

LEISTUNGSBESCHREIBUNG

für die Vergabe

„Untersuchung von Umweltproben auf PFAS“

INHALTSVERZEICHNIS

1.	Ausgangslage/Hintergrundinformationen	2
2.	Leistungen des Auftragnehmers	2
2.1	Leistungsumfang	2
2.2	Analytik von PFAS in Sediment- und Bodenproben (Teilauftrag A+B)	3
2.3	Herstellung von Eluaten nach Schüttelverfahren (Teilauftrag C+D)	5
2.4	Analytik von PFAS in Eluaten (Teilauftrag C+D)	5
2.5	Analytik von PFAS in Wasserproben (Teilauftrag E+F)	5
2.6	Analytik von PFAS in Pflanzenmaterial (Teilauftrag G+H)	6
3.	Fristen, Datenübermittlung und Dokumentation	6
4.	Mindestanforderungen	7
5.	Literaturhinweise	8

1. Ausgangslage/Hintergrundinformationen

Im Rahmen dieser Vergabe sollen Umweltproben hinsichtlich PFAS untersucht werden, um eine Datengrundlage zur Einschätzung der Belastungssituation zu erhalten.

2. Leistungen des Auftragnehmers

2.1 Leistungsumfang

Gegenstand der zu erbringenden Leistung ist die Untersuchung von Sediment- und Bodenproben, Eluaten, Wasserproben und getrocknetem Pflanzenmaterial auf per- und polyfluorierte Substanzen (PFAS).

Die Untersuchungen umfassen folgende Analysen:

Teilauftrag	Bestimmung von PFAS in	Anzahl der Analysen
A	Sediment- und Bodenproben ohne TOP Assay (gemäß Kapitel 2.2)	72
B	Sediment- und Bodenproben mit TOP Assay (gemäß Kapitel 2.2)	31
C	Eluaten aus Sedimenten/Böden ohne TOP Assay (gemäß Kapitel 2.3 und 2.4)	61
D	Eluaten aus Sedimenten/Böden mit TOP Assay (gemäß Kapitel 2.3 und 2.4)	16
E	Wasserproben ohne TOP Assay (gemäß Kapitel 2.3 und 2.4)	25
F	Wasserproben mit TOP Assay (gemäß Kapitel 2.3 und 2.4)	6
G	getrocknetem Pflanzenmaterial ohne TOP Assay (analog Kapitel 2.2)	33
H	getrocknetem Pflanzenmaterial mit TOP Assay (analog Kapitel 2.2)	12

Bei der vorgenannten Anzahl von Proben handelt es sich um geschätzte Werte. Die Anzahl der tatsächlich zu untersuchenden Proben je Teilauftrag kann daher um bis zu 15% von der Schätzung abweichen. Für die Wertung des Angebotspreises werden die geschätzten Werte herangezogen.

Die Proben werden originalfeucht zum Auftragnehmer geliefert. Die Wassergehalte der Feststoffproben (Sediment/Boden) liegen dabei zwischen 70 und 20%.

Ziel ist es herauszufinden, welche PFAS Konzentrationen in den Proben auftreten. Die Proben sind vor der Bearbeitung zu homogenisieren.

2.2 Analytik von PFAS in Sediment- und Bodenproben (Teilauftrag A+B)

Die originalfeuchten Proben sind gefrierzutrocknen, auf <100 µm zu mahlen und anschließend auf folgende Substanzen hin zu untersuchen (Tabelle 1).

Innerhalb der anzuwendenden Analytik, sind für mindestens 17 Analyten die korrespondierenden ¹³C-markierten Verbindungen als interne Standards einzusetzen.

Die Analytik beinhaltet die Lösemittlextraktion, wenn nötig eine Aufreinigung sowie die flüssigkeitschromatographische Auftrennung mit einer sich anschließenden Detektion durch Tandem-Massenspektrometrie (mit mindestens 2 Übergängen je Analyt).

Tabelle 1: Analyten und die geforderte Bestimmungsgrenze

	Akronym	CAS-Nummer	Name
1	PFPrA	422-64-0	Perfluorpropionsäure
2	PFBA	375-22-4	Perfluorbutansäure
3	PFPeA	2706-90-3	Perfluorpentansäure
4	PFHxA	307-24-4	Perfluorhexansäure
5	PFHpA	375-85-9	Perfluorheptansäure
6	PFOA	335-67-1	Perfluoroktansäure
7	PFNA	375-95-1	Perfluornonansäure
8	PFDA	335-76-2	Perfluordekansäure
9	PFUnA	2058-94-8	Perfluorundecansäure
10	PFDoA	307-55-1	Perfluordodekansäure
11	PFTTrDA	72629-94-8	Perfluorotridekansäure
12	PFTeDA	376-06-7	Perfluortetradekansäure
13	6.5:0.5 FTCA	1546-95-8	7H-Dodecafluorheptansäure
14	9:1 FTCA	27854-31-5	2H,2H-Perfluordecansäure
15	9:2 FTCA	34598-33-9	2H,2H,3H,3H-Perfluorundecansäure
16	PFBS	375-73-5	Perfluorbutansulfonsäure
17	PFPeS	3872-25-1	Perfluorpentansulfonsäure
18	PFHxS	355-46-4	Perfluorhexansulfonsäure
19	PFHpS	375-92-8	Perfluorheptansulfonsäure
20	PFOS (linear)	4021-47-0	Perfluoroktansulfonat (linear)
21	PFOS (verzweigt)		Perfluoroktansulfonat (verzweigt)
22	PFNS	98789-57-2	Perfluornonansulfonat
23	PFDS	333-77-3	Perfluordekansulfonsäure
24	PFUnDS	749786-16-1	Perfluorundecansulfonsäure
25	PFDoDS	79780-39-5	Perfluordodekansulfonsäure
26	PFTTrDS	791563-89-8	Perfluorotridekansulfonsäure

27	4:2-FtS	757124-72-4	1H,1H,2H,2H-Perfluorhexansulfonsäure
28	6:2-FtS	27619-97-2	1H,1H,2H,2H-Perfluorooctansulfonsäure
29	8:2-FtS	27619-96-1	1H,1H,2H,2H-Perfluordecansulfonsäure
30	HFPO-DA (GenX)	13252-13-6	2,3,3,3-Tetra-fluor-2-(1,1,2,2,3,3,3-hepta- fluorpropoxy)propansäure
31	FOSA	754-91-6	Perfluorooctansulfonamid
32	MeFOSA	31506-32-8	N-Methylperfluorooctan-sulfonamid
33	EtFOSA	4151-50-2	N-Ethylperfluorooctan-sulfonamid
34	FOSAA	2806-24-8	Perfluor-1-octansulfonamidessigsäure
35	MeFOSAA	2355-31-9	N-Methylperfluor-1-octansulfonamidessigsäure
36	EtFOSAA	4151-50-2	N-Ethylperfluor-1-octansulfonamidessigsäure
37	ADONA	919005-14-4	Perfluor-4,8-dioxa-3H-nonansäure
38	9Cl-PF3ONS	756426-58-1	9-Chlorhexadecafluor-3-oxanon-1-sulfonsäure
39	11Cl-PF3OUdS	763051-92-9	11-Chloreicosafluor-3-oxaundecan-1-sulfonsäure
40	6:2-diPAP	57677-95-9	6:2 Fluortelomer phosphatdiester
41	8:2-diPAP	678-41-1	8:2 Fluortelomer phosphatdiester
42	PFECHS	67584-42-3	Perfluor-4-ethylcyclohexan sulfonsäure
43	Capstone A	80475-32-7	N-[3-(Dimethylamino)propyl]-3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-tridecafluorooctansulfonamid-N-oxid
44	Capstone B	34455-29-3	N-(carboxymethyl)-N,N-dimethyl-3-[[{(3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-tridecafluorooctyl)sulfonyl]amino}propan-1-ammonium hydroxid

Neben der Bestimmung der in den Proben enthaltenen PFAS (Teilauftrag A), ist für die entsprechenden Proben zusätzlich (gemäß Teilauftrag B) der Total Oxidisable Precursor Assay (TOP ASSAY) anzuwenden [1], bei dem die in den Proben vorhandenen Substanzen einer oxidativen Behandlung unterzogen werden und dann die PFAS-Analytik erfolgt.

Der TOP Assay dient dazu, unbekannte per- oder teilfluorierte Verbindungen in bekannte PFAS umzuwandeln, welche dann im Rahmen einer zusätzlichen PFAS-Targetanalytik quantifizierbar sind. Diese Vorgehensweise erlaubt Rückschlüsse auf die Gesamtbelastung der Probe mit PFAS, welche zu einem großen Teil durch unbekannte PFAS-Spezies hervorgerufen wird. Nach dieser Behandlung wird die Probe extrahiert und die nun vorhandenen PFAS analytisch über das bereits oben beschriebene Verfahren quantifiziert. Substanzen die durch die oxidative Behandlung im TOP-Assay nachweislich in andere detektierbare Analyten umgewandelt werden, können von der Analytik nach dem TOP-Assay ausgenommen werden.

Die erforderlichen Bestimmungsgrenzen liegen bei $\leq 0,1 \mu\text{g/kg TM}$ für die Bestimmung der Einzelsubstanzen ohne TOP-Assay und bei $\leq 0,1 \mu\text{g/kg TM}$ für die Bestimmung der Einzelsubstanzen mit TOP Assay.

2.3 Herstellung von Eluaten nach Schüttelverfahren (Teilauftrag C+D)

Die Herstellung der Eluate nach Schüttelverfahren mit einem Wasser/Feststoffverhältnis von 2 l/kg erfolgt nach DIN 19529:2015-12: Elution von Feststoffen - Schüttelverfahren zur Untersuchung des Elutionsverhaltens von anorganischen und organischen Stoffen mit einem Wasser/Feststoff-Verhältnis von 2 l/kg.

Als Ausgangsmaterial dienen originalfeuchte Sediment- und Bodenproben.

2.4 Analytik von PFAS in Eluaten (Teilauftrag C+D)

Die Analytik der PFAS in den Eluaten schließt die in Tabelle 1 genannten Analyten ein. Entsprechend Kapitel 2.2, sind für mindestens 17 Analyten die korrespondierenden ^{13}C -markierten Verbindungen als interne Standards einzusetzen.

Die Analytik beinhaltet die flüssigkeitschromatographische Auftrennung mit einer sich anschließenden Detektion durch Tandem-Massenspektrometrie (mit mindestens 2 Übergängen je Analyt). Wenn nötig erfolgt eine Extraktion bzw. eine Aufreinigung.

Neben der Bestimmung, der in den Eluatproben enthaltenen PFAS (Teilauftrag C) ist für die entsprechenden Eluate (Teilauftrag D) zusätzlich der Total Oxidisable Precursor Assay (TOP ASSAY) anzuwenden (siehe Kapitel 2.2), bei dem die in den Proben vorhandenen Substanzen einer oxidativen Behandlung unterzogen werden und dann die PFAS-Analytik erfolgt.

Die erforderlichen Bestimmungsgrenzen liegen bei $\leq 1 \text{ ng/L}$ für die Bestimmung der Einzelsubstanzen ohne TOP-Assay und bei $\leq 1 \text{ ng/L}$ für die Bestimmung der Einzelsubstanzen mit TOP Assay.

2.5 Analytik von PFAS in Wasserproben (Teilauftrag E+F)

Die Analytik der PFAS in den Wasserproben schließt die in Tabelle 1 genannten Analyten ein. Entsprechend Kapitel 2.2, sind für mindestens 17 Analyten die korrespondierenden ^{13}C -markierten Verbindungen als interne Standards einzusetzen.

Die Analytik beinhaltet die flüssigkeitschromatographische Auftrennung mit einer sich anschließenden Detektion durch Tandem-Massenspektrometrie (mit mindestens 2 Übergängen je Analyt). Wenn nötig erfolgt eine Extraktion bzw. eine Aufreinigung.

Neben der Bestimmung der in den Wasserproben enthaltenen PFAS (Teilauftrag E) ist für die entsprechenden Wasserproben (Teilauftrag F) zusätzlich der Total Oxidisable

Precursor Assay (TOP ASSAY) anzuwenden (siehe Kapitel 2.2), bei dem die in den Proben vorhandenen Substanzen einer oxidativen Behandlung unterzogen werden und dann die PFAS-Analytik erfolgt.

Die erforderlichen Bestimmungsgrenzen liegen bei ≤ 1 ng/L für die Bestimmung der Einzelsubstanzen ohne TOP-Assay und bei ≤ 1 ng/L für die Bestimmung der Einzelsubstanzen mit TOP Assay.

2.6 Analytik von PFAS in Pflanzenmaterial (Teilauftrag G+H)

Die getrockneten und gemahlenen Proben des Pflanzenmaterials sind auf die Substanzen aus Tabelle 1 zu untersuchen.

Innerhalb der anzuwendenden Analytik, sind für mindestens 17 Analyten die korrespondierenden ^{13}C -markierten Verbindungen als interne Standards einzusetzen.

Die Analytik beinhaltet die Extraktion des Pflanzenmaterials, wenn nötig eine Aufreinigung sowie die flüssigkeitschromatographische Auftrennung mit einer sich anschließenden Detektion durch Tandem-Massenspektrometrie (mit mindestens 2 Übergängen je Analyt)

Neben der Bestimmung der in den Pflanzenmaterial-Proben enthaltenen PFAS (Teilauftrag G), ist für die entsprechenden Pflanzenmaterial-Proben zusätzlich (gemäß Teilauftrag H) der Total Oxidisable Precursor Assay (TOP ASSAY) anzuwenden [1], bei dem die in den Proben vorhandenen Substanzen einer oxidativen Behandlung unterzogen werden und dann die PFAS-Analytik erfolgt.

Die erforderlichen Bestimmungsgrenzen liegen bei $\leq 0,1$ µg/kg TM für die Bestimmung der Einzelsubstanzen ohne TOP-Assay und bei $\leq 0,1$ µg/kg TM für die Bestimmung der Einzelsubstanzen mit TOP Assay.

3. Fristen, Datenübermittlung und Dokumentation

Nach Zuschlagserteilung werden die Proben innerhalb von 2 Wochen an den Auftragnehmer übersandt.

Die Ergebnisse der Untersuchung aller Proben (inkl. der Qualitätssicherung) sind innerhalb von 6 Wochen nach dem Probeneingang dem Auftraggeber vorzulegen. Sie sind in µg/kg TM bzw. in ng/L anzugeben und elektronisch (MS Excel) an den Auftraggeber zu übermitteln. Daneben sind alle Messdaten auf einem Datenträger an die BfG zu übermitteln.

Eine detaillierte Methodenbeschreibung der angewendeten Elutionsmethodik und der Analysen-verfahren sind der Datensendung beizulegen. Darüber hinaus ist der methodische Blindwert für jeden Analyten anzugeben.

Nach Abschluss der Analysen sind die verbleibenden Probenmengen bruch- und verlustsicher zu verpacken und nach Absprache mit dem Auftraggeber vom Auftragnehmer an diesen zurück zu senden. Die Rücksendekosten sind im Angebotspreis enthalten.

4. Mindestanforderungen

Mit dem Angebot sind die folgenden Unterlagen einzureichen:

1. Eine nachvollziehbare und aussagekräftige Beschreibung des Analysenverfahrens (Arbeitsanweisung) für die Bestimmung der PFAS in Boden und Sediment inkl. der Verfahrenskenndaten (v.a. Bestimmungsgrenzen). Die Beschreibung muss mindestens die Extraktion, den Top-Assay und die Detektion umfassen. Die verwendeten Triple-Quadrupol-Massenspektrometer sind ebenfalls anzugeben.
2. Für die Analytik der PFAS in Feststoffen und Eluat (Perfluorpropionsäure, Perfluorbutansäure, Perfluorpentansäure, Perfluorhexansäure, Perfluorheptansäure, Perfluoroktansäure, Perfluornonansäure, Perfluordekansäure, Perfluorundecansäure, Perfluordodekansäure, Perfluorotridekansäure, Perfluortetradecansäure, 7H-Dodecafluorheptansäure, 2H,2H-Perfluordecansäure, 2H,2H,3H,3H-Perfluorundecansäure, Perfluorbutansulfonsäure, Perfluorpentansulfonsäure, Perfluorhexansulfonsäure, Perfluorheptansulfonsäure, Perfluoroktansulfonat (linear), Perfluoroktansulfonat (verzweigt), Perfluornonansulfonat, Perfluordekansulfonsäure, Perfluorundecansulfonsäure, Perfluordodekansulfonsäure, Perfluortridekansulfonsäure, 1H,1H,2H,2H-Perfluorhexansulfonsäure, 1H,1H,2H,2H-Perfluoroktansulfonsäure, 1H,1H,2H,2H-Perfluordecansulfonsäure, 2,3,3,3-Tetra-fluor-2-(1,1,2,2,3,3,3-hepta-fluorpropoxy)propansäure, Perfluoroktansulfonamid, N-Methylperfluoroktan-sulfonamid, N-Ethylperfluoroktan-sulfonamid, Perfluor-1-octansulfonamidessigsäure, N-Methylperfluor-1-octansulfonamidessigsäure, N-Ethylperfluor-1-octansulfonamidessigsäure, Perfluor-4,8-dioxa-3H-nonansäure, 9-Chlorhexadecafluor-3-oxanon-1-sulfonsäure, 11-Chloreicosafluor-3-oxaundecan-1-sulfonsäure, 6:2 Fluortelomer phosphatdiester, 8:2 Fluortelomer phosphatdiester, Perfluor-4-ethylcyclohexan sulfonsäure, N-[3-(Dimethylamino)propyl]-3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-tridecafluoroktansulfonamid-N-oxid, N-(carboxymethyl)-N,N-dimethyl-3-[(3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-tridecafluorooctyl)sulfonyl]amino}propan-1-aminium hydroxid) sind mindestens 17 isotopenmarkierte (z.B. $^{13}\text{C}/^{15}\text{N}/^2\text{H}/^{18}\text{O}$) Analoga der Analyten als interne

Standards zu verwenden. Die verwendeten internen Standardsubstanzen, inkl. ihrer Zuordnung zu den Analyten sind in einer Liste nachzuweisen.

Soweit die vorgenannten Unterlagen nicht mit dem Angebot eingereicht werden oder die geforderten Angaben nicht enthalten sind, führt dies zum Ausschluss im weiteren Vergabeverfahren.

5. Literaturhinweise

1. Houtz, E.F. und D.L. Sedlak, *Oxidative conversion as a means of detecting precursors to perfluoroalkyl acids in urban runoff*. Environmental science & technology, 2012. **46**(17): p. 9342-9349.