:10.1039/D3EM00131H](https://doi.org/10.1039/D3EM00131H))
- ▶ F. Simon, L. Gehrenkemper, M. v. d. Au, P. Wittwer, P. Roesch, et. al, *Chemosphere*, **2022**, **295**, 133922. ([doi: 10.1016/j.chemosphere.2022.133922](https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.133922))
- ▶ L. Gehrenkemper, F. Simon, P. Roesch et al., *Anal. Bioanal. Chem.* **2021**, **413**, 103-115. ([doi: 10.1007/s00216-020-03010-y](https://doi.org/10.1007/s00216-020-03010-y))

Darüber hinaus wurden Teile der im Rahmen des ReFoPLan-Vorhabens erzielten Ergebnisse bereits auf verschiedenen Konferenzen und Workshops, entweder als Poster- oder mündliche Präsentation, veröffentlicht. Zu den Veranstaltungen zählen beispielsweise der Fluorbank Workshop in Leipzig 2021, sowie die SETAC Europe 2022 bzw. 2023. In diesem Kontext wurden im Verlauf des Projektes erste Erkenntnisse und Forschungsergebnisse mit Fachkolleg\*innen ausgetauscht. Des Weiteren wurde im September 2023 ein internationaler Workshop zum Thema „Advancements of Analytical Techniques for Per- and Polyfluoroalkyl Substances (PFAS) – Second Workshop 2023“ an der BAM als hybride Veranstaltung organisiert und durchgeführt. An der Veranstaltung haben insgesamt über 200 Menschen teilgenommen und zeigten zum Teil ein reges Diskussionsinteresse im Themenbereich der PFAS-analytischen Zukunftsdebatten. Hier gelang es ebenfalls, erste Erkenntnisse des Projektes zur Diskussion zu bringen.

Ein Ergebnistransfer ist darüber hinaus auch in die zuständigen Normungsgremien vorgesehen. Im CEN TC 444/WG 3 ist derzeit der Entwurf einer EOF-Methode für Boden und ggf. andere Feststoffmatrices in Bearbeitung. Hier wurde an der Ausarbeitung der Vorschrift mitgearbeitet und Erfahrungen auch aus diesem Vorhaben eingebracht. Die Arbeiten dazu sind stetig fortlaufend.

Nach Abschluss der Auswertung aller Ergebnisse ist ein Transfer der Methode auf andere Umweltproben nicht eindeutig abzuschätzen. Die teilweise hohen Schwankungen der unterschiedlichen Produktgruppen lassen vermuten, dass geringfügig PFAS-belastete Proben ungleich gut mit der Methode erfasst werden können. Die vorliegende Methode wurde mit der Absicht der Produktanalytik entworfen und dafür für höhere PFAS-Gehalte optimiert.

### 4.3 Weiterer Forschungsbedarf

Neben den bisher durchgeführten Versuchen wäre es erstrebenswert, weitere Hydrolyse-basierte Extraktionsansätze für andere per- und polyfluorierte Seitenkettenpolymere zu entwickeln und über die Bildung fluorierter Präkursoren analytisch nachzuweisen.

Die Wiederfindungsmessungen vieler Vorläuferverbindungen zeigten gute Ergebnisse mittels CIC und sind darüber hinaus gut für die Probenanalytik mittels GC- oder LC-MS Spektrometrie geeignet. Die damit erhaltenen Analysenergebnisse könnten ebenfalls zur Aufklärung der organischen Fluorbilanz in einer Probe beitragen und zusätzlich zur Validierung der Hydrolyse-Extraktion dienen.

Zukünftige Verfahrensverbesserungen sollten sich vor allem auf verlustfreie Aufarbeitungsverfahren konzentrieren, die unabhängig von der Analytkonzentration und -zusammensetzung eine höhere Fluorwiederfindung ermöglichen.

Ein weiterer künftiger Entwicklungsschwerpunkt liegt in der Übertragbarkeit der Extraktionsmethoden auf verschiedenste Probenmatrices. Hier konnten die zahlreichen Experimente gut aufzeigen, dass einzelne Matrices sehr gut erfasst werden, während andere stark unterrepräsentiert bleiben.

Leider ist die eigens entwickelte Hydrolyse-Extraktion zum aktuellen Zeitpunkt noch zeitlich sehr aufwändig und erfordert einen etwas breiteren Chemikalieneinsatz. Hier wäre es vorteilhaft, künftig einen vereinfachten, vereinheitlichten Extraktions- und Aufarbeitungsprozess zu designen. Dies stellt eine wichtige Voraussetzung für die Eignung CIC-basierter Summenparameter für die Standardverfahrensanalytik von PFAS aus Produktproben dar und sollte als Schwerpunkt weiter erforscht werden.

Bis dahin bleibt die TF-Analyse mittels CIC die einzige gut reproduzierbare, probenunabhängige und dabei zuverlässige Methode, die für die PFAS-Analytik fluorpolymerbasierter Verbraucherprodukte empfohlen werden kann.



## 5 Quellenverzeichnis

- Aro, R., P. Carlsson, C. Vogelsang et al (2021) Fluorine mass balance analysis of selected environmental samples from Norway. *Chemosphere* 283: 131200. doi: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.131200>
- Aro, R., U. Eriksson, A. Kärrman et al (2021) Fluorine Mass Balance Analysis of Effluent and Sludge from Nordic Countries. *ACS ES&T Water* 19: 2087-2096. doi: <https://doi.org/10.1021/acsestwater.1c00168>
- Aro, R., U. Eriksson, A. Kärrman et al (2021) Combustion ion chromatography for extractable organofluorine analysis. *iScience* 24(9): 102968. doi: <https://doi.org/10.1016/j.isci.2021.102968>
- Berns, E. G. and P. W. van Der Zwaan (1972) The pyrohydrolytic determination of fluoride. *Anal. Chim. Acta* 59(2): 293-297. doi: [https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(01\)95094-9](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(01)95094-9)
- Buck, R. C., P. M. Murphy and M. Pabon (2012). Chemistry, Properties, and Uses of Commercial Fluorinated Surfactants. Polyfluorinated Chemicals and Transformation Products. T. P. Knepper and F. T. Lange. Berlin, Heidelberg, Springer Berlin Heidelberg: 1-24. [https://link.springer.com/chapter/10.1007/978-3-642-21872-9\\_1](https://link.springer.com/chapter/10.1007/978-3-642-21872-9_1)
- Chinthakindi, S., H. Zhu and K. Kannan (2021) An exploratory analysis of poly- and per-fluoroalkyl substances in pet food packaging from the United States. *Environ. Technol. Innovation* 21: 101247. doi: <https://doi.org/10.1016/j.eti.2020.101247>
- Codling, G., A. Vogt, P. D. Jones et al (2014) Historical trends of inorganic and organic fluorine in sediments of Lake Michigan. *Chemosphere* 114: 203-209. doi: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.03.080>
- Dubocq, F., T. Wang, L. W. Y. Yeung et al (2020) Characterization of the Chemical Contents of Fluorinated and Fluorine-Free Firefighting Foams Using a Novel Workflow Combining Nontarget Screening and Total Fluorine Analysis. *Environ. Sci. Technol.* 54(1): 245-254. doi: <https://doi.org/10.1021/acs.est.9b05440>
- Dueñas-Mas, M. J., A. Ballesteros-Gómez and J. de Boer (2023) Determination of several PFAS groups in food packaging material from fast-food restaurants in France. *Chemosphere* 339: 139734. doi: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2023.139734>
- ECHA (2023). Annex XV restriction report - Proposal for a restriction: Per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs). [ECHA - Annex XV Restriction Report \(PFAS\)](#)
- Fang, S., M. M. Plassmann and I. T. Cousins (2020) Levels of per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) in ski wax products on the market in 2019 indicate no changes in formulation. *Environ. Sci.: Processes Impacts* 22(11): 2142-2146. doi: <https://doi.org/10.1039/D0EM00357C>
- Fredriksson, F., A. Kärrman, U. Eriksson et al (2022) Analysis and characterization of novel fluorinated compounds used in surface treatments products. *Chemosphere* 302: 134720. doi: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.134720>
- Gehrenkemper, L., F. Simon, P. Roesch et al (2021) Determination of organically bound fluorine sum parameters in river water samples—comparison of combustion ion chromatography (CIC) and high resolution-continuum source-graphite furnace molecular absorption spectrometry (HR-CS-GFMAS). *Anal. Bioanal. Chem.* 413(1): 103-115. doi: <https://doi.org/10.1007/s00216-020-03010-y>
- Geurts, R., J. Spooren, M. Quaghebeur et al (2016) Round robin testing of a percolation column leaching procedure. *Waste Manage.* 55: 31-37. doi: <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2016.06.010>
- Han, Y., V. F. Pulikkal and M. Sun (2021) Comprehensive Validation of the Adsorbable Organic Fluorine Analysis and Performance Comparison of Current Methods for Total Per- and Polyfluoroalkyl Substances in Water Samples. *ACS ES&T Water* 16: 1474-1482. doi: <https://doi.org/10.1021/acsestwater.1c00047>

- Herkert, N. J., C. D. Kassotis, S. Zhang et al (2022) Characterization of Per- and Polyfluorinated Alkyl Substances Present in Commercial Anti-fog Products and Their In Vitro Adipogenic Activity. *Environ. Sci. Technol.* 56(2): 1162-1173. doi: <https://doi.org/10.1021/acs.est.1c06990>
- Herzke, D., E. Olsson and S. Posner (2012) Perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances (PFASs) in consumer products in Norway – A pilot study. *Chemosphere* 88(8): 980-987. doi: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2012.03.035>
- Kaiser, A. M., R. Aro, A. Karrman et al (2021) Comparison of extraction methods for per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) in human serum and placenta samples-insights into extractable organic fluorine (EOF). *Anal. Bioanal. Chem.* 413(3): 865-876. doi: <https://doi.org/10.1007/s00216-020-03041-5>
- Kärrman, A., L. Yeung, K. M. Spaan et al (2021) Can determination of extractable organofluorine (EOF) be standardized? First interlaboratory comparisons of EOF and fluorine mass balance in sludge and water matrices. *Environ. Sci.: Processes Impacts* 23(10): 1458-1465. doi: <https://doi.org/10.1039/D1EM00224D>
- Koch, A., R. Aro, T. Wang et al (2020) Towards a comprehensive analytical workflow for the chemical characterisation of organofluorine in consumer products and environmental samples. *Trends Anal. Chem.* 123: 115423. doi: <https://doi.org/10.1016/j.trac.2019.02.024>
- Koch, A., S. Yukioka, S. Tanaka et al (2021) Characterization of an AFFF impacted freshwater environment using total fluorine, extractable organofluorine and suspect per- and polyfluoroalkyl substance screening analysis. *Chemosphere* 276: 130179. doi: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.130179>
- Liagkouridis, I., R. Awad, S. Schellenberger et al (2021) Combined Use of Total Fluorine and Oxidative Fingerprinting for Quantitative Determination of Side-Chain Fluorinated Polymers in Textiles. *Environ. Sci. Technol. Lett.* 9(1): 30-36. doi: <https://doi.org/10.1021/acs.estlett.1c00822>
- Lin, H., Y. Wang, Y. Gan et al (2015) Simultaneous Formation of a Self-Wrinkled Surface and Silver Nanoparticles on a Functional Photocuring Coating. *Langmuir* 31(43): 11800-11808. doi: <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.5b03484>
- Loi, E. I. H., L. W. Y. Yeung, S. Taniyasu et al (2011) Trophic Magnification of Poly- and Perfluorinated Compounds in a Subtropical Food Web. *Environ. Sci. Technol.* 45(13): 5506-5513. doi: <https://doi.org/10.1021/es200432n>
- Minet, L., Z. Wang, A. Shalin et al (2022) Use and release of per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs) in consumer food packaging in U.S. and Canada. *Environ. Sci.: Processes Impacts* 24(11): 2032-2042. doi: <https://doi.org/10.1039/D2EM00166G>
- Miyake, Y., N. Yamashita, P. Rostkowski et al (2007) Determination of trace levels of total fluorine in water using combustion ion chromatography for fluorine: A mass balance approach to determine individual perfluorinated chemicals in water. *J. Chromatogr. A* 1143(1-2): 98-104. doi: <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2006.12.071>
- Miyake, Y., N. Yamashita, M. K. So et al (2007) Trace analysis of total fluorine in human blood using combustion ion chromatography for fluorine: A mass balance approach for the determination of known and unknown organofluorine compounds. *J. Chromatogr. A* 1154(1-2): 214-221. doi: <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2007.03.084>
- Muensterman, D. J., L. Cahuas, I. A. Titaley et al (2022) Per- and Polyfluoroalkyl Substances (PFAS) in Facemasks: Potential Source of Human Exposure to PFAS with Implications for Disposal to Landfills. *Environ. Sci. Technol. Lett.* 94: 320-326. doi: <https://doi.org/10.1021/acs.estlett.2c00019>
- Muensterman, D. J., I. A. Titaley, G. F. Peaslee et al (2022) Disposition of Fluorine on New Firefighter Turnout Gear. *Environ. Sci. Technol.* 56(2): 974-983. doi: <https://doi.org/10.1021/acs.est.1c06322>

- Naka, A., T. Yasutaka, H. Sakanakura et al (2016) Column percolation test for contaminated soils: Key factors for standardization. *J. Hazard. Mater.* 320: 326-340. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.08.046>
- Newman, A. C. D. (1968) A simple apparatus for separating fluorine from aluminosilicates by pyrohydrolysis. *Analyst* 93(1113): 827-831. doi: <https://doi.org/10.1039/AN9689300827>
- Nikiforov, V. A. (2021) Hydrolysis of FTOH precursors, a simple method to account for some of the unknown PFAS. *Chemosphere* 276: 130044. doi: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.130044>
- Peng, H., K. Hu, F. Zhao et al (2013) Derivatization method for sensitive determination of fluorotelomer alcohols in sediment by liquid chromatography–electrospray tandem mass spectrometry. *J. Chromatogr. A* 1288: 48-53. doi: <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2013.02.085>
- Powley, C. R., S. W. George, T. W. Ryan et al (2005) Matrix Effect-Free Analytical Methods for Determination of Perfluorinated Carboxylic Acids in Environmental Matrixes. *Anal. Chem.* 77(19): 6353-6358. doi: <https://doi.org/10.1021/ac0508090>
- Robel, A. E., K. Marshall, M. Dickinson et al (2017) Closing the Mass Balance on Fluorine on Papers and Textiles. *Environ. Sci. Technol.* 51(16): 9022-9032. doi: <https://doi.org/10.1021/acs.est.7b02080>
- Rodgers, K. M., C. H. Swartz, J. Occhialini et al (2022) How Well Do Product Labels Indicate the Presence of PFAS in Consumer Items Used by Children and Adolescents? *Environ. Sci. Technol.* 56(10): 6294-6304. doi: <https://doi.org/10.1021/acs.est.1c05175>
- Roesch, P., A. Schinnen, M. Riedel et al (2024) Investigation of pH-dependent extraction methods for PFAS in (fluoropolymer-based) consumer products: A comparative study between targeted and sum parameter analysis. *Chemosphere* 351: 141200. doi: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2024.141200>
- Roesch, P., C. Vogel, T. Huthwelker et al (2021) Investigation of per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) in soils and sewage sludges by fluorine K-edge XANES spectroscopy and combustion ion chromatography. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 29(18): 26889-26899. doi: <https://doi.org/10.1007/s11356-021-17838-z>
- Schaider, L. A., S. A. Balan, A. Blum et al (2017) Fluorinated compounds in U.S. fast food packaging. *Environ. Sci. Technol. Lett.* 4(3): 105-111. doi: <https://doi.org/10.1021/acs.estlett.6b00435>
- Schellenberger, S., C. Jönsson, P. Mellin et al (2019) Release of Side-Chain Fluorinated Polymer-Containing Microplastic Fibers from Functional Textiles During Washing and First Estimates of Perfluoroalkyl Acid Emissions. *Environ. Sci. Technol.* 53(24): 14329-14338. doi: <https://doi.org/10.1021/acs.est.9b04165>
- Schellenberger, S., I. Liagkouridis, R. Awad et al (2022) An Outdoor Aging Study to Investigate the Release of Per- And Polyfluoroalkyl Substances (PFAS) from Functional Textiles. *Environ. Sci. Technol.* 56(6): 3471-3479. doi: <https://doi.org/10.1021/acs.est.1c06812>
- Schultes, L. (2019). Fluorine mass balance in wildlife and consumer products. PhD, Stockholm University. <https://www.diva-portal.org/smash/get/diva2:1300861/FULLTEXT01.pdf>
- Schultes, L., G. F. Peaslee, J. D. Brockman et al (2019) Total fluorine measurements in food packaging: how do current methods perform? *Environ. Sci. Technol. Lett.* 6(2): 73-78. doi: <https://doi.org/10.1021/acs.estlett.8b00700>
- Schultes, L., R. Vestergren, K. Volkova et al (2018) Per- and polyfluoroalkyl substances and fluorine mass balance in cosmetic products from the Swedish market: implications for environmental emissions and human exposure. *Environ. Sci.: Processes Impacts* 20(12): 1680-1690. doi: <https://doi.org/10.1039/C8EM00368H>
- Schwartz-Narbonne, H., C. Xia, A. Shalin et al (2023) Per- and Polyfluoroalkyl Substances in Canadian Fast Food Packaging. *Environ. Sci. Technol. Lett.* 10(4): 343-349. doi: <https://doi.org/10.1021/acs.estlett.2c00926>

- Shimizu, K., T. Itai and M. Kusakabe (2006) Ion Chromatographic Determination of Fluorine and Chlorine in Silicate Rocks Following Alkaline Fusion. *Geostand. Geoanalytical Res.* 30(2): 121-129. doi: <https://doi.org/10.1111/j.1751-908X.2006.tb00919.x>
- Simon, F., L. Gehrenkemper, M. v. d. Au et al (2022) A fast and simple PFAS extraction method utilizing HR-CS-GFMS for soil samples. *Chemosphere* 295: 133922. doi: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.133922>
- Skedung, L., E. Savvidou, S. Schellenberger et al (2024) Identification and quantification of fluorinated polymers in consumer products by combustion ion chromatography and pyrolysis-gas chromatography-mass spectrometry. *Environ. Sci.: Processes Impacts.* 24(1): 82-93. doi: <https://doi.org/10.1039/D3EM00438D>
- van der Veen, I., S. Schellenberger, A.-C. Hanning et al (2022) Fate of Per- and Polyfluoroalkyl Substances from Durable Water-Repellent Clothing during Use. *Environ. Sci. Technol.* 56(9): 5886-5897. doi: <https://doi.org/10.1021/acs.est.1c07876>
- Wang, P., T. Wang, J. P. Giesy et al (2013) Perfluorinated compounds in soils from Liaodong Bay with concentrated fluorine industry parks in China. *Chemosphere* 91(6): 751-757. doi: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.02.017>
- Wang, Z., A. M. Buser, I. T. Cousins et al (2021) A New OECD Definition for Per- and Polyfluoroalkyl Substances. *Environ. Sci. Technol.* 55(23): 15575-15578. doi: <https://doi.org/10.1021/acs.est.1c06896>
- Wu, Y., G. Z. Miller, J. Gearhart et al (2021) Side-chain fluorotelomer-based polymers in children car seats. *Environ. Pollut.* 268(Part B): 115477. doi: <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.115477>
- Wu, Y., K. Romanak, T. Bruton et al (2020) Per- and polyfluoroalkyl substances in paired dust and carpets from childcare centers. *Chemosphere* 251: 126771. doi: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.126771>
- Xia, C., M. L. Diamond, G. F. Peaslee et al (2022) Per- and Polyfluoroalkyl Substances in North American School Uniforms. *Environ. Sci. Technol.* 56(19): 13845-13857. doi: <https://doi.org/10.1021/acs.est.2c02111>
- Yeung, L. W. Y. and U. Eriksson (2017). Time trend of unidentified poly- and perfluoroalkyl substances in sludge from wastewater treatment plants in Sweden, *Naturvårdsverket*: 52. <https://urn.kb.se/resolve?urn=urn%3Anbn%3Ase%3Anaturvardsverket%3Adiva-7164>
- Young, A. S., E. H. Sparer-Fine, H. M. Pickard et al (2021) Per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) and total fluorine in fire station dust. *J. Exposure Sci. Environ. Epidemiol.* 31(5): 930-942. doi: <https://doi.org/10.1038/s41370-021-00288-7>
- Zabaleta, I., E. Bizkarguenaga, D. Bilbao et al (2016) Fast and simple determination of perfluorinated compounds and their potential precursors in different packaging materials. *Talanta* 152: 353-363. doi: <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2016.02.022>
- Zheng, Y., M. Bao, Y. Yao et al (2023) Discovery of 35 novel classes of per- and polyfluoroalkyl substances in representative commercial fluorinated products in China. *J. Hazard. Mater.* 457: 131780. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2023.131780>
- Zweigle, J., C. Capitain, F. Simon et al (2023) Non-extractable PFAS in functional textiles – characterization by complementary methods: oxidation, hydrolysis, and fluorine sum parameters. *Environ. Sci.: Processes Impacts* 25(8): 1298-1310. doi: <https://doi.org/10.1039/D3EM00131H>

## A Anhang: Analytische Details

### A.1 Tabellen

Tabelle 6: Detaillierte Probenübersicht

Probenbezeichnung	Laborreferenz	Produktbezeichnung	Kürzel	Produktklasse	Nutzungszustand	Erwerbsjahr
TX1	2021-140	Outdoor-Textil-PFAS-3	TX	Fluorpolymerbeschichtete Textilien	gebraucht	~ 2010-2020
TX2	2021-141	Outdoor-Textil-PFAS-8				
TX3	2021-145	Outdoor-Textil-PFAS-14				
TX4	2021-149	Outdoor-Textil-PFAS-22				
TX5	2021-154	Outdoor-Textil-PFAS-25a				
TX6	2021-155	Outdoor-Textil-PFAS-25b				
TX7	2021-157	Outdoor-Textil-PFAS-26				
TX8	2021-158	Outdoor-Textil-PFAS-28a				
PA1	2021-177	“Allfolin” sheet cell (perga) Lebensmittelumhüllung	PA	PFASbeschichtetes Lebensmittelkontaktpapier	Neuware	2021
PA2	2021-178	Lebensmittelverpackungen unb. Marke				
PA3	2021-179	Lebensmittelverpackungen "Lidl-Gebäck"				
PA4	2021-180	Einweg-Nahrungsmittelbehälter (keine Marke)				
PA5	2021-181	Einweg-Nahrungsmittel-				

Probenbezeichnung	Laborreferenz	Produktbezeichnung	Kürzel	Produktklasse	Nutzungszustand	Erwerbsjahr
		behälter ("Natürlich"-Verpackung)				
PA6	2021-182	Einweg-Lebensmittelbehälter "Lidl" (seda-Gruppe)				
PA7	2021-183	Einweg-Lebensmittelbehälter aus Styropor (keine Marke)				
CP1	2022-24	Teppichprobe frühe Herstellung_1	CP	Teppichböden mit Schmutzabweisender Imprägnierung	Neuware	2010-2022
CP2	2022-25	Teppichprobe frühe Herstellung_2				
CP3	2022-26	Teppichprobe frühe Herstellung_3				
CP4	2022-27	Teppichprobe frühe Herstellung_4				
CP5	2022-28	Teppichprobe frühe Herstellung_5				
CP6	2022-29	Teppichprobe frühe Herstellung_6				
CP7	2022-30	Teppichprobe neue Herstellung_7				
CP8	2022-31	Teppichprobe neue Herstellung_8				
CP9	2022-32	Teppichprobe neue Herstellung_9				

Probenbezeichnung	Laborreferenz	Produktbezeichnung	Kürzel	Produktklasse	Nutzungszustand	Erwerbsjahr
CP10	2022-33	Teppichprobe neue Herstellung_10				
BS1	2021-185	benutzte anti-Haft Backmatte (schwarz)	BS	Fluorpolymer- basierende Backmatten	Neuware /gebraucht	2020- 2021
BS2	2021-186	Neue Grillmatte (Test Rite tepro GmbH, Modell-No: 1666)				
BS3	2021-187	Neue Grillmatte (weiß)				
BS4	2021-188	CANDeal BBQ Kupfer-Grillmatte mit Antihftbeschichtu ng				
BS5	2021-189	Haushalt International – Permanent Backmatte TEFLON				
BS6	2021-190	Demarle Silpat™ Backmatte				
BS7	2021-191	Backblechausklei- dung Teflonfolie ("mumbi")				
BS8	2021-192	Lurch Flexi Backfolie Sw 12453 (Bezeichnung: PTFE & PFAS free)				
BS9	2021-193	PTFE-Glasgewebe (Flontex)				
BS10	2021-194	Backmatte_1 (no brand)				
BS11	2021-195	Backmatte_2 (no brand)				
BS12	2021-196	Backmatte_3 (no brand)				



Probenbezeichnung	Laborreferenz	Produktbezeichnung	Kürzel	Produktklasse	Nutzungszustand	Erwerbsjahr
BS13	2021-197	Backmatte_4 (no brand)				
BS14	2021-198	Backmatte_5 (no brand)				
Wax1	2021-4.3-1-118	HOLMENKOL Worldcup Mix Hot yellow-red	Wax	Abfahrts-Skiwachs	Neuware	2021
Wax2	2021-4.3-1-119	HOLMENKOL Betamix Red 2x35 g				
Wax3	2021-4.3-1-120	HOLMENKOL Syntec WorldCup HF MID				
Wax4	2021-4.3-1-121	HOLMENKOL Fluormix Weltcup Skiwax				
Wax5	2021-4.3-1-122	HOLMENKOL Racing Base LF21				
Wax6	2021-4.3-1-123	HOLMENKOL RacingMix WET				
Wax7	2021-4.3-1-124	HOLMENKOL RacingMix COLD				
Wax8	2021-4.3-1-125	HOLMENKOL Fluormix Weltcup Skiwax				
Wax9	2021-4.3-1-127	HOLMENKOL RacingMix MID				
Wax10	2021-4.3-1-128	HOLMENKOL NATURAL SKIWAX 2X35 G				
Wax11	2021-4.3-1-129	TOKO EXPRESS RACING PASTE				
Wax12	2021-4.3-1-130	TOKO Express TF90 Paste Wax weiß				
Wax13	2021-4.3-1-131	HOLMENKOL Skiwachs Betamix Red liquid 250 mL				

Probenbezeichnung	Laborreferenz	Produktbezeichnung	Kürzel	Produktklasse	Nutzungszustand	Erwerbsjahr
Wax14	2021-4.3-1-132	HOMLENKOL Skiwachs Synthec LF liquid 50 mL				
Wax15	2021-4.3-1-133	TOKO Express Grip and Glide Pocket				
Wax16	2021-4.3-1-134	TOKO Express Pocket				
Wax17	2021-4.3-1-135	SWIX F4100C UNI GLIDEWAX FLUORO 100ML				
Wax18	2021-4.3-1-136	SWIX N4C SCHUPPEN SPRAY, 150ML				
Wax19	2021-4.3-1-137	SWIX N15 SKIN CARE				
Wax20	2021-4.3-1-161	Holmenkol Loipe Wax Blue	Wax	Langlauf- Skiwachs	geöffnet/ gebraucht	~1980
Wax21	2021-4.3-1-162	Holmenkol Loipe Wax Violet				
Wax22	2021-4.3-1-163	Holmenkol Loipe Wax Red				
Wax23	2021-4.3-1-164	SWIX Special Blue				
Wax24	2021-4.3-1-165	SWIX Special Violet				
Wax25	2021-4.3-1-166	Toko Langlaufwachs Blue				
Wax26	2021-4.3-1-167	Toko Langlaufwachs Green				
Wax27	2021-4.3-1-168	Toko Langlaufwachs Yellow				
Wax28	2021-4.3-1-169	Toko Langlaufwachs Red				

Probenbezeichnung	Laborreferenz	Produktbezeichnung	Kürzel	Produktklasse	Nutzungszustand	Erwerbsjahr
Wax29	2021-4.3-1-170	Holmenkol GripWax Blue				
Wax30	2021-4.3-1-171	Holmenkol GripWax Violet				
Wax31	2021-4.3-1-172	Holmenkol GripWax Red				
Wax32	2021-4.3-1-173	SWIX V40 Blue Extra			Neuware	2021
Wax33	2021-4.3-1-174	SWIX V50 Violet				
Wax34	2021-4.3-1-175	Toko Nordic GripWax Blue				
Wax35	2021-4.3-1-176	Toko Nordic GripWax Yellow				

**Tabelle 7: Mittelwerte aller mittels CIC-Analyse untersuchten Proben (Fluorid in µg/g)**

	Textilproben								Lebensmittelkontaktpapierproben							Teppichproben									
µg/g	T1	T2	T3	T4	T5	T6	T7	T8	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8	C9	C10
EOF	24,84	18,84	58,13	4,50	8,63	1,32	49,26	2,21	1,43	0,47	0,50	0,16	0,42	0,06	2,34	0,34	0,32	0,15	0,03	0,03	0,02	0,06	0,06	0,05	0,10
±sd (EOF)	0,09	1,83	2,09	0,17	0,59	0,34	2,67	1,05	0,00	0,00	0,00	0,00	0,08	0,03	0,46	0,10	0,02	0,03	0,01	0,00	0,01	0,00	0,02	0,02	0,00
HOF	1,38	76,28	63,15	13,05	19,37	3,21	72,15	20,97	0,10	19,73	0,40	0,13	0,08	0,07	0,17	0,10	0,06	0,18	0,09	0,07	0,04	0,05	0,05	0,07	0,03
±sd (HOF)	0,37	9,31	3,63	1,98	0,40	0,68	3,61	2,32	0,02	0,28	0,02	0,05	0,06	0,03	0,01	0,02	0,00	0,02	0,00	0,02	0,00	0,00	0,01	0,00	0,02
TF	341,4	788,4	278,5	357,2	438,3	96,8	1356	81,9	12,8	28,6	4,1	0,6	28,3	6,6	18,3	20,9	22,4	17,9	24,9	15,4	23,9	9,5	20,3	17,7	15,9
±sd (TF)	6,18	36,15	15,76	68,51	20,84	1,08	77,29	7,63	6,60	1,20	2,50	0,30	0,80	1,00	7,20	2,06	1,50	0,86	1,30	1,59	1,52	0,48	0,36	0,75	0,73

	Backmattenproben													
µg/g	BS1	BS2	BS3	BS4	BS5	BS6	BS7	BS8	BS9	BS10	BS11	BS12	BS13	BS14
EOF	1,26	1,68	0,24	0,88	0,85	0,05	1,01	0,10	1,22	4,47	0,85	1,19	1,20	1,17
±sd (EOF)	0,12	0,91	0,06	0,04	0,14	0,01	0,39	0,05	0,10	0,93	0,38	0,22	0,20	0,13
HOF	3,64	2,66	0,58	1,30	2,68	0,07	7,78	2,73	6,59	9,20	5,68	6,92	7,05	5,32
±sd (HOF)	0,54	0,08	0,41	0,10	0,95	0,02	0,54	0,42	1,96	1,41	2,00	1,82	2,01	2,69
TF	479539	471200	289107	149422	469468	2158	290192	230	567228	196871	481759	497109	524621	540946
±sd (TF)	26385	27222	6230	21487	34137	435	18070	165	18436	20211	11281	149826	59914	90692

**Tabelle 7: Fortsetzung**

Skiwachs-Proben																									
µg/g	Wax1	Wax2	Wax3	Wax4	Wax5	Wax6	Wax7	Wax8	Wax9	Wax10	Wax11	Wax12	Wax13	Wax14	Wax15	Wax16	Wax17	Wax18	Wax19	Wax20	Wax21	Wax22	Wax23	Wax24	Wax25
EOF	2,33	6,74	671,91	1487,75	331,21	737,78	170,09	325,85	848,14	3,8	705,07	2,59	23,38	247,53	0,32	0,2	0,49	0,15	0,305	1,19	2,15	5,9	8,11	1,159	1,59
±sd (EOF)	0,002	3,77	197,58	116,42	12,95	45,42	2,97	17,09	53,96	3,48	51,98	1,56	12,69	1,98	0,158	0,100	0,165	0,067	0,275	1,150	1,020	3,57	3,82	0,523	1,16
HOF	6,04	5,04	17,7	165,7	127,4	22,4	1274	56,0	28,32	4,67	1351	0,99	1,42	86,6	0	0,65	0	1,02	0,38	16,5	15,1	11,1	9,7	11,7	16,7
±sd (HOF)	1,63	1,98	3,4	17,5	59,5	4,34	187	36,4	0,637	2,56	120	0,533	0,491	38,5	0	0,017	0	0,524	0,146	3,76	3,48	2,29	2,02	5,06	1,66
TF	7,44	13,12	40291	14675	13794	52753	12777,	14383	60597	3,65	27931	2,46	354,7	14199	0,44	0,13	0,26	0,57	0,26	1,95	12,20	4,40	4,25	1,58	4,76
±sd (TF)	3,37	0,00	4583,36	1007,75	284,74	505,88	152,38	90,84	2334,99	2,49	677,45	0,09	59,09	1244,15	0,23	0,01	0,10	0,22	0,13	0,78	1,28	0,52	0,90	0,40	1,67

Skiwachs-Proben										
µg/g	Wax26	Wax27	Wax28	Wax29	Wax30	Wax31	Wax32	Wax33	Wax34	Wax35
EOF	16,5	7,61	9,96	8,19	2,29	4,02	0,61	3,38	1,47	2,68
±sd (EOF)	1,64	1,41	2,1	3,1	0	2,3	0	1,01	0,16	1,06
HOF	11,7	11,7	7,87	7,49	39,4	7,67	5,49	5,45	5,03	6,25
±sd (HOF)	4,2	0,405	1,10	1,20	1,00	0,852	1,08	0,056	0,861	3,55
TF	3372	5,74	2329	5,88	9,99	8,94	1,52	8,01	0,86	1,93
±sd (TF)	109,8	1,20	131,6	4,52	0,80	0,37	0,56	0,39	0,12	0,75

Die Standardabweichungen wurden aus dreifachen Probenmessungen berechnet. \* Die Hälfte der Datenpunkte lag unterhalb der Nachweisgrenze und wurde nicht berücksichtigt.

# Der Analyt wurde bei dieser Probe nicht untersucht.

**Tabelle 8: PFAS-Einzelbindungsnachweise der Textil- und Verpackungsproben quantifiziert mittels LC-MS/MS Spektrometrie (PFAS in ng/g)**

	Textilproben								Lebensmittelkontaktpapierproben						
ng/g	TX1	TX2	TX3	TX4	TX5	TX6	TX7	TX8	PA1	PA2	PA3	PA4	PA5	PA6	PA7
PFBA	7,22	11,02	0,00	2,87	2,56	8,61	9,84	11,41	37,92	19,99	18,05	6,45	4,64	4,11	55,46
±sd(PFBA)	3,36	5,25	0,00	0,47	0,37	0,56	3,04	1,53	9,59	1,11	3,19	1,82	0,31	0,22	0,15
PFPeA	2,31	0,00	3,56	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
±sd(PFPeA)	0,41	0,00	0,11	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
PFHxA	15,25	0,00	26,72	0,00	3,91	0,00	4,20	4,04	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	3,02
±sd(PFHxA)	0,70	0,00	0,22	0,00	0,78	0,00	0,98	0,30	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
PFHpA	2,80	0,00	12,06	0,00	0,00	0,00	12,46	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	3,04
±sd(PFHpA)	0,30	0,00	1,02	0,00	0,00	0,00	1,46	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
PFOA	0,00	5,42	27,98	3,18	4,66	3,64	0,00	5,26	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	3,10
±sd(PFOA)	0,00	0,63	1,58	0,15	1,17	0,25	0,00	0,96	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01
PFNA	0,00	0,00	0,00	1,98	6,65	0,00	8,26	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
±sd(PFNA)	0,00	0,00	0,00	0,21	4,76	0,00	0,64	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
PFDA	0,00	3,76	2,91	3,11	2,19	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	2,24
±sd(PFDA)	0,00	0,32	0,21	0,17	1,25	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
PFUDA	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
±sd(PFUDA)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
PFDoDA	0,00	2,48	0,00	2,03	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
±sd(PFDoDA)	0,00	0,32	0,00	0,35	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
PFBS	5,41	14,23	14,09	6,45	7,64	18,12	15,37	19,75	50,29	31,56	30,74	9,67	6,94	6,03	13,52
±sd(PFBS)	1,31	2,01	0,11	0,10	3,26	0,34	2,03	3,08	0,74	1,52	1,94	1,50	0,44	0,15	0,06

	Textilproben								Lebensmittelkontaktpapierproben							
PFPeS	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
±sd(PFPeS)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
PFHxS	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
±sd(PFHxS)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
PFHpS	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
±sd(PFHpS)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
PFOS	4,27	8,28	10,62	1,93	1,99	7,15	4,78	10,94	14,68	10,13	7,23	4,09	4,57	3,74	31,44	
±sd(PFOS)	1,60	4,69	3,12	0,31	0,27	1,05	0,41	5,08	7,91	0,08	0,44	1,65	0,84	0,04	0,00	
HFPO-DA	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	9,30
±sd(HFPO-DA)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
4:2-FTSA	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
±sd(4:2-FTSA)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
6:2-FTSA	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
±sd(6:2-FTSA)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
8:2-FTSA	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
±sd(8:2-FTSA)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
<b>Sum</b>	<b>37,26</b>	<b>45,18</b>	<b>97,94</b>	<b>21,55</b>	<b>29,60</b>	<b>37,51</b>	<b>54,90</b>	<b>51,41</b>	<b>102,90</b>	<b>61,68</b>	<b>56,02</b>	<b>20,21</b>	<b>16,16</b>	<b>13,87</b>	<b>121,12</b>	
±sd(sum)	4,03	7,36	3,66	0,74	6,08	1,26	4,13	6,21	12,45	1,89	3,76	2,88	1,00	0,27	0,17	



**Tabelle 8: Fortsetzung**

ng/g	Teppichproben										Backmattenproben													
	CP1	CP2	CP3	CP4	CP5	CP6	CP7	CP8	CP9	CP10	BS1	BS2	BS3	BS4	BS5	BS6	BS7	BS8	BS9	BS10	BS11	BS12	BS13	BS14
PFBA	0,56	0,23	0,22	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	6,53	3,84	0,00	0,00	0,00	1,89	2,15	1,22	4,34	0,00	122,45	-	-	-
±sd(PFBA)	0,28	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,28	0,00	0,54	0,00	0,00	0,00	-	-	-
PFPeA	1,21	0,16	0,00	0,00	0,17	0,18	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	-	-	-
±sd(PFPeA)	0,14	0,00	0,00	0,00	0,05	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	-	-	-
PFHxA	2,66	0,53	0,00	0,00	0,00	0,00	0,20	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	-	-	-
±sd(PFHxA)	0,07	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,07	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	-	-	-
PFHpA	0,36	0,52	0,27	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	-	-	-
±sd(PFHpA)	0,08	0,19	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	-	-	-
PFOA	0,80	0,00	0,00	0,45	0,51	0,56	0,28	0,86	0,72	3,50	61,70	0,00	3,94	20,26	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	9,64	0,00	-	-	-
±sd(PFOA)	0,72	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,06	0,37	0,00	0,33	2,01	0,00	1,31	1,64	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,72	0,00	-	-	-
PFNA	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	-	-	-
±sd(PFNA)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	-	-	-
PFDA	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	-	-	-
±sd(PFDA)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	-	-	-
PFUDA	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	-	-	-
±sd(PFUDA)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	-	-	-
PFDODA	0,05	0,05	0,03	0,03	0,03	0,04	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	-	-	-
±sd(PFDODA)	0,01	0,03	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	-	-	-
PFBS	2,95	1,97	2,64	1,46	3,98	2,34	9,78	2,09	0,95	2,17	12,86	0,00	2,25	0,00	0,00	1,54	3,34	0,00	17,94	16,95	18,41	-	-	-

	Teppichproben										Backmattenproben													
±sd(PFBS)	1,02	0,24	1,07	0,81	1,17	1,37	12,53	0,63	0,81	0,19	3,77	0,00	0,12	0,00	0,00	0,22	0,00	0,00	4,23	8,69	3,07	-	-	-
PFPeS	0,00	0,00	0,03	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	7,35	0,00	0,00	-	-	-
±sd(PFPeS)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,32	0,00	0,00	-	-	-
PFHxS	0,00	0,65	0,50	0,00	0,61	0,00	0,00	0,00	0,00	0,13	0,00	0,00	0,00	0,00	6,07	0,00	0,00	0,00	30,19	0,00	0,00	-	-	-
±sd(PFHxS)	0,00	0,07	0,08	0,00	0,26	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,90	0,00	0,00	-	-	-
PFHpS	0,00	0,00	0,00	0,14	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	13,47	0,00	0,00	-	-	-
±sd(PFHpS)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,98	0,00	0,00	-	-	-
PFOS	0,40	1,85	7,52	0,27	0,00	0,32	0,14	0,27	0,44	0,26	0,00	0,00	0,00	0,00	77,77	0,00	0,00	0,00	989,13	0,00	107,45	-	-	-
±sd(PFOS)	0,00	0,14	7,20	0,07	0,00	0,00	0,03	0,00	0,06	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	74,65	0,00	0,00	-	-	-
HFPO-DA	10,76	1,80	1,76	0,68	0,50	1,60	6,83	0,99	1,18	0,00	0,00	0,00	5,06	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	-	-	-
±sd(HFPO-DA)	12,17	1,18	0,66	0,00	0,00	0,71	7,60	0,23	0,18	0,00	0,00	0,00	0,28	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	-	-	-
4:2-FTSA	4,85	1,72	2,34	0,73	0,00	0,00	2,91	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	-	-	-
±sd(4:2-FTSA)	2,68	1,42	0,26	0,20	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	-	-	-
6:2-FTSA	7,08	5,01	3,11	2,04	0,00	0,00	0,34	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	33,16	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	60,99	-	-	-
±sd(6:2-FTSA)	1,01	0,88	2,75	0,37	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	35,95	-	-	-
8:2-FTSA	2,77	0,55	0,33	0,00	0,00	0,00	6,54	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	-	-	-
±sd(8:2-FTSA)	1,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	-	-	-
<b>Sum</b>	<b>68,91</b>	<b>30,12</b>	<b>37,50</b>	<b>11,63</b>	<b>11,62</b>	<b>10,07</b>	<b>54,10</b>	<b>8,43</b>	<b>6,60</b>	<b>12,13</b>	<b>81,09</b>	<b>3,84</b>	<b>11,26</b>	<b>20,26</b>	<b>116,99</b>	<b>3,43</b>	<b>5,49</b>	<b>1,22</b>	<b>1062,42</b>	<b>26,59</b>	<b>309,30</b>	-	-	-
±sd(sum)	12,61	2,07	7,81	0,92	1,20	1,55	14,66	0,76	0,83	0,38	4,27	0,00	1,35	1,64	0,00	0,36	0,00	0,54	74,78	8,72	36,08	-	-	-

**Tabelle 9: Mittelwerte aller mittels GC-MS-Analyse untersuchten Proben (Fluorid in µg/g)**

	Textilproben								Lebensmittelkontaktpapierproben						
µg/g	T1	T2	T3	T4	T5	T6	T7	T8	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7
4:2-FTOH	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
±sd(4:2-FTOH)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
6:2-FTOH	23,39	19,03	6,06	18,99	0,34	<LOD	208,30	<LOD	1,05	20,93	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
±sd(6:2-FTOH)	0,86	1,56	0,42	2,44	-	-	70,74	-	0,53	1,15	-	-	-	-	-
8:2-FTOH	1,74	568,84	100,66	100,72	-	115,66	339,88	39,08	0,03	-	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
±sd(8:2-FTOH)	0,26	35,42	6,48	6,11	-	7,12	115,89	2,75	0,03	-	-	-	-	-	-
10:2-FTOH	0,65	132,66	36,54	41,14	-	28,41	86,04	14,74	0,27	-	<LOD	0,27	0,23	0,17	0,19
±sd(10:2-FTOH)	0,15	38,34	2,25	2,71	-	2,34	29,82	1,36	0,01	-	-	0,04	0,02	0,02	-
<b>sum</b>	<b>25,78</b>	<b>720,54</b>	<b>143,27</b>	<b>160,85</b>	<b>0,34*</b>	<b>144,06</b>	<b>634,22</b>	<b>53,82</b>	<b>2,05</b>	<b>20,93</b>	<b>&lt;LOD</b>	<b>0,27</b>	<b>0,23</b>	<b>0,17</b>	<b>0,19*</b>
±sd(sum)	0,91	52,22	6,87	7,12	-	7,49	139	3,07	0,69	1,15	-	0,04	0,02	0,02	-

**Tabelle 9: Fortsetzung**

	Teppichproben										Backmattenproben														
µg/g	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8	C9	C10	BS1	BS2	BS3	BS4	BS5	BS6	BS7	BS8	BS9	BS10	BS11	BS12	BS13	BS14	
4:2-FTOH	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
±sd(4:2-FTOH)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
6:2-FTOH	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	-	-	-	
±sd(6:2-FTOH)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
8:2-FTOH	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	-	-	-	
±sd(8:2-FTOH)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
10:2-FTOH	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	-	-	-	
±sd(10:2-FTOH)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
<b>sum</b>	<b>&lt;LOD</b>	<b>&lt;LOD</b>	<b>&lt;LOD</b>	<b>&lt;LOD</b>	<b>&lt;LOD</b>	<b>&lt;LOD</b>	<b>&lt;LOD</b>	<b>&lt;LOD</b>	<b>&lt;LOD</b>	<b>&lt;LOD</b>	<b>&lt;LOD</b>	<b>&lt;LOD</b>	<b>&lt;LOD</b>	<b>&lt;LOD</b>	<b>&lt;LOD</b>	<b>&lt;LOD</b>	<b>&lt;LOD</b>	<b>&lt;LOD</b>	<b>&lt;LOD</b>	<b>&lt;LOD</b>	<b>&lt;LOD</b>	-	-	-	
±sd(sum)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Zur besseren Vergleichbarkeit wurden die Werte in Fluoräquivalentkonzentrationen umgerechnet. Die Standardabweichungen wurden anhand dreifacher Probenmessungen berechnet.

\* Die Hälfte der Datenpunkte lag unterhalb der Nachweisgrenze und wurde nicht berücksichtigt. # Der Analyt wurde bei dieser Probe nicht untersucht.

**Tabelle 10: Gesamtübersicht aller gemessenen Mittelwerte und Fluormassenbilanz aller untersuchten Proben (Fluorid in µg/g)**

	Textilproben								Lebensmittelkontaktpapierproben							Teppichproben									
µg F/g	T1	T2	T3	T4	T5	T6	T7	T8	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8	C9	C10
<b>Σ22 PFAS LC-MS/MS</b>	0,024	0,029	0,063	0,014	0,019	0,024	0,035	0,033	0,066	0,040	0,036	0,013	0,010	0,009	0,078	0,044	0,019	0,024	0,007	0,007	0,006	0,035	0,005	0,004	0,008
<b>(% TF)</b>	0,01	0,01	0,02	0,01	0,01	0,02	0,01	0,04	0,51	0,14	0,87	2,05	0,04	0,14	0,42	0,21	0,09	0,13	0,03	0,05	0,03	0,36	0,03	0,02	0,05
<b>THP(FTOH) GC-MS</b>	25,78	720,54	143,27	160,85	0,34*	144,06	634,22	53,82	2,05	20,93	<LOD	0,27	0,23	0,17	0,19*	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
<b>(% TF)</b>	7,55	91,39	51,44	45,03	0,08	148,8	46,76	65,75	15,96	73,28	-	43,04	0,82	2,51	1,02	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
<b>EOF</b>	1,68	8,51	58,13	4,50	8,63	1,32	49,26	2,21	1,43	0,47	0,50	0,16	0,42	0,06	2,34	0,34	0,32	0,15	0,03	0,03	0,02	0,06	0,06	0,05	0,10
<b>(% TF)</b>	0,49	1,08	20,87	1,26	1,97	1,36	3,63	2,70	11,12	1,65	12,24	24,97	1,49	0,84	12,78	1,61	1,41	0,84	0,13	0,18	0,10	0,65	0,27	0,30	0,62
<b>HOF</b>	1,38	76,28	63,15	13,05	19,37	3,21	72,15	20,97	0,10	19,73	0,40	0,13	0,08	0,07	0,17	0,10	0,06	0,18	0,09	0,07	0,04	0,05	0,05	0,07	0,03
<b>(% TF)</b>	0,40	9,67	22,67	3,65	4,42	3,32	5,32	8,03	0,74	5,41	9,73	20,95	0,29	1,09	0,94	0,48	0,28	0,99	0,35	0,42	0,15	0,53	0,23	0,37	0,21
<b>TF</b>	341,4	788,4	278,5	357,2	438,3	96,8	1356,3	81,9	12,8	28,6	4,1	0,6	28,3	6,6	18,3	20,9	22,4	17,9	24,9	15,4	23,9	9,5	20,3	17,7	15,9

**Tabelle 10: Fortsetzung**

	Backmattenproben													
µg F/g	BS1	BS2	BS3	BS4	BS5	BS6	BS7	BS8	BS9	BS10	BS11	BS12	BS13	BS14
<b>Σ22 PFAS</b>														
<b>LC-MS/MS</b>	0,052	0,003	0,007	0,013	0,075	0,002	0,004	0,001	0,680	0,017	0,198	0,0	0,0	0,0
<b>(% TF)</b>	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	0,001	<0,001	0,003	<0,001	<0,001	<0,001	-	-	-
<b>THP(FTOH)</b>														
<b>GC-MS</b>	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	-	-	-
<b>(% TF)</b>	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
<b>EOF</b>	1,26	1,68	0,24	0,88	0,85	0,05	1,01	0,10	1,22	4,47	0,85	1,19	1,20	1,17
<b>(% TF)</b>	<0,001	<0,001	<0,001	0,001	<0,001	0,002	<0,001	0,045	<0,001	0,002	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001
<b>HOF</b>	3,64	2,66	0,58	1,30	2,68	0,07	7,78	2,73	6,59	9,20	5,68	6,92	7,05	5,32
<b>(% TF)</b>	0,001	0,001	0,000	0,001	0,001	0,003	0,003	1,186	0,001	0,005	0,001	0,001	0,001	0,001
<b>TF</b>	479539	471200	289107	149422	469468	2158	290192	230	567228	196871	481759	497109	524621	540946

**Tabelle 10: Fortsetzung**

	Skiwachs-Proben																								
µg/g	Wax1	Wax2	Wax3	Wax4	Wax5	Wax6	Wax7	Wax8	Wax9	Wax10	Wax11	Wax12	Wax13	Wax14	Wax15	Wax16	Wax17	Wax18	Wax19	Wax20	Wax21	Wax22	Wax23	Wax24	Wax25
<b>Σ22 PFAS</b>	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
<b>LC-MS/MS</b>	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
<b>(% TF)</b>	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
<b>THP(FTOH)</b>	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
<b>GC-MS</b>	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
<b>(% TF)</b>	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
<b>EOF</b>	2,33	6,74	671,91	1487,75	331,21	737,78	170,09	325,85	848,14	3,8	705,07	2,59	23,38	247,53	0,32	0,2	0,49	0,15	0,305	1,19	2,15	5,9	8,11	1,159	1,59
<b>(% TF)</b>	31,3	51,4	1,7	10,1	2,4	1,4	1,3	2,3	1,4	104,0	2,5	105,3	6,6	1,7	73,0	149,7	188,2	26,2	117,2	61,1	17,6	134,8	190,7	73,6	33,4
<b>HOF</b>	6,04	5,04	17,7	165,7	127,4	22,4	1274	56,0	28,32	4,67	1351	0,99	1,42	86,6	0	0,65	0	1,02	0,38	16,5	15,1	11,1	9,7	11,7	16,7
<b>(% TF)</b>	81,2	38,4	0,0	1,1	0,9	0,0	10,0	0,4	0,1	127,8	4,8	40,3	0,4	0,6	0,0	486,5	0,0	177,9	146,0	848,8	124,0	252,2	228,1	744,0	349,9
<b>TF</b>	<b>7,44</b>	<b>13,12</b>	<b>40291</b>	<b>14675</b>	<b>13794</b>	<b>52753</b>	<b>12777</b>	<b>14383</b>	<b>60597</b>	<b>3,65</b>	<b>27931</b>	<b>2,46</b>	<b>354,7</b>	<b>14199</b>	<b>0,44</b>	<b>0,13</b>	<b>0,26</b>	<b>0,57</b>	<b>0,26</b>	<b>1,95</b>	<b>12,20</b>	<b>4,40</b>	<b>4,25</b>	<b>1,58</b>	<b>4,76</b>

**Tabelle 10: Fortsetzung**

	Skiwachs-Proben									
µg/g	Wax26	Wax27	Wax28	Wax29	Wax30	Wax31	Wax32	Wax33	Wax34	Wax35
<b>Σ22 PFAS</b>	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
LC-MS/MS	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
(% TF)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
<b>THP(FTOH)</b>	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
GC-MS	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
(% TF)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
<b>EOF</b>	16,5	7,61	9,96	8,19	2,29	4,02	0,61	3,38	1,47	2,68
(% TF)	0,5	132,5	0,4	139,4	22,9	45,0	40,0	42,2	170,0	138,5
<b>HOF</b>	11,7	11,7	7,87	7,49	39,4	7,67	5,49	5,45	5,03	6,25
(% TF)	0,4	203,8	0,3	127,5	394,7	85,8	360,3	68,1	583,5	323,1
<b>TF</b>	<b>3372</b>	<b>5,74</b>	<b>2329</b>	<b>5,88</b>	<b>9,99</b>	<b>8,94</b>	<b>1,52</b>	<b>8,01</b>	<b>0,86</b>	<b>1,93</b>

Für den Massenbilanzansatz wurden alle analytischen Zielquantifizierungswerte auf Fluor-Äquivalentkonzentrationen umgerechnet. Der jeweilige Fluoranteil im Vergleich zum Gesamtfluorwert ist in den folgenden Zeilen dargestellt. Alle TF-Werte wurden als Referenzwerte für alle anderen Summenparameter verwendet. Die Standardabweichungen wurden aus den Doppelbestimmungen der Proben errechnet. \* Die Hälfte der Datenpunkte lag unter der Nachweisgrenze und wurde nicht berücksichtigt.



**Tabelle 11: Mittelwerte der mittels CIC-Analyse untersuchten FT-Polyacrylat-Proben (Fluorid in µg/g)**

	FT-Polyacrylate			
µg/g	4:2-FT-PAc	6:2-FT-PAc	8:2-FT-PAc	10:2-FT-PAc
<b>TF</b>	404836	496324	396015	578705
<b>±sd(TF)</b>	15299	9377	80584	14510
<b>EOF</b>	47218	17604	22053	22515
<b>±sd(EOF)</b>	4378	2975	1880	2431
<b>ω(F) TF [%]</b>	11,7	3,5	5,6	3,9
<b>HOF</b>	15368	20932	97392	210346
<b>±sd(HOF)</b>	1906	1217	9075	16394
<b>ω(F) TF [%]</b>	3,8	4,2	24,6	36,3
<b>HOF-direct</b>	1485845	217443	292914	391036
<b>±sd(HOF-direct)</b>	28388	14845	97216	28580
<b>ω(F) TF [%]</b>	36,7	43,8	74,0	67,6
<b>GC-MS(FTOH)</b>	406587	561483	541491	554954
<b>±sd(GC-MS(FTOH))</b>	12377	17950	54488	48939
<b>ω(F) TF [%]</b>	100,4	113,1	136,7	95,9

Die Standardabweichungen wurden aus Dreifachmessungen der Proben ermittelt.

**Tabelle 12: Qualifizierungs- und Quantifizierungsionen im MS-Mehrreaktionsverfahren und isotopenmarkierte interne Standards, die zur Quantifizierung der PFAS-Targets für alle untersuchten Verbrauchsgüterproben verwendet wurden.**

Verbindung	PFAS Gruppe	CAS Nummer	Surrogate	Precursor Ion	Quantifier	Qualifier	Retentionszeit [min]	LOQ [ng/ml]	LOD [ng/ml]
PFBA	PFCA	375-22-4	<sup>13</sup> C <sub>4</sub> -PFBA	213	168.9	-	3,76	0,1	0,02
PFPeA	PFCA	2706-90-3	<sup>13</sup> C <sub>5</sub> -PFPeA	263	219	-	4,33	0,07	0,02
PFHxA	PFCA	307-24-4	<sup>13</sup> C <sub>5</sub> -PFHxA	313	269	119	5,06	0,11	0,03
PFHpA	PFCA	375-85-9	<sup>13</sup> C <sub>4</sub> -PFHpA	363	319	169	5,97	0,08	0,02
PFOA	PFCA	335-67-1	<sup>13</sup> C <sub>8</sub> -PFOA	413	369	219	6,94	0,12	0,03
PFNA	PFCA	375-95-1	<sup>13</sup> C <sub>9</sub> -PFNA	463	419	219	7,9	0,13	0,03
PFDA	PFCA	335-76-2	<sup>13</sup> C <sub>6</sub> -PFDA	513	469	269	8,62	0,25	0,07
PFUnDA	PFCA	2058-94-8	<sup>13</sup> C <sub>7</sub> -PFUnDA	563	519	319	9,17	0,06	0,01
PFDoDA	PFCA	307-55-1	<sup>13</sup> C <sub>2</sub> -PFDoDA	613	569	319	9,66	0,014	0,003
PFBS	PFSA	375-73-5	<sup>13</sup> C <sub>3</sub> -PFBS	298.9	80	99	4,4	0,17	0,04
PFPeS	PFSA	2706-91-4	<sup>13</sup> C <sub>3</sub> -PFHxS	348.9	80	99	5,06	0,03	0,01
PFHxS	PFSA	355-46-4	<sup>13</sup> C <sub>3</sub> -PFHxS	398.9	80	99	5,99	0,1	0,02
PFHpS	PFSA	375-92-8	<sup>13</sup> C <sub>8</sub> -PFOS	448.9	80	99	6,96	0,09	0,02
PFOS	PFSA	1763-23-1	<sup>13</sup> C <sub>8</sub> -PFOS	498.9	80	99	7,89	0,12	0,03
HFPO-DA	PFECA	13252-13-6	<sup>13</sup> C <sub>3</sub> -HFPO-DA	285	169	185	5,25	1,15	0,28
DONA	PFECA	919005-14-4	<sup>13</sup> C <sub>4</sub> -PFHpA	377	251	85	6,11	0,45	0,1
PFMPA	PFECA	377-73-1	<sup>13</sup> C <sub>4</sub> -PFBA	229	85	185	4,28	0,85	0,2
PFMBA	PFECA	863090-89-5	<sup>13</sup> C <sub>5</sub> -PFPeA	279	85	235	4,55	0,85	0,2
PFEESA	PFESA	113507-82-7	<sup>13</sup> C <sub>3</sub> -PFBS	314.9	135	83	4,76	0,15	0,28
9CI-PF3ONS	PFESA	756426-58-1	<sup>13</sup> C <sub>8</sub> -PFOS	530.9	350.9	83	8,26		
11CI-PF3ONS	PFESA	763051-92-9	<sup>13</sup> C <sub>8</sub> -PFOS	630.9	450.9	83	9,33		
4:2 FTSA	FTSA	757124-72-4	<sup>13</sup> C <sub>2</sub> -4:2-FTSA	327	307	81	5,06	2,02	0,52
6:2 FTSA	FTSA	27619-97-2	<sup>13</sup> C <sub>2</sub> -6:2-FTSA	427	407	81	6,47	1,14	0,28
8:2 FTSA	FTSA	39108-34-4	<sup>13</sup> C <sub>2</sub> -8:2-FTSA	527	507	81	8,29	1,9	0,5
NFDHA	PFECA	151772-58-6	<sup>13</sup> C <sub>5</sub> -PFHxA	201	85	135	4,89		

**Tabelle 13: Übersicht der analysierten PFAS-Einzelverbindungen**

Abkürzung	PFAS-Analyten	Molekülion [Da]
PFBA	Heptafluorobutyric acid	213.0
PFPeA	Nonafluoropentaonic acid	263.0
PFHxA	Undecahecanoic acid	313.0
PFHpA	Dodecafluoroheptanoic acid	363.0
PFOA	Pentadecafluorooctanoic acid	413.0
PFNA	Heptadecafluorononanoic acid	463.0
PFDA	Nonadecafluorodecanoic acid	513.0
PFUDA	Perfluoroundecanoic acid	563.0
PFDoDA	Perfluorododecanoic acid	613.0
PFBS	Perfluorobutanesulfonic acid	299.0
PFPeS	Perfluoropentanesulfonic acid	349.0
PFHxS	Tridecafluorohexane-1-sulfonic acid	399.0
PFHpS	Perfluoroheptanesulfonic acid	449.0
PFOS	Heptadecafluoro-1-octanesulfonic acid	499.0
HFPO-DA	Hexafluoropropylene oxide dimer acid	329.0
PFMPA	Perfluoro-3-methoxypropanoic acid	229.0
PFMBA	Perfluoro-4-methoxybutanoic acid	279.0
PFEESA	Perfluoro(2-ethoxyethane)sulfonic acid	315.0
4-2 FTSA	4:2 Fluorotelomer sulfonic acid	327.0
6-2 FTSA	6:2 Fluorotelomer sulfonic acid	417.0
8-2 FTSA	8:2 Fluorotelomer sulfonic acid	527.0
ADONA	Ammonium-4,8-dioxa-3H-4,8-perfluornonanoat	394.0

## A.2 Aufruf zum Validierungsringversuch



**-- Call for Participation --**

### **Interlaboratory comparison study for sum parameter analysis of PFAS in consumer products**

Recent studies have shown that the use of PFAS in consumer products is a relevant source of emissions in the environment, which requires a better understanding of analytical approaches. The development of cost-effective, time-saving and robust analytical methods for the detection of PFAS is needed for monitoring of various matrices. The use of sum parameter analysis allows for a comprehensive investigation of the PFAS content, instead of analyzing selected target compounds. The objective of this interlaboratory comparison (ILC) study is to validate extraction methods for two common consumer product types containing PFAS and subsequently to analyze them using combustion ion chromatography (CIC) or an equivalent analytical method.

***Forwarding of this call to colleagues who fit in the profile is strongly encouraged!***

#### **1. Validation of analytical method in combination with extraction procedures**

- The extraction methods to be validated are not yet standardized. They comprise a methanol-NaOH-based extraction followed by concentration. The analysis of the concentrated extract via CIC or an equivalent analysis method would be obligatory.
- Additionally, participants can report results based on their in-house developed extraction methods.



## 2. Samples and matrices

- Two different matrices should be analyzed with the respective extraction method:
  - 1 coated paper sample
  - 1 textile floor covering sample
- Samples will be provided pre-cut, portioned and weighed in 50 mL PP tubes.

## 3. Measurement tasks

- We are looking for competent laboratories which are able to analyze both delivered test samples (paper & floor covering) after application of the appropriate extraction and clean-up procedures for the different matrices. Analysis of both matrices and a provided PFAS standard sample is a prerequisite to be accepted as a participant in this trial.
- The intention is to have at least 10 valid data sets for each matrix.
- Guidance on analytical procedures to be followed in the course of the validation study will be delivered by BAM to every participant together with the samples.

## 4. Expense allowances

- No funding can be provided to participating laboratories.

## 5. Documentation and report

- Following the statistical evaluation of the ILC, an individual certificate of participation showing only laboratory's results and the corresponding ILC means will be sent to each participant as digital copy (hardcopies can be provided on request) which can be used as a quality assurance measure. A final report which includes graphical and tabular presentations of all received results will be sent to the participants electronically.
- The ILC is fully confidential, with all participants only identified in the report by an individual code number.

Deadline for registration: 15<sup>th</sup> of January 2023  
(return of the registration form)



**Preliminary timeline for ILC:**

Webex Online informational event:	23 <sup>rd</sup> of January 2023
Shipping of samples: (latest)	1st of February 2023 (by standard postal service)
Deadline for results:	17 <sup>th</sup> of March 2023

Laboratories intending to participate in the validation trial are asked to fill in the attached registration form and send it back by e-mail until 15<sup>th</sup> of January 2023. All participants will receive a **guidance document**, the **samples to be analyzed** and a **report file** for documentation of results.

If clarification, technical or organizational support is needed, please contact:

Email address: [cic-pfas2023-ilc@bam.de](mailto:cic-pfas2023-ilc@bam.de)

Dr. Philipp Roesch      E-mail: [philipp.roesch@bam.de](mailto:philipp.roesch@bam.de)  
Phone: +49 30 8104 4773

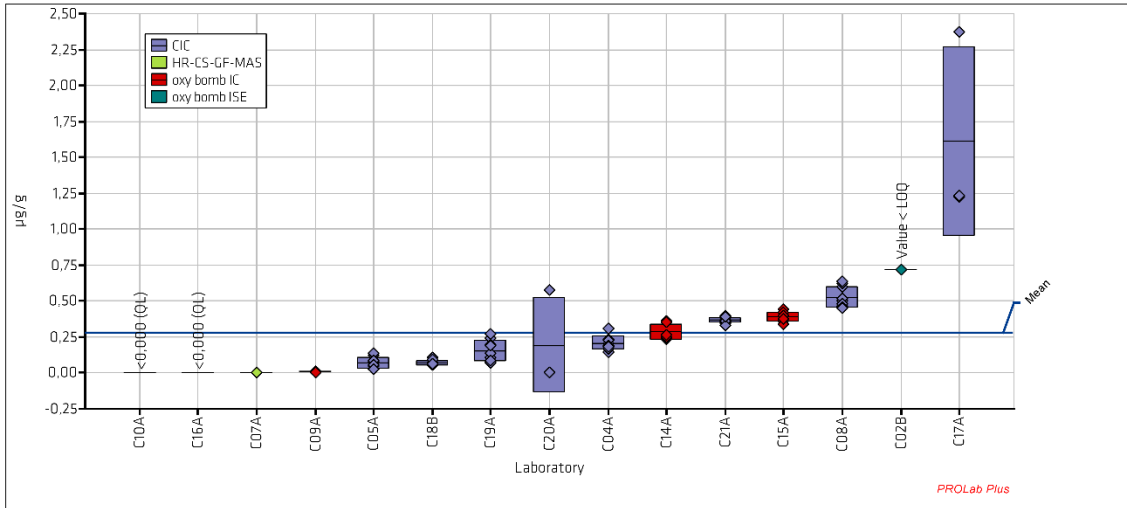
Dr. Ute Kalbe      E-mail: [ute.kalbe@bam.de](mailto:ute.kalbe@bam.de)  
Phone: +49 30 8104 3862

Address:    Federal Institute for Materials Research and Testing  
              Division 4.3: Contaminant Transfer and Environmental Technologies  
              Unter den Eichen 87  
              12205 Berlin  
              GERMANY

### A.3 Ergebnisse der laborübergreifenden Versuchsstudie (alle teilnehmenden Labore)

Sample: Total Carpet  
 Measurand: Hydro-EOF  
 Statistical method: ISO 5725-5

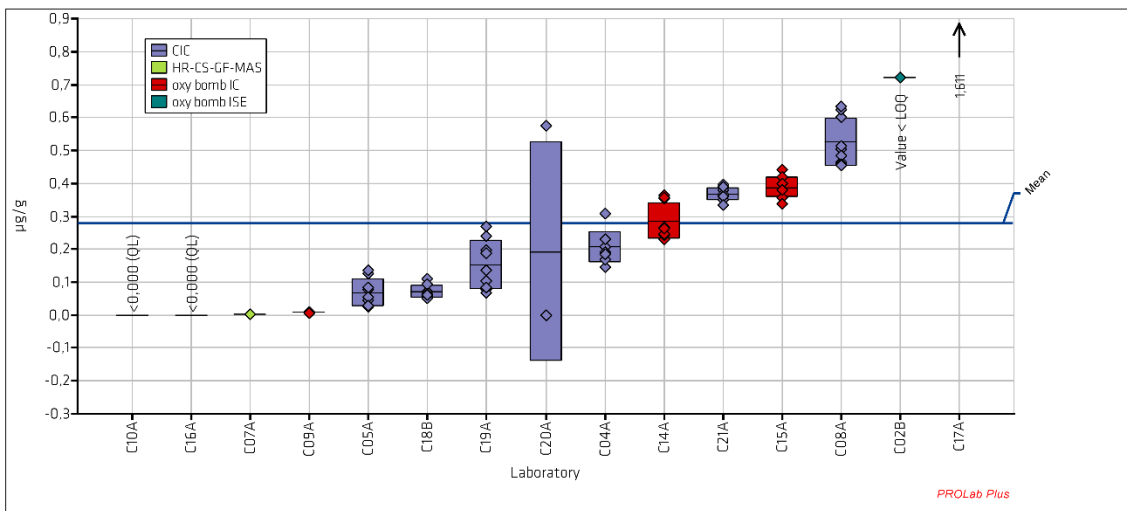
Mean: 0,279 µg/g  
 Rel. repeatability s.d.: 13,17%  
 Rel. reproducibility s.d.: 96,42%



Quelle: eigene Darstellung, Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung.

Sample: Total Carpet  
 Measurand: Hydro-EOF  
 Statistical method: ISO 5725-5

Mean: 0,279 µg/g  
 Rel. repeatability s.d.: 13,17%  
 Rel. reproducibility s.d.: 96,42%



Quelle: eigene Darstellung, Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung.

PFAS

Summary results



Sample: Total Carpet Mean: 0,279 µg/g  
 Measurand: Hydro-EOF Rel. repeatability s.d.: 13,17%  
 Statistical method: ISO 5725-5 Rel. reproducibility s.d.: 96,42%

Lab code	Lab mean	s.d.	Score	MV 1	MV 2	MV 3	MV 4	MV 5	MV 6	MV 7	MV 8	MV 9	Comment
C02B	0,720			0,720									Value < LOQ
C04A	0,206	0,047		0,146	0,232	0,168	0,309	0,206	0,185	0,230	0,191	0,186	
C05A	0,067	0,041		0,125	0,077	0,134	0,083	0,045	0,056	0,027	0,028	0,029	
C07A	0,001					0,001							
C08A	0,526	0,073		0,503	0,514	0,464	0,483	0,456	0,454	0,601	0,623	0,633	
C09A	0,008	0,001		0,008	0,008	0,006	0,009	0,009	0,009	0,007	0,007	0,006	
C10A													
C14A	0,285	0,056		0,265	0,231	0,242	0,243	0,248	0,263	0,363	0,355	0,357	
C15A	0,388	0,031		0,440	0,420	0,400	0,378	0,358	0,338	0,399	0,379	0,379	
C16A													
C17A	1,611	0,658		2,371	1,227	1,234							
C18B	0,070	0,019		0,109	0,070	0,061	0,094	0,064	0,058	0,060	0,052	0,061	
C19A	0,152	0,075		0,241	0,104	0,136	0,078	0,068	0,085	0,270	0,199	0,187	
C20A	0,192	0,333		0,000	0,000	0,576							
C21A	0,367	0,019		0,363	0,349	0,363	0,395	0,381	0,366	0,361	0,333	0,388	

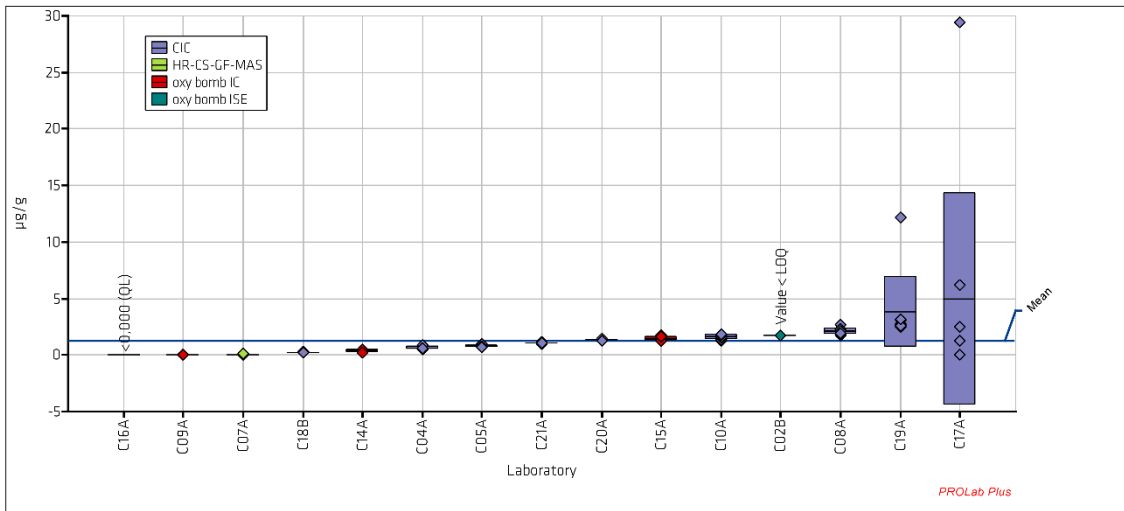
26.09.2023

PROLab



Quelle: eigene Darstellung, Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung.

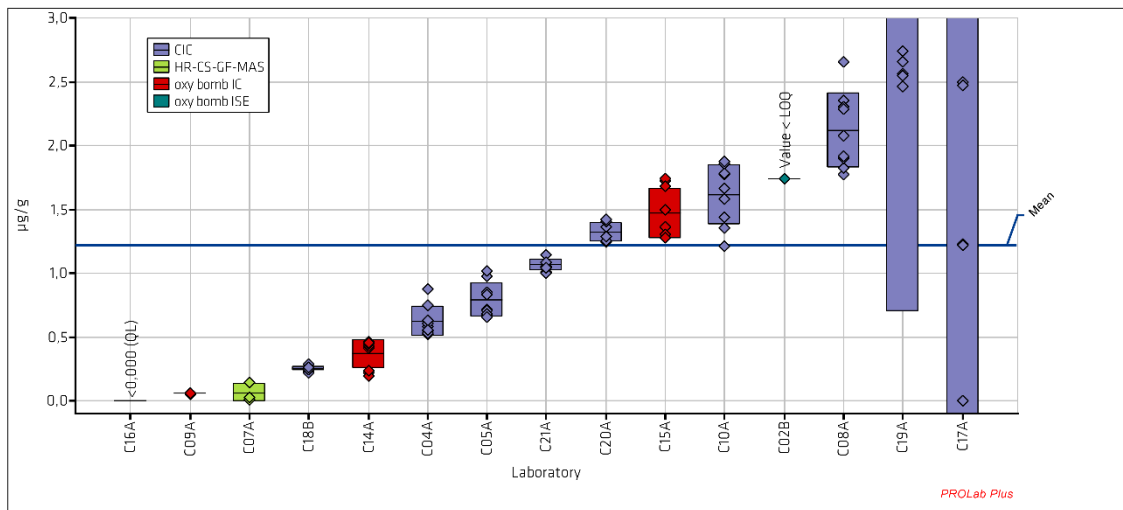
Sample: Total Paper Mean: 1,220 µg/g  
 Measurand: Hydro-EOF Rel. repeatability s.d.: 8,69%  
 Statistical method: ISO 5725-5 Rel. reproducibility s.d.: 86,44%



Quelle: eigene Darstellung, Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung.



Sample: Total Paper  
 Measurand: Hydro-EOF  
 Statistical method: ISO 5725-5  
 Mean: 1,220 µg/g  
 Rel. repeatability s.d.: 8,69%  
 Rel. reproducibility s.d.: 86,44%



Quelle: eigene Darstellung, Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung.

PFAS

Summary results



Sample: Total Paper  
 Measurand: Hydro-EOF  
 Statistical method: ISO 5725-5  
 Mean: 1,220 µg/g  
 Rel. repeatability s.d.: 8,69%  
 Rel. reproducibility s.d.: 86,44%

Lab code	Lab mean	s.d.	Score	MV 1	MV 2	MV 3	MV 4	MV 5	MV 6	MV 7	MV 8	MV 9	Comment
C02B	1,740			1,740									Value < LOQ
C04A	0,622	0,117		0,582	0,545	0,524	0,746	0,604	0,634	0,877	0,533	0,554	
C05A	0,791	0,134		0,853	0,977	1,014	0,832	0,716	0,709	0,677	0,681	0,660	
C07A	0,062	0,072		0,012	0,030	0,145							
C08A	2,120	0,294		1,777	1,824	1,900	2,653	2,350	2,299	2,282	2,079	1,915	
C09A	0,056	0,002		0,056	0,056	0,056	0,053	0,057	0,054	0,057	0,059	0,059	
C10A	1,615	0,235		1,214	1,438	1,353	1,666	1,856	1,578	1,776	1,778	1,871	
C14A	0,366	0,112		0,428	0,414	0,433	0,464	0,445	0,456	0,223	0,198	0,235	
C15A	1,469	0,195		1,500	1,360	1,360	1,280	1,300	1,280	1,720	1,740	1,680	
C16A													
C17A	4,919	9,385		0,000	2,493	2,472	6,200	1,215	29,448	1,223	1,219	0,000	
C18B	0,254	0,020		0,285	0,265	0,256	0,230	0,218	0,246	0,258	0,264	0,262	
C19A	3,828	3,132		12,152	3,055	3,155	2,566	2,743	2,655	2,465	2,551	3,113	
C20A	1,320	0,072		1,359	1,402	1,417	1,284	1,240	1,254	1,283			
C21A	1,064	0,049		1,139	1,139	1,055	1,050	1,050	1,010	1,083	1,003	1,043	

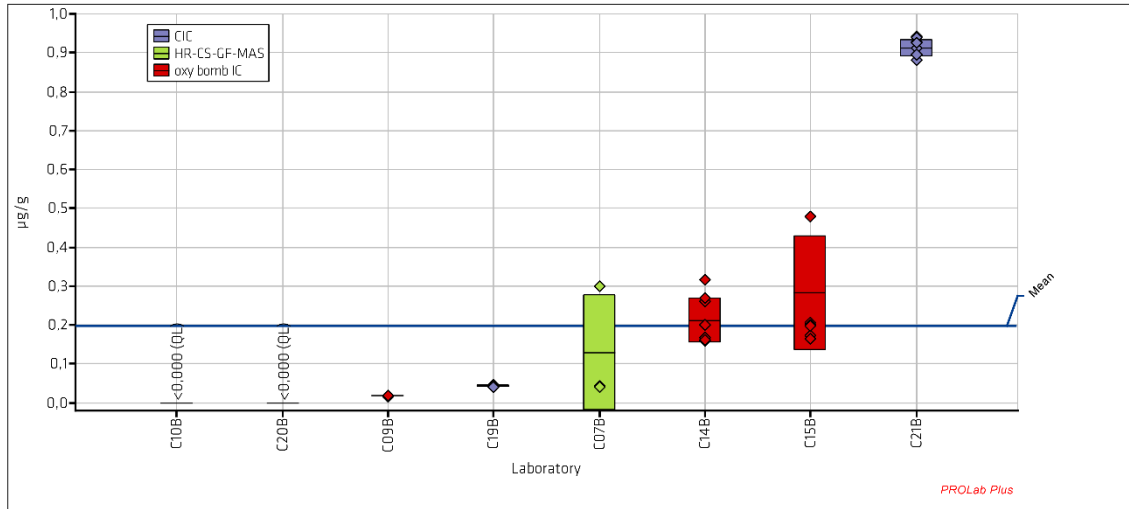
26.09.2023

PROLab



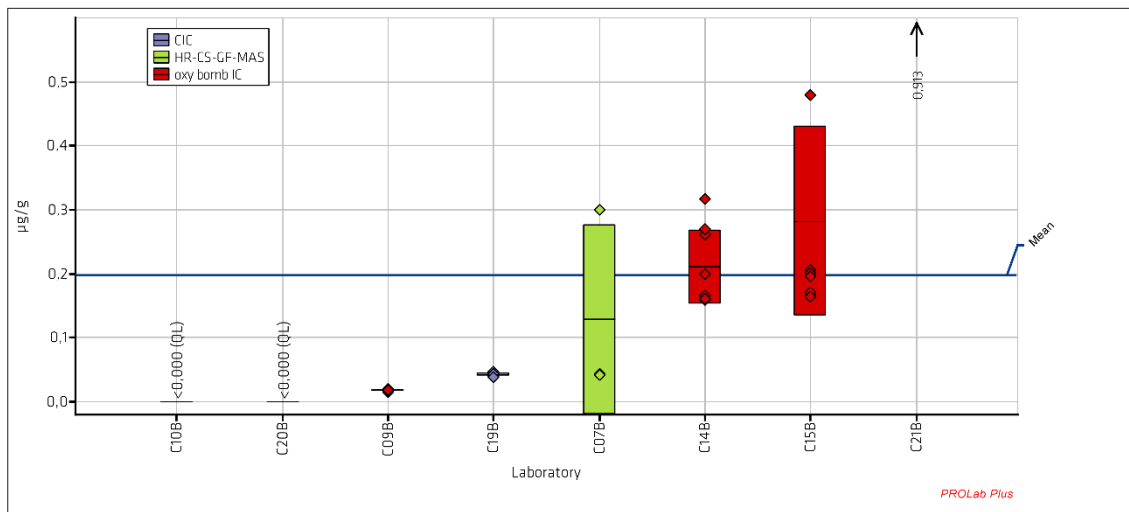
Quelle: eigene Darstellung, Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung.

Sample: Total Carpet  
 Measurand: EOF  
 Statistical method: ISO 5725-5  
 Mean: 0,198 µg/g  
 Rel. repeatability s.d.: 13,00%  
 Rel. reproducibility s.d.: 103,53%



Quelle: eigene Darstellung, Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung.

Sample: Total Carpet  
 Measurand: EOF  
 Statistical method: ISO 5725-5  
 Mean: 0,198 µg/g  
 Rel. repeatability s.d.: 13,00%  
 Rel. reproducibility s.d.: 103,53%



Quelle: eigene Darstellung, Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung.

PFAS

Summary results



Sample: Total Carpet Mean: 0,198 µg/g  
 Measurand: EOF Rel. repeatability s.d.: 13,00%  
 Statistical method: ISO 5725-5 Rel. reproducibility s.d.: 103,53%

Lab code	Lab mean	s.d.	Score	MV 1	MV 2	MV 3	MV 4	MV 5	MV 6	MV 7	MV 8	MV 9
C07B	0,128	0,149		0,043	0,042	0,300						
C09B	0,018	0,001		0,016	0,018	0,017	0,017	0,019	0,018	0,020	0,018	0,019
C10B												
C14B	0,210	0,058		0,317	0,261	0,270	0,200	0,161	0,166	0,199	0,159	0,161
C15B	0,282	0,148		0,166	0,172	0,164	0,207	0,201	0,197	0,479	0,479	0,479
C19B	0,043	0,003		0,042	0,040	0,043	0,047	0,044	0,039			
C20B												
C21B	0,913	0,022		0,881	0,895	0,895	0,927	0,942	0,912	0,940	0,896	0,925

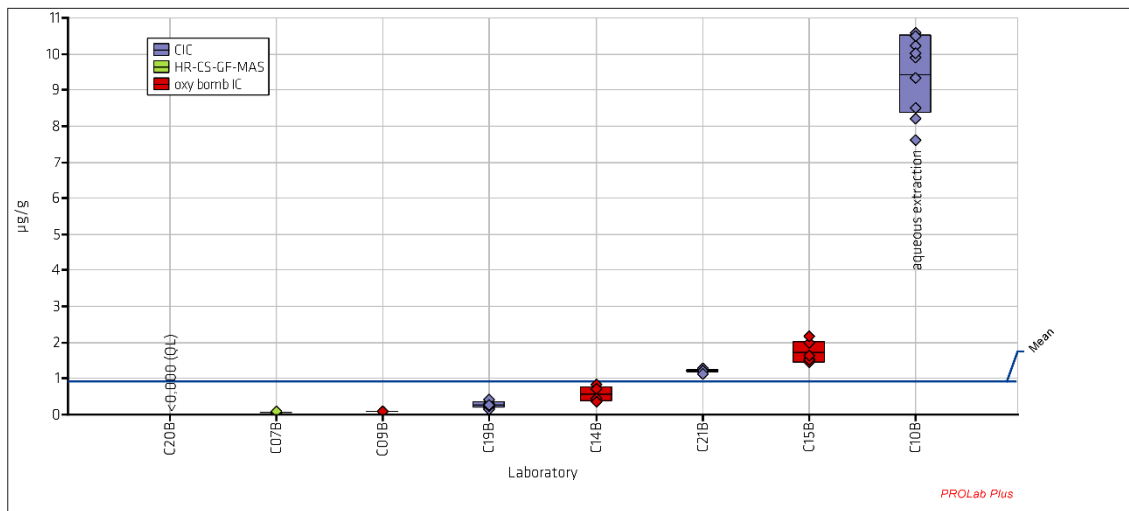


07.07.2023

PROLab

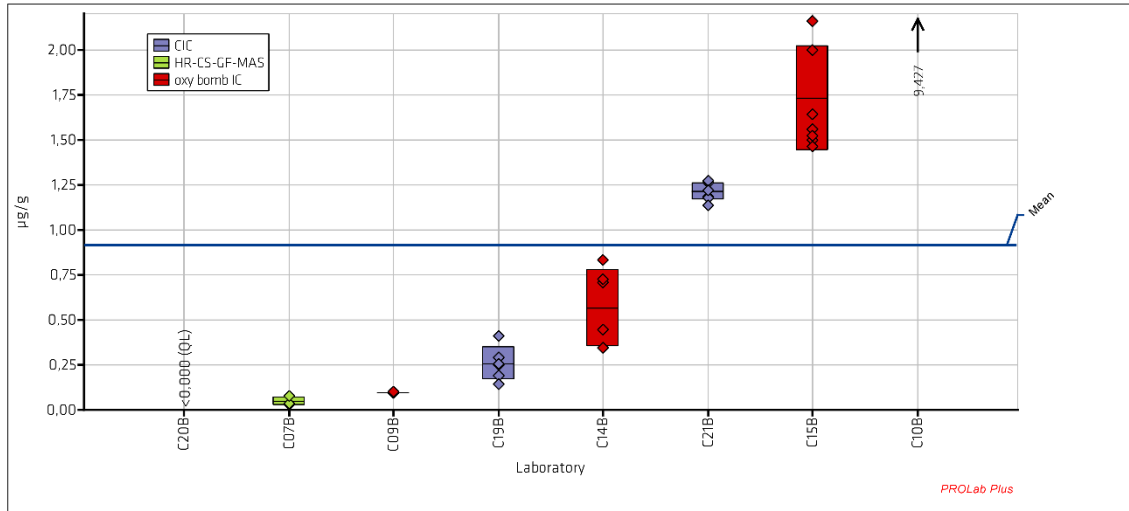
Quelle: eigene Darstellung, Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung.

Sample: Total Paper Mean: 0,918 µg/g  
 Measurand: EOF Rel. repeatability s.d.: 8,90%  
 Statistical method: ISO 5725-5 Rel. reproducibility s.d.: 115,98%



Quelle: eigene Darstellung, Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung.

Sample: Total Paper Mean: 0,918 µg/g  
 Measurand: EOF Rel. repeatability s.d.: 8,90%  
 Statistical method: ISO 5725-5 Rel. reproducibility s.d.: 115,98%



Quelle: eigene Darstellung, Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung.

PFAS

### Summary results



Sample: Total Paper Mean: 0,918 µg/g  
 Measurand: EOF Rel. repeatability s.d.: 8,90%  
 Statistical method: ISO 5725-5 Rel. reproducibility s.d.: 115,98%

Lab code	Lab mean	s.d.	Score	MV 1	MV 2	MV 3	MV 4	MV 5	MV 6	MV 7	MV 8	MV 9	Comment
C07B	0,048	0,025		0,032	0,036	0,077							
C09B	0,097	0,002		0,095	0,096	0,097	0,095	0,095	0,098	0,096	0,098	0,100	
C10B	9,427	1,085		10,586	10,223	9,899	7,598	8,208	8,488	10,495	10,019	9,328	aqueous extraction
C14B	0,567	0,215		0,445	0,342	0,346	0,834	0,709	0,725				
C15B	1,729	0,291		1,560	1,500	1,460	1,560	1,520	1,640	2,000	2,160	2,160	
C19B	0,257	0,093		0,292	0,191	0,413	0,143	0,250	0,253				
C20B													
C21B	1,212	0,048		1,175	1,218	1,262	1,270	1,182	1,270	1,179	1,221	1,137	

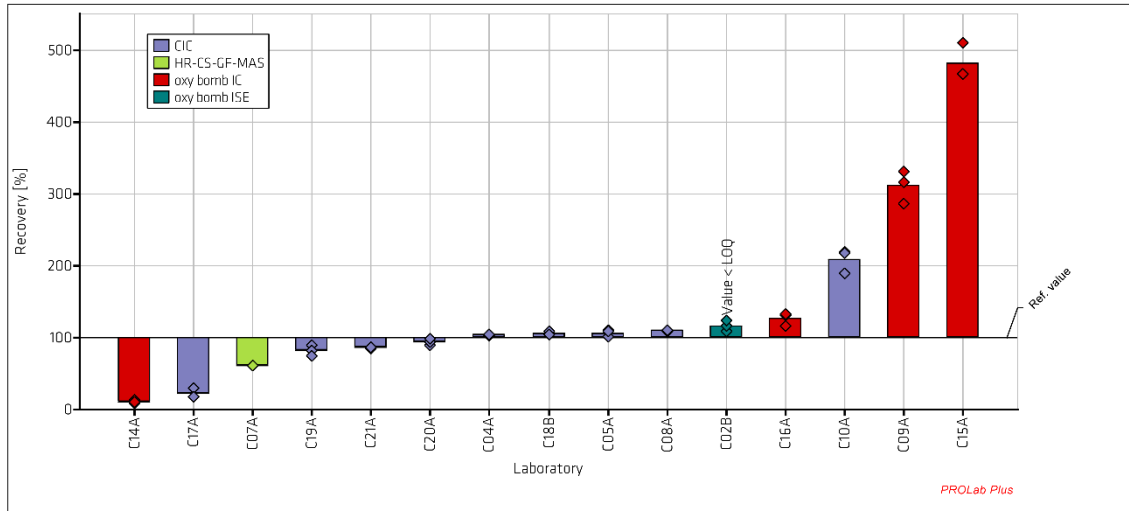
26.09.2023

PROLab



Quelle: eigene Darstellung, Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung.

Sample: Reference Solution 1  
 Measurand: Flourid  
 Statistical method: ISO 5725-5  
 Reference value: 2355 µg/L  
 Rel. repeatability s.d.: 6,76%  
 Rel. reproducibility s.d.: 71,05%



Quelle: eigene Darstellung, Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung.

PFAS

Summary results

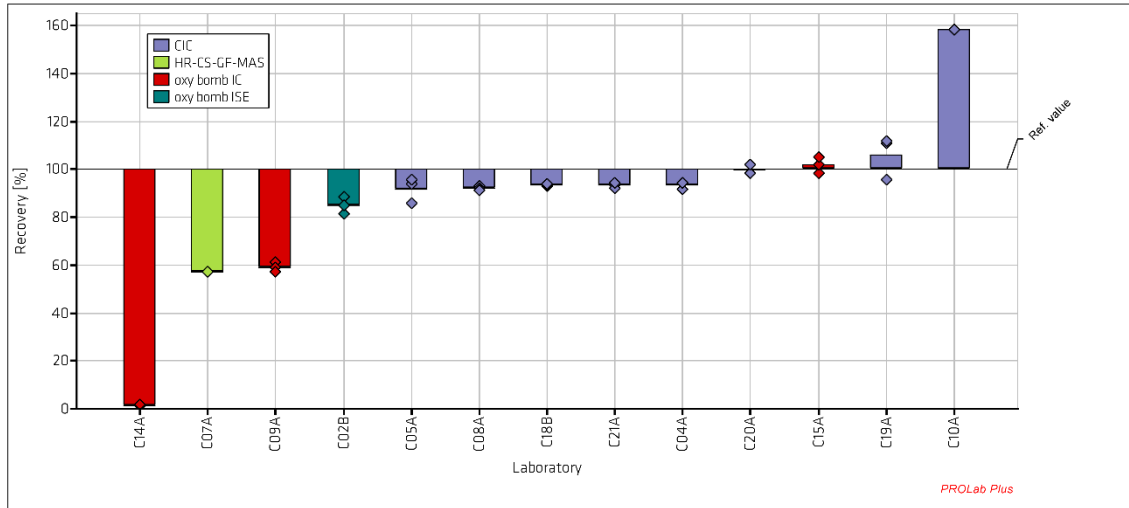


Sample: Reference Solution 1  
 Measurand: Flourid  
 Statistical method: ISO 5725-5  
 Reference value: 2355 µg/L  
 Rel. repeatability s.d.: 6,76%  
 Rel. reproducibility s.d.: 71,05%

Lab code	Lab mean	s.d.	Score	MV 1	MV 2	MV 3	Comment
C02B	2733	176		2550	2750	2900	Value < LOQ
C04A	2447	32		2410	2470	2460	
C05A	2506	114		2377	2593	2546	
C07A	1456			1456			
C08A	2583	32		2588	2548	2612	
C09A	7333	535		6750	7450	7800	
C10A	4907	401		5164	4445	5110	
C14A	255	45		306	222	237	
C15A	11333	577		11000	11000	12000	
C16A	2987	214		3100	3120	2740	
C17A	510	177		408	714	408	
C18B	2500	50		2500	2550	2450	
C19A	1938	172		2116	1925	1772	
C20A	2200	100		2100	2200	2300	
C21A	2033	13		2018	2038	2042	

Quelle: eigene Darstellung, Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung.

Sample: Reference Solution 2      Reference value: 29440 µg/L  
 Measurand: Flourid      Rel. repeatability s.d.: 2,24%  
 Statistical method: ISO 5725-5      Rel. reproducibility s.d.: 23,08%



Quelle: eigene Darstellung, Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung.

PFAS

Summary results



Sample: Reference Solution 2      Reference value: 29440 µg/L  
 Measurand: Flourid      Rel. repeatability s.d.: 2,24%  
 Statistical method: ISO 5725-5      Rel. reproducibility s.d.: 23,08%

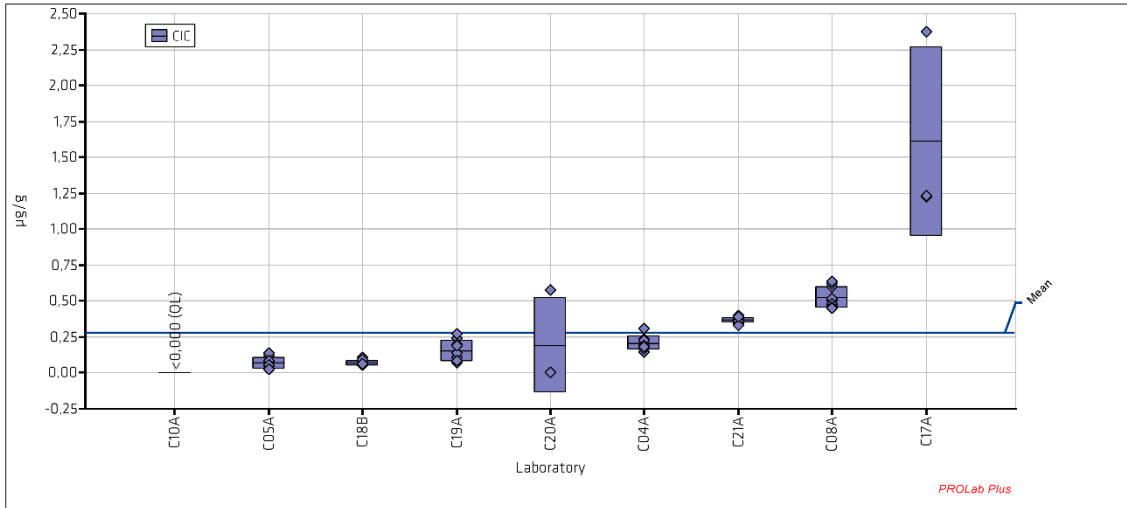
Lab code	Lab mean	s.d.	Score	MV 1	MV 2	MV 3	Comment
C02B	25000	1000		24000	26000	25000	
C04A	27533	462		27000	27800	27800	
C05A	27004	1529		25263	27619	28130	
C07A	16828			16828			
C08A	27140	237		27356	27177	26887	
C09A	17433	601		18050	17400	16850	
C10A	46612	65		46658	46566		
C14A	458	6		456	453	465	
C15A	30000	1000		29000	30000	31000	
C16A							
C17A							
C18B	27500	100		27400	27500	27600	
C19A	31246	2647		28193	32643	32901	
C20A	29333	577		29000	29000	30000	
C21A	27510	348		27560	27140	27831	

Quelle: eigene Darstellung, Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung.

### A.4 Ergebnisse der laborübergreifenden Versuchsstudie (ausschließlich CIC-Labore)

Sample: Total Carpet  
 Measurand: Hydro-EOF  
 Statistical method: ISO 5725-5

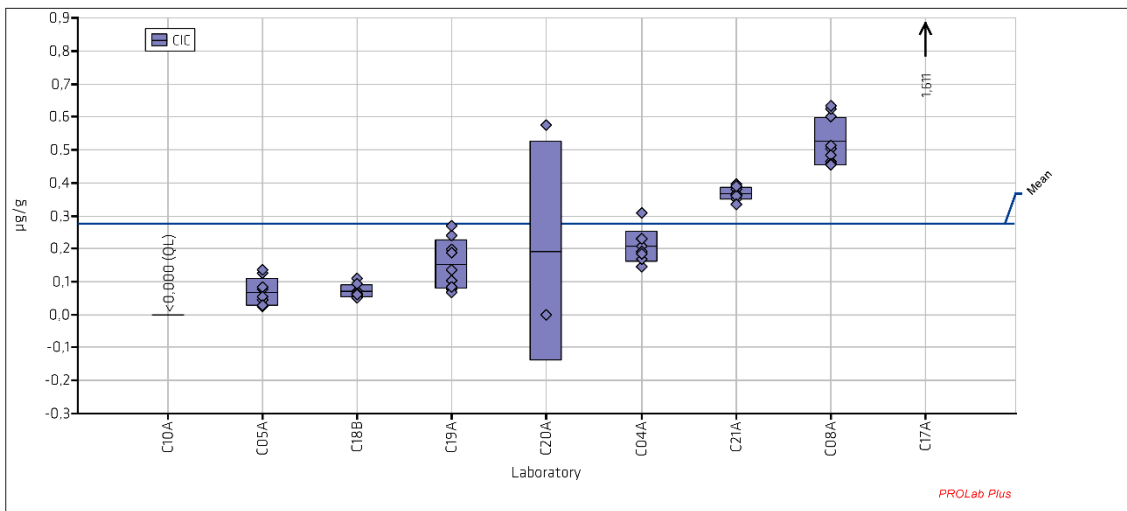
Mean: 0,277 µg/g  
 Rel. repeatability s.d.: 21,58%  
 Rel. reproducibility s.d.: 87,10%



Quelle: eigene Darstellung, Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung.

Sample: Total Carpet  
 Measurand: Hydro-EOF  
 Statistical method: ISO 5725-5

Mean: 0,277 µg/g  
 Rel. repeatability s.d.: 21,58%  
 Rel. reproducibility s.d.: 87,10%



Quelle: eigene Darstellung, Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung.

PFAS

Summary results



Sample: Total Carpet      Mean: 0,277 µg/g  
 Measurand: Hydro-EOF      Rel. repeatability s.d.: 21,58%  
 Statistical method: ISO 5725-5      Rel. reproducibility s.d.: 87,10%

Lab code	Lab mean	s.d.	Score	MV 1	MV 2	MV 3	MV 4	MV 5	MV 6	MV 7	MV 8	MV 9
C04A	0,206	0,047		0,146	0,232	0,168	0,309	0,206	0,185	0,230	0,191	0,186
C05A	0,067	0,041		0,125	0,077	0,134	0,083	0,045	0,056	0,027	0,028	0,029
C08A	0,526	0,073		0,503	0,514	0,464	0,483	0,456	0,454	0,601	0,623	0,633
C10A												
C17A	1,611	0,658		2,371	1,227	1,234						
C18B	0,070	0,019		0,109	0,070	0,061	0,094	0,064	0,058	0,060	0,052	0,061
C19A	0,152	0,075		0,241	0,104	0,136	0,078	0,068	0,085	0,270	0,199	0,187
C20A	0,192	0,333		0,000	0,000	0,576						
C21A	0,367	0,019		0,363	0,349	0,363	0,395	0,381	0,366	0,361	0,333	0,388

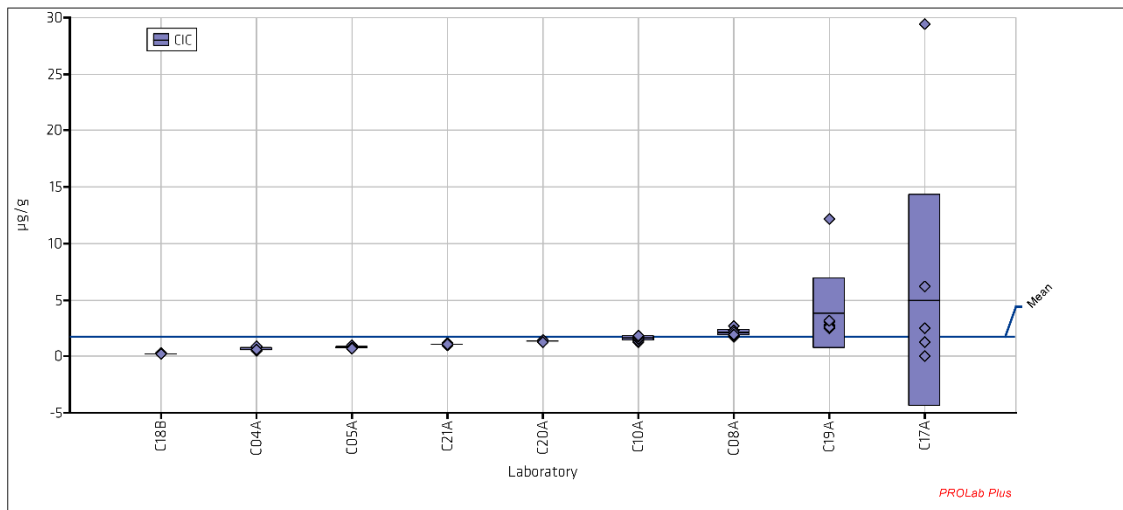


07.07.2023

PROLab

Quelle: eigene Darstellung, Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung.

Sample: Total Paper      Mean: 1,742 µg/g  
 Measurand: Hydro-EOF      Rel. repeatability s.d.: 8,13%  
 Statistical method: ISO 5725-5      Rel. reproducibility s.d.: 88,94%

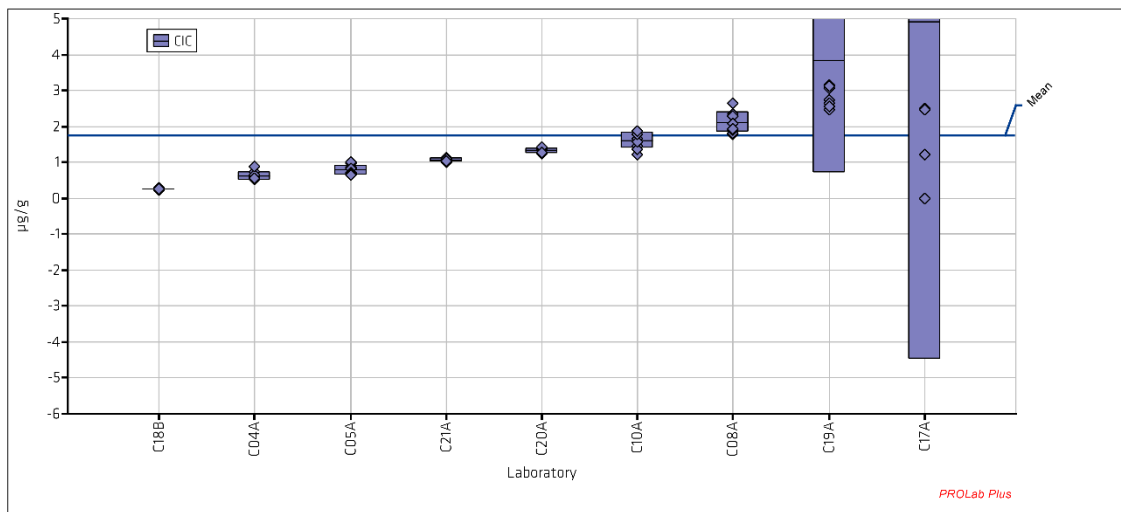


Quelle: eigene Darstellung, Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung.



Sample: Total Paper  
 Measurand: Hydro-EOF  
 Statistical method: ISO 5725-5

Mean: 1,742 µg/g  
 Rel. repeatability s.d.: 8,13%  
 Rel. reproducibility s.d.: 88,94%



Quelle: eigene Darstellung, Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung.

PFAS

Summary results



Sample: Total Paper  
 Measurand: Hydro-EOF  
 Statistical method: ISO 5725-5

Mean: 1,742 µg/g  
 Rel. repeatability s.d.: 8,13%  
 Rel. reproducibility s.d.: 88,94%

Lab code	Lab mean	s.d.	Score	MV 1	MV 2	MV 3	MV 4	MV 5	MV 6	MV 7	MV 8	MV 9
C04A	0,822	0,117	0,582	0,545	0,524	0,746	0,904	0,634	0,877	0,533	0,554	
C05A	0,791	0,134	0,853	0,977	1,014	0,832	0,716	0,709	0,677	0,681	0,660	
C08A	2,120	0,294	1,777	1,824	1,900	2,853	2,350	2,299	2,282	2,079	1,915	
C10A	1,615	0,235	1,214	1,438	1,353	1,866	1,856	1,578	1,776	1,778	1,871	
C17A	4,919	9,385	0,000	2,493	2,472	6,200	1,215	29,448	1,223	1,219	0,000	
C18B	0,254	0,020	0,285	0,265	0,256	0,230	0,218	0,246	0,258	0,264	0,262	
C19A	3,828	3,132	12,152	3,055	3,155	2,566	2,743	2,655	2,465	2,551	3,113	
C20A	1,320	0,072	1,359	1,402	1,417	1,284	1,240	1,254	1,263			
C21A	1,064	0,049	1,139	1,139	1,055	1,050	1,050	1,010	1,083	1,003	1,043	

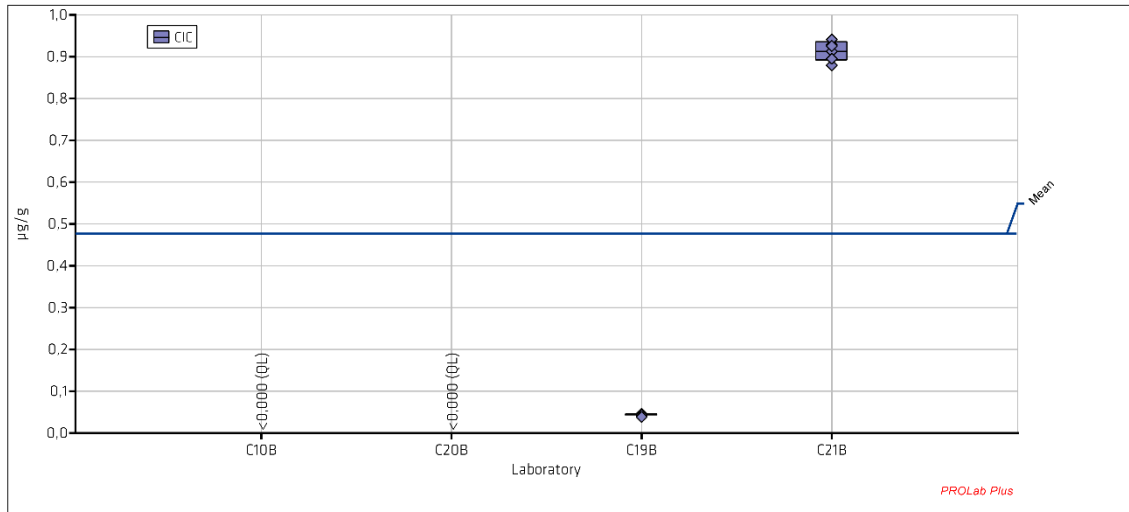
07.07.2023

PROLab



Quelle: eigene Darstellung, Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung.

Sample: Total Carpet  
 Measurand: EOF  
 Statistical method: ISO 5725-5  
 Mean: 0,478 µg/g  
 Rel. repeatability s.d.: 1,32%  
 Rel. reproducibility s.d.: 146,05%



Quelle: eigene Darstellung, Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung.

PFAS

Summary results



Sample: Total Carpet  
 Measurand: EOF  
 Statistical method: ISO 5725-5  
 Mean: 0,478 µg/g  
 Rel. repeatability s.d.: 1,32%  
 Rel. reproducibility s.d.: 146,05%

Lab code	Lab mean	s.d.	Score	MV 1	MV 2	MV 3	MV 4	MV 5	MV 6	MV 7	MV 8	MV 9
C10B												
C19B	0,043	0,003		0,042	0,040	0,043	0,047	0,044	0,039			
C20B												
C21B	0,913	0,022		0,881	0,895	0,896	0,927	0,942	0,912	0,940	0,896	0,925

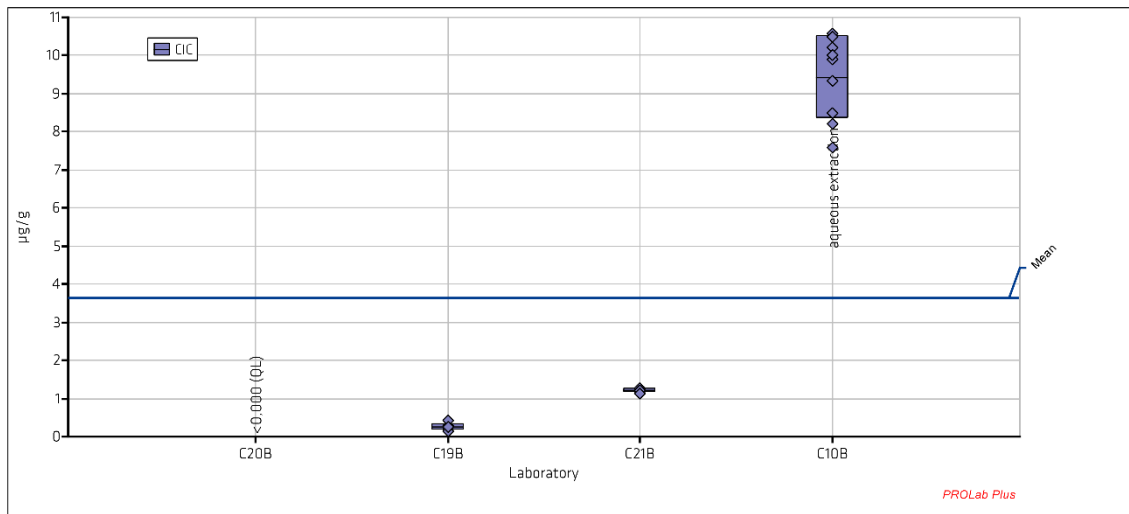
07.07.2023

PROLab



Quelle: eigene Darstellung, Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung.

Sample: Total Paper  
 Measurand: EOF  
 Statistical method: ISO 5725-5  
 Mean: 3,632 µg/g  
 Rel. repeatability s.d.: 2,60%  
 Rel. reproducibility s.d.: 157,40%



Quelle: eigene Darstellung, Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung.

PFAS

### Summary results

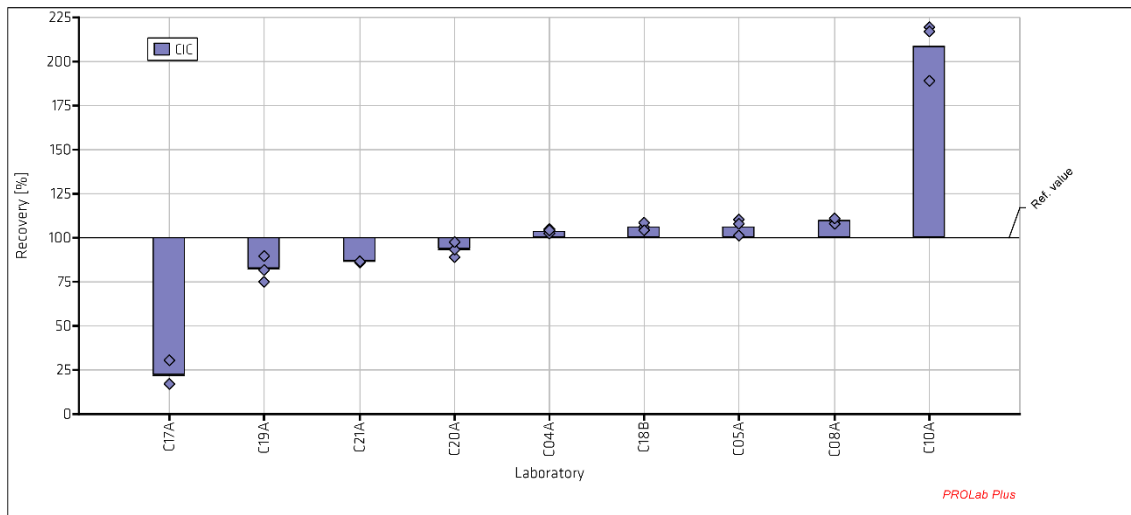


Sample: Total Paper  
 Measurand: EOF  
 Statistical method: ISO 5725-5  
 Mean: 3,632 µg/g  
 Rel. repeatability s.d.: 2,60%  
 Rel. reproducibility s.d.: 157,40%

Lab code	Lab mean	s.d.	Score	MV 1	MV 2	MV 3	MV 4	MV 5	MV 6	MV 7	MV 8	MV 9	Comment
C10B	9,427	1,085		10,586	10,223	9,899	7,598	8,208	8,488	10,495	10,019	9,328	aqueous extraction
C19B	0,257	0,093		0,292	0,191	0,413	0,143	0,250	0,253				
C20B													
C21B	1,212	0,048		1,175	1,218	1,262	1,270	1,182	1,270	1,179	1,221	1,137	

Quelle: eigene Darstellung, Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung.

Sample: Reference Solution 1  
 Measurand: Flourid  
 Statistical method: ISO 5725-5  
 Reference value: 2355 µg/L  
 Rel. repeatability s.d.: 5,25%  
 Rel. reproducibility s.d.: 20,57%



Quelle: eigene Darstellung, Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung.

PFAS

Summary results

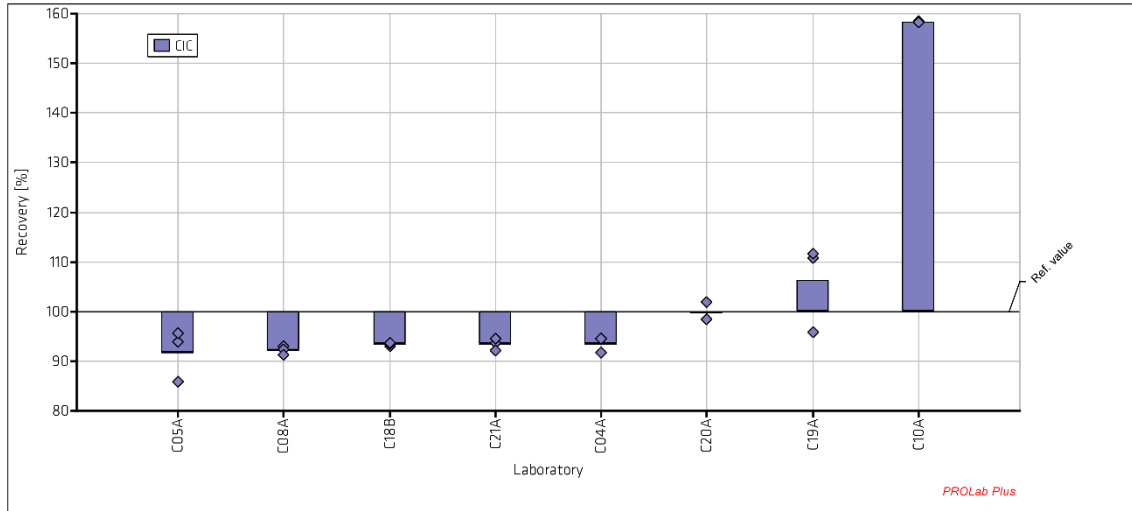


Sample: Reference Solution 1  
 Measurand: Flourid  
 Statistical method: ISO 5725-5  
 Reference value: 2355 µg/L  
 Rel. repeatability s.d.: 5,25%  
 Rel. reproducibility s.d.: 20,57%

Lab code	Lab mean	s.d.	Score	MV 1	MV 2	MV 3	Comment
C04A	2447	32		2410	2470	2460	
C05A	2506	114		2377	2593	2546	
C08A	2583	32		2588	2548	2612	
C10A	4907	401		5164	4445	5110	
C17A	510	177		408	714	408	
C18B	2500	50		2500	2550	2450	
C19A	1938	172		2116	1925	1772	
C20A	2200	100		2100	2200	2300	
C21A	2033	13		2018	2038	2042	

Quelle: eigene Darstellung, Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung.

Sample: Reference Solution 2  
 Measurand: Flourid  
 Statistical method: ISO 5725-5  
 Reference value: 29440 µg/L  
 Rel. repeatability s.d.: 1,81%  
 Rel. reproducibility s.d.: 7,71%



Quelle: eigene Darstellung, Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung.

PFAS

Summary results



Sample: Reference Solution 2  
 Measurand: Flourid  
 Statistical method: ISO 5725-5  
 Reference value: 29440 µg/L  
 Rel. repeatability s.d.: 1,81%  
 Rel. reproducibility s.d.: 7,71%

Lab code	Lab mean	s.d.	Score	MV 1	MV 2	MV 3	Comment
C04A	27533	462		27000	27800	27800	
C05A	27004	1529		25263	27619	28130	
C08A	27140	237		27356	27177	26887	
C10A	46612	65		46658	46566		
C17A							
C18B	27500	100		27400	27500	27600	
C19A	31246	2647		28193	32643	32901	
C20A	29333	577		29000	29000	30000	
C21A	27510	348		27560	27140	27831	

Quelle: eigene Darstellung, Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung.