

Aussagekraft der Anwendung des Total Oxidizable Precursor-(TOP) Assays auf Bodenprobenextrakte und wässrige Eluate

Frank Thomas Lange¹ (frankthomas.lange@tzw.de), Reiner Söhlmann² (r.soehlmann@landkreis-rastatt.de), Ann-Kathrin Seeger³ (Ann-Kathrin.Seeger@lubw.bwl.de), Helena Salowsky³ (Helena.Salowsky@lubw.bwl.de)

¹ DVGW-Technologiezentrum Wasser (TZW), Karlsruhe

² PFC-Geschäftsstelle, Landratsamt Rastatt, Umweltamt

³ LUBW Landesanstalt für Umwelt Baden-Württemberg

Zusammenfassung

Durch Anwendung des TOP-Assays auf methanolische Extrakte und wässrige Eluate von Bodenproben aus dem Gebiet Rastatt/Baden-Baden kann eine Einschätzung des Freisetzungspotentials für Perfluoralkylsäuren (PFAA) vorgenommen werden. Aus den erhaltenen Verteilungen der gemessenen Perfluoralkylcarbonsäuren (PFCA) und der Kenntnis des Umsatzes von Vorläuferverbindungen, sog. Präkursoren, können Rückschlüsse auf die Art der Präkursoren (Telomer-basiert oder Sulfonamid-basiert) gezogen werden. Eine Identifizierung einzelner Präkursoren ist damit jedoch nicht möglich, da diese bei der Oxidation im TOP-Assay alle chemisch zu PFCA abgebaut werden. Darüber hinaus kann der Gehalt weiterer, unbekannter Präkursoren ermittelt werden, sofern in den nativen Proben (vor Oxidation) möglichst viele bekannte Präkursoren mit zusätzlichen Analysemethoden bestimmt werden.

Einleitung

Mit genormter oder zumindest routinemäßig durchgeführter Zielverbindungs(Target)-Analytik für per- und polyfluorierte Substanzen (PFAS) in Bodenproben und wässrigen Bodeneluat lassen sich aus der mehrere Tausend Einzelverbindungen umfassenden Stoffgruppe i. d. R. nur einige Dutzend Verbindungen mittels Flüssigkeitschromatografie-Tandem-Massenspektrometrie (LC-MS/MS) analysieren. Während die Umweltlabore mittlerweile erfahren in diesen Bestimmungsmethoden sind, liegt die Limitierung des Substanzspektrums hauptsächlich an der Verfügbarkeit geeigneter, isotopemarkierter Standards, die für die genaue quantitative Bestimmung unabdingbar sind. Von entscheidender Bedeutung für das Analyseergebnis sind bei der Boden- und Eluatanalytik allerdings die der messtechnischen Bestimmung vorgelagerten Probenvorbereitungs- und Aufschlusschritte, und diese werden immer wieder unterschätzt. So hat sich beispielsweise gezeigt, dass der Feuchtigkeitsgehalt von Bodenproben, d. h. ob ein Boden vor der Eluatherstellung getrocknet wird oder nicht, einen großen Einfluss auf die Eluatkonzentrationen haben kann. In getrockneten, nicht spezifisch PFAS-belasteten Proben wurden gegenüber feldfrischen Proben Konzentrationsunterschiede von bis zu einer Zehnerpotenz beobachtet (Lange et al., 2021). Auch die Art der Herstellung der Eluate (Schüttel- vs. Perkulationsverfahren) kann einen Einfluss auf die Höhe von PFAS-Konzentrationen in diesen haben (LUBW, 2019). Insbesondere für Bodenproben, für die keine PFAS-Kontamination bekannt ist, wurden im Perkulationsverfahren

meist deutlich höhere Konzentrationen als mit dem Schüttelverfahren erhalten. Teilweise wurden Unterschiede um mehr als einen Faktor 10 festgestellt.

Ein in letzter Zeit bei Schadensfällen mit PFAS immer häufiger angewandtes Probenaufschlussverfahren ist der sog. TOP-Assay (Houtz and Sedlak, 2012). Es wird deshalb häufig eingesetzt, weil in PFAS-kontaminierten Bodenproben oft nicht nur die mit der Target-Analytik erfassbaren, vergleichsweise einfach aufgebauten Perfluoralkylcarbonsäuren (PFCA) und Perfluoralkylsulfonsäuren (PFSA), sondern auch bekannte und unbekannte Präkursoren enthalten sind. Diese können nach der Transformation zu analysierbaren PFCA als analytische Endpunkte bestimmt werden. Der Begriff „Total“, für den der Buchstabe „T“ im Akronym TOP steht, ist eigentlich irreführend und weckt falsche Erwartungen. Erfasst wird nämlich nur der Teil der PFAS in einer Messprobe, z. B. in einem Bodenextrakt oder einem wässrigen Eluat, der unter den gewählten Bedingungen oxidierbar ist und dabei zu bekannten, messbaren Produkten transformiert werden kann. Z.B. PFAS aus der Klasse der Perfluoralkylether, die u. a. in der EU-Trinkwasserrichtlinie (EU-DWD, 2020) genannt sind, werden im TOP-Assay nicht oxidiert. Des Weiteren werden flüchtige Verbindungen nicht oder nicht vollständig erfasst.

Dieser Beitrag stellt Ergebnisse von TOP-Assay-Untersuchungen an mehr als 200 Bodenproben aus dem Raum Rastatt/Baden-Baden vor. In diesem Gebiet sind seit einigen Jahren großräumige (>1100 ha) Boden- und Gewässerverunreinigungen mit perfluorierten Verbindungen bekannt, die nach derzeitigem Kenntnisstand auf die Ausbringung von mit Papierschlamm vermischtem Kompost zurückzuführen sind (Klatt, 2021). Entsprechende Präkursoren auf PFAS-Basis, die in der Papierindustrie in sog. Barrieremitteln eingesetzt wurden, wurden in dem belasteten Gebiet bereits nachgewiesen. Anhand der Ergebnisse und den aus der Literatur zum TOP-Assay bekannten Kenntnissen wird die Aussagekraft dieses Aufschlussverfahrens diskutiert. Weitergehende Informationen finden sich im ausführlichen Bericht zu dieser Studie (LUBW, 2022).

Das Prinzip des TOP-Assay

Beim TOP-Assay handelt es sich um ein partielles Aufschlussverfahren für Umweltproben, bei dem durch Oxidation von nicht messbaren polyfluorierten Verbindungen (Präkur-

soren) messbare PFCA gebildet werden (Göckener et al., 2022). Bisher existiert kein genormtes Verfahren. Das genaue Ausmaß der Oxidation hängt von den individuellen Randbedingungen des in unterschiedlichen Labors operationell definierten Verfahrens und den Probeneigenschaften (oxidierbare Probenmatrix) ab. Im Idealfall sollten alle Präkursoren zu PFCA umgewandelt werden.

Der Oxidationsschritt beim TOP erfolgt durch nasschemische Oxidation einer Probe in alkalischer Peroxodisulfat-Lösung unter Erhitzen. Das eigentliche Oxidationsmittel unter diesen Bedingungen sind $\cdot\text{OH}$ -Radikale, die aus Peroxodisulfat gebildet werden:



Die entstandenen $\cdot\text{OH}$ -Radikale reagieren mit oxidierbaren Inhaltstoffen in der wässrigen Lösung. Dazu gehören die Präkursoren von PFCA, aber auch andere Matrixbestandteile aus der Probe, wie z. B. Huminstoffe, oxidierbare anorganische Bestandteile oder Lösungsmittel und nicht-fluorierte Tenside in Feuerlöschschaumkonzentraten.

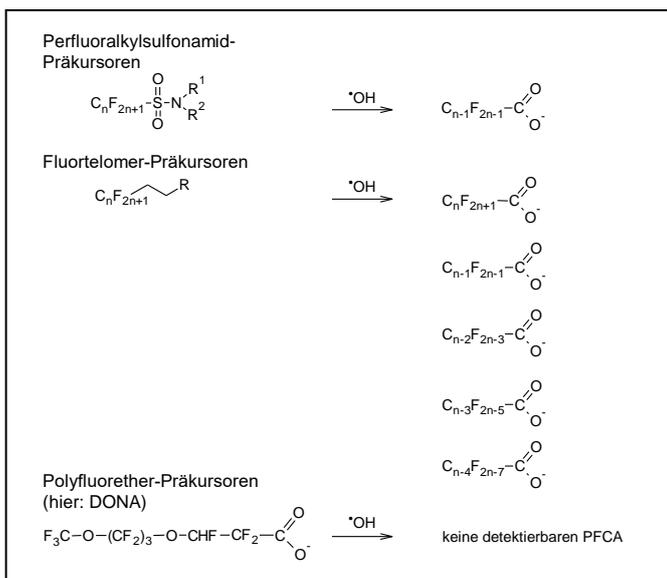


Abb. 1: Bildung von PFCA aus Perfluoralkansulfonamid- und Fluortelomerverbindungen

Die mit dem TOP-Assay erfassbaren Präkursoren stammen aus den Klassen der Perfluoralkansulfonamid- und der Fluortelomerverbindungen. Die aus diesen Stoffklassen allgemein erhältlichen PFCA sind in Abb. 1 dargestellt. Aus den Sulfonamid-Präkursoren entstehen im Wesentlichen PFCA gleicher C-Kettenlänge (mit einem perfluorierten C-Atom weniger) als die Ausgangsverbindung; Beispiel: aus Präkursoren wie bis-[2-(N-Ethyl-Perfluoroctan-1-sulfonamido)ethyl]-phosphat (diSam PAP), N-Ethyl-Perfluoroctan-1-sulfonamidoessigsäure (EtFO SAA), Perfluoroctansulfonamid (FOSA), usw. entsteht jeweils Perfluoroctansäure (PFOA). Aus den Fluortelomerverbindungen entstehen durch Kettenverkürzung bei der Oxidation

mehrere Produkte. In Modellversuchen wurden dabei um bis zu vier C-Atome kürzere PFCA nachgewiesen. Präkursoren aus der Klasse der Polyfluoralkylether werden ebenfalls oxidiert. Diese Reaktionen führen jedoch zu Produkten, die derzeit routinemäßig noch nicht analysiert und daher normalerweise nicht miterfasst werden. Perfluorierte Verbindungen werden nicht oxidiert und stellen daher keine Präkursoren im TOP-Assay dar.

Angewandte Analysemethoden

Methanolische Bodenproben-Extrakte - TOP(Boden)

Zur Untersuchung der Bodenproben wurde die Einzelsubstanzanalytik mittels LC-MS/MS in Anlehnung an DIN 38414-14 durchgeführt. Dabei wurden die PFAS mit Methanol aus der Bodenprobe extrahiert. Die wässrigen Aufschlusslösungen nach Oxidation wurden nach DIN 38407-42 mittels LC-MS/MS nach Festphasenextraktion an einem schwachen Anionenaustauscher auf 26 PFAS analysiert.

Zur TOP-Assay-Analyse der zuvor zur Trockene eingedampften, methanolischen Bodenproben-Extrakte wurde die Methode von Janda et al. (2019) mit kleinen Modifikationen zur einfacheren Handhabung verwendet. Beim Oxidationsschritt lagen die Konzentrationen von $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ (73 mmol/L) und NaOH (184 mmol/L) sowie das $\text{OH}^-/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ -Verhältnis von 2,53 etwas über den Werten von Houtz et al. (2013) ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$: 60 mmol/L, NaOH: 125 mmol/L, $\text{OH}^-/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ -Verhältnis: 2,08). Allerdings wurde bei Houtz et al. (2013) der alkalische (0,1 M NH_3), methanolische Extrakt von 1 g nicht getrockneter Bodenprobe eingesetzt, während bei der hier verwendeten Methode nur ein Aliquot des neutralen, methanolischen Extrakts des gefriergetrockneten, gemahlten Bodens verwendet wurde, was einem Äquivalent von 0,1 g Bodenprobe entspricht. Der Zusatz der isotope markierten internen Standards (IS) erfolgte wie beim Verfahren nach Houtz et al. (2013) erst nach der Oxidationsreaktion. Aufgrund des Screening-Charakters der Beprobungen wurden Trifluoressigsäure (TFAA) und Trifluorpropionsäure (PFPrA) nicht wie bei Janda et al. (2018) mit gemessen, da hierfür ein separates Detektionsverfahren notwendig gewesen wäre.

Wässrige Bodeneluat - TOP(Eluat)

Die Bodeneluat mit einem Wasser-Feststoffverhältnis von 2 L/kg wurden in Anlehnung an DIN 19529 (Schüttelverfahren) aus feldfrischen Proben hergestellt. Die PFAS-Konzentrationen im Eluat vor und nach Oxidation im TOP-Assay wurden nach DIN 38407-42 auf 26 PFAS analysiert. Der Zusatz der IS erfolgte, wie auch beim TOP-Assay der Bodenextraktückstände, nach der Oxidationsreaktion. Die Eluatproben wurden sowohl für die PFAS-Bestimmung vor als auch nach Oxidation nicht filtriert, sondern, wie nach der Zentrifugation der Eluate erhalten, eingesetzt. Zur Oxidation wurde in einer 50 mL-PP-Flasche $1 \text{ g} \pm 0,05 \text{ K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ in einem 50 mL Aliquot des Bodeneluats gelöst. Anschließend wurden 0,95 mL 10 N NaOH zugegeben und die verschlossene Reaktionsmischung wurde für 20 h bei 85°C im Trockenschrank erhitzt. Die Reak-

tionsdauer von 20 h war damit zusammen mit der Angabe „overnight“ bei Houtz et al. (2016) die längste in der Literatur dokumentierte Reaktionsdauer für wässrige Proben. Das OH⁻/S₂O₈²⁻-Verhältnis betrug 1:2,57 (theoretischer Überschuss von 2,0 erforderlich) und war daher etwas höher als bei den meisten übrigen TOP-Methoden für wässrige Proben. Dadurch wurde sichergestellt, dass der pH-Wert auch am Ende der Reaktion noch über pH 12 lag und die Oxidation im OH-Radikal-Regime ablief.

Ausgewertete Datensätze

Es lagen Ergebnisse aus Beprobungen im Zuge der Screening-Untersuchungen mittels TOP-Assay aus der Region Rastatt/Baden-Baden im Zeitraum August 2019 bis Dezember 2020 vor. Stoffbilanzierungen waren nur für Proben möglich, für die Datensatzpaare vor und nach dem TOP-Assay existierten. Von 239 Datensatzpaaren zum TOP-Assay von Bodenextrakt-rückständen existierte bei 24 Proben für keine der 26 analysierten Zielverbindungen ein bilanzierbares Datenpaar vor und nach TOP, weil in diesen 24 Proben alle PFCA-Gehalte in der jeweils nativen Probe unter der Bestimmungsgrenze von 1 µg/kg lagen. Somit standen für die PFCA-Bilanzierung 215 Datensatzpaare zur Verfügung. Wegen der größeren Empfindlichkeit der Eluatanalysen waren in allen 32 Eluatdatensätzen sowohl vor als auch nach TOP messbare PFCA-Konzentrationen vorhanden.

Ergebnisse der TOP-Datenauswertung

Von den auswertbaren Ergebnisdatensätzen wurde der Faktor F(PFCA) berechnet, der die Zunahme der molaren PFCA-Gesamtgehalte (Bodenproben) bzw. Konzentrationen (Eluate) beschreibt. Er ist definiert als

$$F(\text{PFCA}) = \frac{\sum \text{PFCA}_{\text{nach}}}{\sum \text{PFCA}_{\text{vor}}} \quad (3)$$

Die Verteilung der F(PFCA)-Werte ist getrennt für Bodenproben und Eluate in Abb. 2 dargestellt.

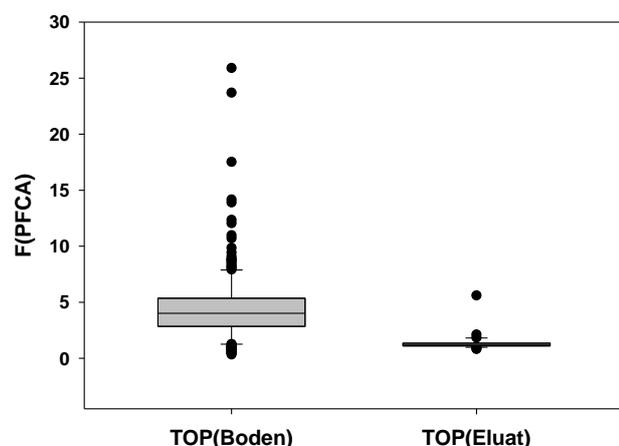


Abb. 2: Boxplot-Darstellung zur Verteilung der Faktoren F(PFCA) für TOP(Boden) (n = 215) und TOP(Eluat) (n = 32); F(PFCA) beschreibt, um welchen Faktor die molare Summe der gemessenen PFCA bei der Oxidation im TOP-Assay zunimmt.

Während sich die Faktoren F(PFCA) beim TOP(Boden) über mehr als eine Zehnerpotenz erstreckten, erreichten nur zwei von 32 Eluatproben (6%) Faktoren von >2 bzw. eine Zunahme der PFCA-Konzentrationen um mehr als 100%. Der Median ± Standardabweichung von F(PFCA) lag bei den Eluaten bei 1,19 ± 0,10. Dies bedeutet, dass in den wässrigen Eluaten im Vergleich zu den methanolischen Extrakten der Bodenproben nur vergleichsweise wenige beim TOP-Assay oxidierbare Präkursoren enthalten sind und deren Beitrag zur PFCA-Bildung beim TOP-Assay in den meisten Proben bei ca. 20% liegt. Die vergleichsweise geringe Gesamtzunahme spiegelt sich auch in den geringen Zunahmen der individuellen PFCA (nicht gezeigt) wider. Da es sich hierbei höchstwahrscheinlich um eluierbare, niedermolekulare Präkursoren [z. B. FOSA oder 6:2 Fluortelomersulfonat (6:2 FTSA)] handelt, sollte ein Großteil der 20% durch simultane Bestimmung dieser Präkursoren erfasst werden können, sodass die zusätzliche TOP-Assay-Analyse in den Eluaten weitgehend überflüssig würde.

In Abb. 3 sind die PFCA-Homologen-Verteilungen vor und nach TOP(Boden) für die Proben gezeigt, bei denen die Gehalte aller PFCA von C4 bis C12 oberhalb der Bestimmungsgrenze lagen. Diese beiden Homologenverteilungen unterscheiden sich deutlich voneinander. Der jeweils höhere Gehalt an PFCA mit gerader Anzahl an C-Atomen (zwischen PFHxA (C6) und PFDoDA (C12)) verglichen mit den Gehalten der benachbarten Homologen mit ungerader Anzahl an C-Atomen deutet auf einen wesentlichen Anteil von Fluortelomerverbindungen in den nativen Proben hin, da Fluortelomerverbindungen aus C2-Einheiten hergestellt werden. Nach der Oxidation im TOP-Assay verringern sich diese Unterschiede stark.

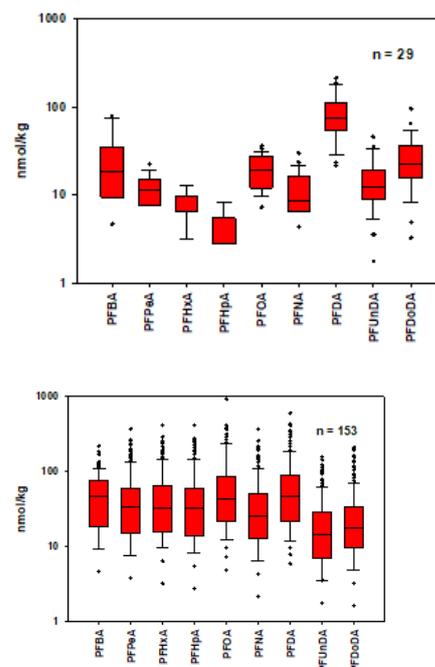


Abb. 3: Vergleich der PFCA-Homologen-Verteilungen vor (oben) und nach (unten) TOP(Boden); vor Oxidation gibt es nur 29 Proben, bei denen die Konzentration aller dargestellter Homologen über der BG von 1 µg/kg lagen.

Bei der Oxidation im TOP-Assay erfolgt eine starke Verschiebung zu PFCA kürzerer Kettenlängen bei gleichzeitiger Erhöhung der Anteile der PFCA-Homologen mit ungerader Kettenanzahl (Abb. 4). Dies geht auf die Oxidation von Fluortelomer-Präkursoren zurück. Bei der Oxidation von Perfluoralkylsulfonamid-basierten Präkursoren würde die C-Kettenlänge erhalten bleiben (Abb. 1).

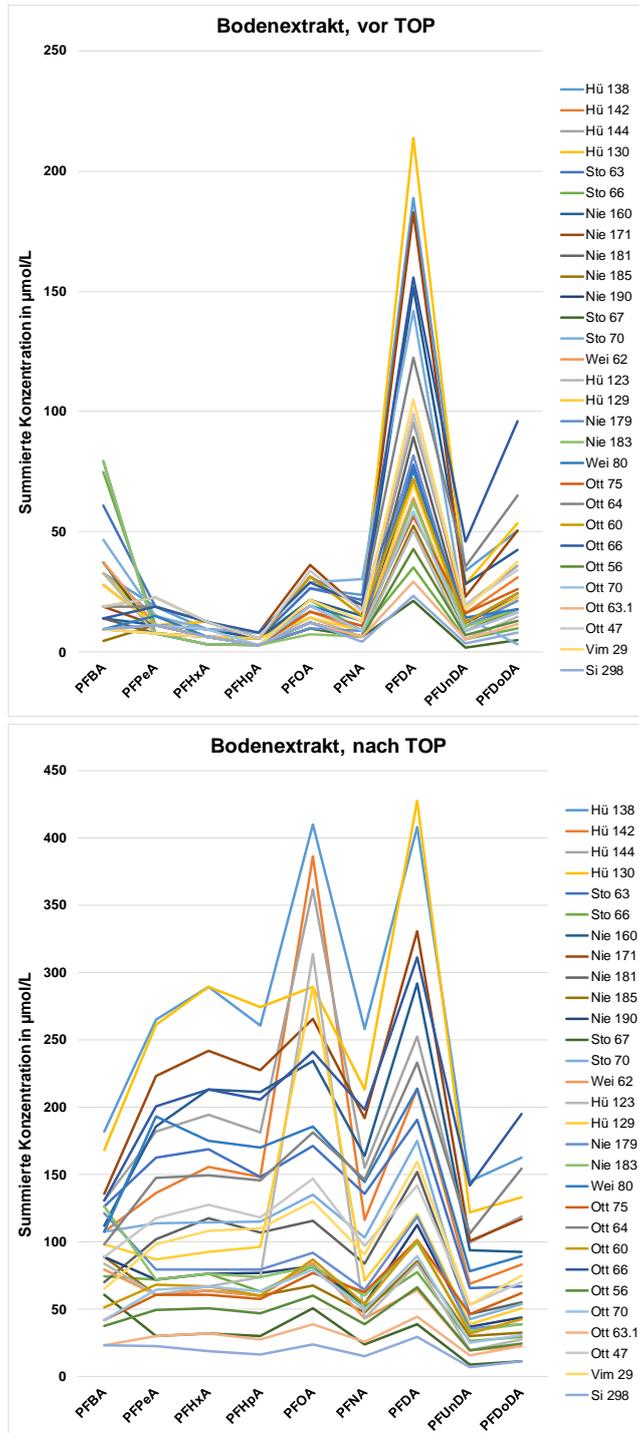


Abb. 4: Vergleich der PFCA-Homologen-Verteilungen vor (links) und nach (rechts) TOP(Boden) für Proben, bei denen die Gehalte aller PFCA von C4 bis C12 oberhalb der Bestimmungsgrenze lagen.

Bei der PFAS-Analytik nach TOP-Assay wurden teilweise leicht erhöhte Gehalte von Perfluoroctansulfonsäure (PFOS) gegenüber der Probe vor TOP-Assay beobachtet. Dies kann zwei Gründe haben (Abb. 5): (i) eine teilweise Hydrolyse oder (ii) ein mikrobieller Abbau von FOSE-basierten Präkursoren. Martin et al. (2019) berichten über die Möglichkeit der Hydrolyse von PFOAB, einem Feuerlöschschaumtensid mit Carbonsäureamid-Bindung zum perfluorierten Rest, beim TOP-Assay. Sie belegten dies durch ein Kontrollexperiment, bei dem nur NaOH, jedoch kein Oxidationsmittel im Kontrollansatz vorhanden war und sich dabei PFOA bildete. Eine analoge Hydrolyse von Sulfonsäureamiden ist wegen deren Stabilität wesentlich schwieriger. Dennoch wurde in mehreren Laboren die Bildung einer geringen Menge PFOS beim TOP-Assay beobachtet (Australasian Land and Groundwater Association, 2019; Janda, 2018). Wegen der langen Reaktionszeit von 20 h in der TOP-Assay-Methode des ZZW, ist eine geringfügige Hydrolyse Sulfonamid-basierter Präkursoren sehr wahrscheinlich.

Ein mikrobieller Abbau von Sulfonamid-basierten Präkursoren zu PFOS bei Probenlagerung kann eine Produktion beim TOP-Assay vortäuschen. Die in dieser Studie ausgewerteten Eluatanalysen vor Oxidation wurden in der Regel wenige Tage nach Probeneingang durchgeführt. Dem hingegen wurden die TOP-Analysen an den bereits vorhandenen Eluaten erst nach einer Nachbeauftragung begonnen. Dadurch kam es zu Standzeiten der Eluate von ca. 2-5 Monaten in der Kühlkammer bei ca. 6°C±2K. Wenn bei längerer Lagerdauer ein mikrobieller Abbau von Perfluoroctansulfonamidbasierten Präkursoren stattgefunden hätte, so hätte dieser zu PFOS geführt, was nach Durchführung des TOP(Eluat) als Zunahme beim TOP-Assay fehlinterpretiert worden wäre. Die mikrobiell zu PFOS abgebauten Präkursoren stünden dann im TOP-Assay nicht mehr zur Verfügung (Abb. 5). Dadurch wäre bei solchen Proben neben einer höheren PFOS-Konzentration als in der nativen Probe auch eine niedrigere PFOA-Konzentration als beim TOP einer nicht gelagerten Probe gemessen worden. Der Einfluss der Lagerdauer von Eluaten auf die PFOS- und PFOA-Konzentrationen nach TOP-Assay sollte zukünftig durch systematische Versuche genauer untersucht werden.

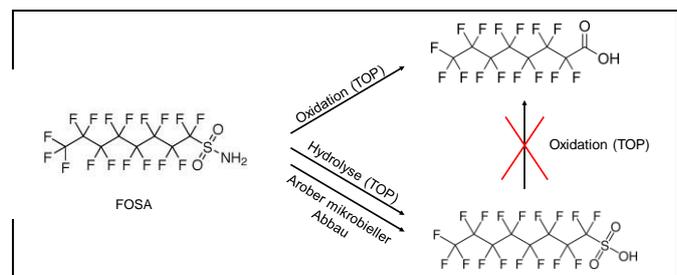


Abb. 5: Mögliche Abbaupfade von Perfluoroctansulfonamid-basierten Präkursoren am Beispiel von FOSA.

Optionen für weitergehende Informationen durch Anwendung des TOP-Assay

Aufgrund des Screening-Charakters der vorgestellten Untersuchungen wurden keine zusätzlichen Analysenverfahren zur Bestimmung bekannter Präkursoren, z. B. PAP oder SampAP, in den nativen Proben sowie der ultrakurzkettigen PFCA TFAA und PFPrA durchgeführt. Der Anteil unbekannter Präkursoren kann bei Kenntnis des Umsatzes bekannter Präkursoren beim TOP-Assay (bestimmt aus Versuchen mit Modell-Lösungen dieser Präkursoren) nach Gleichung (4) berechnet werden.

$$\Delta\text{PFCA}_{\text{unbekannt}} = \Delta\text{PFCA}_{\text{gemessen}} - \Delta\text{PFCA}_{\text{bekannt}} \quad (4)$$

Darin sind

- $\Delta\text{PFCA}_{\text{unbekannt}}$: die Summe der PFCA-Zunahme aus unbekanntem Präkursoren,
- $\Delta\text{PFCA}_{\text{gemessen}}$: $\sum\text{PFCA}_{\text{nach}} - \sum\text{PFCA}_{\text{vor}}$ = die Zunahme der molaren Konzentrationen aller gemessenen PFCA beim TOP-Assay und
- $\Delta\text{PFCA}_{\text{bekannt}}$: die Summe der aus den Konzentrationen aller gemessenen Präkursoren in der nativen Probe mittels bekannter Umsätze zu einzelnen PFCA vorhergesagten PFCA-Konzentrationen nach TOP-Assay.

$\Delta\text{PFCA}_{\text{unbekannt}}$ ist eine wichtige Größe zur Beurteilung, ob in einer Umweltprobe (hier Boden oder Bodeneluat) noch ein Depot derzeit unbekannter Präkursoren vorliegt. Diese weitergehenden Untersuchungen können sehr hilfreich für die Ableitung von Managementoptionen zum Umgang mit PFAS-belasteten Flächen sein.

Fazit und Ausblick

Die Anwendung des TOP-Assays im Boden ist sehr nützlich, da sich die Präkursoren überwiegend dort befinden und durch Abbauprozesse mobile PFAS produzieren können, die dann nach Auswaschung zu Grundwasserkontaminationen führen. Die Anwendung des TOP-Assays auf wässrige Eluate ist offensichtlich häufig weniger wichtig, da viele Präkursoren kaum in die wässrige Phase übergehen. Ein Großteil der eluierbaren Präkursoren ist vermutlich schon heute im Rahmen von etwas erweiterten Parameterlisten bei der PFAS-Target-Analytik erfassbar.

Abhängig von der Fragestellung kann es bei begrenztem Etat für PFAS-Analysen zielführender sein, weniger Proben auf eine größere Palette an bekannten Präkursoren sowie der ultrakurzkettigen PFCA TFAA und PFPrA zu untersuchen, um damit den (Mindest-)gehalt an unbekanntem Präkursoren zu ermitteln.

Eine Absenkung der Bestimmungsgrenze für individuelle PFAS in der nativen Bodenprobe (vor Oxidation), z. B. auf 0,1 µg/kg je Einzelsubstanz, ist dringend geboten, um die Berechnung von ΔPFCA für alle gemessenen PFCA zu ermöglichen.

Literatur

Australasian Land and Groundwater Association, 2019. Improving Measurement Reliability of the PFAS TOP

Assay,

https://www.ventia.com/documents/ckeditor/281/ALGA_R_D_Report_Final.pdf.

- EU-DWD, 2020. DIRECTIVE (EU) 2020/2184 OF THE EUROPEAN PARLIAMENT AND OF THE COUNCIL of 16 December 2020 on the quality of water intended for human consumption: EU-DWD. Official Journal of the European Union, L 435/1.
- Göckener, B., Lange, F.T., Lesmeister, L., Gökçe, E., Dahme, H.U., Bandow, N., Biegel-Engler, A., 2022. Digging deep - implementation, standardisation and interpretation of a total oxidisable precursor (TOP) assay within the regulatory context of per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs) in soil. *Environ Sci Eur* 34 (1), 2345.
- Houtz, E.F., Higgins, C.P., Field, J.A., Sedlak, D.L., 2013. Persistence of perfluoroalkyl acid precursors in AFFF-impacted groundwater and soil. *Environ Sci Technol* 47 (15), 8187–8195.
- Houtz, E.F., Sedlak, D.L., 2012. Oxidative conversion as a means of detecting precursors to perfluoroalkyl acids in urban runoff. *Environ Sci Technol* 46 (17), 9342–9349.
- Houtz, E.F., Sutton, R., Park, J.-S., Sedlak, M., 2016. Poly- and perfluoroalkyl substances in wastewater: Significance of unknown precursors, manufacturing shifts, and likely AFFF impacts. *Water Research* 95, 142–149.
- Janda, J., 2018. Polare Perfluoralkylcarbonsäuren: Bestimmung in aquatischen Proben und Untersuchungen zu ihren Präkursoren in Wasser und Feststoffen. Dissertation, Tübingen, 215 pp.
- Janda, J., Nödler, K., Scheurer, M., Happel, O., Nürnberg, G., Zwiener, C., Lange, F.T., 2019. Closing the gap - inclusion of ultrashort-chain perfluoroalkyl carboxylic acids in the total oxidizable precursor (TOP) assay protocol. *Environ Sci Process Impacts* 21 (11), 1926–1935.
- Klatt, P., 2021. PFAS in Mittelbaden. <https://pfas-dilemma.info/pfas-mittelbaden>.
- Lange, F.T., Scheurer, M., Bierreth, C., Borho, W., Seeger, A.-K., Dreher, P., Nöltner, T., 2021. Air-drying of soil samples - A crucial step in the determination of leachable concentrations of per- and polyfluoroalkyl substances. *Chemosphere* 269, 128745.
- LUBW Landesanstalt für Umwelt Baden-Württemberg, 2019. Bestimmung von per- und polyfluorierten Verbindungen (PFAS) in Feststoffen: Vergleich Schüttel- und Säulenelutionsverfahren, <https://pudi.lubw.de/detailseite/-/publication/42387>.
- LUBW Landesanstalt für Umwelt Baden-Württemberg, 2022. Studie zur Aussagekraft des Total Oxidizable Precursor-Assays Studie zur Aussagekraft des Total Oxidizable Precursor-Assays (TOP-Assay) von methanolischen Bodenextrakten und wässrigen Eluat. <https://pd.lubw.de/10410>.
- Martin, D., Munoz, G., Mejia-Avenida, S., Duy, S.V., Yao, Y., Volchek, K., Brown, C.E., Liu, J., Sauv e, S., 2019. Zwitterionic, cationic, and anionic perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances integrated into total oxidizable precursor assay of contaminated groundwater. *Talanta* 195, 533–542.

Korrespondenzadresse

Dr. Frank Thomas Lange
TZW: DVGW-Technologiezentrum Wasser
Karlsruher Str. 84
76139 Karlsruhe
Tel.: 0721-9678-157
E-Mail: frankthomas.lange@tzw.de