

Vorkommen und ökologische Relevanz polyfluorierter organischer Schadstoffe in der Meeresumwelt

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades
des Fachbereiches Chemie
der Universität Hamburg

vorgelegt von

Christina Caliebe
aus Bremen

Hamburg 2007

Diese Arbeit ist im Zeitraum von Januar 2003 bis Oktober 2006 im Bundesamt für Seeschifffahrt und Hydrographie unter der Leitung von Herrn Dr. Theobald in Zusammenarbeit mit dem Institut für Organische Chemie der Universität Hamburg im Arbeitskreis von Herrn Prof. Dr. H. Hühnerfuss angefertigt worden.

1. Gutachter: Prof. Dr. H. Hühnerfuss

2. Gutachter: Prof. Dr. Dr. h.c. W. Francke

Tag der Disputation: 07.12.2007

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung.....	26
1.1	Hintergrund und Stand der Forschung.....	29
1.2	Ziele der Arbeit.....	30
2	Wasseranalytik.....	31
2.1	Methodenentwicklung	31
2.1.1	Probenahme.....	32
2.1.2	Festphasenextraktion (SPE).....	33
2.1.2.1	Beschreibung des Zymark Auto-Trace-Systems.....	34
2.1.2.2	Allgemeine Systembeschreibung des EPOS.....	34
2.1.2.3	Modifizierung des EPOS-Probennehmers und Entwicklung eines „Neuen EPOS“ (NEPOS).....	36
2.1.3	Methodenoptimierung für die Elution	37
2.1.3.1	Elutionsmittel	37
2.1.3.2	Elutionsmenge.....	38
2.1.4	Methodenoptimierung für die Extraktion	39
2.1.4.1	Einfluß der Säuremenge auf die Extraktionsausbeute	39
2.1.4.2	Durchbruchversuch	42
2.1.5	Detektion und Bestimmung	43
2.1.5.1	Optimierung der massenspektrometrischen Bedingungen	43
2.1.5.2	Auftrennung der Ziel-Substanzen mittels HPLC mit anschließender massenspektrometrischer Detektion	46
2.1.5.3	Reinheit der verwendeten Standards.....	50
2.2	Methodenvalidierung	52
2.2.1	Selektivität	53
2.2.2	Messpräzision	53
2.2.3	Methodenpräzision.....	54

2.2.4	Blindwerte	55
2.2.4.1	Blindwertuntersuchungen für das EPOS-Gerät	56
2.2.4.2	Systemblindwert/Säulenblindwert des EPOS-Gerätes.....	57
2.2.4.3	Elutionsblindwerte der HPLC-Pumpe	57
2.2.4.4	Elutionsblindwerte mit der Taumelkolbenpumpe.....	58
2.2.4.5	Gesamtblindwerte	59
2.2.4.5.1	Gesamtblindwert des EPOS (Polarsternfahrt).....	59
2.2.4.5.2	Gesamtblindwert des NEPOS (Polarsternfahrt).....	59
2.2.4.5.3	Gesamtblindwert des NEPOS (Ostseefahrt, Ga 442).....	61
2.2.4.5.4	Gesamtblindwert des NEPOS (Nordseefahrt, Ga 446)	62
2.2.4.6	Systemblindwert / Säulenblindwert des NEPOS Gerätes	62
2.2.4.7	Ausblick: kritische Beurteilung von Blindwerten.....	63
2.2.5	Wiederfindungen.....	63
2.2.6	Bestimmungsgrenzen	66
2.2.7	Arbeitsbereich	67
2.2.8	Ringversuch	72
2.2.8.1	Untersuchung einer Standardlösung mit unbekanntem Analytgehalt.....	72
2.2.8.2	Ergebnisse des Ringversuches „RIVO“	73
2.2.8.2.1	Zusammenfassung der Ringversuchsergebnisse für die einzelnen Matrizes	75
2.2.8.2.2	Ergebnisse des Ringversuches für die Standardlösung.....	78
2.2.8.2.3	Ergebnisse des Ringversuches für die Wasserprobe	79
2.3	Ergebnisse.....	80
2.3.1	Verteilung der perfluorierten organischen Schadstoffe in Wasserproben der Deutschen Bucht	80
2.3.2	Verteilung der perfluorierten organischen Schadstoffe in der gesamten Nordsee	83
2.3.3	Verteilung der perfluorierten organischen Schadstoffe in Wasserproben der Grönlandsee	85

2.3.4	Verteilung der perfluorierten organischen Schadstoffe in Wasserproben der Ostsee	88
3	Sedimentanalytik	90
3.1	Methodenentwicklung	90
3.1.1	Probenahme.....	90
3.1.2	Optimierung der Extraktion	91
3.1.2.1	Versuche mit feuchtem Sediment	91
3.1.2.2	Überprüfung der Extraktionsausbeute	93
3.1.3	Clean-up von Sediment-Extrakten.....	94
3.1.3.1	Ermittlung der Verluste beim Clean-up.....	94
3.1.3.2	Ermittlung der Ursache des Verlustes an PFOSA während des Clean-Ups	94
3.1.3.3	Wiederfindung beim Clean-up in Beladungsrichtung	96
3.1.3.4	Clean-up mit Envi-Carb	97
3.1.3.4.1	Einfluss von Essigsäure auf das Clean-up mit Envi-Carb.....	97
3.1.3.4.2	Überprüfung der Wiederfindung des Clean-Ups mit Envi-Carb	98
3.1.3.5	Untersuchung verschiedener Clean-up-Verfahren (Envi-Carb und HR-P) hinsichtlich ihres Aufreinigungseffektes	99
3.1.3.5.1	Envi-Carb	99
3.1.3.5.2	HR-P.....	100
3.1.3.5.3	Envi-Carb gefolgt von HR-P.....	100
3.1.3.6	Vergleich unterschiedlicher Clean-up-Verfahren anhand einer realen Probe	102
3.2	Methodenvalidierung	105
3.2.1	Selektivität	105
3.2.2	Messpräzision	105
3.2.3	Methodenpräzision.....	105
3.2.4	Blindwerte.....	106
3.2.5	Wiederfindung	106

3.2.6	Bestimmungsgrenzen	107
3.2.7	Arbeitsbereich	108
3.3	Ergebnisse	109
3.3.1	Konzentrationen in Sedimentproben aus Nord- und Ostsee	109
4	Analytik von Biotaprobe.....	113
4.1	Methodenentwicklung	113
4.1.1	Probenahme, Transport, Präparation und Aufbewahrung.....	114
4.1.2	Vorbereitung und Homogenisierung von Biotaprobe.....	114
4.1.3	Extraktion.....	114
4.1.3.1	Extraktion mit Methanol	115
4.1.4	Clean-up	116
4.1.4.1	Gelpermeationschromatographie (GPC).....	116
4.1.4.2	Clean-up mit HR-P und Ausfrieren der Probe	117
4.1.4.2.1	Qualitative Untersuchung der unterschiedlichen Fraktionen.....	118
4.1.4.2.2	Entfernung der Fette durch Ausfrieren.....	119
4.1.4.3	Clean-up mit Envi-Carb	121
4.1.4.4	Fazit der verschiedenen Aufreinigungsschritte.....	121
4.1.4.5	Optimierung der HPLC-Auftrennung bezüglich Matrixbestandteilen.....	123
4.1.4.5.1	Einfluß des Gradienten auf die Trennleistung.....	124
4.1.4.5.2	Untersuchung des Temperatureinflusses.....	124
4.1.4.5.3	Verwendung einer Phenylsäule	126
4.1.4.5.4	Verwendung einer MaxRP-Trennsäule	126
4.1.4.5.5	Kombination aus MaxRP-Trennsäule und Phenylsäule.....	127
4.1.4.5.6	Kombinationen aus Phenyl- und Hydrosäule.....	128
4.1.4.6	Wahl eines geeigneten internen Standards zur Quantifizierung von Biotaprobe	134
4.2	Methodenvalidierung	138
4.2.1	Selektivität	138

4.2.2	Messpräzision	139
4.2.3	Methodenpräzision.....	139
4.2.4	Blindwerte.....	140
4.2.5	Wiederfindung	140
4.2.6	Bestimmungsgrenzen.....	142
4.2.7	Arbeitsbereich.....	142
4.2.8	Ringversuch	143
4.2.8.1	Leberprobenextrakt	143
4.2.8.2	Fischmuskelprobe	143
4.3	Ergebnisse.....	145
4.3.1	Gehalte im Muskelfleisch von Fischen aus der Nordsee.....	145
4.3.2	Gehalte in Lebern von Fischen aus der Nordsee	146
4.3.3	Gehalte im Muskelfleisch von Fischen aus der Ostsee.....	147
4.3.4	Gehalte in Lebern von Fischen aus der Ostsee	148
5	Diskussion.....	150
5.1	Diskussion der Ergebnisse	150
5.1.1	Diskussion zu den Wasserwerten.....	150
5.1.2	Diskussion Schneeproben/Wasserproben Arktis	150
5.1.3	Diskussion zu den Sedimentwerten	151
5.1.4	Diskussion der Biotadaten	151
5.2	Toxikologische Bewertungen	151
5.2.1	Toxikologische Bewertung der gefundenen Gehalte in Fischproben für den Menschen	151
5.2.2	Toxikologische Bewertung von PFT-Gehalten im Trinkwasser	152
5.2.3	Toxikologische Bewertung der Konzentrationen im Meerwasser in Bezug auf die Lebewesen im Meer	153
5.3	Untersuchungen der Korrelationen von PFCs untereinander bzw. PFOA und PFOS mit polaren Pestiziden in Wasserproben	154

5.3.1	Untersuchung der Korrelationen von PFCs untereinander in Wasserproben aus der Ostsee, der Deutschen Bucht und der übrigen Nordsee	154
5.3.2	Untersuchung der Korrelationen von PFOA und PFOS in Wasserproben aus der Ostsee und der Deutschen Bucht mit „polaren Pestiziden“	162
5.4	Vergleich der gefundenen Gehalte in Wasser-, Sediment- und Biotaprobe mit Literaturdaten.....	166
5.4.1	Vergleich der gefundenen Gehalte in Wasserproben zu anderen Untersuchungen	166
5.4.2	Vergleich der gefundenen Gehalte in Sedimentproben zu anderen Untersuchungen	174
5.4.3	Vergleich der gefundenen Gehalte in Fischproben zu anderen Untersuchungen	177
5.5	Anreicherungen der PFCs im Sediment beziehungsweise in Fischproben.....	185
5.6	Vergleich der gefundenen PFC-Konzentrationen in Wasser, Sediment und Fisch mit anderen Schadstoffen.....	188
5.7	Ausblick.....	191
6	Zusammenfassung	192
7	Summary.....	195
8	Experimenteller Teil	198
8.1	Verwendete Geräte	198
8.2	Verwendete Chemikalien.....	199
9	Literaturverzeichnis	201
10	Anhang.....	208

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1 : Schematische Darstellung der Analysenmethode für Wasserproben	32
Abbildung 2: Glaskugelschöpfer 1: 10 L-Standardreaktionsgefäß mit breiter Einschnürung und Planschliff LF100; 2: Edelstahlkorb; 3: Verschlusskappe; 4: Glasrohr; 5: federbetätigter Bügelgriff; 6: hydrographischer Draht; 7: Schraubzwinde; 8: Auslöser; 9: Leininentlastung; 10: O-Ring Dichtung; 11: Metallring; 12: Verschlusskappe [24]	33
Abbildung 3: Schematische Darstellung des EPOS, parametert wird das Gerät über einen Computer (μC = Mikrocontroller)	35
Abbildung 4: NEPOS (Neuer EPOS).....	36
Abbildung 5: HPLC-MS-Scan-Lauf zwischen 480 und 500 atomaren Masseneinheiten einer mit 25 mL HCl angesäuerten Spike-Probe (oben) und einer mit 0,5 mL HCl (unten) angesäuerten dotierten Probe	41
Abbildung 6: Produktionenscan von Perfluoroctansäure (PFOA), Precursorion: 412,910 amu, Scanbereich: CE -130 bis -5 (Vorgabe: Suche nach den sechs intensivsten Peaks) (Konzentration 0,2 ng/ μL)	44
Abbildung 7: Produktionenscan der Perfluoroctansulfonsäure (PFOS), Precursorion 498,815 amu, Scanbereich: CE -130 bis -5 (Vorgabe: Suche nach den sechs intensivsten Peaks) (Konzentration 0,2 ng/ μL)	44
Abbildung 8: Produktionenscan von Perfluoroctansulfonamid (PFOSA), Precursorion 497,914 amu, Scanbereich: CE -130 bis -5 (Vorgabe: Suche nach den sechs intensivsten Peaks) (Konzentration 0,5 ng/ μL)	45
Abbildung 9: Chromatographische Auftrennung der perfluorierten organischen Verbindungen auf einer Phenyl-RP-Säule (Synergi TM -Polar-RP [®] ; 75 x 2 mm, Wasser/Methanol-Gradientenprogramm von 20 % bis 95 % Methanol, 10 mM Ammoniumacetat/Essigsäure Puffer, 2003).....	47
Abbildung 10: TIC eines Standardgemisches	48
Abbildung 11: XIC eines Standardgemisches auf einer Hydro-RP-Säule (Synergi TM - Hydro-RP; 75 x 2 mm)	48
Abbildung 12: MRM-Chromatogramme der PFCs (oben) und der internen Standards (unten); Säulenkombination: Synergi TM Polar-RP [®] Säule (50x2 mm) und Synergi TM Hydro-RP Säule (75x2 mm); Wasser/Methanol-Gradient von 20 % bis 95 % Methanol, 10 mM Ammoniumacetat/Essigsäure Puffer.....	50
Abbildung 13: Chromatogramm für PFOS der Standardlösung (links) und einer Wasserprobe der Station Amru 2 (rechts)	51

Abbildung 14: Vergleich analysierter Konzentrationen mit der relativen Standardabweichung für Proben der Station Kalkgrund (Kalkgr.)	54
Abbildung 15: Zusammenfassende Darstellung möglicher Blindwertanteile bei der Analytik von Wasserproben: Elutionsblindwert (Elution Blank), Blindwert bei der Messung (LC/MS Blank) und Probenahmeblindwert (Sampling Blank) zum Gesamtblindwert.....	61
Abbildung 16: Kalibriergerade der Perfluorbutansulfonsäure (Konzentrationsbereich 0,2 ng/mL bis 20 ng/mL).....	68
Abbildung 17: Kalibriergerade der Perfluorhexansäure (Konzentrationsbereich 0,2 ng/mL bis 20 ng/mL).....	68
Abbildung 18: Kalibriergerade der Perfluorhexansulfonsäure (Konzentrationsbereich 0,2 ng/mL bis 20 ng/mL).....	69
Abbildung 19: Kalibriergerade der Perfluorheptansäure (Konzentrationsbereich 0,2 ng/mL bis 20 ng/mL).....	69
Abbildung 20: Kalibriergerade der Perfluoroctansäure (Konzentrationsbereich 0,2 ng/mL bis 20 ng/mL).....	70
Abbildung 21: Kalibriergerade der Perfluoroctansulfonsäure (Konzentrationsbereich 0,2 ng/mL bis 20 ng/mL).....	70
Abbildung 22: Kalibriergerade der Perfluoronansäure (Konzentrationsbereich 0,2 ng/mL bis 20 ng/mL).....	71
Abbildung 23: Kalibriergerade der Perfluordecansäure (Konzentrationsbereich 0,2 ng/mL bis 20 ng/mL).....	71
Abbildung 24: Kalibriergerade des Perfluoroctansulfonamids (Konzentrationsbereich 0,2 ng/mL bis 20 ng/mL).....	72
Abbildung 25: Konzentrationen der perfluorierten organischen Analyten in Wasserproben der Deutschen Bucht im Mai 2004 (GA 419).....	80
Abbildung 26: Ergebnisse der Konzentrationen (in ng/L) in Wasserproben der Deutschen Bucht, Gauss-Fahrt 446/2	83
Abbildung 27: Räumliche Verteilung der perfluorierten Analyten in Wasserproben der Nordsee; Gauss-Fahrt 446/1	84
Abbildung 28: Konzentrationen [pg/L] von PFOA und PFOS im Oberflächenwasser der Grönlandsee (Jun/Jul 2004), Stationsbezeichnungen: 1 Tromsø, 2 HMMV, 3 HMMV/LV 1, 4 Trans 75/1, 5 Trans 75/LV 2, 6 Trans 75/2, 7 Trans 75/3, 8 Trans 75/LV 3, 10 Trans 75/LV 4, 11 Trans 75/PS 63, 12 Trans 75/4, 13 Trans 75/5, 14 Trans 75/LV 5, 18 Track/PS 93/1, 19 Track/2, 21 Track/4, 22 HG 1, 23 HG 2/LV 6, 24 HG 3/LV 7, 25 HG 4, 26 HG 133.....	86
Abbildung 29: Konzentrationen [pg/L] von PFHpA, PFHxA und PFHxS im Oberflächenwasser der Grönlandsee (Jun/Jul 2004) 1 Tromsø, 2 HMMV, 3	

HMMV/LV 1, 4 Trans 75/1, 5 Trans 75/LV 2, 6 Trans 75/2, 7 Trans 75/3, 8 Trans 75/LV 3, 10 Trans 75/LV 4, 11 Trans 75/PS 63, 12 Trans 75/4, 13 Trans 75/5, 14 Trans 75/LV 5, 18 Track/PS 93/1, 19 Track/2, 21 Track/4, 22 HG 1, 23 HG 2/LV 6, 24 HG 3/LV 7, 25 HG 4, 26 HG 133	87
Abbildung 30: Vergleich der Mediane der Wasserproben mit den Medianen der Schneeproben.....	88
Abbildung 31: Konzentrationen der perfluorierten Analyten in Wasserproben der Ostsee (Gauss-Fahrt 442, Juni 2005)	89
Abbildung 32: Schematische Darstellung der Analysenmethode für Sedimentproben	90
Abbildung 33: Kleiner Kastengreifer (links) und Gemini-Corer (rechts).....	91
Abbildung 34: Vergleich der Scan-Läufe einer mit Envi-Carb, einer mit HR-P und einer mit Envi-Carb und HR-P aufgereinigten Sedimentprobe.....	101
Abbildung 35: Scan-Lauf einer nicht aufgereinigten Sedimentprobe.....	101
Abbildung 36: Verteilung perfluorierter organischer Schadstoffe in Nord- und Ostsee in $\mu\text{g}/\text{kg}$ Trockengewicht; in blauer Schrift (kursiv) sind die Stationsabkürzungen angegeben, in schwarzen Zahlen sind die für das Sediment bestimmten TOC-Gehalte beziffert, EG = Erfassungsgrenze ($< 0,6$ ng/mg für ES 1 und UE 70 und $< 0,5$ ng/mg für Arko 1), LOQ = Limit of Quantification.....	109
Abbildung 37: Verteilung perfluorierter organischer Schadstoffe in Nord- und Ostsee in ng/mg TOC, in blauer Schrift sind die Stationsabkürzungen angegeben, EG = Erfassungsgrenze ($< 0,6$ ng/mg für ES 1 und UE 70 und $< 0,5$ ng/mg für ARKO 1)	111
Abbildung 38: Überprüfung der Konzentrationen von PFOA (links) und PFOS (rechts) auf mögliche Korrelation mit dem TOC-Gehalt (alle Werte)	111
Abbildung 39: Überprüfung der Konzentrationen von PFOA (links) und PFOS (rechts) auf mögliche Korrelation mit dem TOC-Gehalt (Nordseeproben)	112
Abbildung 40: Überprüfung der Konzentrationen von PFOA (links) und PFOS (rechts) auf mögliche Korrelation mit dem TOC-Gehalt (Ostseeproben)	112
Abbildung 41: Schematische Darstellung der Analysenmethode für Biotapproben.....	113
Abbildung 42: Unterschiede im Scan-Lauf von Eluaten einer mit reinem Wasser (links) und einer mit 60 % Methanol (rechts) gewaschenen Säule (oben 1. Fraktion, unten 2. Fraktion).....	119
Abbildung 43: Vergleich Retentionszeiten PFOA eines nicht ausgefrorenen Extrakts (rechts) mit ausgefrorenem Extrakt	122
Abbildung 44: Vergleich Retentionszeiten PFOS eines nicht ausgefrorenen Extrakts (rechts) mit ausgefrorenem Extrakt	122

Abbildung 45: Vergleich Retentionszeiten PFOSA eines nicht ausgefrorenen Extrakts (rechts) mit ausgefrorenem Extrakt	122
Abbildung 46: Chromatogramme PFOA, PFOS und PFOSA eines Kalibrierstandards.....	122
Abbildung 47: Vergleich des PFOA-Peaks bei der Auftrennung mit einer Hydrosäule (links) zur Auftrennung mit einer Phenylsäule (rechts)	123
Abbildung 48: Vergleich des PFOS-Peaks bei der Auftrennung mit einer Hydrosäule (links) zur Auftrennung mit einer Phenylsäule (rechts)	123
Abbildung 49: Auftrennung einer dotierten Fischleberprobe mit einer Hydrosäule (oben bei 23 °C, unten bei 40 °C).....	125
Abbildung 50: Auftrennung einer dotierten Fischleberprobe mit einer Phenylsäule.....	126
Abbildung 51: Auftrennung einer dotierten Fischleberprobe mit einer MaxRP - Trennsäule	127
Abbildung 52: Auftrennung einer dotierten Fischleberprobe mit einer Säulenkombination aus Max RP und Phenylsäule	127
Abbildung 53: Auftrennung mit einer Kombination aus Phenylvorsäule und Hydrosäule ...	128
Abbildung 54: Auftrennung durch eine Säulenkombination von Hydro- und Phenylsäule (oben) und einer Kombination von Phenyl- und Hydrosäule (unten)	129
Abbildung 55: Auftrennung einer dotierten Fischleberprobe durch eine Säulenkombination aus Phenyl- und Hydrosäule (50 mm + 75 mm)	130
Abbildung 56: Scanlauf einer mit Hydrosäule aufgetrennten Probe (oben) und Scanlauf einer mit der Säulenkombination Phenyl- und Hydrosäule aufgetrennten Probe.....	131
Abbildung 57: Zeitausschnitt eines Scanlaufs einer mit Hydrosäule getrennten Probe (oben) sowie das Spektrum bei einer Retentionszeit von 24,994 min (unten).....	132
Abbildung 58: Zeitausschnitt eines Scanlaufs einer mit Säulenkombination aus Phenyl- und Hydrosäule getrennten Probe (oben) sowie das Spektrum bei einer Retentionszeit (RT) von 26,246 min (mitte) (RT von PFOA) und das Spektrum bei einer Retentionszeit von 26,546 min (unten) (RT von verschobener Störkomponente)	133
Abbildung 59: Abtrennung der Störungskomponente einer Fischleberprobe vom PFOS durch eine Säulenkombination aus Phenyl- und Hydrosäule (50 mm + 75 mm).....	138
Abbildung 60: Räumliche Verteilung der Konzentrationen ausgewählter PFC in Klieschenfilets (µg/kg Feuchtgewicht) in der Nordsee	145
Abbildung 61: Räumliche Verteilung der Konzentrationen ausgewählter PFC in Klieschenlebern (µg/kg Feuchtgewicht) in der Nordsee	146

Abbildung 62: Konzentrationen ausgewählter PFC in Fischmuskelproben (Kliesche (K) bzw. Dorsch (D) in $\mu\text{g}/\text{kg}$ Feuchtgewicht in der Ostsee	148
Abbildung 63: Konzentrationen ausgewählter PFC in Leberproben (Kliesche (K) bzw. Dorsch (D)) in $\mu\text{g}/\text{kg}$ Feuchtgewicht in der Ostsee.....	149
Abbildung 64: Korrelationsgerade von PFOA/PFHpA in der gesamten Nordsee.....	154
Abbildung 65: Korrelationsgeraden von PFHpA und PFOA in der Ostsee (oben links), in der Deutschen Bucht (oben rechts), im englischen Kanal (unten links) und in der nordöstlichen Nordsee (unten rechts).....	155
Abbildung 66: Konzentrationen von PFOA, PFOS und PFHxS und in der Ostsee, auf der X-Achse sind die Stationen angegeben, auf der Y-Achse sind die Konzentrationen aufgeführt.....	156
Abbildung 67: Korrelation von PFOS und PFHxS bzw. PFOS und PFOA in der Ostsee.....	156
Abbildung 68: Darstellung der Korrelationen von PFOA und PFOS bzw. PFBS in der Deutschen Bucht (oben links) sowie der Korrelationen von PFOA und PFOS bzw. PFBS im englischen Kanal und der nordöstlichen Nordsee (unten links und rechts)	157
Abbildung 69: Darstellung des Konzentrationsverlaufes von PFOA, PFOS und PFBS in der Deutschen Bucht (links) und in der übrigen Nordsee (rechts)	157
Abbildung 70: Korrelationen von PFOA und PFHxA bzw. PFHxS in der Deutschen Bucht (links oben) im englischen Kanal und in der nordöstlichen Nordsee (unten links und rechts)	158
Abbildung 71: Darstellung der Korrelation zwischen PFOS und PFHxA bzw. PFHxS in der Deutschen Bucht (links oben), im englischen Kanal und in der nordöstliche Nordsee (links und rechts unten)	159
Abbildung 72: Korrelationen zwischen PFOS und PFHpA bzw. PFNoA in der Deutschen Bucht (links oben), dem englischen Kanal und in der nordöstliche Nordsee (links und rechts unten)	160
Abbildung 73: Konzentrationsverläufe von PFHxA, PFHxS, PFHpA und PFNoA in der Deutschen Bucht (links) bzw. in der übrigen Nordsee (rechts).....	160
Abbildung 74: Lineare Abhängigkeit von Dichlorprop und PFOA bzw. PFOS in der Ostsee (links) bzw. Dichlorprop und PFOA bzw. PFOS in der Deutschen Bucht (rechts)	162
Abbildung 75: Lineare Abhängigkeit von Isoproturon und PFOA bzw. PFOA in der Ostsee (links) bzw. Isoproturon und PFOA bzw. PFOA in der Deutschen Bucht (rechts)	162
Abbildung 76: Lineare Abhängigkeit von 2,4-D und PFOA bzw. PFOS in der Ostsee (links) bzw. 2,4-D und PFOA bzw. PFOS in der Deutschen Bucht (rechts)....	163

Abbildung 77: Lineare Abhängigkeit von Desethylatrazin und PFOA bzw. PFOS in der Ostsee (links) bzw. Desethylatrazin und PFOA bzw. PFOS in der Deutschen Bucht (rechts).....	163
Abbildung 78: Lineare Abhängigkeit von Hexazinon und PFOA bzw. PFOS in der Ostsee (links) bzw. in der Deutschen Bucht (rechts).....	164
Abbildung 79: Lineare Abhängigkeit von Chlortoluron und PFOA bzw. PFOS in der Ostsee (links) bzw. in der Deutschen Bucht (rechts).....	164
Abbildung 80: PFC-Anreicherungsverhältnisse zwischen Sediment und Wasser: links Sedimentwertbezug auf die Trockenmasse; rechts Sedimentwertbezug auf den TOC-Gehalt	185
Abbildung 81: Anreicherungen der PFCs im Klieschenfilet (links) beziehungsweise in der Klieschenleber (rechts).....	186

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Strukturformeln ausgewählter perfluorierter organischer Verbindungen	26
Tabelle 2: Ergebnisse der Elutionsversuche (Angaben in ng/L).....	37
Tabelle 3: Ergebnisse der Elutionsmengen-Versuche (Angaben in ng/L).....	39
Tabelle 4: Flächenwerte der Spike-Versuche unter Zugabe von verschiedenen Mengen von Salzsäure	40
Tabelle 5: Ergebnisse einer dotierten angesäuerten und einer dotierten unangesäuerten Seewasserprobe (Angaben in ng/L).....	42
Tabelle 6: Ergebnisse des Durchbruch-Versuchs (Angaben in ng/L).....	42
Tabelle 7: Massenspektrometrische Parameter	45
Tabelle 8: Gradientenprogramm der HPLC Trennung von PFCs bei Verwendung einer Synergi TM Polar-RP [®] Säule (75x2 mm).....	46
Tabelle 9: modifiziertes Gradientenprogramm der HPLC Trennung von PFCs bei Verwendung einer Synergi TM Hydro-RP Säule (75x2 mm).....	47
Tabelle 10: Gradientenprogramm der HPLC Trennung von PFCs bei Verwendung einer Kombination aus einer Synergi TM Polar-RP [®] Säule (50x2 mm) und einer Synergi TM Hydro-RP Säule (75x2 mm).....	49
Tabelle 11: Fünffachinjektion einer Probe [ng/L] der Station Kalkgrund (Kalkgr.)	53
Tabelle 12: Ergebnisse von 6 Parallelproben [ng/L] der Station Kalkgrund mit Mittelwertbildung und relativer Standardabweichung	55
Tabelle 13: Überprüfung des verwendeten Methanols sowie destilliertem Methanols auf Blindwertgehalte sowie Überprüfung der Elution mit der HPLC-Pumpe (Angaben in pg/L berechnet für ein Probenvolumen von 10 L).....	58
Tabelle 14: Elutionsblindwerte (Taumelkolbenpumpe) (Angaben in pg/L), Probenaufarbeitung Polarsternfahrt (NEPOS-Proben).....	58
Tabelle 15: Elutionsblindwerte (Angaben in pg/L) bei der Probenaufarbeitung der Ostseeproben (GA 442) und der Nordseeproben (GA 446).....	59
Tabelle 16: Blindwerte des EPOS (Angaben in pg/L)	59
Tabelle 17: Gesamtblindwerte des NEPOS (Polarsternfahrt) (Angaben in pg/L)	60
Tabelle 18: Blindwertanteile und Bestimmungsgrenzen der NEPOS-Proben (Polarsternfahrt) (Angaben in pg/L).....	60
Tabelle 19: Gesamtblindwerte während der Ostseefahrt (GA 442) (Angaben in pg/L)	61

Tabelle 20: Gesamtblindwert der Blindwertproben von der Nordseefahrt GA 446 (Angaben in pg/L)	62
Tabelle 21: Systemblindwerte des NEPOS Gerätes (Angaben in pg/L)	63
Tabelle 22: Ergebnisse des Wiederfindungsversuchs (Angaben in ng/L), dotierte Menge: 1 mL einer 100 ng/mL Spikelösung auf 10 L Seewasser/Elbe Mischung (relative Wiederfindungen bezogen auf D ₃ -Mecoprop)	64
Tabelle 23: Wiederfindungsversuche Polarsternfahrt (EPOS) (Angaben in %) (Seewasserleitung: auf dem Weg zu Station PS 137-1) (relative Wiederfindungen bezogen auf D ₃ -Mecoprop)	64
Tabelle 24: Wiederfindungsversuche Polarsternfahrt (NEPOS) (Angaben in %) (Station HG 133 und HG 137) (relative Wiederfindungen bezogen auf D ₃ - Mecoprop)	65
Tabelle 25: Wiederfindungsversuche während der Ostseefahrt (GA 442) (Angaben in %), Zugabe von 1 mL einer 4 ng/mL Spikelösung auf eine 10 L Seewasserprobe (Stationen: Neubu, Arko 2 und Darss; je 2 Spikeproben) (relative Wiederfindungen bezogen auf D ₃ -Mecoprop)	65
Tabelle 26: Wiederfindungsversuche während der Nordseefahrt (GA 446) (Angaben in %), Zugabe von 1 mL einer 4 ng/mL Spikelösung auf eine 10 L Seewasserprobe (Stationen 17, 29, 36 und 43) (relative Wiederfindungen bezogen auf ¹³ C-PFOA)	66
Tabelle 27: Bestimmungsgrenzen Deutsche Bucht-Proben (GA 419) abgeschätzt aus Proben (NSB 2, BRIFF und LTIEF) [pg/L], Polarstern-Proben (ARK XX), Ostsee-Proben (GA 442) und Nordseeproben (GA 446) [pg/L] (3 Npp)	67
Tabelle 28: Ergebnisse des Ringversuchs (Angaben in ng/mL)	73
Tabelle 29: Zusammenfassung der Ergebnisse der Umweltmatrizes für PFOS und PFOA [32]	74
Tabelle 30: Zusammenfassung der Ergebnisse für PFOS in verschiedenen Matrizes [30]	75
Tabelle 31: Zusammenfassung der Ergebnisse für PFOA in verschiedenen Matrizes [30]	76
Tabelle 32: Zusammenfassung der Ergebnisse für PFOSA in verschiedenen Matrizes [30]	77
Tabelle 33: Vergleich analysierter Werte in der Standardlösung mit dotierten bzw. „assigned values“ [ng/mL]	78
Tabelle 34: Vergleich der in der Wasserprobe analysierten Werte mit dotierten bzw. „assigned values“ [ng/L]	79
Tabelle 35: Vergleich der mit deuteriertem Mecoprop bzw. ¹³ C PFOA quantifizierten Wasserproben (Konzentrationen in ng/L; M = deuteriertes Mecoprop, P =	

¹³ C PFOA), sowie Differenzbildung (Subtraktion mit ¹³ C-markierter Probe von mit Mecoprop quantifizierter Probe), Mittelwertbildung (MW) aus beiden Konzentrationen sowie prozentueller Bezug der Differenz zum Mittelwert	81
Tabelle 36: Wiederfindungsraten für ein dotiertes feuchtes Sediments [%] und gemessene Konzentrationen für eine Sedimentprobe mit und ohne Spike [ng/mL]	92
Tabelle 37: Analytkonzentrationen im Sediment KS 11 bezogen auf das Trockengewicht [µg/kg]	92
Tabelle 38: Extraktionsausbeuten einer dotierten und einer undotierten getrockneten Sedimentprobe [%] (Summe der Extraktionen entspricht 100%)	93
Tabelle 39: Analytkonzentrationen im Rohextrakt und im aufgereinigten Extrakt [ng/mL]	94
Tabelle 40: Ergebnisse Probendurchlauf, Waschlösung und Extrakte der Elution einer dotierten Sedimentprobe (Peakflächen).....	95
Tabelle 41: Wiederfindungsraten des „aufgearbeiteten“ Standards.....	96
Tabelle 42: Peakflächen der HR-P-Fraktionierung eines Probenextrakts einer dotierten getrockneten Sedimentprobe – Elution in der Beladungsrichtung	97
Tabelle 43: Konzentrationen einer dotierten Sedimentprobe mit und ohne Ansäuerung [ng/mL]	97
Tabelle 44: Wiederfindung einer gespikten getrockneten Sedimentprobe sowie die Konzentrationswerte von undotiertem und dotiertem Sediment [ng/mL].....	99
Tabelle 45: Analytkonzentrationen im Sediment KS11 bezogen auf das Trockengewicht [µg/kg]	99
Tabelle 46: Konzentrationen verschieden aufgereinigter Sedimentproben [ng/mL]	102
Tabelle 47: Vergleich einer Probe vor und nach dem Envi-Carb Clean-up [µg/kg Trockengewicht Sediment].....	103
Tabelle 48: Methodenpräzision eines parallel aufgearbeiteten Sediments [µg/kg Trockengewicht]	105
Tabelle 49: Verfahrensblindwerte beim Sediment (mit der endgültigen Methode) [µg/kg]	106
Tabelle 50: Wiederfindungsraten (WFR) [%] der drei mit 10 ng absolut Analyt dotierten Sedimentproben (Einwaage 10 g)	107
Tabelle 51: Bestimmungsgrenzen [µg/kg getrocknetes Sediment] (10 g Einwaage)	107
Tabelle 52: abgeschätzte Bestimmungsgrenzen bei der Aufarbeitung realer Proben [µg/kg getrocknetes Sediment] (mit 20 g Einwaage; aus Kap. 3.3).....	108

Tabelle 53: Extrakte einer dotierten und einer undotierten Kabeljauleber [ng/mL]	115
Tabelle 54: prozentuale Verteilung in den ersten beiden Extrakten einer dotierten und einer undotierten Kabeljauleber [%].....	116
Tabelle 55: Ergebnisse der Eluate der mit unterschiedlichen Spüllösungen behandelten Säulen (ng/mL)	118
Tabelle 56: Gehalte der Perfluorierten Organischen Säuren in dotierter und undotierter Dorschleber [ng/mL]	120
Tabelle 57: Relative Flächenverhältnisse (relativ zum deuterierten Mecoprop) der internen Standards in Kalibrierlösungen und Biotaprobe.....	135
Tabelle 58: Wiederfindungsraten bei einem Bezug auf ¹³ C-PFOA für alle Carbonsäuren und auf ¹³ C-PFOS für alle Sulfonsäuren und PFOSA.....	136
Tabelle 59: Wiederfindungsraten bei einem Bezug auf deuteriertes Dichlorphenol für alle Carbonsäuren und auf ¹³ C-PFOS für alle Sulfonsäuren	136
Tabelle 60: Wiederfindungsraten bei einem Bezug auf ¹³ C-PFOS für alle Analyten.....	137
Tabelle 61: Ergebnisse der sechs Parallelproben zur Untersuchung der Methodenpräzision (Angaben in µg/kg).....	139
Tabelle 62: Methodenblindwerte bei der Biotaprobenaufarbeitung [µg/kg]	140
Tabelle 63: Wiederfindungsraten bei einem Injektionsvolumen von 5 µL [%].....	141
Tabelle 64: Wiederfindungsraten bei einem Injektionsvolumen von 1 µL [%].....	141
Tabelle 65: Vergleich der Wiederfindungen bezüglich ihrer Injektionsvolumina [%].....	141
Tabelle 66: abgeschätzte Bestimmungsgrenze Fischleber [µg/kg Feuchtwicht]	142
Tabelle 67: abgeschätzte Bestimmungsgrenze Fischfilet [µg/kg Feuchtwicht].....	142
Tabelle 68: Vergleich der analysierten Werte mit dotierten bzw. „assigned values“ eines Leberprobenextraktes [ng/mL].....	143
Tabelle 69: Vergleich analysierter Werte mit dotierten bzw. „assigned values“ einer Fischmuskelprobe [µg/kg ww]	144
Tabelle 70: Vergleich der zuvor während der Methodenentwicklung analysierten Leberpoolproben der Nordseestation „N 11“ mit den Individuenproben der Nordseestation „N 01“ (Angaben in µg/kg Feuchtwicht)	147
Tabelle 71: Regressionskoeffizienten (R ²) zwischen PFOS bzw. PFOA und weiteren Pestiziden in der Deutschen Bucht	165
Tabelle 72: PFOA- und PFOS- Konzentrationen im Wasser aus der Literatur im Vergleich zu den Werten dieser Studie (Angaben in ng/L).....	167

Tabelle 73: Vergleich Literaturwerte mit den gefundenen Analytkonzentrationen in dieser Studie (Angaben in $\mu\text{g}/\text{kg}$ Trockensediment)	174
Tabelle 74: PFC-Gehalte in Fischleberproben ($\mu\text{g}/\text{kg}$ Feuchtgewicht) unterschiedlicher Fische aus verschiedenen Gebieten und Ergebnisse dieser Studie	178
Tabelle 75: PFC-Gehalte in Fischmuskelproben ($\mu\text{g}/\text{kg}$ Feuchtgewicht) unterschiedlicher Fische aus verschiedenen Gebieten und Ergebnisse aus dieser Studie	182
Tabelle 76: Median-Werte der PFC und ausgewählter Schadstoffe im Oberflächenwasser der Elbe und Nordsee [ng/L] (Daten: 2004-2005) (SW = Süßwasser)	188
Tabelle 77: Analytkonzentrationen im Oberflächensediment (0-2 cm) ausgewählter Nordsee- und Ostseestationen	189
Tabelle 78: Analytkonzentrationen [$\mu\text{g}/\text{kg}$ FG] in Leberproben von Klieschen auf ausgewählten Nordsee- und Ostseestationen.....	190
Tabelle 79: Verwendete Chemikalien, unter Angabe der CAS-Nr., des Herstellers sowie der R- und S-Sätze	199
Tabelle 80: Ergebnisse aller Laboratorien, die an dem Ringversuch teilgenommen hatten	213
Tabelle 81: PFC-Konzentrationen im Seewasser im Mai 2004 (Gauss-Fahrt 419) (Angaben in ng/L)	215
Tabelle 82: PFC-Konzentrationen im Seewasser im August / September 2005 aus der Deutschen Bucht (Gauss-Fahrt GA 446/2) (Angaben in ng/L).....	216
Tabelle 83: PFC-Konzentrationen im Seewasser im August 2005 in den Nordseeproben (Gauss-Fahrt 446/1) (Angaben in ng/L)	217
Tabelle 84: PFC-Konzentrationen der Seewasserproben im Juni/Juli 2004 der EPOS-Proben (Polarstern-Fahrt, ARK XX) (Angaben in pg/L)	218
Tabelle 85: PFC-Konzentrationen der Seewasserproben im Juni/Juli 2004 der NEPOS-Proben (Polarstern-Fahrt, ARK XX) (Angaben in pg/L)	219
Tabelle 86: PFC-Konzentrationen der Seewasserproben im Juni 2005 (Gauss-Fahrt 442) (Angaben in ng/L)	220
Tabelle 87: Positionsangaben der Wasserprobenahme in der Deutschen Bucht (GA 419, Mai 2004 18.05.04 – 27.05.04) mit gemessener Wassertemperatur und Salzgehalt sowie Entnahmedaten	221
Tabelle 88: Positionsangaben der Wasserprobenahme in der Nordsee (GA 446/1, August 2005 10.08.05 – 29.08.05) mit gemessener Wassertemperatur und Salzgehalt sowie die Entnahmedaten	222

Tabelle 89: Positionsangaben der Wasserprobenahme in der Deutschen Bucht (GA 446/2, August/September 2005 29.08.05 – 05.09.05) mit gemessener Wassertemperatur und Salzgehalt sowie die Entnahmedaten	223
Tabelle 90: Positionsangaben der Wasserprobenahme der Polarsternfahrt (ARK XX, Juni/Juli 2004, 16.06.04-16.07.04) mit gemessener Wassertemperatur und Salzgehalt	224
Tabelle 91: Positionsangaben der Wasserprobenahme der Ostseefahrt (GA 442, Juni 2005, 20.06.05-27.06.05) mit gemessener Wassertemperatur und Salzgehalt	225
Tabelle 92: Entnahmedaten der EPOS-Wasserproben auf der Polarsternfahrt ARK XX (Juni/Juli 2004).....	225
Tabelle 93: Entnahmedaten der NEPOS-Wasserproben auf der Polarsternfahrt ARK XX (Juni/Juli 2004)	226
Tabelle 94: Entnahmedaten der Wasserproben auf der Ostseefahrt GA 442 (Juni 2005)	227
Tabelle 95: Abkürzungen aus der Deutschen Bucht	228
Tabelle 96: Abkürzungen der Polarsternproben.....	228
Tabelle 97: Abkürzungen der Ostseeproben	228
Tabelle 98: Perfluorierte Organische Schadstoffe in Nord- und Ostseesediment (blindwertkorrigiert), Gehalte in µg/kg (Trockengewicht) mit den dazugehörigen TOC-Gehalten und den durch das Signal-Rausch-Verhältnis abgeschätzten Bestimmungsgrenzen (LOQ) und den dazugehörigen Blindwerten (BW).....	229
Tabelle 99: Perfluorierte Organische Schadstoffe in Nord- und Ostseesediment (blindwertkorrigiert), Gehalte in ng/mg organischer Kohlenstoff.....	230
Tabelle 100: Positionen der Sedimentstationen	231
Tabelle 101: Entnahmedaten der Sedimentproben (Uhrzeit in UTC).....	232
Tabelle 102: Beschreibung des Aussehens der Sedimentproben bei der Probenahme	233
Tabelle 103: Gehalte an perfluorierten organischen Schadstoffen in Fischproben aus Nord- und Ostsee (Angaben in µg/kg Feuchtgewicht) nach Blindwertabzug, inclusive Blindwertproben (BW) (für Filetblindwertproben fand eine Mittelung (MW) statt).....	234
Tabelle 104: Zuordnung der Probenbezeichnung mit der jeweiligen Station und Individuenprobe, WH: Abkürzung für Schiff Walther Herbig, 267: Fahrtnummer, LL: Abkürzung für Fischart <i>Limanda limanda</i> = Kliesche, GM: Abkürzung für Fischart <i>Gadus morhua</i> = Kabeljau / Dorsch.....	236

Abkürzungsverzeichnis

Ametryn	N^2 -ethyl- N^4 -isopropyl-6-methylthio-1,3,5-triazine-2,4-diamine
amu	atomic mass unit (atomare Masseneinheiten)
APFN	Ammoniumperfluornonoate
Atrazin	6-chloro- N^2 -ethyl- N^4 -isopropyl-1,3,5-triazine-2,4-diamine
AWI	Alfred-Wegener-Institut
BaA	Benz-a-anthracen
BaP	Benz-a-pyren, Benzo[<i>def</i>]chrysen
Bentazon	3-isopropyl-1 <i>H</i> -2,1,3-benzothiadiazin-4(3 <i>H</i>)-one 2,2-dioxide
BfR	Bundesinstitut für Risikobewertung
BSH	Bundesamt für Seeschifffahrt und Hydrographie
BW	Blindwert
CB28	Polychlorbiphenyl 28; 2,4,4'-Trichlorbiphenyl
CB101	Polychlorbiphenyl 101; 2,2',4,5,5'-Pentachlorbiphenyl
CB138	Polychlorbiphenyl 138; 2,2',3,4,4',5'-Hexachlorbiphenyl
CB153	Polychlorbiphenyl 153; 2,2',4,4',5,5'-Hexachlorbiphenyl
CB180	Polychlorbiphenyl 180; 2,2',3,4,4',5,5'-Heptachlorbiphenyl
CE	Collision Energy, Kollisionsenergie
Chlortoluron	3-(3-chloro- <i>p</i> -tolyl)-1,1-dimethylurea
CHRTR	Chrysen+Triphenylen
Chrysen	1,2,5,6-dibenzonafalen
Clofibrinsäure	2-(4-chlorophenoxy)-2-methylpropionic acid
D	Dorsch
2,4-D	(2,4-dichlorphenoxy)essigsäure
DB	Deutsche Bucht
<i>pp'</i> -DDD	<i>p,p'</i> -Dichlordiphenyldichlorethan, 1,1-dichloro-2,2-bis(4-chlorophenyl)ethane

<i>pp'</i> -DDE	<i>p,p'</i> -Dichlordiphenyldichlorethylen, 1-chloro-4-[2,2-dichloro-1-(4-chlorophenyl)ethenyl]benzene
<i>pp'</i> -DDT	<i>p,p'</i> -Dichlordiphenyltrichlorethan, 1,1,1-trichloro-2,2-bis(4-chlorophenyl)ethane
Desethylatrazin	6-chlor-N-(1-methylethyl)-1,3,5-triazin-2,4-diamin
Dichlorprop	(<i>RS</i>)-2-(2,4-dichlorophenoxy)propionsäure
Diuron	3-(3,4-dichlorophenyl)-1,1-dimethylurea
DP	Declustering-Potential
ECF	Electrochemical fluorination
EG	Erfassungsgrenze
EPDM	Ethylen-Propylen-Dien-Monomer
EPOS	Ereignisgesteuerter Probennehmer Organischer Schadstoffe
ESI	Electro Spray Ionisation
ESI-MS-MS	Electrospray-Tandem-Massenspektrometrie
Ex	Extraktion
Fenuron	1,1-dimethyl-3-phenylurea
FEP	Fluorinated Ethylene Propylen
FFS	Fischereiforschungsschiff
FLU	Fluoranthren
FG	Feuchtgewicht
FS	Forschungsschiff
GA	GAUSS (Forschungsschiff)
GAT	Glossary of Analytical Terms
GC-MS	Gas Chromatographie Massenspektrometrie
GOW	Gesundheitlicher Orientierungswert
GPC	Gelpermeationschromatographie
HCB	Hexachlorbenzol
α -HCH	Alpha-Hexachlorcyclohexan, 1,2,3,4,5,6-hexachlorocyclohexane

γ -HCH	Gamma-Hexachlorcyclohexan, 1 α ,2 α ,3 β ,4 α ,5 α ,6 β -hexachlorocyclohexan
Hexazinon	3-cyclohexyl-6-dimethylamino-1-methyl-1,3,5-triazine-2,4(1 <i>H</i> ,3 <i>H</i>)-dione
HPLC	High-Performance Liquid Chromatography (Hochleistungsflüssigchromatographie)
HR-P	High Resolution Polymer (Handelsname von Macherey-Nagel)
I123P	Indeno-[1,2,3- <i>cd</i>]-pyren
Irgarol	2-methylthio-4-tert-butylamino-6-cyclopropylamino-s-triazine
IS	Interner Standard
Isoproturon	3-(4-isopropylphenyl)-1,1-dimethylharnstoff
K	Kliesche
L	Leber
LOD	Bestimmungsgrenze
LOQ	Limit of Quantification, Bestimmungsgrenze
LW	Leitwert
M	Muskel (Fischfiletproben)
MCPA	4-chloro-2-methylphenoxyacetic acid
Mecoprop	(<i>RS</i>)-2-(4-chloro- <i>o</i> -tolylloxy)propionic acid
Metolachlor	2-chloro- <i>N</i> -(6-ethyl- <i>o</i> -tolyl)- <i>N</i> -[(1 <i>RS</i>)-2-methoxy-1-methylethyl]acetamide
mM	Millimolar
MRM	Multiple Reaction Monitoring
MS	Mass Spectrometry, Massenspektrometrie
MS-MS	Tandem Massenspektrometrie
MTBE	Methyl <i>tert</i> -butyl Ether
MW	Mittelwert
MNW	Maßnahmewert
μ g	Mikrogramm

μL	Mikroliter
na	nicht analysiert
NaDoS	Natriumdodecylsulfat
NAPH	Naphthalin
NEPOS	Neuer EPOS
ng	Nanogramm
NILU	Norwegisches Institut für Luftuntersuchung
n.n.	nicht nachweisbar
NOAEL	No Observed Adverse Effect Level
PCP	Pentachlorphenol
PFBS	Perfluorbutansulfonsäure
PFBuA	Perfluorbutansäure
PFC	Perfluorinated Compounds/ perfluorierte Verbindungen / polyfluorierte organische Verbindungen
PFDeA	Perfluordecansäure
PFDoA	Perfluordodecansäure
PFHpA	Perfluorheptansäure
PFHpS	Perfluorheptansulfonsäure
PFHxA	Perfluorhexansäure
PFHxS	Perfluorhexansulfonsäure
PFNoA	Perfluornonansäure
PFOA	Perfluoroctansäure
PFOS	Perfluoroctansulfonsäure
PFOSA	Perfluoroctansulfonamid
PFPeA	Perfluorpentansäure
PFPeS	Perfluorpentansulfonsäure
PFT	perfluorierte organische Tenside/ Perfluorierte Tenside

pg	Pikogramm
PHEN	Phenanthren
Prometryn	<i>N</i> ² , <i>N</i> ⁴ -diisopropyl-6-methylthio-1,3,5-triazine-2,4-diamine
PTFE	Polytetrafluorethylen
ppq	parts-per-quadrillion
PVDF	Polyvinylidenfluorid
Rel. STABW	relative Standardabweichung
RIVO	Netherlands Institute for Fisheries Research
RSD	Relative Standardabweichung
SD	Standard Deviation
Simazin	6-chloro- <i>N</i> ² , <i>N</i> ⁴ -diethyl-1,3,5-triazine-2,4-diamine
SOP	Standard Operation Procedures, Standard-Arbeitsanweisung
SPE	Solid Phase Extraction, Festphasenextraktion
STABW	Standardabweichung
TDI	taglich tolerierbare Aufnahmemenge
Terbutryn	<i>N</i> ² - <i>tert</i> -butyl- <i>N</i> ⁴ -ethyl-6-methylthio-1,3,5-triazine-2,4-diamine
Terbutylazin	<i>N</i> ² - <i>tert</i> -butyl-6-chloro- <i>N</i> ⁴ -ethyl-1,3,5-triazine-2,4-diamine
THPFUA	Tetrahydroperfluorooctansulfonat
TOC	Total Organic Carbon
UBA	Umweltbundesamt
VMW	Vorsorge-Maßnahmewert
WFR	Wiederfindungsrate
ww	wet weight
XIC	Extracted Ion Chromatogram

1 Einleitung

In den letzten Jahren haben perfluorierte organische Verbindungen (PFC) in der Umweltdiskussion aufgrund ihres ubiquitären Vorkommens und ihrer Persistenz besondere Aufmerksamkeit gewonnen. Perfluorierte organische Substanzen sind organische Verbindungen, bei denen die Wasserstoffatome am Kohlenstoffgerüst vollständig durch Fluoratome ersetzt sind. Perfluoralkylsulfonate sind polyfluorierte organische Verbindungen, die eine Sulfonat-Gruppe direkt am perfluorierten Kohlenstoffgerüst tragen. Bei perfluorierten Alkylcarbonsäuren ist am Kohlenstoffgerüst eine Carbonsäure-Gruppe gebunden. Die bislang am besten untersuchten perfluorierten Verbindungen sind die Perfluorooctansäure (PFOA) und die Perfluorooctansulfonsäure (PFOS). Die Strukturformeln beider Verbindungen sowie die der analogen kürzer- bzw. länger-kettigen Verbindungen sind in Tabelle 1 dargestellt.

Tabelle 1: Strukturformeln ausgewählter perfluorierter organischer Verbindungen

Substanz / IUPAC-Name	Abkürzung	Strukturformel
Perfluorbutansulfonsäure 1,1,2,2,3,3,4,4,4-nonafluor-1-butansulfonsäure	PFBS	$ \begin{array}{cccccc} & \text{F} & \text{F} & \text{F} & \text{F} & \text{O} \\ & & & & & \\ \text{F} & -\text{C} & -\text{C} & -\text{C} & -\text{C} & -\text{S}-\text{OH} \\ & & & & & \\ & \text{F} & \text{F} & \text{F} & \text{F} & \text{O} \end{array} $
Perfluorhexansäure 2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,6-undecafluorhexansäure	PFH _x A	$ \begin{array}{ccccccc} & \text{F} & \text{F} & \text{F} & \text{F} & \text{F} & \text{O} \\ & & & & & & \\ \text{F} & -\text{C} & -\text{C} & -\text{C} & -\text{C} & -\text{C} & -\text{C}-\text{OH} \\ & & & & & & \\ & \text{F} & \text{F} & \text{F} & \text{F} & \text{F} & \end{array} $
Perfluorhexansulfonsäure 1,1,2,2,3,3,4,4,4,5,5,6,6,6-tridecafluor-1-hexansulfonsäure	PFH _x S	$ \begin{array}{ccccccc} & \text{F} & \text{F} & \text{F} & \text{F} & \text{F} & \text{F} & \text{O} \\ & & & & & & & \\ \text{F} & -\text{C} & -\text{C} & -\text{C} & -\text{C} & -\text{C} & -\text{C} & -\text{S}-\text{OH} \\ & & & & & & & \\ & \text{F} & \text{F} & \text{F} & \text{F} & \text{F} & \text{F} & \text{O} \end{array} $
Perfluorheptansäure 2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,7-tridecafluorheptansäure	PFHpA	$ \begin{array}{ccccccc} & \text{F} & \text{F} & \text{F} & \text{F} & \text{F} & \text{F} & \text{O} \\ & & & & & & & \\ \text{F} & -\text{C} & -\text{C} & -\text{C} & -\text{C} & -\text{C} & -\text{C} & -\text{C}-\text{OH} \\ & & & & & & & \\ & \text{F} & \text{F} & \text{F} & \text{F} & \text{F} & \text{F} & \end{array} $
Perfluorooctansäure 2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-pentadecafluorooctansäure	PFOA	$ \begin{array}{ccccccc} & \text{F} & \text{O} \\ & & & & & & & & \\ \text{F} & -\text{C} & -\text{C}-\text{OH} \\ & & & & & & & & \\ & \text{F} & \end{array} $
Perfluorooctansulfonsäure 1,1,2,2,3,3,4,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-heptadecafluor-1-octansulfonsäure	PFOS	$ \begin{array}{ccccccc} & \text{F} & \text{O} \\ & & & & & & & & & \\ \text{F} & -\text{C} & -\text{S}-\text{OH} \\ & & & & & & & & & \\ & \text{F} & \text{O} \end{array} $

Substanz / IUPAC-Name	Abkürzung	Strukturformel
Perfluornonansäure 2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,9-heptadecafluornonansäure	PFNoA	$ \begin{array}{ccccccccccc} & \text{F} & \text{O} & \\ & & & & & & & & & & \\ \text{F} & -\text{C} & -\text{OH} \\ & & & & & & & & & & \\ & \text{F} & & \end{array} $
Perfluordecansäure 2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-nonadecafluordecansäure	PFDeA	$ \begin{array}{cccccccccccc} & \text{F} & \text{O} & \\ & & & & & & & & & & & \\ \text{F} & -\text{C} & -\text{OH} \\ & & & & & & & & & & & \\ & \text{F} & & \end{array} $
Perfluorooctansulfonamid 1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-heptadecafluor-1-octansulfoamid	PFOSA	$ \begin{array}{ccccccccccc} & \text{F} & \text{O} & \text{H} \\ & & & & & & & & & & \\ \text{F} & -\text{C} & -\text{S} & -\text{N} \\ & & & & & & & & & & \\ & \text{F} & \text{O} & \text{H} \end{array} $

Polyfluorierte organische Verbindungen (PFC) werden schon seit über 50 Jahren produziert und verwendet. Perfluoralkylsulfonate werden als Tenside und als Oberflächenschutz in Teppichen, Leder, Papier, Verpackungen, Fasern und Polstermöbeln eingesetzt. Einige sulfonierte und carboxylierte perfluorierte Komponenten werden in Feuerlöschschäumen, als Säurenebelunterdrücker, in alkalischen Reinigern, in Bodenpolituren, in Zahnreinigern, in Shampoos und als Ameiseninsektizide verwendet.[1] Durch einen Zufall wurde 1953 entdeckt, dass diese Komponenten die Fähigkeit besitzen, Schmutz abzuweisen.[2]

Perfluorcarboxylate werden seit über 50 Jahren als Prozesshilfe bei der Herstellung von Fluorpolymeren wie Polytetrafluorethylene (PTFE; Goretex, Teflon) und Polyvinylidenfluorid (PVDF) verwendet. Die Fluorpolymerherstellung ist die einzige größere direkte Verwendung der Ammoniumsalze der Perfluorooctan- und der Perfluornonansäure (PFOA, PFNoA). Sie dienen zum Lösen von Fluormonomeren, um ihre wässrige Polymerisation zu erleichtern. Ammoniumperfluornonanoate (APFN) werden hauptsächlich in Japan hergestellt.[3]

Die hochenergetische Kohlenstoff-Fluor-Bindung macht die fluorierten organischen Verbindungen widerstandsfähig gegenüber Hydrolyse, Photolyse, mikrobiellen Abbau und Metabolisierung durch Wirbeltiere und macht sie somit persistent in der Umwelt.[1] Die Ambivalenz ist eine gewollte chemische Eigenschaft, ungewollt ist jedoch das Umweltverhalten.

Alle in der Umwelt gefundenen perfluorierten Verbindungen sind anthropogen. Wenn Perfluoroalkane mit Kohlenwasserstoffen und Wasser gemischt werden, bilden einige von ihnen drei nicht mischbare Phasen, was darauf hinweist, dass die perfluorierten Alkylreste Öl- und Wasser abweisend sind. Wenn eine geladene funktionelle Gruppe wie eine Carbonsäure, eine Sulfonsäure oder eine quartäre Ammoniumgruppe an die perfluorierte Kette angelagert ist, ist hydrophile Eigenschaft gewährleistet. Solche funktionalisierten Fluorchemikalien haben tensidische Eigenschaften und adsorbieren selektiv an Grenzflächen, weil sie sowohl hydrophobe als auch hydrophile Hälften haben.[1]

Weil PFOS-Derivate biologisch nicht abbaubar sind, reichern sie sich im Organismus an. Einer der weltweit größten Hersteller von Perfluortensiden, 3M aus den USA, erklärte am

16. Mai 2000, dass die Produktion sämtlicher PFOS-Derivate weltweit bis Ende 2000 eingestellt wird. [4] Erst seit kurzem ist die Gefährlichkeit dieser Verbindungen ins Bewusstsein gerückt. Aufgrund ihrer mannigfaltigen Verwendung sind diese Stoffe mittlerweile allgegenwärtig in der Umwelt vorhanden.[5]-[15]

Wegen ihrer polaren Strukturen war es in den vergangenen Jahrzehnten analytisch problematisch, polyfluorierte organische Säuren zu identifizieren und zu quantifizieren. Durch die Einführung und Weiterentwicklung der HPLC-MS-MS war es möglich, polare Analyten, die sich vorher nur durch Derivatisierung mittels GC-MS bestimmen ließen, direkt zu bestimmen. Perfluorierte Verbindungen lassen sich nach Hansen et al. (2001) [16] und Giesy et al. (2001) [17] mittels Negativ-Ionen-Electrospray-Tandem-Massenspektrometrie (ESI-MS-MS) sehr selektiv und empfindlich nachweisen.

Studien bei belasteten Arbeitern zeigten einen statistisch signifikanten Zusammenhang zwischen der Exposition von PFOS und Blasenkrebs und einen zwischen der Exposition von PFOA und Prostatakrebs. [4] PFOS und strukturell analoge Fluorchemikalien, die im Plasma/Serum zurückgehalten werden, werden durch die Sulfonatgruppe und/oder die hydrophobe Alkylkette mit einer hohen Affinität an das Proteinalbumin gebunden. Albumin ist ein Haupt-Hormonträgerprotein (es transportiert z.B. das Thyroid-Hormon Thyroxin, T4) im Plasma von Vögeln [10]. PFCAs (z.B. PFOA) und PFOS binden an die Fettsäure-Rezeptor-Proteine in der Leber (L-FABP) von Ratten und stören dadurch deren Verknüpfung mit Fettsäuren [10].

Herstellung

Es gibt zwei unterschiedliche Wege, Perfluortenside herzustellen: elektrochemisch (liefert lineare und verzweigte Isomere als Produkte) und die Telomerisation (liefert keine verzweigten sondern nur lineare Isomere).

Elektrochemische Fluorierung:

3M's elektrochemische Fluorierung produziert eine Mischung aus verzweigten und gradkettigen Molekülen.

Die elektrochemische Fluorierung läuft nach folgender Reaktion ab:

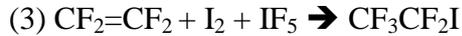


Bei der elektrochemischen Fluorierung wird die zu fluorierende Verbindung in Fluorwasserstoff gelöst. Eine angelegte Spannung bewirkt, dass alle Wasserstoffatome durch Fluoratome ersetzt werden. Obwohl die Ausbeuten nur bei 30-45 % liegen und viele Nebenprodukte, wie kürzerkettige und verzweigte Verbindungen, entstehen, handelt es sich um eine kostengünstige Methode. Das Perfluorocetylcarbonylfluorid und das Perfluorocetylsulfonylfluorid sind wichtige Synthesebausteine, die nach Standardverfahren derivatisiert werden können. Die jeweilige Hydrolyse führt zu den freien Säuren der Perfluorocetansäure und der Perfluorocetansulfonylsäure, die durch Neutralisation in die entsprechenden Salze überführt werden können.[4]

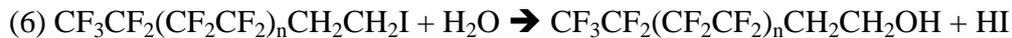
Fluortelomerisierung:

Der Telomerisationsprozess produziert primär gradkettige Produkte

Bei der Fluortelomerisierung laufen folgende Reaktionen ab:



mit $n = 2-8$



Bei der Fluortelomerisierung wird Tetrafluorethylen mit Iod und Iodpentafluorid zu Pentafluoriodethan umgesetzt (3), welches mit Tetrafluorethylen telomerisiert wird (4). Die Reaktion mit Ethylen führt schließlich zu Perfluoralkylethyljodiden (5), die zu Fluortelomeralkoholen (6), -sulfonaten und -carboxylaten derivatisiert werden können.[4]

Verbreitung in der Umwelt

Es wird geschätzt, dass die globale historische industrieweite Emission von Perfluorocarboxylaten von direkten (Herstellung, Gebrauch, Konsumentenprodukte) und indirekten Quellen (Verunreinigungen und/oder Vorstufen) 3200-7300 Tonnen beträgt. Die geschätzten Massenvorräte von Perfluorocarboxylaten in verschiedenen Umweltkompartimenten bestätigen, dass Oberflächengewässer, besonders die Ozeane, die Mehrheit von Perfluorocarboxylaten enthalten. Es wurde geschätzt, dass 2-12 Tonnen Perfluorocarboxylate pro Jahr durch ozeanischen Transport in die Arktis transportiert werden. Diese Menge ist größer als die geschätzte Menge, die durch atmosphärischen Transport und Abbau von Vorstufen resultiert. [3]

Es war zu Beginn der vorliegenden Arbeit nicht klar, wie die Stoffe in entfernte Gegenden wie die Arktis gelangen. Der Transport in die Arktis könnte über die flüchtigen Vorstufen, wie z.B. über Telomeralkohole oder Perfluoroalkansulfonamide, erfolgen. Perfluorooctansulfonamide, die historisch als Pestizide (z.B. Sulfluramid: *N*-ethylperfluorooctane-1-sulfonamide) verwendet wurden, waren auch als Rückstände in Oberflächenbehandlungsmitteln zu finden. [18] In einer Untersuchung über Wasseraufbereitungsanlagen wurde festgestellt, dass nach Aufbereitung mit aktiviertem Schlamm mittels mikrobieller Zersetzung u.a. PFOS entstand. [19]

1.1 Hintergrund und Stand der Forschung

Zu Beginn der Dissertation war wenig darüber bekannt, wie die perfluorierten Verbindungen in die Meeresumwelt (z.B. Fische, Sedimente, Luft) gelangen. Die Literatur befasste sich mit der Bestimmung hauptsächlich von PFOA und PFOS in Biotaprobieren oder in Flusswasser. Erst allmählich wurden die Untersuchungen auch auf Sedimente und Meerwasser ausgedehnt, insbesondere durch die hier präsentierte Arbeit.

Heutzutage wird nicht nur auf das Vorhandensein von PFOA und PFOS geprüft, sondern die Untersuchungen werden auf die als Vorstufen der polyfluorierten organischen Säuren

vermuteten Telomeralkohole ausgedehnt. Es werden auch Luftproben oder Staubproben mit einbezogen.

Im Laufe der Zeit kamen ^{13}C -markierte fluorierte Verbindungen (PFOA oder auch Fluortelomeralkohole) auf den Markt. Zu Beginn der vorliegenden Forschungsarbeit gab es diese ^{13}C -markierten Substanzen allerdings nicht, und in der Literatur wurden zur Quantifizierung die Perfluordodecansäure bzw. das Tetrahydroperfluorooctansulfonat als interne Standards benutzt [20] [21]. Da diese beiden Stoffe auch in Umweltproben vorkommen können, kann das Untersuchungsergebnis verfälscht werden.

1.2 Ziele der Arbeit

Aufgrund der noch wenig bekannten Ursprungsquellen polyfluorierter organischer Schadstoffe und deren Verteilung in verschiedenen Kompartimenten ist es notwendig, durch geeignete Analysenverfahren die Konzentrationen in Meerwasser-, Sediment- und Biotaprobe zu bestimmen. Daher sollten in der vorliegenden Arbeit geeignete Methoden zur Bestimmung der Analyten entwickelt werden. Ziele bei der Entwicklung der Methoden sollten eine möglichst vollständige Extraktion, eine hohe Selektivität (robust gegen Matrix-Störungen) und eine hohe Nachweisempfindlichkeit sein. Der Nachweis und die Überprüfung der Qualität sollten durch eine Validierung erfolgen. Schließlich sollte das Vorkommen dieser Verbindungen in Nord- und Ostsee untersucht werden.

2 Wasseranalytik

2.1 Methodenentwicklung

Schadstoffe kommen in der Meeresumwelt in nur sehr geringen Konzentrationen vor. Für deren Bestimmung ist es notwendig, sie durch ein geeignetes Verfahren anzureichern. Hierfür ist es zum einen wichtig, die Proben möglichst kontaminationsfrei zu nehmen, zum anderen muss bei so geringen Konzentrationen darauf geachtet werden, dass keine Kontamination während der Probenbearbeitung auftritt.

Für die Probenanreicherung von perfluorierten organischen Substanzen wurde in der Literatur eine Festphasenextraktion (Solid Phase Extraction = SPE) beschrieben. Als geeignetes Festphasenmaterial wird nach Hansen et al. (2002) C18-modifiziertes Kieselgel verwendet (Sep-Pak Cac 6 cm³ (1 g), C18-SPE Säulen von VWR) [22]. Bei der Benutzung von C18-Material wurden allerdings nur geringe Volumina an Wasser eingesetzt (40 mL), und die Bestimmungsgrenzen waren dementsprechend hoch (LOQ: 10-25 ng/L für PFOS und 25-50 ng/L für PFOA). Zudem wurde kontaminiertes Wasser bzw. Wasser aus Flüssen untersucht (der Probenahmeort befand sich in der Nähe einer Fluorchemikalienfabrik), in dem die Konzentrationen wesentlich höher lagen als im Meerwasser.

Für die zu erwartenden geringeren Konzentrationen im Meerwasser wurde daher geplant, von größeren Probenvolumina (5-10 L) auszugehen. Um mit größeren Mengen arbeiten zu können, ist eine effiziente online-Filtration erforderlich. Außerdem ist es notwendig, hohe Flussraten anzuwenden, um die Extraktionszeit in akzeptablen Grenzen zu halten. Für größere Volumina wäre auch eine größere Menge C18-Material erforderlich, was allerdings zu höheren Gegendrücken führen würde und somit eine Verringerung der Flussrate nach sich ziehen würde. Die Zeit während einer Forschungsfahrt ist limitiert, und die Stationsdichte – vor allem in der Deutschen Bucht - ist groß, so dass für die Aufarbeitung einer Probe meist nur 1 bis 2 Stunden Zeit bleiben. Neuere Materialien wie z.B. Adsorberharze, die aus Polystyrol-Divinylbenzol bestehen, haben eine höhere Absorptionskapazität, und es kann zudem weniger Material eingesetzt werden. Das Adsorberharz (HR-P = **H**igh **R**esolution **P**olymer) stellt eine Alternative zu C18-Adsorbentien dar und wurde für die Methodenentwicklung verwendet. Vor Beginn der Methodenentwicklung wurden vorhandene Rückstellproben von vorherigen Fahrten, die mit Hilfe des Adsorberharzes gewonnen wurden, auf das Vorhandensein perfluorierter organischer Schadstoffe überprüft. Die Untersuchung dieser Proben lieferte einen Hinweis darauf, dass in den so aufgearbeiteten Proben perfluorierte organische Schadstoffe vorhanden sind und eine Adsorption dieser Verbindungen somit möglich ist.

Im folgenden ist eine schematische Darstellung der Analysenmethode für Wasserproben dargestellt. Hierbei handelt es sich um die Darstellung der durch Methodenentwicklung optimierte Methode. Die einzelnen Schritte (Festphasenextraktion, Elution und quantitative Bestimmung: Optimierung der HPLC-Autrennung und massenspektrometrische Bestimmung) wurden im Verlauf der Methodenentwicklung erarbeitet und optimiert. Die detaillierte Beschreibung der einzelnen Arbeitsschritte befindet sich in den Standard-Arbeitsanweisungen („Standard Operation Procedures“ – SOPs) im Anhang.

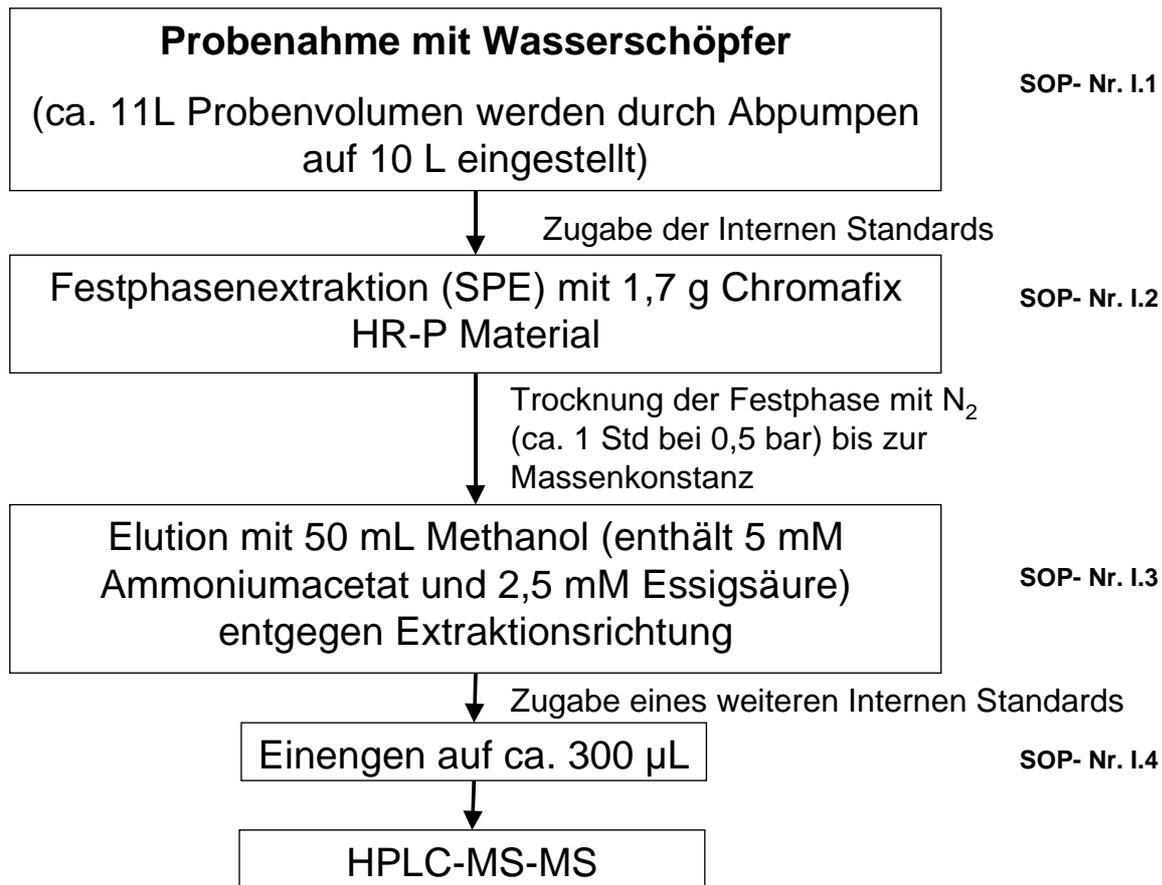


Abbildung 1 : Schematische Darstellung der Analysenmethode für Wasserproben

2.1.1 Probenahme

Die Probenahme erfolgt mit 10 L-Glaskugelschöpfern (Gaul et al.) [24]. Zum Befüllen der Kugel mit Wasser wird in einer bestimmten Wassertiefe durch ein Fallgewicht ein Mechanismus in Gang gesetzt, wobei zwei Glasröhrchen zerschlagen werden. Diese Glasröhrchen sind umgekehrt in den Metalldeckel des Glaskugelschöpfers eingeschraubt, wobei ein Teflonring als Dichtung dient. Um Kontamination der Probe durch die standardmäßig verwendete Teflondichtung zu vermeiden, wurde der Teflonring durch einen EPDM-Ring ersetzt. EPDM ist die Abkürzung für Ethylen-Propylen-Dien-Monomer (ein Polymerisat aus Ethylen, Propylen und einem geringen Dien-Anteil).

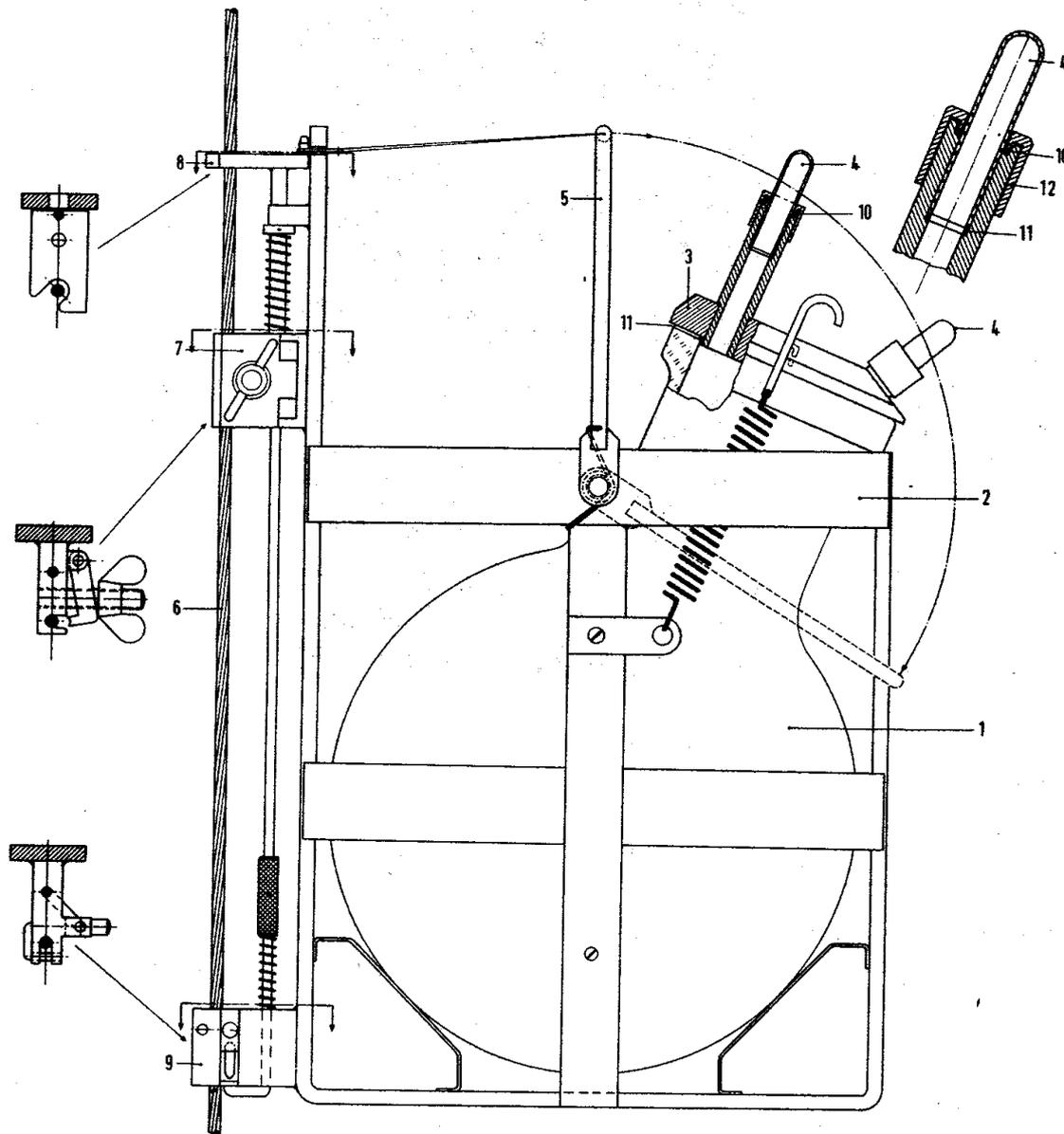


Abbildung 2: Glaskugelschöpfer 1: 10 L-Standardreaktionsgefäß mit breiter Einschnürung und Planschliff LF100; 2: Edelstahlkorb; 3: Verschlusskappe; 4: Glasrohr; 5: federbetätigter Bügelgriff; 6: hydrographischer Draht; 7: Schraubzwinge; 8: Auslöser; 9: Leinenentlastung; 10: O-Ring Dichtung; 11: Metallring; 12: Verschlusskappe [24]

2.1.2 Festphasenextraktion (SPE)

Aufgrund der hohen Polarität der Ziel-Analyten kommt als Anreicherungsverfahren nur eine Festphasenextraktion in Betracht. Für die automatische Probenaufgabe zur Festphasenextraktion standen im BSH zwei verschiedene SPE-Extraktionssysteme zur Verfügung. Das kommerzielle Auto-Trace-System der Firma Zymark für Probenvolumina von 1 bis 6 L Wasserprobe und das im BSH entwickelte EPOS-System (EPOS = Ereignisgesteuerter Probennehmer Organischer Schadstoffe) für Probenvolumina von 10 bis 50 L. In den nachfolgenden Abschnitten werden die beiden Extraktionssysteme beschrieben.

2.1.2.1 Beschreibung des Zymark Auto-Trace-Systems

Der Zymark ermöglicht die automatische Beprobung an bis zu 3 Säulen. Die Säulen werden automatisch vorgespült und konditioniert. Nach der Konditionierung erfolgt im direkten Anschluß die Extraktion der Wasserprobe.

Mit Ausnahme der Station „Cuxhaven“ (hier wurden jeweils 1 L-Proben über die Säule gepumpt) wurden insgesamt für die einzelnen Stationen jeweils 2 L angesäuertes und mit internem Standard versetztes Seewasser über drei mit HR-P-Material gefüllte Kartuschen geleitet (= 6 L-Wasserprobe).

Die Trocknung der Kartuschen erfolgte nach Entnahme der Kartuschen aus der Apparatur mit Stickstoff für 90 Minuten (1,2 bar). Bis zu diesem Arbeitsschritt erfolgte die Probenaufarbeitung an Bord des Schiffes.

Die Elution der Kartuschen entgegen der Extraktionsrichtung wurde im Labor durchgeführt. Jede Kartusche wurde mit insgesamt 14 mL Methanol am Zymark eluiert. Die drei Eluate wurden in einem Rundkolben vereinigt und am Rotationsverdampfer eingengt. Das Eluat wurde in ein Glasvial überführt und mit Stickstoff auf ca. 400 µL weiter eingengt. Anschließend wurden die so aufgearbeiteten Proben mit Hilfe der LC-MS-MS Methode vermessen.

2.1.2.2 Allgemeine Systembeschreibung des EPOS

Eine elektronisch gesteuerte Pumpe fördert angesaugtes Meerwasser zunächst über eine Ringleitung, wobei das in den Leitungen befindliche Totvolumen verworfen wird. Durch Umschalten entsprechender Magnetventile wird die Probe über einen Wickelfilter und anschließend über eine mit Adsorberharz gefüllte Säule gegeben. Das EPOS-Gerät enthält unter anderem Halterungen, in die bis zu sechs Säulen eingehängt und nacheinander beprobt werden können. Vor diesen Halterungen befindet sich eine weitere Vorrichtung, in der sich Wickelfilter zur Filterung der Wasserproben befinden. Das Wasser wird durch eine Taumelkolbenpumpe über die Säule gefördert. Unterschiedliche Flussraten und Probenvolumina können durch die elektronische Ansteuerung der Taumelkolbenpumpe realisiert werden. In folgender Abbildung 3 ist der EPOS schematisch dargestellt.

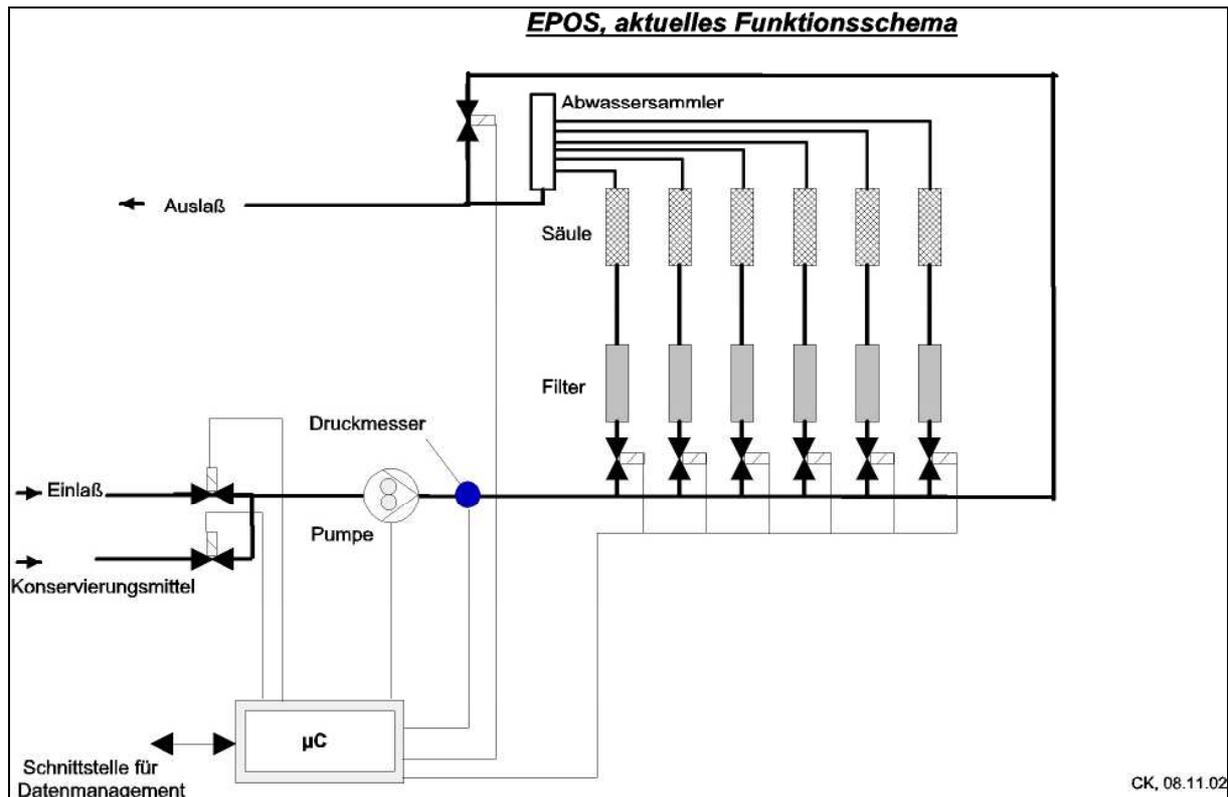


Abbildung 3: Schematische Darstellung des EPOS, parametrierbar wird das Gerät über einen Computer (μC = Mikrocontroller)

Es befindet sich am EPOS zudem noch ein Druckmesser. Der maximale Druck kann vorgegeben werden, so dass bei einer Überschreitung des vorgegebenen Drucks die Extraktion automatisch abgebrochen wird. In seltenen Fällen kann es zu einer Drucküberschreitung wegen Ablagerungen kleinster Filterbestandteile oder wegen im Wasser befindlicher Schwebstoffe (bei sehr hoher Schwebstoffbelastung des Wassers) kommen.

Die von der Firma Voigt GmbH gefertigten Glasfaserwickelfilter enthalten ein Bindemittel, das im Vakuumtrockenschrank (mit Außenabluft) durch Abrauchen entfernt werden muss. Das Abrauchen erfolgt bei 150 °C und 500 mbar (Dauer: ca. 12 Stunden). Nach dem Abrauchen des Bindemittels werden die Filter nochmals bei 280 °C und 150 mbar 24 Stunden ausgeheizt. [23]

Zu Beginn der Arbeit wurden die Proben am EPOS, wie im folgenden beschrieben, aufgearbeitet. Eine mit 4 g HR-P-Festphasenmaterial gefüllte Säule wurde mit 200 mL Methanol vorgereinigt und mit 200 mL Wasser (pH 2,5) konditioniert. 9 L einer 10 L-Wasserprobe, die zuvor mit 10 mL 25% HCl angesäuert und mit internen Standards (100 ng/mL D_3 -Mecoprop ((*RS*)-2-(4-chloro-*o*-tolylloxy)propionic acid), 100 ng/mL D_6 -Diuron (3-(3,4-dichlorophenyl)-1,1-dimethyl- D_6 -urea), 400 ng/mL PFD_oA, 400 ng/mL THPFUA in Methanol) versetzt wurde, wurden über eine mit HR-P-Festphasenmaterial gefüllte Säule gepumpt. Anschließend wurde die Säule mit 200 mL Wasser (pH 2,5) salzfrei gespült. Die Trocknung der Säulen erfolgte extern für 2-3 Stunden bis zur Massenkonstanz mit Stickstoff.

Bis zu diesem Arbeitsschritt wurden die Extraktion und die Trocknung der Säulen an Bord des Forschungsschiffes durchgeführt. Die Säulen wurden anschließend bis zu ihrer Elution im Kühlschrank aufbewahrt.

Die Elution der Säulen erfolgte im BSH-Labor. Dazu wurden die Säulen entgegen der Extraktionsrichtung mit 100 mL Methanol (Flußrate: 5 mL/min) mit Hilfe einer HPLC-Pumpe eluiert und mit Hilfe eines Rotationsverdampfers aufkonzentriert.

Die Lösungen wurden in Glasvials überführt und mit Stickstoff auf ca. 400 µL weiter eingengt. Anschließend wurden die Proben mit Hilfe der LC-MS-MS Methode vermessen.

2.1.2.3 Modifizierung des EPOS-Probennehmers und Entwicklung eines „Neuen EPOS“ (NEPOS)

Die Modifizierung des EPOS bestand zum einen darin, dass die Glassäulen, bei denen die Fritten noch aus Teflon bestanden, durch Flash-Master Säulen der Firma Separtis ausgetauscht wurden. Diese Flash-Master-Säulen bestehen aus Polypropylen und haben einen Säulenstempel, der mit Hilfe eines Dichtringes mit der Säule verbunden ist. Der Dichtring bestand ursprünglich aus einer Verbindung, die ein Fluorelastomer enthielt. Daher wurde dieser Dichtring durch einen Ring aus EPDM-Material ersetzt. Ferner wurden alle Schläuche und Verbinder durch Polypropylen oder Edelstahl ersetzt.

Durch die etwas andere Säulengeometrie trocknen die Flash-Master-Säulen nun in ca. 1,5-2 Stunden. Die Menge an Methanol zur Vorreinigung der Adsorber-Säulen wird von 200 mL auf 300 mL Methanol erhöht.

Speziell für die PFC-Analytik wurde ein Probennahmesystem (NEPOS = Neuer EPOS) entwickelt, bei dem die Verwendung von Teflon und sonstigen Fluorelastomeren ausgeschlossen wurde. Mit diesem System können bis zu drei Proben parallel extrahiert werden. Für die Filtrierung der Wasserproben wird direkt über die Festphase – getrennt durch eine Fritte - Glaswolle gegeben. Die Ansteuerung und Eingabe der einzelnen Extraktionsschritte (Vorreinigung und Konditionierung der Festphase, Extraktion und „salzfrei“ spülen) ist computergesteuert. Seit der Fahrt mit dem FS Polarstern in die Arktis wird der NEPOS erfolgreich für die Extraktion von Wasserproben eingesetzt. Der NEPOS ist in folgender Abbildung 4 dargestellt.



Abbildung 4: NEPOS (Neuer EPOS)

2.1.3 Methodenoptimierung für die Elution

2.1.3.1 Elutionsmittel

Es stellte sich im weiteren Verlauf heraus, dass insbesondere die perfluorierten Sulfonsäuren nicht quantitativ wiederzufinden waren. Zur Optimierung des Elutionsprozesses wurden mehrere Festphasensäulen mit der gleichen Probe beladen und mit unterschiedlichen Zusammensetzungen an Eluenten eluiert.

Hierfür wurden jeweils 8 L Seewasser (wurde an einer Station mit wenig Matrix genommen) und 2 L Elbwasser (als Zusatz für Matrix) über ein Glasfaser-Filter GF/C und GF/D (47 mm Durchmesser) der Firma Whatmann filtriert. Anschließend wurde das Elbwasser mit dem Seewasser gemischt und mit 5 mL 25 % iger Salzsäure angesäuert. 1 mL interner Standard IS 31 (100 ng/mL D₃-Mecoprop, 100 ng/mL D₆-Diuron) und 1 mL interner Standard IS 32 (100 ng/mL ¹³C-PCP) wurden verwendet. 0,5 mL einer Mischung der perfluorierten Analyten (1000 ng/mL) wurden hinzugefügt. Zur Kalibrierung wurde der Standard mit den Analytkonzentrationen von 100 ng/mL und interner Standardkonzentration 100 ng/mL verwendet. Jeweils 1 L von dieser so vorbereiteten Probe wurde über eine Kartusche mit 0,7 g HR-P Material gegeben. Nach der Trocknung der Säulen wurden diese mit jeweils 14 mL folgender Eluenten eluiert:

- 1) Methanol
- 2) Methanol + 10 mM Essigsäure
- 3) Methanol + 10 mM Ammoniumacetat
- 4) Methanol + 10 mM Essigsäure + 10 mM Ammoniumacetat
- 5) Methanol + DCM 5% + 10 mM Essigsäure + 10 mM Ammoniumacetat

Tabelle 2: Ergebnisse der Elutionsversuche (Angaben in ng/L)

	PFHxA	PFHxS	PFHpA	PFOA	PFOS	PFNoA	PFDeA	PFOSA
MeOH (100%)	24,9	14,1	32,4	25,5	14,4	22,0	11,2	14,6
MeOH + 10 mM Essigsre.	41,3	26,8	43,4	40,0	23,7	32,4	17,5	14,0
MeOH + 10 mM Ammoniumacetat	49,1	24,0	55,5	44,0	20,6	34,3	18,4	14,9
MeOH + 10 mM Essigsre. + 10 mM Ammoniumacetat	48,1	28,7	51,7	42,5	26,9	35,4	25,3	19,9
MeOH + DCM 5% + 10 mM Essigsre. + 10 mM Ammoniumace.	48,8	28,3	54,0	44,4	27,9	35,3	26,4	20,5

Die Ergebnisse der Elutionsversuche mit unterschiedlichen Elutionsmittelzusammensetzungen sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Bei der Elution mit reinem Methanol sind die

Konzentrationen für sämtliche polyfluorierten Verbindungen im Vergleich zu allen übrigen Elutionsmitteln durchweg am geringsten. Höhere Ausbeuten werden beim Hinzufügen von Säure oder Acetat erhalten. Bei Zugabe von Pufferlösung werden bei den perfluorierten Sulfonsäuren höhere Konzentrationen erzielt als nur durch Zusatz von Säure oder Acetat. Die Elution wird somit durch Zugabe von Pufferlösung zum Eluenten deutlich verbessert. Es gibt keinen Unterschied zwischen der Zugabe von 5% Dichlormethan zur Pufferlösung im Vergleich zur Pufferlösung ohne Dichlormethan.

2.1.3.2 Elutionsmenge

Um herauszufinden, welche Menge zur Elution der Zielanalyten ausreichend ist, wurden die Säulen verschiedener Proben zunächst mit 60 mL Eluenten eluiert (1. Fraktion). Die gleichen Säulen wurden ein weiteres Mal mit 40 mL Eluenten eluiert (2. Fraktion), wobei diese Fraktion getrennt von der ersten Fraktion auf das Vorhandensein der Targetanalyten untersucht wurde. In einem weiteren Versuch wurde eine Säule (1. Säule des Durchbruchversuchs, siehe später) mit 70 mL eluiert und eine weitere Fraktion mit 30 mL auf das Vorhandensein der Zielanalyten untersucht.

Für die Elutionsmengen-Versuche wurden jeweils 9 L Seewasser und 1 L Elbwasser in einer Glaskugel vermischt. Insgesamt wurden drei Proben angesetzt. In die erste Kugel wurden 5 mL 25 %ige Salzsäure und 1 mL IS 31 (100 ng/mL D₃-Mecoprop und 100 ng/mL D₆-Diuron) gegeben. In die beiden anderen Kugeln wurden 5 mL 25%ige Salzsäure gegeben, das so angesäuerte Wasser mit 1 mL interner Standardlösung und mit jeweils 1 mL Spikelösung (100 ng/mL) versetzt und mit Hilfe des EPOS (4 g HR-P-Material befand sich in der Säule) extrahiert. Die SPE Säulen wurden mit 60 mL Methanol mit Puffer (Flußrate 20 mL/min) eluiert (1. Fraktion). Ein weiteres Mal wurde mit 40 mL Methanol mit Puffer (Flußrate 20 mL/min) eluiert (2. Fraktion). Beide Fraktionen wurden getrennt vermessen. Zur Überprüfung der vollständigen Elution wurden außerdem noch exemplarisch 4 Proben (Amrum 2, Eider, Sylt 1 und Meedem) mit jeweils 60 mL Methanol mit Puffer (Flußrate 5 mL/min) eluiert und mit weiteren 40 mL Elutionslösung nacheluiert.

Bei allen Elutionsmengen-Versuchen ergibt sich, dass in der zweiten Fraktion nur noch ein sehr geringer Anteil an Target-Substanzen im Vergleich zur ersten Fraktion vorhanden ist (s. Tabelle 3). Der Anteil in der 2. Fraktion ist praktisch immer < 1 %. Im Laufe der Methodenentwicklung wurden kleinere Säulen mit nur der Hälfte an Festphasenmaterial verwendet (ab GA 419), die zuerst analog nur mit 35 mL Elutionsmenge eluiert wurden.

Tabelle 3: Ergebnisse der Elutionsmengen-Versuche (Angaben in ng/L)

Proben Name	PFHxA	PFHxS	PFHpA	PFOA	PFOS	PFNoA	PFDeA	PFOSA
GA419_AMRU2 1.Fr.	0,87	0,38	0,41	3,14	1,36	0,49	0,06	0,03
GA419_AMRU2 2.Fr.	0,00	< 0,01	0,00	0,02	< 0,02	0,02	0,00	0,002
Elbe/SW-Mix 1.Fr.	11,7	10,8	14,6	15,8	9,70	12,7	11,0	7,75
Elbe/SW-Mix 2.Fr.	< 0,01	0,10	< 0,02	0,06	0,05	0,07	< 0,02	0,006
GA419_Eider 1.Fr.	1,04	0,52	0,59	4,03	1,89	0,30	0,06	0,05
GA419_Eider 2.Fr.	0,00	0,00	0,00	< 0,02	0,00	0,00	0,00	0,007
GA419_SYLT1 1.Fr.	0,86	0,41	0,42	3,26	1,41	0,22	0,05	0,03
GA419_SYLT1 2.Fr.	0,00	0,01	0,00	0,02	< 0,02	0,00	0,00	0,002
GA419_Meedem 1.Fr.	1,86	0,81	0,94	6,83	5,22	0,94	0,41	0,27
GA419_Meedem 2.Fr.	0,00	0,00	0,00	< 0,02	< 0,02	0,00	0,00	< 0,002
Durchbruchversuch 1.Säule 1.Fr.	10,0	10,7	12,0	35,6	9,53	10,8	10,1	7,04
Durchbruchvers. 1.Säule 2.Fr.	0,01	0,08	< 0,02	0,04	0,02	< 0,02	< 0,02	0,01

2.1.4 Methodenoptimierung für die Extraktion

Im Verlauf der Methodenentwicklung wurden mehrere Modifikationen vorgenommen. Anfangs wurden die Wasserproben zunächst mit 10 mL 25 %iger Salzsäure angesäuert. Nach Crescenzi et al. [25] müssen bei der Anreicherung von sauren Wirkstoffen auf Polystyrol-Divinylbenzol-Festphasen die Wasserproben einen pH-Wert von 2 haben. Diese Ansäuerung wurde für notwendig gehalten, um die Substanzen in protonierter Form zurückzuhalten. Im Verlauf der weiteren Methodenentwicklung und Optimierung wurde die zugegebene Menge an Salzsäure anfangs reduziert, schließlich wurde keine Salzsäure mehr zugegeben. Bei den Optimierungsversuchen stellte sich heraus, dass die Salzsäure weder einen positiven noch einen negativen Einfluss auf die Festphasenextraktion für die polyfluorierten organischen Analyten hat. Durch das Ansäuern der Proben wurde aber mehr an Matrixbestandteilen extrahiert (angesäuerte Proben waren im Vergleich zu nicht angesäuerten Proben deutlich kräftiger gefärbt).

Im folgendem Abschnitt sind die dazugehörigen Versuche beschrieben. Es wurden Seewasserproben mit unterschiedlichen Volumina von Salzsäure angesäuert und untersucht.

2.1.4.1 Einfluß der Säuremenge auf die Extraktionsausbeute

Jeweils 10 L einer Seewasserprobe wurden mit unterschiedlichen Volumina (0,5 mL, 10 mL und 25 mL) 25 %iger Salzsäure angesäuert, mit 1 mL interner Standardlösung und mit jeweils 1 mL Spikelösung (enthält die Analyten mit einer Konzentration von 100 ng/mL in Methanol) versetzt und mit Hilfe des EPOS extrahiert. Die Proben wurden bis zur gleichen Füllhöhe in einem Vial eingengt, so dass als Ergebnis die Flächenwerte direkt miteinander verglichen werden können. In Tabelle 4 sind die Flächen der untersuchten Analyten bei unterschiedlichen Mengen von Salzsäure angegeben.

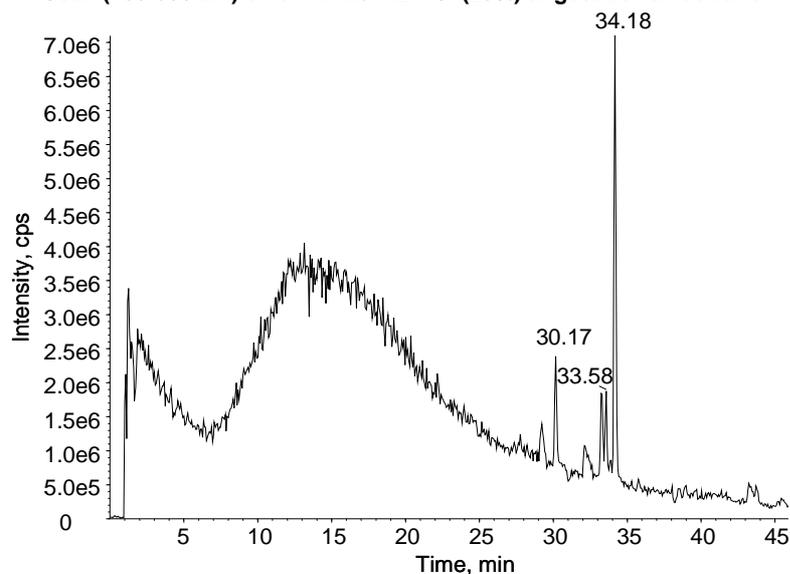
Tabelle 4: Flächenwerte der Spike-Versuche unter Zugabe von verschiedenen Mengen von Salzsäure

	PFHxA	PFHpA	PFOA	PFNoA	PFDeA	PFHxS	PFOS	PFOSA
PFC Spike 0,5 mL HCl	253000	195000	319000	166000	153000	505	5110	1410000
PFC Spike 10 mL HCl	271000	261000	337000	130000	115000	153000	144000	686000
PFC Spike 25 mL HCl	186000	187000	287000	137000	111000	68400	92800	721000

Es ergibt sich eine recht komplexe Verteilung. Die einfachste Annahme, dass mit zunehmender Ansäuerung durch Zurückdrängen der Dissoziation der Analyten (Carbon- und Sulfonsäuren) eine Erhöhung der Extraktionsausbeute stattfindet, wird durch die Ergebnisse nicht bestätigt. Bei keiner Verbindung ist bei der maximalen Ansäuerung (25 mL) eine maximale Fläche zu beobachten. Bei den meisten Verbindungen ist die höchste Ausbeute bei einer Ansäuerung mit 10 mL zu finden (PFHxA, PFHpA, PFOA, PFHxS, PFOS). PFOSA und zu einem geringeren Anteil auch PFNoA und PFDeA zeigen bereits mit nur 0,5 mL Salzsäure ihre maximalen Ausbeuten. Bei PFOSA findet man eine deutliche Verschlechterung bei Ansäuerung, während die beiden Sulfonsäuren (PFHxS, PFOS) eine solche unbedingt benötigen. Aufgrund dieser Ergebnisse wurde die Menge an Salzsäure von 10 mL auf 5 mL pro 10 L Seewasserproben herabgesetzt.

Die Ergebnisse deuten darauf hin, dass nicht nur die Dissoziation der Analyten, sondern auch die Matrix durch die Ansäuerung beeinflusst wird und evtl. die Adsorption an der Festphase beeinflusst. Daher wurden die Eluate der Extraktionsversuche im Scan-Modus im LC-MS untersucht. Als Beispiel sind nachfolgend zwei Scanläufe von Extrakten einer mit 0,5 mL und einer mit 25 mL Salzsäure angesäuerten Probe abgebildet. Es ist deutlich erkennbar, dass sich bei einer stark angesäuerten Probe sehr viel mehr Matrix in dem Probenextrakt befindet. Auch rein optisch war ein Unterschied zwischen den verschiedenen stark angesäuerten Proben zu erkennen. War der Extrakt der stark angesäuerten Probe in einem kräftigen Gelb gefärbt, so war die nur schwach angesäuerte Probe nur leicht gelblich gefärbt.

Scan (480-500 am) einer mit 25 mL HCl (25%) angesäuerten dotierten Probe



Scan (480-500 am) einer mit 0,5 mL HCl (25%) angesäuerten dotierten Probe

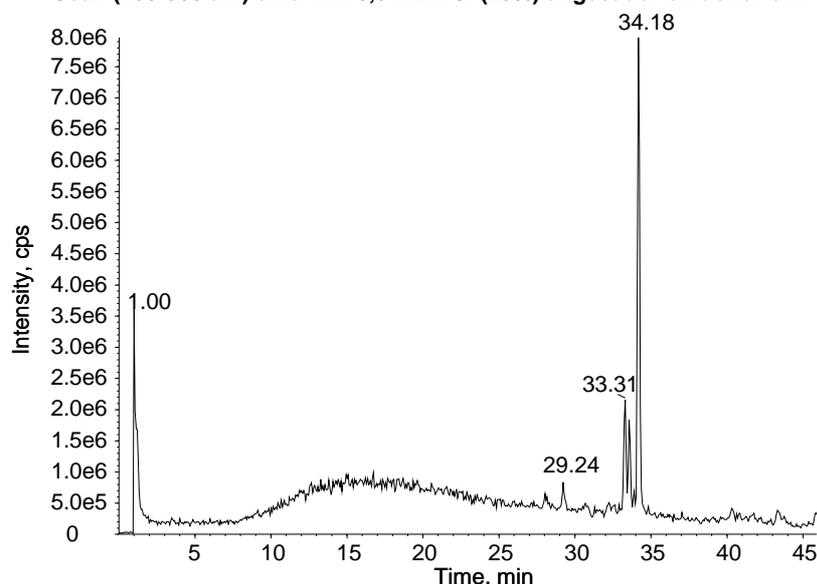


Abbildung 5: HPLC-MS-Scan-Lauf zwischen 480 und 500 atomaren Masseneinheiten einer mit 25 mL HCl angesäuerten Spike-Probe (oben) und einer mit 0,5 mL HCl (unten) angesäuerten dotierten Probe

Zur weiteren Untersuchung des pH-Wert Einflusses wurden während einer Seefahrt jeweils eine Probe angesäuert bzw. unangesäuert miteinander verglichen. Hierzu wurden jeweils 10 L einer Seewasserprobe (Elbe 1), die während einer Maifahrt (GA 419) genommen wurden, zum einen mit 5 mL 25 %iger Salzsäure angesäuert, zum anderen unangesäuert aufgearbeitet. Beide Proben wurden mit interner Standardlösung versetzt und mit einer Spikelösung (100 ng/mL), die die Targetsubstanzen enthält, dotiert und mit einer mit HR-P-Adsorberharz gefüllten Säule extrahiert. Nach der Trocknung wurden diese Säulen mit Methanol, das 10 mM Ammoniumacetat und 5 mM Essigsäure enthielt, eluiert. Tabelle 5 enthält die Ergebnisse der durchgeführten Versuche.

Tabelle 5: Ergebnisse einer dotierten angesäuerten und einer dotierten unangesäuerten Seewasserprobe (Angaben in ng/L)

Proben Name	PFHxA	PFHxS	PFHpA	PFOA	PFOS	PFNoA	PFDeA	PFOSA
Elbel Spike 5 mL HCl	7,41	6,03	9,00	9,74	6,16	8,56	6,59	3,82
Elbel Spike 0 mL HCl	7,77	5,99	8,86	9,48	5,71	7,55	6,15	4,43

Es ist zu erkennen, dass der pH-Wert und die Zugabe von Salzsäure keinen signifikanten Einfluss auf die zu untersuchenden Substanzen hinsichtlich der Festphasenextraktion haben. Anders als zum vorherigen Versuch ist kein Vorteil der Ansäuerung für die beiden Sulfonsäuren (PFHxS und PFOS) erkennbar.

Je mehr eine Probe im Verlauf ihrer Bearbeitung „manipuliert“ wird, umso größer ist die Gefahr der Kontamination der Probe durch Reagenzien oder verwendete, verschmutzte Glasgeräte. Da das Nichtansäuern der Probe keinen signifikanten Einfluss auf die zu untersuchenden Substanzen hinsichtlich der Festphasenextraktion hat, wurde im folgenden auf das Ansäuern der Proben verzichtet, um potentielle Kontaminationsquellen zu reduzieren.

2.1.4.2 Durchbruchversuch

9 L Seewasser wurden mit 1 L Elbwasser gemischt. Jeweils 1 mL interne Standardlösung (100 ng/mL D₃-Mecoprop und 100 ng/mL D₆-Diuron) und 1 mL Spikelösung (100 ng/mL Analytkonzentration) wurden zu dieser Mischung hinzugefügt. 9 L dieser Probe wurden über eine HR-P-Säule (4 g) extrahiert und der Durchlauf in einer weiteren Glaskugel aufgefangen. Dieser Durchlauf (8,5 L) wurde über eine weitere Säule extrahiert (keine Zugabe von internem Standard vor der Extraktion, um zu überprüfen, ob D₃-Mecoprop oder weitere interne Standards durchgelaufen sind). Der Durchlauf hiervon wurde wiederum in einer dritten Glaskugel aufgefangen. Dieser 2. Durchlauf (8 L) wurde mit interner Standardlösung versetzt und extrahiert. Für jeden dieser Versuche wurde der Wickelfilter gewechselt und durch einen neuen Wickelfilter ersetzt. Nach der Extraktion wurden alle Extrakte mit 0,5 mL einer zweiten internen Standardlösung (¹³C-PCP, 20 ng/mL) versetzt. Die Ergebnisse wurden mit Hilfe dieses internen Standards (¹³C-PCP) berechnet.

In Tabelle 6 sind die Ergebnisse aus dem Durchbruch-Versuch dargestellt.

Tabelle 6: Ergebnisse des Durchbruch-Versuchs (Angaben in ng/L)

Proben Name	PFHxA	PFHxS	PFHpA	PFOA	PFOS	PFNoA	PFDeA	PFOSA
1. Säule	10,0	10,7	12,0	35,6	9,53	10,8	10,1	7,04
2. Säule	0,073	0,005	0,026	2,37	0,041	0,020	0,031	0,020
3. Säule	0,000	0,006	0,018	1,28	0,057	0,016	0,023	0,010

Bis auf die Perfluorooctansäure (PFOA) waren die Gehalte der Targetsubstanzen in der zweiten Säule unter 1 %. Bei der Perfluorooctansäure ist wahrscheinlich ein Blindwertproblem aufgetreten, das höher als normal war. Da PFOA bei der HPLC ein mittleres Retentionsverhalten aufweist, ist es unwahrscheinlich, dass nur diese Substanz bei der Festphasenanreicherung ein deutlich unterschiedliches Verhalten aufweist.

Im Extrakt des Durchbruchversuches der 2. Säule ließen sich weder deuteriertes Mecoprop noch deuteriertes Diuron nachweisen. Das bedeutet, dass kein Verlust dieser beiden Analyten durch Durchbruch auftritt und sie folglich zur Methodenentwicklung geeignet sind.

2.1.5 Detektion und Bestimmung

Perfluorierte Verbindungen lassen sich nach Hansen et al. (2001) [16] und Giesy et al (2001) [17] mittels Negativ Ionen-Electrospray-Tandem-Massenspektrometrie (ESI-MS-MS) sehr selektiv und empfindlich nachweisen, so dass diese Methodik in dem vorliegenden Forschungsvorhaben angewendet wurde.

2.1.5.1 Optimierung der massenspektrometrischen Bedingungen

Die Optimierung der MS erfolgte mit einzelnen Analytlösungen, die aus Zwischenverdünnungen hergestellt wurden und die auf einen Gehalt von 0,5 ng/μL mit dem methanolischen Eluenten (10 mM Ammoniumacetat + 10 mM Essigsäure für die Ionenbildung) verdünnt wurden. Diese Lösungen wurden mithilfe einer Spritzenpumpe (ohne HPLC-System) direkt in das MS-System versprüht.

Die Optimierung dient dem Zweck, die bestmöglichen Parameter einzustellen, die zur Bildung der Precursor-Ionen und der Fragmentionen notwendig sind. Hierzu zählt das Declustering-Potential (DP), welches dafür benötigt wird, die Ionen in der Ionen-Quelle von anhängenden Molekülen, wie z.B. Wasser, zu befreien und damit das Molekül für die Ionisierung zugänglich zu machen. Die Kollisionsenergie (CE) wird in der Kollisionszelle (Q₂) im Hinblick auf eine Maximierung des Fragmentierungsprozesses optimiert.

Als Massenspektrometer wird ein API 2000 LC/MS/MS System der Firma PE Sciex verwendet. Als Ionenquelle wird eine ESI-Quelle benutzt. Die massenspektrometrische Bestimmung erfolgt im negativen Modus.

Von allen Substanzen wurde das [M-H]⁻-Ion gefunden und als Precursor-Ion für die Messung ausgewählt. Von diesem ausgehend, erfolgte die Aufnahme der Produktionspektren. Für die Optimierung der MRM-Übergänge wurden jeweils die beiden Fragmente mit den höchsten Signalintensitäten ausgewählt.

Bei den Perfluorcarbonsäuren wurde als charakteristisches Fragment-Ion das [M-H-CO₂]⁻-Ion detektiert. Als Beispiel eines Produktions-Scans einer Perfluorcarbonsäure ist in Abbildung 6 der Scan der Perfluoroctansäure (PFOA) dargestellt. Das Ion mit der Masse m/z 412,8 ist das Precursor-Ion, das Ion mit der Masse m/z 369 ist das [M-H-CO₂]⁻-Ion.

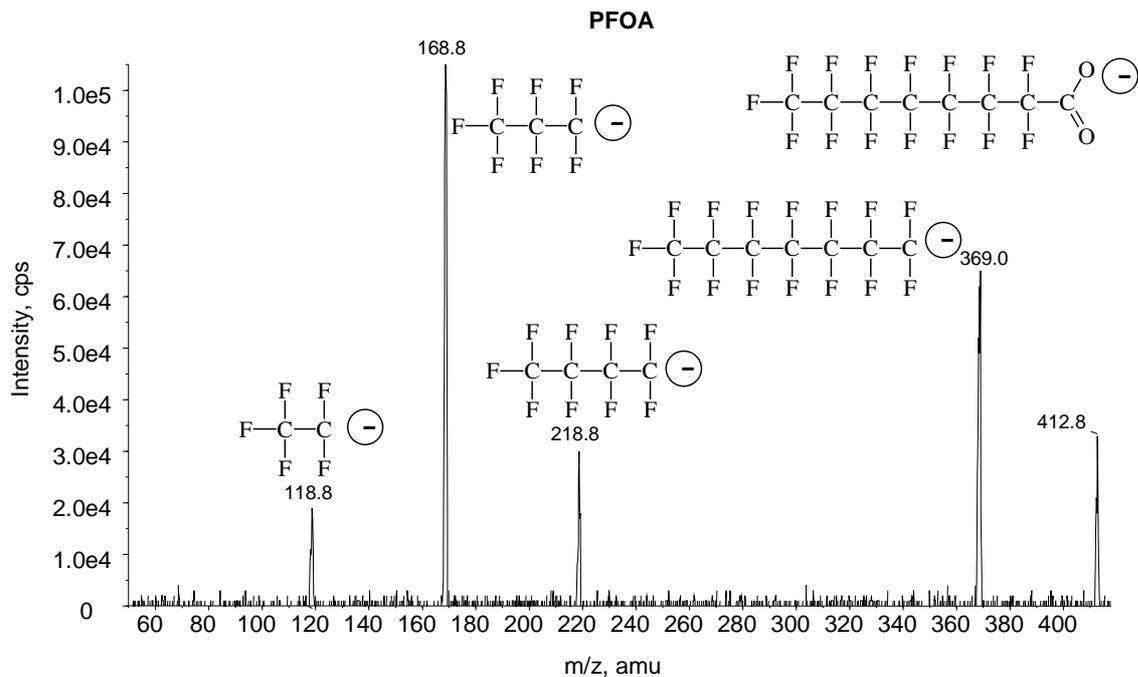


Abbildung 6: Produktionscan von Perfluorooctansäure (PFOA), Precursorion: 412,910 amu, Scanbereich: CE -130 bis -5 (Vorgabe: Suche nach den sechs intensivsten Peaks) (Konzentration 0,2 ng/μL)

Bei der Perfluorhexan- bzw. bei der Perfluorooctansulfonsäure entstehen die charakteristischen Fragmentationen mit den Massen 79,6 [SO₃]⁻ bzw. 98,8 [FSO₃]⁻. In Abbildung 7 befindet sich exemplarisch der Produktions-Scan der Perfluorooctansulfonsäure (PFOS).

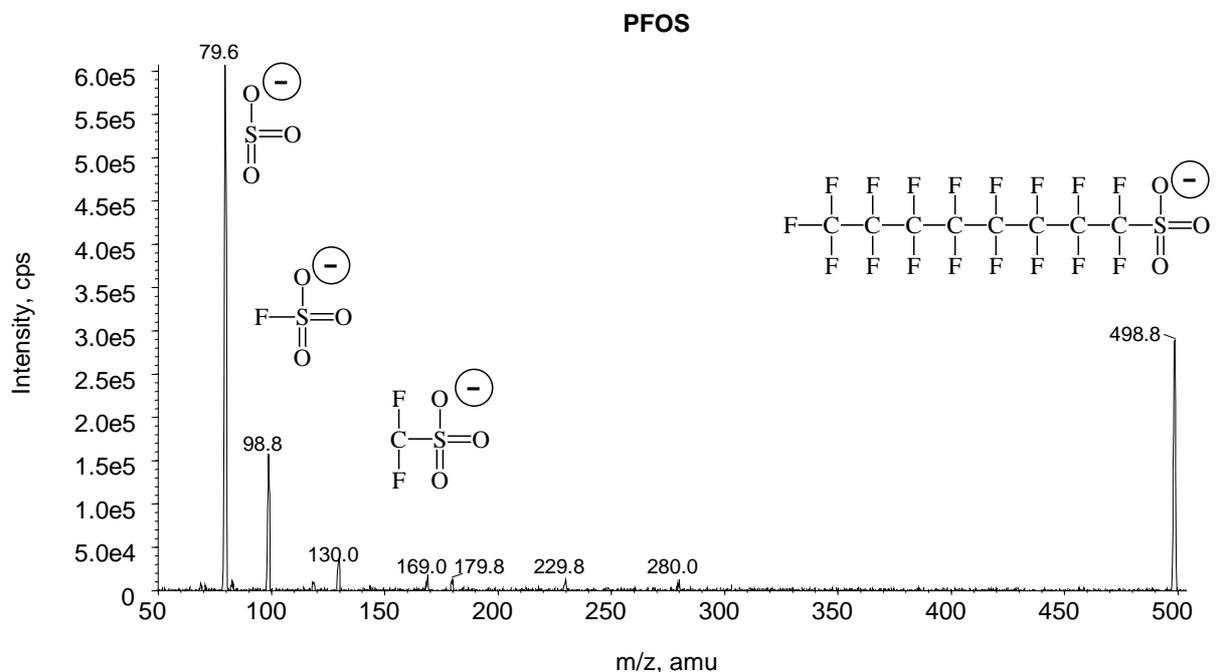


Abbildung 7: Produktionscan der Perfluorooctansulfonsäure (PFOS), Precursorion 498,815 amu, Scanbereich: CE -130 bis -5 (Vorgabe: Suche nach den sechs intensivsten Peaks) (Konzentration 0,2 ng/μL)

Beim Perfluorooctansulfonamid entstehen die charakteristischen Massenfragmentionen mit den Massen 77,8 [SO_2N^-] und 63,8 ($[\text{SO}_2]^-$; sehr schwache Intensität). Der Produktions-Scan des Perfluorooctansulfonamides (PFOSA) befindet sich in Abbildung 8.

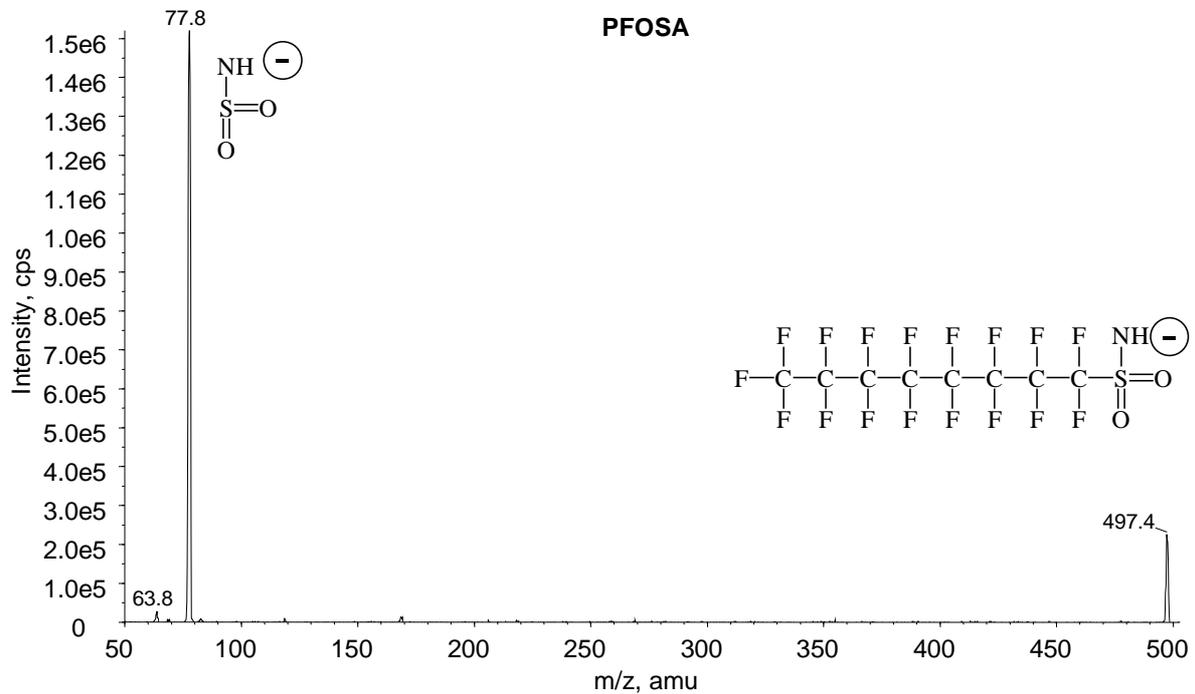


Abbildung 8: Produktionscan von Perfluorooctansulfonamid (PFOSA), Precursorion 497,914 amu, Scanbereich: CE -130 bis -5 (Vorgabe: Suche nach den sechs intensivsten Peaks) (Konzentration 0,5 ng/ μL)

In Tabelle 7 sind abschließend die zur Bestimmung der perfluorierten Targetanalyten optimierten massenspektrometrischen Bedingungen aufgeführt.

Tabelle 7: Massenspektrometrische Parameter

Substanzname	Abkürzung	Precursor Ion	DP	Fragmente	CE
Perfluorooctansulfonsäure	PFOS	498,8	-91	98,7 79,8	-66 -74
Perfluorhexansulfonsäure	PFHxS	398,9	-86	79,6 98,7	-60 -46
Perfluorooctansulfonamid	PFOSA	498	-80	77,6 63,5	-60 -130
Perfluorooctansäure	PFOA	412,9	-21	368,5 168,7	-12 -24
Perfluorhexansäure	PFHxA	313	-16	268,4 118,7	-8 -28
Perfluorheptansäure	PFHpA	362,9	-21	318,7 168,6	-10 -22
Perfluornonansäure	PFNoA	462,9	-21	418,8 218,9	-12 -20
Perfluordecansäure	PFDeA	512,9	-16	468,7 218,8	-14 -20

2.1.5.2 Auftrennung der Ziel-Substanzen mittels HPLC mit anschließender massenspektrometrischer Detektion

Für die chromatographische Auftrennung der einzelnen Standardsubstanzen wurde zunächst ein HPLC-System getestet, das im BSH auch für die Analytik polarer Pestizide verwendet wird. Es zeigte sich, dass eine Mischung der einzelnen Standardsubstanzen hiermit vollständig in die einzelnen Substanzen aufgetrennt werden kann.

Für die HPLC wird ein System der Serie 1100 der Firma Agilent verwendet, das aus Autosampler, Lösungsmittelentgaser, Säulenofen und ternärer Pumpe besteht. Als HPLC-Säule wird eine Synergi™ Polar-RP® Säule verwendet (Phenylphase von Phenomenex, 75 mm Säulenlänge, 2 mm Durchmesser, 4 µm Teilchendurchmesser). Die Säule wird bei 23 °C temperiert. Es wird ein Lösungsmittelgradient mit Wasser (A) und Methanol (B) benutzt; beide Elutionsmittel enthalten jeweils 10 mM Ammoniumacetat + 10 mM Essigsäure und sind auf pH 4,5 eingestellt. Der verwendete Gradient ist in Tabelle 8 dargestellt.

Tabelle 8: Gradientenprogramm der HPLC-Trennung von PFCs bei Verwendung einer Synergi™ Polar-RP®-Säule (75x2 mm)

Flußrate [µL/min]	200	200	250	250	250	250
Laufzeit [min]	0	0.2	12	25	36	38
Zusammensetzung der mobilen Phase [%B]	20	20	50	70	95	95

In Abbildung 9 ist die chromatographische Auftrennung der perfluorierten Verbindungen dargestellt.

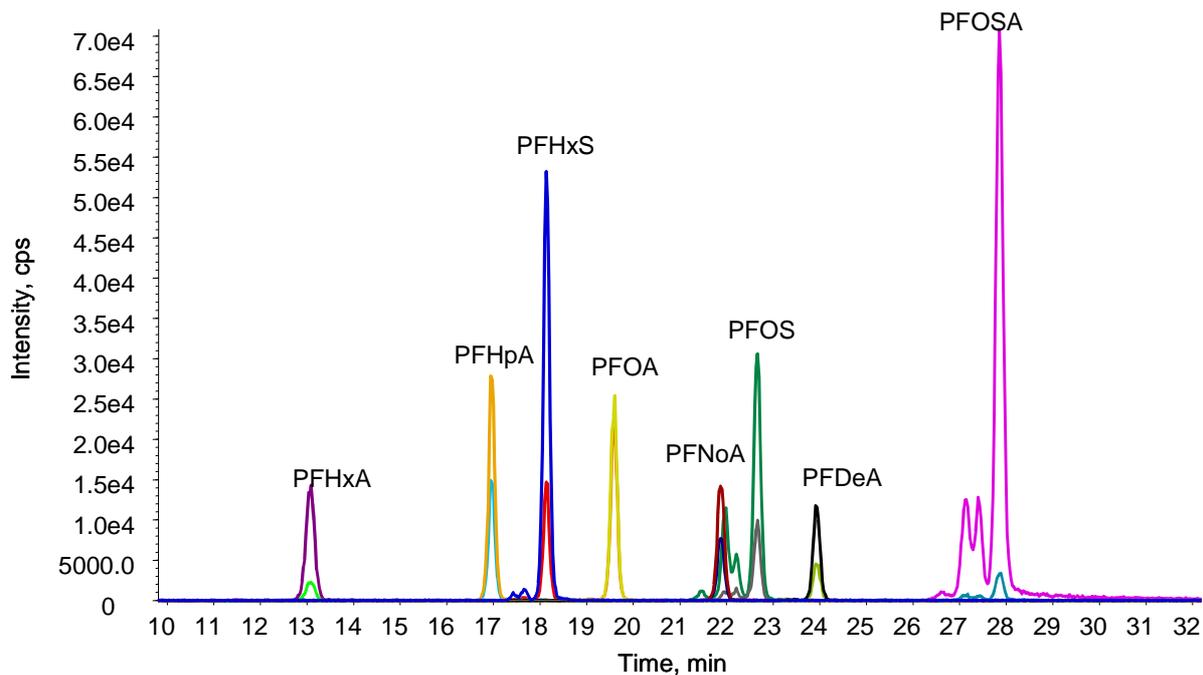


Abbildung 9: Chromatographische Auftrennung der perfluorierten organischen Verbindungen auf einer Phenyl-RP-Säule (Synergi™-Polar-RP®; 75 x 2 mm, Wasser/Methanol-Gradientenprogramm von 20 % bis 95 % Methanol, 10 mM Ammoniumacetat/Essigsäure Puffer, 2003)

Bei der Weiterentwicklung der Methode wurde des weiteren eine Synergi™ Hydro-RP-Säule der Firma Phenomenex getestet. Die Säule enthält eine C18 gebundene Phase, in der polare Endgruppen eingefügt sind. Der Säulendurchmesser und die Säulenlänge betragen - ebenso wie für die Synergi Polar-RP-Säule - 2 mm bzw. 75 mm. Die Säule soll nach Herstellerangaben besser polare von unpolaren Stoffen trennen als die Synergi Polar RP-Säule. Der Gradient wurde etwas modifiziert. In Tabelle 9 ist das modifizierte Gradientenprogramm dargestellt.

Tabelle 9: modifiziertes Gradientenprogramm der HPLC Trennung von PFCs bei Verwendung einer Synergi™ Hydro-RP-Säule (75x2 mm)

Flußrate [$\mu\text{L}/\text{min}$]	170	170	190	220	220	220	220
Laufzeit [min]	0	0.1	6	13	23	36	46
Zusammensetzung der mobilen Phase [%B]	20	20	40	55	70	95	95

Das MS-Programm wurde während des Chromatographie-Laufs in Zeit-Fenster unterteilt. In den einzelnen Fenstern werden nur die Massenübergänge der Analyten gemessen, die in diesem Retentionszeitintervall zu erwarteten sind. Hierbei entfällt mehr Messzeit auf die tatsächlich zu diesem Retentionszeitintervall von der Säule eluierenden Substanzen, und diese können dadurch empfindlicher nachgewiesen werden.

In den nachfolgenden Abbildungen sind Standardchromatogramme (Konzentration des Standardgemisches 100 ng/mL) dargestellt. Bei dem ersten Chromatogramm handelt es sich um ein sogenanntes TIC (Total Ion Chromatogram), in dem alle Ionen addiert werden, die zu einem Zeitpunkt vom Massenspektrometer detektiert werden (Abbildung 10). Bei dem

zweiten Chromatogramm handelt es sich um ein sogenanntes XIC (Extracted Ion Chromatogram), das heißt, hier werden die Massenübergänge der jeweiligen Substanzen getrennt dargestellt (Abbildung 11). Diese Art der Darstellung erlaubt eine bessere Kontrolle der Ergebnisse, da die Skalierungen der Chromatogramme für kleinere Zeit-Abschnitte jeweils getrennt optimiert werden. Außerdem sind die Spuren sauberer, da selektiv nur eine Masse dargestellt wird.

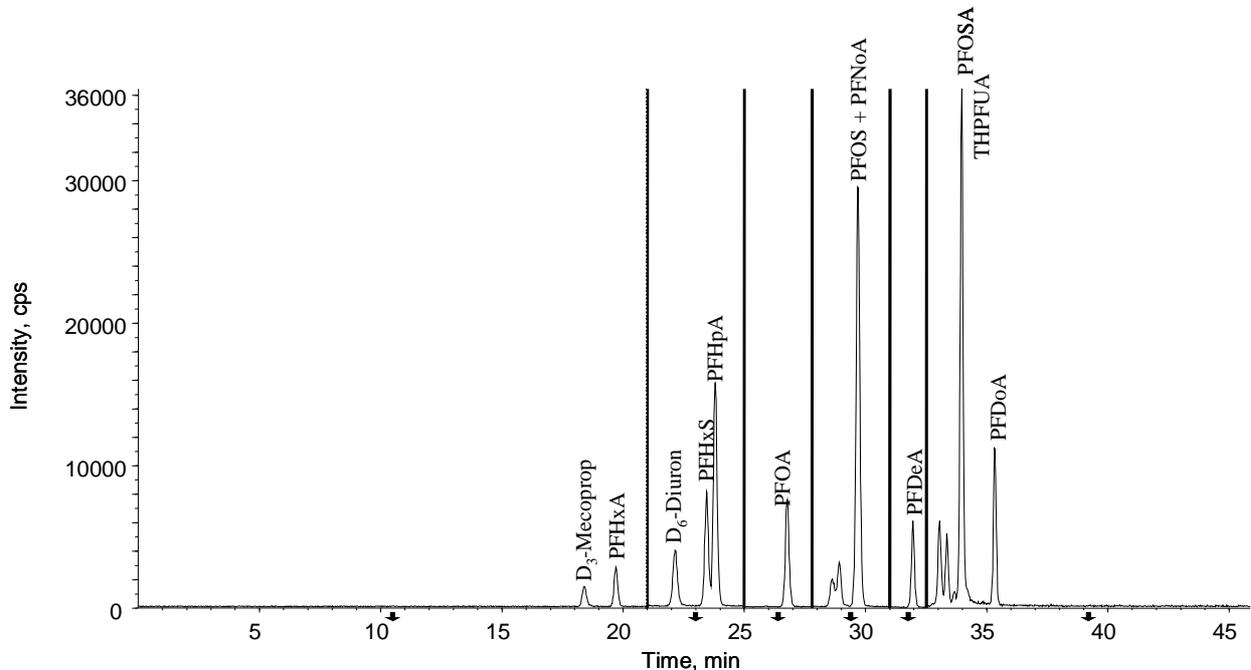


Abbildung 10: TIC eines Standardgemisches

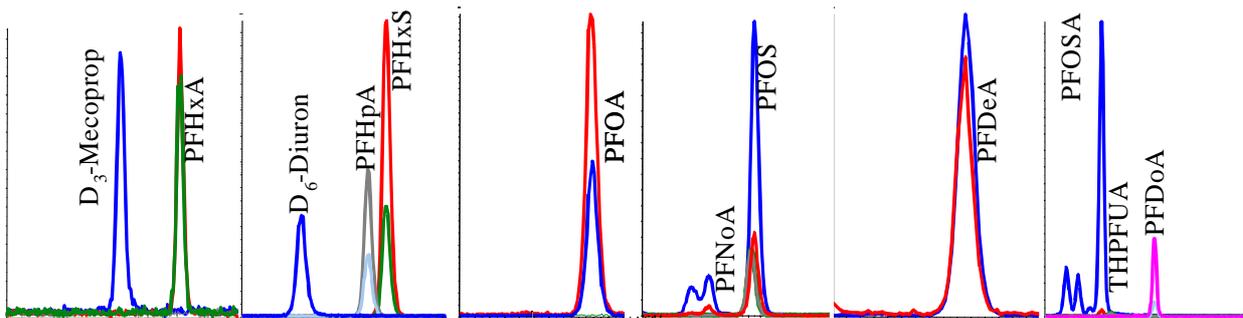


Abbildung 11: XIC eines Standardgemisches auf einer Hydro-RP-Säule (SynergiTM-Hydro-RP; 75 x 2 mm)

Im Vergleich zu der Synergi Polar RP-Säule eluieren alle Substanzen später von der Säule. Dies hat den Vorteil, dass größere Volumina oder Lösungen mit einem höheren Methanol-Anteil injiziert werden können, was in der Praxis von Vorteil ist. Bei einigen Substanzen ändert sich außerdem die Elutionsreihenfolge. So wird beispielsweise nun das D₃-Mecoprop nicht mehr so stark retardiert und hat eine geringere Retentionszeit als die Perfluorhexansäure (PFHxA). Weiterhin gut abgetrennt werden die Neben-Peaks bei der Perfluoroctansäure

(PFOA) und der Perfluorhexansulfon- (PFHxS) und der Perfluoroctansulfonsäure (PFOS). Ein weiterer Vorteil ist die bessere Trennung der Gruppen und das Setzen von Zeitfenstern.

Bei der Optimierung des LC/MS/MS-Systems wurde unter anderem ein Schaltventil (Diverter-Ventil) vor der Ionenquelle des MS eingebaut. Weil der Eluent nun zu Beginn der Messung, wenn noch keine Analyten eluiert werden, nicht in die Ionenquelle gelangt, sondern durch die „Waste“-Schaltung in den Abfall geleitet wird, wird das System weniger verschmutzt, und es ist möglich, in einigen Abschnitten des Programms mit höheren Flussraten zu arbeiten.

Bei den Biotaprobe eluierte, bei Verwendung einer Synergi™ Hydro-RP-Säule (75x2 mm), direkt nach dem PFOS-Peak eine Störkomponente. Diese konnte am besten durch eine Kombination von einer Synergi™ Polar-RP®-Säule (50x2 mm) und einer Synergi™ Hydro-RP-Säule (75x2 mm) vom PFOS-Peak abgetrennt werden (siehe auch 4.1.4.5 Optimierung der HPLC-Auftrennung bezüglich Matrixbestandteilen). Das hierbei verwendete Gradientenprogramm ist in Tabelle 10 aufgeführt.

Tabelle 10: Gradientenprogramm der HPLC Trennung von PFCs bei Verwendung einer Kombination aus einer Synergi™ Polar-RP®-Säule (50x2 mm) und einer Synergi™ Hydro-RP-Säule (75x2 mm)

Flußrate [$\mu\text{L}/\text{min}$]	220	200	200	200	220	220	220
Laufzeit [min]	0	0.1	0.2	7	23	34	40
Zusammensetzung der mobilen Phase [%B]	20	20	33	48	73	95	95

A: Wasser + 10 mM Ammoniumacetat + 10 mM Essigsäure

B: Methanol + 10 mM Ammoniumacetat + 10 mM Essigsäure

Das beschriebene Gradientenprogramm gilt für Wasserproben. Für Biotaprobe wurde der letzte Schritt im Gradientenprogramm auf 52 Minuten bzw. bei Sedimentproben auf 42 Minuten heraufgesetzt, um die Säule länger zu spülen und von Matrixbestandteilen zu reinigen. Während dieser Zeit werden allerdings keine Massen aufgenommen; nach 39 Minuten wird das Massenspektrometer ausgeschaltet.

In Abbildung 12 ist sowohl die Auftrennung der PFCs als auch der internen Standards bei Verwendung der Säulenkombination dargestellt. Im oberen Teil der Abbildung befindet sich die chromatographische Auftrennung der PFCs, im unteren Teil die der internen Standards.

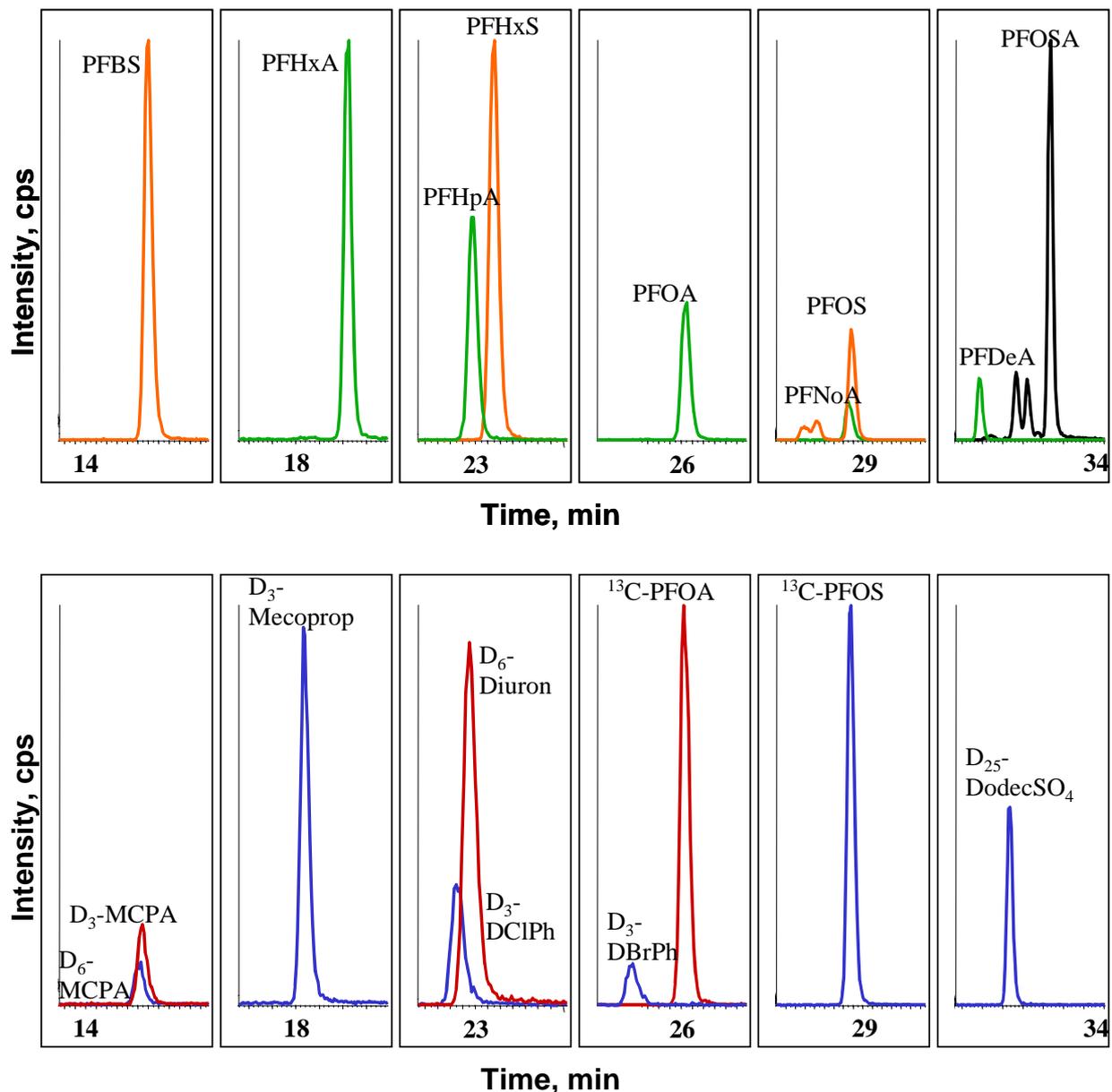


Abbildung 12: MRM-Chromatogramme der PFCs (oben) und der internen Standards (unten); Säulenkombination: Synergi™ Polar-RP®-Säule (50x2 mm) und Synergi™ Hydro-RP-Säule (75x2 mm); Wasser/Methanol-Gradient von 20 % bis 95 % Methanol, 10 mM Ammoniumacetat/Essigsäure Puffer

2.1.5.3 Reinheit der verwendeten Standards

Eine wichtige Voraussetzung für jede Bestimmung ist, dass die verwendeten Chemikalien von guter (und bekannter) Qualität sind. Diese Voraussetzung war zu Beginn der Arbeit bei einem der verwendeten PFOS Standards nicht erfüllt. Der PFOS-Standard enthielt unter anderem die kürzerkettige Perfluorhexansulfonsäure, bei der es sich auch um einen Zielanalyten handelt. Die noch vorhandenen anderen Verunreinigungen sind keine Zielanalyten: Perfluorheptansulfonsäure (PFHpS) und Perfluorpentansulfonsäure (PFPeS). Ein Test auf weitere Verunreinigungen in den Standardsubstanzen enthüllte nur geringe Verunreinigungen der Perfluorheptansäure mit Perfluorhexansäure (ca. 2%) und die zu Beginn der Forschungsarbeit als möglicher Standard verwendete Perfluordodecansäure mit Perfluoroctansäure (ca. 4%).

Bei der Analyse der Einzelkomponenten wurden bei der Perfluoroctansulfonsäure, der Perfluorhexansulfonsäure und dem Perfluoroctansulfonamid neben dem Hauptpeak zusätzliche Peaks geringerer Intensität detektiert. Da sie die gleichen Massenübergänge wie der Hauptpeak aufweisen, kann angenommen werden, dass diese Peaks jeweils Isomere der betreffenden Substanz sind.

Ein unterschiedliches Isomerenverhältnis kann zwischen der Standardlösung und Umweltproben auftreten. Ein Beispiel hierfür ist die Station Amrum 2. Ein Chromatogramm für diese Probe befindet sich in Abbildung 13.

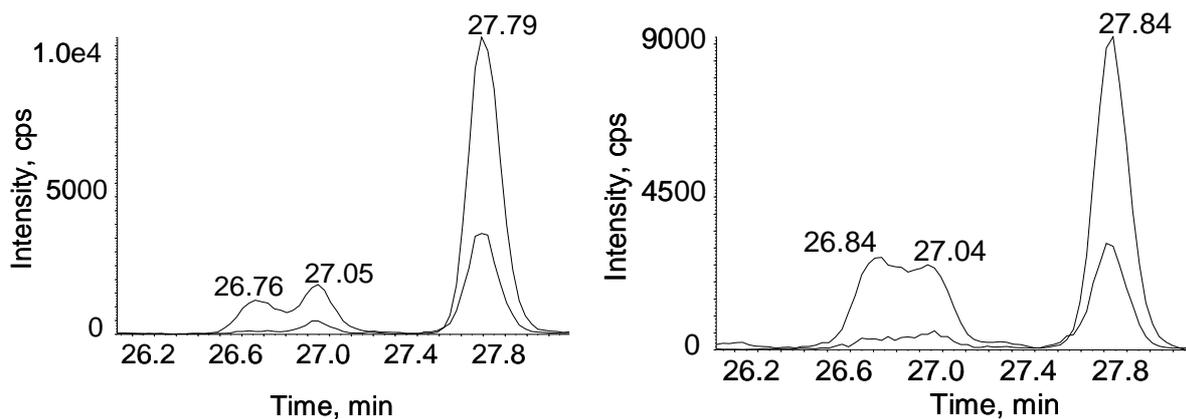


Abbildung 13: Chromatogramm für PFOS der Standardlösung (links) und einer Wasserprobe der Station Amrum 2 (rechts)

In den einzelnen Chromatogrammen sind jeweils 2 Kurven dargestellt. Die höhere Kurve entspricht dem Massenübergang, der für die Quantifizierung benutzt wird, die darunterliegende Kurve entspricht dem Massenübergang der Qualifierspur (dient zur Bestätigung, dass es sich um den gesuchten Analyten handelt).

2.2 Methodenvalidierung

In diesem Kapitel wird die Validierung des in der vorliegenden Arbeit entwickelten Analysenverfahrens für Meerwasserproben beschrieben. Zusätzlich werden die Ergebnisse des ersten internationalen Ringversuches für PFCs für die Hauptkomponenten PFOS, PFOA und PFOSA in den untersuchten unterschiedlichen Matrices dargestellt. Die weiteren Ergebnisse des Ringversuches für die anderen Analyten werden gesondert in den einzelnen Kapiteln (Validierung Wasseranalytik bzw. Validierung Biotaanalytik) dargestellt. Vor dem eigentlichen Ringversuch fand als Test eine Untersuchung einer mit unbekanntem Mengen an PFCs versetzten Standardlösung statt.

Im „Glossary of Analytical Terms (GAT)“ wird der Begriff der Validierung folgendermaßen definiert: „Validierung ist der durch Untersuchungen gestützte objektive Beweis, der bestätigt, dass die besonderen Anforderungen für einen speziellen, beabsichtigten Gebrauch erfüllt werden. – Objektiver Beweis: gesicherte Informationen, die sich auf Ergebnisse stützen, welche durch Beobachtung, Messung, Untersuchung oder durch andere Mittel gewonnen werden.“ Dementsprechend lässt sich der Begriff Validierung folgendermaßen beschreiben: „Validierung ist der Vorgang der Festlegung, dass eine analytische Methode, die durch Laborstudien festgesetzt wurde, den Leistungskennzeichen einer Methode, d.h. den Anforderungen für die beabsichtigte analytische Anwendung entspricht. Leistungskennzeichen werden durch die Begriffe der analytischen Arbeitskenngrößen wie z.B. Präzision, Richtigkeit, Nachweisgrenze, Bestimmungsgrenze, Selektivität, Spezifität, Linearität und Robustheit ausgedrückt.“ [26]

Anforderungen an das Analyseverfahren

Das für die Bestimmung der perfluorierten Analyten entwickelte Analysenverfahren soll den Nachweis und die Quantifizierung im sub-ng/L-Bereich ermöglichen. Zielvorgabe des UBA war hierbei eine Bestimmungsgrenze von mindestens 50 pg/L für Wasserproben bzw. 50 pg/g für Sedimentproben.

Für das Verfahren ergibt sich hieraus folgende Anforderung: die Selektivität muss ausreichend hoch sein, um für einen Nachweis eine erforderliche eindeutige Identifizierung zu ermöglichen.

Im Rahmen der Validierung wurden folgende Arbeitskenngrößen des Verfahrens untersucht:

- Selektivität
- Nachweis- und Bestimmungsgrenzen
- Arbeitsbereich
- Wiederfindungsraten
- Präzision

Die Genauigkeit, also das Ausmaß der Übereinstimmungen zwischen dem Messergebnis und dem wahren Wert der Messgröße, ist ein Maß, das die Präzision und die Richtigkeit (d.h. die Auswirkungen zufälliger und systematischer Fehler) miteinander kombiniert [26]. Die Untersuchungen zur Richtigkeit stützen sich in dieser Arbeit auf die Ermittlung der

Wiederfindungsraten des Gesamtverfahrens anhand von dotierten Realproben. Für die Wasser- und die Biotaanalytik kann auch der internationale Ringversuch herangezogen werden, der in späteren Abschnitten noch genauer diskutiert wird. Aufgrund der mangelnden Verfügbarkeit von zertifiziertem Referenzmaterial kann die Richtigkeit durch Untersuchung eines solchen Materials nicht überprüft werden.

Es wurden folgende Experimente durchgeführt:

Um die Messpräzision zu untersuchen, wurde eine Probe fünffach injiziert. Für die Bestimmung von Wiederfindungsraten wurden einige Meerwasserproben auf jeder Seefahrt sowohl undotiert als dotiert untersucht. Zu jeder Probenserie wurden aus dem Signal-Rauschverhältnis bzw. aus den Blindwerten die Bestimmungs- und Nachweisgrenzen abgeschätzt. Während der Ostseefahrt (GA 442) wurden zur Ermittlung der Methodenpräzision sechs Meerwasserproben parallel an einer Station genommen und parallel zueinander aufgearbeitet.

2.2.1 Selektivität

Die Selektivität ist die Fähigkeit des Prüfverfahrens, einen oder mehrere verwandte Stoffe bei der Bestimmung hinreichend (d.h. störungsfrei) von anderen Inhaltsstoffen zu unterscheiden [27]. Die Selektivität der hier benutzten Methode beruht auf der Selektivität der LC-MS/MS-Messung. Hierbei sind sowohl die Massenübergänge (Massen von Precursor- und Produktion) als auch die Retentionszeiten der Flüssigkeitschromatographie Kriterien für die Identifizierung einer Substanz.

2.2.2 Messpräzision

Zur Überprüfung, wie präzise eine Probe mit der HPLC-MS-MS gemessen werden kann, wurde der Wasserextrakt einer Ostseeprobe (Station Kalkgrund = Kalkgr) fünfmal injiziert und quantifiziert. Die Ergebnisse des Versuches sind in Tabelle 11 aufgeführt.

Tabelle 11: Fünffachinjektion einer Probe [ng/L] der Station Kalkgrund (Kalkgr.)

	PFBS	PFHxA	PFHxS	PFHpA	PFOA	PFOS	PFNoA	PFDeA	PFOSA
Kalkgr 1. Inj	0,122	0,132	0,184	0,139	0,566	0,372	0,125	0,016	0,004
Kalkgr 2. Inj	0,121	0,137	0,182	0,139	0,572	0,375	0,132	0,015	0,004
Kalkgr 3. Inj	0,131	0,138	0,189	0,144	0,583	0,376	0,123	0,011	0,004
Kalkgr 4. Inj	0,115	0,131	0,174	0,134	0,559	0,341	0,117	0,012	0,004
Kalkgr 5. Inj	0,127	0,137	0,191	0,139	0,588	0,394	0,137	0,011	0,003
Mittelwert	0,123	0,135	0,184	0,139	0,574	0,372	0,127	0,013	0,002
STABW	0,006	0,003	0,007	0,004	0,012	0,019	0,008	0,002	0,000
Rel. STABW	5,0	2,0	3,6	2,5	2,1	5,2	6,2	18,9	15,1

Die relativen Standardabweichungen für die Messpräzision liegen zwischen 2 und 6 % mit Ausnahme von der PFDeA und dem PFOSA. Hier liegen die relativen Standardabweichungen

bei 19 % und 15 %. Die im Vergleich zu den übrigen Komponenten höheren relativen Standardabweichungen lassen sich dadurch erklären, dass für beide Komponenten die Konzentrationen an der Bestimmungsgrenze liegen.

2.2.3 Methodenpräzision

Aufgabe war es, eine möglichst präzise Bestimmung der perfluorierten organischen Analyten im Meerwasser zu finden. Dazu wurde die gesamte Analyse 6-mal durchgeführt, d.h. an einer Station (Station: Kalkgrund) wurden 6 Proben (Ostseefahrt GA 442) mit dem Wassers schöpfer genommen und parallel zueinander aufgearbeitet. Anhand folgender Grafik (Abbildung 14) sind die jeweiligen gefundenen Konzentrationen mit den relativen Standardabweichungen verknüpft.

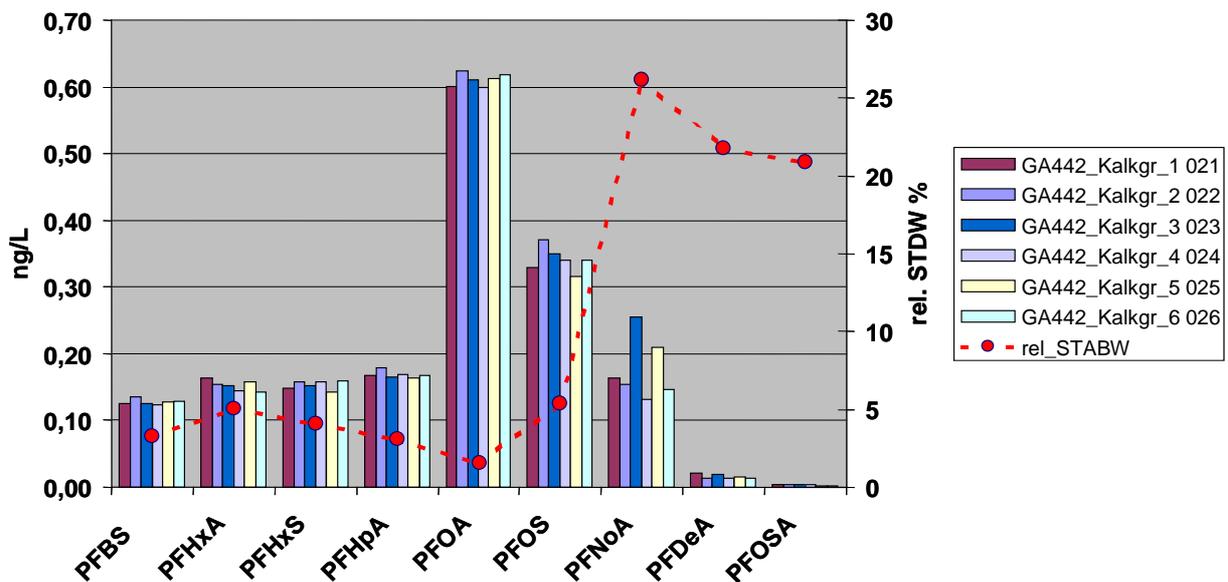


Abbildung 14: Vergleich analysierter Konzentrationen mit der relativen Standardabweichung für Proben der Station Kalkgrund (Kalkgr.)

Es ist zu erkennen, dass, je niedriger die Meßwerte werden (PFDeA und PFOSA), die relative Standardabweichung zunimmt. Der hohe Wert der relativen Standardabweichung von 26 % bei der Perfluorononansäure lässt sich durch Blindwertprobleme erklären. In Tabelle 12 sind die Einzelergebnisse der Sechsfachbestimmung aufgeführt.

Tabelle 12: Ergebnisse von 6 Parallelproben [ng/L] der Station Kalkgrund mit Mittelwertbildung und relativer Standardabweichung

	PFBS	PFHxA	PFHxS	PFHpA	PFOA	PFOS	PFNoA	PFDeA	PFOSA
Probe 1	0,114	0,166	0,149	0,185	0,663	0,337	0,164	0,020	0,004
Probe 2	0,122	0,157	0,158	0,197	0,688	0,379	0,154	0,012	0,004
Probe 3	0,114	0,156	0,153	0,182	0,672	0,358	0,254	0,020	0,004
Probe 4	0,111	0,147	0,157	0,187	0,661	0,348	0,132	0,014	0,003
Probe 5	0,115	0,160	0,143	0,180	0,674	0,323	0,209	0,016	0,003
Probe 6	0,118	0,146	0,159	0,183	0,682	0,348	0,146	0,013	0,003
Mittelwert	0,116	0,155	0,153	0,186	0,673	0,349	0,177	0,016	0,003
STABW	0,004	0,008	0,006	0,006	0,011	0,019	0,046	0,003	0,001
Rel. STABW (%)	3,3	4,9	4,1	3,3	1,6	5,4	26,1	22,0	20,8

Die relativen Standardabweichungen der meisten Analyten liegen zwischen 2 und 5 % und sind damit angesichts der niedrigen Konzentrationen sehr gut. Lediglich die relativen Standardabweichungen für die Perfluornonansäure, die Perfluordecansäure und das Perfluorsulfonamid liegen mit 22 bis 37 % relativer Standardabweichung höher als alle übrigen Analyten. Das liegt einerseits daran, dass es bei der Perfluornonansäure ein Blindwertproblem gibt, andererseits daran, dass die Werte für die Perfluordecansäure und das Perfluoroctansulfonamid an den Bestimmungsgrenzen liegen (abgeschätzte Bestimmungsgrenzen: 0,017 ng/L für PFDeA und 0,003 ng/L für PFOSA). Die relativen Standardabweichungen der Methodenpräzision sind teilweise sogar niedriger als die relativen Standardabweichungen der Messpräzision. Somit können die Werte als sehr konstant und als gut angesehen werden.

2.2.4 Blindwerte

Zu Beginn der Arbeit wurde die Analytik der perfluorierten organischen Verbindungen stark durch das Vorhandensein dieser Stoffe in Blindwerten behindert. Es mussten also die Ursprungsquellen der Kontamination herausgefunden werden, um diese möglichst zu eliminieren.

Eine Kontamination durch Laborgeräte kann sowohl bei der Probenahme als auch bei der Probenaufarbeitung erfolgen, da einige Geräte oder Gerätebauteile teilweise aus Teflon bestehen können.

Erschwerend für die Arbeit war, daß nicht alle Gerätebauteile problemlos ausgetauscht werden konnten (z.B. HPLC-MS-MS-Gerät). Erhebliche Kontaminationen zeigten sich z.B. bei der Festphasenextraktion mit dem Zymarkgerät, wo die bei der Filtrierung des Meerwassers benutzten Inlinefilter als Kontaminationsquelle erkannt wurden. Eine weitere Kontaminationsquelle waren aus Viton bestehende (schwarze) Septen. Nach ausgiebigen Tests erwiesen sich Septen aus Polypropylen als optimal zum Verschließen der Vials.

Wichtig für die Untersuchungen ist es, nicht nur niedrige, sondern vor allem konstante Blindwerte zu erhalten, die bei den Ergebnissen berücksichtigt werden können (evtl. Abzug konstanter Blindwerte von Messergebnissen).

2.2.4.1 Blindwertuntersuchungen für das EPOS-Gerät

Auf Grund der vor allem in Nordpolarmeer zu erwartenden geringen Konzentrationen war es notwendig, die Probenahme möglichst kontaminationsfrei durchzuführen.

Das zur Extraktion von Meerwasserproben und zur Blindwertuntersuchung verwendete Extraktionsgerät (EPOS) wurde zunächst umgebaut, indem alle Schläuche durch Polypropylenschläuche ersetzt wurden. Die Säulen, die Fritten aus Teflon besaßen, wurden gegen teflonfreie Säulen ausgetauscht. Speziell für die PFC-Analytik wurde ein neuer Probenehmer (NEPOS = Neuer EPOS) entwickelt, bei dem von vornherein darauf geachtet wurde, kein aus Fluorelastomeren bestehendes Material zu verwenden.

Zur Überprüfung des Blindwertes am EPOS-Gerät wurde eine EPOS-Säule mit 4 g Säulenmaterial (HR-P, Machery + Nagel) gefüllt und die Säule mit Methanol für 12 Minuten mit einem Fluß von 8 mL/min mit Hilfe einer HPLC-Pumpe gereinigt. Anschließend wurde die Säule in das EPOS-Gerät eingesetzt und mit 100 mL Methanol (5 L/h) und 200 mL entionisiertem Wasser (10 L/h) (pH 2,5-3) gereinigt und konditioniert. Schließlich wurde die Säule mit 9 L Millipore Wasser, welches zuvor mit 10 mL HCl (25 %) angesäuert und mit 1 mL internem Standard (100 ng/mL D₃-Mecoprop und 100 ng/mL D₆-Diuron) versetzt wurde, beladen. Danach wurde die Säule mit 300 mL Wasser gespült. Anschließend wurde die Säule für 90 Minuten bei 1,0 bar mit Stickstoff getrocknet. Die Elution erfolgte entgegen der Extraktionsrichtung. Es wurde mit 100 mL Methanol (Fluß: 5 mL/min) eluiert und das Eluat auf 400 µL eingengt.

Danach wurde der Extrakt mit der LC-MS-MS vermessen. Es war PFOSA (0,08 ng/L, bezogen auf ein Probenvolumen an Wasser von 10 L) in geringen Mengen nachweisbar.

In einem weiteren Versuch wurde die Säule – im Gegensatz zum vorherigen Versuch - nicht extern an einer HPLC-Pumpe mit Methanol gereinigt, sondern direkt am EPOS mit Methanol gereinigt. Hierzu wurden mit 200 mL Methanol (100 mL mehr, um die am EPOS vorhandenen Wickelfiltervorrichtungen mit Methanol zu füllen) (Flußrate 0,5 L/h) vorgereinigt. Ansonsten erfolgte der Versuch analog zu dem vorher beschriebenen Versuch.

In geringen Konzentrationen waren PFOA (0,08 ng/L), PFOSA (qualitativ) und PFDoA nachweisbar.

Das Methanol (100 mL), das für die Reinigung der Säule benutzt wurde, wurde in einem Rundkolben aufgefangen und mit 1 mL interner Standard (100 ng/mL D₃-Mecoprop und 100 ng/mL D₆-Diuron) versetzt. Diese Lösung wurde am Rotationsverdampfer eingengt. Nach Überführung in ein Vial wurde die Lösung mit Hilfe von Stickstoff auf ca. 400 µL weiter eingengt und massenspektrometrisch untersucht.

Geringe Konzentrationen an PFHxA (0,05 ng/L), PFHxS (0,05 ng/L), PFOA (0,20 ng/L), PFOS (0,05 ng/L), (qualitativ Perfluoroctansulfonamid (PFOSA)) sowie THPFUA und PFDoA waren in der Probe nachweisbar. Dieses Ergebnis macht deutlich, dass auch das Festphasenmaterial geringe Mengen an perfluorierten Analyten enthalten kann. Aus diesem Grund ist es notwendig, das Festphasenmaterial vor der Festphasenextraktion zu reinigen.

2.2.4.2 Systemblindwert/Säulenblindwert des EPOS-Gerätes

Da nicht auszuschließen ist, dass auch nicht vorgereinigtes Millipore-Wasser Gehalte an perfluorierten Analyten enthalten kann, wurden sogenannte Systemblindwerte oder auch Säulenblindwerte ohne Wasser durchgeführt. Hierfür wurde eine mit 4 g HR-P Festphasenmaterial gefüllte EPOS-Säule zunächst am EPOS mit 200 mL Methanol (Flußrate: 0,5 L/h) gewaschen. Danach wurde die Säule mit 100 mL Methanol (Flußrate: 5 L/h) bzw. 200 mL salzsaurem Wasser (pH 2,5) (Flußrate: 8 L/h) konditioniert. Anschließend wurde die Säule mit 300 mL salzsaurem Wasser (pH 2,5) (Flußrate: 10 L/h) „salzfrei“ gespült und mit Hilfe von Stickstoff bis zur Massenkonstanz getrocknet. Die Säule wurde mit 100 mL Methanol eluiert. Vor dem Einengen am Rotationsverdampfer wurde 1 mL einer internen Standardlösung, die deuteriertes Mecoprop und deuteriertes Diuron enthält (Konzentration: 100 ng/mL), hinzugefügt. Insgesamt wurden 3 Blindwert-Versuche auf diese Art und Weise durchgeführt.

Bei der Untersuchung der Blindwerte des EPOS-Systems, bei denen das System nur mit Methanol gewaschen, konditioniert und mit salzsaurem Wasser konditioniert und „salzfrei“ gespült wurde (Systemblindwert), konnten keine polyfluorierten Verbindungen nachgewiesen werden. In allen drei Systemblindwerten konnte zwar qualitativ PFOSA als Peak erkannt werden, jedoch lag die Konzentration unter der Bestimmungsgrenze von 0,05 ng/L.

Die ursprüngliche Annahme, dass diese Verbindung aus den beim EPOS-Gerät vorhandenen, aus FEP bestehenden Schlauchverbindungen kommt, konnte experimentell nicht bestätigt werden. In einem Test wurde das im EPOS verwendete Schlauchmaterial über Nacht in Methanol eingelegt; im Methanol-Extrakt konnten anschließend keine perfluorierten Zielverbindungen nachgewiesen werden.

Teilweise wurde in den Blindwertversuchen, die mit dem EPOS durchgeführt wurden, THPFUA und PFD₀A nachgewiesen. Zu Beginn der Doktorarbeit standen diese beiden Analyten zur Verwendung als interne Standards zur Diskussion. Da eine Kontamination dieser beiden Analyten durch das Gerät nicht auszuschließen ist, eignen sich THPFUA und PFD₀A nur bedingt als interne Standards und wurden nicht weiter verwendet. Zur Auswertung der Proben wurde deswegen zunächst für die Perfluorhexansäure (PFHxA) D₃Mecoprop und für die Auswertung der restlichen Zielanalyten D₆-Diuron verwendet.

2.2.4.3 Elutionsblindwerte der HPLC-Pumpe

Die Proben der Gauss-Fahrt (GA 419) wurden mit einer HPLC-Pumpe (Hewlett Packard; Series 1500) eluiert. Da nicht ausgeschlossen werden kann, dass sich auch im Inneren der HPLC-Pumpe Fluorelastomere befinden, die durch den Kontakt mit dem Elutionsmittel perfluorierte Analyten freisetzen, wurden Blindwertversuche durchgeführt. Hierfür wurden 60 mL Eluent durch die HPLC-Pumpe (Fluß 5 mL/min) in einen Rundkolben gepumpt, mit 0,5 mL interner Standardlösung (¹³C-PCP, 100 ng/mL) versetzt und der Eluent auf ca. 300 µL eingengt.

Zur Überprüfung des verwendeten Methanols wurden sowohl 60 mL hiervon als auch 60 mL mit Puffer versetztes Methanol und auch destilliertes Methanol auf 300 µL eingengt und vermessen. Zu diesen Lösungen wurde zuvor jeweils 0,5 mL interne Standardlösung (¹³C-PCP, 100 ng/mL) hinzugegeben.

In Tabelle 13 sind die Ergebnisse der Blindwerte der HPLC-Pumpe, des Methanols, des Eluenten und des destillierten Methanols angegeben.

Tabelle 13: Überprüfung des verwendeten Methanols sowie destilliertem Methanols auf Blindwertgehalte sowie Überprüfung der Elution mit der HPLC-Pumpe (Angaben in pg/L berechnet für ein Probenvolumen von 10 L)

Proben Name	PFHxA	PFHxS	PFHpA	PFOA	PFOS	PFNoA	PFDeA	PFOSA
PFC BW MeOH Baker mit Puffer	0	0	0	13	0	0	0	2
PFC BW MeOH Baker ohne Puffer	0	0	0	13	0	0	0	2
PFC BW MeOH dest. ohne Puffer	0	0	0	23	0	0	11	2
PFC BW1 HPLC-Pumpe	6	0	9	16	0	5	7	3
PFC BW2 HPLC-Pumpe	6	0	8	12	0	0	3	2

Es besteht kein Unterschied zwischen den Blindwerten des Methanols mit Pufferzusatz bzw. ohne Puffer. Geringe Mengen an PFOA und PFOSA wurden nachgewiesen. Der Blindwert für das destillierte Methanol ist geringfügig höher. Aus dem HPLC-Pumpensystem kommt ein kleiner Blindwertanteil an PFHxA bzw. PFHpA und PFDeA hinzu. Die Blindwerte liegen im Bereich der abgeschätzten Bestimmungsgrenzen.

2.2.4.4 Elutionsblindwerte mit der Taumelkolbenpumpe

Für die Elution der Proben der Polarsternfahrt wurde (anders als bei den Gauss-Proben) die Taumelkolbenpumpe des NEPOS benutzt. Dieses System enthält mehrere Ventile, die evtl. auch Targetsubstanzen enthalten können. Zur Überprüfung der Blindwerte wurde reiner Eluent durch das System gepumpt und analysiert. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in Tabelle 14 aufgeführt.

Tabelle 14: Elutionsblindwerte (Taumelkolbenpumpe) (Angaben in pg/L), Probenaufarbeitung Polarsternfahrt (NEPOS-Proben)

Proben Name	PFHxA	PFHxS	PFHpA	PFOA	PFOS	PFNoA	PFDeA	PFOSA
PFC EL-BW1	1,7	0,0	1,2	3,0	1,1	4,8	5,1	2,3
PFC EL-BW2	2,1	0,0	2,4	6,1	1,7	35,6	7,4	2,4
PFC EL-BW3	1,9	0,0	1,5	4,2	1,1	6,5	5,2	2,6
PFC EL-BW4	2,5	0,0	2,3	2,8	0,9	15,6	5,8	2,2
<i>Mittelwert</i>	<i>2,0</i>	<i>0,0</i>	<i>1,8</i>	<i>4,0</i>	<i>1,2</i>	<i>15,6</i>	<i>5,9</i>	<i>2,4</i>

Es ist ersichtlich, dass bei der Perfluorononansäure (PFNoA) recht große und schwankende Blindwerte auftreten. Die anderen Substanzen bewegen sich im Bereich der übrigen Blindwertversuche.

Auch bei der Probenaufarbeitung der Proben aus der Ostsee und aus der Nordsee wurden Elutionsblindwerte ermittelt. Die dabei gemessenen Blindwertgehalte sind in Tabelle 15 aufgeführt.

Tabelle 15: Elutionsblindwerte (Angaben in pg/L) bei der Probenaufarbeitung der Ostseeproben (GA 442) und der Nordseeproben (GA 446)

	PFBS	PFHxA	PFHxS	PFHpA	PFOA	PFOS	PFNoA	PFDeA	PFOSA
GA442_BW Elu1 028	0	6	0	0	8	1	0	1	0
GA442_BW Elu2 029	0	0	0	0	5	1	0	1	0
GA442_BW Elu3 030	0	0	0	0	3	1	0	1	0
GA442_BW Elu 4 054	0	0	0	0	0	0	0	1	0
GA442_BW Elu 5 055	0	0	0	0	0	0	0	1	0
GA446_BW Elu1 064	0	0	0	0	4	0	0	0	0
GA446_BW Elu2 133	0	0	0	0	6	0	0	0	0

Anders als bei den Elutionsblindwerten der Polarsternproben ließen sich hier keine so großen Schwankungen in den Elutionsblindwertgehalten der Perfluorononansäure feststellen. Möglicher Grund mag hierbei die bessere Routine und mehr Erfahrung spielen.

2.2.4.5 Gesamtblindwerte

2.2.4.5.1 Gesamtblindwert des EPOS (Polarsternfahrt)

Der Durchlauf einer extrahierten Probe wurde in einer Kugel aufgefangen und ein weiteres Mal über eine Festphasensäule extrahiert. Die auf diese Weise ein zweites Mal über die Säule gelaufene Probe diente als Blindwert-Probe.

Die Ergebnisse der während der Polarstern-Fahrt mit dem EPOS ermittelten Blindwerte sind in nachfolgender Tabelle 16 aufgeführt.

Tabelle 16: Blindwerte des EPOS (Angaben in pg/L)

Proben Name	PFHxA	PFHxS	PFHpA	PFOA	PFOS	PFNoA	PFDeA	PFOSA
Track4 BW	0,0	1,5	4,7	31,1	7,0	9,8	2,8	1,8
Trans3 BW	0,1	1,4	2,1	29,6	4,5	7,6	2,8	3,0
Mittelwert	0,0	1,4	3,4	30,4	5,8	8,7	2,8	2,4

2.2.4.5.2 Gesamtblindwert des NEPOS (Polarsternfahrt)

Auch bei der zweiten Probenserie der Polarsternfahrt, die mit dem NEPOS extrahiert wurde, wurden sogenannte Gesamtblindwert-Bestimmungen durchgeführt. Hierbei wurden auch die Probendurchläufe ein weiteres Mal über eine Festphasensäule extrahiert. Die dabei erhaltenen Blindwertanteile sind in Tabelle 17 aufgeführt.

Tabelle 17: Gesamtblindwerte des NEPOS (Polarsternfahrt) (Angaben in pg/L)

Proben Name	PFHxA	PFHxS	PFHpA	PFOA	PFOS	PFNoA	PFDeA	PFOSA
Methodenblindwert 1	2,6	4,3	3,0	16,6	6,8	16,8	6,7	3,2
Methodenblindwert 2	2,2	1,0	2,0	10,1	2,6	14,5	4,6	3,0
Methodenblindwert 3	2,4	3,1	3,2	18,9	4,9	18,6	4,8	3,3
Methodenblindwert 4	2,5	1,2	4,2	14,1	2,3	16,9	4,7	3,2
Methodenblindwert 5	3,8	2,5	3,4	17,4	3,7	24,1	8,9	3,0
Mittelwert	2,7	2,4	3,1	15,4	4,0	18,2	5,9	3,2
Standardabweichung (SD)	0,6	1,4	0,8	3,4	1,8	3,6	1,9	0,1
9xSD	5,7	12,3	7,3	31,0	16,5	32,5	16,7	1,1

Die Gesamtblindwerte für PFOA und PFOS liegen im Vergleich zum EPOS beim NEPOS niedriger. Bei den übrigen Analyten sind die Gesamtblindwerte beim EPOS geringer.

Die Werte liegen z.T. unter der Bestimmungsgrenze, die durch das Signal-Rausch-Verhältnis aus den vorhandenen Proben abgeschätzt wurde. Ein Eindruck und eine Zusammenfassung, wie die Werte durch Signal-Rausch-Verhältnis bzw. durch Blindwerteinfluß begrenzt wurden, ergibt sich aus Tabelle 18. In dieser befinden sich sowohl die zusammengefassten Blindwerte der mit dem NEPOS extrahierten Proben als auch die Bestimmungsgrenzen.

Tabelle 18: Blindwertanteile und Bestimmungsgrenzen der NEPOS-Proben (Polarsternfahrt) (Angaben in pg/L)

Proben Name	PFHxA	PFHxS	PFHpA	PFOA	PFOS	PFNoA	PFDeA	PFOSA
LC- Blindwert	0	0	0	1,0	0	0	0	0
Elutionsblindwert	2,0	0	1,8	3,0	1,2	15,6	5,9	2,4
Probenahmeblindwert	0,7	2,4	1,3	10,4	2,8	2,6	0,1	0,8
Gesamtblindwert	2,7	2,4	3,1	14,4	4,0	18,2	5,9	3,2
Bestimmungsgrenzen								
Signal/Rausch 3xNpp	10	4	12	4	4	12	4	1,5
Methodenblindwert 9xSD	6	12	7	31	17	32	17	1,1

Der LC-Blindwert ist der Blindwertanteil, der durch die Messung durch das HPLC-MS System entsteht. Aus der Differenz des Gesamtblindwertes/Methodenblindwertes zum Elutions- und zum LC-Blindwert ergibt sich der Probenahmeblindwert.

Eine Zusammenfassung der Blindwertanteile während der Polarsternfahrt mit dem NEPOS durchgeführten Analyse zeigt folgende Abbildung 15.

Blindwert Beiträge der PFC Analytik

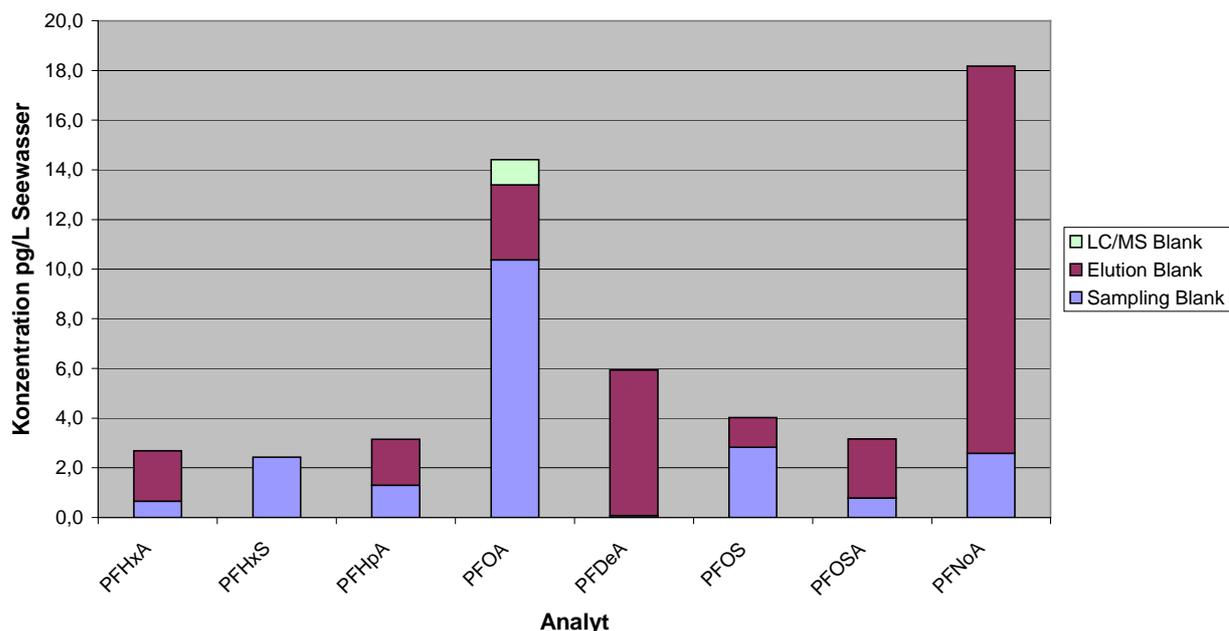


Abbildung 15: Zusammenfassende Darstellung möglicher Blindwertanteile bei der Analytik von Wasserproben: Elutionsblindwert (Elution Blank), Blindwert bei der Messung (LC/MS Blank) und Probenahmeblindwert (Sampling Blank) zum Gesamtblindwert

2.2.4.5.3 Gesamtblindwert des NEPOS (Ostseefahrt, Ga 442)

In Tabelle 19 sind die Ergebnisse der während der Ostseefahrt durchgeführten Gesamtblindwert-Bestimmungen aufgeführt. Analog zu den vorher beschriebenen Gesamtblindwerten wurde auch hier der Probendurchlauf der in Klammern aufgeführten Probe ein weiteres Mal über eine Festphasensäule extrahiert und analysiert.

Tabelle 19: Gesamtblindwerte während der Ostseefahrt (GA 442) (Angaben in pg/L)

	PFBS	PFHxA	PFHxS	PFHpA	PFOA	PFOS	PFNoA	PFDeA	PFOSA
GA442_M-Blank1 (Mebu2) 050	11	15	0	0	41	13	53	1	3
GA442_M-Blank2 (Oder3) 051	8	37	0	0	36	19	10	1	2
GA442_M-Blank3 (Usedom) 052	10	28	0	0	46	14	27	1	0
GA442_M-Blank4 (Arko3) 053	9	20	0	0	30	7	11	1	0

Die Blindwerte von PFHxA, PFOA und PFOS waren während der Gesamtblindwertserie der Ostseefahrt im Vergleich zu den während der Polarsternfahrt durchgeführten Gesamtblindwert-Untersuchungen recht hoch. Der methodische Ansatz zur Blindwertbestimmung ist nicht unproblematisch, weil der Probendurchlauf einer Probe zur Blindwertbestimmung benutzt wird. Es besteht die Gefahr, dass, wenn ein Analyt nicht vollständig an der Festphase adsorbiert wird, er sich in dem Eluat zur Bestimmung des Blindwertes befindet. Zudem besteht die Gefahr des unsachgemäßen Umgangs: Schläuche zur Probenaufgabe sind nicht vollständig sauber / die Flüssigkeit zur Reinigung der Säule wurde fälschlicherweise mit in der zur Bestimmung des Blindwertes gedachten Kugel aufgefangen. Sogenannte Säulen- oder Systemblindwert-Bestimmungen wurden deswegen zusätzlich durchgeführt. Hierbei wurde keine PFHxA nachgewiesen (siehe auch Abschnitt 2.2.4.6 Systemblindwert/Säulenblindwert des NEPOS Gerätes).

2.2.4.5.4 Gesamtblindwert des NEPOS (Nordseefahrt, Ga 446)

Die Ergebnisse der während der Nordseefahrt durchgeführten Blindwertversuche aus den Probendurchläufen (Proben der Station 33 und 52) sind in Tabelle 20 aufgeführt.

Tabelle 20: Gesamtblindwert der Blindwertproben von der Nordseefahrt GA 446 (Angaben in pg/L)

	PFBS	PFHxA	PFHxS	PFHpA	PFOA	PFOS	PFNoA	PFDeA	PFOSA
GA446a_33 BW,LC 131	7	5	2	0	20	16	12	0	2
GA446a_52 BW,LC 132	11	5	2	0	23	13	12	0	2

Anders als bei der Ostseefahrt sind hierbei die Blindwertgehalte der Perfluorhexansäure und der Perfluoroctansäure wieder geringer.

2.2.4.6 Systemblindwert / Säulenblindwert des NEPOS Gerätes

Mehrere mit 1,7 g HR-P-Adsorbiermaterial und mit 1,2 g Glaswolle gefüllte Säulen wurden mit dem Programm zur Probenextraktion (Reinigen, Konditionierung und salzfrei spülen, ohne Probenaufgabe) am NEPOS extrahiert. Die Säulen wurden anschließend wie bei einer Realprobe behandelt und eluiert. Dadurch lassen sich eventuelle Probendurchbrüche, die in der Kugel aus dem Blindwert bestimmt worden sind, eliminieren bzw. ausschließen. In Tabelle 21 sind die Systemblindwerte des NEPOS aufgeführt. Hierbei wurde auch untersucht, ob es einen Unterschied zu unterschiedlichen Chargen der Säulen gibt. Optisch unterschieden sich die Säulen dadurch, dass die eine Charge aus „klaren“ Säulen bestand, die andere Charge bestand aus „milchig trüben“ Säulen. Es sollte ausgeschlossen werden, dass durch die neue Charge möglicherweise ein neues Blindwertproblem auftritt.

Tabelle 21: Systemblindwerte des NEPOS Gerätes (Angaben in pg/L)

	PFBS	PFHxA	PFHpA	PFHxS	PFOA	PFNoA	PFOSA	PFOS	PFDeA
HRP Säule BW1 neue Charge klar 068	2	0	0	1	19	0	2	2	0
HRP Säule BW2 neue Charge klar 069	1	0	0	0	21	0	2	2	0
HRP Säule BW3 alte Charge 070	122	0	0	0	20	0	2	2	0
HRP Säule BW4 alte Charge 071	1	0	0	0	20	0	2	2	0

Wie zu erkennen ist, besteht kein Unterschied in den Blindwertanteilen zwischen den beiden Chargen. Die beobachteten größeren Blindwertanteile an PFHxA, die in den Gesamtblindwerten der Ostseefahrt auftraten, ließen sich durch diesen Versuch nicht bestätigen. Auch PFOS und PFNoA sind wieder geringer.

2.2.4.7 Ausblick: kritische Beurteilung von Blindwerten

Die Blindwert-Bestimmung ist selbst mit relativ hoher Unsicherheit belastet. Es besteht die Gefahr, dass, wenn der methodische Ansatz der Blindwertprüfung den tatsächlichen Blindwert systematisch überschätzt, ein zu hoher Blindwertanteil von den Proben abgezogen wird. Die in den Proben vorhandenen Analytkonzentrationen werden dann als zu gering bestimmt. Deswegen fand für die Proben der Nord- und Ostseefahrt keine Blindwertkorrektur statt.

2.2.5 Wiederfindungen

Während der einzelnen Schiffsfahrten wurden Wiederfindungsversuche durchgeführt. Dazu wurde eine Seewasserprobe mit einer bestimmten Menge an Targets Substanzen dotiert und wie eine Probe aufgearbeitet. Aus der Differenz der dazugehörigen Probe mit den darin enthaltenen Gehalten und der Gesamtmenge des dotierten Wassers wurden die Wiederfindungsraten berechnet.

9 L Seewasser (GA 425 DTEND 2/8/04) und 1 L Elbwasser (9.9.04) wurden miteinander gemischt, mit 5 mL 25 %iger Salzsäure angesäuert und 1 mL interne Standardlösung (100 ng/mL D₃-Mecoprop) hinzugefügt. Eine weitere Probe wurde genauso vorbereitet und zusätzlich noch 1 mL Spikelösung (100 ng/mL) hinzugefügt. Die so vorbereiteten Proben wurden mit Hilfe des EPOS extrahiert. Nach der Trocknung mit Stickstoff wurden die Säulen mit jeweils 60 mL Elutionslösung (Methanol mit Pufferzusatz) eluiert und zu jedem Extrakt noch 0,5 mL interne Standardlösung (¹³C-PCP, 100 ng/mL) gegeben.

Die Extraktionsbedingungen waren die gleichen wie auf der Gauss-Fahrt im Mai (GA 419). Die Ergebnisse des Wiederfindungsversuchs im Labor sind in Tabelle 22 dargestellt.

Tabelle 22: Ergebnisse des Wiederfindungsversuchs (Angaben in ng/L), dotierte Menge: 1 mL einer 100 ng/mL Spikelösung auf 10 L Seewasser/Elbe Mischung (relative Wiederfindungen bezogen auf D₃-Mecoprop)

Proben Name	PFHxA	PFHxS	PFHpA	PFOA	PFOS	PFNoA	PFDeA	PFOSA
PFC Elbe/SW-Mix 8.10.04	0,39	0,08	0,19	1,43	0,79	0,15	0,10	0,02
PFC Elbe/SW-Mix Spike 8.10.04	8,55	7,66	11,75	13,11	7,07	12,92	10,03	5,54
Differenz	8,16	7,58	11,57	11,68	6,28	12,77	9,93	5,53
Gehalt an gespikter Substanz [ng/L]	10,19	10,00	10,98	11,02	10,13	10,01	9,93	10,02
Wiederfindung [%]	80	76	105	106	62	128	100	55

Die Wiederfindungsraten liegen zwischen 55 % und 128 %, wobei die geringsten Werte für PFOSA und PFOS, der höchste Wert für PFNoA gefunden werden.

Während der Polarsternfahrt wurden insgesamt sechs Wiederfindungsversuche durchgeführt. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 23 und Tabelle 24 jeweils für den EPOS und den NEPOS Probennehmer zusammengestellt. Die Proben wurden mit 0,5 mL einer 100 ng/mL Spikelösung dotiert.

Tabelle 23: Wiederfindungsversuche Polarsternfahrt (EPOS) (Angaben in %) (Seewasserleitung: auf dem Weg zu Station PS 137-1) (relative Wiederfindungen bezogen auf D₃-Mecoprop)

Proben Name	PFHxA	PFHxS	PFHpA	PFOA	PFOS	PFNoA	PFDeA	PFOSA
Spike 1/5	100	103	103	105	83	91	74	82
Spike 2/5	96	103	99	102	70	85	60	70
Spike 3/5	97	93	96	99	80	76	52	45
Mittelwert [%]	98	100	99	102	78	84	62	66
Standardabweichung	2	5	4	3	7	8	11	19

Tabelle 24: Wiederfindungsversuche Polarsternfahrt (NEPOS) (Angaben in %) (Station HG 133 und HG 137) (relative Wiederfindungen bezogen auf D₃-Mecoprop)

Proben Name	PFHxA	PFHxS	PFHpA	PFOA	PFOS	PFNoA	PFDeA	PFOSA
Spike 1	89	112	87	95	88	81	67	76
Spike 2	87	106	89	93	92	77	53	45
Spike 3	90	108	98	100	83	83	71	70
Mittelwert [%]	89	109	91	96	88	80	64	64
Standardabweichung	2	3	6	4	4	3	10	17

Die Wiederfindungsraten liegen zwischen 64 % und 109 % und können damit als gut bewertet werden. Die geringsten Wiederfindungsraten und größten Streuungen werden für das Amid und für die Perfluordecansäure erhalten.

Auch während der Gaussfahrt in die Ostsee (GA 442) und der Nordseeaufnahme (GA 446) wurden Wiederfindungsversuche durchgeführt. 1 mL von einer 4 ng/mL Spikelösung wurden hierbei auf 10 L einer Seewasserprobe gegeben.

Tabelle 25: Wiederfindungsversuche während der Ostseefahrt (GA 442) (Angaben in %), Zugabe von 1 mL einer 4 ng/mL Spikelösung auf eine 10 L Seewasserprobe (Stationen: Neubu, Arko 2 und Darß; je 2 Spikeproben) (relative Wiederfindungen bezogen auf D₃-Mecoprop)

Proben Name	PFHxA	PFHxS	PFHpA	PFOA	PFOS	PFNoA	PFDeA	PFOSA
Spike 1	75	105	95	106	101	108	100	97
Spike 2	65	101	88	103	93	102	89	95
Spike 3	69	121	110	127	96	107	94	89
Spike 4	67	119	102	100	113	116	99	105
Spike 5	59	92	79	75	89	111	108	100
Spike 6	66	101	85	83	96	107	99	113
Mittelwert [%]	67	106	93	99	98	109	98	100
Standardabweichung	5	11	12	18	8	5	6	8

Tabelle 26: Wiederfindungsversuche während der Nordseefahrt (GA 446) (Angaben in %), Zugabe von 1 mL einer 4 ng/mL Spikelösung auf eine 10 L Seewasserprobe (Stationen 17, 29, 36 und 43) (relative Wiederfindungen bezogen auf ¹³C-PFOA)

Proben Name	PFHxA	PFHxS	PFHpA	PFOA	PFOS	PFNoA	PFDeA	PFOSA
Spike 1	81	79	98	80	63	90	82	68
Spike 2	89	88	97	91	95	100	99	94
Spike 3	83	83	96	88	96	100	87	90
Spike 4	85	85	95	89	87	108	92	86
Spike 5	81	84	92	117	91	100	94	82
Mittelwert [%]	84	84	96	93	86	99	91	84
Standardabweichung	3	3	3	14	14	6	7	10

Auch bei einer geringeren Menge an zudotierten Targetanalyten (0,4 ng/L) sind die Wiederfindungsraten insgesamt als gut anzusehen. Leichte Minderbefunde der Perfluorhexansäure (67 %) konnten durch die Wiederfindungsversuche während der Nordseefahrt nicht bestätigt werden. Die Wiederfindungsraten lagen im Mittel zwischen 67 und 109 % (Ostseefahrt), beziehungsweise zwischen 84 und 99 % (Nordseefahrt).

2.2.6 Bestimmungsgrenzen

Die Tabelle 27 enthält die abgeschätzten Bestimmungsgrenzen von Proben, die während der Gauss-Fahrt (GA 419) genommen wurden. Als Basis für die Abschätzung diente das 3fache Peak-zu-Peak-Rauschen (3 Npp). (Das 3fache Peak-zu-Peak-Rauschen entspricht etwa dem 15fachen Signal-Rausch-Verhältnis bezüglich der Standardabweichung des Rauschens). Laut Vorschlag von Liek (siehe Literaturstelle [28]) und der Leitlinie zur Methodvalidierung des UBA (siehe Literaturstelle [27]) ist die Bestimmungsgrenze durch das 1,73fache Peak-zu-Peak-Rauschen (9fache Signal-Rausch-Verhältnis bezüglich der Standardabweichung des Rauschens), die Nachweisgrenze durch das 0,58fache Peak-zu-Peak-Rauschen (3fache Signal-Rausch-Verhältnis bezüglich der Standardabweichung des Rauschens) definiert. Um einen Peak eindeutig quantifizieren zu können, wurde für diese Arbeit als Bestimmungsgrenze 3 Npp gewählt.

Für jede Fahrt wurden die Bestimmungsgrenzen abgeschätzt, weil z.T. an der Methode Veränderungen vorgenommen wurden bzw. in unterschiedlichen Seegebieten Proben genommen wurden, bei denen sich durch den Untergrund das Signal-Rausch-Verhältnis ändern kann.

Tabelle 27: Bestimmungsgrenzen Deutsche Bucht-Proben (GA 419) abgeschätzt aus Proben (NSB 2, BRIFF und LTIEF) [pg/L], Polarstern-Proben (ARK XX), Ostsee-Proben (GA 442) und Nordseeproben (GA 446) [pg/L] (3 Npp)

	PFBS	PFHxA	PFHxS	PFHpA	PFOA	PFOS	PFNoA	PFDeA	PFOSA
GA 419		13	5	20	13	7	13	7	2
ARK XX		10	6	12	30	10	30	20	2
GA 442	41	24	19	39	21	23	29	17	3
GA 446	15	24	15	27	21	21	21	19	3

Die Bestimmungsgrenzen von PFOA und PFNoA der Polarsternproben sind durch Blindwerte begrenzt. Die Bestimmungsgrenzen der perfluorierten organischen Säuren liegen im unteren pg/L-Bereich.

2.2.7 Arbeitsbereich

Der Arbeitsbereich ist der Konzentrationsbereich (untere – obere Grenze), für den die ermittelte Kalibrierfunktion Gültigkeit besitzt. Die Steigung b ist ein Maß für die Empfindlichkeit einer Methode. Je größer die Steigung, um so empfindlicher ist die Methode, desto leichter können Konzentrationsunterschiede noch registriert werden: Das bedeutet, dass eine geringe Konzentrations- bzw. Mengenänderung in den Proben zu einer möglichst großen Änderung des Messwertes (Signals) führt. [29]

Zur Bestimmung der Konzentrationen ist ein linearer Zusammenhang zwischen Messsignal und Konzentration erstrebenswert. Der Grad der Übereinstimmung mit diesem linearen Zusammenhang wird durch den Korrelationskoeffizienten „ r “ ausgedrückt. Zur Überprüfung der Linearität wurden acht Kalibrierlösungen im Konzentrationsbereich zwischen 0,2 ng/mL und 25 ng/mL (0,2 ng/mL; 0,5 ng/mL, 1 ng/mL, 5 ng/mL, 10 ng/mL, 15 ng/mL, 20 ng/mL, 25 ng/mL) hergestellt. In nachfolgenden Abbildungen (Abbildung 16-Abbildung 24) sind die Kalibriergeraden im Bereich von 0,2 ng/mL und 20 ng/mL dargestellt. Die einzelnen Kalibrierlösungen wurden mehrfach injiziert und daraus die Kalibriergeraden gebildet. Die Software des LC-MS-MS-Systems stellt die Kalibriergeraden, normiert auf die Konzentration bzw. die Fläche des internen Standards, dar.

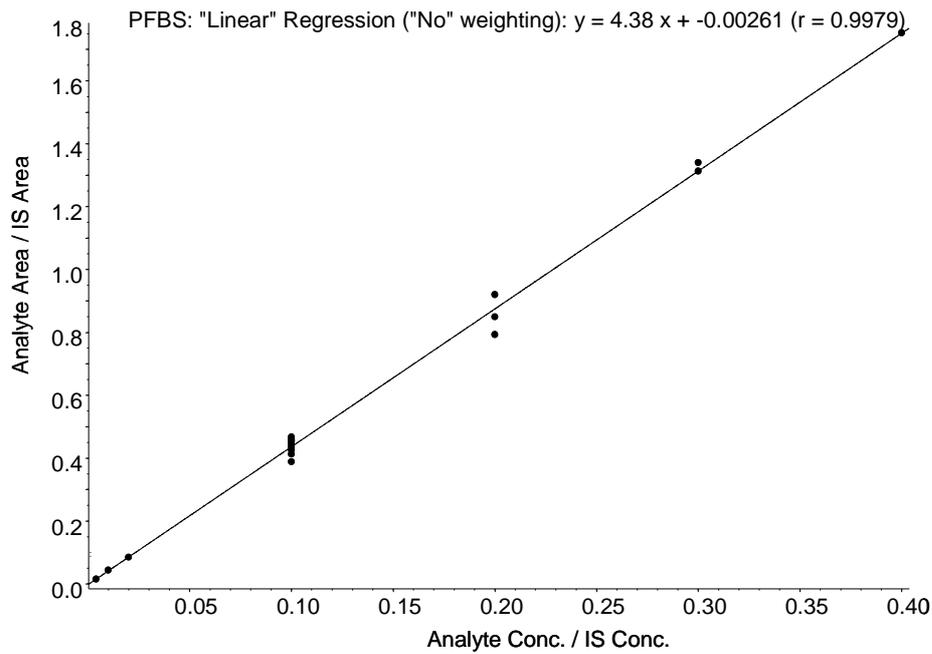


Abbildung 16: Kalibriergerade der Perfluorbutansulfonsäure (Konzentrationsbereich 0,2 ng/mL bis 20 ng/mL)

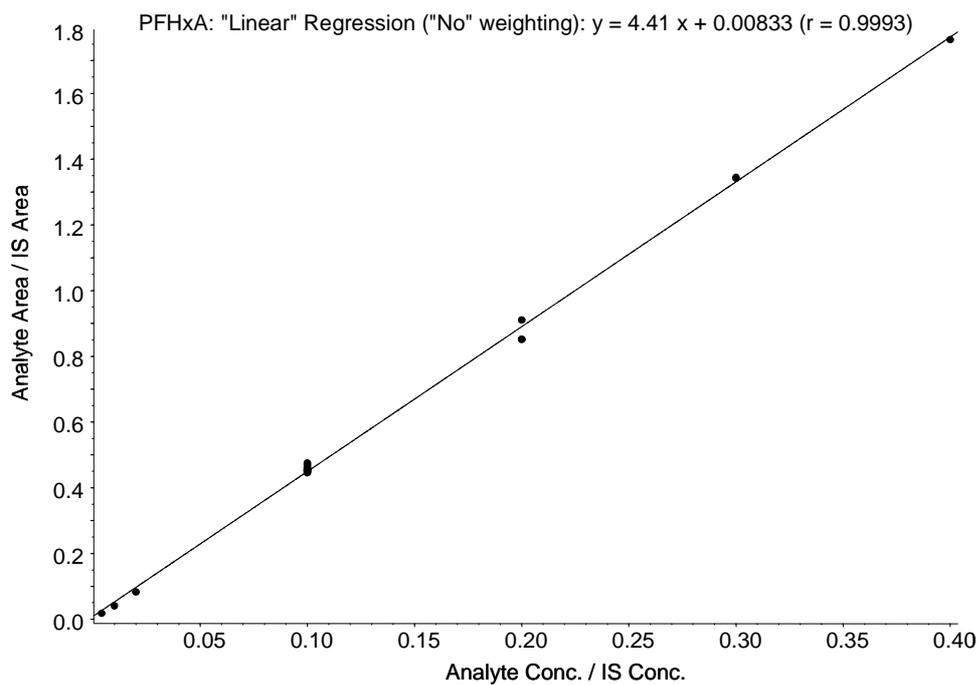


Abbildung 17: Kalibriergerade der Perfluorhexansäure (Konzentrationsbereich 0,2 ng/mL bis 20 ng/mL)

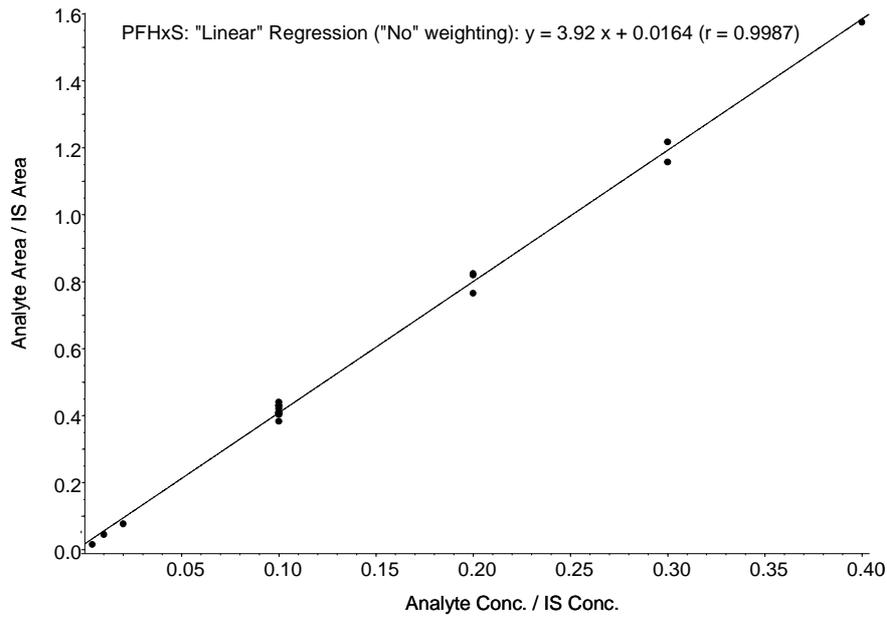


Abbildung 18: Kalibriergerade der Perfluorhexansulfonsäure (Konzentrationsbereich 0,2 ng/mL bis 20 ng/mL)

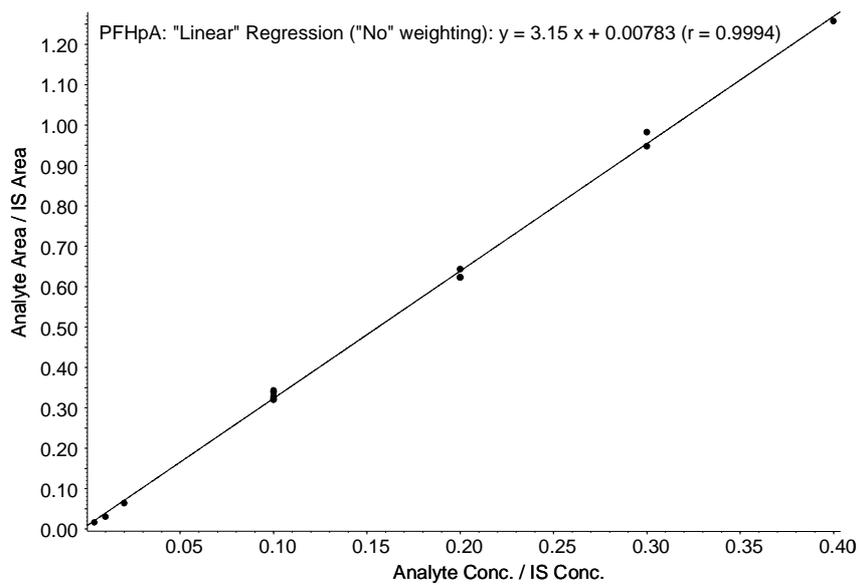


Abbildung 19: Kalibriergerade der Perfluorheptansäure (Konzentrationsbereich 0,2 ng/mL bis 20 ng/mL)

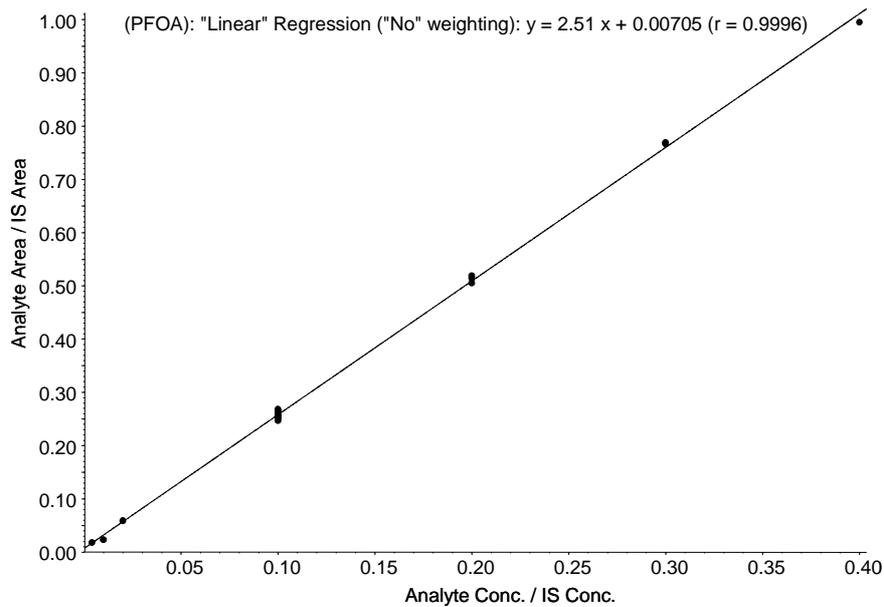


Abbildung 20: Kalibriergerade der Perfluoroctansäure (Konzentrationsbereich 0,2 ng/mL bis 20 ng/mL)

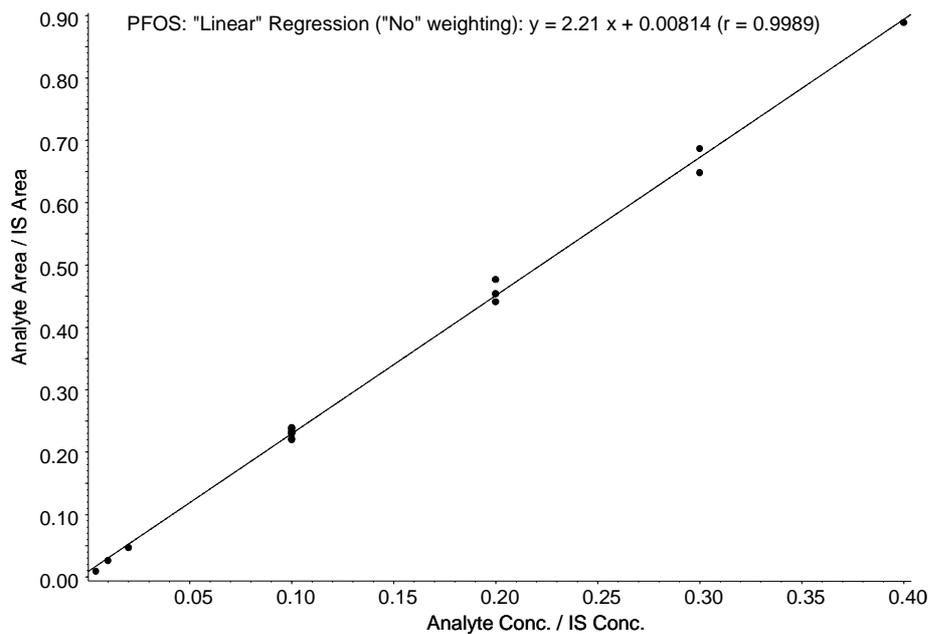


Abbildung 21: Kalibriergerade der Perfluoroctansulfonsäure (Konzentrationsbereich 0,2 ng/mL bis 20 ng/mL)

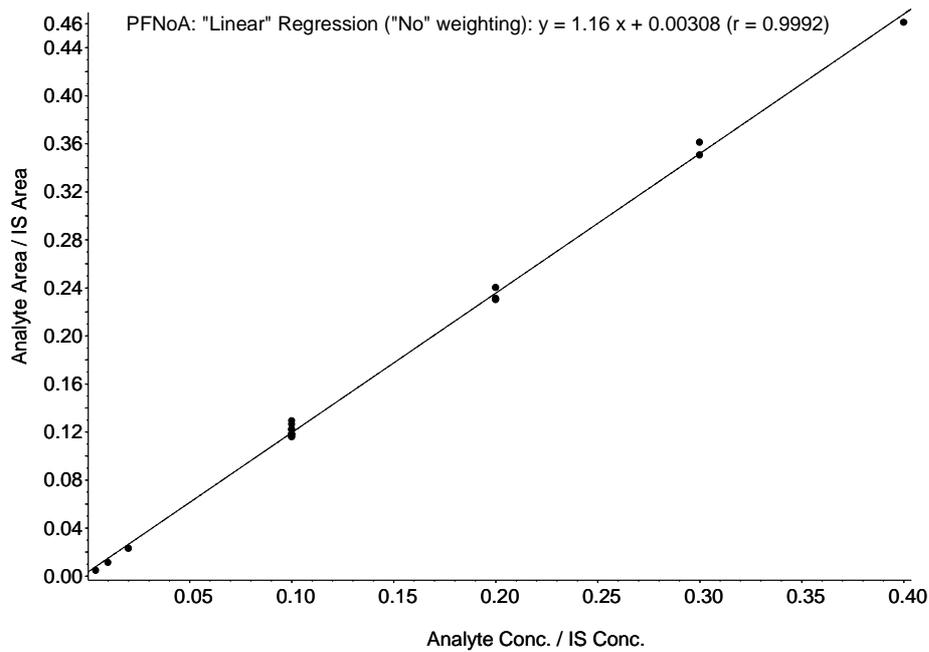


Abbildung 22: Kalibriergerade der Perfluorononansäure (Konzentrationsbereich 0,2 ng/mL bis 20 ng/mL)

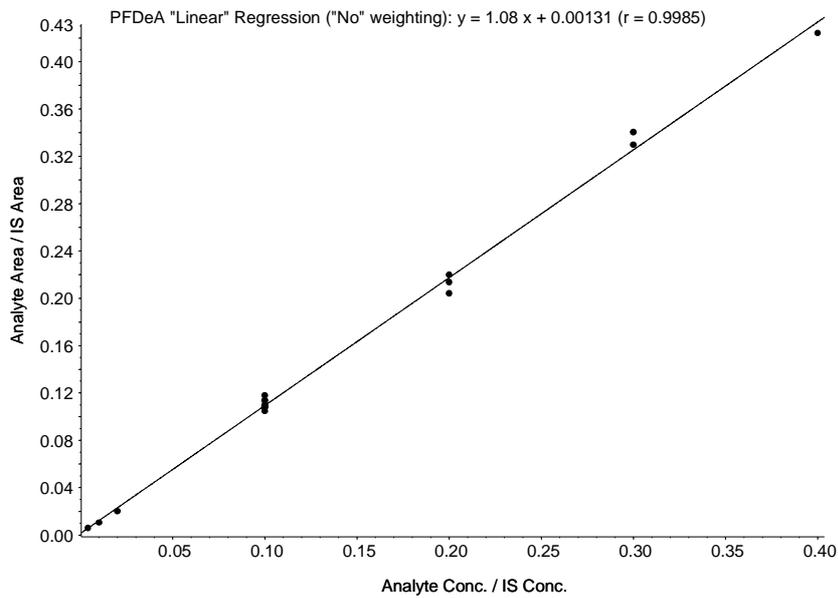


Abbildung 23: Kalibriergerade der Perfluordecansäure (Konzentrationsbereich 0,2 ng/mL bis 20 ng/mL)

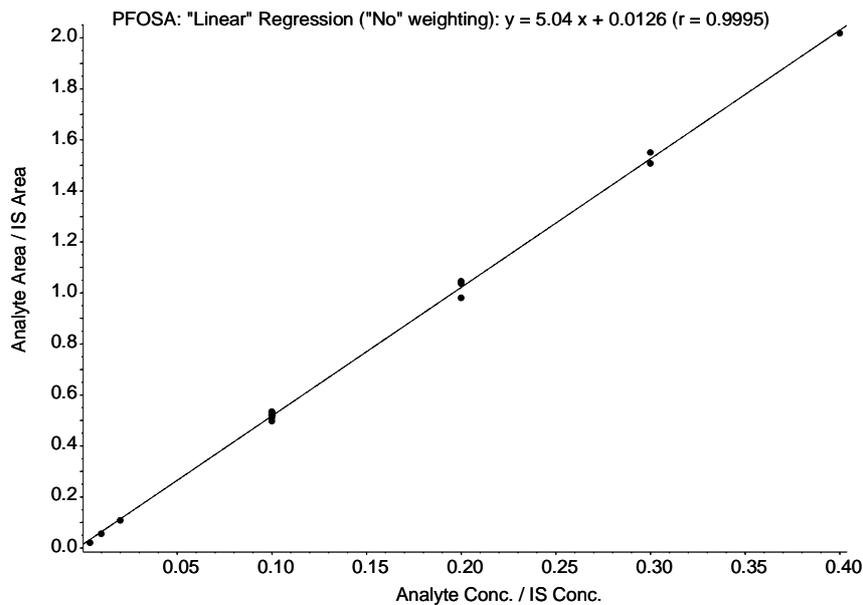


Abbildung 24: Kalibriergerade des Perfluoroctansulfonamids (Konzentrationsbereich 0,2 ng/mL bis 20 ng/mL)

Sowohl visuell als auch anhand der Korrelationskoeffizienten (r liegt bei allen Analyten zwischen 0,9979 und 0,9996) ist erkennbar, dass im untersuchten Konzentrationsbereich die Linearität gegeben ist. Bei einer Wasserprobe, die von 10 L auf ein Extrakt von ca. 250 μL aufkonzentriert wird, entspricht dies einem Arbeitsbereich von 0,005 ng/L bis 0,5 ng/L. Jedoch ist der Arbeitsbereich nach oben hin erweiterbar, wenn die Proben entsprechend verdünnt werden bzw. weniger injiziert wird.

2.2.8 Ringversuch

2.2.8.1 Untersuchung einer Standardlösung mit unbekanntem Analytgehalt

Eine von dem Norwegischen Institut für Luftuntersuchung (NILU) in Tromsø verschickte Standardlösung unbekanntes Analytgehaltes wurde untersucht, um die eigenen Standardlösungen zu überprüfen. Das Gewicht des Probengefäßes war bekannt. Die Gewichtsänderung, die durch die Verdunstung des Methanols der Standardlösung entstand, wurde bei der Auswertung berücksichtigt. Zu der unbekanntem Standardlösung wurde interne Standardlösung hinzugefügt und die Menge durch Gewichtskontrolle genau bestimmt.

In der Tabelle 28 sind die Ergebnisse der Untersuchung der unbekanntem Standardlösung angegeben, die vom NILU (Norwegischen Institut für Luftuntersuchung) zur Interkalibrierung verschickt worden war.

Tabelle 28: Ergebnisse des Ringversuchs (Angaben in ng/mL)

	PFHxA	PFHxS	PFHpA	PFOA	PFOS	PFNoA	PFDeA	PFOSA
Ermittelte Werte	22,8	6,15	0,0	12,3	20,8	77,7	21,8	102
Theoretische Werte	22,9	5,3	0,0	12,5	33,3	83,2	21,6	121
%	99,6	116,0		98,4	62,5	93,4	100,9	84,3

Eine Tabelle mit den Ergebnissen aller teilgenommenen Laboratorien befindet sich im Anhang (Tabelle 80). Bis auf die Perfluorooctansulfonsäure (PFOS) und das Perfluorooctansulfonamid (PFOSA) stimmen die analysierten Werte gut mit den theoretischen Werten überein.

Es wurde überprüft, ob die beobachteten Unterschiede evtl. auf Fehler bei der Einwaage der Stammlösungen zurückzuführen sind. Die Stammlösung der Perfluorooctansulfonsäure (PFOS) wurde daher neu eingewogen. Der Vergleich mit den vorhandenen Lösungen zeigte jedoch keine Abweichungen. Als möglicher Grund für die zu geringen Werte können Adsorptionseffekte nicht ausgeschlossen werden.

2.2.8.2 Ergebnisse des Ringversuches „RIVO“

Das „Netherlands Institute for Fisheries Research“ (RIVO) organisierte einen ersten weltweiten Ringversuch, an welchem teilgenommen wurde. Der Ringversuch war in zwei Teile untergliedert: einen umweltanalytischen Teil und einen Teil mit menschlichen Blutproben.

31 Laboratorien gaben insgesamt an, am Teil der Umweltproben teilzunehmen. 27 Laboratorien hiervon gaben Ergebnisse einer oder mehrerer Matrices zusammen mit den Ergebnissen der unbekannt Standardlösung an. Die Teilnehmer des Ringversuches kamen aus Österreich, Belgien, Kanada, Dänemark, Deutschland, Italien, Japan, Norwegen, Schweden, Schweiz, Holland, England und Amerika. [30]

Im Rahmen des umweltanalytischen Teils wurden eine Standardlösung, ein Leberprobenextrakt, eine Fischmuskelprobe und eine Wasserprobe untersucht.

Die Standardlösung war eine methanolische Lösung, die die Zielanalyten im Konzentrationsbereich 5-100 ng/mL enthielt. Sie diente zum Überprüfen des Instruments und zur Überprüfung der Qualität der eigenen Standards. [30]

Der Fischleberextrakt war ein Extrakt von Flunderlebern (*Platichthys flesus*) aus der westlichen Schelde in den Niederlanden. Ca. 3 mL Extrakt wurde in einer Ampulle versandt. Dieser Extrakt sollte einem Fischleberäquivalent von 1,5 g entsprechen. Der gereinigte Extrakt einer Fischleber diente zur Überprüfung der chromatographischen Trennung und Detektion (die Extraktion und der Reinigungsschritt haben keinen Einfluß hierbei). [30]

Das Fischmuskeltgewebe stammte von Barschen (*Stizostedion lucioperca*). Das Muskelmaterial wurde zerkleinert und gründlich homogenisiert (nach Zugabe von

Butylhydroxytoluol (2,6-Di-*tert*-butyl-*p*-kresol) als Antioxidans). Ca. 55 g des Homogenisats wurden in ein Konservenglas, welches fest verschlossen wurde, gepackt. Das Material wurde bei 121 °C und 3 bar für 30 Minuten sterilisiert. Die dotierte Fischmuskelprobe diente zur Überprüfung des Gesamtverfahrens und umfasst die Extraktion und den Reinigungsschritt. [30]

Bei der Wasserprobe handelte es sich um Süßwasser aus dem Nordseekanal in den Niederlanden. Das Wasser wurde vom RIVO durch 0,45 µm Papierfilter filtriert, um Schwebstoffe zu entfernen. Um die mikrobielle Aktivität zu reduzieren, wurde der pH auf ca. 2 durch die Zugabe von Ameisensäure reduziert. Die Probe wurde nach der Homogenisierung in Polyethylenflaschen an die Laboratorien versendet. [30]

Fast alle Laboratorien haben ihre Ergebnisse als Summe der verzweigten und linearen Isomere angegeben. Im allgemeinen lässt sich feststellen, dass das Maß an Übereinstimmung zwischen den Laboratorien abnimmt, je komplexer die Matrix wird. Relativ gute Übereinstimmungen zwischen den Laboratorien wurden für die Standardlösung und den Fischextrakt erhalten. Wenig Übereinstimmung wurde zwischen den einzelnen Laboratorien bei den Ergebnissen der Fischmuskelprobe und der Wasserprobe erhalten. Extraktion und Reinigungsschritte hatten einen großen Einfluss auf die Ergebnisse schwierigerer Matrices. [30]

PFOS und PFOA waren die im Vergleich zu den übrigen Analyten die am meist untersuchtesten Analyten, für die Ergebnisse angegeben wurden. In Tabelle 29 werden die Ergebnisse von PFOS und PFOA zusammengefasst.

Tabelle 29: Zusammenfassung der Ergebnisse der Umweltmatrices für PFOS und PFOA [32]

	PFOS			PFOA		
	Study Standard (ng/mL)	Cleaned fish extract (ng/mL)	Fish tissue (µg/kg ww)	Study standard (ng/mL)	Cleaned fish extract (ng/mL)	Fish tissue (µg/kg ww)
Min	6,2	2,7	2,8	4,1	4,5	0,5
Max	59	62	295	46	77	204
Median	30	19	34	9	14	13
Mittelwert	31	23	57	12	19	23
Vom BSH analysierter Wert	23	19	68	12	16	14
Standardabweichung	11	13	74	10	15	45
Variabilität (%)	36	57	130	85	79	198
n * =	25	23	18	27	25	21

*Anzahl übermittelter Daten

Für beide Analyten sind die Ergebnisse der untersuchten Standardlösung gut. Die Analyse des gereinigten Fischextraktes resultierte in Variabilitäten für PFOS und PFOA von 57 und 79 %. Die Variabilitäten der Fischmuskelprobe waren 130 und 198 % für PFOS und PFOA. Die Variabilität der Extraktion und des Clean-Ups ist ca. doppelt so hoch wie die Variabilität, die nur durch die LC-MS-Bestimmung verursacht wird. Für die Fischmuskelprobe ist der Range zwischen dem Minimum und dem Maximum beträchtlich. Der Datensatz ist nicht

normalverteilt, was durch den Unterschied zwischen Median und Mittelwert erkannt werden kann. Die Tatsache, dass keine Ausreißer von dem Datensatz entfernt wurden, trägt dazu bei. Die hohe Variabilität der Fischmuskelprobe kann durch die komplexe Natur des Fischmaterials verursacht worden sein, was zur nicht genauen Extraktion (und Clean-Up) führte oder Fehlern in der LC-MS-Bestimmung wegen z.B. koeluerender Komponenten, die das Elektrospray beeinflussen. [32]

2.2.8.2.1 Zusammenfassung der Ringversuchsergebnisse für die einzelnen Matrizes

PFOS

In Tabelle 30 sind die Ergebnisse für PFOS in verschiedenen Matrizes zusammengefasst.

Tabelle 30: Zusammenfassung der Ergebnisse für PFOS in verschiedenen Matrizes [30]

Matrix	Standardlösung	Leberprobenextrakt	Fischmuskelprobe	Wasser
Dotierte Menge/„assigned value“	33,3 / 28,6 ng/mL	45* / 19,3 ng/mL	4,4* / 36,5 µg/kg ww	N.a. / 19,5 ng/mL
Zufriedenstellend $ z < 2$	22 / 29**	12 / 22	3 / 18	5 / 16
Fraglich $2 < z < 3$	1 / 29	4 / 22	0 / 18	2 / 16
Unbefriedigend $ z > 3$	6 / 29	6 / 22	15 / 18	9 / 16
Vom BSH analysierter Wert	23,0	19,2	68,3	16,7
Z Score BSH	$ z < 2$	$ z < 2$	$ z > 3$	$ z < 2$

* Spike zusätzlich zur natürlichen Kontamination

** Anzahl der Laboratorien (links vom Trennstrich), insgesamt übermittelte Datensätze (rechts vom Trennstrich)

Die meisten Laboratorien arbeiten mit Kalibrierlösungen, die nicht mit Matrix versetzt sind. Für die Standardlösung funktionierte das Verfahren zufriedenstellend, der „assigned value“ von 28,6 ng/mL liegt nur geringfügig unter der theoretischen (dotierten) Konzentration von 33,3 ng/mL. Für den Fischleberextrakt weicht der „assigned“ Wert, der durch die Messungen der Teilnehmer und durch die Mittelung dieser Werte zustande kommt, deutlich vom theoretischen Wert ab. Der zudotierte Gehalt beträgt 44,7 ng/mL; der im Mittel gefundene Wert beträgt nur 19,3 ng/mL! Der wahre Gehalt kann noch höher liegen, denn in Fischleberproben ist auch schon natürlicherweise PFOS enthalten. Das bedeutet, dass die Mehrheit der Laboratorien Probleme hat, PFOS aufgrund von Matrixeffekten richtig zu quantifizieren.

Werden die hier analysierten Werte mit den dotierten bzw. den „assigned values“ verglichen, ergibt sich folgendes Bild:

Der hier ermittelte Wert für die **Standardlösung** stimmt mäßig gut im Vergleich zu dem dotierten Wert bzw. dem „assigned value“ überein ($|z| < 2$; die Standardabweichung beträgt 12 ng/mL). [30]

Im **Leberprobenextrakt** wird – genauso wie bei den meisten Laboratorien - ein wesentlich geringerer Gehalt gefunden als zudotiert wurde; da die meisten Laboratorien aber ähnliche Werte an PFOS gefunden haben, liegt unser Wert sehr nah am assigned value mit sehr gutem Z-Score ($|z| < 2$).

Anders sieht es jedoch bei der **Fischmuskelprobe** aus. Hier wird von uns ein zu hoher Wert von 68,3 µg/kg wiedergefunden. Dieser Gehalt liegt hoch über dem „assigned value“ von 36,5 µg/kg. Jedoch finden 7 Laboratorien zu wenig und 8 Laboratorien zu viel PFOS im Vergleich zum „assigned value“ wieder. Der wahre Gehalt ist nicht bekannt, da natürlicherweise auch PFOS in der Probe vorhanden sein kann. Von den 7 Laboratorien, die zu wenig PFOS wiederfinden, ist nicht bekannt, ob die Extraktion vollständig ist und wie oft insgesamt extrahiert wurde. Obwohl der z-score > 3 ist, kann unser ermittelter Wert richtig sein.

Für die Wasserprobe ergibt sich ein $|z| < 2$. Kein PFOS wurde zur Wasserprobe zudotiert. Auch bei der Wasserprobe ist der wahre Gehalt nicht bekannt. Von den 9 Laboratorien, die einen $|z|$ -Score > 3 haben, haben 6 Laboratorien zu viel und 3 Laboratorien zu wenig PFOS wiedergefunden.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass für PFOS auch im Vergleich zu den anderen Laboratorien unsere Werte recht gut sind.

PFOA

Tabelle 31: Zusammenfassung der Ergebnisse für PFOA in verschiedenen Matrices [30]

Matrix	Standardlösung	Leberprobenextrakt	Fischmuskelproben	Wasser
Dotierte Menge/„assigned value“	7,8 / 8,4 ng/mL	11,3* / 12,3 ng/mL	9,7* / 10,2 µg/kg ww	N.a. / 19,4 ng/mL
Zufriedenstellend $ z < 2$	21 / 33**	10 / 25	5 / 20	4 / 18
Fraglich $2 < z < 3$	2 / 33	5 / 25	6 / 20	1 / 18
Unbefriedigend $ z > 3$	10 / 33	10 / 25	9 / 20	13 / 18
Vom BSH analysierter Wert	12,1	16,1	13,9	18,8
Z Score BSH	$z > 3$	$2 < z < 3$	$2 < z < 3$	$z < 2$

* Spike zusätzlich zu der natürlichen Kontamination

** Anzahl der Laboratorien, insgesamt übermittelte Datensätze

Für PFOA sind die experimentell ermittelten Werte sehr nahe an den tatsächlich in der Probe enthaltenen Werten. Möglicherweise liegt das daran, dass die meisten Laboratorien ¹³C-markiertes PFOA als internen Standard benutzen und somit der Matrixeffekt weitgehend berücksichtigt wird.

Bei der Standardlösung wird von uns ein zu hoher Wert gefunden ($|z| > 3$). Allerdings finden auch noch 7 weitere Laboratorien in der Standardlösung zu hohe Werte an PFOA. 2 Laboratorien finden im Standard zu geringe Konzentrationen an PFOA.

Der analysierte Wert von 16,1 ng/mL im Leberprobenextrakt ist im Vergleich zum dotiertem und zum „assigned value“ höher. Im Leberprobenextrakt wird ein z-Score zwischen 2 und 3 für den analysierten Wert erhalten. Jedoch haben hierbei 10 von 25 Laboratorien einen z-Score $|z| > 3$. Neun Laboratorien finden einen höheren Gehalt an PFOA.

Auch in der Fischmuskelprobe wird ein höherer Gehalt an PFOA im Vergleich zum zudotierten Gehalt und zum „assigned value“ gefunden. Der z-Score ist auch hier zwischen 2 und 3. Neun von 20 Laboratorien haben einen z-Score > 3 , wovon 5 Laboratorien zu wenig und 4 Laboratorien zu viel PFOA wiederfinden. Genauso wie beim PFOS finden hier die Laboratorien Nr. 20, 26 und 29 zu wenig wieder, was möglicherweise an einer unvollständigen Extraktion liegen könnte. Höchstwahrscheinlich liegt der wahre Wert an PFOA auch hierbei höher, weil natürlicherweise PFOA im Fischmuskel vorhanden sein kann.

Für die Wasserprobe ergibt sich ein $|z| < 2$. Kein PFOA wurde zur Wasserprobe zudotiert. Auch bei der Wasserprobe ist der wahre Gehalt nicht bekannt. Von den 13 Laboratorien, die einen $|z|$ -Score > 3 haben, haben 9 Laboratorien zu viel und 4 Laboratorien zu wenig PFOA wiedergefunden.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass auch für PFOA unsere Ergebnisse recht gut sind.

PFOSA

Tabelle 32: Zusammenfassung der Ergebnisse für PFOSA in verschiedenen Matrices [30]

Matrix	Standardlösung	Leberprobenextrakt	Fischmuskelproben	Wasser
Dotierte Menge / “assigned value“	61 / 52 ng/mL	6,1 / 5,6 ng/mL	49* / 20	N.a / 1,0 ng/mL
Zufriedenstellend $ z < 2$	10 / 24**	6 / 18	3 / 14	4 / 10
Fraglich $2 < z < 3$	4 / 24	0 / 18	1 / 14	0 / 10
Unbefriedigend $ z > 3$	10 / 24	12 / 18	10 / 14	6 / 10
Vom BSH analysierter Wert	55,4	5,9	41,3	1,4
Z Score BSH	$z < 2$	$z < 2$	$z > 3$	$z > 3$

* Spike zusätzlich zu der natürlichen Kontamination, ** Anzahl der Laboratorien/ insgesamt übermittelte Datensätze

Im Fall der Standardlösung und des Leberprobenextraktes sind die experimentell ermittelten Gehalte nahe den dotierten Gehalten. Im Fall der Fischmuskelprobe weichen die analysierten Gehalte sehr stark von den zudotierten Gehalten ab. Die experimentell ermittelten Gehalte sind in den meisten Fällen geringer als der zudotierte Gehalt.

Die hier ermittelten Gehalte von 55,4 ng/mL im Standard und von 5,9 ng/mL im Leberprobenextrakt sind in Ordnung ($|z| < 2$).

Der z-Score in der Fischmuskelprobe und in der Wasserprobe ist $|z| > 3$. Bei der Wasserprobe haben diesmal jedoch nur 10 Laboratorien Werte angegeben, je 5 Laboratorien lagen mit ihren Werten entweder unter der Bestimmungsgrenze oder haben keine Gehalte für PFOSA angegeben. Von diesen 10 Laboratorien haben 6 Laboratorien einen z-Score $|z| > 3$ und finden höhere Werte an PFOSA wieder.

Auch hier zeigt sich, dass die assigned values und die z-Scores in diesem Ringversuch vorsichtig interpretiert werden müssen. Die z-Scores identifizieren die Laboratorien mit der höchsten Übereinstimmung, aber sie zeigen nicht notwendigerweise die Laboratorien mit der besten Schätzung der wahren Gehalte. Vor allem beim PFOS und beim PFOSA im Fischleberextrakt beobachtet man, dass der „assigned value“ geringer als der zudotierte Gehalt war. Dies ist ein starker Hinweis dafür, dass das System noch nicht unter Kontrolle ist.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass für PFOSA auch im Vergleich zu den anderen Laboratorien die Werte recht gut sind.

2.2.8.2.2 Ergebnisse des Ringversuches für die Standardlösung

Zu der Standardlösung wurde eine interne Standardlösung zur Messung hinzugefügt. Die Zugabe der Standardlösung und die Zugabe der internen Standardlösung wurden auf der Waage kontrolliert (0,5 mL entsprechen 0,4 g bezüglich Methanol als Lösungsmittel).

Tabelle 33: Vergleich analysierter Werte in der Standardlösung mit dotierten bzw. „assigned values“ [ng/mL]

	PFOS	PFOA	PFNoA	PFOSA	PFHxS	PFHxA	PFHpA	PFDeA
Dotierter Wert	33,3	8,4	-	60,9	24	17,8	-	13,5
„assigned value“	28,6	7,8	-	51,5	23,6	9	-	7,7
Von BSH analysierter Wert	23,0	12,1	ND	55,4	22,2	8,7	ND	8,9
Z Score BSH	$ z < 2$	$ z > 3$	-	$ z < 2$				

In der Standardlösung wird für PFOS ein Gehalt von 23,0 ng/mL gefunden. Der Z-Score ist $|z| < 2$ und somit ist der gefundene Wert für PFOS gut. Für PFOA ergibt sich allerdings ein Z-Score $|z| > 3$. Jedoch hat auch fast ein Drittel der teilgenommenen Laboratorien einen z-Score $|z| > 3$. Für PFOSA ist der gefundene Wert wieder in Ordnung ($|z| < 2$). Die Werte für PFHxS, PFHxA und PFDeA liegen nahe dem „assigned value“ und sind geringer als die dotierten Werte. Für PFHxA ist die Streuung der Werte sehr groß.

2.2.8.2.3 Ergebnisse des Ringversuches für die Wasserprobe

Die vom „RIVO“ erhaltene Wasserprobe wurde gewogen, geschüttelt, und es wurden 500 µL interne Standardlösung (IS 38, 41 ng/mL D₃-Mecoprop) hinzugefügt. Eine mit HR-P-Adsorberharz gefüllte Säule wurde mit 200 mL Methanol gespült und mit 50 mL Wasser konditioniert. Anschließend wurde die Wasserprobe über die HR-P-Säule mit Hilfe des „Supelco Systems“ gesaugt. Die Differenz aus dem Gewicht der Probenflasche mit Probe und dem Gewicht der Probenflasche ohne Probe ergab ein Probengewicht von 979,04 g Probe.

Zur Kontrolle wurde ein Blindwertversuch mit HR-P-Wasser durchgeführt. Hierfür wurde Wasser aus einer „Milli-Q“-Anlage über eine mit HR-P-Adsorberharz gefüllte Säule gegeben und das Eluat in der geleerten, gespülten Probenflasche aufgefangen. Nach Zugabe von 0,5 mL interner Standardlösung (IS 38, 41 ng/mL D₃-Mecoprop) wurde die Blindwertprobe analog zu der Probe aufgearbeitet.

Tabelle 34: Vergleich der in der Wasserprobe analysierten Werte mit dotierten bzw. „assigned values“ [ng/L]

	PFHxA	PFHpA	PFOA	PFNoA	PFDeA	PFHxS	PFOS	PFOSA
Dotierter Wert	-	-	-	-	-	-	-	-
„assigned value“	5,0	-	19,4	-	0,42	6,3	19,5	1,0
Von BSH analysierter Wert	4,2	2,1	18,8	0,6	0,8	4,5	16,7	1,4
Z Score BSH	z < 2		z < 2		z > 3	2 < z < 3	z < 2	z > 3

Zur Wasserprobe wurden keine Analyten zudotiert. Als Orientierung dient also der “assigned value”. PFOS, PFOA und PFOSA wurden schon zuvor diskutiert (Werte für PFOS und PFOA |z| < 2, PFOSA |z| > 3). PFHxA hat einen z-Score |z| < 2. Für PFHpA und PFNoA wurden keine “assigned values” angegeben. Bei PFDeA ist der “assigned value” 0,42 ng/L; der analysierte Wert von 0,78 ng/L liegt zwar nur geringfügig über diesem Wert, der z-Score ist jedoch |z| > 3! Für PFHxS wird ein Gehalt von 4,5 ng/L gefunden, der unter dem “assigned value” von 6,3 ng/L liegt (2 < |z| < 3).

Zusammenfassend lässt sich zu den Ergebnissen der Wasserprobe sagen, dass diese recht gut sind.

2.3 Ergebnisse

2.3.1 Verteilung der perfluorierten organischen Schadstoffe in Wasserproben der Deutschen Bucht

Während der Gauss-Fahrt 419 im Mai 2004 wurden Wasserproben mit dem modifizierten EPOS-System extrahiert. Die Proben wurden mit 5 mL 25 %iger Salzsäure angesäuert und die Wickelfilter sowie die Säulen mit 300 mL Methanol vorgereinigt. Eine graphische Darstellung der Ergebnisse ist in Abbildung 25 wiedergegeben. Für die Quantifizierung wurde bei dem Probensatz das deuterierte Mecoprop verwendet, weil ^{13}C -markierte perfluorierte Analyten zu diesem Zeitpunkt noch nicht verfügbar waren.

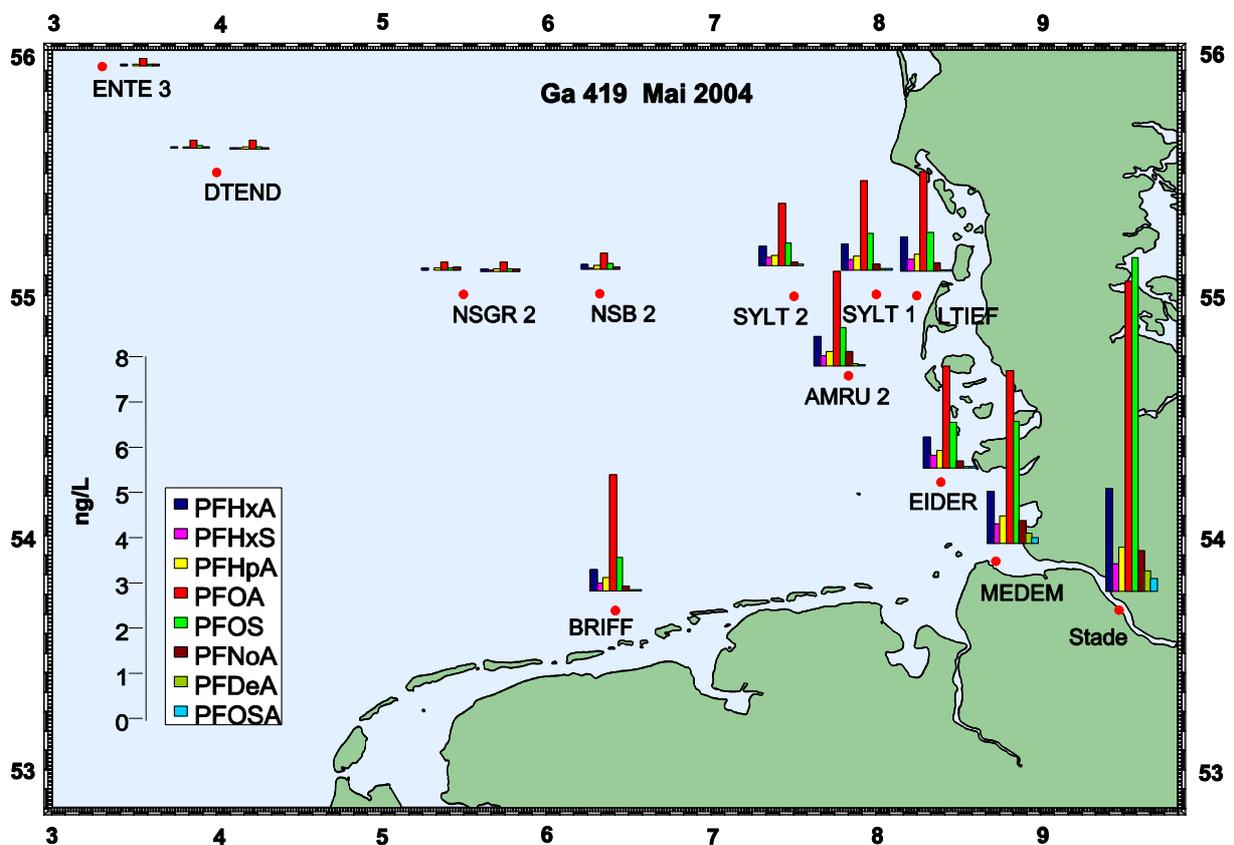


Abbildung 25: Konzentrationen der perfluorierten organischen Analyten in Wasserproben der Deutschen Bucht im Mai 2004 (GA 419)

Es wurden zwei Doppelbeprobungen jeweils auf der Station NSGR 2 und auf der Station DTEND durchgeführt und unabhängig voneinander aufgearbeitet. Die Werte stimmen gut miteinander überein und unterstreichen, dass das Verfahren zu diesem Zeitpunkt bereits zu recht reproduzierbaren Ergebnissen führte.

Die räumliche Verteilung der Konzentrationen (s. Abbildung 25) entspricht den Erwartungen. Es ist ein klarer Gradient zu beobachten mit höheren Gehalten an küstennahen als an küstenfernen Stationen. Die höchsten Konzentrationen wurden für PFOA und PFOS gefunden. Der Gradient von der Elbe zur offenen See ist für PFOS stärker ausgeprägt als für PFOA. In der Elbe betragen die Konzentrationen an PFOS und PFOA ca. 7 ng/L, während die

Konzentrationen der anderen Analyten zwischen 0,3 ng/L und 2 ng/L lagen. Entlang der Elbfahne Richtung Norden nahmen die Konzentrationen aller Komponenten ab. Die Konzentration für PFOS lag querab von Rømø bei ca. 1 ng/L, für PFOA bei ca. 2 ng/L. Zur offenen See (Station NSB 2) war eine Abnahme auf 0,1 ng/L (PFOS) und 0,3 ng/L (PFOA) erkennbar.

Während der Gauss-Fahrt 446 in die Deutsche Bucht im August / September 2005 wurden Proben mit dem NEPOS extrahiert. Hierbei wurde ein interner Standard verwendet, der nun auch das ¹³C-markierte PFOA enthielt. Die hier dargestellten Ergebnisse wurden auf den ¹³C-markierten PFOA-Standard bezogen. Die Werte der vorherigen Fahrten wurden auf das deuterierte Mecoprop bezogen. Um herauszufinden, ob es einen Unterschied zwischen den Proben gibt, die mit deuteriertem Mecoprop quantifiziert wurden, zu den Proben, die mit ¹³C-PFOA quantifiziert wurden, sind exemplarisch einige Konzentrationen sowohl gegen das deuterierte Mecoprop als auch gegen das ¹³C-markierte PFOA berechnet worden. Diese berechneten Konzentrationen sind in Tabelle 35 aufgeführt.

Tabelle 35: Vergleich der mit deuteriertem Mecoprop bzw. ¹³C-PFOA quantifizierten Wasserproben (Konzentrationen in ng/L; M = deuteriertes Mecoprop, P = ¹³C-PFOA), sowie Differenzbildung (Subtraktion mit ¹³C-markierter Probe von mit Mecoprop quantifizierter Probe), Mittelwertbildung (MW) aus beiden Konzentrationen sowie prozentueller Bezug der Differenz zum Mittelwert

	PFBS	PFHxA	PFHxS	PFHpA	PFOA	PFOS	PFNoA	PFDeA	PFOSA
Station 26 (M)	1,38	0,37	0,23	0,27	3,00	1,10	0,16	0,03	0,01
Station 26 (P)	1,15	0,30	0,18	0,21	2,09	0,92	0,12	0,02	0,01
Differenz	0,23	0,07	0,05	0,06	0,91	0,175	0,04	0,01	0,00
MW	1,27	0,34	0,21	0,24	2,55	1,01	0,14	0,03	0,01
Differenz / MW *100	18 %	21 %	24 %	25 %	36 %	18 %	29 %	40 %	0 %
Station 29 (M)	0,02	0,03	0,02	0,03	0,18	0,10	0,05	< 0,02	0,005
Station 29 (P)	< 0,02	0,03	< 0,02	< 0,03	0,14	0,09	0,04	< 0,02	0,004
Differenz		0,00			0,04	0,01	0,01		0,001
MW		0,03			0,16	0,10	0,05		0,005
Differenz / MW *100		0 %			25 %	11 %	22 %		22 %
Station 33 (M)	< 0,02	0,03	n.n.	0,03	0,20	0,07	0,05	n.n.	< 0,003
Station 33 (P)	< 0,02	0,03	< 0,02	< 0,03	0,16	0,07	0,04	n.n.	< 0,003

	PFBS	PFHxA	PFHxS	PFHpA	PFOA	PFOS	PFNoA	PFDeA	PFOSA
Differenz		0,00			0,04	0,00	0,01		
MW		0,03			0,18	0,07	0,05		
Differenz / MW *100		0 %			22 %	0 %	22 %		
Station Ente 350 m (M)	0,02	0,03	< 0,02	0,03	0,18	0,04	0,03	n.n.	< 0,003
Station Ente 350 m (P)	< 0,02	0,03	< 0,02	< 0,03	0,15	0,04	0,02	n.n.	< 0,003
Differenz		0,00			0,03	0,00	0,01		
MW		0,03			0,17	0,04	0,03		
Differenz / MW *100		0 %			18 %	0 %	40 %		
Station Ente 35 m (M)	0,02	0,03	0,02	0,030	0,15	0,08	0,04	n.n.	< 0,003
Station Ente 35 m (P)	< 0,02	0,03	0,02	< 0,027	0,13	0,09	0,04	n.n.	0,004
Differenz		0	0,00		0,02	-0,01	0,00		
MW		0,03	0,02		0,14	0,09	0,04		
Differenz / MW *100		0 %	0 %		14 %	-12 %	0 %		
Station 17 (M)	0,02	0,05	0,03	0,05	0,35	0,15	0,07	< 0,019	0,005
Station 17 (P)	< 0,02	0,04	0,02	0,04	0,25	0,12	0,06	< 0,019	0,004
Differenz		0,01	0,01	0,01	0,10	0,03	0,01		0,001
MW		0,05	0,03	0,05	0,30	0,14	0,07		0,005
Differenz / MW *100		22 %	40 %	22 %	33 %	22 %	15 %		22 %

Ein Vergleich der Werte zeigt, dass es keinen relevanten Unterschied zwischen den mit deuteriertem Mecoprop quantifizierten und den mit ^{13}C -PFOA quantifizierten Proben gibt. Tendenziell werden höhere Werte bei den Proben, die mit deuteriertem Mecoprop quantifiziert wurden, als die Proben, die mit dem ^{13}C -markiertem PFOA quantifiziert wurden, erhalten. Die Unterschiede liegen im Bereich der Fehlerbandbreite.

In nachfolgender Abbildung 26 sind die Ergebnisse der Gauss Fahrt 446 in die Deutsche Bucht im Jahr 2005 dargestellt.

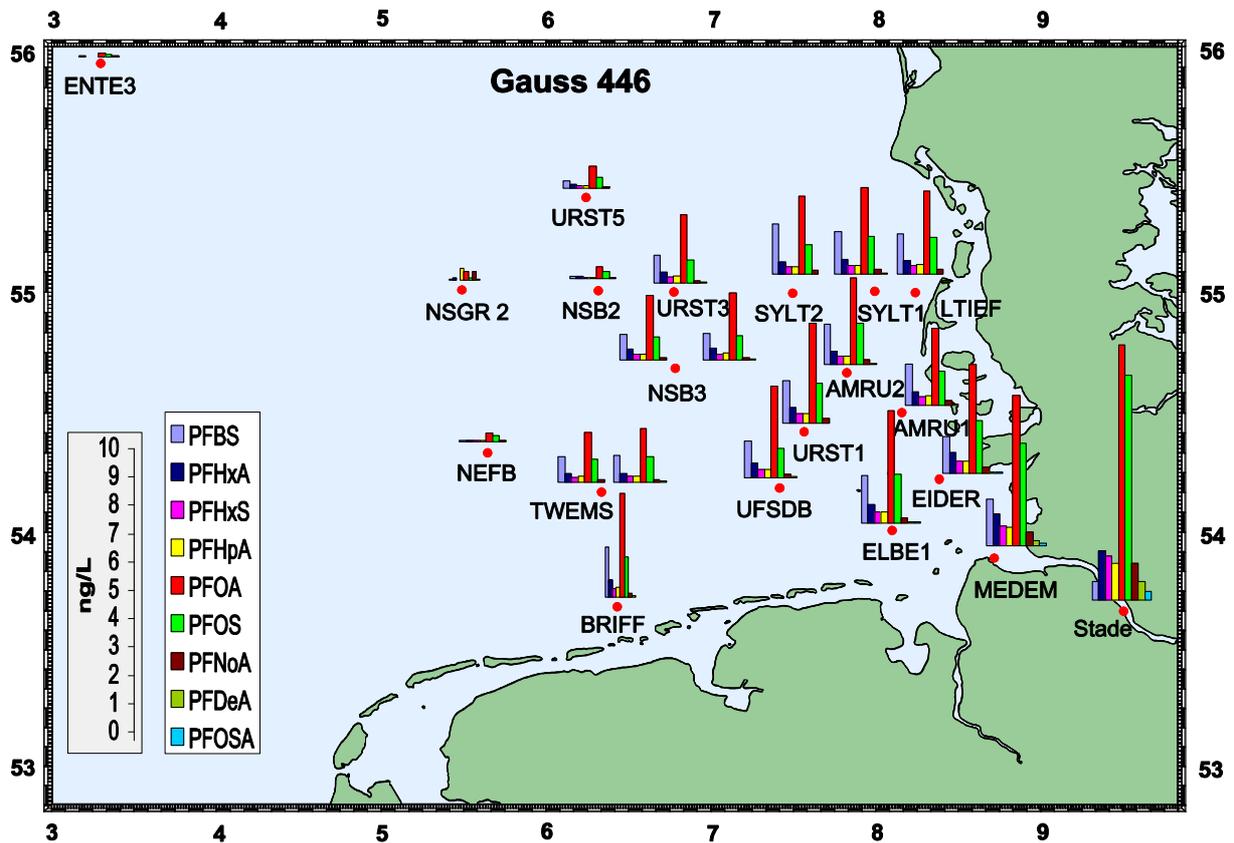


Abbildung 26: Ergebnisse der Konzentrationen (in ng/L) in Wasserproben der Deutschen Bucht, Gauss-Fahrt 446/2

Die räumliche Verteilung der PFCs ist ähnlich wie die zuvor im Jahre 2004. Die beiden perfluorierten Analyten mit den höchsten Konzentrationen sind wiederum PFOS und PFOA. Die Konzentrationen in der Elbe liegen für PFOS bei ca. 8 ng/L, für PFOA bei 9 ng/L. Zur offenen See ist wiederum eine Abnahme erkennbar. An der Station NSB 2 liegt die Konzentration für PFOS bei 0,3 ng/L, für PFOA bei 0,4 ng/L. In die Untersuchungen mit aufgenommen wurde zudem das kürzerkettige Analogon zum PFOS, das Perfluorbutansulfonat (PFBS). Seit Juni 2003 benutzt 3M Perfluorbutansulfonat anstelle von Perfluoroctansulfonat in seinem Scotchgard Fleckenmittel [2].

2.3.2 Verteilung der perfluorierten organischen Schadstoffe in der gesamten Nordsee

Im Rahmen der Gauss-Fahrt 446 wurde zudem das Stationsnetz der übrigen Nordsee beprobt. Auch bei dieser Probenserie wurde zur Quantifizierung das ^{13}C -markierte PFOA verwendet. In nachfolgender Abbildung 27 ist die Verteilung der perfluorierten Analyten in der Nordsee dargestellt.

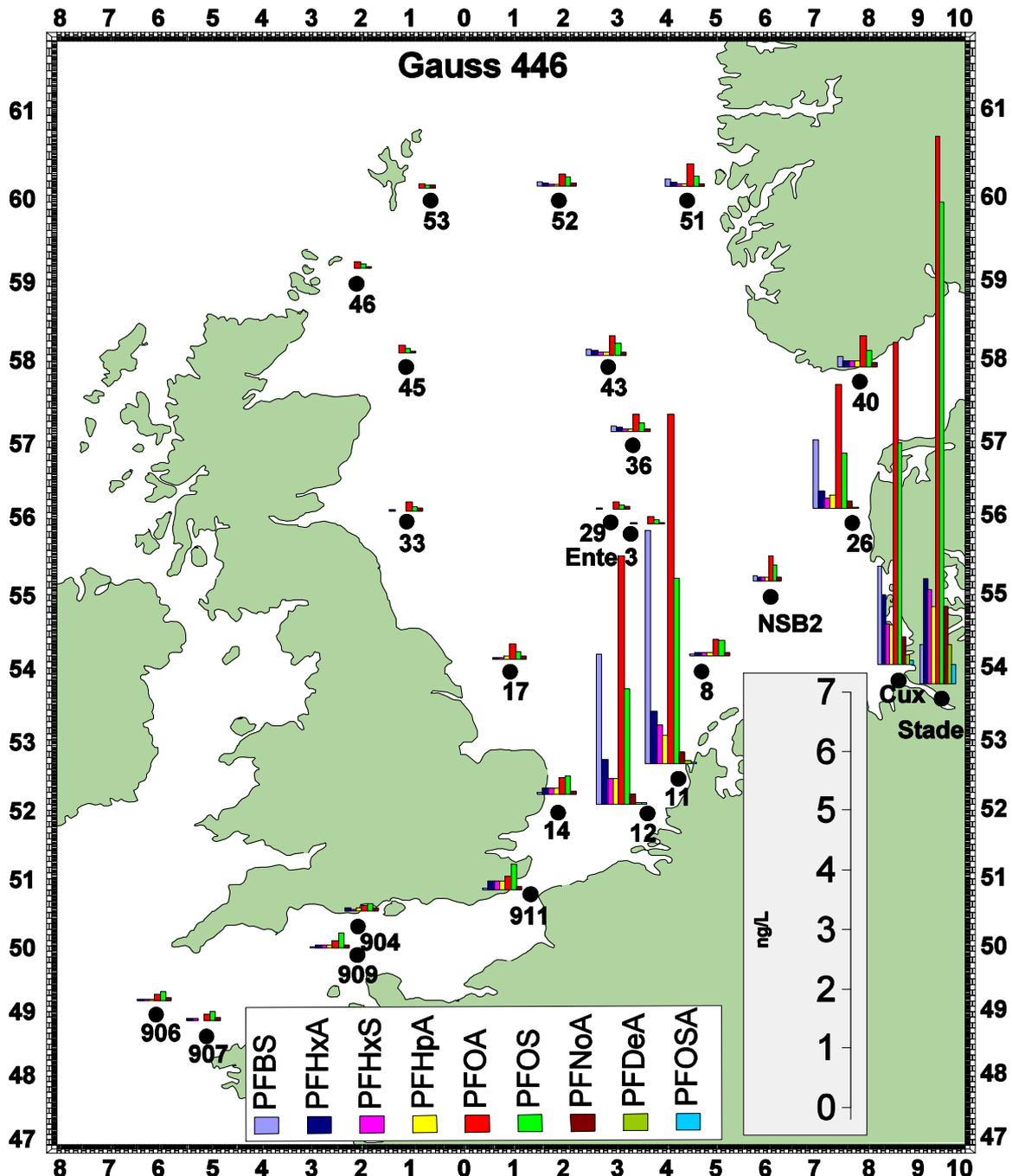


Abbildung 27: Räumliche Verteilung der perfluorierten Analyten in Wasserproben der Nordsee; Gauss-Fahrt 446/1

Sowohl vor der norwegischen Küste bis zu den Shetlandinseln als auch im englischen Kanal ist ein Gradient erkennbar. Auffällig im englischen Kanal ist vor allen Dingen, dass die Konzentration von PFOS größer als die Konzentration von PFOA ist. Eintragsquelle für die Perfluorbutansulfonsäure (PFBS) scheint der Rhein zu sein. Die Konzentration an PFBS in der Elbe (siehe Station Stade) ist geringer als in der Nordsee (an der Station Cuxhaven (Cux) ist die Konzentration an PFBS im Vergleich zur Station Stade größer). Während in der Elbe die Konzentration an Perfluoroctansulfonsäure höher als die Konzentration an Perfluorbutansulfonsäure ist, ändert sich die Zusammensetzung bzw. das Muster an PFCs vor der Rheinmündung. Dort sind die Konzentrationen an Perfluorbutansulfonsäure (siehe Station 11 und 12) größer als die Konzentrationen an Perfluoroctansulfonsäure.

2.3.3 Verteilung der perfluorierten organischen Schadstoffe in Wasserproben der Grönlandsee

Während der Fahrt mit der Polarstern wurden sowohl Proben auf den regulären Polarsternstationen genommen als auch Querschnittsproben aus der Seewasserleitung des Schiffes zwischen den Stationen. (Die Bezeichnungen stimmen nicht mit den „offiziellen“ Bezeichnungen überein, weil es für einige Proben keine gibt.) Die Bezeichnung Trans bedeutet Transekt-Proben, die auf dem 75. Breitengrad genommen wurden, HMMV ist die Bezeichnung für einen Vulkan (Haakon Mosby Mud Vulcano). Als Track wurde der Weg zwischen dem 75. Breitengrad zum sogenannten „Hausgarten“ bezeichnet. „Hausgarten“ (HG) ist eine Bezeichnung des Alfred-Wegener-Instituts (AWI) für ein Gebiet, das jährlich beprobt wird.

Dieser Probensatz war vor der Extraktion mit 5 mL Salzsäure angesäuert worden und mit dem NEPOS Probennehmer extrahiert worden, der speziell für die PFC-Analytik optimiert worden war. Für die Quantifizierung wurde für alle perfluorierten Komponenten das deuterierte Mecoprop verwendet. Zur Kontrolle wurden das deuterierte Dibromphenol und das deuterierte Dichlorphenol sowie das deuterierte MCPA (4-chloro-2-methylphenoxyacetic acid) zusätzlich vor der Extraktion in die Seewasserprobe gegeben. Zur Extraktionsausbeutenkontrolle wurde ein zusätzlicher interner Standard, das ¹³C-markierte Pentachlorphenol, verwendet. Dieser zusätzliche Standard wurde nach der Elution der Proben und vor der Aufkonzentrierung der Proben hinzugefügt.

Ein weiterer Probensatz an Seewasserproben wurde mit Hilfe des modifizierten EPOS extrahiert. Hierbei wurden sowohl Proben auf den regulären Polarsternstationen mittels normaler Probenahmetechnik (Glaskugelschöpfer an hydrogr. Draht) genommen als auch aus der Seewasserleitung. DB ist die Abkürzung für Deutsche Bucht. Die Probenaufbereitung war weitestgehend die gleiche wie bereits zuvor beschrieben mit dem Unterschied, dass die Proben nicht angesäuert wurden.

Bei der Probe, die in der Deutschen Bucht (DB 1) (siehe Tabelle im Anhang) genommen wurde, war die Messung im mittleren Bereich der Chromatographie gestört. Dadurch konnten die Konzentrationen für PFOS und PFOA nicht ausgewertet werden. Als Vergleichswerte für die Konzentrationen aus der Deutschen Bucht müssen daher die Werte der Gauss-Reise vom Mai 2004 herangezogen werden.

Die Gehalte an Perfluorheptansäure (PFHpA) und Perfluordecansäure (PFDeA) liegen unter den Bestimmungsgrenzen. Die Gehalte der Perfluoronansäure (PFNoA) lagen zwar über der Bestimmungsgrenze, jedoch ist die Blindwertproblematik hier noch nicht ganz geklärt. Der Gesamtblindwert war niedriger als der Elutionsblindwert des Pumpensystems, das für die Elution verwendet wurde. Die Schwankung der Blindwerte war zu groß, um sie für eine Blindwertkorrektur zu verwenden. Anders sah dies bei der Perfluoroctansäure (PFOA) aus. Von den PFOA-Konzentrationen wurde der Blindwert abgezogen.

Die Methode konnte während der Polarstern-Fahrt und danach soweit verbessert werden, dass selbst so geringe Gehalte, wie sie im Nordmeer gefunden werden, noch quantitativ erfasst werden können. Es ergab sich eine gute Übereinstimmung zwischen den mit dem EPOS-System und den mit den NEPOS-System extrahierten Proben. Auch die Large-Volume-Proben mit 30 L Seewasser weichen nicht stark von den Proben ab, bei denen nur 10 L Probe extrahiert wurde.

In Abbildung 28 und Abbildung 29 sind die Ergebnisse der Proben für PFOA und PFOS bzw. PFHpA, PFHxA und PFHxS, in einer Karte dargestellt.

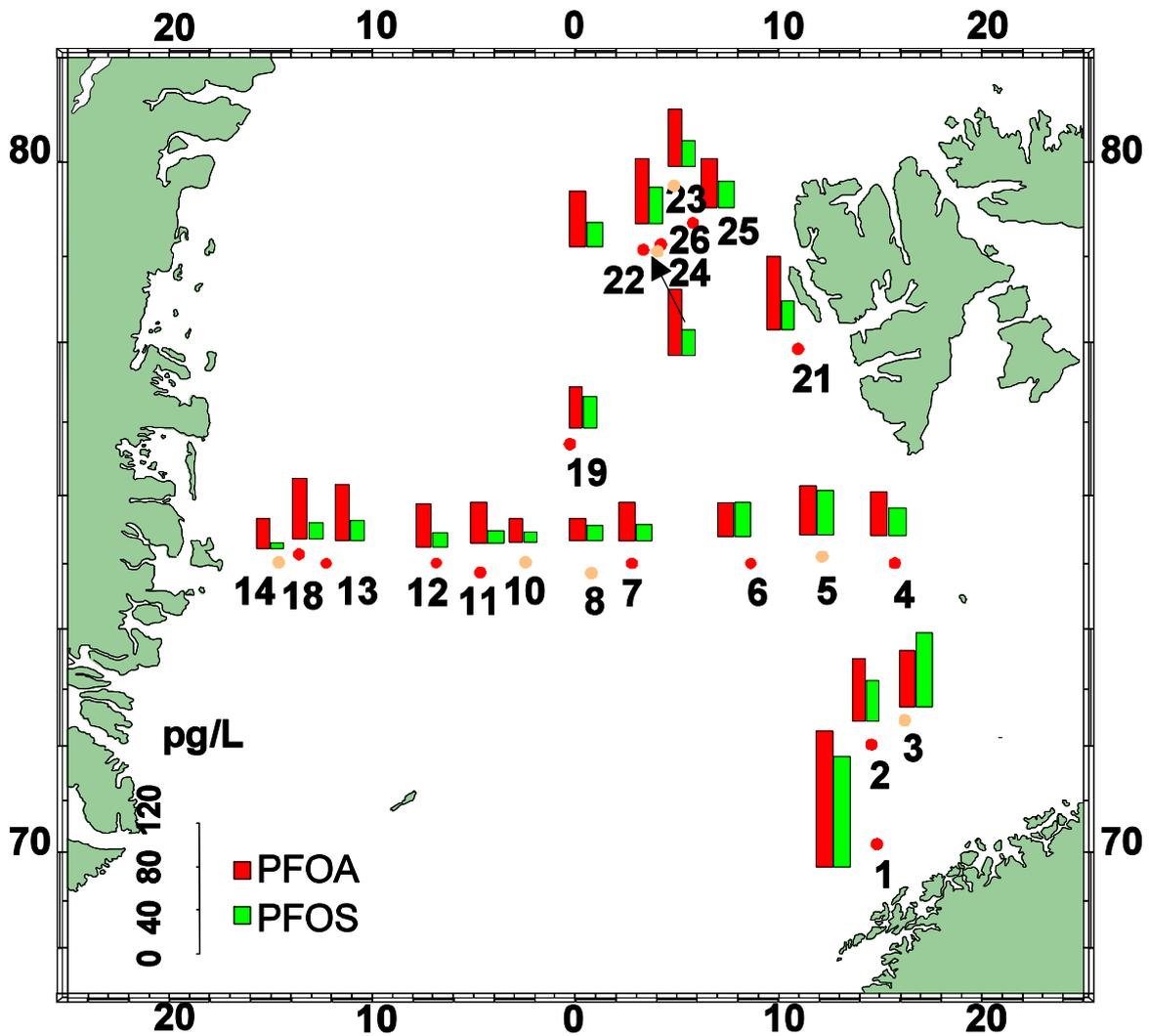


Abbildung 28: Konzentrationen [pg/L] von PFOA und PFOS im Oberflächenwasser der Grönlandsee (Jun/Jul 2004), Stationsbezeichnungen: 1 Tromsø, 2 HMMV, 3 HMMV/LV 1, 4 Trans 75/1, 5 Trans 75/LV 2, 6 Trans 75/2, 7 Trans 75/3, 8 Trans 75/LV 3, 10 Trans 75/LV 4, 11 Trans 75/PS 63, 12 Trans 75/4, 13 Trans 75/5, 14 Trans 75/LV 5, 18 Track/PS 93/1, 19 Track/2, 21 Track/4, 22 HG 1, 23 HG 2/LV 6, 24 HG 3/LV 7, 25 HG 4, 26 HG 133

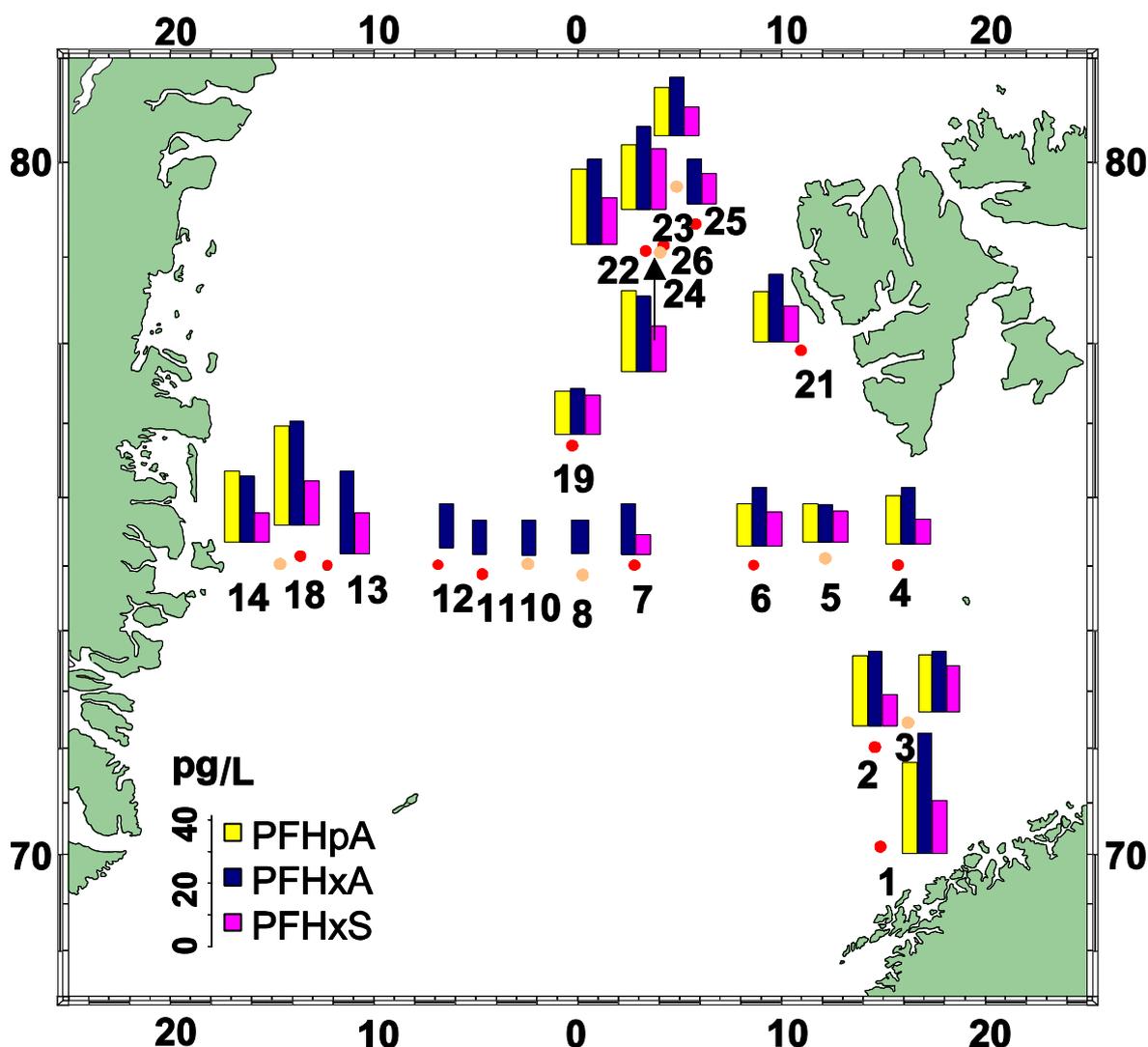


Abbildung 29: Konzentrationen [pg/L] von PFHpA, PFHxA und PFHxS im Oberflächenwasser der Grönlandsee (Jun/Jul 2004) 1 Tromsø, 2 HMMV, 3 HMMV/LV 1, 4 Trans 75/1, 5 Trans 75/LV 2, 6 Trans 75/2, 7 Trans 75/3, 8 Trans 75/LV 3, 10 Trans 75/LV 4, 11 Trans 75/PS 63, 12 Trans 75/4, 13 Trans 75/5, 14 Trans 75/LV 5, 18 Track/PS 93/1, 19 Track/2, 21 Track/4, 22 HG 1, 23 HG 2/LV 6, 24 HG 3/LV 7, 25 HG 4, 26 HG 133

Es ist eine Abnahme an Analytkonzentration entlang des 75. Breitengrades von Ost (südlich Spitzbergen) nach West erkennbar. Zur Küste von Grönland hin nehmen die Konzentrationen wieder zu.

PFOS und PFOA waren in allen Proben im Konzentrationsbereich zwischen 20 und 110 pg/L bestimmbar. Die Konzentrationen der C₆-Säuren PFHxA und PFHxS lagen zwischen 10 und 40 pg/L. Ein leichter Gradient mit einem Minimum in der zentralen Grönlandsee wurde bei allen PFC beobachtet. Die Konzentrationen der PFCs in der Nähe von Spitzbergen und nahe der grönländischen Küste waren höher als die Konzentrationen entlang der 75 ° N-Transekte.

Schneeproben wurden auf einer Eisscholle vor Grönland in 10 L-Kugeln genommen. Das Eis wurde in der Kugel vorsichtig in einem warmen Wasserbad aufgetaut und wie eine Wasserprobe weiter aufgearbeitet. Die Probenahme fand mit einem Metallschaber statt. Um Kontamination vom Schiff (Polarstern) zu vermeiden und um möglichst andere Einflüsse der

Kontamination zu vermeiden, wurde die Eisscholle mit einem Helikopter angefliegen. Entgegen der Windrichtung wurde ein Platz zur Probenahme aufgesucht. Die hier aufgeführten Werte dienen zur Orientierung. Es wurden insgesamt vier Schneeproben untersucht. Es konnte - im Gegensatz zu den Ergebnissen der Untersuchungen der Wasserproben - Perfluordecansäure nachgewiesen werden. Auch das Perfluoroctansulfonamid trat in höheren Konzentrationen als in Meerwasserproben auf. Für PFOS und PFOA schwanken die Werte sehr stark. Für weitergehende Interpretationen müsste eine größere Anzahl an Schneeproben genommen und analysiert werden.

Als Vergleich der unterschiedlichen Konzentrationen in den analysierten Schneeproben zu den Meerwasserproben wurden die Mediane gebildet und diese graphisch dargestellt.

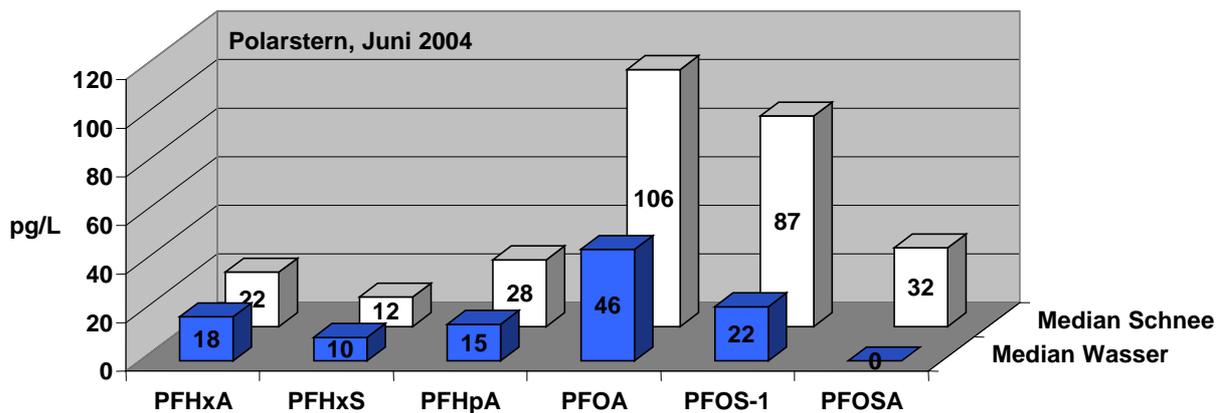


Abbildung 30: Vergleich der Mediane der Wasserproben mit den Medianen der Schneeproben

Beim Vergleich der Mediane der beiden Kompartimente fällt ein deutlich höherer Median an PFOA, PFOS und PFOSA in den Schneeproben im Vergleich zu den Meerwasserproben auf. Möglicherweise liegt das an dem höheren Feststoffanteil in den extrahierten aufgetauten Schneeproben im Vergleich zu den Meerwasserproben.

2.3.4 Verteilung der perfluorierten organischen Schadstoffe in Wasserproben der Ostsee

Während der Gauss-Fahrt (GA 442) im Juni 2005 wurden Proben mit Hilfe des NEPOS extrahiert. Die Proben wurden extrahiert, ohne sie anzusäuern. Hierzu wurden Säulen (12 mL) mit ca. 1,5 g Adsorbentmaterial zur Extraktion verwendet. Glaswolle diente als Filter. Die Adsorbentssäule wurde mit Methanol gereinigt und mit HR-P Wasser konditioniert. Auf eine 10 L-Wasserprobe wurde 0,5 mL IS 38 (41 ng/mL D₃-Mecoprop) gegeben.

In nachfolgender Abbildung 31 sind die gefundenen Konzentrationen in einer Karte graphisch dargestellt.

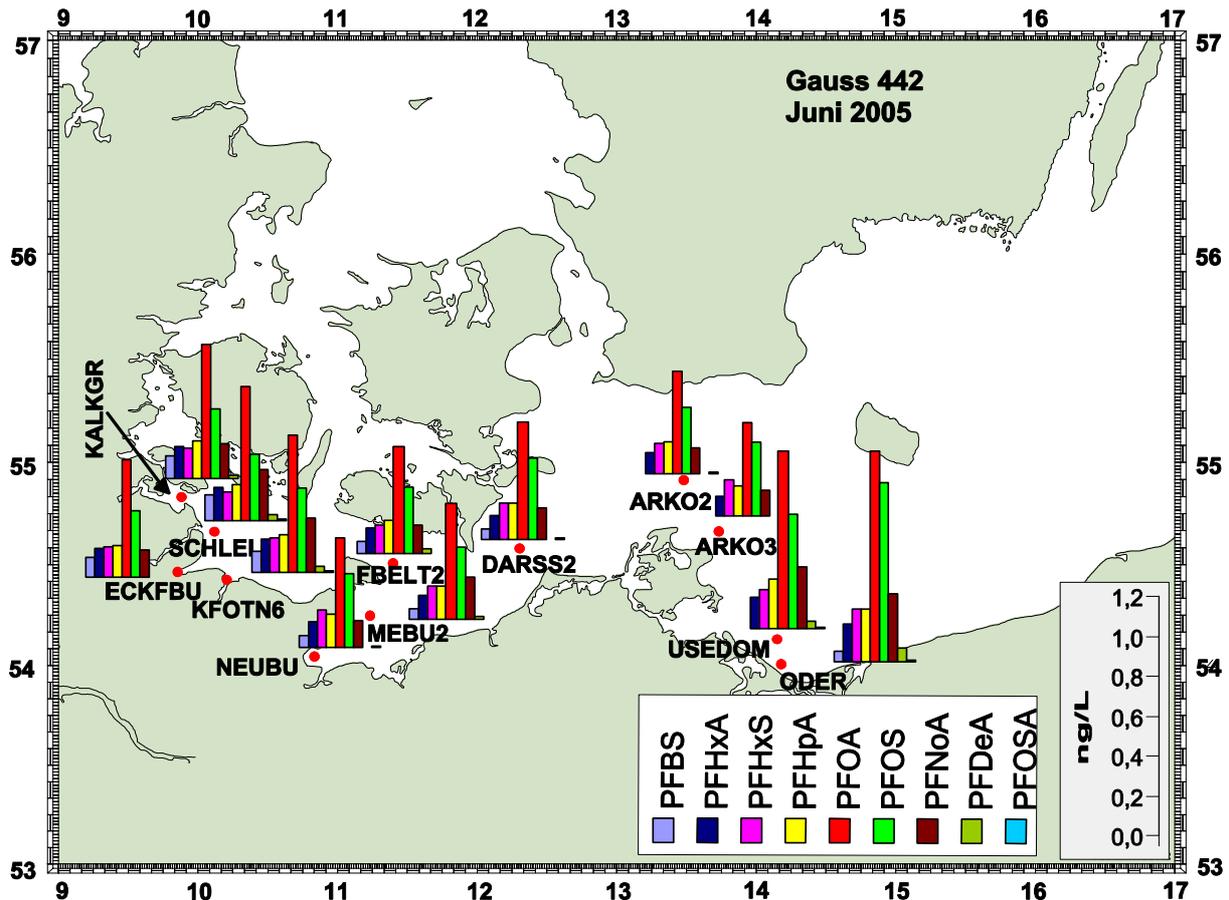


Abbildung 31: Konzentrationen der perfluorierten Analyten in Wasserproben der Ostsee (Gauss-Fahrt 442, Juni 2005)

Während in der Deutschen Bucht der Einfluss der Elbe als Eintragsquelle deutlich ausgeprägt ist und die „Elbfahne“ und eine zunehmende Abnahme zur offenen Nordsee erkennbar ist, ist in der Ostsee die Verteilung gleichmäßiger. Erkennbar sind leicht erhöhte Konzentrationen an PFCs nahe der Odermündung (in der Pommerschen Bucht). Hier wurden die höchsten Konzentrationen an PFOA (1,05 ng/L) und PFOS (0,90 ng/L) gefunden. Vor Rügen an der Station ARKO 2 sind die Konzentrationen an PFOA und PFOS nur noch halb so hoch (0,52 ng/L für PFOA und 0,33 ng/L für PFOS).

3 Sedimentanalytik

3.1 Methodenentwicklung

In der Literatur war zu Beginn der vorliegenden Arbeit nichts über die Bestimmung perfluorierter organischer Schadstoffe in Sedimenten zu finden. Somit ergab sich für die Methodenentwicklung kein bestimmter Anhaltspunkt auf die Eignung eines bestimmten Verfahrens zur Extraktion und Anreicherung perfluorierter organischer Analyten aus Sedimenten. Die Zielanalyten sind in Methanol gut löslich, und eine Extraktion mit Methanol schien somit geeignet zu sein. Die Probenahme wurde analog der im BSH praktizierten Methode durchgeführt. Die Probenaufarbeitung für Sedimente ist in Abbildung 32 schematisch dargestellt. Hierbei handelt es sich um die Darstellung der endgültigen Methode. Entwicklungsarbeit musste vor allem in die Extraktion und das Clean-up von Sedimentproben gesteckt werden.

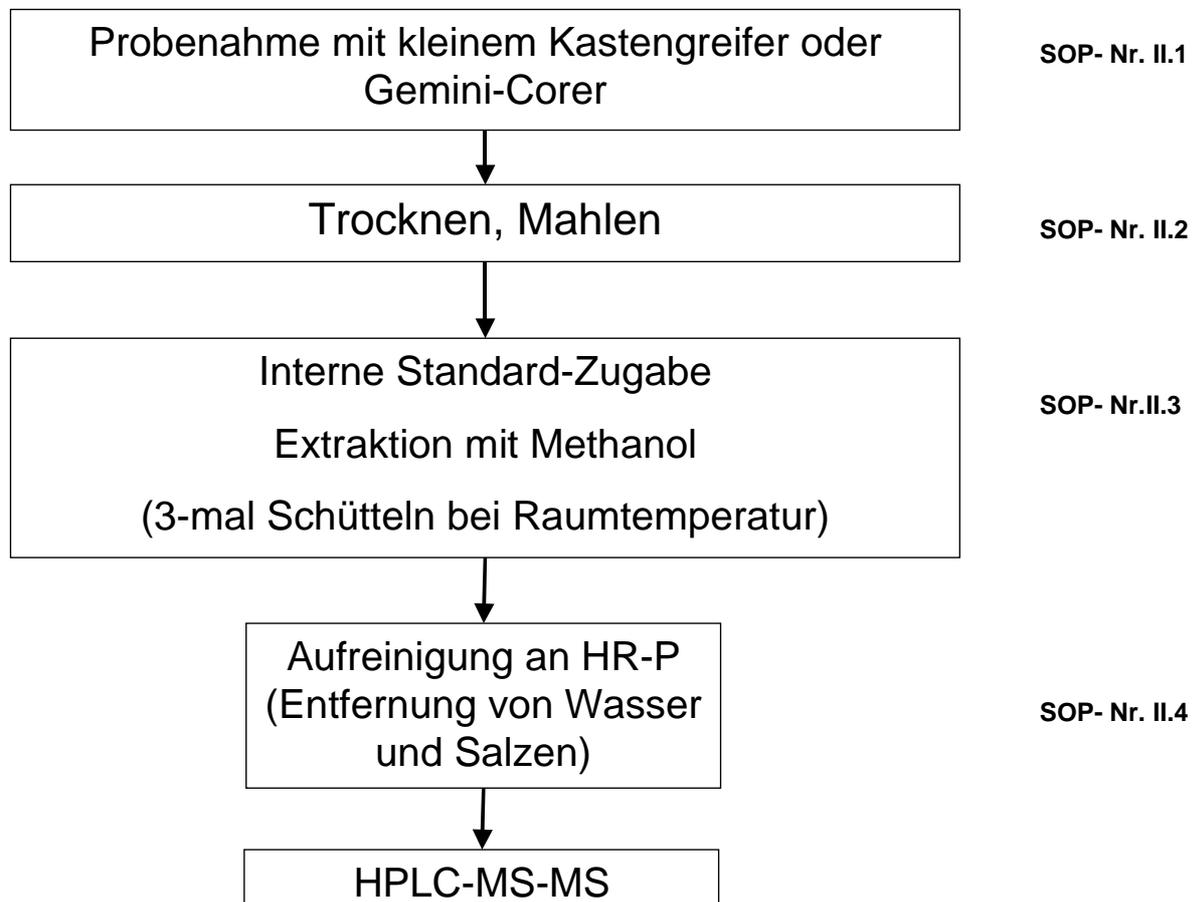


Abbildung 32: Schematische Darstellung der Analysenmethode für Sedimentproben

3.1.1 Probenahme

Die Probenahme von Sedimenten sollte kontaminationsfrei erfolgen. Dabei ist insbesondere darauf zu achten, dass Materialien aus Teflon vermieden werden. Die Entnahme von Sedimenten aus dem Meeresgrund erfolgt meistens durch einen kleinen Kastengreifer, der aus Edelstahl besteht (Abbildung 33). Die Entnahme einer Probe aus diesem Kastengreifer erfolgt

durch eine Metallschaufel. Bei sehr schlickhaltigen Untergründen wird zur Probenahme auch ein Gemini-Corer verwendet, der aus Plexiglas oder Edelstahl bestehen kann und somit auch kein Material enthält, welches zur Kontamination der Probe führen könnte (Abbildung 33).

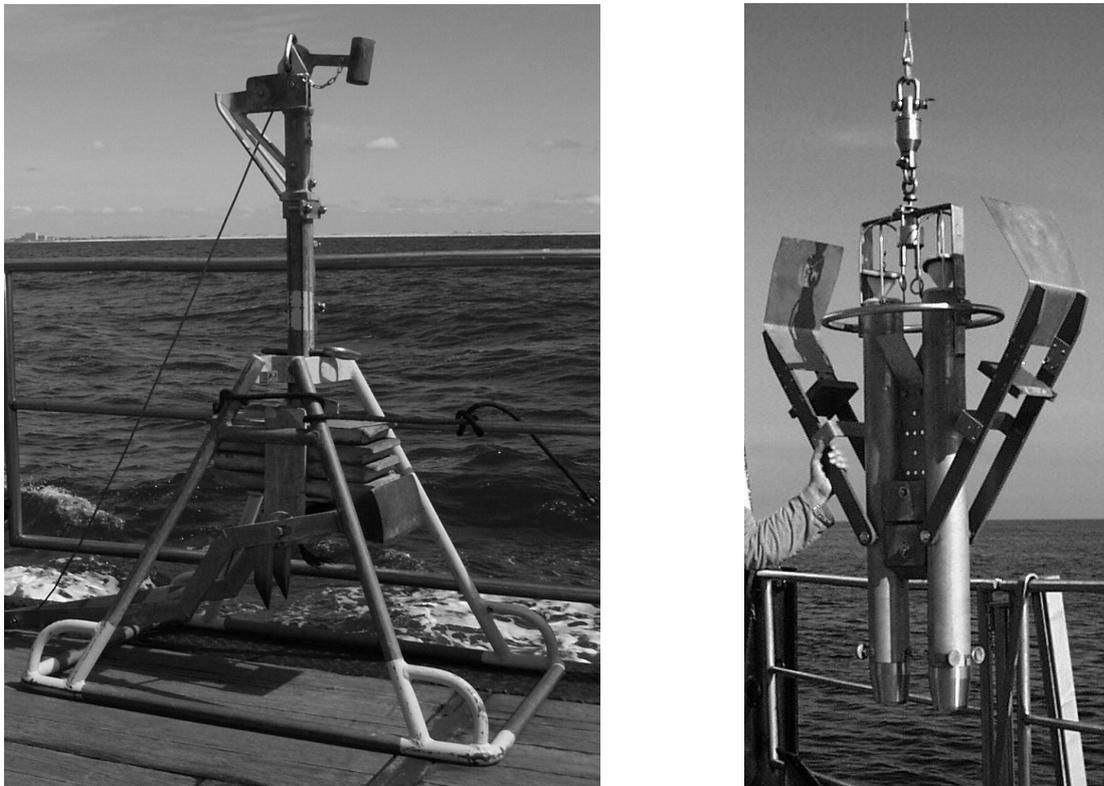


Abbildung 33: Kleiner Kastengreifer (links) und Gemini-Corer (rechts)

3.1.2 Optimierung der Extraktion

3.1.2.1 Versuche mit feuchtem Sediment

Um herauszufinden, ob eine Extraktion mit Methanol möglich und erfolgversprechend ist, wurde Sediment methanolisch extrahiert. Für diesen ersten Extraktionsversuch wurde mit feuchtem Sediment gearbeitet, um evtl. auftretende Probleme bei einem Trocknungsschritt zu umgehen. Ein Sediment, das im Rahmen einer früheren Fahrt genommen worden war, wurde sowohl undotiert als auch dotiert mit Methanol extrahiert und über HR-P-Adsorberharz aufgereinigt.

Die Probenbearbeitung wird in den folgenden Absätzen genauer beschrieben.

Jeweils 10 g einer feuchten Sedimentprobe (Station KS11) wurden in einem Erlenmeyerkolben mit 30 mL Methanol vermengt, 1 mL Acetat-Puffer (1M, pH 4,5) und interne Standardlösung (D₃-Mecoprop diente zur Quantifizierung) hinzugefügt. Zur Dotierung der Probe wurden außerdem noch 2 mL einer Spikelösung (10 ng/mL) hinzugegeben.

Der Erlenmeyerkolben wurde für 30 Minuten auf einem Schüttler geschüttelt und anschließend für 20 Minuten stehen gelassen, damit sich das Sediment absetzt und sich ein klarer Überstand bildet. Nach Abnahme der Methanols wurde das Sediment jeweils noch zweimal mit jeweils 30 mL Methanol extrahiert. Die Extrakte wurden vereinigt und auf

15 mL aufkonzentriert (30 % Wasser, 70 % Methanol), zentrifugiert und mit Wasser 1:10 verdünnt.

Der so erhaltene Extrakt wurde über einer mit 1 g HR-P-Adsorberharz gefüllten Säule gereinigt. Hierfür wurde die Säule nach der Probenaufgabe mit einer Waschlösung von 50 % Methanol / 50 % Wasser gespült. Die Elution der Säule erfolgte mit 35 mL Methanol, das Ammoniumacetatpuffer enthält. Der gereinigte Extrakt wurde auf 1 mL aufkonzentriert. Vor dem Aufkonzentrieren wurden 0,5 mL interne Standardlösung (IS 32, ¹³C₆-PCP 90,8 ng/mL) zu dem Eluat gegeben. Sowohl der Rohextrakt als auch das Eluat nach der Aufreinigung mit der Säule waren gelblich gefärbt.

In Tabelle 36 sind die Ergebnisse der Extraktion eines undotierten und des dotierten feuchten Sediments dargestellt.

Tabelle 36: Wiederfindungsraten für ein dotiertes feuchtes Sediment [%] und gemessene Konzentrationen für eine Sedimentprobe mit und ohne Spike [ng/mL]

Versuch	PFHxA	PFHxS	PFHpA	PFOA	PFOS	PFNoA	PFDeA	PFOSA
Wiederfindungsraten KS 11 mit Spike [%]	108	106	98	93	107	65	77	58
KS 11 mit Spike [ng/mL]	21,9	21,2	19,9	21,9	27,9	14,2	15,8	12,0
KS 11 ohne Spike [ng/mL]	0,26	0,09	0,30	3,4	6,6	1,3	0,42	0,35

Die Ausbeuten sind für die meisten Komponenten gut bis sehr gut. Bei den längerkettigen Verbindungen und beim PFOSA sind jedoch Minderbefunde zu beobachten.

Umrechnung auf getrocknetes Sediment

Die Konzentrationen der im undotierten Sediment nachgewiesenen Verbindungen wurden unter Berücksichtigung des Feuchtigkeitsgehalts (40,8 %) auf Trockengewicht umgerechnet. Daraus ergeben sich die in Tabelle 37 zusammengefaßten Gehalte [$\mu\text{g} / \text{kg TM}$].

Tabelle 37: Analytkonzentrationen im Sediment KS 11 bezogen auf das Trockengewicht [$\mu\text{g}/\text{kg}$]

Proben Name	PFHxA	PFHxS	PFHpA	PFOA	PFOS	PFNoA	PFDeA	PFOSA
KS 11 ohne Spike	0,05	0,02	0,05	0,57	1,1	0,22	0,07	0,06

PFOS und PFOA liegen damit im Konzentrationsbereich, wie er für CB 153, HCB (Hexachlorbenzol) und DDD (Dichlordiphenyldichlorethan) beobachtet wird. Die übrigen Komponenten liegen deutlich unter diesen Konzentrationen und liegen an der

Bestimmungsgrenze. Die in der inneren Deutschen Bucht vor der Elbe-Mündung liegende Station KS 11 ist relativ schlickreich und ist die i.a. am stärksten verschmutzte Probe in diesem Gebiet. PFOS und PFOA sind in der untersuchten Probe die PFC mit den höchsten Konzentrationen.

Um die Extraktion bei gleichbleibender Probenmenge besser handhabbar zu machen und die Extraktion mit Zentrifugenröhrchen durchführen zu können, wurde in den weiteren Versuchen mit getrocknetem Sediment (Luft-Trocknung unter einer Clean-Bench) gearbeitet.

3.1.2.2 Überprüfung der Extraktionsausbeute

Zur Überprüfung der Effizienz der einzelnen Extraktionsschritte wurden 10 g getrocknetes Sediment sowohl dotiert (mit 4 ng/mL) als auch undotiert insgesamt 4-mal mit je 20 mL Methanol extrahiert. Die Extrakte wurden aufkonzentriert und getrennt voneinander auf das Vorhandensein der Targetanalyten untersucht. In Tabelle 38 sind die Ergebnisse aufgeführt.

Tabelle 38: Extraktionsausbeuten einer dotierten und einer undotierten getrockneten Sedimentprobe [%] (Summe der Extraktionen entspricht 100%)

Versuch	PFBS	PFHxA	PFHxS	PFHpA	PFOA	PFOS	PFNoA	PFDeA	PFOSA
Sediment mit Spike 1. Ex.	80	74,6	78,1	77,1	78,4	72,6	100	100	75,2
Sediment mit Spike 2. Ex.	20	22,6	21,9	22,9	21,6	22,3	n.n	n.n	20,4
Sediment mit Spike 3. Ex.	n.n	2,8	n.n	n.n	n.n	5,2	n.n	n.n	4,4
Sediment mit Spike 4. Ex.	n.n	n.n	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Sediment ohne Spike 1. Ex.	n.n.	n.n	n.n.	n.n.	81	75,8	n.n.	n.n.	72,6
Sediment ohne Spike 2. Ex.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	19	19,4	n.n.	n.n.	21
Sediment ohne Spike 3. Ex.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n	4,8	n.n.	n.n.	6,4
Sediment ohne Spike 4. Ex.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n	n.n	n.n.	n.n.	n.n

(n.n.: nicht nachweisbar)

Die meisten Zielanalyten werden schon in den ersten beiden Extraktionsschritten zu über 95 % aus der Probe extrahiert. Es ist also möglich, in drei Extraktionsschritten quantitativ alle Zielanalyten aus der Probe zu extrahieren.

Es wurde kein Unterschied zu feuchtem Sediment festgestellt. Somit ist es möglich, auch mit getrocknetem Sediment zu arbeiten. Um größere Mengen an Sediment verwenden zu können und um dadurch die Bestimmungsgrenzen verbessern zu können, wurde nicht feuchtes Sediment für die Extraktion verwendet, sondern Sediment, welches zuvor unter einer Clean-Bench an der Luft (72 Stunden) getrocknet wurde. Der Wassergehalt der Sedimentprobe, der durch die Gewichts Differenz feuchtes Sediment/ getrocknetes Sediment ermittelt wurde, betrug 42,7%.

3.1.3 Clean-up von Sediment-Extrakten

3.1.3.1 Ermittlung der Verluste beim Clean-up

15 g getrocknetes Sediment wurden nach Zugabe von 0,5 mL interner Standardlösung (IS 38, 41 ng/mL D₃-Mecoprop) und 1 mL Spikelösung (4 ng/mL) insgesamt dreimal mit 30 mL Methanol extrahiert. Sowohl der aufkonzentrierte Rohextrakt (ca. 3 mL) als auch der mit Hilfe einer HR-P-Säule aufgereinigte Probenextrakt (ca. 0,4 mL) wurde mittels HPLC/MS/MS vermessen.

Die Ergebnisse des Rohextraktes und des gereinigten Sedimentextrakts sind in Tabelle 39 aufgeführt.

Tabelle 39: Analytkonzentrationen im Rohextrakt und im aufgereinigten Extrakt [ng/mL]

Versuche	PFHxA	PFHxS	PFHpA	PFOA	PFOS	PFNoA	PFDeA	PFOSA
Rohextrakt Sediment	6,41	5,74	6,39	13,9	23,0	6,63	5,69	7,38
HR-P gereinigter Sediment- extrakt	5,52	4,91	4,84	10,2	15,8	5,38	3,70	3,21

Auffällig beim Vergleich zwischen Rohextrakt und aufgereinigtem Extrakt war, dass im aufgereinigten Extrakt deutlich weniger PFOSA bestimmt wurde, nämlich nur noch 43,5 %. Die anderen Komponenten lagen zwischen 65 % und 86 % des Rohextrakts.

3.1.3.2 Ermittlung der Ursache des Verlustes an PFOSA während des Clean-Ups

Da sich das PFOSA sehr empfindlich messen lässt, ist es möglich, seine Verteilung während des Clean-Up Schritts in verschiedenen Fraktionen zu untersuchen. Dazu wurde sowohl der Probendurchlauf (20 mL) aufgefangen und untersucht als auch die Waschlösung (50 mL). Der Probendurchlauf ist das Volumen, das bei der Probenaufgabe durch die Säule läuft. Die Waschlösung ist die Lösung, mit der die Säule nach der Probenaufgabe vor der Trocknung und Elution gespült wird.

Zur Aufreinigung wurde sowohl eine mit Chromabond C18fec Material (Firma Macherey & Nagel) gefüllte Säule (Firma Phenomenex) als auch eine mit HR-P-Material verwendet. Damit die Ausgangsbedingungen gleich sind, wurde für die Versuche ein Rohextrakt (8facher

Ansatz, siehe unten) hergestellt, der für diesen Versuch und für weitere Versuche benutzt werden konnte. Von dem so hergestellten Rohextrakt wurden je 2 mL abgenommen und mit 18 mL Wasser verdünnt. Mit den verdünnten Extrakten wurde jeweils 1 HR-P-Säule (1,8 g HR-P-Material) und eine mit C18fec gefüllte Säule (3g C18fec) beladen. Von beiden Säulen wurde sowohl der Probendurchlauf (ca. 20 mL) als auch der Durchlauf der „Waschlösung“ aufgefangen. Die Waschlösung wurde, um die Empfindlichkeit zu steigern, in zwei Fraktionen aufgefangen (1. Fraktion ca. 35 mL, 2. Fraktion ca. 15 mL). Sowohl die mit HR-P-Material gefüllte Säule als auch die C18-Säule wurden am NEPOS mit je 40 mL Eluenten 2x eluiert. In der 1. Fraktion fiel beim Aufkonzentrieren ein Niederschlag aus. Bei der 2. Fraktion fiel kein Niederschlag aus.

Für den 8fach-Ansatz wurden 120 g getrocknetes Sediment (Station KS 11) in eine 1 L-Flasche gegeben, 4 mL IS 38 hinzugefügt, mit 8 mL einer 4 ng/mL Spikelösung dotiert und zur Extraktion 240 mL Methanol hinzugegeben. Die Flasche wurde 30 Minuten mit Hilfe eines Schüttlers geschüttelt und 20 Minuten zur Trennung von Sediment/Lösungsmittel stehen gelassen. 2 weitere Male wurde mit je 240 mL Methanol extrahiert. Der Extrakt wurde auf ca. 16 mL aufkonzentriert.

Die Ergebnisse der Probendurchläufe, der Waschlösungen und der beiden Fraktionen der Elution sind in Tabelle 40 aufgeführt.

Tabelle 40: Ergebnisse Probendurchlauf, Waschlösung und Extrakte der Elution einer dotierten Sedimentprobe (Peakflächen)

Versuche	PFHxA	PFHxS	PFHpA	PFOA	PFOS	PFNoA	PFDeA	PFOSA
Probendurchlauf, HR-P Material	0	0	0	1860	0	0	0	0
Waschlösung HR-P Material 1. Fraktion	0	0	0	2240	0	0	0	0
Waschlösung HR-P Material 2. Fraktion	0	0	0	2230	0	0	0	0
HR-P Elution 1. Fraktion	79800	96700	53500	124000	201000	22100	15600	111000
HR-P Elution 2. Fraktion	462	4210	0	3370	3430	870	0	3350
Probendurchlauf, C18 Material	0	0	0	2250	0	0	0	0
Waschlösung C18 Material 1. Fraktion	0	0	0	3140	430	0	0	0
Waschlösung C18 Material 2. Fraktion	0	0	0	2240	971	0	0	0
C18 Elution 1. Fraktion	0	0	0	6270	128000	11700	14500	67400
C18 Elution 2. Fraktion	0	0	0	3940	3010	811	342	3200

Sowohl in den Probendurchläufen als auch in den Waschlösungen konnten weder PFOSA noch andere Komponenten nachgewiesen werden. Die Peakflächen beim PFOA sind auf Blindwerte zurückzuführen. Es kommt somit zu keinen Verlusten durch „Durchbruch“ beim Beladen. Auch durch den Reinigungsschritt wird weder beim HR-P-Material noch beim C18-Material PFOSA von der Säule eluiert.

Die Möglichkeit, dass Verluste durch unzureichende Elution auftreten, wurde dadurch untersucht, dass die Säule ein zweites Mal mit 40 mL Eluenten (MeOH) eluiert und die 2. Fraktion getrennt vermessen wurde. Bei dem HR-P-Material macht die Peakfläche der 2. Fraktion für das PFOSA nur ca. 3 % aus. Somit ist der auf der Säule zurückbleibende Anteil von PFOSA verhältnismäßig gering. Bei den übrigen Komponenten liegt der Anteil in der 2. Fraktion in einem ähnlichem Bereich. Die bei Sedimentuntersuchungen beobachteten Minderbefunde an PFOSA (die auch bei den Biotaprobe festgestellt wurden) treten also nicht dadurch auf, dass die Elution unvollständig ist. Die Menge an Elutionsmittel ist für die Elution aller Komponenten ausreichend. Für das C18-Material sehen die Ergebnisse allerdings weniger positiv aus: hier sind die Wiederfindungen sehr schwankend und unbefriedigend.

Zur weiteren Überprüfung möglicher Verluste während des HR-P-Clean-ups wurde eine Kalibrierlösung wie eine Probe behandelt, und sie durchlief sowohl den Extraktionsschritt als auch den Clean-up-Schritt. Die Säule wurde mit 40 mL Eluenten eluiert. Die Ergebnisse sind in Tabelle 41 dargestellt.

Tabelle 41: Wiederfindungsraten des „aufgearbeiteten“ Standards

Probe	PFHxA	PFHxS	PFHpA	PFOA	PFOS	PFNoA	PFDeA	PFOSA
Cal Std 10 ng/mL	100 %	114 %	91 %	102 %	117 %	112 %	114 %	109 %

Alle Analyten waren quantitativ nach der Aufreinigung wiederzufinden. Die Minderbefunde beim PFOSA, die sowohl nach dem Clean-up-Schritt einer Biotaprobe als auch einer Sedimentprobe beobachtet wurden, werden also nicht durch einen Verlust während des Clean-up Schrittes verursacht. Es gibt kein generelles Wiederfindungsproblem beim Clean-up. Die beobachteten „Verluste“ beim PFOSA werden sehr wahrscheinlich durch Quench-Effekte bei der MS-Messung verursacht.

3.1.3.3 Wiederfindung beim Clean-up in Beladungsrichtung

Bisher wurde die HR-P-Säule immer entgegen der Beladungsrichtung eluiert, um mit möglichst geringen Mengen Elutionsmittel eine vollständige Elution zu erreichen. Für eine chromatographische Aufreinigung ist dies jedoch vom Prinzip her weniger empfehlenswert. Daher wurden auch mit getrockneten Sedimentproben Versuche durchgeführt, um die Elution in Beladungsrichtung zu untersuchen.

Auf diese Weise sollte geprüft werden, ob dadurch Analyten und Matrixbestandteile besser voneinander getrennt werden können. Eine HR-P-Säule wurde hierfür insgesamt 4-mal mit je 40 mL Eluenten eluiert und die einzelnen Fraktionen einzeln auf das Vorhandensein perfluorierter organischer Analyten untersucht. Die Ergebnisse der Elution in Extraktionsrichtung sind in Tabelle 42 dargestellt.

Tabelle 42: Peakflächen der HR-P-Fraktionierung eines Probenextrakts einer dotierten getrockneten Sedimentprobe – Elution in der Beladungsrichtung

Proben Name	PFHxA	PFHxS	PFHpA	PFOA	PFOS	PFNoA	PFDeA	PFOSA
HR-P Elution 1. Fraktion	107000	0	75000	170000	17500	33100	21500	132000
HR-P Elution 2. Fraktion	1050	3400	522	3720	66700	442	0	636
HR-P Elution 3. Fraktion	0	4790	0	1870	51500	0	0	1150
HR-P Elution 4. Fraktion	0	6710	0	3470	38500	268	0	0

Während es für die perfluorierten Carbonsäuren und PFOSA möglich ist, mit 40 mL Eluenten diese relativ vollständig von der Säule zu eluieren, ist für die vollständige Elution der perfluorierten Sulfonsäuren wesentlich mehr Elutionsmittel notwendig. Selbst in der 4. Fraktion befanden sich noch deutliche Anteile der perfluorierten Sulfonsäuren. Sie werden anscheinend viel stärker an dem HR-P-Material adsorbiert als die übrigen Komponenten. Eine praktikable Elution scheint mit dieser Methode nicht möglich. Eventuell könnte die Elution durch Zusatz einer Säure oder Base verbessert werden, dies wurde jedoch nicht untersucht. Dieser Versuch ist zudem ein Beweis dafür, dass die Elution entgegen der Beladungsrichtung die Methode der Wahl ist.

3.1.3.4 Clean-up mit Envi-Carb

Auf der Fluoros-Konferenz in Toronto (2005) wurde ein Clean-up-Verfahren mit Envi-Carb vorgestellt, welches die matrixfreie Bestimmung perfluorierter Carbonsäuren ermöglichen sollte. Hierfür wurde die Probe im essigsäuren Milieu gereinigt. Bezugnehmend auf dieses Verfahren, wurde der Einfluss der Essigsäure untersucht und anschließend die Wiederfindungsraten hierfür bestimmt.

3.1.3.4.1 Einfluss von Essigsäure auf das Clean-up mit Envi-Carb

Zur Überprüfung des Einflusses der Essigsäure auf das Clean-up mit Envi-Carb, wurde ein Rohextrakt einmal mit und einmal ohne Essigsäure über eine mit Envi-Carb gefüllten Säule aufgereinigt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 43 aufgeführt.

Tabelle 43: Konzentrationen einer dotierten Sedimentprobe mit und ohne Ansäuerung [ng/mL]

Probe	PFBS	PFHxA	PFHpA	PFHxS	PFOA	PFOS	PFNoA	PFDeA	PFOSA
KS11 + Spike Envi ohne HAc	2,07	5,50	5,41	4,01	8,04	8,53	4,60	4,69	4,20
KS11 + Spike Envi 20 µL HAc	2,15	5,80	5,91	4,14	8,33	9,24	4,58	4,82	4,65

Bei der angesäuerten Probe wurden um 5-10 % höhere Gehalte an polyfluorierten organischen Säuren wiedergefunden. Vor allem beim PFOS und beim PFOSA war ein Unterschied zwischen der nicht angesäuerten und der angesäuerten Probe erkennbar. Aus diesem Grunde wurde in den nachfolgenden Versuchen der Sedimentextrakt mit 20 µL Essigsäure angesäuert.

3.1.3.4.2 Überprüfung der Wiederfindung des Clean-Ups mit Envi-Carb

Zur Überprüfung des Clean-ups mit Envi-Carb wurden ein undotiertes und ein dotiertes Sediment mit Methanol extrahiert und anschließend mittels Envi-Carb aufgereinigt. Jeweils 10 g getrocknetes Sediment wurden nach Zugabe von 1 mL IS 40 mit 20 mL Methanol auf einem Schüttler für 30 Minuten geschüttelt. Für das dotierte Sediment wurden zusätzlich noch 1 mL PFC Spike 3-Standard (4 ng/mL) hinzugefügt. Nach dem Schütteln wurden die Proben 1 Minute bei 2500 U/min zentrifugiert. Der Überstand wurde in einen 100 mL-Spitzkolben pipettiert. Die Extraktion wurde zweimal wiederholt. Die vereinigten Extrakte wurden auf ca. 2 mL eingengt. Da beim Einengen ein weißer Niederschlag ausfiel, wurde die überstehende Lösung in ein 25 mL-Becherglas abpipettiert. Der Spitzkolben wurde mit ca. 1 mL Methanol nachgespült und dieses Methanol anschließend zum Extrakt in dem Becherglas hinzugefügt. Anschließend wurde der Extrakt mit 20 µL Eisessig angesäuert.

Eine mit 500 mg Envi-Carb gefüllte Säule wurde mit 5 mL Methanol vorgereinigt. Anschließend wurde die Probe auf die Säule gegeben und der Durchlauf in einem Spitzkolben aufgefangen. Das Probengefäß wurde mit 5 mL Methanol nachgespült. Nach vollständigem Durchlaufen der Probe wurde die Spüllösung auf die Säule gegeben. Anschließend wurde 0,5 mL interne Standardlösung (IS 39 enthält 40 ng/mL D₆-MCPA) in den Spitzkolben pipettiert. Der gereinigte Extrakt wurde anschließend am Rotationsverdampfer auf ca. 0,5 mL aufkonzentriert. Der aufkonzentrierte Extrakt wurde in ein Autosampler-Vial überführt. Dabei wurde einmal mit 0,5 mL Methanol nachgespült. Anschließend wurde der Extrakt mit Stickstoff auf ca. 0,5 mL abgeblasen.

Da das Mecoprop nicht quantitativ wiederfindbar war (es geht bei der Aufreinigung mittels Envi-Carb verloren), wurde für die Quantifizierung als interner Standard das ¹³C-markierte PFOA verwendet.

In Tabelle 44 sind die Wiederfindungsraten des dotierten Sedimentes sowie die Konzentrationswerte von undotiertem und dotiertem Sediment dargestellt. Die Ausbeuten liegen zwischen 84 und 102 % und sind somit recht gut. Auch die Wiederfindungsraten von PFOSA sind im Gegensatz zu den vorherigen Versuchen recht gut. Da sich die Berechnung der Wiederfindungsraten auf das Gesamtverfahren bezieht, kann davon ausgegangen werden, dass weder Verluste beim Clean-up mit Envi-Carb auftreten noch dass die Extraktion unvollständig ist.

Tabelle 44: Wiederfindung einer gespikten getrockneten Sedimentprobe sowie die Konzentrationswerte von undotiertem und dotiertem Sediment [ng/mL]

Probe	PFBS	PFHxA	PFHxS	PFHpA	PFOA	PFOS	PFNoA	PFDeA	PFOSA
Wiederfindung des Spikes [%]	102	99	98	90	99	88	88	96	84
KS 11 mit Spike	3,83	4,18	4,05	4,06	9,48	14,60	4,21	4,90	4,62
KS 11 ohne Spike	0,14	0,15	0,13	0,11	5,13	11,00	0,67	1,08	1,26

Bezogen auf die Einwaage des getrockneten Sediments, ergeben sich folgende Analytkonzentrationen (Tabelle 45):

Tabelle 45: Analytkonzentrationen im Sediment KS11 bezogen auf das Trockengewicht [$\mu\text{g}/\text{kg}$]

Probe	PFBS	PFHxA	PFHxS	PFHpA	PFOA	PFOS	PFNoA	PFDeA	PFOSA
KS 11 ohne Spike	0,01	0,02	0,01	0,01	0,50	1,08	0,07	0,11	0,12

3.1.3.5 Untersuchung verschiedener Clean-up-Verfahren (Envi-Carb und HR-P) hinsichtlich ihres Aufreinigungseffektes

Um den Aufreinigungseffekt nach HR-P- bzw. Envi-Carb-Behandlung direkt miteinander vergleichen zu können, wurde ein 10fach-Ansatz eines dotierten getrockneten Sediments (KS11) hergestellt. Hierfür wurden 100 g Sediment in einen Erlenmeyerkolben eingewogen, 10 mL IS 40 und 10 mL PFC Spike 3 (4 ng/mL, Lösung enthält nun auch PFBS) hinzugefügt und je 3-mal mit 200 mL Methanol unter Schütteln extrahiert. Der Extrakt wurde auf ca. 20 mL eingengt.

3.1.3.5.1 Envi-Carb

Ein Zehntel dieses Extrakts wurde in ein Becherglas überführt und anschließend auf eine mit 500 mg Envi-Carb gefüllte Säule (Volumen 6 mL, Partikel Größe: 100/400 Mesh, Oberfläche $100 \text{ m}^2/\text{g}$) gegeben. Das Becherglas wurde mit 1 mL Methanol nachgespült. Der Probendurchlauf wurde in einem weiteren Becherglas aufgefangen. Nach Zugabe von 0,5 mL IS 39 wurde das Volumen auf das Anfangsvolumen gebracht, um den Rohextrakt direkt mit der über Envi-Carb aufgereinigten Probe vergleichen zu können.

3.1.3.5.2 HR-P

Ein Zehntel des Extrakts wurde 1:10 mit Wasser verdünnt und, wie bereits zuvor beschrieben, mittels HR-P-Aufreinigung aufgearbeitet. Auch diese Probe wurde anschließend auf das Anfangsvolumen gebracht.

3.1.3.5.3 Envi-Carb gefolgt von HR-P

Um vergleichen zu können, ob eine anschließende Aufreinigung mit HR-P-Material nach dem Aufreinigungsschritt mit Envi-Carb noch einen Effekt hat, wurde ein Zehntel des Extrakts, wie oben bereits beschrieben, zuerst über eine mit Envi-Carb gefüllten Säule gegeben. Danach wurde der Extrakt 1:10 verdünnt und anschließend noch mit HR-P aufgereinigt. Auch dieser Extrakt wurde auf das Anfangsvolumen gebracht.

Beim Testen des Clean-up Verfahrens mit Envi-Carb zeigte sich, dass das als interner Standard verwendete deuterierte Mecoprop nicht quantitativ wiedergefunden wurde. Das deuterierte Diuron lässt sich nach dem Clean-up überhaupt nicht mehr nachweisen. Daher wurde als interner Standard das ¹³C-markierte PFOA verwendet.

Dass bei den beiden Aufreinigungen ein Unterschied vorhanden ist, wird zum einen optisch erkennbar: der mit Envi-Carb gereinigte Extrakt ist farblos, der mit HR-P gereinigte Extrakt ist noch grünlich gefärbt, der Rohextrakt ist grün bis dunkelgrün gefärbt. Zum anderen ist auch ein deutlicher Unterschied erkennbar, wenn die Scan-Läufe der Extrakte miteinander verglichen werden (siehe nachfolgende Abbildung 34). Im hinteren Bereich des Chromatogramms (ab einer Retentionszeit von ca. 30 Minuten) ist bei der mit HR-P gereinigten Probe sowohl ein deutlicher Anstieg der Grundlinie erkennbar als auch ein Anstieg in den Peakhöhen. Die über Envi-Carb gereinigte Probe zeigt in dem hinteren Bereich geringere Signale, dafür im vorderen jedoch höhere. Eine Kombination aus Envi-Carb und HR-P Reinigung scheint im mittleren Retentionsbereich eine zusätzliche Verringerung der Matrix zu liefern - im Vergleich zu der Envi-Carb Aufreinigung. Der Scan-Lauf des Rohextraktes ist zum Vergleich in Abbildung 35 dargestellt.

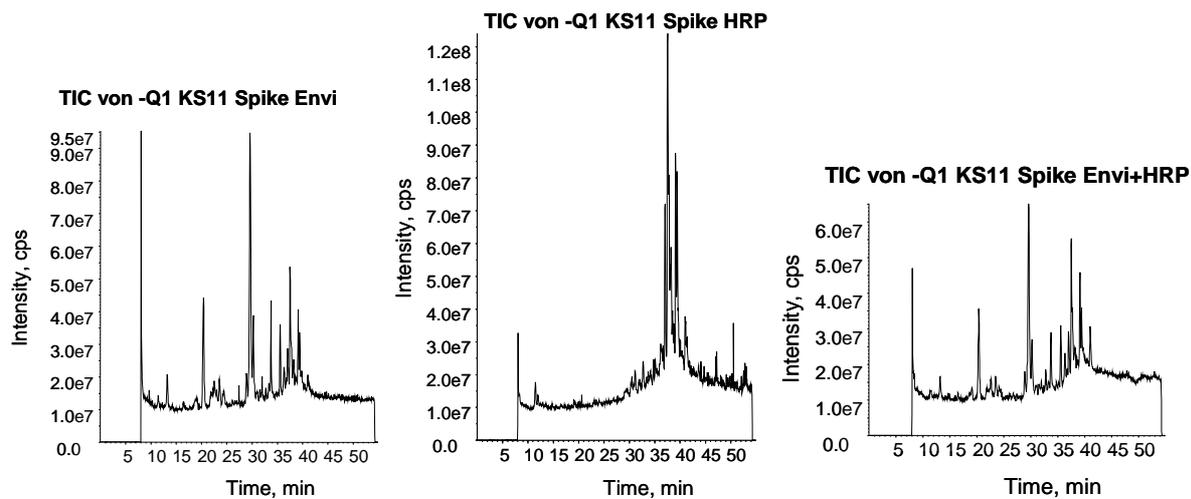


Abbildung 34: Vergleich der Scan-Läufe einer mit Envi-Carb, einer mit HR-P und einer mit Envi-Carb und HR-P aufgereinigten Sedimentprobe

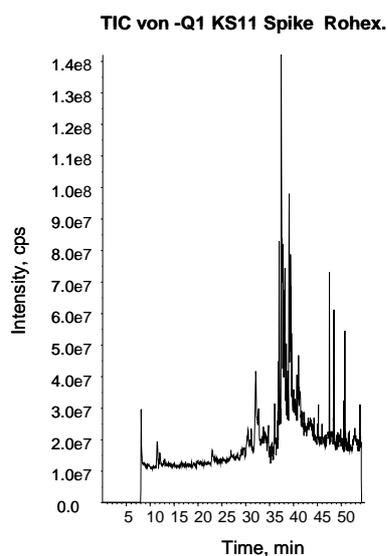


Abbildung 35: Scan-Lauf einer nicht aufgereinigten Sedimentprobe

In Tabelle 46 sind die Konzentrationen aufgeführt, die sich nach den verschiedenen Aufreinigungsschritten ergeben.

Tabelle 46: Konzentrationen verschieden aufgereinigter Sedimentproben [ng/mL]

Probe	PFBS	PFHxA	PFHpA	PFHxS	PFOA	PFOS	PFNoA	PFDeA	PFOSA
KS11 + Spike, Envi	3,36	3,81	3,17	3,37	9,79	14,3	4,00	4,23	3,81
KS11 + Spike, HR- P	3,01	4,02	3,87	2,96	9,70	11,8	3,86	3,89	3,33
KS11 + Spike, Envi+HR-P	3,42	3,72	3,51	3,30	10,1	13,3	4,04	4,21	3,62
KS11 + Spike, Rohex.	3,17	4,09	4,00	3,40	9,27	12,5	4,31	4,01	2,64

Ein Vergleich der Konzentrationen zwischen der Envi-Carb-Aufreinigung und der HR-P-Reinigung zeigt für die meisten Komponenten keine großen Unterschiede. Nur für PFHpA, PFOS und PFOSA sind Unterschiede von > 10% zu beobachten. Hier machen sich möglicherweise Unterschiede in der Matrixabtrennung bemerkbar, welche zu unterschiedlich ausgeprägten Quench-Effekten bei der MS-Messung führen.

3.1.3.6 Vergleich unterschiedlicher Clean-up-Verfahren anhand einer realen Probe

Trotz Trocknung der Proben unter der Clean-Bench über drei Tage war der Gehalt an Restfeuchte noch so hoch, dass sich die Probe nicht problemlos weit genug aufkonzentrieren ließ. Zudem fiel ein weißer kristalliner Niederschlag (vermutlich Salz) aus, der trotz Envi-Carb-Reinigung vorhanden war. Dieser Niederschlag, der noch bei weiteren Aufkonzentrierungsschritten der Probe (z.B. beim Abblasen mit Stickstoff) im Vial ausfiel, störte das weitere Bearbeiten der Probe.

Deswegen wurde nun analog der Wasserproben wieder eine HR-P-Reinigung, in der das Salz durch Wasser von der Säule gespült wird, als Reinigungsschritt verwendet. Beim Clean-up mit Envi-Carb stellte sich zudem heraus, dass bei kleinen Analytkonzentrationen nicht nur ein Verlust an internem Standard – deuteriertes Diuron lässt sich nicht mehr und deuteriertes Mecoprop nicht mehr quantitativ wiederfinden -, sondern auch an Zielanalyten auftritt. Aufgrund des Verlustes an deuteriertem Mecoprop, wird als interner Standard das ¹³C-markierte PFOA verwendet.

Zur Überprüfung, ob ein weiterer Clean-up Schritt mit Envi-Carb beim Sediment von weiterem Nutzen ist, wurde eine Sedimentprobe mit drei unterschiedlichen Methoden aufgearbeitet. Die drei Methoden sind bis nach dem Clean-up-Schritt mit HR-P gleich (genaue Beschreibung siehe Anhang).

Die erste Sedimentprobe wurde nur mit HR-P aufgereinigt. Die zweite Sedimentprobe wurde nach der HR-P-Reinigung auf ca. 3 mL aufkonzentriert mit 20 µL Essigsäure versetzt und anschließend mit Envi-Carb gereinigt. Eine mit Envi-Carb gefüllte Säule (3 mL mit 250 mg Envi-Carb) wurde mit 5 mL Methanol vorgespült, und die Probe wurde anschließend auf die Säule gegeben. Der Spitzkolben, in dem sich die HR-P aufgereinigte Probe befand, wurde

anschließend mit 2 mL Methanol nachgespült und ebenfalls auf die Säule gegeben. Das Eluat wurde in einem 25 mL-Spitzkolben aufgefangen und ebenfalls auf ca. 0,3 mL eingengt.

Bei einer dritten Sedimentprobe wurde nach der HR-P-Anreicherung diese Säule direkt mit einer Envi-Carb-Säule mittels Adapter verbunden. Die Säule wurde rückwärts mit 50 mL Methanol (enthält 2,5 mM Essigsäure und 5 mM Ammoniumacetat) und zusätzlich 20 µL Eisessig eluiert. Die in einem 100 mL-Spitzkolben aufgefangene Probe wurde anschließend ebenfalls auf ca. 0,3 mL eingengt.

In der Tabelle 47 sind die Ergebnisse des Experimentes aufgeführt. Da die Einwaagen voneinander abwichen, wurden die Konzentrationen auf die Einwaagen bezogen.

Tabelle 47: Vergleich einer Probe vor und nach dem Envi-Carb Clean-up [µg/kg Trockengewicht Sediment]

Proben-name	PFBS	PFHxA	PFHxS	PFHpA	PFOA	PFOS	PFNoA	PFDeA	PFOSA
GA419_B L2 Vers.1 HR-P o.Envi	<0,030	<0,030	<0,030	0,082	0,133	0,122	<0,030	<0,030	<0,005
GA419_B L2 Vers.2 HR- P+Envi aus 3 mL	<0,030	<0,030	<0,030	0,068	0,136	0,110	<0,030	<0,030	<0,005
GA419_B L2 Vers.3 HR- P+Envi aus 50 mL	<0,030	<0,030	<0,030	0,028	0,134	0,115	<0,030	<0,030	<0,005

Werden die Konzentrationen untereinander verglichen, so fällt auf, dass vor allem nach dem Clean-up mit Envi-Carb bei der Perfluorheptansäure geringere Gehalte im Vergleich zum Clean-up ohne Envi-Carb gefunden werden. Die Verluste sind jedoch gering, und es lässt sich nicht ohne weiteres feststellen, ob es daran liegt, dass bei dem Clean-up Schritt mit Envi-Carb Verluste auftreten oder ob durch den Einfluss der Matrix die Gehalte anders gemessen werden.

Auf jeden Fall änderte sich nach dem Clean-up-Schritt mit Envi-Carb die Matrixzusammensetzung, weil der mit Envi-Carb behandelte Extrakt farblos wurde. Da ein Verlust an internen Standards wie D₃-Mecoprop auftritt und weil ein Clean-up-Schritt mit HR-P zur Abtrennung von Salzen notwendig ist, wird auf ein Clean-up mittels Envi-Carb fortan verzichtet. Es stellte sich zudem heraus, dass das Clean-up mit Envi-Carb bei unterschiedlichen Sedimentproben unterschiedlich gut funktioniert (bei einigen Proben war der Durchlauf noch grün gefärbt).

Die Methodenoptimierung fand während der Probenaufarbeitung der Sedimente aus Nord- und Ostsee statt. Während dieser Zeit wurden die meisten Nord- und Ostseesedimente noch inklusive Envi-Carb-Aufreinigung behandelt. 20 g getrocknetes Sediment wurden hierbei nach Zugabe von 2 mL IS 40 (enthält unter anderem 10 ng/L ¹³C-PFOA) mit Methanol

extrahiert. Die Quantifizierung fand wegen des Verlustes von deuteriertem Mecoprop mit ^{13}C -PFOA als interner Standard statt.

Bei sehr schlickhaltigen Proben wäre es von Vorteil, Envi-Carb zu benutzen, weil mehr Matrix vorhanden ist. Bei allen übrigen Proben kann auf das Envi-Carb-Verfahren aufgrund des dort fehlenden Vorteils verzichtet werden.

3.2 Methodenvalidierung

3.2.1 Selektivität

Die für die Sedimente entwickelte Methode ist selektiv genug, um die Analyten eindeutig zu identifizieren. Es treten weder beim PFOA noch beim PFOS offensichtliche Störungen durch Matrixuntergrund auf den Massenspuren auf.

3.2.2 Messpräzision

Da die HPLC-MS-MS-Spuren ähnlich saubere Signale ergaben, kann die Messpräzision, die im Validierungsteil zur Wasseranalytik (Kapitel 2.2.3) untersucht worden ist, für die Sedimentanalytik übernommen werden.

3.2.3 Methodenpräzision

Getrocknetes und gemahlenes Sediment wurde aus Proben, die an der Station KS 11 auf verschiedenen Fahrten genommen wurden, zusammengemischt, um genug Probenmaterial zur Verfügung zu haben. Dieses wurde sowohl für die Wiederfindungsversuche als auch für die Versuche bezüglich der Methodenpräzision benutzt. Um herauszufinden, wie präzise die Methode für die Bestimmung von PFCs in Sedimenten ist, wurden insgesamt sechs Sedimentproben parallel aufgearbeitet und nacheinander vermessen. Die Ergebnisse des Versuches sind in Tabelle 48 aufgeführt.

Tabelle 48: Methodenpräzision eines parallel aufgearbeiteten Sediments [$\mu\text{g}/\text{kg}$ Trockengewicht]

	PFBS	PFHxA	PFHxS	PFHpA	PFOA	PFOS	PFNoA	PFDeA	PFOSA
Probe 1	< 0,03	0,035	< 0,03	< 0,03	0,397	0,939	0,072	0,079	0,111
Probe 2	< 0,03	< 0,03	< 0,03	< 0,03	0,390	0,930	0,067	0,082	0,101
Probe 3	< 0,03	< 0,03	< 0,03	< 0,03	0,384	0,949	0,065	0,073	0,105
Probe 4	< 0,03	< 0,03	< 0,03	< 0,03	0,430	0,943	0,070	0,086	0,106
Probe 5	< 0,03	0,03	< 0,03	< 0,03	0,411	0,935	0,066	0,079	0,104
Probe 6	< 0,03	< 0,03	< 0,03	< 0,03	0,392	0,977	0,074	0,078	0,099
Mittelwert					0,401	0,945	0,069	0,079	0,104
STABW					0,017	0,017	0,003	0,004	0,004
Rel. STABW (%)					4,2	1,8	4,9	5,1	4,1

Da die Konzentrationen für die kürzerkettigen Analyten (PFBS, PFHxA, PFHxS und PFHpA) unter der Bestimmungsgrenze lagen, läßt sich hier nur für die Analyten ab einer Kettenlänge von C8 eine Aussage treffen. Die relativen Standardabweichungen für die Sechsfachbestimmungen liegen zwischen 1,8 und 5,1 % und sind damit recht gut. Für die kürzerkettigen Verbindungen lassen sich die relativen Standardabweichungen für die Methodenpräzision aus den dotierten Proben heranziehen (3.2.5). Die relativen Standardabweichungen bei der Dreifachbestimmung liegen für die kürzerkettigen Analyten zwischen 2,5 und 3,5 %.

3.2.4 Blindwerte

Mehrere Methodenblindwert-Bestimmungen wurden während der Aufarbeitung der Sedimentproben aus der Nord- und Ostsee vorgenommen (die Ergebnisse hierfür sind im Ergebnisteil der Sedimente aufgeführt). Sowohl während der Methodenentwicklung (Probenaufarbeitung) als auch mit der endgültigen Methode wurden Blindwert-Untersuchungen verfolgt. Dazu wurde die ganze Aufarbeitungs-Prozedur (Extraktion und Clean-up) ohne Einsatz von Sediment oder Seesand durchgeführt (Verfahrensblindwert). Die Probenextrakte wurden zunächst mit dem Rotationsverdampfer aufkonzentriert. Nach der HR-P-Aufreinigung wurde zur Aufkonzentrierung der Extrakte ein Büchi-Gerät verwendet.

Die in nachfolgender Tabelle 49 aufgeführten Blindwerte beziehen sich auf eine Einwaage von 10 g Sediment. Die Blindwertversuche wurden mit dem endgültigen Verfahren durchgeführt. Die Angaben sind auf ng/g bzw. µg/kg umgerechnet.

Tabelle 49: Verfahrensblindwerte beim Sediment (mit der endgültigen Methode) [µg/kg]

	PFBS	PFHxA	PFHxS	PFHpA	PFOA	PFOS	PFNoA	PFDeA	PFOSA
Blindwert1	0,000	0,001	0,000	0,003	0,063	0,005	0,000	0,000	0,001
Blindwert2	0,001	0,001	0,000	0,001	0,042	0,002	0,000	0,000	0,000
Blindwert3	0,002	0,001	0,000	0,003	0,034	0,003	0,000	0,000	0,001
Blindwert4	0,002	0,001	0,000	0,001	0,031	0,002	0,000	0,000	0,001
Mittelwert	0,001	0,001	0,000	0,002	0,043	0,003	0,000	0,000	0,001
STABW	0,001	0,000	0,000	0,001	0,015	0,001	0,000	0,000	0,000
9*STABW	0,009	0,002	0,000	0,011	0,131	0,012	0,000	0,000	0,003

Die hier bestimmten Blindwerte liegen – bis auf das PFOA - unter den durch das Signal-Rausch-Verhältnis abgeschätzten Bestimmungsgrenzen und sind deswegen als halbquantitativ anzusehen.

Auch während der Methodenentwicklung wurden Blindwertversuche durchgeführt. Jedoch wurden hier analog zur Probeneinwaage die Blindwerte auf 20 g bezogen. Dadurch wurden während der Aufarbeitung von realen Proben etwa um die Hälfte geringere Blindwertgehalte erhalten.

3.2.5 Wiederfindung

Eine Teilmenge eines zusammengemischtes, zuvor getrocknetes und gemahlene Sediment (der Station KS 11) wurden vor der Extraktion mit einer bestimmten Menge an Targetanalyten dotiert. Die Probenaufarbeitung erfolgte wie im Anhang in der SOP beschrieben.

Zu 10 g Sedimentprobe jeweils 10 ng absolut (1 mL PFC Spike 4; 10 ng/mL) von jedem Analyten zu jeder Sedimentprobe hinzudotiert. Da von dem PFOS in Sedimentproben schon im undotierten Zustand genug vorhanden ist, ist 10 ng als dotierte Menge ausreichend. Die Ergebnisse sind in Tabelle 50 aufgeführt.

Tabelle 50: Wiederfindungsraten (WFR) [%] der drei mit 10 ng absolut Analyt dotierten Sedimentproben (Einwaage 10 g)

	PFBS	PFHxA	PFHxS	PFHpA	PFOA	PFOS	PFNoA	PFDeA	PFOSA
WFR 1	102	109	123	98	107	115	99	85	74
WFR 2	105	103	122	94	110	99	93	82	67
WFR 3	110	103	128	99	108	105	95	85	74
MW	106	105	125	97	109	106	96	84	72
STABW	3,7	3,7	3,1	2,7	1,7	8,2	2,7	2,0	4,1
Rel. STABW	3,5	3,5	2,5	2,8	1,6	7,7	2,8	2,4	5,7

Hierbei liegt die Wiederfindungsrate für das PFOA im Mittel bei 109 %. Die Wiederfindungsraten liegen im Mittel zwischen 84 und 109 % und sind damit gut. Leichte Minderbefunde von 72 % gibt es beim Perfluorooctansulfonamid (PFOSA). Etwas höhere Wiederfindungsraten werden beim Perfluorhexansulfonat (PFHxS) gefunden. Alle Analyten wurden – bis auf das PFOA - auf das ¹³C-markierte PFOS bezogen. Möglicherweise wird das Perfluorhexansulfonat von der Matrix anders beeinflusst als das ¹³C-markierte PFOS. Die Wiederfindungsraten sind insgesamt als gut anzusehen und lassen den Schluss zu, dass das Verfahren zur quantitativen Bestimmung von PFCs aus Sedimenten geeignet ist.

3.2.6 Bestimmungsgrenzen

Die Bestimmungsgrenzen des Sediments wurden durch das 3fache Peak-zu-Peak-Rauschen (3 x Npp) mehrerer Proben (sowohl undotiert als auch dotiert) abgeschätzt. In Tabelle 51 sind die Bestimmungsgrenzen aufgeführt. Nur beim PFOA ist die Bestimmungsgrenze durch den Blindwert limitiert (fett markiert).

Tabelle 51: Bestimmungsgrenzen [$\mu\text{g}/\text{kg}$ getrocknetes Sediment] (10 g Einwaage)

	PFBS	PFHxA	PFHxS	PFHpA	PFOA	PFOS	PFNoA	PFDeA	PFOSA
3 x Npp	0,03	0,01	0,02	0,03	0,03	0,05	0,03	0,03	0,02
9 x SD (BW)	0,01	0,00	0,00	0,01	0,13	0,01	0,00	0,00	0,00

Die in der Tabelle angegebenen Bestimmungsgrenzen wurden für die endgültige Methode (Einwaage an Sediment 10 g) abgeschätzt. Während der Analyse realer Proben (Ostseesedimente und Sedimente aus der Deutschen Bucht) waren die Bedingungen anders: es wurden 20 g Sediment eingesetzt, einige Extrakte konnten jedoch nicht ganz aufkonzentriert werden, weil noch Restwassergehalt im Sediment vorhanden war, so dass bei einigen Sedimenten Versuche mit HR-P Material durchgeführt wurden. Somit ergaben sich etwas andere Bestimmungsgrenzen, die in Tabelle 52 aufgeführt sind.

Tabelle 52: abgeschätzte Bestimmungsgrenzen bei der Aufarbeitung realer Proben [$\mu\text{g}/\text{kg}$ getrocknetes Sediment] (mit 20 g Einwaage; aus Kap. 3.3)

	PFBS	PFHxA	PFHxS	PFHpA	PFOA	PFOS	PFNoA	PFDeA	PFOSA
3 x Npp	0,030	0,030	0,03	0,030	0,050	0,015	0,030	0,030	0,005
9 x SD (BW)	-	0,008	-	0,013	0,040	0,010	0,005	0,022	0,011

Die Bestimmungsgrenze für das PFOA war hierbei besser, so dass in allen Sedimentproben das PFOA bestimmt werden konnte. Da die Limitierung der Bestimmungsgrenze nicht durch das Signal-Rausch-Verhältnis, sondern durch den Blindwert gegeben ist, ist eine ständige Blindwertkontrolle bei der Bestimmung von PFOA in Sedimenten dringend erforderlich.

3.2.7 Arbeitsbereich

Zur Bestimmung der Gehalte stehen die gleichen Kalibrierlösungen, wie bereits im Validierungsteil zur Wasseranalytik beschrieben, zur Verfügung (Konzentrationsbereich von 0,2 ng/mL bis 25 ng/mL). Der Arbeitsbereich liegt bei einer Einwaage von 10 g getrocknetem Sediment und einem Endvolumen von 0,5 mL zwischen 0,02 und 2,5 $\mu\text{g}/\text{kg}$. Bei einigen Analyten ist der untere Arbeitsbereich durch die Bestimmungsgrenze begrenzt.

3.3 Ergebnisse

3.3.1 Konzentrationen in Sedimentproben aus Nord- und Ostsee

Auf der Ostseefahrt im Juni 2005 (GA 442) wurden Sedimentproben (Schicht 0-2 cm) größtenteils mit Hilfe des Gemini-Corers sowie an einigen Stationen mit Hilfe des kleinen Kastengreifers (ARKO 1 und ODER) genommen. Dagegen wurden die Proben in der Nordsee alle mit dem kleinen Kastengreifer erhalten.

Für die Bestimmung von perfluorierten organischen Schadstoffen in Sedimenten wurde eine Methode, bestehend aus methanolischer Extraktion und anschließendem Clean-up, entwickelt. Da diese anfänglich noch nicht ganz optimal war, wurde sie während der Untersuchung der Realproben verbessert. Zur Sedimentextraktion wurden luftgetrocknete und mit einer Kugelmühle gemahlene Sedimente verwendet. Die Probenextrakte wurden mittels Envi-Carb aufgereinigt. Da einige Extrakte sich trotz Trocknung nicht gut einengen ließen, wurden sie zur Entfernung des Restwassergehaltes über HR-P-Adsorberharz aufgereinigt. Die Ergebnisse der Sedimentprobenanalysen aus Nord- und Ostsee sind in nachfolgender Karte (Abbildung 36) dargestellt.

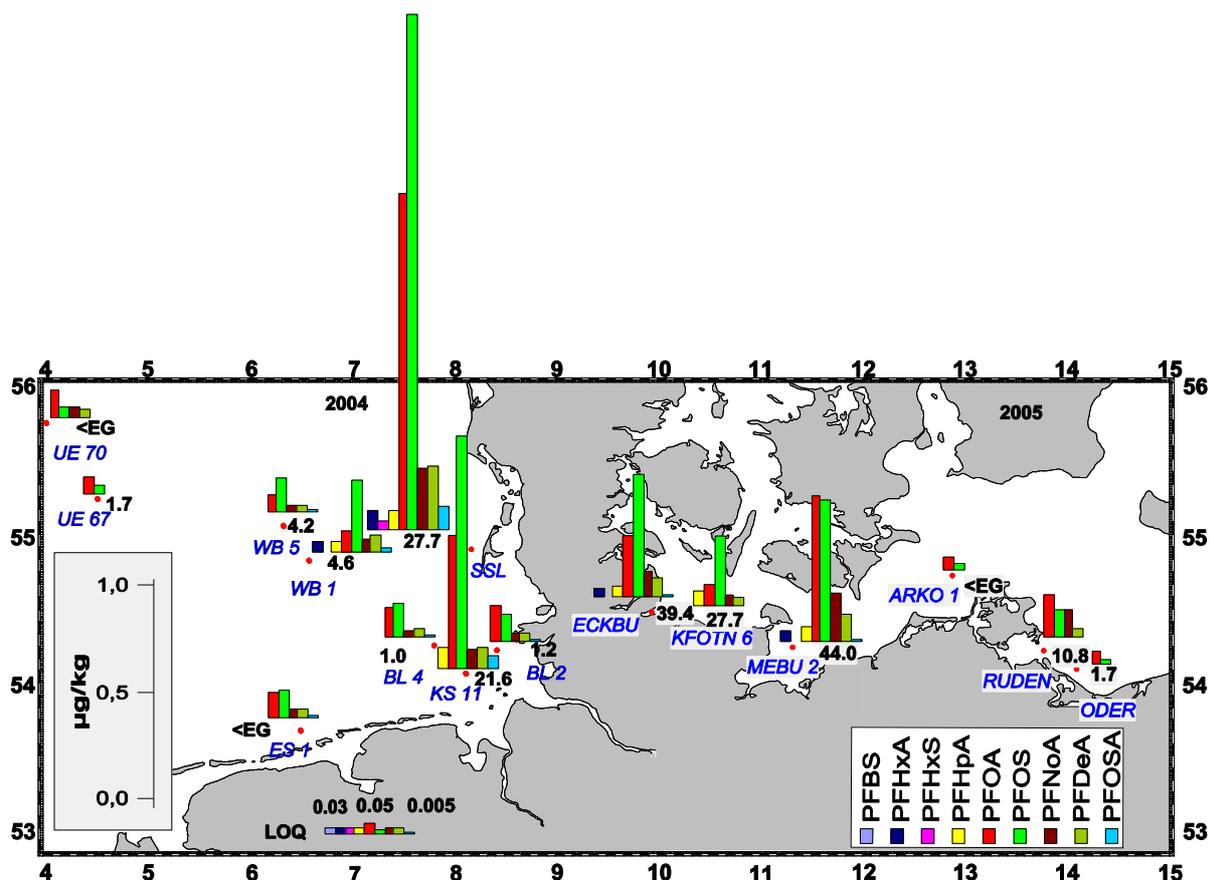


Abbildung 36: Verteilung perfluorierter organischer Schadstoffe in Nord- und Ostsee in µg/kg Trockengewicht; in blauer Schrift (kursiv) sind die Stationsabkürzungen angegeben, in schwarzen Zahlen sind die für das Sediment bestimmten TOC-Gehalte beziffert, EG = Erfassungsgrenze (< 0,6 ng/mg für ES 1 und UE 70 und < 0,5 ng/mg für Arko 1), LOQ = Limit of Quantification

Da auch in den parallel zu den Realproben aufgearbeiteten Blindwertproben perfluorierte organische Analyten nachgewiesen werden konnten, wurden diese Blindwertgehalte von den in den Proben gefundenen Konzentrationen abgezogen. In allen Sedimentproben konnten PFOS und PFOA quantifiziert werden. Hierbei waren die Gehalte an PFOS in den meisten Sedimentproben größer als die Gehalte an PFOA. Die längerkettigen perfluorierten Carbonsäuren (PFNoA und PFDeA) konnten – mit Ausnahme der Sedimente an den Stationen UE 67 in der Nordsee sowie Arko 1 und Oder in der Ostsee - quantifiziert werden. Teilweise wurden auch die kürzerkettigen perfluorierten Carbonsäuren (PFHxA und PFHpA) und das Perfluorooctansulfonamid nachgewiesen. Die höchsten Konzentrationen an PFOA und PFOS wurden an der Station SSL (Sylter Sand Loch) bestimmt. Die Werte hierfür waren für PFOS 2,43 µg/kg Trockengewicht und für PFOA 1,58 µg/kg. Die in der Nordsee quantifizierten Gehalte an PFOS lagen zwischen 2,43 µg/kg (Station SSL) und 0,038 µg/kg (Station UE 67), für PFOA zwischen 1,58 µg/kg (Station SSL) und 0,079 µg/kg (Station UE 67). Die in den Ostseesedimenten gefundenen Gehalte lagen für PFOS zwischen 0,67 µg/kg (Station Mebu) und 0,025 µg/kg (Station Oder) Trockengewicht und für PFOA zwischen 0,68 µg/kg (Station Mebu) und 0,06 µg/kg (Station Oder). Die Ostseesedimente waren somit geringer belastet als die Nordseesedimente. Alle quantifizierten Werte beziehen sich auf die Trockenmasse.

An küstenfernen Stationen der Nordsee wie UE 70 und UE 67 ist die PFOA-Konzentration höher als die PFOS-Konzentration. In der Ostsee ist die Konzentration an PFOS in der Eckernförder- und in der Kielerbucht höher als die Konzentration an PFOA. Anders sieht es bei den Stationen Mebu 2, Arko 1, Ruden und Oder aus. Hier überwiegt die Konzentration an PFOA gegenüber der Konzentration an PFOS.

Die Einzelergebnisse, die die Konzentrationen der bestimmten organischen perfluorierten Analyten aus Nord- und Ostsee enthalten, befinden sich im Anhang (Tabelle 98). In der Tabelle sind zusätzlich die zu diesem Probensatz aufgearbeiteten Blindwertproben sowie die aus dem Signal-Rausch-Verhältnis abgeschätzten Bestimmungsgrenzen aufgeführt.

Bezug der Sedimentergebnisse auf den Gesamt-Kohlenstoff-Gehalt (TOC-Gehalt)

Da sich die meisten organischen Schadstoffe normalerweise an den in den Sedimenten enthaltenen organischen Anteil anlagern, korreliert der Schadstoffgehalt meist mit dem TOC-Gehalt. Deswegen wird die Schadstoffbelastung zweckmäßigerweise bezüglich des TOC-Gehaltes wiedergegeben, wobei sich eine andere Verteilung ergeben kann. Es findet eine Nivellierung der Ergebnisse statt. Die auf den TOC-Gehalt bezogenen Werte werden besonders in der Ostsee geringer. Teilweise sind die zu den Proben gehörigen TOC-Gehalte sehr gering. Kleine Werte sind mit einem höheren Fehler behaftet. Werden die Gehalte an perfluorierten organischen Schadstoffen auf den TOC-Gehalt bezogen, so werden auch an küstenfernen Stationen hohe Gehalte gefunden. In folgender Abbildung 37 sind die auf den TOC-Gehalt bezogenen Ergebnisse dargestellt.

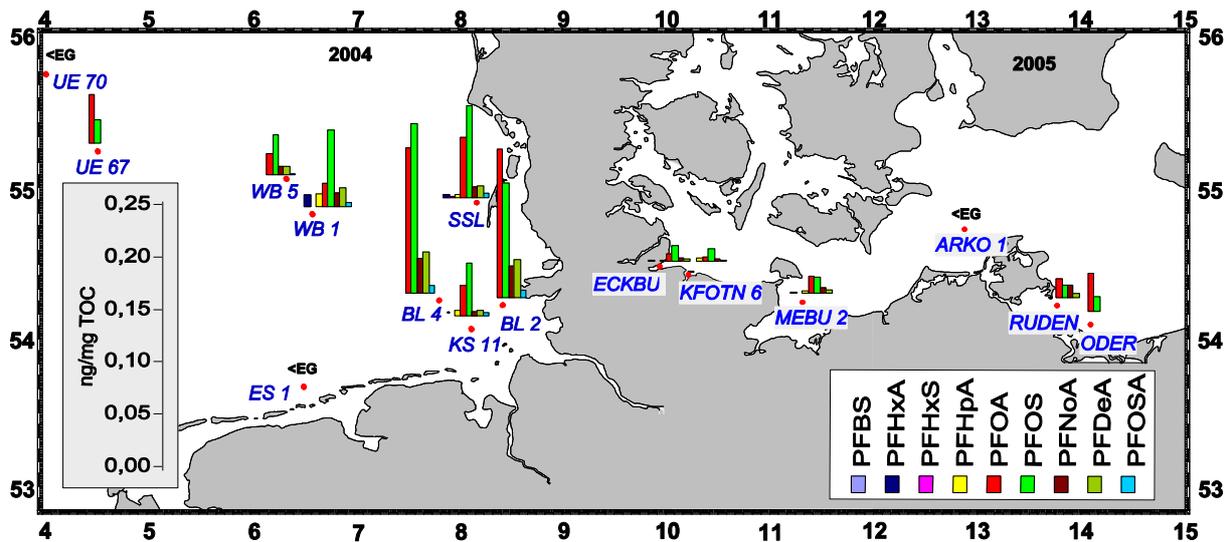


Abbildung 37: Verteilung perfluorierter organischer Schadstoffe in Nord- und Ostsee in ng/mg TOC, in blauer Schrift sind die Stationsabkürzungen angegeben, EG = Erfassungsgrenze (< 0,6 ng/mg für ES 1 und UE 70 und < 0,5 ng/mg für ARKO 1)

Eine Korrelation der PFC-Gehalte mit den TOC-Gehalten lässt sich durch diese Darstellung nicht so ohne weiteres feststellen. In den nachfolgenden Abbildungen 38, 39 und 40 wird der TOC-Gehalt in Beziehung zu den Konzentrationen der PFCs dargestellt. Exemplarisch für die PFCs sind die Hauptkomponenten PFOA und PFOS ausgewählt worden.

In Abbildung 38 befinden sich alle Werte, also sowohl die gefundenen Konzentrationen aus der Nordsee als auch aus der Ostsee.

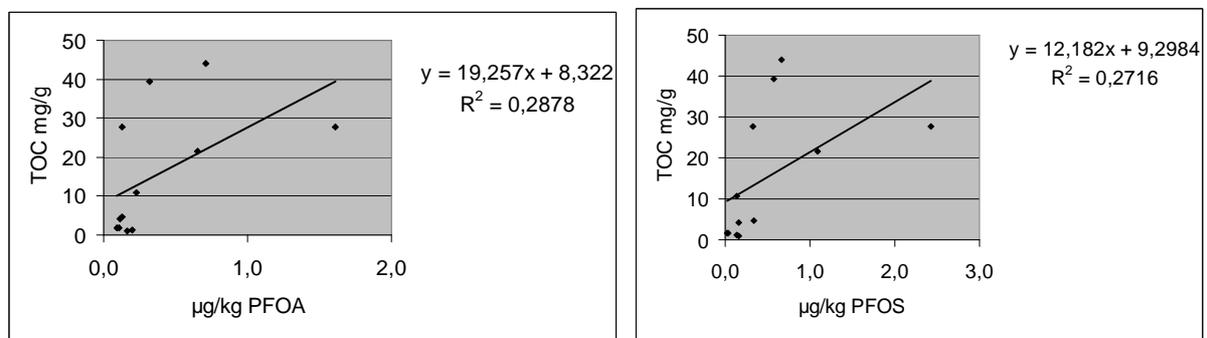


Abbildung 38: Überprüfung der Konzentrationen von PFOA (links) und PFOS (rechts) auf mögliche Korrelation mit dem TOC-Gehalt (alle Werte)

Eine Korrelation mit allen dargestellten Werten ist nicht erkennbar. Es scheint vielmehr zwei Gruppen zu geben: die Ostseeproben mit einer größeren Steigung der Korrelationsgeraden und die Nordseeproben mit einer geringeren Steigung der Korrelationsgeraden. Zur Veranschaulichung werden in der Abbildung 39 und der Abbildung 40 die Nord- und Ostseeprobenwerte getrennt voneinander dargestellt.

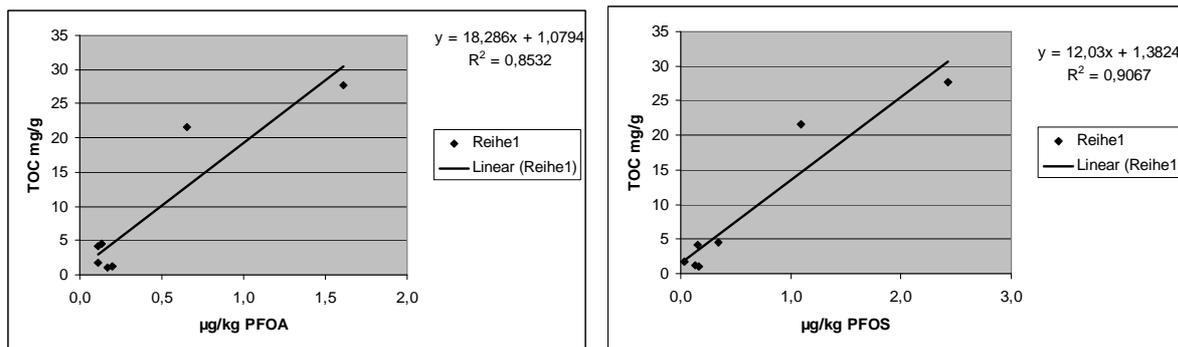


Abbildung 39: Überprüfung der Konzentrationen von PFOA (links) und PFOS (rechts) auf mögliche Korrelation mit dem TOC-Gehalt (Nordseeproben)

Die Probe KS 11 weicht deutlich von der Korrelationsgeraden ab. Werden die KS 11-Werte nicht mit einbezogen, wird der Regressionskoeffizient deutlich besser: $R^2 = 0,9649$ anstelle von 0,8532 beim PFOA bzw. $R^2 = 0,9879$ anstelle von 0,9067 beim PFOS. Offenbar wird die Station KS 11 durch ein Verklappungsgebiet von Klärschlamm beeinflusst. Deswegen ist die Probe KS 11 als ein Sonderfall anzusehen. Der Regressionskoeffizient ist mit 0,9879 beim PFOS größer, verglichen mit 0,9649 beim PFOA.

In nachfolgender Abbildung 40 sind die TOC-Gehalte in Abhängigkeit mit den PFC-Gehalten der Ostsee dargestellt.

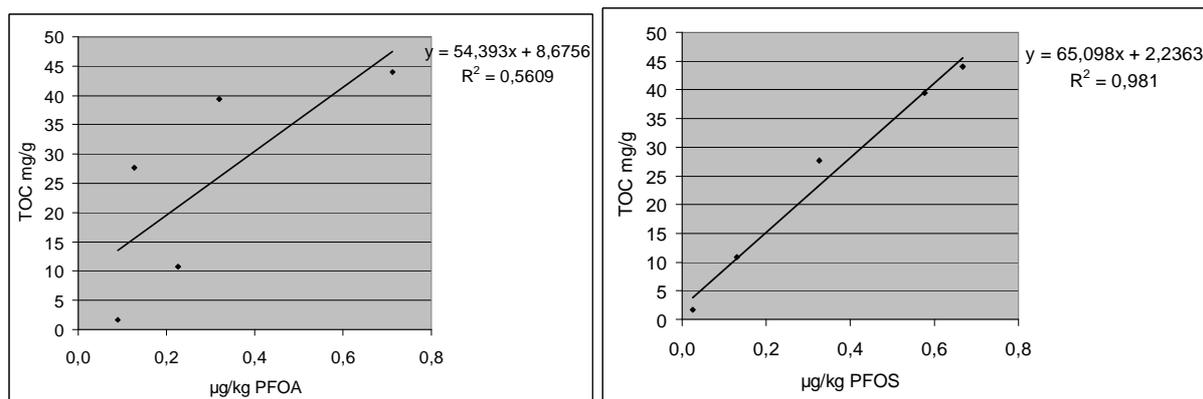


Abbildung 40: Überprüfung der Konzentrationen von PFOA (links) und PFOS (rechts) auf mögliche Korrelation mit dem TOC-Gehalt (Ostseeproben)

Auch bei den Ostseeproben ist die Korrelation der PFOS-Gehalte mit den TOC-Gehalten größer als die Korrelation der PFOA-Gehalte mit den TOC-Gehalten. Hier ist der Unterschied sogar noch deutlicher ausgeprägt als bei den Nordseeproben: $R^2 = 0,5609$ für PFOA und $R^2 = 0,981$ für PFOS.

Die Einzelwerte der Konzentrationen der PFCs in Sedimenten befinden sich in Tabelle 98 im Anhang. Als zusätzliche Information sind im Anhang tabellarisch die genauen Koordinaten der Sedimentstationen (Tabelle 100) und die Beschreibung des Aussehens der Sedimente (Tabelle 102) aufgeführt.

4 Analytik von Biotaprobren

4.1 Methodenentwicklung

Im Gegensatz zur Wasser- und Sedimentanalytik gab es zu Beginn dieser Arbeit eine größere Anzahl an wissenschaftlichen Artikeln, die sich mit der Biotaanalytik von PFCs beschäftigten. Es wurden verschiedene Lebewesen auf das Vorhandensein von PFCs beispielsweise im Blut oder in der Leber untersucht. Dabei wurde für die Probenextraktion meist auf das Verfahren von Hansen et al. [16] zurückgegriffen.

Diese Methode benutzt zur Extraktion MTBE (Methyl-*tert*-butyl-ether, ein mittelpolares Lösungsmittel), ein Ionenpaarreagenz (0,5 M Tetrabutylammoniumhydrogensulfat, eingestellt auf pH 10) und einen Natriumcarbonatpuffer (0,25 M). Nach Aufkonzentrierung des Probenextraktes zur Trockene wird der Extrakt mit Methanol aufgenommen. Der Extrakt wird nicht weiter gereinigt, sondern nach Filtration durch einen 0,2 µm Filter aus Nylon direkt gemessen.

Dieses Verfahren hat allerdings einige schwerwiegende Nachteile (4.1.3), so dass eine völlig neue Methode erarbeitet wurde, die in folgender Abbildung schematisch zusammengefasst ist. Die Einzelschritte werden genauer in den SOPs im Anhang dargestellt.

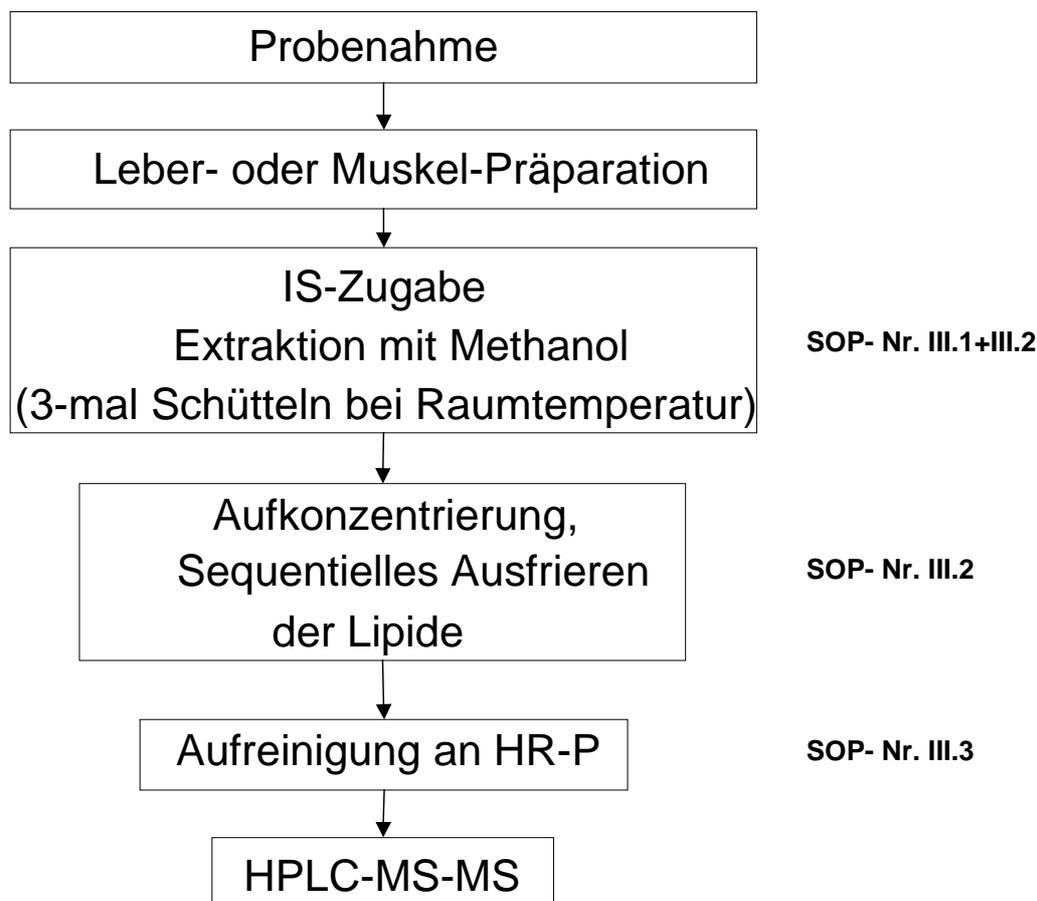


Abbildung 41: Schematische Darstellung der Analysenmethode für Biotaprobren

4.1.1 Probenahme, Transport, Präparation und Aufbewahrung

Die Fischproben aus der Nord- und Ostsee wurden durch das Institut für Fischereiökologie der Bundesforschungsanstalt für Fischerei genommen. Die Fische wurden in einem Netz gefangen und anschließend gewogen, vermessen und das Geschlecht bestimmt. Die Probenahme sowie die Probenpräparation müssen kontaminationsfrei vorgenommen werden, um sicherzustellen, dass die detektierten Analyten der zu untersuchenden Probe zuzuordnen sind. An Bord des Fischereiforschungsschiffes *FFS Walther Herwig III* gibt es für die Probenpräparation ein Chemielabor, welches für kontaminationsfreies Arbeiten speziell für die organischen Substanzen eingerichtet ist. Die aus Fischen herauspräparierten Fischleberproben wurden in Kunststoffröhrchen gegeben, mit Hilfe eines Aluminiumhalters in flüssigem Stickstoff bei -178 °C schockgefroren und anschließend bei -30 °C aufbewahrt. Die Proben wurden in Isolierbehältern vom Schiff in das Institut transportiert. Die Probe mußte bis zur Probenbearbeitung kühl gelagert werden (-20 °C im Tiefkühlschrank).

4.1.2 Vorbereitung und Homogenisierung von Biotaproben

Zur Vorbereitung auf die Extraktion müssen die Biotaproben homogenisiert werden. Da es sich bei Fischleberproben um sehr kleine Mengen handelt, können Pürierstäbe nicht verwendet werden. Der Gebrauch eines Ultra-Turraxes ist bei so geringen Mengen auch nicht möglich, weil die kleinen Stäbe sich zum einen nicht zur Reinigung auseinander bauen lassen, zum anderen eine Teflondichtung haben. Deswegen wurde zum Homogenisieren ein Potter verwendet, der die Probe mit Hilfe eines Glas- oder Polypropylenstabes zwischen den Glaswänden des Probengefäßes zerdrückt. Zum Zerkleinern ist die Zugabe von Lösungsmittel nötig. Ein Vorzerkleinern bzw. Zerreiben mit Natriumsulfat ist nicht möglich, weil die Probe anschließend mit Methanol extrahiert wird und sich das aus der Probe herausgelöste Wasser im Methanol lösen würde.

Um den Extrakt der Probe zum Schluss auf ein möglichst geringes Volumen einengen zu können, ist es notwendig, das in den Proben vorhandene Wasser abzutrennen. Eine Möglichkeit hierfür wäre die Gefriertrocknung. Es stellte sich jedoch heraus, dass die Gefriertrocknung kein geeignetes Verfahren ist, weil sich das Probenmaterial nach dem Gefriertrocknen nicht gut mit Lösungsmittel homogenisieren ließ. Außerdem war es schwierig, das an den oberen Glaswänden befindliche Probenmaterial zu entfernen.

4.1.3 Extraktion

Bei Anwendung des in der Literatur beschriebenen Verfahrens (siehe 4.1) wurden trübe Lösungen erhalten, in denen sich sehr viel Fett und andere Verunreinigungen befanden. Um das Problem zu umgehen, wurde zur Extraktion Methanol verwendet. Es wurde davon ausgegangen, dass, bei Verwendung eines polareren Lösungsmittels wie beispielsweise Methanol (im Vergleich zum mittelpolaren MTBE), von vornherein nicht so viel Fett extrahiert wird. Da aber Methanol und Wasser in beliebigen Verhältnissen miteinander mischbar sind, kann der Probenextrakt bei nicht vorgetrockneten Proben wegen der schwierigen Verdampfbarkeit des Wassers nicht beliebig weit aufkonzentriert werden. Es wurde nach einer geeigneten Methode gesucht, das natürlicherweise in den Proben vorkommende Wasser zu entfernen. Bei der Gefriertrocknung wurde das Probenmaterial so fest (dies geschah vor allen Dingen bei den Fischmuskelproben), dass sich ein anschließendes

Ablösen der Probe und eine Extraktion als relativ schwierig erwiesen. Somit ist die Gefrierdrying kein geeignetes Verfahren, um die Probe wasserfrei zu bekommen.

Deshalb wurde das Wasser während der Aufarbeitung entfernt, indem der Extrakt zur Trocknung und Reinigung der Probe über eine mit HR-P-Material gefüllte Säule gereinigt wurde. Das Problem, welches auch nach der Reinigung auftrat, war, dass, wenn die Proben zu weit aufkonzentriert wurden, der Einfluss der Matrix größer wurde. Zudem wurde festgestellt, dass die Extrakte der Fischleberproben, wenn sie bei 8 °C im Kühlschrank gelagert wurden, fest wurden. Weitere Ausfrier-Versuche wurden deswegen im Tiefkühlschrank bei -20 °C durchgeführt, wobei sehr viel Niederschlag ausfiel.

4.1.3.1 Extraktion mit Methanol

Die Extraktionsausbeuten wurden durch die Untersuchung der einzelnen Extrakte einer mehrfach-Extraktion überprüft. Hierzu wurden 2 g Kabeljau-Leber eingewogen und mit 0,5 mL IS 39 (enthält 40 ng/mL D₆-MCPA und 7,2 ng/mL ¹³C₆-PCP) versetzt. Eine weitere Probe wurde mit 1 mL PFC-Spike 2 (4 ng/mL) dotiert.

Beide Proben wurden insgesamt 3-mal mit jeweils 10 mL Methanol extrahiert. Die Rohextrakte wurden getrennt auf ca. 3 g eingengt, 0,5 mL interner Standard (IS 38: 41 ng/mL D₃-Mecoprop) hinzugefügt und über eine HR-P-Säule aufgereinigt.

In Tabelle 53 sind die Ergebnisse der Extraktionsausbeuten in den einzelnen Extrakten einer dotierten und einer undotierten Kabeljauleber dargestellt.

Tabelle 53: Extrakte einer dotierten und einer undotierten Kabeljauleber [ng/mL]

Versuch	PFHxA	PFHxS	PFHpA	PFOA	PFOS	PFNoA	PFDeA	PFOSA
Leber + Spike 1. Ex.	2,96	2,13	2,27	1,21	9,00	4,83	3,52	1,48
Leber + Spike 2. Ex.	0,34	0,55	0,22	0,48	1,14	0,79	0,33	0,11
Leber + Spike 3. Ex.	0,13	0,35	0,09	0,42	0,42	0,23	0,12	0,00
Leber ohne Spike 1. Ex.	0,15	0,22	0,08	nicht meßbar	7,19	2,72	0,85	0,47
Leber ohne Spike 2. Ex.	0,15	0,23	0,10	0,46	0,97	0,94	0,29	0,05
Leber ohne Spike 3. Ex.	0,13	0,29	0,09	0,53	0,42	0,51	0,15	0,00

Nach Vergleich der Werte der dotierten und undotierten Probe kann man zu dem Schluss kommen, dass in dem 3. Extrakt hauptsächlich Blindwerte vorliegen. Unter dieser Annahme ergibt sich zwischen 1. und 2. Extraktion folgende prozentuale Verteilung (Tabelle 54).

Tabelle 54: prozentuale Verteilung in den ersten beiden Extrakten einer dotierten und einer undotierten Kabeljauleber [%]

Versuch	PFHxA	PFHxS	PFHpA	PFOA	PFOS	PFNoA	PFDeA	PFOSA
Leber mit Spike 1. Ex.	89,6	79,5	91,1	71,8	88,8	86,0	91,3	93,1
Leber mit Spike 2. Ex.	10,4	20,5	8,9	28,2	11,2	14,0	8,7	6,9
Leber ohne Spike 1. Ex.	(BW)	(BW)	(BW)		88,1	74,4	74,5	90,8
Leber ohne Spike 2. Ex.	(BW)	(BW)	(BW)		11,9	25,6	25,5	9,2

Anhand der dotierten Kabeljauleber ist zu erkennen, dass der größte Anteil an Targetanalyten bereits schon mit der ersten Extraktion aus der Probe extrahiert wird (im Mittel ca. 86 %). Bei der undotierten Probe werden ähnliche Ausbeuten gefunden; allerdings sind aufgrund der vorhandenen niedrigen Konzentrationen bei der undotierten Probe nur PFOS, PFNoA, PFDeA und PFOSA auszuwerten. In der ersten Fraktion des undotierten Kabeljauleberextraktes ließ sich das PFOA nicht messen. Wahrscheinlich befindet sich in dieser Fraktion ein größerer Anteil an störender Matrix als in den beiden nachfolgenden Extrakten, in denen das PFOA messbar war. Es ist durch eine 2fach Extraktion möglich, alle Targetanalyten aus der Probe zu extrahieren (da im 3. Extrakt hauptsächlich Blindwerte vorliegen).

4.1.4 Clean-up

4.1.4.1 Gelpermeationschromatographie (GPC)

Zur Probenaufreinigung von Biota-Proben, insbesondere zur Abtrennung von Fetten, wird als Standardmethode häufig die Gelpermeationschromatographie (GPC) verwendet. Die Anwendbarkeit der GPC für die PFC-Analytik wurde anhand eines dotierten Fischextrakts untersucht. Mit Hilfe der GPC (Säule gefüllt mit Biobeads) wurden insgesamt 5 Fraktionen á 20 Minuten aufgefangen. Als Lösungsmittel für die GPC diente Cyclohexan/Ethylacetat (1:1). Zu den einzelnen Fraktionen wurde 1 mL Methanol gegeben und so weit aufkonzentriert (Rotationsverdampfer), bis ein Rest von ca. 2 mL zurückblieb. Anhand des Geruchs wurde auf Abwesenheit von Cyclohexan/Ethylacetat getestet. Wenn noch ein Rest vorhanden war, wurde wiederum 1 mL Methanol hinzugefügt und so lange damit fortgefahren, bis kein Gemisch aus Cyclohexan/Ethylacetat mehr feststellbar war. Die Extrakte wurden für die Messung mittels HPLC/MS/MS in Vials überführt.

Unter den gewählten Bedingungen befinden sich die Fette in der 1. Fraktion. Die Sulfonsäuren Perfluorhexansulfonsäure und Perfluoroctansulfonsäure befanden sich überwiegend in der 2. Fraktion. Die langkettigen Carbonsäuren wie die Perfluorononansäure und die Perfluordecansäure wurden vorwiegend in der 1. Fraktion wiedergefunden, während die kürzerkettigen Carbonsäuren wie die Perfluorhexansäure und die Perfluorheptansäure sich

vorwiegend in der 2. Fraktion befanden. Das Perfluoroctansulfonamid befand sich nur in der 1. Fraktion, in welcher sich auch die Fette befanden.

Aufgrund der Tatsache, dass sich das Perfluoroctansulfonamid ausschließlich und einige der Carbonsäuren zum Teil in der 1. Fraktion befanden, war eine zufriedenstellende Probenaufreinigung mittels GPC nicht möglich. Auch eine feinere Fraktionierung führte nicht zum Erfolg. Zur Aufreinigung von Biotaprobe(n) musste somit ein anderes Verfahren gewählt werden.

4.1.4.2 Clean-up mit HR-P und Ausfrieren der Probe

Da es nicht möglich war, die Fischextrakte mittels GPC aufzureinigen, wurde der Extrakt mit Hilfe einer Festphasenadsorption gereinigt. Es wurde zunächst getestet, mit wieviel Methanolgehalt die Säule nach Aufgabe des Extraktes gespült werden kann.

Zum Vergleich der Versuche untereinander wurde ein 10facher Ansatz an dotierter Makrelenfiletprobe hergestellt. Hierfür wurden 11,20 g Makrele nach Zugabe von 5 mL internem Standard (IS 31, 100 ng/mL D₃-Mecoprop) und Zugabe von 250 µL eines PFC-Standards der Konzentration 1000 pg/µL mit 50 mL Methanol extrahiert. Zur Extraktion wurde die Probe 20 Minuten geschüttelt. Anschließend wurde für 30 Minuten bei 2000 Umdrehungen pro Minute zentrifugiert. Nach dem Abpipettieren des Überstandes wurde die Probe jeweils noch insgesamt zweimal mit je 50 mL Methanol für 20 Minuten geschüttelt und für 30 Minuten zentrifugiert.

Der gesamte Probenextrakt wurde auf ca. 15 mL aufkonzentriert und der Rückstand abzentrifugiert. Anschließend wurde der verbleibende Probenextrakt mit Wasser auf 80 g verdünnt, um eine Adsorption der Targetanalyten an der Festphase zu gewährleisten.

Jeweils 8 g des so hergestellten verdünnten Probenextraktes wurde nach Überführung in ein Probenbecherglas und Zugabe von 0,5 mL interner Standardlösung (IS 32, 90,8 ng/mL ¹³C₆-PCP) auf eine HR-P-Säule gegeben.

Die HR-P-Säule (1 g) wurde zuvor mit 30 mL Methanol gereinigt und mit 30 mL HPLC Wasser konditioniert. Das Probenbecherglas wurde mit jeweils 2 mL 10 % Methanollösung nachgespült.

Die mit der Probe beladenen Säulen wurden nun mit je 50 mL „Waschlösungen“ unterschiedlicher Art behandelt. Diese „Waschlösungen“ hatten folgende Zusammensetzung:

- Wasser
- 40 % Methanol/60 % Wasser
- 50 % Methanol/50 % Wasser
- 60 % Methanol/40 % Wasser
- 80 % Methanol /20 % Wasser
- 0,1 M Essigsäure
- 0,1 M Ammoniumacetatlösung

Anschließend wurden die Säulen mit Stickstoff getrocknet. Die Elution der Säulen erfolgte mit je 35 mL Methanol, welches 10 mM Ammoniumacetat und 5 mM Essigsäure enthält, entgegen der Extraktionsrichtung mit einem Fluß von 5 mL/min.

Jeweils die mit reinem Wasser und die mit 60 % Methanol gereinigten Säulen wurden mit weiteren 35 mL Eluenten eluiert (2. Fraktion).

In Tabelle 55 sind die Ergebnisse des Versuchs zur Reinigung des Extraktes dargestellt (dargestellt sind jeweils die Gehalte in den MeOH-Eluaten).

Tabelle 55: Ergebnisse der Eluate der mit unterschiedlichen Spüllösungen behandelten Säulen (ng/mL)

Waschbedingungen	PFHxA	PFHxS	PFHpA	PFOA	PFOS	PFNoA	PFDeA	PFOSA
100 % H ₂ O	44,3	31,0	50,1	45,8	31,9	46,2	44,7	24,6
40 % MeOH	41,1	29,9	45,8	42,7	35,2	41,0	40,8	22,8
50 % MeOH	42,6	32,8	46,7	45,9	32,4	43,8	43,3	24,1
0,1 M HAc	39,5	21,4	43,2	41,3	24,6	40,0	39,8	21,5
0,1 M NH ₄ Ac	39,4	21,8	40,9	40,8	25,9	39,0	39,2	20,7
60 % MeOH	39,8	34,0	44,7	44,7	35,5	42,9	44,7	14,2
80 % MeOH	39,5	32,7	42,5	43,6	33,9	40,1	38,3	0,11

Anhand der Tabelle lässt sich erkennen, dass beim Waschen der Säule bis 50 % Methanol noch keine Verluste an Targetanalyten auftreten. Wird die Säule mit 0,1 M Essigsäure bzw. 0,1 M Ammoniumacetatlösung gereinigt, kommt es zu deutlichen Verlusten bei den Sulfonsäuren. Aufgrund dieser Ergebnisse wurde der Waschschrift zunächst im Laufe der weiteren Methodenentwicklung mit 40 % MeOH durchgeführt.

4.1.4.2.1 Qualitative Untersuchung der unterschiedlichen Fraktionen

Zur Untersuchung des Reinigungseffekts wurden für die Methanol-Extrakte HPLC-MS Scanläufe durchgeführt. Hierbei wurden exemplarisch die mit reinem Wasser gewaschene und die mit 60 % igem Methanol gewaschene Säule untersucht. In nachfolgender Abbildung lässt sich erkennen, dass das Chromatogramm von Eluaten einer mit nur reinem Wasser gewaschenen Säule etwas mehr Untergrund enthält als dasjenige einer mit 60 % Methanolanteil gewaschenen Säule. Auch die 2. Fraktion, die normalerweise nicht für die Analytik benutzt wird, enthielt bei der nur mit reinem Wasser gewaschenen Säule deutlich mehr Untergrundbestandteile als die mit 60 % Methanolanteil gewaschene Säule. Bei der HR-P Aufreinigung wird also ein Teil der Matrixbestandteile auf der Säule zurückgehalten bzw. vorher ausgewaschen.

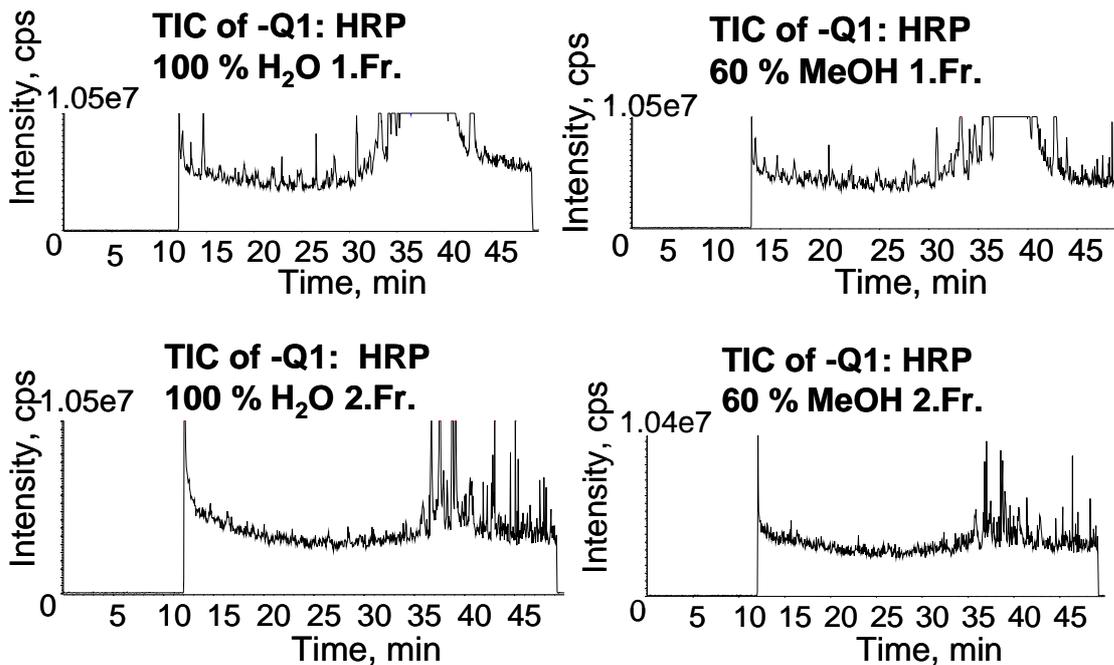


Abbildung 42: Unterschiede im Scan-Lauf von Eluaten einer mit reinem Wasser (links) und einer mit 60 % Methanol (rechts) gewaschenen Säule (oben 1. Fraktion, unten 2. Fraktion)

Im Laufe der Methodenentwicklung wurde der Aufreinigungsschritt mit verschiedenen Gehalten an Methanol in der Waschlösung nicht mehr aufrecht erhalten. Es schien effektiver zu sein, die Extrakte durch Ausfrieren aufzureinigen. Die HR-P-Säulen wurden mit Wasser ohne einen Anteil an Methanol gereinigt.

4.1.4.2.2 Entfernung der Fette durch Ausfrieren

Das Problem der hohen Matrixbelastung bei Leberproben sollte dadurch gelöst werden, dass die Extrakte bei -20 °C im Tiefkühlschrank ausgefrozen werden. Der dabei entstehende Niederschlag wurde in der Kälte abzentrifugiert.

Die Untersuchungen wurden mit einer dotierten und einer undotierten Dorschleberprobe durchgeführt. Der methanolische Extrakt (30 mL) wurde zuerst auf die Hälfte aufkonzentriert und schließlich noch ein weiteres Mal um die Hälfte aufkonzentriert (ca. 15 mL bzw. ca. 7 mL), anschließend erfolgte eine Aufreinigung an HR-P-Harz und Aufkonzentrierung auf 0,5 mL.

Durch die Kontrollmessung des Extraktes vor dem Ausfrieren lässt sich beim PFOS, welches in Leberproben in relativ hohen Konzentrationen vorhanden ist, feststellen, dass dieses nicht durch diesen Aufreinigungsschritt verloren geht. Auf jeder Stufe wurden Teilproben entnommen und mittels HPLC-MS-MS analysiert, um Verluste oder Quencheffekte (durch höhere Konzentrationen) zu untersuchen. In nachfolgender Tabelle 56 sind die Ergebnisse der nichtdotierten und der dotierten Dorschleber aufgeführt. Der HR-P-Extrakt ist ca. 60fach aufkonzentriert.

Tabelle 56: Gehalte der Perfluorierten Organischen Säuren in dotierter und undotierter Dorschleber [ng/mL]

Probe	PFHxA	PFHxS	PFHpA	PFOA	PFOS	PFNoA	PFDeA	PFOSA
Dorsch + Spike								
doppelt aufkonz.	3,54	2,84	5,34	7,41	9,21	3,94	2,49	5,69
vierfach aufkonz. (vor Zentrifugation)	2,91	2,51	3,95	4,03	8,55	5,21	3,44	4,69
vierfach aufkonz. zentrifugiert	3,81	2,86	3,70	4,43	9,25	5,05	3,50	5,19
HR-P (ca. 60-fach aufkonz.)	3,15	2,43	3,22	0,98	8,18	5,29	3,88	2,31
<i>Effekt</i>	<i>kein</i>	<i>kein</i>	<i>Verlust</i>	<i>Starker Verlust</i>	<i>kein</i>	<i>Zunahme</i>	<i>Zunahme</i>	<i>Verlust</i>
Dorsch ohne Spike								
doppelt aufkonz.	0,01	0,44	0,01	3,77	10,2	0,00	0,01	5,40
vierfach aufkonz. (vor Zentrifugation)	0,01	0,29	0,01	1,41	7,47	0,86	0,01	3,66
vierfach aufkonz. zentrifugiert	0,01	0,18	0,01	2,04	7,17	1,24	0,01	3,42
HR-P (ca. 60-fach aufkonz.)	0,18	0,23	0,01	0,23	6,13	1,37	0,60	1,38
<i>Effekt</i>	<i>Zunahme</i>	<i>Verlust</i>	<i>kein</i>	<i>Starker Verlust</i>	<i>Verlust</i>	<i>Zunahme</i>	<i>Zunahme</i>	<i>Verlust</i>

Die Zahlenwerte müssen mit einer gewissen Vorsicht betrachtet werden, da die Gehalte insbesondere bei den verdünnten Lösungen oft nahe der Nachweisgrenzen liegen. Die Werte dienen also nur einer Orientierung, nicht der Validierung des Verfahrens.

Folgende Erkenntnisse können jedoch gezogen werden:

- Die Konzentrationen der zentrifugierten Probe unterscheiden sich von der nicht zentrifugierten Probe nicht wesentlich. Es scheinen somit kaum Adsorptionsverluste an der abgetrennten Matrix aufzutreten (vierfach aufkonz. Proben).
- Ein Verlust beim Ausfrieren lässt sich durch diesen Versuch nicht feststellen. Wahrscheinlich sind die Minderbefunde vor allem beim PFOA auf die Matrix und erhöhte Quencheffekte bei konzentrierteren Lösungen zurückzuführen
- Die Werte für PFOA nehmen mit zunehmendem Konzentrierungsgrad stark ab, allerdings ist der PFOA Peak in Leberproben häufig stark gestört.

- Die Werte für PFOS und PFOSA nehmen mit zunehmendem Konzentrierungsgrad ab, wahrscheinlich aufgrund von Quencheffekten. Das bedeutet, dass die Extrakte so nicht gemessen werden können, weil das Quenchen zu einem falschem Ergebnis führt.

Durch Vorversuche mit einer Standardlösung wurde herausgefunden, dass bei der Durchführung der Extraktion und des Clean-ups mit HR-P keine Verluste an Analyten auftraten. Es kann sich also bei den hier aufgetretenen Minderbefunden nur um Einflüsse bei der Messung durch die Matrix und nicht um Verluste handeln.

Im Verlauf der weiteren Methodenentwicklung wurde aufgrund der hohen Matrixbelastung des über HR-P- Adsorberharz gereinigten Leberextraktes (der Extrakt wurde im Kühlschrank immer noch fest), der Extrakt ein weiteres Mal ausgefroren. Ein Kontrollversuch zwischen der Messung eines Extraktes vor und nach dem 3. Ausfrieren zeigte keine Verluste an Targetanalyten.

4.1.4.3 Clean-up mit Envi-Carb

Um zu überprüfen, ob eine Aufreinigung mittels Envi-Carb sinnvoll ist, wurde ein Fischextrakt sowohl im ungereinigten und im mit Envi-Carb gereinigten Zustand miteinander verglichen. Die bei dieser Versuchsserie durchgeführten Aufreinigungsversuche mit Envi-Carb führten zu keiner Verbesserung. Auch ein Scanlauf der über Envi-Carb gereinigten Probe unterschied sich nicht wesentlich von dem Scanlauf der nicht über Envi-Carb aufgereinigten Probe. (Chromatogramme sind hier nicht dargestellt)

4.1.4.4 Fazit der verschiedenen Aufreinigungsschritte

Der größte Reinigungseffekt wird durch das Ausfrieren erreicht. Die Aufreinigung lässt sich auch anhand von Retentionszeitverschiebungen nachvollziehen. Die hohe Matrixbelastung des Rohextraktes führt zu einer Verkürzung der Retentionszeiten gegenüber der reinen Standardlösung (Vergleich Abbildung 43, Abbildung 44 und Abbildung 45 jeweils rechtes Chromatogramm mit Abbildung 46). Sowohl durch Ausfrieren des Fettes als durch die Kombination aus Ausfrieren und Behandlung mit Envi-Carb werden die Retentionszeiten wieder länger und vergleichbar mit der Standardlösung (Abbildung 43, Abbildung 44 und Abbildung 45 linke und mittlere Chromatogramme). Erkennbar ist hierbei auch, dass die Störung beim PFOS nicht durch das Ausfrieren zu beseitigen ist. Das ist nur durch eine andere chromatographische Behandlung der Probe möglich. Im weiteren Versuchen wurden hierfür Versuche mit unterschiedlichen Trennsäulen durchgeführt (s. 4.1.4.5).

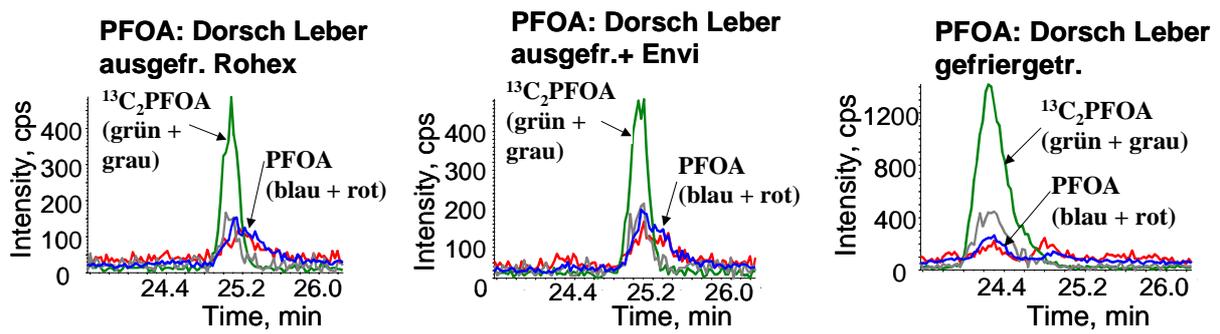


Abbildung 43: Vergleich Retentionszeiten PFOA eines nicht ausgefrorenen Extrakts (rechts) mit ausgefrorenem Extrakt

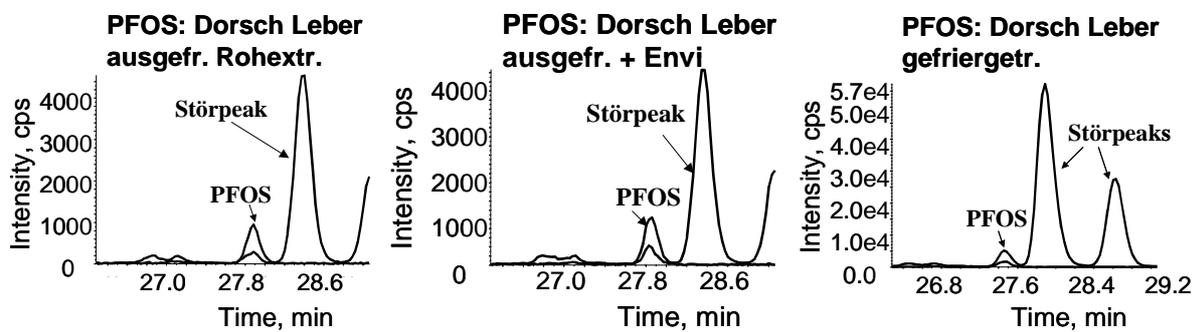


Abbildung 44: Vergleich Retentionszeiten PFOS eines nicht ausgefrorenen Extrakts (rechts) mit ausgefrorenem Extrakt

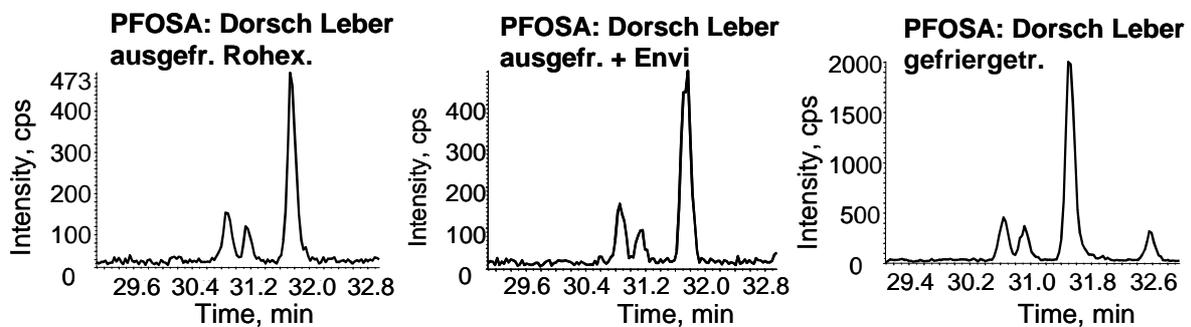


Abbildung 45: Vergleich Retentionszeiten PFOSA eines nicht ausgefrorenen Extrakts (rechts) mit ausgefrorenem Extrakt

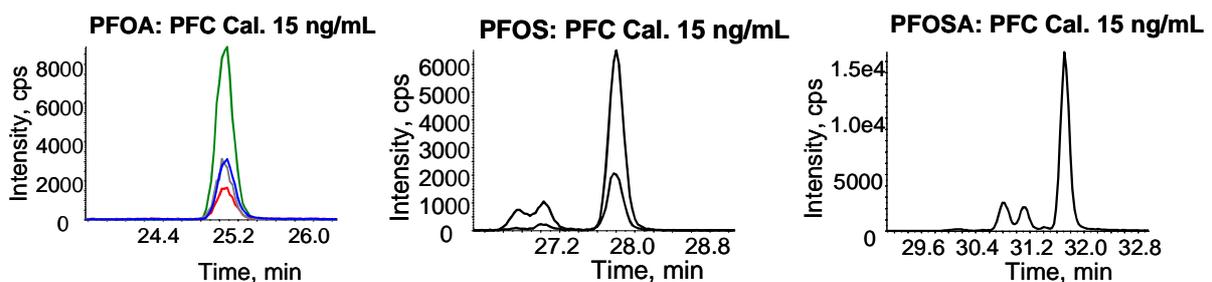


Abbildung 46: Chromatogramme PFOA, PFOS und PFOSA eines Kalibrierstandards

4.1.4.5 Optimierung der HPLC-Auftrennung bezüglich Matrixbestandteilen

Die meisten Untersuchungen der Wasser- und Sedimentproben wurden mit einer Hydrotrennsäule durchgeführt. Jedoch zeigte es sich bei den Fischproben, dass dort vor allem im Falle des PFOA eine Koelution durch Matrixbestandteile auftritt.

Sowohl das nicht isotopenmarkierte PFOA als auch das ^{13}C -markierte PFOA werden bei der Messung durch die Matrix erheblich gestört. Wie stark der Peak des PFOAs durch die Matrix gestört ist, machen die folgenden Chromatogramme deutlich (Abbildung 47). Das linke Chromatogramm zeigt die Auftrennung mit einer Hydrosäule. Durch Wechsel der HPLC-Säule (Phenylsäule) kann eine deutliche Verbesserung erzielt werden (rechtes Chromatogramm).

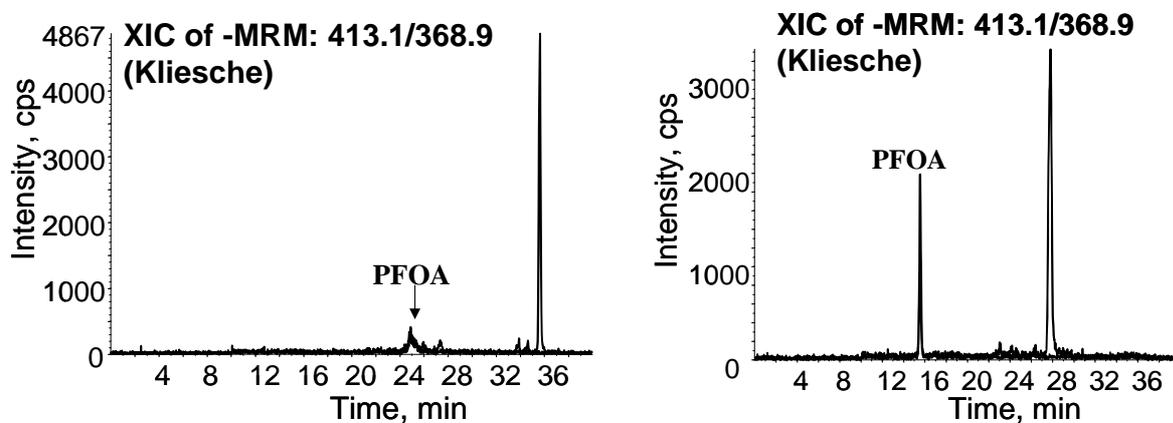


Abbildung 47: Vergleich des PFOA-Peaks bei der Auftrennung mit einer Hydrosäule (links) zur Auftrennung mit einer Phenylsäule (rechts)

Auf der Phenylsäule ist der Peak des PFOAs erheblich schärfer und dadurch höher als auf der Standard Hydrosäule. Auch beim PFOS, bei dem in Leberproben direkt nach dem Hauptpeak eine Störkomponente auftritt, ist durch die Phenylsäule eine Verbesserung zu beobachten (Abbildung 48). (Die Störung ist allerdings nur auf dem Massenübergang der Quantifier-Spur vorhanden, nicht auf der Qualifier-Spur, so dass sie dadurch erkannt wird).

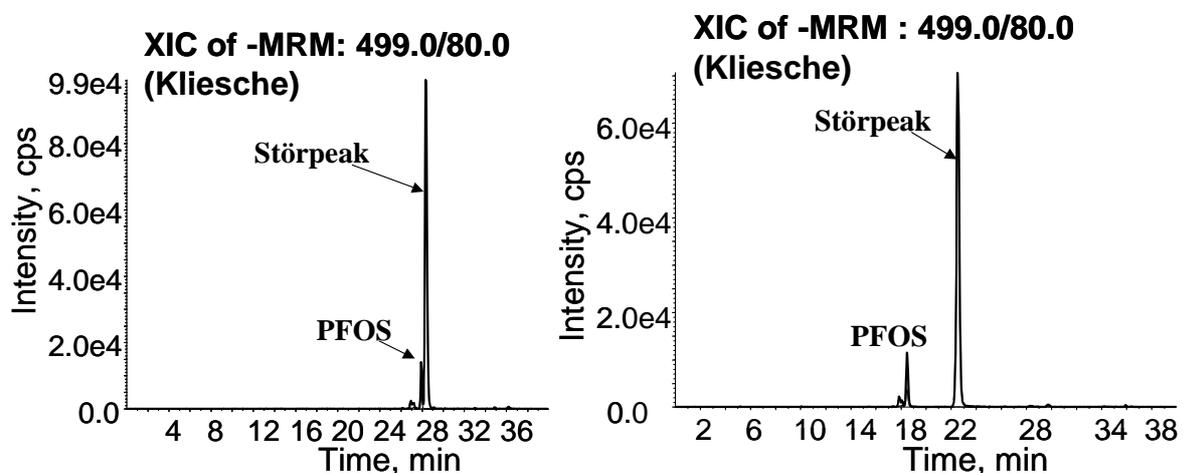


Abbildung 48: Vergleich des PFOS-Peaks bei der Auftrennung mit einer Hydrosäule (links) zur Auftrennung mit einer Phenylsäule (rechts)

Ein Nachteil der Phenylsäule ist allerdings, dass die anderen Analyten in kürzeren Zeitabständen von der Trennsäule eluieren, so dass nicht so viele Zeitfenster für unterschiedliche Massenübergänge eingerichtet werden können. Dadurch würde bei Verwendung der Phenylphase evtl. Empfindlichkeit verloren gehen.

Im Laufe der Methodenentwicklung wurden verschiedene weitere Säulen und Säulenkombinationen bezüglich ihrer Trennleistung, insbesondere im Hinblick auf die Abtrennung der Störmatrixkomponenten beim PFOS und bei der PFOA untersucht. In den nachfolgenden Chromatogrammen sind die verschiedenen Trennleistungen der unterschiedlichen Säulenkombinationen erkennbar (siehe Abbildung 49 - Abbildung 55). Hierbei wurden sowohl Einzel-Säulen als auch Säulenkombinationen verwendet. Auch wurden unterschiedliche Reihenfolgen der Säulenkombinationen wie Phenylsäule zuerst, dann Hydrosäule oder umgekehrt nachgeprüft. Beim PFOS eluiert nach dem Hauptpeak ein weiterer Peak (bzw. je nach Fischart zwei weitere Peaks) unmittelbar nach dem Hauptpeak von der Säule (Hydrosäule). Bei diesem weiteren Peak fehlt jedoch ein Peak auf der Qualifierspur. Da auch beim PFOA eine Koelution auftrat, wurde durch eine andere Säule bzw. eine andere Säulenkombination versucht, diese Störung zu eliminieren bzw. zu minimieren.

4.1.4.5.1 Einfluß des Gradienten auf die Trennleistung

Zunächst wurde durch Ändern des Gradientenprogramms bei einer Hydrosäule versucht, die Trennleistung zu verbessern. Hierbei wurde entweder schon mit einem höheren prozentualen Anteil an methanolischem Eluenten begonnen bzw. der Gradient begann mit gleichem Anteil an Methanol, jedoch war der Anstieg an Methanolgehalt im Verlauf des Gradienten nicht so stark. Die Peaks eluierten entweder mit geringerer bzw. mit höherer Retentionszeit von der Säule. Die Störung beim PFOS verschob sich nicht vom Hauptpeak des PFOS (Chromatogramme sind hier nicht dargestellt). Somit ergab sich durch Ändern des Gradientenprogramms keine Verbesserung in der Abtrennung der Störmatrix.

4.1.4.5.2 Untersuchung des Temperatureinflusses

In einem weiteren Schritt wurde durch Ändern der Säulentemperatur versucht, die Trennleistung zu verbessern. Anstelle von 23 °C wurde nun eine Säulentemperatur von 40 °C ausgewählt. Die beiden Chromatogramme der Auftrennung bei unterschiedlichen Säulentemperaturen befinden sich in nachfolgender Abbildung 49.

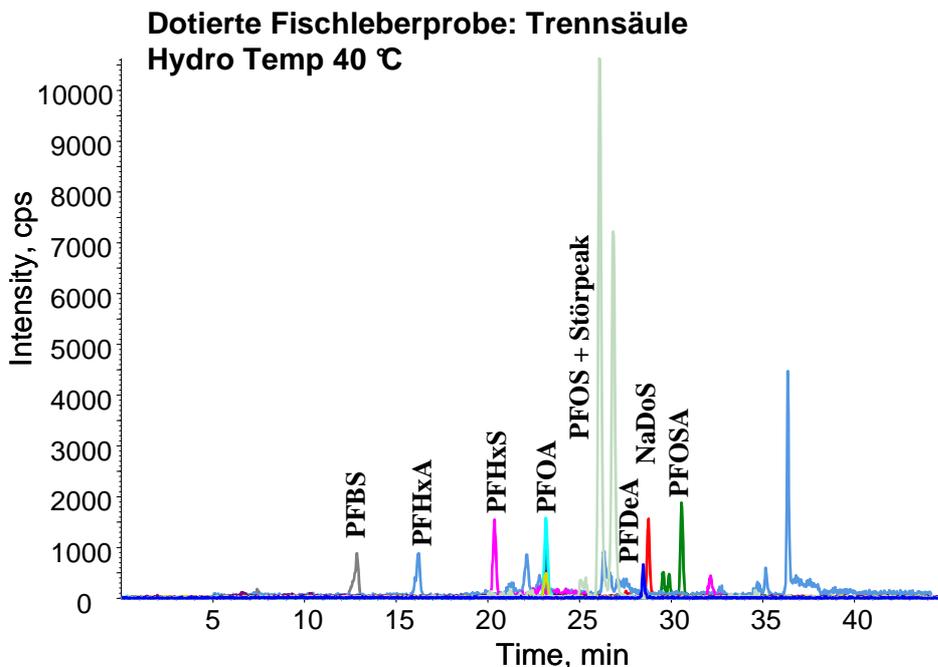
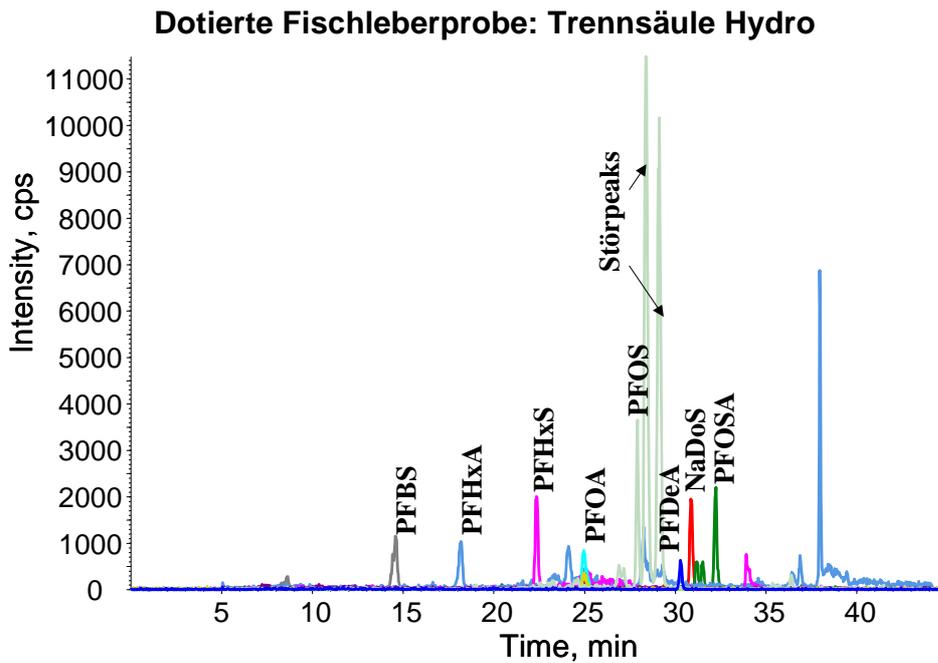


Abbildung 49: Auftrennung einer dotierten Fischleberprobe mit einer Hydrosäule (oben bei 23 °C, unten bei 40 °C)

Bei Verwendung einer höheren Temperatur (40 °C anstelle von 23 °C) bei einer Hydro-Trennsäule wird der Störpeak beim PFOS, der bei einer geringeren Temperatur nicht zur gleichen Retentionszeit wie das PFOS auftritt, zum PFOS hin verschoben, so dass PFOS und Störmatrix zur gleichen Zeit von der Säule eluieren. Eine Temperaturerhöhung führt somit nicht zur Verbesserung der Abtrennung der Störung vom PFOS, sondern zur Verschlechterung der Trennung.

4.1.4.5.3 Verwendung einer Phenylsäule

Bei Benutzung einer Phenylsäule wird die in nachfolgender Abbildung 50 dargestellte Auftrennung erhalten.

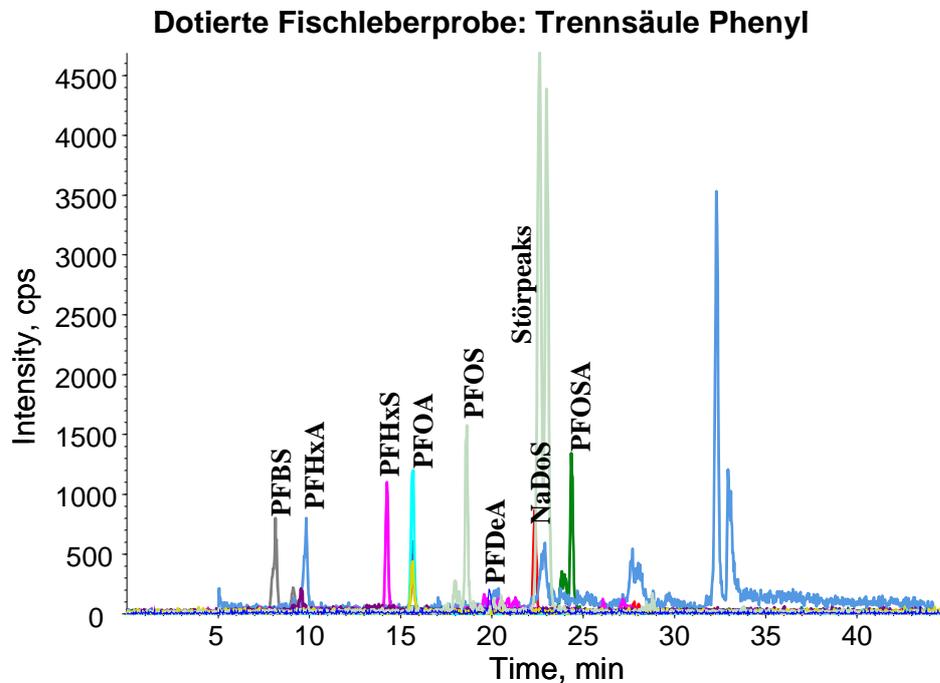


Abbildung 50: Auftrennung einer dotierten Fischleberprobe mit einer Phenylsäule

Bei Verwendung einer Phenylsäule wird die Störmatrix beim PFOS deutlich abgetrennt. Allerdings eluieren die einzelnen Analyten auch in kürzeren Zeitabständen zueinander von der Säule (siehe PFHxS und PFOA). Die Messung fand in einem Zeitfenster statt. Wird die Messung in verschiedene Zeitfenster unterteilt, um dadurch an Empfindlichkeit bei der Messung zu gewinnen, könnte es bei solch geringen Zeitunterschieden schwierig werden, Zeitfenster zu setzen.

4.1.4.5.4 Verwendung einer MaxRP-Trennsäule

Wurde eine MaxRP-Trennsäule verwendet, wurden die Analyten wie in Abbildung 51 dargestellt, aufgetrennt.

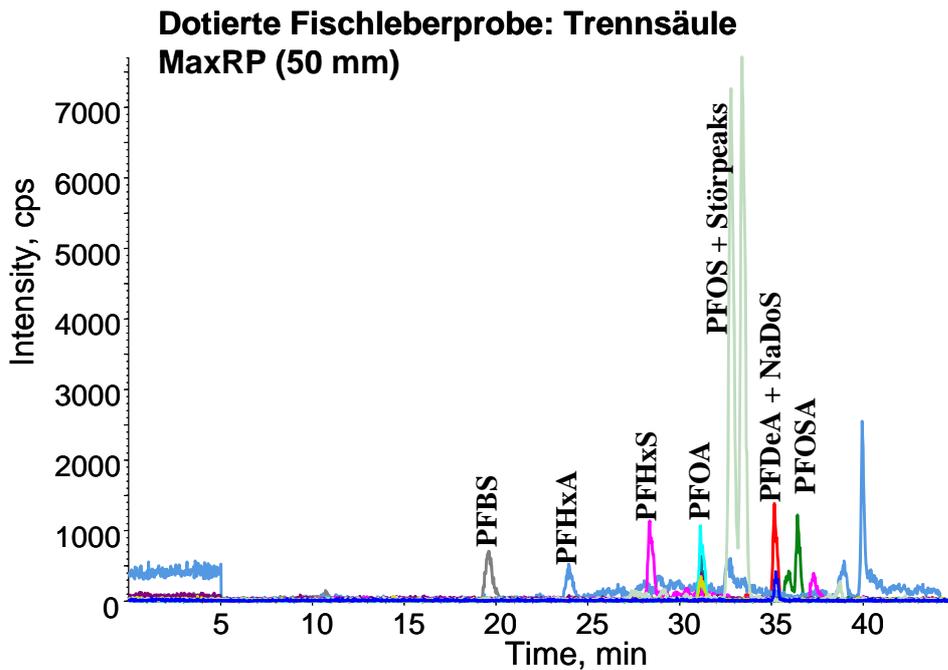


Abbildung 51: Auftrennung einer dotierten Fischleberprobe mit einer MaxRP - Trennsäule

Daraus folgt, dass sich mit Hilfe einer Max RP-Säule der Störpeak und PFOS nicht voneinander chromatographisch auftrennen lassen.

4.1.4.5.5 Kombination aus MaxRP-Trennsäule und Phenylsäule

Eine Kombination aus der Trennsäule Max RP mit der Phenylsäule führte auch nicht zur Trennung von PFOS und der Störmartix (Abbildung 52).

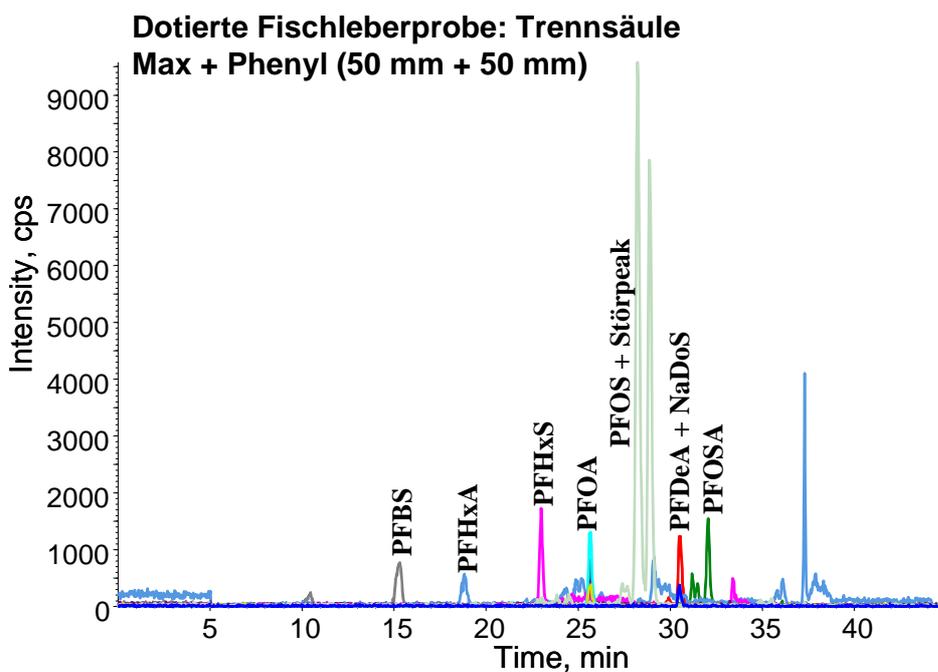


Abbildung 52: Auftrennung einer dotierten Fischleberprobe mit einer Säulenkombination aus Max RP und Phenylsäule

4.1.4.5.6 Kombinationen aus Phenyl- und Hydrosäule

Im weiteren Verlauf wurde versucht, die Trenneigenschaften von Phenyl- und Hydrosäule in Kombination auszunutzen. Durch Verwendung einer Phenylvorsäule (ca. 2 mm lang) vor der Hydrosäule konnte die Störung beim PFOS noch nicht endgültig (basisliniengetrent) vom PFOS getrennt werden (Abbildung 53).

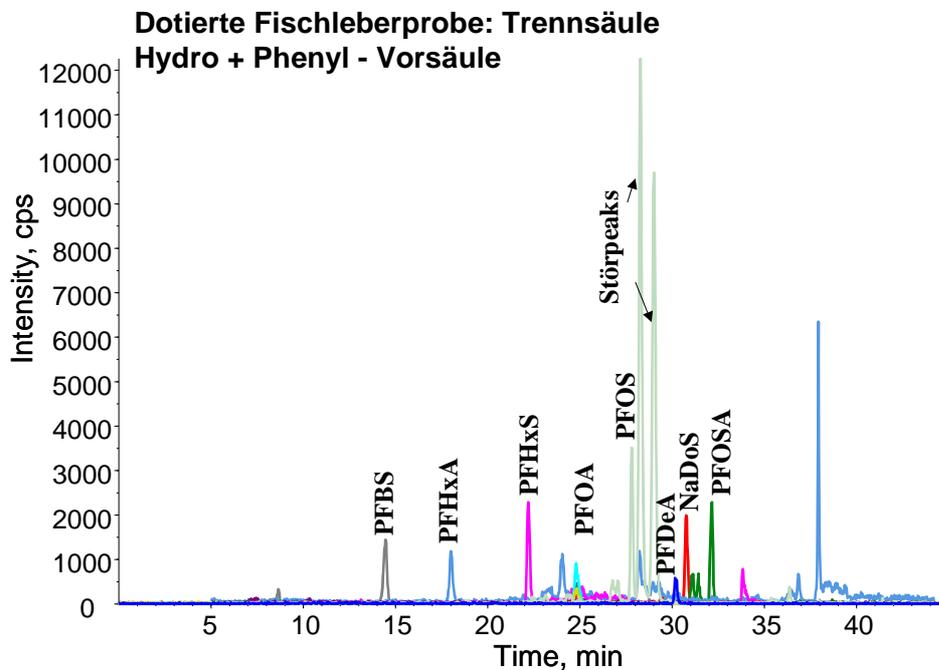


Abbildung 53: Auftrennung mit einer Kombination aus Phenylvorsäule und Hydrosäule

Erst bei Verwendung einer Kombination aus Phenyl- und Hydrosäule (Länge jeweils 75 mm) konnte die Störmatrix vom PFOS abgetrennt werden. Dabei wurden unterschiedliche Reihenfolgen getestet. Bei Verwendung der Hydrosäule vor der Phenylsäule eluierten PFDeA und der zweite Störpeak zur gleichen Retentionszeit von der Trennsäule. Bei Verwendung von Phenylsäule vor der Hydrosäule war dies nicht mehr der Fall (Abbildung 54).

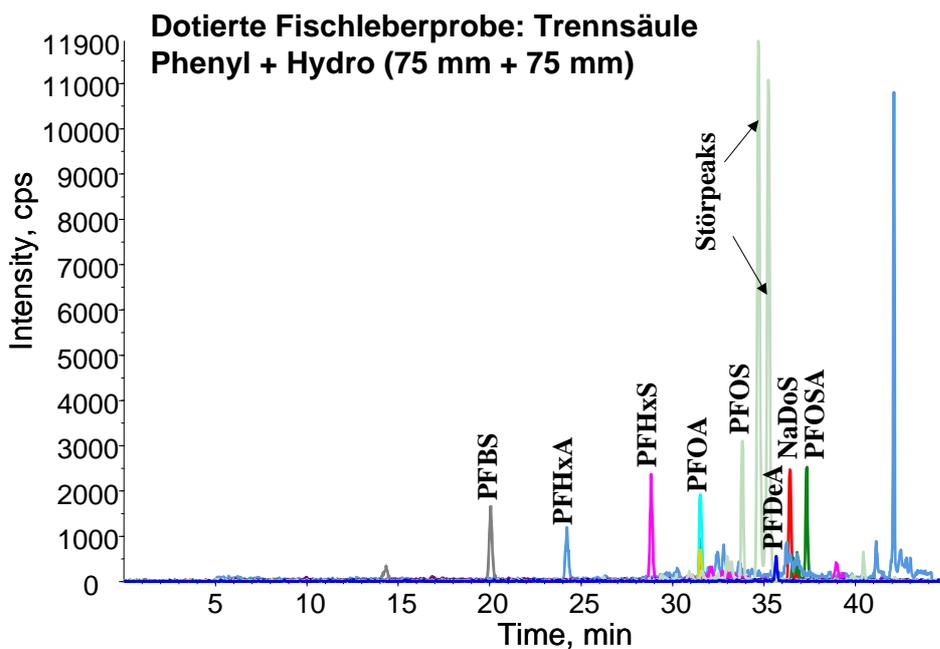
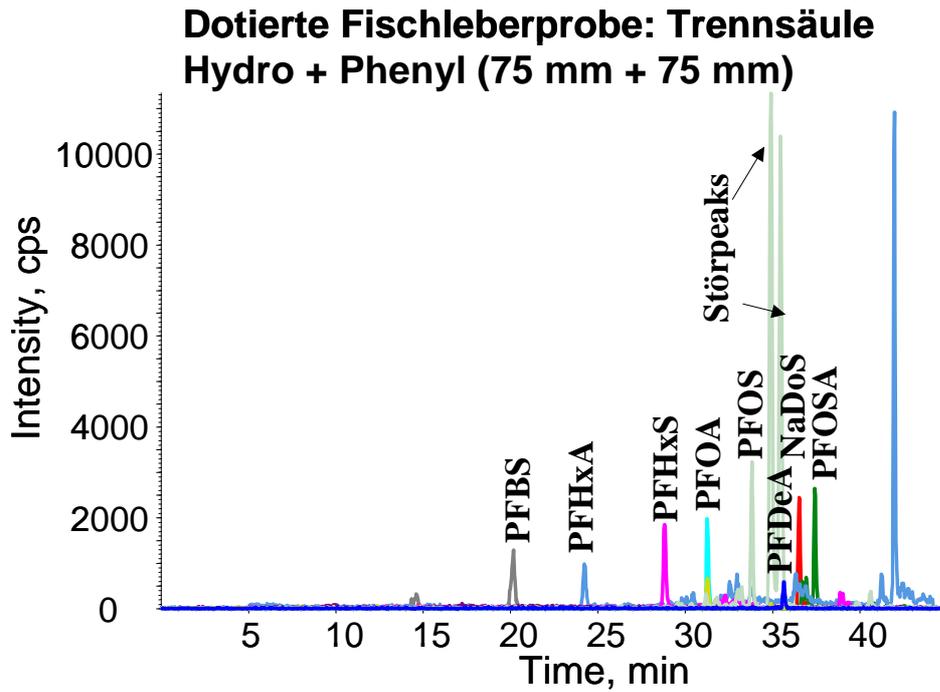


Abbildung 54: Auftrennung durch eine Säulenkombination von Hydro- und Phenylsäule (oben) und einer Kombination von Phenyl- und Hydrosäule (unten)

Im weiteren Verlauf wurde festgestellt, dass eine Säulenkombination mit einer kürzeren Phenylsäule (50 mm), die sich vor der Hydrosäule (75 mm) befindet, ausreicht, um die Störmatrix beim PFOS abzutrennen.

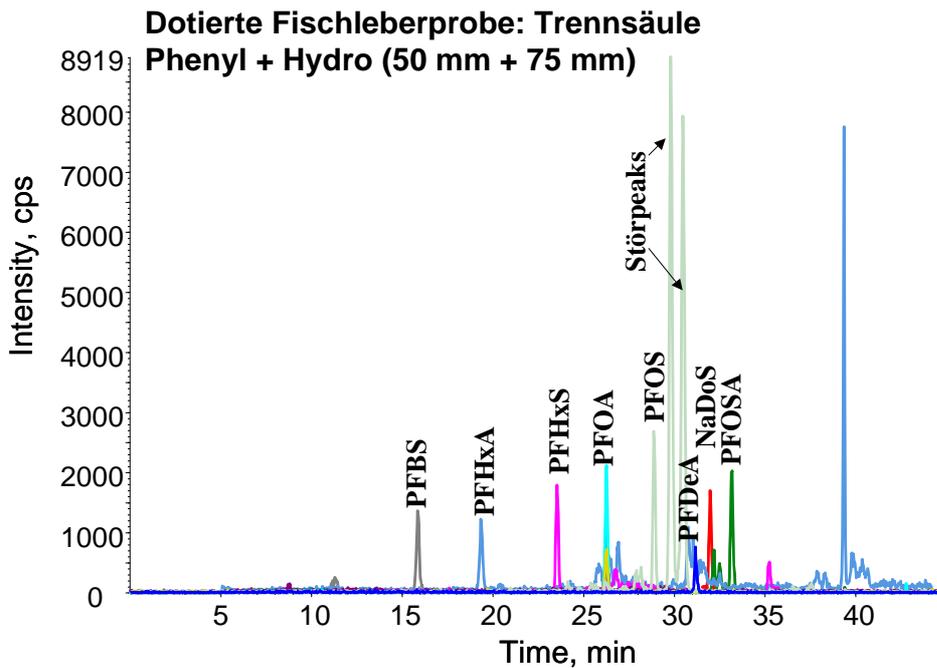


Abbildung 55: Auftrennung einer dotierten Fischleberprobe durch eine Säulenkombination aus Phenyl- und Hydrosäule (50 mm + 75 mm)

Durch diese Säulenkombination wurden also zum einen die Störpeaks beim PFOS erfolgreich abgetrennt, zum anderen lässt diese Säulenkombination eine Unterteilung in Zeitfenster zu. Sowohl für die Biotaprobennmessung als auch für die Messung von Seewasser- und Sedimentproben wurde diese Säulenkombination fortan benutzt (ab 2006).

Die Störung vom PFOS lässt sich durch die weitere Säulenkombination Phenyl-/Hydro noch weiter vom PFOS abtrennen. Zur weiteren Untersuchung wurde eine Säulenkombination aus Phenylsäule (50 mm) und Hydrosäule (75 mm) benutzt.

Um zu zeigen, dass sich nicht nur die Störmatrix beim PFOS durch diese Säulenkombination vom PFOS abtrennen lässt, sondern dass zumindest eine Störkomponente beim PFOA eliminiert wurde, ist im folgenden ein Scanlauf einer Fischleberprobe, die mit einer Hydrosäule aufgetrennt wurde, und dieselbe Probe, die mit der Säulenkombination aus Phenyl- und Hydrosäule aufgetrennt wurde, aufgeführt (Abbildung 56). Von beiden Analysenläufen wurden Scanläufe (125 amu - 1000 amu) aufgenommen und miteinander verglichen. Zu der Retentionszeit, zu der normalerweise PFOA gemessen wird (bei der Hydrosäule bei einer Retentionszeit von 24,99 min), zeigt sich bei Verwendung einer Hydrosäule im Spektrum der Fischleberprobe ein Peak mit der Masse 514,2 amu. Durch die Kombination aus Phenyl- und Hydrosäule findet eine Retentionszeitverschiebung des Peaks mit dieser Masse statt. Die Retentionszeiten der Perfluorooctansäure (Retentionszeit liegt bei 26,25 min) überschneidet sich nun nicht mehr mit der Substanz mit einer Masse von 514,2 amu. Diese Substanz taucht nun bei einer Retentionszeit von 26,55 min auf.

In nachfolgender Abbildung 56 sind die Scanläufe der mit unterschiedlichen Trennsäulen aufgetrennten Probe dargestellt.

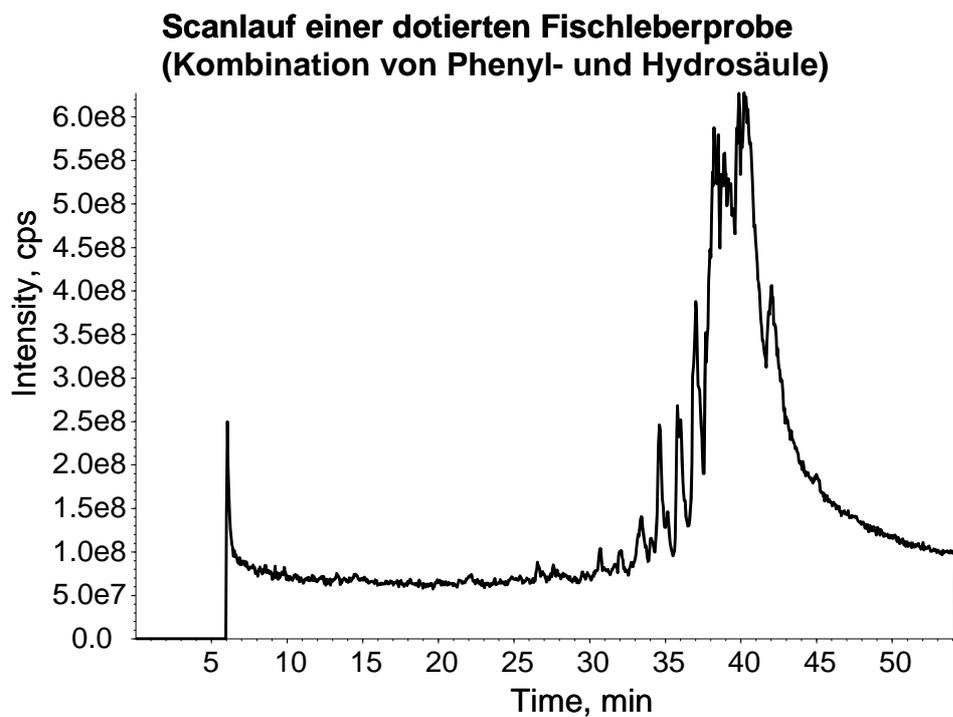
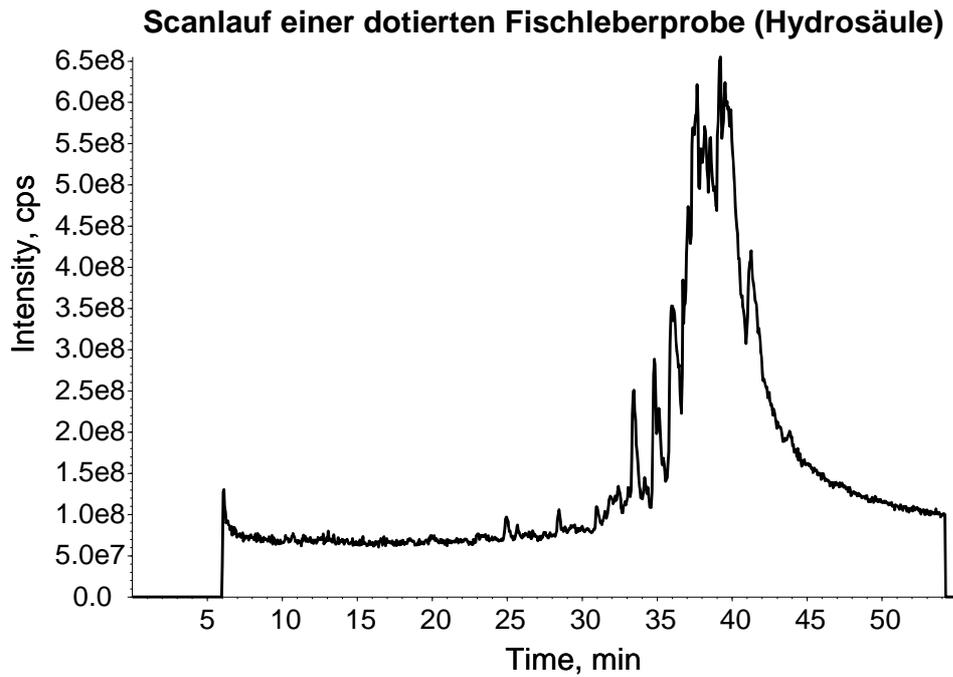


Abbildung 56: Scanlauf einer mit Hydrosäule aufgetrennten Probe (oben) und Scanlauf einer mit der Säulenkombination Phenyl- und Hydrosäule aufgetrennten Probe

Die Scanläufe unterscheiden sich nicht wesentlich voneinander. Jedoch wird ein Unterschied der Trenneigenschaften dieser unterschiedlichen Läufe erkennbar, wenn das Spektrum bei den Retentionszeiten, bei der das PFOA von der jeweiligen Säule eluiert, dargestellt wird.

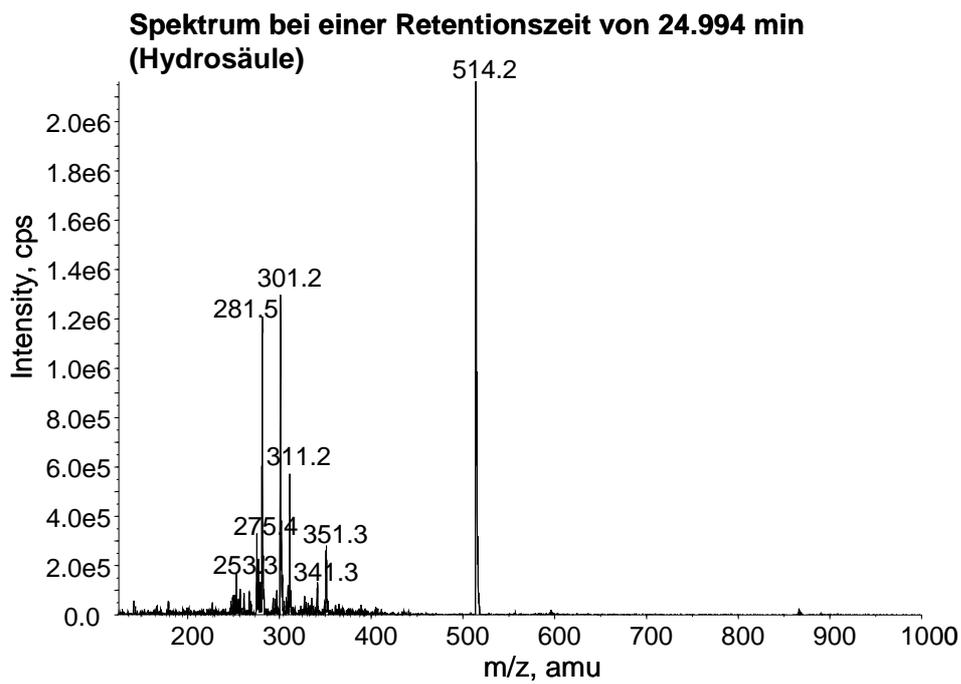
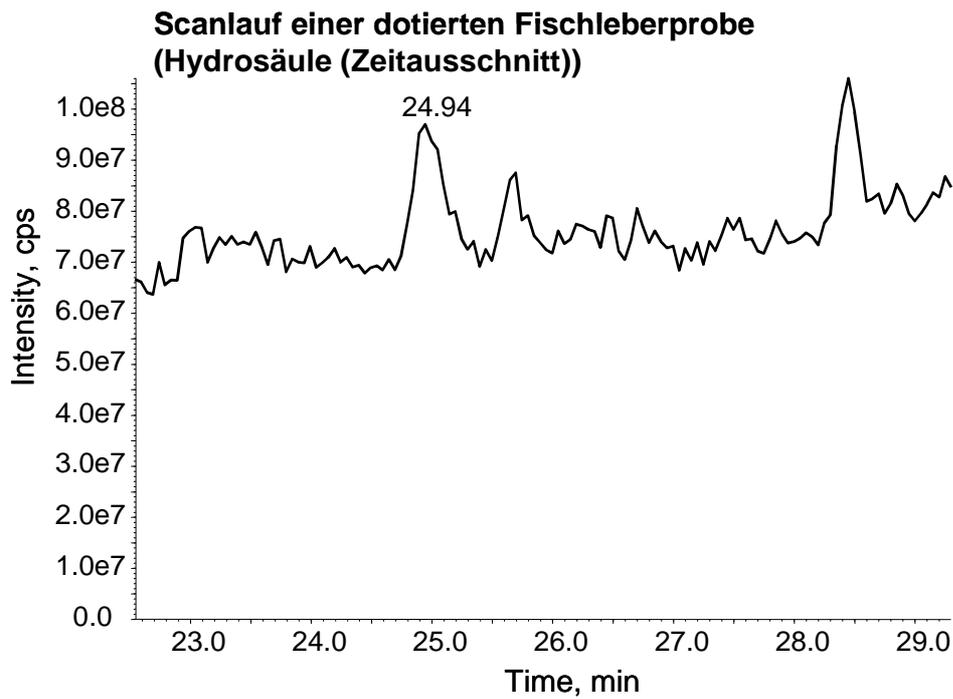


Abbildung 57: Zeitausschnitt eines Scanlaufs einer mit Hydrosäule getrennten Probe (oben) sowie das Spektrum bei einer Retentionszeit von 24,994 min (unten)

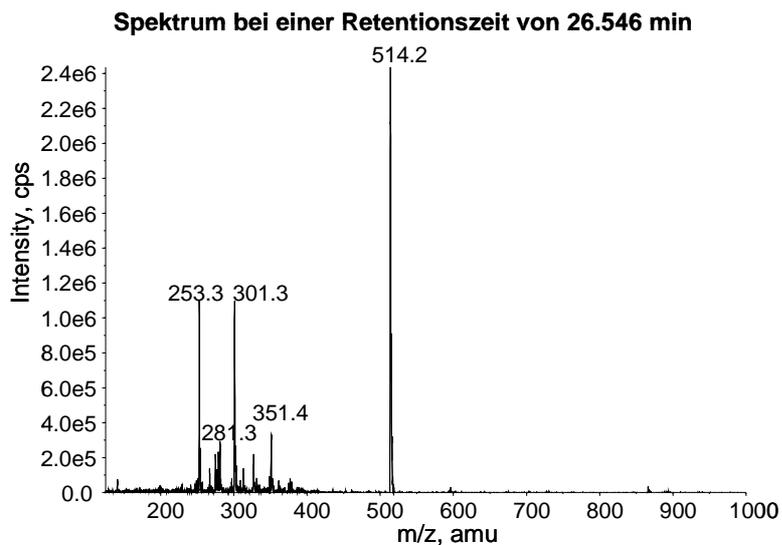
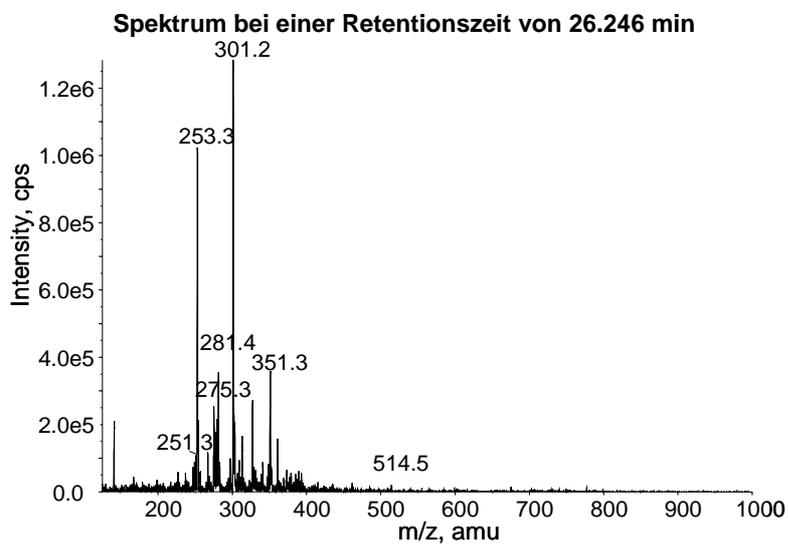
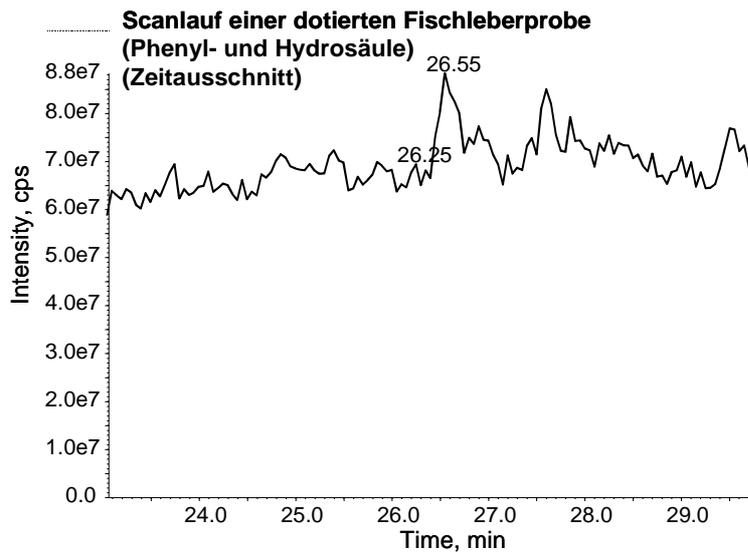


Abbildung 58: Zeitausschnitt eines Scanlaufs einer mit Säulenkombination aus Phenyl- und Hydrosäule getrennten Probe (oben) sowie das Spektrum bei einer Retentionszeit (RT) von 26,246 min (mitte) (RT von PFOA) und das Spektrum bei einer Retentionszeit von 26,546 min (unten) (RT von verschobener Störkomponente)

Durch die Säulenkombination Phenyl- und Hydrosäule wird die Störkomponente (m/z 514,2), die bei Verwendung einer Hydrosäule zur gleichen Retentionszeit wie das PFOA eluiert, länger retardiert. Dadurch erscheint die Masse 514,2 amu im Spektrum erst bei einer Retentionszeit von 26,546 Minuten.

4.1.4.6 Wahl eines geeigneten internen Standards zur Quantifizierung von Biotaprogen

Zur Auswahl eines geeigneten internen Standards zur Quantifizierung von Biotaprogen wurde sowohl eine dotierte als auch eine undotierte Dorschleber- bzw. Dorschmuskelprobe mit einer internen Standardlösung versetzt, die mehrere Standardsubstanzen enthält, und aufgearbeitet.

Weil sich das deuterierte Mecoprop während der bisherigen Versuche als relativ stabil herausstellte, wurde es als Bezugspunkt genommen, um relative Flächenverhältnisse zu bilden. Die relativ zum deuterierten Mecoprop gebildeten Flächenverhältnisse der einzelnen internen Standards und die daraus resultierenden Mittelwerte und Standardabweichungen wurden untereinander verglichen. Hierbei wurden sowohl Kalibrierlösungen als auch eine Blindwertprobe mit in die Berechnungen einbezogen. Im oberen Teil der nachfolgenden Tabelle 57 befinden sich die Einzelwerte der relativ zum deuterierten Mecoprop gebildeten Flächenverhältnisse. Die im zweiten Teil der Tabelle dick markierten Werte zeigen in der oberen Spalte die Mittelwerte der relativen Flächenverhältnisse aus den 3 Kalibrierlösungen (Cal.), gefolgt von den Mittelwerten aus den beiden Leberproben (Leber) und den beiden Filetproben (Filet). Aus den vier Werten wurde wiederum ein Mittelwert gebildet (MW), und die Standardabweichung (SD) und die relative Standardabweichung (RSD) des Mittelwertes (dieser vier Werte) gebildet.

Tabelle 57: Relative Flächenverhältnisse (relativ zum deuterierten Mecoprop) der internen Standards in Kalibrierlösungen und Biotaprobe

	D₃-MCPA	D₃-Mecoprop	D₆-Diuron	D₃-DCIPh	D₃-DBrPh	D₂₅-DoSO₄	¹³C-PFOA	¹³C-PFOS
Cal 0,5 ng/mL	36	100	198	81	27	112	302	408
Cal 5 ng/mL	35	100	217	82	26	118	325	423
Cal 15 ng/mL	35	100	210	79	29	119	311	405
Leber 42 Spike	50	100	57	91	20	101	78	285
Leber 43	55	100	36	94	19	156	108	247
Filet 45 Spike	43	100	100	76	20	51	277	325
Filet 46	43	100	120	73	24	58	319	369
Blindwert	46	100	148	82	26	74	399	489
MW Cal	35	100	209	81	28	116	312	412
MW Leber	52	100	47	93	20	129	93	266
MW Filet	43	100	110	75	22	54	298	347
Blind	46	100	148	82	26	74	399	489
MW	44	100	128	83	24	93	276	378
SD	7	0	68	8	4	35	130	95
RSD	16	0	53	9	15	38	47	25

Werden die Mittelwerte der relativen Flächenverhältnisse untereinander verglichen, so fällt auf, dass das deuterierte Dichlorphenol, das deuterierte Dibromphenol und das deuterierte MCPA die geringste Varianz aufweisen. Das bedeutet, weil aus den unterschiedlichen Matrices (Leber, Filet und Standard) die Mittelwerte und Standardabweichungen gebildet wurden, dass diese relativ unempfindlich auf Matrixeinflüsse reagieren bzw. dass sie genauso beeinflusst werden wie Mecoprop. Anders sieht es beim ¹³C-markierten PFOA aus. Hier ist die relative Standardabweichung mit 47 % ziemlich hoch, was dadurch verursacht wird, dass vor allem das relative Peakflächenverhältnis in den Leberproben geringer ist im Vergleich zu den relativen Peakflächenverhältnissen in Filet und Standard. Das ¹³C-markierte PFOS liegt mit einer relativen Standardabweichung 25 % dazwischen.

Im folgenden wurden für die gleichen Proben die Wiederfindungsraten berechnet (bezogen auf die Standardlösung), wobei die Analyten in den Proben auf unterschiedliche interne

Standards bezogen wurden, um herauszufinden, welcher interne Standard für welchen Analyten am geeignetsten für die Quantifizierung ist.

In Tabelle 58, Tabelle 59 und Tabelle 60 sind die Wiederfindungsraten für die einzelnen Bezüge auf die unterschiedlichen internen Standards aufgeführt. Hierbei wurde PFOA immer auf das ^{13}C -PFOA bezogen.

Tabelle 58: Wiederfindungsraten bei einem Bezug auf ^{13}C -PFOA für alle Carbonsäuren und auf ^{13}C -PFOS für alle Sulfonsäuren und PFOSA

%	PFBS	PFHxA	PFHxS	PFHpA	PFOA Qual.	PFOA Quant.	PFOS	PFNoA	PFDeA	PFOSA
Filet 45 Spike	71	87	84	86	94	96	94	106	88	85
Leber 42 Spike	48	298	74	266	94	97	85	416	384	60

Werden alle perfluorierten Carbonsäuren auf das ^{13}C -PFOA bezogen, so werden in der Leberprobe zu hohe und unrealistische Wiederfindungsraten gefunden. Dies zeigt, dass ^{13}C -PFOA (und PFOA) in der Leberprobe durch Matrix-Einflüsse stark gequentscht wird und zu niedrig bestimmt wird. Alle Komponenten mit wenigen Quensch-Verlusten werden bei Bezug auf ^{13}C -PFOA dadurch zu hoch bestimmt. In Leberproben ist ^{13}C -PFOA folglich nur für PFOA als interner Standard geeignet, nicht aber für die anderen Carbonsäuren. Bei Filet-Proben ist dieser Einfluß kaum vorhanden.

Tabelle 59: Wiederfindungsraten bei einem Bezug auf deuteriertes Dichlorphenol für alle Carbonsäuren und auf ^{13}C -PFOS für alle Sulfonsäuren

%	PFBS	PFHxA	PFHxS	PFHpA	PFOA Qual.	PFOA Quant.	PFOS	PFNoA	PFDeA	PFOSA
Filet 45 Spike	69	80	83	79	96	99	91	99	82	84
Leber 42 Spike	47	66	74	58	84	98	85	85	82	60

Werden nun die perfluorierten Carbonsäuren auf das deuterierte Dichlorphenol bezogen, so unterscheiden sich die Wiederfindungsraten bei der Filetprobe nicht wesentlich von den Wiederfindungsraten der Filetproben, die auf das ^{13}C -PFOA bezogen wurden. Die Wiederfindungsraten in den Leberproben sind diesmal geringer.

Als nächstes werden die Wiederfindungen durch den Bezug auf das ^{13}C -PFOS für alle Analyten berechnet. Hierbei wurde sowohl die Wiederfindungsrate für Proben berechnet, die mit einem Injektionsvolumen von 8 μL als auch mit 2 μL injiziert wurden.

Tabelle 60: Wiederfindungsraten bei einem Bezug auf ¹³C-PFOS für alle Analyten

	%	PFBS	PFHxA	PFHxS	PFHpA	PFOS	PFNoA	PFDeA	PFOSA
Filet	45	74	99	87	96	98	115	98	88
Spike 8 µL									
Leber	42	50	108	77	92	94	123	128	62
Spike 8 µL									
Filet	45	69	96	83	89	92	115	91	89
Spike 2µL									
Leber	42	60	128	86	92	115	127	111	75
Spike 2µL									

Es stellte sich heraus, dass der Bezug der Analyten auf das ¹³C-PFOS mit Ausnahme des PFOA, welches auf das ¹³C-markierte PFOA bezogen wird, am geeignetsten ist.

Bei der Bearbeitung bzw. der Quantifizierung der Individuenproben stellte sich heraus, dass bei einzelnen Proben der ¹³C-PFOA Peak stark gestört war; in diesen Fällen lieferte die Quantifizierung mit Bezug auf ¹³C-PFOS auch beim PFOA bessere Ergebnisse als bei Bezug auf ¹³C-PFOA.

4.2 Methodenvalidierung

4.2.1 Selektivität

Wie in Kapitel 4.1.4 gezeigt, wird die Analyse bei Biotapproben (insbesondere Leberproben) stärker durch die Matrix beeinflusst als bei Wasser- oder Sedimentproben. Die inhärent hohe Selektivität der HPLC-MS-MS Bestimmung reicht z.T. nicht aus und muß kritischer überprüft werden. Spezielle Optimierungen waren deswegen notwendig: 1) die HPLC-Autrennung musste insofern verbessert werden, dass die Störkomponente vollständig vom PFOS abgetrennt wurde (siehe Kapitel 4.1.4.5), 2) bei der MS-MS Bestimmung ist ein Qualifier notwendig. Abbildung 59 zeigt ein Chromatogramm, bei dem die Abtrennung der Störkomponente vom PFOS durch die Verwendung einer Säulenkombination aus Phenyl- und Hydrosäule dargestellt ist

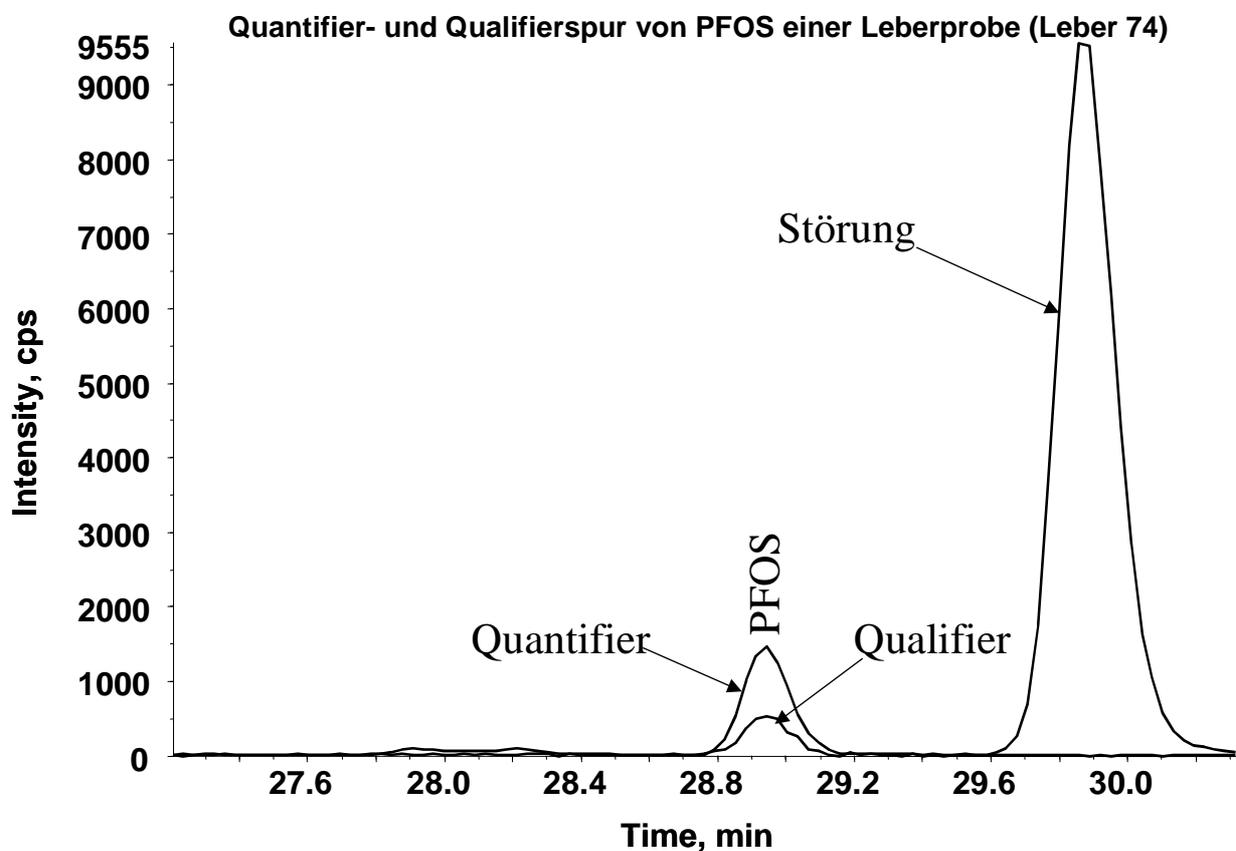


Abbildung 59: Abtrennung der Störungskomponente einer Fischleberprobe vom PFOS durch eine Säulenkombination aus Phenyl- und Hydrosäule (50 mm + 75 mm)

Anhand obiger Abbildung ist erkennbar, dass nach dem PFOS-Peak ein weiterer Peak, der den gleichen Massenübergang wie der Quantifier des PFOS hat, von der Säule eluiert. Diesem Peak fehlt jedoch die Qualifier-Spur. Zwar unterscheidet sich die Masse des Precursors der Störung (498,3 amu) von der des PFOS (499,2 amu), jedoch ist der Massenunterschied nicht groß, so dass der Peak detektiert wird.

4.2.2 Messpräzision

Die Messpräzision wurde bereits in Kapitel 2.2.3 im Validierungsteil zur Wasseranalytik beschrieben.

4.2.3 Methodenpräzision

Zur Bestimmung der Methodenpräzision wurde eine Poolprobe hergestellt, indem mehrere Fischlebern mit einem Küchenmixer homogenisiert wurden. Hieraus wurden sechs Proben parallel mit dem entwickeltem Verfahren aufgearbeitet und vermessen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 61 aufgeführt.

Tabelle 61: Ergebnisse der sechs Parallelproben zur Untersuchung der Methodenpräzision (Angaben in µg/kg)

	PFOA	PFOS	PFNoA	PFDeA	PFOSA
PFC Leber 84 099	0,80 (0,80)	3,52	0,57	0,25	0,21
PFC Leber 85 100	0,46	3,49	0,51	0,23	0,21
PFC Leber 86 101	0,42	3,75	0,66	0,21	0,22
PFC Leber 87 102	0,36	3,68	0,42	0,18	0,22
PFC Leber 88 103	0,44	3,40	0,47	0,23	0,20
PFC Leber 89 104	0,43	3,58	0,41	0,24	0,19
Mittelwert	0,49 (0,42)	3,57	0,50	0,22	0,21
STABW	0,16 (0,04)	0,13	0,09	0,02	0,01
rel.STABW	32,1 (8,9)	3,6	18,5	10,3	4,8
	an BG			eigentl. < BG	

Die kürzerkettigen perfluorierten Analyten (PFBS, PFHxA, PFHxS und PFHpA) waren in der untersuchten Poolprobe nicht nachweisbar. Da auch in den Realproben diese Analyten nicht nachweisbar waren bzw. die Konzentrationen unter der Bestimmungsgrenze lagen, wurden diese Analyten aus Zeitgründen nicht weiter betrachtet; der Schwerpunkt lag bei den Hauptbestandteilen. Die Konzentrationen der PFDeA liegen eigentlich unter der Bestimmungsgrenze von 0,3 µg/kg, wurden hier zum Vergleich noch aufgeführt. Trotz der geringen Konzentration ist die relative Standardabweichung mit 10,3 % noch recht gut. Die Konzentrationen der Perfluorooctansäure liegen an der Bestimmungsgrenze. Die relative Standardabweichung ist mit 32,1 % recht hoch, was daran liegt, dass zum einen recht wenig PFOA in der Probe vorhanden ist, zum anderen ist der Blindwert an PFOA bei der Methodenaufarbeitung recht hoch. Siehe dazu auch Abschnitt 4.2.4. Fast die Hälfte der ermittelten Konzentration ist Blindwertanteil. Für PFOS und PFOSA sind die relativen Standardabweichungen mit 3,6 und 4,8 % gut. Wird der erste Wert der PFOA-Bestimmung als Ausreißer gewertet und weggelassen, ergeben sich die in Klammern in der Tabelle

aufgeführten Werte. Die relative Standardabweichung wird beim Weglassen des ersten Wertes deutlich besser (32,1 % vorher / 8,9 % nachher).

4.2.4 Blindwerte

Methodenblindwert-Untersuchungen wurden bei jeder Probenserie mit durchgeführt. Die Aufarbeitung bzw. Durchführung war analog zu der Probenaufarbeitung. Einziger Unterschied war, dass kein Fisch eingesetzt wurde. Die in ng/mL erhaltenen Werte wurden unter der Annahme eines fiktiven Probeneinsatzes von 2 g auf µg/kg umgerechnet.

In Tabelle 62 sind alle Blindwerte aufgeführt. Hierbei wurde, ebenso wie bei der Homogenisierung der Probe, ein Potter verwendet.

Tabelle 62: Methodenblindwerte bei der Biotaprobenaufarbeitung [µg/kg]

	PFBS	PFHxA	PFHxS	PFHpA	PFOA	PFOS	PFNoA	PFDeA	PFOSA
BW 1	0,000	0,033	0,000	0,111	0,182	0,013	0,035	0,024	0,000
BW 2	0,318 (0,318)	0,035	0,173	0,125	0,196	0,143 (0,143)	0,000	0,000	0,000
BW 3	0,000	0,000	0,000	0,000	0,225	0,000	0,000	0,000	0,000
BW 4	0,000	0,000	0,000	0,000	0,232	0,000	0,000	0,000	0,000
BW 5	0,000	0,000	0,000	0,000	0,267	0,000	0,000	0,000	0,000
BW 6	0,000	0,000	0,000	0,000	0,147	0,000	0,000	0,000	0,000
BW 7	0,117	0,037	0,141	0,034	0,148	0,128	0,006	0,000	0,000
Mittelwert	0,062 (0,020)	0,015	0,045	0,039	0,199	0,041 (0,024)	0,006	0,003	0,000
STABW	0,121 (0,048)	0,019	0,077	0,056	0,045	0,065 (0,051)	0,013	0,009	0,000
9 x STABW	1,1 (0,4)	0,2	0,7	0,5	0,4	0,6 (0,5)	0,1	0,1	0,000

Die Blindwerte sind zwar insgesamt gering, die Schwankung ist jedoch z. T. hoch, so dass die Bestimmungsgrenzen, die durch die Blindwerte bestimmt werden, relativ hoch sind. Vor allem beim Perfluorbutansulfonat ist dies der Fall (siehe auch Bestimmungsgrenzen). Die grau hinterlegten Werte können als Ausreißer gewertet werden. Werden diese beiden Werte in den Berechnungen weggelassen verbessert sich die durch den Blindwert bestimmte Bestimmungsgrenze von 1,1 µg/kg auf 0,4 µg/kg.¹

4.2.5 Wiederfindung

Die Wiederfindungsraten wurden aus der Differenz von dotierten und undotierten Leberpoolproben ermittelt. Hierfür wurde die Leberprobe mit Hilfe eines Küchenstabes homogenisiert. Nach Zugabe von interner Standardlösung (1 mL IS 41) wurde die undotierte Probe nach dem Verfahren, wie es im Anhang beschrieben wird (siehe SOP III.1-III.3), aufgearbeitet. Die dotierten Proben wurden nach Zugabe von 1 mL Spikelösung (4 ng/mL) und einer zusätzlichen Menge von 0,5 mL PFOS (50 ng/mL) analog aufgearbeitet.

¹ Gründe für die hohen Schwankungen kann die noch wenig vorhandene Routine oder die vielen Schritte bei der Aufarbeitung sein, bei welchen die Gefahr einer Kontamination besteht.

In Tabelle 63 und Tabelle 64 sind die Wiederfindungsraten, die sich bei unterschiedlichen Injektionsvolumina ergeben, aufgeführt. In Tabelle 63 sind die Wiederfindungsraten für ein Injektionsvolumen von 5 µL, in Tabelle 64 sind die Wiederfindungsraten für ein Injektionsvolumen von 1 µL aufgeführt.

Tabelle 63: Wiederfindungsraten bei einem Injektionsvolumen von 5 µL [%]

	PFBS	PFHxA	PFHxS	PFHpA	PFOA	PFOS	PFNoA	PFDeA	PFOSA
WFR 1	97	125	112	129	219	97	96	88	53
WFR 2	98	123	115	123	146	99	98	90	57
WFR 3	72	128	94	132	167	100	110	104	69
WFR 4	86	104	102	119	200	94	93	81	54
MW	88	120	106	126	183	98	100	91	58
STABW	12	11	10	6	33	3	7	10	7
Rel STABW %	14	9	9	5	18	3	7	11	13

In der undotierten Probe befindet sich eine große Menge an PFOS. Damit die dotierte Probe bezüglich PFOS nicht außerhalb des kalibrierten Bereiches liegt, wurde das Injektionsvolumen auf 1 µL herabgesetzt.

Tabelle 64: Wiederfindungsraten bei einem Injektionsvolumen von 1 µL [%]

	PFBS	PFHxA	PFHxS	PFHpA	PFOA	PFOS	PFNoA	PFDeA	PFOSA
WFR 1	98	136	109	115	131	105	118	81	81
WFR 2	116	160	145	138	116	132	124	84	92
WFR 3	84	161	106	141	118	125	133	98	105
WFR 4	89	141	109	128	136	110	99	93	79
MW	97	149	117	131	125	118	119	89	89
STABW	14	13	18	12	10	13	14	8	12
Rel STABW %	15	9	16	9	8	11	12	9	13

Die Wiederfindungsraten bei unterschiedlichen Injektionsvolumina sind in Tabelle 65 zusammengefasst. Dadurch lassen sich die Mittelwerte der Wiederfindungsraten bei unterschiedlichen Injektionsvolumina direkt vergleichen.

Tabelle 65: Vergleich der Wiederfindungen bezüglich ihrer Injektionsvolumina [%]

	PFBS	PFHxA	PFHxS	PFHpA	PFOA	PFOS	PFNoA	PFDeA	PFOSA
5 µL	88	120	106	126	183	98	100	91	58
1 µL	97	149	117	131	125	118	119	89	89

Bei einem geringeren Injektionsvolumen werden zwar zum einen die Peaks kleiner, zum anderen wird jedoch auch die zugehörige Matrix minimiert. Der interne Standard, auf den bei den relativen Wiederfindungsraten Bezug genommen wird, ist für die PFOA das ¹³C-markierte PFOA. Für alle übrigen Analyten wird auf das ¹³C-PFOS als interner Standard bezogen. Trotz Bezug auf das ¹³C-PFOA liegen die Wiederfindungsraten sowohl bei der Injektion von 1 µL als auch bei einer Injektion von 5 µL deutlich höher als 100 %. Das lässt vermuten, dass der interne Standard trotz Ähnlichkeit zum Analyten anders von der Matrix

beeinflusst wird als das nicht markierte PFOA. Auch das geringere Injektionsvolumen scheint die These zu unterstützen, da diesmal die Wiederfindung geringer und damit besser ist als bei 5 µL. Bei einem Injektionsvolumen von 5 µL beträgt der Mittelwert der Wiederfindungsrate an PFOA 183 %, bei einem Injektionsvolumen von 1 µL 125 %. Die Wiederfindungsraten von PFHxA und PFHpA sind deutlich höher als 100 % (möglicherweise liegt das daran, dass das ¹³C-PFOS als interner Standard nicht so gut geeignet ist wie beispielsweise ein ¹³C-markierter PFHxA oder ¹³C-PFHpA Standard wäre, der allerdings noch nicht käuflich zu erwerben ist).

4.2.6 Bestimmungsgrenzen

Die Bestimmungsgrenzen wurden getrennt nach Fischmatrix (Leber bzw. Filet) aus den Chromatogrammen von Real-Proben abgeschätzt. Die Bestimmungsgrenzen der Fischproben wurden durch das 3fache Peak-zu-Peak-Rauschen (3 x Npp) mehrerer Proben (sowohl undotiert als auch dotiert) abgeschätzt bzw. ergeben sich aus 9 x SD des Blindwertes. In Tabelle 66 sind die Bestimmungsgrenzen für Fischleberproben aufgeführt.

Tabelle 66: abgeschätzte Bestimmungsgrenze Fischleber [µg/kg Feuchtgewicht]

	PFBS	PFHxA	PFHxS	PFHpA	PFOA	PFOS	PFNoA	PFDeA	PFOSA
3 x Npp	0,1	0,2	0,1	0,4	0,5	0,2	0,2	0,3	0,1
9 x SD (BW)	1,1 (0,4)	0,2	0,7	0,5	0,4	0,6 (0,5)	0,1	0,1	0,0

Bei den Fischleberproben werden die Bestimmungsgrenzen nicht nur durch das Signal-Rausch-Verhältnis, sondern auch durch das Vorhandensein von Blindwerten bestimmt. Eine Ausnahme ist die Bestimmungsgrenze für das Perfluoroctansulfonamid, weil hier kein Blindwert gemessen wurde und somit die Bestimmungsgrenze durch das Signal-Rausch-Verhältnis gegeben ist.

Tabelle 67: abgeschätzte Bestimmungsgrenze Fischfilet [µg/kg Feuchtgewicht]

	PFBS	PFHxA	PFHxS	PFHpA	PFOA	PFOS	PFNoA	PFDeA	PFOSA
3 x Npp	0,04	0,05	0,04	0,04	0,04	0,07	0,07	0,07	0,02
9 x SD (BW)	1,09 (0,4)	0,17	0,69	0,50	0,40	0,58 (0,5)	0,14	0,08	0,00

Die Bestimmungsgrenzen für Fischfiletproben werden mit Ausnahme des Perfluoroctansulfonamids durch Blindwerte limitiert. Beim Perfluoroctansulfonamid wurde kein Blindwert gemessen, und die Bestimmungsgrenze ist deswegen durch das Signal-Rausch-Verhältnis bestimmt.

4.2.7 Arbeitsbereich

Auch für die Bestimmung der Biotaprobe wurden die bereits zuvor in den beiden anderen Validierungsteilen (Wasser und Sediment) erwähnten Kalibrierstandards verwendet. Linearität ist im Bereich von 0,2 bis 20 ng/mL gegeben.

4.2.8 Ringversuch

4.2.8.1 Leberprobenextrakt

Ein Leberprobenextrakt wurde für die Messung mit interner Standardlösung (IS 38, 41 ng/mL D₃-Mecoprop) dotiert. Die Ergebnisse sowohl der analysierten Gehalte und der dazugehörigen „Z-Scores“ als auch der zudotierten Gehalte und der „assigned values“ an Targetanalyten sind in Tabelle 68 aufgeführt.

Tabelle 68: Vergleich der analysierten Werte mit dotierten bzw. „assigned values“ eines Leberprobenextraktes [ng/mL]

	PFHxA	PFHxS	PFHpA	PFOA	PFOS	PFNoA	PFDeA	PFOSA
Dotierter Wert	2,7	19	-	11	45	-	14	6,1
„assigned value“	1,7	17,0	-	12,3	19,3	-	8,9	5,6
Vom BSH analysierter Wert	1,36	18,8	0,00	16,1	19,2	0,66	11,8	5,87
Z-Score BSH	z < 2	z < 2	-	2 < z < 3	z < 2	-	2 < z < 3	z < 2

Für die beiden Hexansäuren PFHxA und PFHxS ist der z-Score < 2, und somit sind die analysierten Werte in Ordnung. Der analysierte Wert von PFOA liegt mit 16,1 ng/mL im Vergleich zum „assigned value“ höher. Ein wesentlich geringerer Gehalt als zudotiert wird für PFOS gefunden. Da die meisten Laboratorien aber ähnliche Werte gefunden haben, liegt der analysierte Wert sehr nah am „assigned value“ mit einem Z-Score von |z| < 2. Für PFNoA wird kein „assigned value“ angegeben. Die Werte der Labore streuen zwischen 0,4 und 2,48 ng/mL. Für PFDeA liegt der z-Score zwar zwischen 2 und 3, jedoch ist der „assigned value“ geringer als der zudotierte Gehalt an PFDeA. Der analysierte Gehalt ist noch geringer als der zudotierte Gehalt. Die Messung der Perfluordecansäure wird demnach auch durch die Matrix beeinflusst. Der analysierte Wert für PFOSA liegt mit 5,9 ng/mL zwischen dem „assigned value“ von 5,6 ng/mL und dem dotiertem Gehalt von 6,1 ng/mL und ist somit als gut zu bewerten.

4.2.8.2 Fischmuskelprobe

5 g Probe wurden mit 1 mL interner Standardlösung (IS 38, 41 ng/mL D₃-Mecoprop) versetzt (für Spikeversuche wurde zusätzlich 1 mL einer Spikelösung (20 ng/mL) zugefügt). Die Probe wurde mit 25 mL Methanol insgesamt 5-mal extrahiert.

Der Versuch wurde wegen der relativ hohen Werte an PFOS und PFOSA mit geringerer Einwaage wiederholt. Anstelle von 5 g wurde nun 1 g Probe eingewogen. Um die Bedingungen anzugleichen, wurden 2 mL Wasser hinzugefügt, die sonst aus den fehlenden 4 g Fisch gekommen wären (unter der Annahme, dass die Fischmuskelprobe einen Wassergehalt von 50 % hat).

Die Extrakte wurden anschließend mit Hilfe einer HR-P-Säule aufgereinigt. Dafür wurde der Extrakt wiederum auf einen Methanolgehalt von 10 % mit Wasser verdünnt.

Die Blindwertermittlung wurde wie folgt durchgeführt: Es wurden 2,5 mL Wasser in ein Zentrifugenröhrchen gegeben, 1 mL interne Standardlösung (IS 38, 41 ng/mL D₃-Mecoprop) hinzugegeben und dieser Blindwert ebenfalls analog zur Probenaufarbeitung aufgearbeitet. (2,5 mL Wasser wurden für den Blindwert eingesetzt, weil angenommen wurde, dass die Fischmuskelprobe ca. 50 % Wasser enthält).

In Tabelle 69 sind Ergebnisse sowohl der analysierten Gehalte und der dazugehörigen „Z-Scores“ als auch der zudotierten Gehalte und der „assigned values“ an Targetanalyten aufgeführt.

Tabelle 69: Vergleich analysierter Werte mit dotierten bzw. „assigned values“ einer Fischmuskelprobe [µg/kg ww]

	PFHxA	PFHxS	PFHpA	PFOA	PFOS	PFNoA	PFDeA	PFOSA
Dotierter Wert	-	22	-	9,7	4,4	-	-	49
„assigned value“	1,0	13,2		10,2	36,5		2,2	20,3
Vom BSH analysierter Wert	0,18	23,99	0,24	13,85	68,25	0,68	2,99	41,25
Z-Score BSH	-	z >3	-	2< z <3	z >3	-	2< z <3	z >3

PFOS, PFOA und PFOSA wurden bereits zuvor (im Validierungsteil zur Wasseranalytik) diskutiert. Auch für PFHxS und PFDeA werden höhere Werte im Vergleich zum „assigned value“ gefunden ($|z|>3$). Für PFHxA werden nur 6 Werte angegeben, von denen 2 Werte mit 36,2 µg/kg und 337 µg/kg deutlich von den restlichen Werten nach oben hin abweichen. Die restlichen Werte liegen zwischen 0,01 und 4,2 µg/kg. Für PFHpA liegen die angegebenen Konzentrationen zwischen 0,06 und 3,1 µg/kg.

Die von uns analysierten Werte liegen z.T. nahe an den „dotierten“ Werten, aber zu hoch im Vergleich zu den „assigned“ Werten. Dies könnte durchaus dahingehend interpretiert werden, dass unsere Methode besser ist als die der Mehrheit der Teilnehmer.

4.3 Ergebnisse

4.3.1 Gehalte im Muskelfleisch von Fischen aus der Nordsee

Mit der entwickelten Methode, bestehend aus methanolischer Extraktion, Ausfrieren von Matrixbestandteilen und HR-P-Clean-up, wurden einige Individuenfischproben aus Nord- und Ostsee aufgearbeitet. Für die Bestimmung wurden an drei Stationen je 2 Individuenproben untersucht. In der Nordsee handelte es sich dabei um das Muskelfleisch von Klieschen. Klieschen sind Plattfische, die sich durch ihre Standorttreue besonders zur Untersuchung eignen.

Die Fischproben wurden durchnummeriert, „M“ ist die Abkürzung für Muskel (Fischfiletproben), die Zahl gibt das Individuum an. Von derselben Fischprobe wurde außerdem noch die Leber untersucht, wofür die Abkürzung L benutzt wurde.

In folgender Abbildung 60 sind die Ergebnisse graphisch dargestellt. Die Werte sind hierbei blindwertkorrigiert, d.h. die Blindwerte der zu dieser Probenserie dazugehörigen Blindwertproben wurden von den Ergebnissen subtrahiert. Die Einzelergebnisse befinden sich in Tabelle 103 im Anhang.

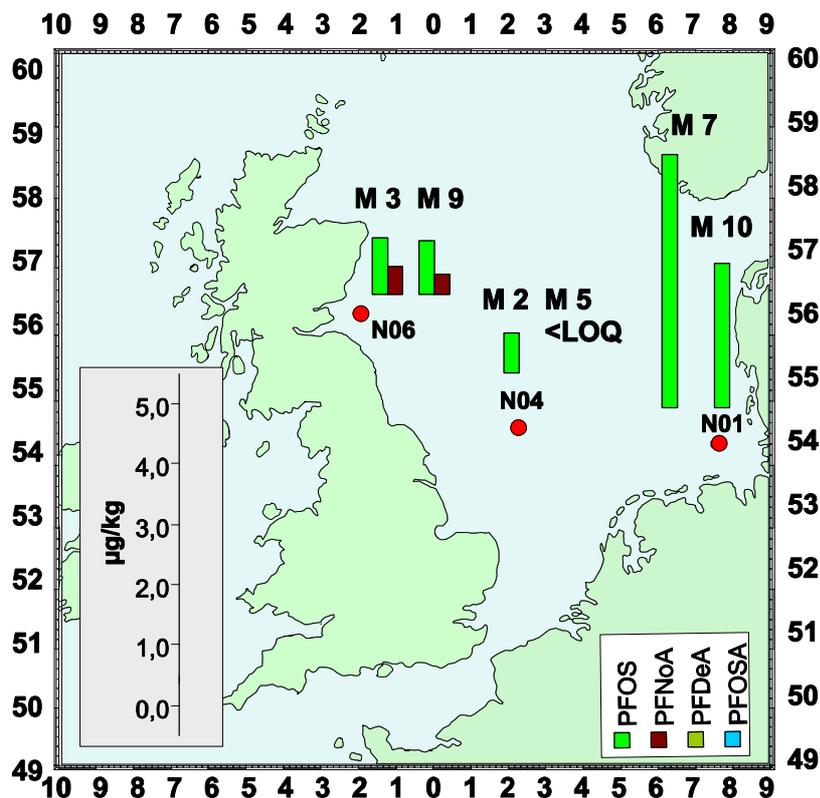


Abbildung 60: Räumliche Verteilung der Konzentrationen ausgewählter PFC in Klieschenfilets (µg/kg Feuchtwicht) in der Nordsee

In den Muskelproben der Nordsee-Klieschen ließen sich – bis auf die Individuenprobe Nr. 5 - nur PFOS und teilweise PFNoA nachweisen und quantifizieren, wohingegen in der Individuenprobe „M 5“ auf der Station „N 04“ keine PFCs quantifizierbar waren. Die am

höchsten belasteten Klieschen aus der Nordsee wurden an der Station „N 01“ gefunden. Hierbei war die am höchsten mit PFOS belastete Kliesche die Individuenprobe „M 7“ (Gehalt an PFOS: 4 µg/kg). Es zeigte sich, daß auch die Leberprobe dieser Kliesche mit einem Gehalt an PFOS von 25 µg/kg die am höchsten belastete Probe war. In den Muskelproben der Individuenproben an der Station „N 06“ ließen sich auch die Perfluorononansäure quantifizieren (0,44 µg/kg bzw. 0,32 µg/kg). In den übrigen untersuchten Fischen aus der Nordsee war die Perfluorononansäure nicht nachweisbar.

4.3.2 Gehalte in Lebern von Fischen aus der Nordsee

Die Konzentrationen in den Leberproben sind höher als die Konzentrationen im Filet. In Abbildung 61 sind die Konzentrationen, die in Leberproben von Klieschen gefunden wurden, graphisch dargestellt.

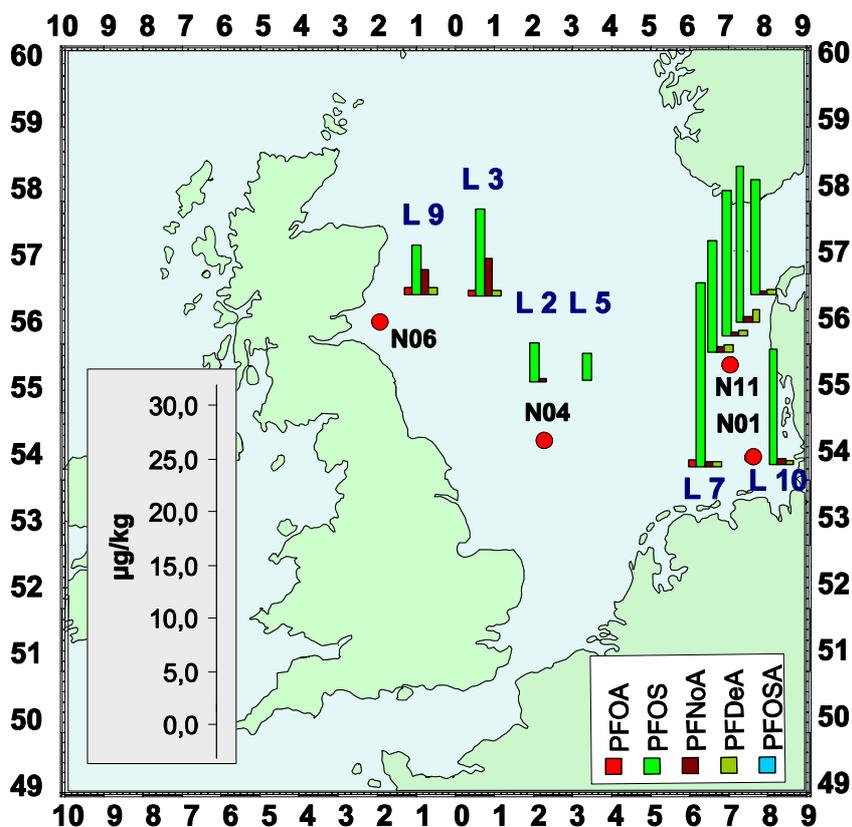


Abbildung 61: Räumliche Verteilung der Konzentrationen ausgewählter PFC in Klieschenlebern (µg/kg Feuchtgewicht) in der Nordsee

Im Gegensatz zum Muskelfleisch ließen sich nun auch in einigen Individuenproben die Perfluordecansäure und die Perfluorooctansäure quantifizieren. Die Ergebnisse der Perfluorooctansäure müssen jedoch als halbquantitativ angesehen werden, weil die Konzentrationen sehr gering sind und der Blindwert bei den geringen Konzentrationen einen großen Einfluß hat. Der Peak des ¹³C-markierten PFOA, welches als interner Standard für das PFOA verwendet wird, wurde zum Teil erheblich von der Matrix beeinflusst. Ein besonderes Problem hierbei war bei einigen Individuenproben (Leberprobe „L3“ Station „N 06“, „L10“ Station „N 01“ und „L 5“ Station „N 04“), daß der Peak des markierten PFOA stärker durch die Matrix beeinflusst wurde als der des nicht markierten. Deswegen wurden die Werte zu hoch berechnet. Es fand eine Berechnung durch das ¹³C-markierte PFOS statt.

Die höchsten Konzentrationen von PFOS wurden in den Individuenproben „L 7“ mit 16 µg/kg und „L 10“ mit 10 µg/kg gefunden (beide von der Station „N 01“). Die Lebern „L 2“ und „L 5“ der Station „N 04“ enthielten 3,5 bzw. 2,3 µg/kg PFOS, die Lebern an der Station „N 06“ 7,7 bzw. 4,5 µg/kg PFOS.

Für weitere Messwerte ließen sich die während der Methodenentwicklung bearbeiteten Klieschenlebern der Station „N 11“ heranziehen. Hierbei handelt es sich jedoch nicht um Individuenproben, sondern um Poolproben (bestehend aus 2-3 Klieschenlebern). Es wurden 4 verschiedene Klieschenpoolproben analysiert. Die Ergebnisse hierzu sind in nachfolgender Tabelle 70 dargestellt. Als Vergleich sind die beiden Individuenproben an der Station „N 01“ aufgeführt.

Tabelle 70: Vergleich der zuvor während der Methodenentwicklung analysierten Leberpoolproben der Nordseestation „N 11“ mit den Individuenproben der Nordseestation „N 01“ (Angaben in µg/kg Feuchtgewicht)

	PFOA	PFOS	PFNoA	PFDeA	PFOSA
Fisch 15-17 Leber (N 11)	< 0,5	9,96	0,50	0,74	n.n.
Fisch 22-24 Leber (N 11)	< 0,5	12,9	0,39	0,60	n.n.
Fisch 25, 27 Leber (N 11)	< 0,5	13,9	0,58	1,07	0,12
Fisch 28, 30 Leber (N 11)	< 0,5	10,3	0,32	0,51	n.n.
Leber 78 (N 01)	0,64	16,4	0,56	0,52	n.n.
Leber 79 (N 01)	< 0,5	10,3	0,56	0,35	0,11

Die Ergebnisse der während der Methodenentwicklung analysierten Proben passen zu den Ergebnissen der Individuenproben. Der Wert an PFOS kann in den Klieschenproben recht unterschiedlich sein und liegt zwischen 10 und 14 µg/kg für die während der Methodenentwicklung analysierten Poolproben und für die Individuen zwischen 10 und 16 µg/kg.

4.3.3 Gehalte im Muskelfleisch von Fischen aus der Ostsee

An der BMP-Station in der Ostsee fanden sich keine Klieschen (K), sondern nur Dorsche (D). An der Station B 01 wurden dagegen Klieschen gefangen. Wie in der Nordsee wurden auch in der Ostsee je zwei Individuenproben untersucht. Hierbei wurden die Dorschproben mit „A“ und „B“ bezeichnet. In nachfolgender Abbildung 62 sind die Ergebnisse dargestellt.

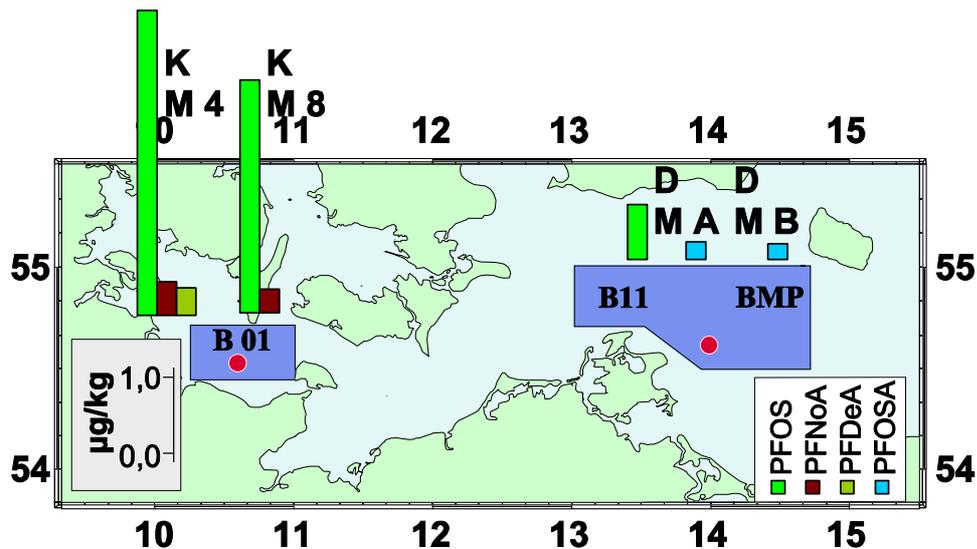


Abbildung 62: Konzentrationen ausgewählter PFC in Fischmuskelproben (Kliesche (K) bzw. Dorsch (D) in $\mu\text{g}/\text{kg}$ Feuchtgewicht in der Ostsee

Die gefundenen Gehalte an PFOS in den beiden Individuenproben der Kliesche liegen bei 3,0 und 3,9 $\mu\text{g}/\text{kg}$, wohingegen nur in der einen Dorschprobe PFOS mit 0,7 $\mu\text{g}/\text{kg}$ quantifizierbar war. Beim Dorsch ist Perfluorooctansulfonamid auch im Fischmuskel (0,2 $\mu\text{g}/\text{kg}$) quantifizierbar, bei der Kliesche hingegen nur in einigen Leberproben (Ostsee). In den beiden Klieschenmuskelproben wurden Konzentrationen von Perfluornonansäure mit 0,4 und 0,3 $\mu\text{g}/\text{kg}$ bestimmt.

4.3.4 Gehalte in Lebern von Fischen aus der Ostsee

In den Leberproben ließen sich – wie auch schon zuvor in den Nordseeproben – neben PFOS auch die länger-kettigen Perfluorcarbonsäuren bestimmen. Sowohl die Perfluornonan- als auch die Perfluordecansäure waren quantifizierbar. Die Proben mit den Bezeichnungen „A“ und „B“ sind wiederum die Dorschproben. Da es sich bei den Proben von „B 01“ und „BMP“ um unterschiedliche Arten von Fischen handelt, die Schadstoffe in unterschiedlicher Art und Weise anreichern können, lassen die Ergebnisse einen unmittelbaren Rückschluß auf eine räumliche Verteilung der PFCs in der Ostsee nicht zu. Ein Vergleich zwischen Klieschenlebern der Nord- und Ostsee ist jedoch möglich. Die Gehalte an PFOS in den Klieschenlebern an der Station „B 01“ liegen bei 24 und 25 $\mu\text{g}/\text{kg}$, die hier also etwas höher belastet sind als die Klieschenlebern an der Nordeestation „N 01“ mit 16 bzw. 10 $\mu\text{g}/\text{kg}$.

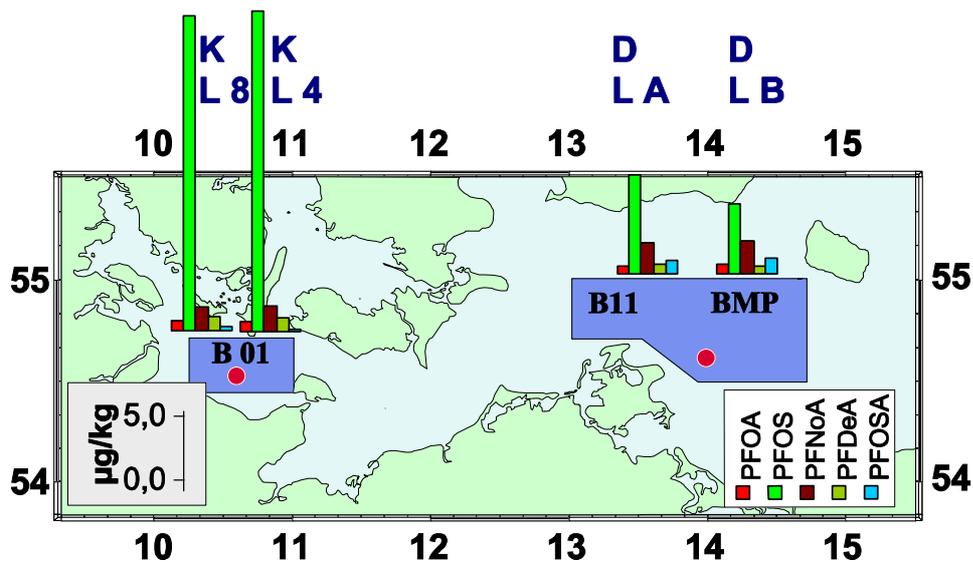


Abbildung 63: Konzentrationen ausgewählter PFC in Leberproben (Kliesche (K) bzw. Dorsch (D)) in µg/kg Feuchtgewicht in der Ostsee

Für eine räumliche Bewertung müssten mehr Proben bzw., da die Gehalte in unterschiedlichen Fischarten variieren können, die gleiche Fischart analysiert werden. Es handelt sich also bei den hier dargestellten Ergebnissen um einen sehr kleinen Überblick, der einen ersten Anhaltspunkt darüber gibt, dass perfluorierte organische Stoffe, und hierbei vor allem PFOS und PFNoA, in Fischen aus Nord- und Ostsee zu finden sind.

5 Diskussion

5.1 Diskussion der Ergebnisse

5.1.1 Diskussion zu den Wasserwerten

Wie schon im Ergebnisteil zur Wasseranalytik erwähnt, war ein deutlicher Gradient der PFC-Konzentrationen in der Deutschen Bucht von den Küsten zur offenen See zu erkennen. Die Elbe lässt sich als wesentliche Quelle für PFCs identifizieren. In der Elbe sind die Konzentrationen an PFOA und PFOS ungefähr gleich hoch, in der offenen See überwiegt die Konzentration an PFOA. Die Konzentration an PFOS nimmt also zur offenen See im Vergleich zum PFOA stärker ab. Möglicherweise liegt das daran, dass PFOS, verglichen mit PFOA, besser am Schwebstoff adsorbiert und durch Sedimentation rascher aus der Wasserphase entfernt wird als PFOA. Diese Annahme wird durch die Ergebnisse der Sedimentuntersuchungen untermauert.

Weitere Eintragsquellen für PFCs in die Nordsee sind der Rhein und die Schelde. Auffallend waren hierbei die im Mündungsbereich der beiden Flüsse gefundenen hohen Konzentrationen an PFBS (Station 11: 3,9 ng/L, Station 12: 2,5 ng/L), die die Konzentrationen an PFOS überstiegen. Der Eintrag vor allem an Perfluorbutansulfonat durch den Rhein wird durch Untersuchungen von Skutlarek et al. (2006) [36] bestätigt. Der erhöhte Gehalt an PFBS ist ein Hinweis einer Produktion der Firma 3M, welche PFBS als Ersatzsubstanz für PFOS benutzt.

Durch die Untersuchung von Isomeren lässt sich der Ursprung der PFC-Kontamination feststellen. Verzweigte Isomere sind typisch für eine Elektrofluorination (ECF), wohingegen lineare Strukturen hauptsächlich auf eine Telomerisation zurückzuführen sind. Langlois untersuchte in ihrer Forschungsarbeit (2006) Wasserproben (Station Stade und Medem der Gauss-Fahrt 419) auf das Vorhandensein von PFOA Isomeren. Zusätzlich wurde in einer technischen Mischung von PFOA 78 % des linearen Isomers und 22 % verzweigte Isomere nachgewiesen; eine untersuchte Telomerlösung enthielt keine verzweigten Isomere. In den Wasserproben fand Langlois nicht nur das lineare Isomer mit 92,3 %, sondern auch noch verzweigte Isomere mit 7,7 %. Beide Wasserproben enthielten eine Zusammensetzung aus verzweigten Isomeren, welche zwischen dem Telomer-PFOA (0 %) und dem ECF-PFOA (22 %) liegt. Somit fand Langlois heraus, dass nicht nur das durch die Telomerisation hergestellte PFOA in Deutschland angewendet wird, sondern dass auch durch Elektrofluorierung produziertes PFOA eingesetzt wird. [37]

5.1.2 Diskussion Schneeproben/Wasserproben Arktis

Auch wenn der Transport über die Meeresströmung mit Sicherheit ein wesentlicher Transportweg ist, sollte die atmosphärische Komponente nicht außer acht gelassen werden. Darum wurden einige Schneeproben von Eisschollen vor der Grönländischen Küste untersucht. In den Schneeproben überstiegen die gefundenen Konzentrationen deutlich die der Wasserproben. Dies kann als Hinweis auf einen atmosphärischen Transport gesehen werden. Perfluorcarbon- und Perfluorsulfonsäuren sind, im Gegensatz zu Fluortelomeralkoholen, nicht flüchtig. Letztere weisen einen hohen Dampfdruck auf und können in der Atmosphäre etwa 20 Tage verbleiben, so dass ein Langstreckentransport z.B. in die Arktis möglich sein kann. [32]

Nebelkammerexperimente haben gezeigt, dass eine Transformation von Fluortelomeralkoholen zu homologen Serien von Perfluorcarbonsäuren in entlegenen Gebieten wie der Arktis bei geringen Gehalten an Stickoxiden geschehen kann. Die Konzentration an Peroxyradikalen muss hoch genug sein, damit dieser Prozess stattfindet. [34]

Durch Messungen von Luftproben in der arktischen Atmosphäre (Nordatlantik und kanadisches Archipelago) konnten Shoeib et al. unter anderem Fluortelomere nachweisen. Somit wurde der atmosphärische Transport von Fluortelomeren in die Arktis bestätigt, und die Möglichkeit der Oxidation zu Perfluorcarbonsäuren ist gegeben. [35]

Eine weitere Möglichkeit der Entstehung von Perfluorcarbonsäuren aus flüchtigen Vorläuferverbindungen fanden Martin et al. heraus. Durch Nebelkammerexperimente wurde nachgewiesen, dass Perfluoralkansulfonamide, die z.B. in Pestiziden eingesetzt werden, eine atmosphärische Überlebenszeit von 20-50 Tagen haben. Durch Experimente, die die atmosphärische Oxidation simulierten, ließen sich Perfluoralkancarboxylate nachweisen, nicht jedoch Perfluoralkansulfonate. [18]

5.1.3 Diskussion zu den Sedimentwerten

Die Untersuchungen der PFCs in Sedimenten aus der Deutschen Bucht bestätigten die Vermutung, dass PFOS stärker als PFOA an Feststoffe adsorbiert wird und dadurch rascher aus der Wasserphase transportiert wird. Stationen mit hohem TOC-Gehalt und damit großem Anteil an organischem Material enthalten deutlich höhere Gehalte an PFOA und PFOS als solche mit niedrigem TOC-Gehalt. In der Nordsee sind das die beiden Stationen „KS 11“ und „SSL“, in der Ostsee die Stationen „ECKBU“, „KFOTN 6“ und „MEBU 2“. Die Station „ODER“ enthält trotz der Nähe zur Odermündung wenig PFOA und PFOS, es handelt sich bei dieser Probe um eine sehr sandige Probe. Bei Bezug der Gehalte auf den TOC-Gehalt werden die Sedimenteigenschaften nivelliert, und eine räumliche Verteilung lässt sich besser erkennen. Bei Bezug auf den TOC-Wert wird vor allem der Gehalt an PFOA an der Station „ODER“ größer als an den Stationen „ECKBU“ und „KFOTN 6“.

5.1.4 Diskussion der Biotadaten

Auf der Station „N01“, die in Küstennähe liegt, werden höhere Konzentrationen für PFOS gefunden als an der küstenfernen Station „N04“. Aufgrund der geringen Datenmenge kann jedoch nicht rückgeschlossen werden, ob die beobachteten Konzentrationsunterschiede durch unterschiedliche Quellen im Wasser zu erklären sind.

5.2 Toxikologische Bewertungen

5.2.1 Toxikologische Bewertung der gefundenen Gehalte in Fischproben für den Menschen

Bisher ist noch nichts über die möglichen toxischen Auswirkungen bekannt, die die in Biotaprobe gefundenen PFOS-Konzentrationen haben können. Zur Bewertung kann jedoch die „täglich tolerierbare Aufnahmemenge“ (TDI) vom Bundesinstitut für Risikoforschung (BfR) herangezogen werden. Das BfR hat einen vorläufigen TDI-Wert vorgeschlagen, nachdem bei Untersuchungen der Landesbehörden von Nordrhein-Westfalen in Zuchtforellen aus einer von zwei untersuchten Teichanlagen im Hochsauerlandkreis hohe Gehalte an

perfluorierten organischen Tensiden (PFT), insbesondere Perfluorooctansulfonsäure (PFOS) festgestellt wurden. Es wurden bis zu 1,18 µg PFOS je Gramm Fischfleisch gefunden [38]. Das BfR schlägt zur Sicherstellung der Gesundheit der Verbraucher einen vorläufigen Wert von 0,1 Mikrogramm je Kilogramm Körpermasse als täglich tolerierbare Aufnahmemenge (TDI) vor. Dieser TDI Wert wurde aus tierexperimentellen Arbeiten mit einem NOAEL (No Observed Adverse Effect Level) von 100 µg pro kg Körpergewicht unter Anwendung eines Sicherheitsfaktors von 100 und eines zusätzlichen Faktors von 10 zur Berücksichtigung der deutlich längeren Halbwertszeit beim Menschen abgeleitet. Der TDI bezeichnet die Menge eines Stoffes, die ein Mensch, gleich welchen Alters, ein Leben lang jeden Tag ohne Gefährdung der Gesundheit aufnehmen kann.

Bezogen auf eine Person von 60 kg Körpergewicht entspricht dies einer duldbaren Aufnahme von 6 µg PFOS pro Tag. Die tolerierbare tägliche Aufnahmemenge wird damit schon durch den Verzehr von 300 g Fisch mit einem Gehalt von 0,02 Mikrogramm je Gramm Fischfleisch ausgeschöpft. Unter der Annahme, dass diese Menge nicht täglich verzehrt wird, sind die Konzentrationen von weniger als 0,02 Mikrogramm PFOS pro Gramm tolerabel.

In Fischfleischproben aus Nord- und Ostsee wurden deutlich geringere Mengen an PFOS im Vergleich zu den hoch kontaminierten Zuchtforellen gefunden (mit Konzentrationen zwischen 0,65 und 4,20 µg/kg etwa 1000 mal weniger). Der im vorherigen Absatz erwähnte tolerierbare Gehalt von 20 µg/kg ist für den höchsten in Fischfiletproben gefundenen Wert etwa um den Faktor 5 höher.[38]

5.2.2 Toxikologische Bewertung von PFT-Gehalten im Trinkwasser

Der lebenslang duldbare Vorsorgewert (Gesundheitliche Orientierungswert / GOW) für schwach bis nicht genotoxische Stoffe oder Stoffgruppen ist laut UBA-Empfehlung 0,1 µg/L. Dieser allgemeine Vorsorgewert gilt im Prinzip für lebenslange Exposition auch gegenüber PFOA, PFOS und weiterer Perfluorierter Tenside (PFT).

Für kürzere als lebenslange Exposition (bei gleichem toxikologischem Endpunkt) bietet der GOW zusätzlich Sicherheit, die befristete Überschreitung („Vorsorge-Maßnahmewerte“, VMW) gesundheitlich und hygienisch tolerierbar macht. Folgende gerundete VMW für Summen aus PFOA und PFOS kommen unter vorsorglicher Verwendung der Interpolationsfaktoren IF₃ und IF₁₀ für Stoffe ohne Wirkungsschwelle der „Maßnahmewert-Empfehlung“ des UBA vom August 2003 in Betracht

> 0,1-0,6 µg/L: tolerierbar für einen Zeitraum von bis zu zehn Jahren (VMW₁₀)

> 0,6-1,5 µg/L: tolerierbar für einen Zeitraum von bis zu drei Jahren (VMW₃)

> 1,5-5,0 µg/L: tolerierbar für einen Zeitraum von bis zu einem Jahr (VMW₁)

> 5,0 µg/L: Handlungswert für Sofortmaßnahmen zur Senkung der Aufnahme von PFOA+PFOS durch Erwachsene über das Trinkwasser (VMW₀)

Bei gleichzeitiger Anwesenheit von PFOA neben PFOS ist die Additionsregel anzuwenden. Dieser Regel zufolge darf die Summe der jeweiligen Quotienten aus stoffspezifischem Messwert und dem fallspezifisch anzuwendenden VMW nicht größer als 1 werden.

GOW (Gesundheitlicher Orientierungswert) des UBA $\leq 0,1 \mu\text{g/L}$. Zielwert (Langfristiges Mindestqualitätsziel bzw. allgemeiner Vorsorgewert für PFOA, PFOS und evtl. weitere PFT). Lebenslange gesundheitliche Vorsorge, z.B. gegen die Anwesenheit weiterer PFT.

LW des UBA $\leq 0,3 \mu\text{g/L}$. Lebenslang gesundheitlich duldbarer Leitwert für alle Bevölkerungsgruppen. Bis zu dieser Konzentration sind Summen aus PFOA und PFOS lebenslang gesundheitlich duldbar.

VMWs $0,5 \mu\text{g/L}$ Vorsorglicher Maßnahmewert für Säuglinge. Vorsorglicher Schutz von Säuglingen, z.B. gegen die Anwesenheit weiterer PFT.

MNW=VMW₀ $5,0 \mu\text{g/L}$ Maßnahmewert für Erwachsene. Trinkwasser für Lebensmittelzwecke nicht mehr verwendbar. [39]

Die im Meerwasser beobachteten Konzentrationen liegen um den Faktor 1000 niedriger.

5.2.3 Toxikologische Bewertung der Konzentrationen im Meerwasser in Bezug auf die Lebewesen im Meer

Schädliche Wirkungen perfluorierter Verbindungen für Lebewesen im Meer treten nach bisherigen Studien erst in relativ hohen Konzentrationen auf, die über den im Meerwasser gefundenen Konzentrationen liegen:

z.B. beträgt die akute Toxizität im Fisch für „Dickkopf-Elritze“ (*Pimephales promelas*) (96-h): $\text{LC}_{50} = 4,7 \text{ mg/L}$ und Regenbogenforelle (*Oncorhynchus mykiss-saltwater*) (96-h): $\text{LC}_{50} = 13,7 \text{ mg/L}$. Untersuchungen auf die Langzeit-Toxizität im Fisch ergaben für „Dickkopf-Elritze“ (*Pimephales promelas*) (42-Tag): $\text{NOEC survival} = 0,3 \text{ mg/L}$ [40]

5.3 Untersuchungen der Korrelationen von PFCs untereinander bzw. PFOA und PFOS mit polaren Pestiziden in Wasserproben

5.3.1 Untersuchung der Korrelationen von PFCs untereinander in Wasserproben aus der Ostsee, der Deutschen Bucht und der übrigen Nordsee

Durch die Korrelationsuntersuchung lassen sich gleiche Verteilungsmuster der PFCs feststellen und möglicherweise auch gleiche Eintragswege aufzeigen. Eine gute Korrelation kann aber nicht nur durch gemeinsame/ähnliche Quellen, sondern auch durch gleiches Verhalten bzw. gleiche Prozesse in der Meeresumwelt bedingt sein. Für die Korrelationsuntersuchungen wurden die Werte der Ostseefahrt (GA 442) und die Werte der Nordseefahrt (GA 446) verwendet.

In der Ostsee ist die Konzentrationsverteilung der PFCs im Vergleich zur Deutschen Bucht gleichmäßiger. In der Ostsee korrelieren PFOA und PFHpA ($R^2 = 0,9618$), sowie PFOS und PFHxS ($R^2 = 0,8608$) und PFOS und PFOA ($R^2 = 0,8087$) miteinander.

In folgender Abbildung 64 ist die Korrelation zwischen PFOA und PFHpA in der gesamten Nordsee (inclusive Deutscher Bucht) dargestellt.

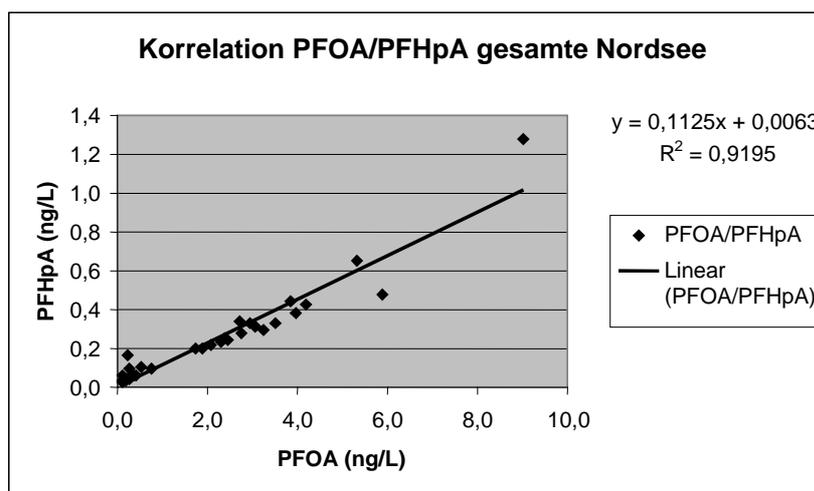


Abbildung 64: Korrelationsgerade von PFOA/PFHpA in der gesamten Nordsee

Die lineare Korrelation zwischen PFOA und PFHpA in der gesamten Nordsee ist mit einem Korrelationskoeffizienten von 0,9195 gegeben. Es ist allerdings erkennbar, dass einige Punkte stark von der Korrelationsgeraden abweichen. Es handelt sich bei dieser Darstellung um eine Gesamtaufnahme der Nordsee und der Deutschen Bucht. Hierbei werden unterschiedliche Wasserkörper und unterschiedliche Eintragsquellen (wie beispielsweise durch die Elbe oder durch den Rhein) in einer Abbildung zusammengefasst. Um Unterschiede erkennen zu können, findet in den folgenden Abschnitten eine Unterteilung der Nordsee in Deutsche Bucht, englischen Kanal und nordöstliche Nordsee statt.

Die Korrelationsgeraden von PFOA und PFHpA in der Ostsee sowie in der Deutschen Bucht und in der übrigen Nordsee sind in nachfolgender Abbildung 65 gemeinsam dargestellt. Hierdurch lassen sich die Korrelationsgeraden direkt miteinander vergleichen.

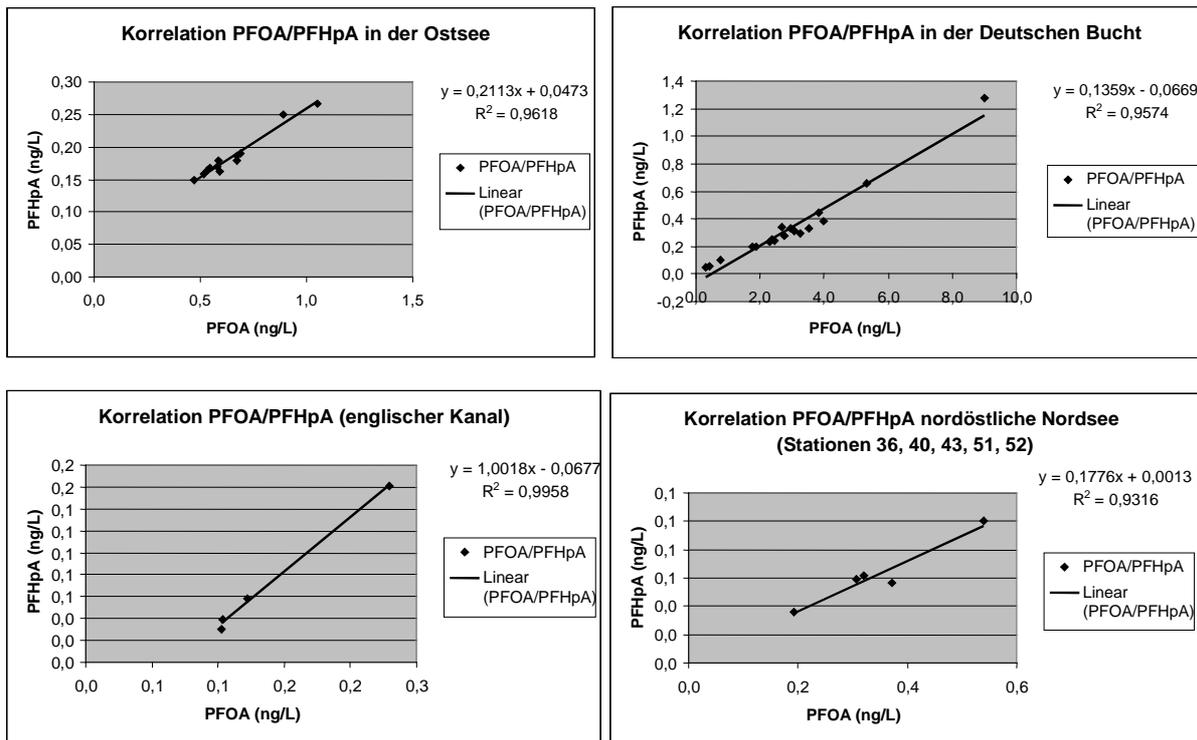


Abbildung 65: Korrelationsgeraden von PFHpA und PFOA in der Ostsee (oben links), in der Deutschen Bucht (oben rechts), im englischen Kanal (unten links) und in der nordöstlichen Nordsee (unten rechts)

Es ist erkennbar, dass für alle drei Korrelationsgeraden ein guter Korrelationskoeffizient ($R^2 = 0,9618$ Ostsee, $R^2 = 0,9574$ Deutsche Bucht, $R^2 = 0,9958$ englischer Kanal und $R^2 = 0,9316$ in der nordöstlichen Nordsee) vorhanden ist. Die Werte in der nordöstlichen Nordsee streuen etwas mehr als die Werte in der Deutschen Bucht und der Ostsee. Die recht gute Korrelation zwischen PFOA und PFHpA sowohl in der Ostsee als auch in der Nordsee einschließlich der Deutschen Bucht lässt auf gemeinsame Quellen von PFOA und PFHpA rückschließen. Die verschiedenen Steigungen der Korrelationsgeraden weisen allerdings auf gewisse räumliche Unterschiede im Muster hin.

Wie bereits anfangs erwähnt, korrelieren auch PFOS und PFHxS sowie PFOS und PFOA miteinander. Die Konzentrationen von PFOS, PFHxS und PFOA in der Ostsee sind in folgender Abbildung 66 dargestellt.

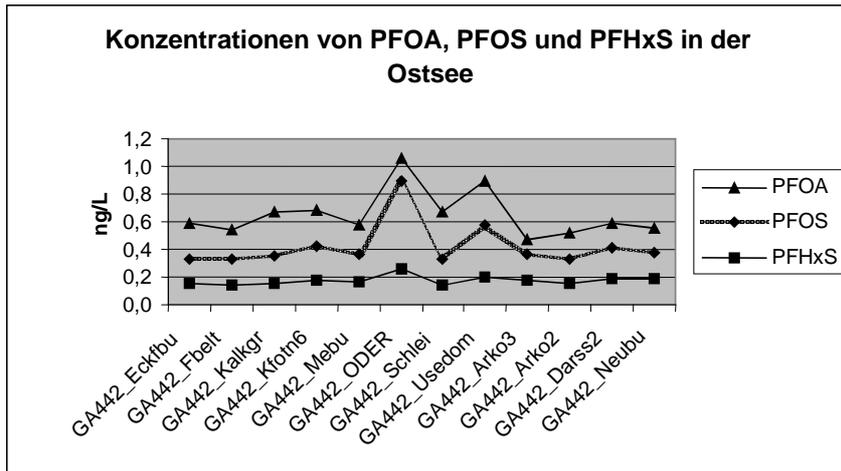


Abbildung 66: Konzentrationen von PFOA, PFOS und PFHxS und in der Ostsee, auf der X-Achse sind die Stationen angegeben, auf der Y-Achse sind die Konzentrationen aufgeführt

Die Konzentrationen an PFHxS (untere verbundene Punkte) verändern sich im Gegensatz zu PFOA (obere verbundene Punkte) und PFOS (mittlere verbundene Punkte) in der Ostsee sowohl absolut als auch relativ kaum. Es ist für alle drei Analyten ein Konzentrationsanstieg an der Station „Oder“ erkennbar.

In nachfolgender Abbildung 67 sind die Korrelationsgeraden von PFOS und PFHxS bzw. PFOS und PFOA in der Ostsee dargestellt.

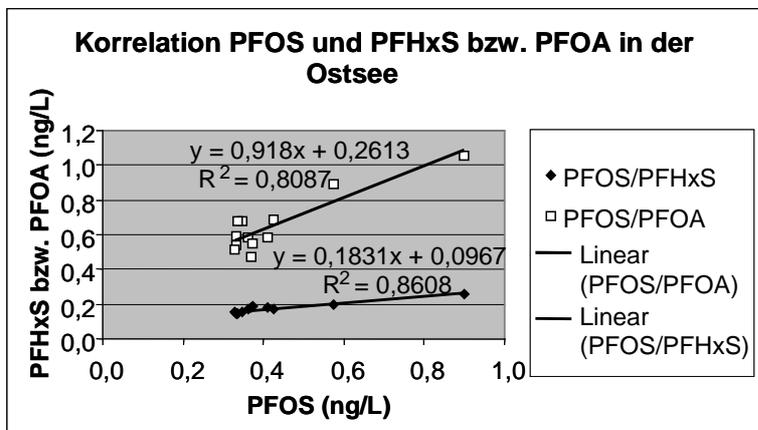


Abbildung 67: Korrelation von PFOS und PFHxS bzw. PFOS und PFOA in der Ostsee

Es lässt sich feststellen, dass die Werte für eine Korrelation von PFOS und PFOA mehr streuen als die Werte zwischen PFOS und PFHxS. Eine größere Streuung der Werte von PFOS und PFOA ist auch in der Deutschen Bucht feststellbar ($R^2 = 0,8895$). Dieser Unterschied ist aus der nächsten Abbildung 68 erkennbar.

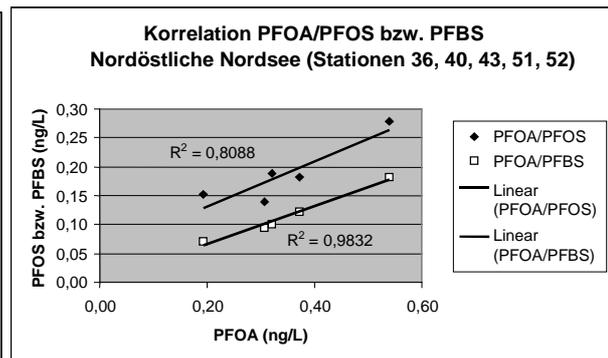
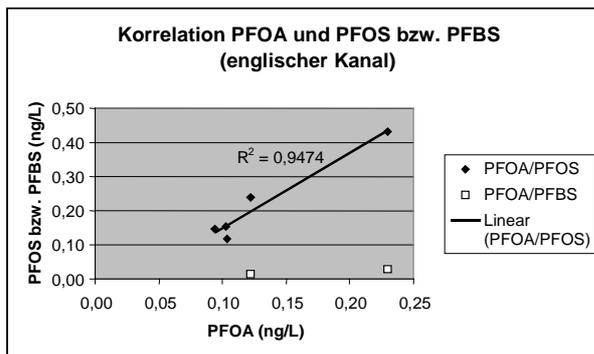
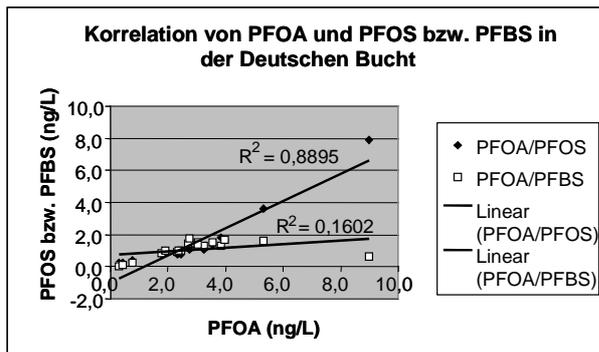


Abbildung 68: Darstellung der Korrelationen von PFOA und PFOS bzw. PFBS in der Deutschen Bucht (oben links) sowie der Korrelationen von PFOA und PFOS bzw. PFBS im englischen Kanal und der nordöstlichen Nordsee (unten links und rechts)

Im englischen Kanal ist die Korrelation zwischen PFOS und PFOA im Vergleich zur Korrelation in der Deutschen Bucht und der nordöstlichen Nordsee besser. Während zwischen PFOA und PFBS in der Deutschen Bucht keine lineare Korrelation feststellbar ist ($R^2 = 0,1602$), ist die Korrelation in der nordöstlichen Nordsee ($R^2 = 0,9832$) gegeben. Da der Eintrag von PFBS in die Nordsee hauptsächlich durch den Rhein erfolgt, haben PFOA und PFBS unterschiedliche Quellen.

Der Konzentrationsverlauf von PFOA, PFOS und PFBS sowohl in der Deutschen Bucht als auch in der übrigen Nordsee ist in Abbildung 69 dargestellt.

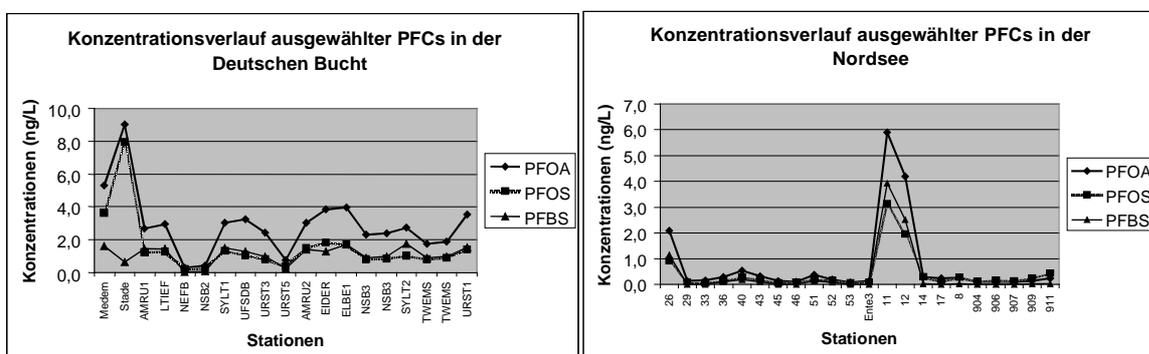


Abbildung 69: Darstellung des Konzentrationsverlaufes von PFOA, PFOS und PFBS in der Deutschen Bucht (links) und in der übrigen Nordsee (rechts)

Durch die Abbildung 69 wird der Unterschied der Korrelationen von PFOA und PFBS noch einmal deutlich. Während sowohl bei PFOA als auch bei PFOS bei der Station Stade (zweiter Punkt auf der linken Seite) ein Anstieg in den Konzentrationen im Vergleich zur Station

Medem (erster Punkt auf der linken Seite) erkennbar ist, ist ein Abfall beim PFBS zu erkennen. Auf der rechten Seite sind die Konzentrationsverläufe von PFOA, PFOS und PFBS nahezu parallel. Sowohl an der Station 11 als auch an der Station 12, beide Stationen befinden sich im Rheinmündungsgebiet, ist für alle drei Analyten eine erhöhte Konzentration feststellbar.

In der folgenden Abbildung 70 sind die Korrelationen von PFOA und PFHxA sowie PFOA und PFHxS dargestellt. Sowohl für die Deutsche Bucht als auch im englischen Kanal sowie der nordöstlichen Nordsee sind die Korrelationen dargestellt.

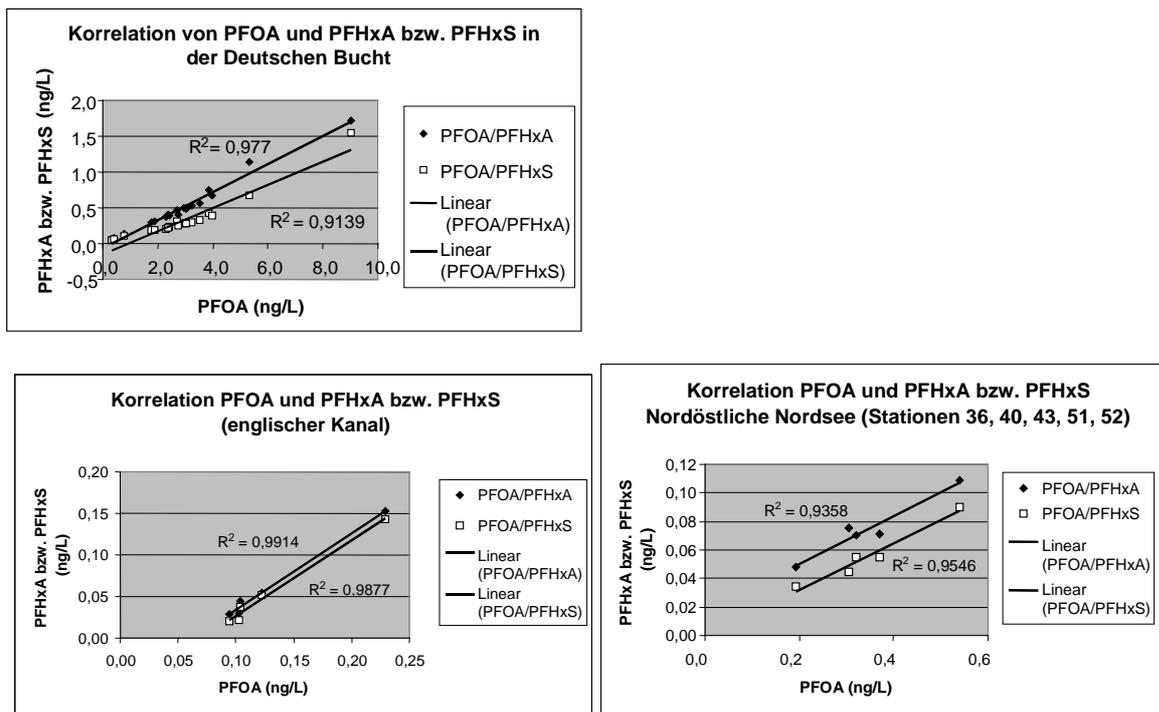


Abbildung 70: Korrelationen von PFOA und PFHxA bzw. PFHxS in der Deutschen Bucht (links oben) im englischen Kanal und in der nordöstlichen Nordsee (unten links und rechts)

Sowohl in der Deutschen Bucht als auch in der nordöstlichen Nordsee ergeben sich für beide Geraden – trotz größerer Streuungen der Werte in der Nordsee - gute Regressionskoeffizienten (R^2 liegt zwischen 0,9139 und 0,9914). Somit kann man annehmen, dass PFOA, PFHxA und PFHxS gemeinsame Quellen haben.

Eine nicht ganz so gute Korrelation zwischen PFOS und PFHxA im Vergleich zu PFOA und PFHxA wird in nachfolgender Abbildung 71 deutlich.

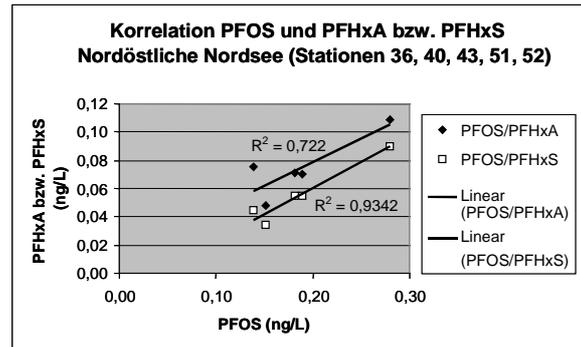
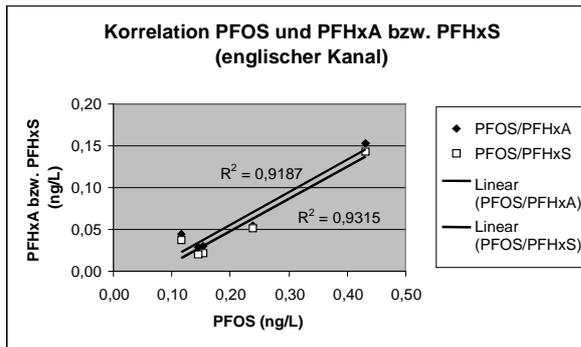
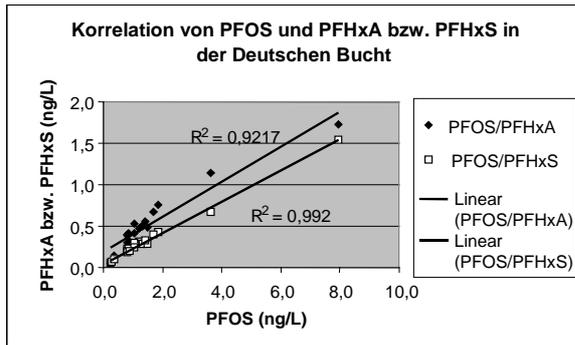


Abbildung 71: Darstellung der Korrelation zwischen PFOS und PFHxA bzw. PFHxS in der Deutschen Bucht (links oben), im englischen Kanal und in der nordöstliche Nordsee (links und rechts unten)

Eine sehr gute Korrelation von PFOS und PFHxS wird sowohl in der Deutschen Bucht ($R^2 = 0,992$) als auch im englischen Kanal ($R^2 = 0,9315$) und der nordöstlichen Nordsee ($R^2 = 0,9342$) gefunden. Eine gemeinsame Quelle für PFOS und PFHxS ist somit sehr wahrscheinlich. Da bei der Herstellung von PFOS PFHxS als Verunreinigung auftreten kann, ist der gemeinsame Ursprung plausibel.

Weniger gut lassen sich die guten Korrelationen zwischen PFOS und PFHpA und PFOS und PFNoA sowohl in der Deutschen Bucht als auch die mäßig gute Korrelation in der nordöstlichen Nordsee erklären. Diese beiden Korrelationsgeraden sind für die Deutsche Bucht, den englischen Kanal und für die nordöstliche Nordsee in folgender Abbildung 72 dargestellt.

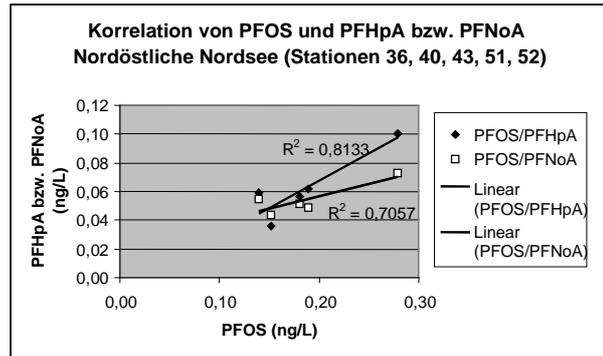
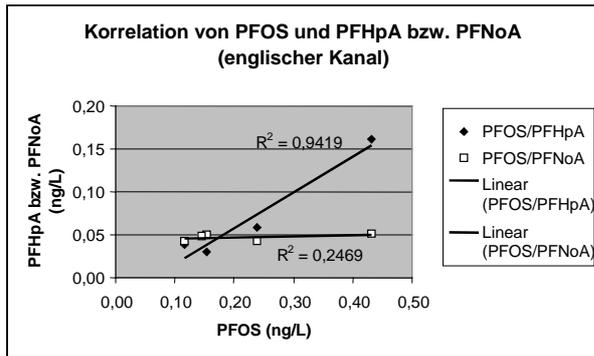
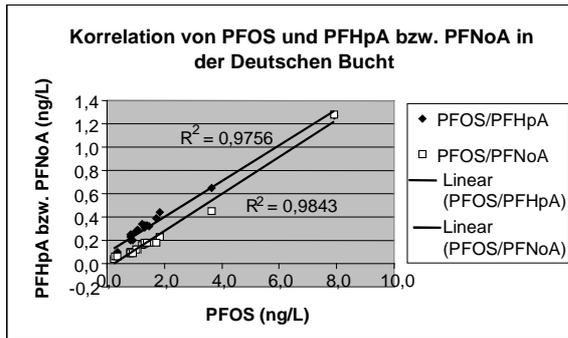


Abbildung 72: Korrelationen zwischen PFOS und PFHpA bzw. PFNoA in der Deutschen Bucht (links oben), dem englischen Kanal und in der nordöstliche Nordsee (links und rechts unten)

Die Werte der Regressionskoeffizienten liegen im englischen Kanal für PFOS/PFHpA bei 0,9419 und für PFOS und PFNoA bei 0,2469. In der nordöstlichen Nordsee ist der Regressionskoeffizient für PFOS/PFNoA mit 0,7057 besser, mit 0,8133 zwischen PFOS/PFHpA schlechter als im englischen Kanal. Bei PFOS/PFHpA und bei PFOS/PFNoA in der Deutschen Bucht sind die Regressionskoeffizienten mit 0,9756 bzw. 0,9843 besser als die in der nordöstlichen Nordsee.

Die Konzentrationsverläufe von PFHxA, PFHxS, PFHpA und PFNoA sowohl in der Deutschen Bucht als auch in der übrigen Nordsee sind in nachfolgender Abbildung 73 dargestellt. Auf der linken Seite befinden sich die Konzentrationsverläufe dieser Analyten in der Deutschen Bucht, auf der rechten Seite die in der übrigen Nordsee.

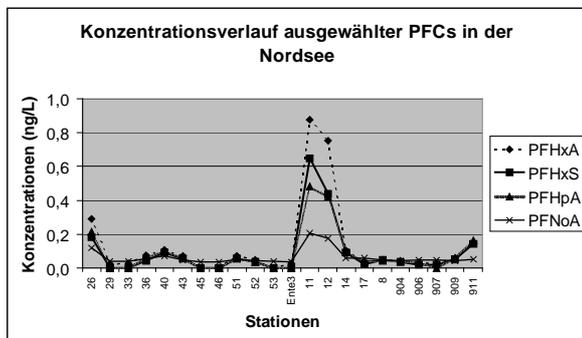
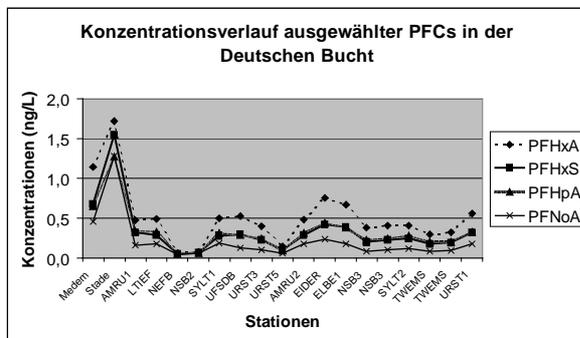


Abbildung 73: Konzentrationsverläufe von PFHxA, PFHxS, PFHpA und PFNoA in der Deutschen Bucht (links) bzw. in der übrigen Nordsee (rechts)

Es ist zu erkennen, dass die beiden Kurven von PFHxS und PFHpA (mittlere beiden Kurvenverläufe) nahezu deckungsgleich in der Deutschen Bucht sind (es ergibt sich ein

Regressionskoeffizient von $R^2 = 0,9865$). Auch die Kurven von PFHxA und PFNoA zeigen einen ähnlichen Verlauf wie der von PFHxS und PFHpA. Der Regressionskoeffizient für eine Korrelation zwischen PFNoA und PFHxA ist mit 0,8528 in der Deutschen Bucht nicht so gut wie die zwischen PFNoA und PFHxS und PFHpA ($R^2 = 0,9771$ bzw. 0,9398). Die übrigen Regressionskoeffizienten in der Deutschen Bucht sind zwischen 0,9334 (PFHxA/PFHxS) und 0,9865 (PFHxS/PFHpA). In der übrigen Nordsee liegen die Regressionskoeffizienten zwischen 0,8532 (PFHxS/PFNoA) und 0,9563 (PFHxA/PFHNoA). Die guten Übereinstimmungen der PFHxS und der PFHpA lassen sich nicht erklären. Es ist zur Zeit kein gemeinsamer Gebrauch dieser beiden Komponenten in kommerziellen Produkten beziehungsweise in der Industrie bekannt.

Gute Korrelationen wie beispielsweise die zwischen PFOS und PFHxS oder zwischen PFHpA und PFOA lassen sich durch gemeinsame Verwendung erklären, die weniger gute Korrelation zwischen PFOA und PFOS lässt sich durch unterschiedliches Verhalten dieser beiden Stoffe erklären. PFOS adsorbiert im Vergleich zu PFOA besser an Schwebstoffen, und somit ist eine stärkere Konzentrationsabnahme im Meerwasser für PFOS feststellbar.

5.3.2 Untersuchung der Korrelationen von PFOA und PFOS in Wasserproben aus der Ostsee und der Deutschen Bucht mit „polaren Pestiziden“

Die PFC-Werte der Ostsee (GA 442) und der Deutschen Bucht (GA 446) lassen sich direkt mit den Pestizidwerten vergleichen, weil die „polaren Pestizide“ aus dem gleichen Extrakt gemessen werden. Hierdurch können gemeinsame Eintragswege und gleiches Verhalten zwischen den PFCs und „polaren Pestiziden“ untersucht werden. Im Vergleich zur Deutschen Bucht ließen sich für die Ostsee weniger gute Korrelationen mit den „polaren Pestiziden“ feststellen. In den folgenden Abschnitten werden die gefundenen Korrelationen zwischen PFOA bzw. PFOS und den „polaren Pestiziden“ in der Ostsee mit den Korrelationen in der Deutschen Bucht verglichen.

Die Untersuchung auf Korrelation von Dichlorprop ((*RS*)-2-(2,4-dichlorphenoxy)propion-säure) und PFOA bzw. PFOS sowohl für die Ostsee als auch die von Dichlorprop und PFOA bzw. PFOS für die Deutsche Bucht sind in nachfolgender Abbildung 74 dargestellt.

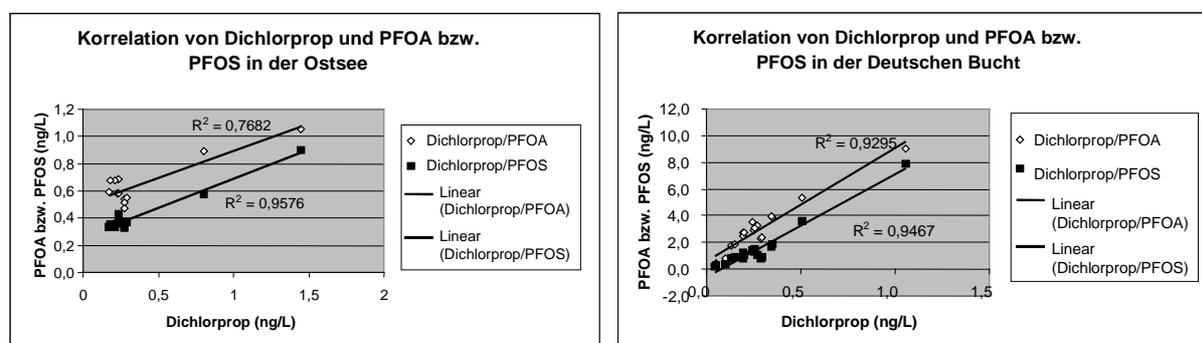


Abbildung 74: Lineare Abhängigkeit von Dichlorprop und PFOA bzw. PFOS in der Ostsee (links) bzw. Dichlorprop und PFOA bzw. PFOS in der Deutschen Bucht (rechts)

Es lässt sich eine lineare Abhängigkeit von Dichlorprop und PFOS sowohl in der Ostsee ($R^2 = 0,9576$) als auch in der Deutschen Bucht ($R^2 = 0,9467$) feststellen. Diese lineare Abhängigkeit ist für Dichlorprop und PFOA im Vergleich zu Dichlorprop und PFOS sowohl in der Ostsee ($R^2 = 0,7682$) als auch in der Deutschen Bucht ($R^2 = 0,9295$) schlechter. Für Isoproturon (3-(4-isopropylphenyl)-1,1-dimethylharnstoff) ergibt sich nur zwischen Isoproturon und PFOS eine gute lineare Abhängigkeit. Diese ist sowohl in der Ostsee als auch in der Deutschen Bucht gegeben (siehe Abbildung 75).

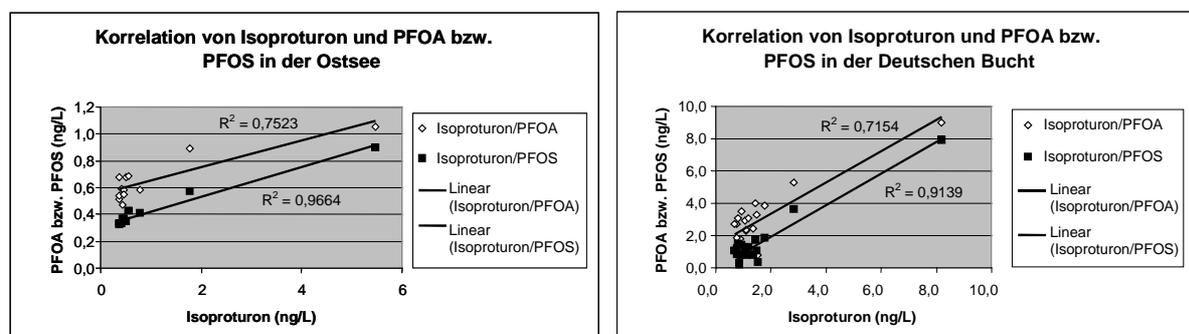


Abbildung 75: Lineare Abhängigkeit von Isoproturon und PFOA bzw. PFOA in der Ostsee (links) bzw. Isoproturon und PFOA bzw. PFOA in der Deutschen Bucht (rechts)

Auch für 2,4-D ((2,4-dichlorphenoxy)essigsäure) ergibt sich für PFOS eine bessere lineare Abhängigkeit als zwischen 2,4-D und PFOA. Sowohl die lineare Abhängigkeit zwischen 2,4-D und PFOA bzw. PFOS in der Ostsee als auch in der Deutschen Bucht sind in folgender Abbildung 76 dargestellt.

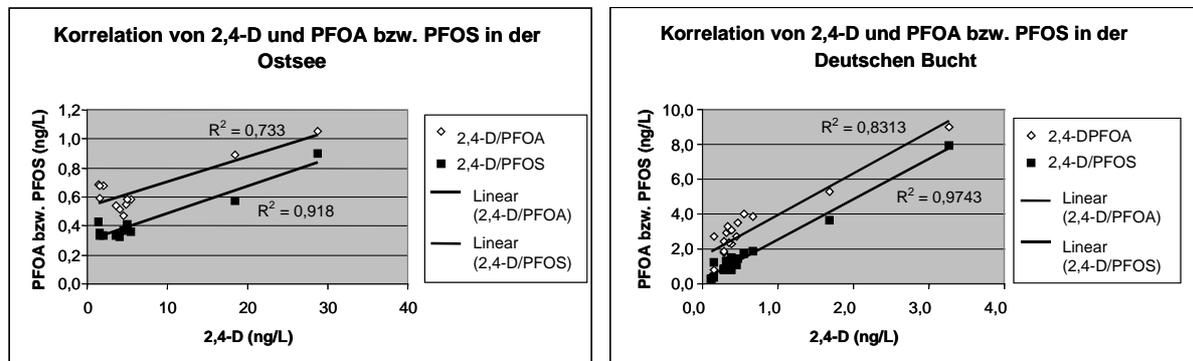


Abbildung 76: Lineare Abhängigkeit von 2,4-D und PFOA bzw. PFOS in der Ostsee (links) bzw. 2,4-D und PFOA bzw. PFOS in der Deutschen Bucht (rechts)

Sowohl in der Ostsee als auch in der Deutschen Bucht ist eine gute lineare Abhängigkeit zwischen 2,4-D und PFOS ($R^2 = 0,918$ Ostsee, $R^2 = 0,9743$ Deutsche Bucht) gegeben. Weder in der Ostsee noch in der Deutschen Bucht ist die Korrelation zwischen PFOA und 2,4-D gut ($R^2 = 0,733$ Ostsee, $R^2 = 0,8313$ Deutsche Bucht).

Im Gegensatz dazu lässt sich zwischen Desethylatrazin (6-chlor-N-(1-methylethyl)-1,3,5-triazin-2,4-diamin) und PFOS bzw. PFOA in der Ostsee im Vergleich zur Deutschen Bucht eine schlechtere lineare Abhängigkeit feststellen. In folgender Abbildung 77 sind die Korrelationsgeraden dargestellt.

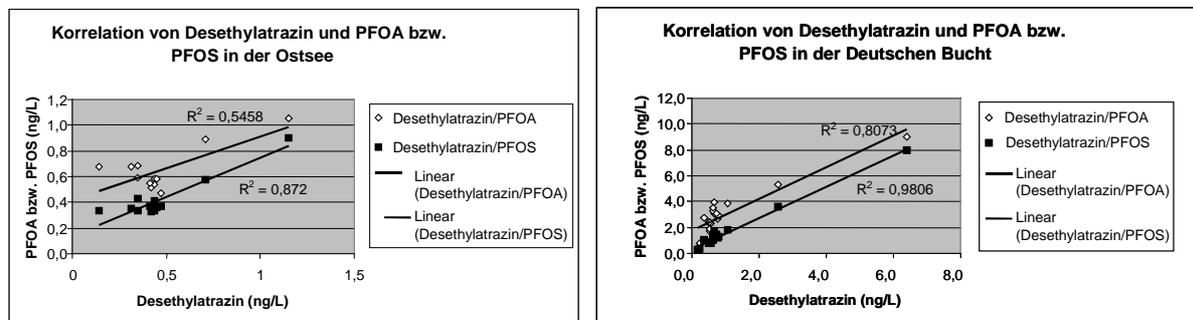


Abbildung 77: Lineare Abhängigkeit von Desethylatrazin und PFOA bzw. PFOS in der Ostsee (links) bzw. Desethylatrazin und PFOA bzw. PFOS in der Deutschen Bucht (rechts)

Zwischen Desethylatrazin und PFOA lässt sich in der Ostsee keine lineare Abhängigkeit feststellen ($R^2 = 0,5458$). In der Deutschen Bucht ist die lineare Abhängigkeit zwischen diesen beiden Stoffen besser ($R^2 = 0,8073$). Eine bessere lineare Abhängigkeit ergibt sich sowohl in der Ostsee ($R^2 = 0,872$) als auch in der Deutschen Bucht ($R^2 = 0,9806$) zwischen Desethylatrazin und PFOS.

Für Hexazinon (3-cyclohexyl-6-dimethylamino-1-methyl-1,3,5-triazin-2,4(1*H*,3*H*)-dione) und PFOS wird sowohl in der Ostsee ($R^2 = 0,9539$) als auch in der Deutschen Bucht ($R^2 = 0,9592$) eine lineare Abhängigkeit festgestellt. Eine schlechtere lineare Abhängigkeit besteht

zwischen Hexazinon und PFOA sowohl in der Ostsee ($R^2 = 0,8289$) als auch in der Deutschen Bucht ($R^2 = 0,7606$). Die beiden Abhängigkeiten sind in folgender Abbildung 78 dargestellt.

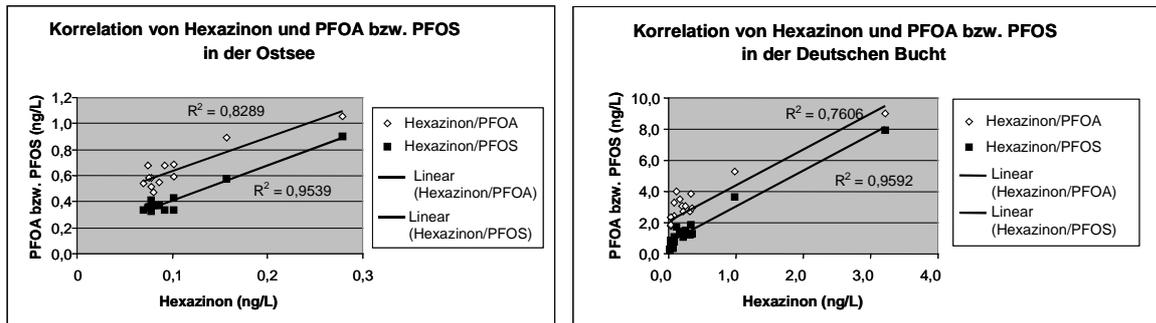


Abbildung 78: Lineare Abhängigkeit von Hexazinon und PFOA bzw. PFOS in der Ostsee (links) bzw. in der Deutschen Bucht (rechts)

In folgender Abbildung 79 sind die Korrelationsgeraden zwischen Chlortoluron (3-(3-chloro-*p*-tolyl)-1,1-dimethylurea) und PFOS bzw. PFOA sowohl in der Ostsee als auch in der Deutschen Bucht dargestellt.

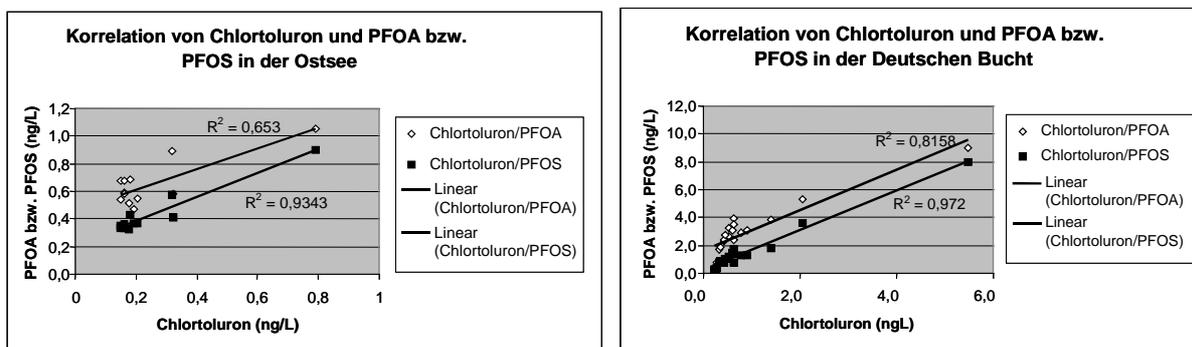


Abbildung 79: Lineare Abhängigkeit von Chlortoluron und PFOA bzw. PFOS in der Ostsee (links) bzw. in der Deutschen Bucht (rechts)

Sowohl in der Ostsee als auch in der Deutschen Bucht ergibt sich zwischen PFOS und Chlortoluron eine gute lineare Abhängigkeit ($R^2 = 0,9343$ Ostsee, $R^2 = 0,972$ Deutsche Bucht). Zwischen Chlortoluron und PFOA ist die lineare Abhängigkeit weder in der Ostsee ($R^2 = 0,653$) noch in der Deutschen Bucht ($R^2 = 0,8158$) gut.

Weitere lineare Abhängigkeiten zwischen PFOA und PFOS und den anderen „polaren Pestiziden“ in der Ostsee werden nicht festgestellt. In der Deutschen Bucht ergeben sich noch weitere lineare Abhängigkeiten zwischen PFOS und anderen „polaren Pestiziden“.

In folgender Tabelle 71 sind die Regressionskoeffizienten für weitere Pestizide und PFOS bzw. PFOA in der Deutschen Bucht aufgeführt.

Tabelle 71: Regressionskoeffizienten (R^2) zwischen PFOS bzw. PFOA und weiteren Pestiziden in der Deutschen Bucht

	PFOS	PFOA
Atrazin	0,9739	0,8032
Diuron	0,988	0,8728
Irgarol	0,967	0,7978
MCPA	0,9277	0,7321
Terbutryn	0,9608	0,7671
Ametryn	0,9634	0,7833
Fenuron	0,972	0,7945
Prometryn	0,9796	0,8365
Simazin	0,969	0,784
Clofibrinsäure	0,9843	0,8936

Im Vergleich zu PFOA besteht zwischen PFOS und den hier aufgeführten Pestiziden immer eine bessere lineare Abhängigkeit. Hieraus lässt sich schließen, dass PFOS und diese Pestizide gleiche Eintragswege in die Deutsche Bucht und eine gleiche Verteilung haben. Die Elbe ist die dominierende Eintragsquelle. Warum diese gleichen Eintragswege bestehen und welche es sind, lässt sich im Augenblick nicht erklären. Hierzu müssten weitere Untersuchungen folgen.

5.4 Vergleich der gefundenen Gehalte in Wasser-, Sediment- und Biotaprobe mit Literaturdaten

5.4.1 Vergleich der gefundenen Gehalte in Wasserproben zu anderen Untersuchungen

Erstmals führten Taniyasu et al. 2003 eine Überwachung von Meerwasser in Küstenregionen durch, um Konzentrationen von perfluorierten Säuren im Oberflächenwasser zu messen [41]. Diese Studien zeigten, dass PFOS und PFOA in parts-per-quadrillion (ppq)-Gehalten vorhanden sind und dass die Gehalte Verbesserungen in der laufenden analytischen Technik erforderten, um durch Reduktion von instrumentellen und verfahrensorientierten Hintergrundwerten niedrigere Detektionsgrenzen zu ermöglichen. Es wurde eine Methode für die empfindliche analytische und Probenahmemethode für den Ultraspurenbereich von PFCs, die zur globalen Überwachung von offenen Meerwasserproben anwendbar ist, entwickelt [15]. Da PFCs wie PFOS, PFHxS, PFOA und PFOSA an verschiedenen Orten einschließlich entlegenen marinen Orten wie die Arktis und die Antarktis in Tieren gefunden wurden, lässt sich der Transport dieser Stoffe durch atmosphärischen Ferntransport und / oder ozeanische Strömung erklären. Aufgrund von Kontaminationen in analytischen Blindwerten – eines der Hauptprobleme bei der Spurenanalytik von perfluorierten Säuren, besonders PFOS und PFOA - sind die Detektionsgrenzen (LOD) von PFCs in Wasserproben (im Gegensatz zu dieser Arbeit) hoch, sie liegen im Bereich von 10 bis 100 ng/L bis ein paar µg/L [20, 22, 41-44]. Konzentrationen von PFOS in Seen und Flüssen liegen im niedrigeren und höheren ng/L-Bereich [41], [44].

Im zentralen Pazifischen Ozean wurden PFOA-Gehalte im Bereich von etwa 10 pg/L, in Küstengebieten Japans bis zu mehreren Tausend pg/L nachgewiesen. PFOA war die Hauptkomponente, die im Meerwasser detektiert wurde, gefolgt vom PFOS. Trotz der Existenz von Studien, die über das Vorkommen von PFCs in biologischen Matrices berichten, liegen sehr wenige Studien über diese Komponenten in abiotischen Matrices wie Luft und Wasser vor [22, 45-47].

Die Anwesenheit von PFCs in Tiefseeproben zeigt die Notwendigkeit, nicht nur Oberflächengewässer zu untersuchen, sondern auch vertikale Profile der PFCs in der Wassersäule zu analysieren. Tiefseeproben, die in Tiefen > 1000 m des Pazifiks und des Sulu Meeres genommen wurden, enthielten Spuren von PFOS und PFOA. Die Tiefsee spielt eine große Rolle in der Dynamik von mehreren POPs; folglich ist es notwendig, ihre Rolle in der globalen Dynamik der PFCs zu untersuchen [12]. Während der Gauss-Fahrt im Jahr 2005 in die Nordsee wurden an zwei Stationen (Ente 3 und Station 907) je eine Probe aus 5 m Tiefe und eine Probe aus 50 m (Ente 3) bzw. 80 m Tiefe (Station 907) genommen. In beiden Proben waren PFOA und PFOS quantifizierbar.

In nachfolgender Tabelle 72 sind die in wässrigen Medien gefundenen Konzentrationen an PFOA und PFOS aufgeführt. Sowohl Meerwasser verschiedener Orte als auch Flusswasser oder Abwässer werden hierbei vergleichend gegenübergestellt.

Tabelle 72: PFOA- und PFOS- Konzentrationen im Wasser aus der Literatur im Vergleich zu den Werten dieser Studie (Angaben in ng/L)

	PFOA	PFOS	Bemerkungen	Referenz
Industrieabwässer	63	n.n.	Elektronikfabrik	Hohenblum et al. 2003 [48]
	440	2500	Lederfabrik	Hohenblum et al. 2003 [48]
	n.n.	120	Metallfabrik	Hohenblum et al. 2003 [48]
	460	140-1200	Papierfabrik	Hohenblum et al. 2003 [48]
	560	1200	Photofabrik	Hohenblum et al. 2003 [48]
Kläranlagenablauf	42-2280	48-4980	USA, 6 Städte ^c	RIKZ 2002 [49]
	22	26	USA, Iowa	Boulanger et al. 2005 [50]
	58-1050	3-68	USA, New York	Sinclair & Kannan 2006 [19]
Kläranlagenablauf	1,3-22,8	1,2-62,6	Finnland, Norwegen, Färöer-Inseln	Kallenborn et al. 2004 [51]
Sickerwasser	28-47500	382-52700	USA, 6 Städte ^c	RIKZ 2002 [49]
Sickerwasser	91,3-516	30,2-187	Finnland und Norwegen	Kallenborn et al. 2004 [51]
Grundwasser	< 3000-105000	4000-110000	Wurtsmith, Michigan	Moody et al. 2003 [52]
Oberflächenwasser	16,7-87100	2,9-37	Japan, River Ai	Morikawa et al. 2006 [53]
	n.b.	< 2,5	Japan, L. Shikotsu	Taniyasu et al. 2003 [41]
	n.b.	< 4-7,4	Japan, L. Biwa	Taniyasu et al. 2003 [41]
	n.b.	0,3-157	Japan 126 Flüsse	Saito et al. 2003 [44]
Oberflächenwasser	< 25	16,8-54,1	Tennessee	Hansen et al. 2002 [22]
	< 25- 598	30,3-144		Hansen et al. 2002 [22]
	21-47	11-39	Erie-See	Boulanger et al. 2004 [54]
	15-70	15-121	Ontario-See	Boulanger et al. 2004 [54]
	26-56	29-138	USA, 6 Städte	RIKZ 2002 [49]
	< 8-35,86	< 0,8-29,26	Lake Michigan	Sinclair et al. 2004 [55]

	PFOA	PFOS	Bemerkungen	Referenz
Oberflächenwasser	4,82-8,23	< 0,25-0,48	Flusswasser in Norwegen	Kallenborn et al. 2004 [51]
	< 2-34	< 2-26	Rhein	Skutlarek et al. 2006 [56]
	< 2-177	< 2-22	Ruhr	Skutlarek et al. 2006 [56]
	2,2-2,6	3,2-3,4	Roter Main ^a	Weremuik et al. 2006 [57]
	14	26	Roter Main ^b	Weremuik et al. 2006 [57]
Regenwasser	8,23-16,8	0,24-2,97	Finnland und Schweden	Kallenborn et al. 2004 [51]
Trinkwasser	n.b.	0,1-51	Japan	Harada et al. 2003 [58]
Trinkwasser	26-27	57-63	USA, 6 Städte ^c	RIKZ 2002 [49]
Trinkwasser	< 2-519	< 2-22	NRW	Skutlarek et al. 2006 [56]
Brackwasser/Meere /Ozeane	0,24-16	0,02-12	Pearl-River und südchinesisches Meer	So et al. 2004 [59]
	0,24-320	0,04-730	Küstengewässer: Südkorea	So et al. 2004 [59]
	0,73-5,5	0,09-3,1	Hongkong	So et al. 2004 [59]
		0,2-25,2	16 Küstengewässer in Japan	Saito et al. 2003 [44]
	n.b.	< 2,5	Japan, Ishikari	Taniyasu et al. 2003 [41]
	n.b.	8-59	Japan, Tokyo Bay	Taniyasu et al. 2003 [41]
	n.b.	4-21	Japan, Osaka Bay	Taniyasu et al. 2003 [41]
	n.b.	< 4	Japan, Hiroshima Bay	Taniyasu et al. 2003 [41]
	n.b.	9-11	Japan, Ariake Bay	Taniyasu et al. 2003 [41]
	n.b.	< 2,5	Japan, Kin Bay	Taniyasu et al. 2003 [41]
	154-192	12,7-25,4	Meerwasser Tokyo Bucht	Yamashita et al. 2004 [15]
	0,1-0,15	0,038-0,073	Mittlerer Atlantik	Yamashita et al. 2004 [15]
	0,088-0,51	< 0,017-0,109	Sulu Meer, 10 m	Yamashita et al. 2004 [15]
	0,076	< 0,017	Sulu Meer, 3000 m	Yamashita et al. 2004 [15]
	0,117	0,024	Sulu Meer, 1000 m	Yamashita et al. 2004 [15]

	PFOA	PFOS	Bemerkungen	Referenz
	0,16-0,42	0,008-0,11	Südchinesisches Meer	Yamashita et al. 2004 [15]
	0,14	0,054-0,078	Ostpazifik	Yamashita et al. 2004 [15]
	0,015-0,035	0,001-0,005	Zentraler und westlicher Pazifik, 0-2 m	Yamashita et al. 2004 [15]
	0,045	0,003	Zentraler und westlicher Pazifik, 4000 m	Yamashita et al. 2004 [15]
	0,056	0,003	Zentraler und westlicher Pazifik, 4400 m	Yamashita et al. 2004 [15]
Meer	3,97-5,60	0,86-21,7	Finnland	Kallenborn et al. 2004 [51]
Meer	6,20-8,48	0,55-1,57	Dänemark	Kallenborn et al. 2004 [51]
Meer	3,53-4,02	< 0,25	Island	Kallenborn et al. 2004 [51]
Meer	3,62-7,24	0,31-1,18	Färöer-Inseln	Kallenborn et al. 2004 [51]
Nord-Atlantik	< 0,030-0,111	< 0,010-0,090		Diese Studie
Offene Nordsee	0,094-0,42	0,027-0,43		Diese Studie
Küstengewässer Nordsee	0,54-5,9	0,28-3,1		Diese Studie
Westliche Ostsee	0,47-1,05	0,33-0,90		Diese Studie
Elbe	6,8-9,0	7,3-7,9		Diese Studie

n.b. : nicht bestimmt ; n.n. nicht nachweisbar

^a vor Klärwerkseinlauf

^b nach dem Klärwerkseinlauf

^c 3M Six City Study (2001) über Decatur, Cleveland, Mobile, Columbus, Pensacola und Port St. Lucie, aus RIKZ 2002

Die in dieser Arbeit in der offenen See (Nordsee und Arktis) gefundenen PFC-Konzentrationen sind mit den Daten von Yamashita et al. (2004) [15] aus dem Pazifik und mittlerem Atlantik vergleichbar. Die in der Elbe und in den Küstengebieten der Nordsee beobachteten Konzentrationen liegen in der Größenordnung wie die in den Küstengebieten Ostasiens gefundenen Gehalte (Tokio Bucht, Hongkong, Südkorea). Die im nordischen Meerwasser von Kallenborn et al. [51] gefundenen PFOA-Konzentrationen liegen deutlich über den in der Nordsee gefundenen Gehalten.

Emissionsferne Oberflächengewässer und Ozeane weisen unabhängig von der Geographie geringe Gehalte an PFOS und PFOA auf [15], [22], [54], [55].

Für die von Kallenborn et al. [51] präsentierte Screeningstudie wurden fünf verschiedene Arten an wässrigen Proben gewählt: Meerwasser, Flußwasser, Regenwasser,

Klärwerksabläufe und Sickerwässer. Bemerkenswerte Konzentrationsunterschiede wurden für die verschiedenen Probenarten gefunden. Die höchsten Konzentrationen wurden in norwegischen Sickerwässern quantifiziert (91,3-516 ng/L PFOA bzw. 30,2-187 ng/L PFOS). Kläranlagenabläufe hatten beträchtlich geringere Konzentrationen (1,3-22,8 ng/L PFOA bzw. 1,2-62,6 ng/L PFOS). Die geringsten Konzentrationen wurden im Flusswasser (4,82-8,23 ng/L PFOA bzw. < 0,25-0,48 ng/L PFOS) und Meerwasser (3,53-8,48 ng/L PFOA bzw. < 0,25-21,7 ng/L PFOS) gefunden. Die Konzentrationen im Regenwasser (8,23-16,8 ng/L PFOA bzw. 0,24-2,97 ng/L PFOS) lagen zwischen denen von Abwasserabläufen und Flusswasserkonzentrationen. In allen Wasserproben, egal welcher Probenart, war PFOA die vorherrschende PFC-Komponente.

Angrenzende Wasserkörper dienen als direkter Empfänger von Klärwerken und Sickerwässern. Kallenborn et al. fanden jedoch heraus, dass, außer für eine Meerwasserprobe, die Wasserproben (Meerwasser, Flusswasser, Niederschlag) nicht die gleichen PFC-Muster zeigen, wie sie zuvor in den Abwasser- oder Sickerwasser-Proben identifiziert wurden. Die Mediane der Meerwasserproben Islands, der Färöer-Inseln, Dänemarks und Finnlands haben ein ähnliches PFC-Muster. PFOA ist dominierend in allen Meerwasserproben (bis zu 70% der PFC-Last), gewöhnlich gefolgt durch PFHxA. Jedoch hat PFOS in finnischen Proben leicht höhere Konzentrationen als PFHxA. Die Konzentrationsunterschiede zwischen den Ländern mit geringerer Population (Island, Färöer-Inseln) und größerer Population (Dänemark, Finnland) sind laut Kallenborn et al. überraschend gering (ungefähr Faktor 2). Deswegen müssen nach Ansicht der Autoren in zukünftigen Untersuchungen der Langstrecken-Transport als bedeutenden Beitrag zur PFC-Last in Erwägung gezogen werden. [51]

Auch Yamashita et al. [15] ermittelten PFOA als Hauptkomponente der perfluorierten Analyten, die im Meerwasser detektiert wurde, gefolgt von PFOS. Relativ hohe Konzentrationen an PFOS, PFHxS und PFOA wurden in der Tokioer Bucht detektiert. PFOA liegt im Konzentrationsbereich von 154 bis 192 ng/L, gefolgt von PFOS (13 bis 25 ng/L). Konzentrationen von PFHxS waren eine Größenordnung geringer als die von PFOS. Hohe Konzentrationen von PFCs in der Tokioer Bucht weisen auf Quellen in Verbindung mit städtischen und industriellen Gebieten in Tokio hin.

Die Konzentrationen von allen Targetanalyten in küstenfernen Gewässern des pazifischen Ozeans bewegten sich im pg/L-Bereich. Veränderungen in den Konzentrationen von PFOA und PFOS in küstenfernen Gewässern waren geringer als in küstennahen Gewässern, was auf eine unspezifische Quelle wie atmosphärischen und hydrospherischen Transport hinweist. PFOSA wurde ebenfalls in den Proben gefunden, die Konzentrationen waren vergleichbar mit denen von PFHxS. [15]

Taniyasu et al. [41] wiesen PFOS in 9 von 25 Oberflächenwasserproben in Japan über der Bestimmungsgrenze (LOD) nach. Die Bestimmungsgrenzen variierten je nach Matrix. Die Bestimmungsgrenzen (LOD) von PFOS, PFHxS und PFBS in Wasserproben variierten von 4 bis 9, 4 bis 11, und 39 bis 60 ng/L. PFOS wurde in Oberflächen-Seewasserproben, die in der Tokioer Bucht gesammelt wurden, in Konzentrationen von 8 bis 59 ng/L (im Mittel 26 ng/L) detektiert. PFHxS und PFBS wurden in keiner der analysierten Wasserproben nachgewiesen. Die gemessenen Konzentrationen von PFOS in Wasserproben der Tokio-Bucht waren mit den Wasserproben (17-54 ng/L), welche stromaufwärts einer Fluorchemikalienfabrik im Tennessee Fluß in den Vereinigten Staaten gesammelt wurden, vergleichbar, aber geringer als die Konzentrationen stromabwärts (75-144 ng/L) der Fluorchemikalienfabrik [22]. Die höchste PFOS-Konzentration mit 144 ng/L, die im Tennessee-Fluss gemessen wurde, war 2,4-fach größer als die höchste Konzentration, die in der Tokioer Bucht gefunden wurde. [41]

Die Konzentrationsbereiche von PFOS in küstennahem Meerwasser von Hongkong, dem Pearl River Delta und dem südchinesischen Meer sowie Korea lagen bei 0,09-3,1, 0,02-12 und 0,04-730 ng/L, während diejenigen von PFOA 0,73-5,5, 0,24-16 und 0,24-320 ng/L waren. Mögliche Quellen der PFCs sind große industrialisierte Gebiete entlang des Pearl River Deltas Südchinas und größere Städte Koreas. Detektierbare Konzentrationen von PFOS und PFOA in Gewässern Südchinas bewegten sich in einen ähnlichen Bereich wie in Küstengewässern Japans und gewisser Regionen Koreas. Konzentrationen von PFCs in Gebieten in koreanischen Gewässern lagen 10-100-fach höher als jene in anderen Gebieten, von welchen hier berichtet wird. Die räumlichen und saisonbedingten Variationen der PFC-Konzentrationen im Oberflächenwasser des Meeres im Pearl River Delta und Südchinas zeigen den starken Einfluss des Pearl Rivers-Ausstroms auf die Größe und Ausdehnung der PFC-Kontamination in Südchina. [59]

12 perfluorierte Tenside (PFT) wurden in einer wissenschaftlichen Forschungsarbeit von Skutlarek et al. 2006 untersucht, und zwar die perfluorierten Carbonsäuren von C₄ bis C₁₂ sowie die perfluorierten Sulfonsäuren mit der Kettenlänge C₄, C₆ und C₈. Im Rhein und in den meisten seiner Nebenflüsse lagen die gemessenen Konzentrationen unter 100 ng/L (Summe). Im Oberflächengewässer des Rheins bewegten sich die PFOA-Konzentrationen zwischen < 2 ng/L bei Neuhausen (Schweiz) und 9 ng/L bei Duisburg. PFOS wurde zwischen < 2 ng/L und 26 ng/L gefunden, die Hauptkomponente des Rheins war Perfluorbutansulfonat mit Konzentrationen zwischen < 2 ng/L und 46 ng/L bei Breisbach. Bei allen Probenahmepunkten wurden PFNoA, PFDeA, PFUnDA, PFDoA und PFHxS nur selten und in sehr geringen Konzentrationen detektiert. Die perfluorierten Tenside wurden in ähnlichen Konzentrationen in den Hauptnebenflüssen des Rheins gefunden mit Ausnahme von Ruhr, Emscher und Lippe. In der Ruhr sowie in der Möhne wurden wesentlich höhere Werte bestimmt (Ruhr: bis zu 446 ng/L, Möhne bis zu 4385 ng/L). In der Ruhr (Mündung bei Duisburg), wurde PFOA mit 48 ng/L als Hauptkomponente nachgewiesen, gefolgt von PFPeA (18 ng/L), PFHxA (12 ng/L), PFBS (9 ng/L) und PFOS (5 ng/L). Die Lippe war mit der Hauptkomponente PFOA (21 ng/L), gefolgt von PFHxA (20 ng/L), PFPeA (9 ng/L), PFOS (6 ng/L) und PFBS (3 ng/L) belastet. Die Emscher war mit 22 ng/L PFOA kontaminiert, gefolgt von PFOS (18 ng/L) und PFHxA (7 ng/L), PFBS (5 ng/L), PFPeA (3 ng/L) und PFHpA (2 ng/L). Die Ruhr hatte bei Meschede-Wehrstapel drei Hauptkomponenten: PFPeA (167 ng/L), gefolgt von PFOA (139 ng/L) und PFHxA (120 ng/L). Die höchsten Konzentrationen wurden in der Möhne bei Heidberg gefunden. Hauptkomponente war PFOA (3640 ng/L), gefolgt von PFHxA (247 ng/L), PFOS (193 ng/L), PFHpA (148 ng/L) und PFPeA (93 ng/L). PFBS (44 ng/L) und PFBuA (22 ng/L) wurden auch detektiert. [36]

Im Vergleich zu den in der Elbe gefundenen Gehalten an PFOA: 6,8-9,0 ng/L und PFOS: 7,3-7,9 ng/L sind die von Skutlarek et al. [56] gefundenen Gehalte von PFOA: < 2-34 ng/L (Rhein) und < 2-177 ng/L (Ruhr) bzw. PFOS: < 2-26 ng/L (Rhein) und < 2-22 (Ruhr) recht hoch. Als hauptsächliche Ursache hierfür kann nach derzeitigem Wissensstand eine landwirtschaftliche Nutzfläche bei Brilon-Scharfenberg verantwortlich gemacht werden, von deren Fläche die Stoffe offensichtlich über zwei kleine Bäche in die Möhne abgeschwemmt werden. Es wird vermutet, dass die Ursache für die Bodenkontamination in der Ausbringung eines PFT-belasteten Bioabfallgemischs zu suchen ist. Der Bioabfall wurde in der Vergangenheit auch in einer Vielzahl von weiteren Flächen in der Region ausgebracht, so dass weitere Punktquellen existieren. [56]

Zusätzlich untersuchten Skutlarek et al 2006 auch noch Trinkwasser im Ruhreinzugsbereich. In diesen wiesen sie (in 15 Städten Nordrhein-Westfalens) messbare PFOA-Gehalte zwischen 22 und 519 ng/L (6 Orte < Bestimmungsgrenze) und Summenwerte aller untersuchten PFCs

zwischen 26 und 598 ng/L nach. In 6 Städten wurden Konzentrationen an PFOA über 100 ng/L bestimmt. Die Trinkwässer aus Brillon, Rüthen, Plettenberg, Lennestadt und Duisburg scheinen dabei aus Ressourcen gewonnen zu werden, die nicht oder nur wenig belastet sind. [56]

Weremuik et al. untersuchten den „Roten Main“ bei Bayreuth auf das Vorhandensein von PFCs. Die gefundenen Konzentrationen lagen bei 2,2 und 2,6 ng/L (PFOA) bzw. 3,2 bis 3,4 ng/L (PFOS) im Oberlauf des Flusses, aber um den Faktor 5 bis 6 höher nach der Einmündung eines Klärwerks. Dort wurden 100 m nach dem Einlauf 14 ng/L (PFOA) bzw. 26 ng/L (PFOS) und nach 1 km noch 12 ng/L bzw. 14,5 ng/L gefunden. [57]

Sowohl die Untersuchungen von Weremuik et al. [57] als auch die von Hansen et al. 2002 [22] zeigen, dass die Gehalte von PFOS und PFOA an quellennahen Oberflächengewässern signifikant ansteigen. Hansen hatte speziell am Tennessee-Fluß flussabwärts der Produktionsstätte Dekatur deutlich erhöhte Gehalte nachgewiesen. Oberflächenwasser, welches vom Tennessee-Fluss in der Nähe einer Fluorchemikalienfabrik gesammelt wurde, enthielt PFOS-Konzentrationen (17 bis 144 ng/L) und PFOA (< 25 bis 598 ng/L), die signifikant niedriger als die Konzentrationen des Grundwassers bei WAFB FTA-02 (Wurtsmith Air Force Base = WAFB; Fire-Training Area Two = FTA-02) waren [22], [52].

Moody et al. 2003 [52] untersuchten Grundwasser eines Feuertrainingsgebietes der Wurtsmith Luftkraftbase in Michigan (USA) (WAFB FTA-02). Dieses Grundwasser enthielt vier perfluorierte Tenside im Konzentrationsbereich von 3 bis 120 µg/L: PFOS, PFHxS, PFOA und PFHxA. Die Konzentrationen von PFOS wurden in einem Konzentrationsbereich von 4 µg/L und 110 µg/L und die Konzentrationen von PFHxS von 9 µg/L bis 120 µg/L gefunden. Grundwasser von allen Quellen enthielt messbare Konzentrationen an PFOS und PFHxS. Die Konzentrationen von PFOA lagen zwischen 3 µg/L bis 105 µg/L und für PFHxA zwischen nicht detektierbar und 20 µg/L.

Saito et al. 2003 [44] untersuchten unter anderem 126 japanische Flussproben auf PFOS. Die Flussproben hatten PFOS-Konzentrationen in einem Bereich von 0,3-157 ng/L, küstennahes Meerwasser (16 Proben) enthielt PFOS-Konzentrationen im Bereich von 0,2-25,2 ng/L. Die Konzentrationen in den Buchten von Nagoya und Koshien waren größer als im offenen Meer. Die Konzentrationen der meisten Proben waren sehr viel geringer als die Gehalte, von denen in den Proben in den USA berichtet wurden, mit Ausnahme der Gehalte der Flüsse Jinzu (135,0 ng/L) und Tama (157 ng/L). Wegen der Quellen für Trinkwasser der Oberflächengewässer des Ara (13,0-38,5 ng/L), Tama (0,7-157,0 ng/L), und Yodo (0,9-27,3 ng/L) für mehr als 8 Millionen Einwohner, die moderat mit PFOS kontaminiert waren, ist mehr Arbeit zur Überprüfung der Exposition mit PFOS notwendig. [44]

Hohenblum et al. 2003 [48] untersuchten PFCs in österreichischen Industrieabwässern. Am häufigsten wurde dabei PFOS in den Abwasserproben oberhalb der Bestimmungsgrenze (50 ng/L) erfasst. Von 15 Proben wurde PFOS in 7 Proben positiv bestimmt. Das Maximum betrug 2500 ng/L, welches im Abwasser eines lederverarbeitenden Betriebes ermittelt wurde. Dieser Wert ist zugleich die höchste in dieser Studie gemessene Konzentration. Vier verschiedene perfluorierte Tenside wurden im Abwasser eines Photobetriebes detektiert. Dieses enthielt 1500 ng/L PFHxA, 560 ng/L PFOA und je 1200 ng/L PFOS und PFNoA. In einem der drei Abwässer aus der Elektronikbranche wurden 63 ng/L PFOA und in einer Probe eines metallverarbeitenden Betriebes 120 ng/L PFOS ermittelt. Alle diese Proben wurden aus betrieblichen Abwässern gezogen, welche in die kommunale Abwasserreinigungsanlage einleiten.

Besondere Bedeutung dürften diese Substanzen in der Photo-, Leder- und in der Papierindustrie haben, geringere Bedeutung in den Branchen Textilverarbeitung, Druckereiwesen und Elektronik. In Abwasserproben einer Druckerei sowie im Abwässern zweier Elektronikfabriken und zweier Textilfabriken wurden PFOA und PFOS nicht nachgewiesen. [48]

5.4.2 Vergleich der gefundenen Gehalte in Sedimentproben zu anderen Untersuchungen

In diesem Abschnitt werden die Sedimentdaten aus der Literatur in Bezug auf die in dieser Arbeit gefundenen Ergebnisse diskutiert. In Tabelle 73 sind die Konzentrationen an PFOS und PFOA im getrockneten Sediment zusammengestellt. Hierbei werden sowohl die in der Literatur gefundenen Analytkonzentrationen als auch die in der vorliegenden Studie bestimmten Gehalte aufgeführt. Da in der Literatur meist nur der Schwerpunkt auf PFOS und PFOA gelegt wird, sind auch nur diese beiden Analyten in der Tabelle aufgeführt.

Tabelle 73: Vergleich Literaturwerte mit den gefundenen Analytkonzentrationen in dieser Studie (Angaben in µg/kg Trockensediment)

Matrix	PFOS	PFOA	Referenz
Hafensediment (Spanien)	Nicht analysiert	10,4-12,4	Alzaga et al. 2005 [60]
Klärschlamm (San Francisco Bucht)	14-2610	< 11-29,4	Higgins et al. 2005 [61]
Sediment (San Francisco Bucht)	0,2-3,8	< 0,1-0,63	Higgins et al. 2005 [61]
Sediment (Niagara Fluss)	0,005-1,1	0,010-0,3	Lucaciu et al. 2005 [62]
Sediment (Ariake Meer, Japan)	0,09-0,14	0,84-1,1	Nakata et al. 2006 [63]
Sediment aus dem Fluss (Kyoto, Japan)	1,1-4,7	0,9-1,2	Senthilkumar et al. 2005 [64]
Sediment (Niederlande) (marines Gebiet)	0,3-9	0,4-3	De Voogt et al. 2005 [65]
Hafensediment (Ijmuiden, Niederlande)	47,6	17,6	De Voogt et al. 2005 [65]
Sediment (Niederlande)	< 0,4-4,6	< 0,4-3,1	Schrap et al. 2004 [66]
Schwebstoff (Niederlande)	< 0,4-47	< 0,4-18	Schrap et al. 2004 [66]
Deutsche Bucht	0,04-2,4	0,08-1,6	Diese Studie
Westliche Ostsee	0,03-0,67	0,06-0,68	Diese Studie

Alzaga et al. 2005 [60] untersuchten sieben Sedimentproben von verschiedenen Gebieten des Handelshafens in Barcelona. Dort wurden bereits einige PFCs in Meerwasserproben identifiziert. PFOA und PFDeA wurden in 50 % der analysierten Proben im Konzentrationsbereich von 10,4 bis 12,4 µg/kg quantifiziert [60]. Diese Werte liegen deutlich über den in der Deutschen Bucht und in der Westlichen Ostsee gefundenen Werte an PFOA.

Higgins et al. 2005 [61] untersuchten sowohl Klärschlamm als auch Sedimente aus der San Francisco Bucht. Die Konzentrationen im Klärschlamm sind dabei deutlich höher als die Konzentrationen in den Sedimenten. Die in den Sedimenten gefundenen Konzentrationen an PFOS von 0,2-3,8 µg/kg und von < 0,1-0,63 µg/kg für PFOA liegen ungefähr im gleichen Konzentrationsbereich wie sie in der vorliegenden Studie gefunden werden. Higgins et al.

2005 fanden außerdem, dass im Sediment vorherrschend PFCs mit geradkettigen Längen vorhanden waren, PFCs mit ungeraden Kettenlängen waren nur in zwei Sedimenten quantifizierbar. [61]

Lucaciu et al. 2005 [62] untersuchten perfluorierte Alkyltenside in Niagara-Fluss-Sedimenten aus unterschiedlichen Jahren (1980-2002). Die Konzentrationen der perfluorcarboxylierten Säuren lagen zwischen 0,01 und 0,3 µg/kg Trockengewicht mit den höchsten Gehalten für PFOA. Perfluorsulfonat-Konzentrationen bewegten sich zwischen 0,005 und 1,1 µg/kg Trockengewicht. Die PFHxS-, PFDS- und PFOSA-Konzentrationen (zwischen 0,005 und 0,4 µg/kg) Trockengewicht lagen niedriger als die gefundenen PFOS-Konzentrationen. Die PFOS-Konzentrationen stiegen während der Zeit der Studie von weniger als 0,4 µg/kg Trockengewicht in den 1980igern auf mehr als 1 µg/kg Trockengewicht im Jahre 2002. Es gibt für alle untersuchten fluorierten organischen Komponenten einen generellen Trend zu ansteigenden Konzentrationen. [62]

Die Konzentrationen von perfluorierten Substanzen in Sedimenten im Ariake See in Japan untersuchten Nakata et al. 2006 [63]. Neben PFOS wurden erhöhte Konzentrationen an PFOA in Watt-Sedimenten (und wahrscheinlich im Porenwasser im Sediment) festgestellt, die als direkte Quelle für das Watt-Ökosystem dienen könnten. Die Ergebnisse von Nakata et al. weisen darauf hin, daß PFOA in benthischen Organismen des Watts akkumulieren, obwohl es sich nicht in der Nahrungskette anreichert. Die Konzentrationen der PFCs in Sedimenten waren signifikant niedriger als die von PCBs, TBT und PAHs. Im Besonderen war die mittlere Konzentration an PFOS im Ariake-See-Sediment (0,11 µg/kg Trockengewicht) ungefähr 1-3 Größenordnungen niedriger als die von PFOA (0,95 µg/kg), PCBs (18 µg/kg), TBT (7,7 µg/kg), und PAH (336 µg/kg). In benthischen Organismen des Watts lag die mittlere Konzentration an PFOS (0,61 µg/kg Feuchtgewicht) auch niedriger als die von PFOA (16 µg/kg), PCBs (52 µg/kg), TBT (67 µg/kg) und PAHs (6,7 µg/kg). Diese Ergebnisse belegen, daß PFOS nicht bevorzugt im Sediment vorhanden ist. Wegen der hohen Wasserlöslichkeit von PFOS im Gegensatz zu anderen unpolaren organischen Kontaminanten befindet es sich in der Wassersäule, und der Beitrag an PFOS im Sediment ist gering. [63]. Die Ergebnisse von Nakata et al. stehen im Gegensatz zu anderen Untersuchungen und den Untersuchungen in dieser Studie. Die gefundenen Konzentrationen an PFOS waren größer als die des PFOAs. Zudem sind die Konzentrationen der vorliegenden Studie mit denen von den klassischen lipophilen Schadstoffen, wie beispielsweise HCB oder den DDT-Metaboliten, vergleichbar.

Die von Sentilkumar et al. 2005 [64] gefundenen Konzentrationen von PFCs in Flusssedimenten von Kyoto und Osaka waren vergleichbar mit den in dieser Studie bestimmten Gehalten. Nur in Kyoto waren PFOS und PFOA detektierbar. Die meisten Flusssedimente enthielten hauptsächlich Sand und Steine. Die geringen Konzentrationen lassen sich somit hierdurch erklären, weil die Schadstoffbelastung abhängig von den Sedimenteigenschaften wie beispielsweise dem TOC-Gehalt (Total Organic Carbon) ist. An Sand und Steinen werden nicht so viele Schadstoffe angelagert. [64]

De Voogt et al. 2005 [65] untersuchten in den Niederlanden Sedimente. Die Konzentrationen von PFOA in Proben mit Gehalten über der Bestimmungsgrenze lagen zwischen 0,4 und 3 µg/kg. Die Hälfte der Proben hatten eine PFOA-Konzentration, die unter der Bestimmungsgrenze von 0,4 µg/kg lag. Eine relativ hohe Konzentration (17,6 µg PFOA/kg) wurde in einem Sediment vom Hafen Ijmuiden beobachtet. PFOS war in fast allen Proben mit Konzentrationen im Bereich von 0,3 und 9 µg/kg vorhanden. Eine relativ hohe Konzentration von 47,6 µg/kg wurde in Ijmuiden gefunden. In Süßwasser-Bereichen wurde PFOA nicht über

der Bestimmungsgrenze gefunden, wohingegen PFOS in Konzentrationen von 2,7 bis 36 µg/kg präsent zu sein schien. Die höchsten Konzentrationen (29-36 µg/kg) wurden im Fluß Schelde (SasvanGent), im Nordseekanal (Amsterdam) und im Rhein (Lobith) gefunden. Es stellte sich heraus, dass die Konzentrationen von PFOS in Süßwassersedimenten und Partikeln höher als in Proben der marinen Umwelt sind. Die Konzentrationen im Schwebstoff sind höher als in Sedimenten. [65]

Auch Schrap et al. 2004 [66] untersuchten Sedimente und Schwebstoffproben aus den Niederlanden. Sediment und Schwebstoffproben wurden sowohl aus dem limnischen als auch aus dem marinen Bereich gesammelt. Schwebstoff und Sediment enthielten Gehalte von PFOS zwischen < 0,4-47 µg/kg Trockengewicht und PFOA zwischen < 0,4-24 µg/kg Trockengewicht. Die höchste PFOS-Konzentration wurde im Schwebstoff gefunden, während die Gehalte an PFOS im Sediment generell niedriger waren. Für PFOA bewegten sich die Gehalte generell nahe an der Detektionsgrenze. [66]

Kallenborn et al. 2004 [51] untersuchten Sedimentproben aus fünf nordischen Ländern. Ein direkter Vergleich mit der Studie von Kallenborn et al. ist nicht möglich, weil die Gehalte an PFCs auf das Feuchtgewicht bezogen wurden. PFOS ist nur in finnischen Sedimentproben dominierend. In norwegischen Proben ist PFOA der vorherrschende PFC-Rückstand, wohingegen die niedrigsten Gehalte in Sedimenten von Schweden mit PFOS als vorherrschenden PFC-Bestandteil gefunden wurden. Niedrige PFC-Gehalte wurden auch in Sedimenten der Färöer-Inseln gefunden, in denen PFOS und PFHxA die dominierenden Verbindungen waren.

In Sedimenten der Färöer-Inseln, Schweden und Finnland ist PFOS der vorherrschende PFC-Rückstand, gefolgt von PFHxA. In schwedischen Proben wurde sogar nur PFOS detektiert. Die norwegischen und finnischen Proben wurden von Süßwasserseen gesammelt. Es kann angenommen werden, dass hydrologische Bedingungen (Gezeitenmuster, Strömungen), Sedimentzusammensetzung, Sedimentationsraten etc. signifikant unterschiedlich in Süßwassersedimenten im Vergleich zu Sedimenten, die aus dem Meer entstammen, von der Ostsee (Finnland) und dem Atlantik (Färöer-Inseln und Island) sind. Ozeanischer Transport kann für einen signifikanten Beitrag zum PFC-Muster und der Belastung in Sedimenten von Finnland und den Färöer-Inseln angenommen werden. [51]

Ein Vergleich der PFC-Gehalte in Sedimentproben aus unterschiedlichen Gebieten ist schwierig, weil die generelle Sedimentzusammensetzung, die Sedimentationsrate, die Tiefe der Wassersäule etc. eine signifikante Rolle in den Aufnahmeraten und Aufenthaltszeiten von persistenten Schadstoffen in diesen Umweltkompartimenten spielen. Insbesondere sind Daten ohne TOC-Bezug oder Angaben extrem schwer zu vergleichen.

Konzentrationsunterschiede ergeben sich außerdem durch die Nähe bzw. Ferne von Kontaminationsquellen. In marinen Sedimenten, die fernab von Quellen sind, werden geringere Belastungen erwartet.

5.4.3 Vergleich der gefundenen Gehalte in Fischproben zu anderen Untersuchungen

Aufgrund unterschiedlicher Probenaufarbeitung und Abtrennung von Matrixbestandteilen ergibt sich für die in der Literatur gefundenen Werte eine höhere Fehlerbandbreite. Durch eine gute Probenaufarbeitung und durch Abtrennung von Matrixbestandteilen bzw. durch den Einsatz von markierten internen Standards kann dieser Matrixeinfluss minimiert werden. Absolute Zahlenwerte lassen sich also nicht direkt miteinander vergleichen, ein Vergleich der Konzentrationsbereiche ist jedoch möglich.

Tomy et al. 2005 [67] beschrieben, dass es durch Rückstände von Lipiden im Extrakt (die durch Koextraktion hierin vorhanden sind) zu einer Konkurrenz der Ionenladung in der ESI-Ionenquelle und damit zu einer geringeren Ionenausbeute von PFCs kommen kann.

Tomy et al. 2004 [14] untersuchten den Matrixeinfluss auf die Analyten PFOS und PFOA. Sie benutzten hierfür Muschel-Extrakt als Stellvertreter für alle Biotaextrakte. Im Vergleich zu den reinen methanolischen Standardlösungen fand eine Signalunterdrückung bei mit PFOS gespickten Muschel-Extrakten statt. Der Einfluss bei PFOA ist vernachlässigbar. Die Signalunterdrückung stieg mit zunehmenden PFOS-Konzentrationen in den Extrakten an. Ohne isotopenmarkierte interne Standards lassen sich Matrixeinflüsse durch Standardaddition, durch Quantifizierung gegen gespickte Gewebeextrakte oder durch Verdünnung des Endvolumens der Extrakte, die injiziert werden, berücksichtigen.

Berger und Haukas 2005 [68] untersuchten den Matrixeinfluß auf die Ionisation, indem sie gleiche Konzentrationen von Standardlösungen in ungespickten Leberextrakt und in reines Methanol/Wasser (50:50 2 mM NH₄OAc) gaben. Die Lösungen wurden aufeinanderfolgend analysiert und die absoluten Peakflächen der beiden Chromatogramme miteinander verglichen. Der durch die Lebermatrix hervorgerufene Matrixeffekt eines Analyten wurde durch die Verhältnisse dieser Flächen quantifiziert, z.B. bedeutet ein Matrixeffekt > 1 eine Signalerhöhung, ein Wert < 1 eine Signalsuppression durch coeluiierende Matrixkomponenten.

In Kabeljauleberextrakten wurde eine Signalerhöhung bis zu einem Faktor von 2,6 (PFHpA) für kleinere Komponenten im Vergleich zur reinen Standardlösung der PFCs beobachtet. Die Ionisierung von PFOSA und den länger-kettigen Sulfaten und Säuren wurde stark durch Matrixrückstände unterdrückt (PFOA = 0,31; PFOSA = 0,05). Hinzugefügt werden muß hierbei jedoch, daß die Untersuchung dieser Matrixversuche – im Gegensatz zu den in dieser Studie verwendeten Extrakten - mit nicht weiter aufgereinigten Extrakten durchgeführt wurde.

In nachfolgender Tabelle 74 sind die gefundenen Gehalte in Klieschen- und Dorschlebern zusammen mit den in der Literatur gefundenen Gehalten verschiedener Fische aufgeführt.

Tabelle 74: PFC-Gehalte in Fischleberproben ($\mu\text{g}/\text{kg}$ Feuchtgewicht) unterschiedlicher Fische aus verschiedenen Gebieten und Ergebnisse dieser Studie

Spezie	Gebiet	PFOA	PFOS	PFNoA	PFDeA	PFOSA	Referenz
Arktischer Saibling	Färöer-Inseln	< 0,4	4,7-5,3	< 0,4		3,6-5,7	Kallenborn et al. 2004 [51]
Bachforelle	Norwegen	< 0,4	51	2,7		35	Kallenborn et al. 2004 [51]
Quappe	Norwegen	< 0,4	8,1	< 0,4		14	Kallenborn et al. 2004 [51]
Hecht	Finnland	< 0,4-1,4	204-551	1,5-6,1		48-141	Kallenborn et al. 2004 [51]
Hecht	Norwegen	< 0,4	24	1,1		60	Kallenborn et al. 2004 [51]
Barsch	Schweden	< 0,4	169-432	0,2-6,3		0,6-6,1	Kallenborn et al. 2004 [51]
Barsch	Norwegen	< 0,4	120	4,5		11	Kallenborn et al. 2004 [51]
atlantischer Kabeljau	Schweden	< 0,4	6,4-62	0,5-18		0,4-6,1	Kallenborn et al. 2004 [51]
atlantischer Kabeljau	Färöer-Inseln	< 0,4	0,9	< 0,4		4,5	Kallenborn et al. 2004 [51]
Aalmutter	Dänemark	1	60	2,1		7,5	Kallenborn et al. 2004 [51]
Flunder	Dänemark	< 0,4	18-21	0,8-1,3		3,3-15	Kallenborn et al. 2004 [51]
Herring	Dänemark	5,4	15	1,2		19,2	Kallenborn et al. 2004 [51]
Doggerscharbe	Island	< 0,4	12-28	< 0,4-1,4		< 0,1	Kallenborn et al. 2004 [51]
Kliesche	Färöer-Inseln	< 0,4	1,3-2,1	< 0,4		0,2-0,4	Kallenborn et al. 2004 [51]

Spezie	Gebiet	PFOA	PFOS	PFNoA	PFDeA	PFOSA	Referenz
Kliesche	Island	< 0,4	17	< 0,4		< 0,1	Kallenborn et al. 2004 [51]
Groppe	Island	< 0,4	19	< 0,4		30	Kallenborn et al. 2004 [51]
Groppe	Färöer-Inseln	< 0,4	2,0-2,5	< 0,4		3,4-5,8	Kallenborn et al. 2004 [51]
Schwertfisch	Mittelmeer, Italien	< 36	< 1-13			< 38	Kannan et al. 2002 [69]
Thunfisch	Mittelmeer, Italien	< 36	21-87			< 38	Kannan et al. 2002 [69]
Blauflossen-Thunfisch	Mittelmeer		21-87				Giesy et al 2001 [17]
Bachforelle	Michigan; USA		< 17-26				Giesy et al. 2001 [17]
Königslachs	Michigan; USA		33-170				Giesy et al. 2001 [17]
Felchen	Michigan; USA		33-81				Giesy et al. 2001 [17]
Giebelkarpfen	Belgien		17,2-781				Hoff et al. 2005 [70]
Karpfen	Belgien		11,3-1822				Hoff et al. 2005 [70]
Aal	Belgien		17,3-9031				Hoff et al 2005 [70]
Königslachs	Michigan, USA	< 72	32-173			< 19	Kannan et al. 2005 [71]
Felchen	Michigan, USA	< 72	33-81			< 19	Kannan et al. 2005 [71]
Rotbarsch	Östliche Arktis	Nd-5,3	Nd-6,3			nd	Tomy et al 2004 [14]
Arktischer Kabeljau	Östliche Arktis	Nd-0,5	0,3-4,7			nd	Tomy et al. 2004 [14]
Seeskorpion	Grönland	nd	Nd-18			Nd-9	Bossi et al. 2005 [9]
Scholle	Niederlande, Westerschelde	-	> 10 - 7760			-	Hoff et al. 2003 [72]

Spezie	Gebiet	PFOA	PFOS	PFNoA	PFDeA	PFOSA	Referenz
Königslachs	Michigan, USA		32-173				Sinclair et al. 2004 [55]
Felchen	Michigan, USA		33-81				Sinclair et al. 2004 [55]
Bachforelle	Michigan, USA		< 17-26				Sinclair et al. 2004 [55]
Feilenfisch	Ariake See, Japan	< 3,0	< 0,3-1,9	< 1,5		< 1,5	Nakata et al. 2006 [63]
Dorade	Ariake See, Japan	< 3,0-5,9	1,1-20	< 1,5		< 1,5	Nakata et al. 2006 [63]
Seekarpfen	Ariake See, Japan	< 3,0-54	1,5-24	< 1,5		< 1,5	Nakata et al. 2006 [63]
Right eye flounder	Ariake See, Japan	< 3,0-7,5	2,5-171	< 1,5		< 1,5	Nakata et al. 2006 [63]
Herbivore Schlammspringer	Ariake See, Japan	< 3,0	< 0,3-4,3	< 1,5		< 1,5	Nakata et al. 2006 [63]
Omnivore Schlammspringer	Ariake See, Japan	< 3,0-28	< 0,3-1,3	< 1,5		< 1,5	Nakata et al. 2006 [63]
Kliesche	Deutsche Bucht	0,5-0,6	2,4-16,4	0,3-3,4	0,4-0,6	0,11	Diese Studie
Kliesche	Ostsee	0,84	24,2-25,6	1,8-2,2	1,1-1,2	0,2-0,4	Diese Studie
Dorsch	Ostsee	0,66-0,74	5,46-7,72	2,5-2,6	0,63-0,76	1,2-1,3	Diese Studie

Die niedrigsten PFOS-Konzentrationen (0,3-6,3 µg/kg) wurden in Fischproben aus der östlichen kanadischen Arktis und von den Färöer-Inseln gefunden (Tomy et al. 2004 [14], Kallenborn et al. 2004 [51]). Erhöhte PFOS-Konzentrationen (> 100 µg/kg Frischgewicht) wurden in Leber- und Muskelproben zahlreicher Fische unterschiedlicher Art verschiedener Gebiete (Giesy et al. 2001 [17], Kallenborn et al. 2004 [51], Hoff et al. 2003 [72], Hoff et al. 2005 [70]) quantifiziert. Verschiedene Quellen wie beispielsweise industrielle und städtische Abwässer, Feuerlöschübungen auf militärischen Basen und Flughäfen und Deponiesickerwässer können für diese erhöhte Exposition an PFCs in städtischen Gebieten verantwortlich sein (Taniyasu et al. 2003 [41], Moody et al. 2002 [47]). Laborstudien haben ergeben, dass sowohl die Aufnahme aus dem Wasser durch die Kiemen als auch die Aufnahme durch die Nahrung wichtige Expositionsrouten sind. (Martin et al. 2003 [73] und [74]). Zusätzlich zu PFOS wurden auch noch andere PFCs in Fischen untersucht. Die höchste Konzentration an PFOSA wurde in Lebern von finnischen Hechten (bis zu 141 µg/kg Feuchtwicht) (Kallenborn et al. 2004 [51]) und in „schleimiger Groppe“ (der ganze Fisch

wurde homogenisiert) des Lake Ontario (150 µg/kg Feuchtgewicht) (Martin et al. 2004 [75]) gefunden. [76]

Finnischer Hecht ist wie norwegischer Hecht hoch mit PFOS (551 µg/kg FG) kontaminiert, was zeigt, dass auch das Frischwasser-Ökosystem mit PFC-Chemikalien kontaminiert ist. Die Tatsache, dass PFOS und PFOSA auch in laichplatzbezogenen arktischem Saibling der Färöer-Inseln detektiert wurde, zeigt, dass atmosphärischer Ferntransport und/oder Disposition eine Rolle spielen. [51]

In allen von Kallenborn et al. 2004 [51] untersuchten Süßwasser-Fischen (Leber) ist PFOS die vorherrschende PFC-Komponente, gefolgt durch PFOSA, ungeachtet des trophischen Levels. Ausnahme ist eine Probe, in der die Konzentration an PFOSA die Konzentration an PFOS übersteigt (ein Hecht aus Norwegen; PFOS = 24 µg/kg Feuchtgewicht, PFOSA = 60 µg/kg Feuchtgewicht). Der Hecht steht an letzter Stelle der Nahrungskette der Süßwasserfische und zeigt deshalb die höchste PFC-Konzentration, die in den Süßwasser-Biotapuben analysiert wurden. Die höchste Konzentration an PFCs wird im finnischen Hecht gefunden (PFOS = 551 µg / kg Feuchtgewicht, PFOSA = 141 µg/kg Feuchtgewicht). [51]

Die PFC-Verteilung in verschiedenen Arten von Meerestischen (Leberproben), die von Kallenborn et al. 2004 [51] untersucht wurden, ist durch eine erstaunlich hohe Variabilität gekennzeichnet. Das reflektiert Unterschiede in der Nahrungskette, Nahrungsgewohnheiten und Transformationsstrategien. Auch in Meerestischen ist PFOS in den meisten Fällen die vorherrschende PFC-Kontamination. In der Groppe ist PFOSA die höchste PFC-Kontaminante. Im atlantischen Kabeljau der Färöer-Inseln ist PFOSA höher konzentriert als in schwedischen Kabeljauproben. Die höchsten PFC-Gehalte wurden in schwedischem Kabeljau (PFOS = 62 µg/kg Feuchtgewicht) und in dänischer Aalmutter (PFOS = 60 µg/kg Feuchtgewicht) gefunden. Dänische Aalmutter und Hering enthielten zusätzlich messbare Mengen von PFHxA und PFOA. In der Doggerscharbe und in der Groppe von Island ist PFHxA sogar eine der dominierenden PFCs. PFHxA ist aber nicht häufig in den isländischen Klieschenproben verbreitet. Die Meerestischproben von den Färöer-Inseln sind die am niedrigsten mit PFCs kontaminierten Proben. Ein länderspezifisches Applikationsmuster kann als besonderer Grund für die Verteilung im Meer und die Konzentrationslevel nicht ausgeschlossen werden. [51]

Meerestische sind im Vergleich zu Frischwasserfischen weniger kontaminiert, was eine gewisse Korrelation zu primären Quellenabständen impliziert (Kallenborn et al. 2004 [51]). Die Gehalte im atlantischen Kabeljau waren im allgemeinen gering. Die schwedischen Kabeljauproben wurden in der Ostsee gefangen. Die Ostsee ist eine Region, in der viele potentielle primäre Quellen zur Freisetzung von PFCs in die marine Umwelt nahe zu der natürlichen Umgebung des Kabeljaus erwartet werden. Deshalb sind die Gehalte an PFCs (Median-Werte von acht Proben) in den schwedischen Kabeljauproben doppelt so hoch wie die Kabeljauproben von Torshavn Hafen (Färöer-Inseln). Während PFOS die vorherrschende Komponente in schwedischen Proben ist, ist PFOSA in Kabeljauproben von den Färöer-Inseln vorherrschend, was unterschiedliche Quellen anzeigt für die jeweilige Population. [51]

Hoff et al. (2005) [70] folgern aus den Ergebnissen ihrer Studie, dass der Blokkersdijk pond (Antwerpen) (Konzentrationen 633-1822 µgPFOS/kg FG), der in Nachbarschaft einer Fluorchemikalienproduktionseinheit und der Ieperlee-Kanal (Konzentrationen 250-9031 µg PFOS/kg FG) bei Boezinge (Ypres), ein Ort, der flussabwärts eines industriellen Gebietes ohne sichtbare Perfluorchemikalien-Produktion liegt, „Hot Spots“ für Süßwasserfische in PFOS Verschmutzung in Flandern (Belgien) sind.

Die PFOS-Gehalte, die in Klieschenproben der Deutschen Bucht in dieser Studie gefunden wurden, liegen im Bereich der Konzentrationen, wie sie von Kallenborn et al. [51] in Klieschen der Färöer-Inseln und Island quantifiziert wurden. Die quantifizierten PFOS-Konzentrationen in den Klieschenproben der Ostsee sind vergleichbar mit den Gehalten wie sie in den Flundern aus Dänemark bzw. den Doggerscharben aus Island von Kallenborn et al. 2004 [51] zu finden waren.

Die in den Dorschleberproben der Ostsee gefundenen Gehalte an PFOS sind vergleichbar mit den Gehalten, die im atlantischen Kabeljau von Schweden von Kallenborn et al. [51] quantifiziert wurden. Atlantischer Kabeljau der Färöer-Inseln (0,9 µg PFOS/kg FG) (Kallenborn et al. 2004 [51]) bzw. arktischer Kabeljau aus der östlichen Arktis (0,3-4,7 µg PFOS/kg FG) (Tomy et al. 2004 [14]) ist geringer mit PFOS belastet.

Im Gegensatz zu vielen Untersuchungen (auf Schadstoffe bzw. PFCs) in Fischlebern, gibt es für Fischfilet-Proben weniger Analysen. Für Klieschen und Dorsche sind keine Vergleichswerte aus anderen Gebieten vorhanden. In nachfolgender Tabelle 75 sind die Gehalte in Fischmuskelproben unterschiedlicher Fische und Orte zusammen mit den Gehalten in den Fischmuskelproben aus dieser Studie aufgeführt.

Tabelle 75: PFC-Gehalte in Fischmuskelproben (µg/kg Feuchtgewicht) unterschiedlicher Fische aus verschiedenen Gebieten und Ergebnisse aus dieser Studie

Spezie	Gebiet	PFOA	PFOS	PFNoA	PFDeA	Referenz
Aal	Niederlande	< 2,6	< 8-143			Schrap et al 2004 [66]
Franzosendorsch	Nordsee		< 10-30			Hoff et al. 2003 [72]
Franzosendorsch	Westerschelde		< 10-111			Hoff et al. 2003 [72]
Scholle	Nordsee		< 10-39			Hoff et al. 2003 [72]
Scholle	Westerschelde		< 10-87			Hoff et al 2003 [72]
Bachforelle	Michigan; USA		< 6- 46			Giesy et al. 2001 [17]
Königslachs	Michigan, USA		7-190			Giesy et al. 2001 [17]
Heringsmaräne	Michigan, USA		97-170			Giesy et al. 2001 [17]
Karpfen	Michigan, USA	< 36	59-297			Kannan et al.2005 [71]

Spezie	Gebiet	PFOA	PFOS	PFNoA	PFDeA	Referenz
Königslachs	Michigan, USA		< 7-189			Sinclair et al. 2004 [55]
Heringsmaräne	Michigan, USA		97-168			Sinclair et al. 2004 [55]
Bachforelle	Michigan, USA		< 7-46			Sinclair et al. 2004 [55]
Gelbfisch	China	< 0,25	0,92-2,93	< 0,25	< 0,25	Gulkowska et al. 2006 [77]
Silberner Pampel	China	< 0,25	0,38-0,67	< 0,25	< 0,25	Gulkowska et al. 2006 [77]
Belt fish (Trichiurus haumela)	China	< 0,25	0,91	< 0,25	< 0,25	Gulkowska et al. 2006 [77]
Japanische Makrele	China	< 0,25	2,18	< 0,25	< 0,25	Gulkowska et al. 2006 [77]
Weißmaul Quakfisch	China	< 0,25	0,86	< 0,25	< 0,25	Gulkowska et al. 2006 [77]
Congerhecht	China	< 0,25	1,77	< 0,25	< 0,25	Gulkowska et al. 2006 [77]
Kliesche	Deutsche Bucht	< 0,5	< 0,6-4,2	0,3-0,4	n.n.	Diese Studie
Kliesche	Ostsee	< 0,5	3,0-4,0	0,3-0,4	< 0,3-0,3	Diese Studie
Dorsch	Ostsee	< 0,5	< 0,6-0,7	n.n.	n.n.	Diese Studie

Die in dieser Studie gefundenen PFOS-Konzentrationen in Klieschen- und Dorschfilet liegen in dem Bereich, wie sie in Fischen aus China von Glukowska et al. 2006 [77] gefunden wurden. Die übrigen in der Tabelle aufgeführten Gehalte an PFOS liegen über den in der vorliegenden Studie quantifizierten Konzentrationen.

Der Grad der PFOS-Verschmutzung in der Westerschelde (in den Niederlanden) ist von besonderem Interesse, weil eine bedeutende Fluorchemikalien-Produktionsfabrik sich in Antwerpen (Belgien), einer Stadt stromabwärts der Westerschelde, befindet. Hoff et al. 2003 [72] untersuchten Schollen aus unterschiedlichen Gebieten. Bei den Schollenproben, die in der Westerschelde gefangen wurden, gab es für drei Fischleberproben eine hohe Varianz in den Gehalten an PFOS: 1286 µg/kg, 1744 µg/kg und 7760 µg/kg. Die Konzentrationen sind sehr hoch und übersteigen die meisten der bislang in der Literatur zu findenden Gehalte an PFOS für Fischlebern. Die hohen gefundenen PFOS-Konzentrationen wurden von Hoff et al. dadurch erklärt, daß Papierfabriken sich entlang des Ghent-Terneuzen-Kanals befinden, die PFOS zur Oberflächenbehandlung benutzen. Die gefundenen hier in der Tabelle aufgeführten

Gehalte an PFOS der zugehörigen Muskelproben verschiedener Schollen variieren nicht so stark wie die in der Leber. Diese PFOS-Gehalte sind geringer als die Konzentrationen in der Leber.

Eine Studie von Greenpeace zeigt, dass Aale europaweit stark mit perfluorierten Tensiden (PFTs) belastet sind. Insgesamt wurden hierbei Aale aus 21 Flüssen und Seen in elf europäischen Ländern (Belgien, Tschechien, Dänemark, Frankreich, Deutschland, Irland, Italien, Niederlande, Polen, Spanien und Großbritannien) untersucht. Die vier deutschen Aalproben stammten aus der Elbe südlich von Hamburg (nahe Hoopte), dem Main (in der Nähe von Bamberg, nördlich von Nürnberg), der Weser (bei Nienburg, zwischen Bremen und Hannover) und dem Rhein (Riedstadt, nahe Darmstadt). Der Aal aus dem Main bei Bamberg wies mit 498 Nanogramm pro Gramm die höchste Kontamination mit PFOS in der Leber auf. 18 µg/kg PFOS und 35 µg/kg PFHxS (bezogen auf das Frischgewicht) wurden in einer gepoolten Muskelprobe aus der Elbe gefunden. [78]

5.5 Anreicherungen der PFCs im Sediment beziehungsweise in Fischproben

Sowohl die Konzentrationen im Meerwasser als auch die Konzentrationen im Sediment wurden miteinander verglichen und daraus Anreicherungsfaktoren für die Proben aus der Nord- und der Ostsee berechnet. Für die Ostsee entstammen die miteinander verglichenen Werte von Proben aus derselben Forschungsfahrt (Gauss-Fahrt 442, Juni 2005). Für die Anreicherungsverhältnisse in der Nordsee wurden die Wasserdaten der Gauss-Fahrt 446 (August/September 2005) mit den Sedimentdaten aus dem Jahre 2004 verglichen. Beide Datensätze wurden zusammengefasst, die Minima, die Maxima und die Mediane für jeden Analyten gebildet. In folgender Abbildung 80 sind sowohl die Anreicherungsverhältnisse bezüglich der Trockenmasse (links) als auch die Anreicherungsverhältnisse, bezogen auf den TOC-Gehalt (rechts), dargestellt.

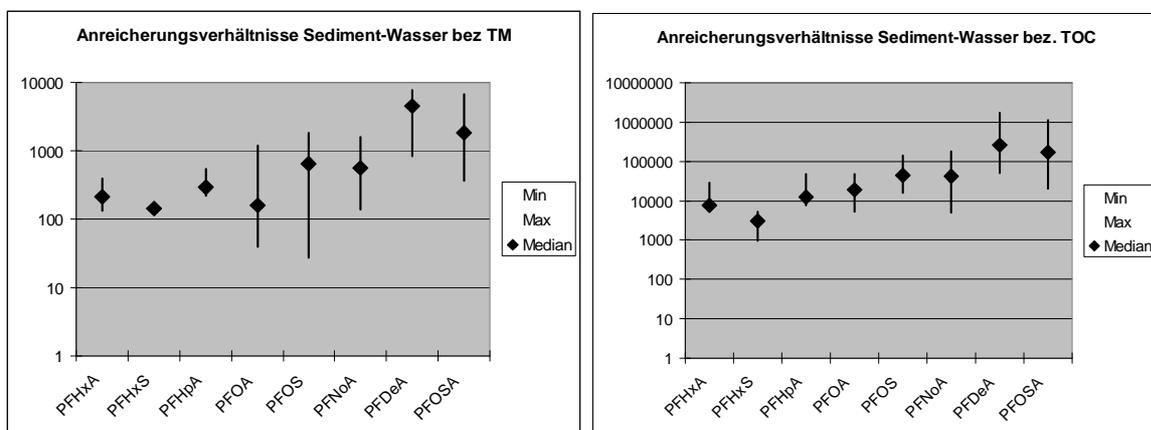


Abbildung 80: PFC-Anreicherungsverhältnisse zwischen Sediment und Wasser: links Sedimentwertbezug auf die Trockenmasse; rechts Sedimentwertbezug auf den TOC-Gehalt

Dargestellt sind durch die jeweils vertikalen Striche der Bereich von Minimum zu Maximum. Die Rauten stellen die Mediane dar. Es handelt sich bei der y-Achse um eine logarithmische Darstellung. Deutlich erkennbar ist, dass bei ansteigenden Kettenlängen die Mediane der Anreicherungsverhältnisse größer werden. Vor allem bei der PFNoA und der PFDeA ist dieser Anstieg sehr stark (die Median der Anreicherungsfaktoren weichen ungefähr um einen Faktor von 6 voneinander ab). Der Median von PFOS ist größer als der Median von PFOA, bei der kürzerkettigen PFHxA ist jedoch der Median größer als der der entsprechenden Sulfonsäure PFHxS.

Auch für die Klieschen wurden sowohl für die Filetproben als auch für die Leberproben aus den vorhandenen Datensätzen Anreicherungsverhältnisse gebildet. Hierbei gab es jedoch keine genaue Übereinstimmung bei den Fahrten (die Fischproben wurden während der Monitoringfahrten der BFA gefangen), die Wasserdaten entstammten wieder der Gaussfahrt 446. Es wurde bei den Vergleichen der Daten darauf geachtet, dass die Wasserdaten dem gleichen Gebiet zuzuordnen waren, in dem die Fische gefangen wurden. In folgender Abbildung 81 sind die Anreicherungsverhältnisse (Bioakkumulationsfaktoren) für die Filetproben (links) beziehungsweise die Leberproben (rechts) dargestellt.

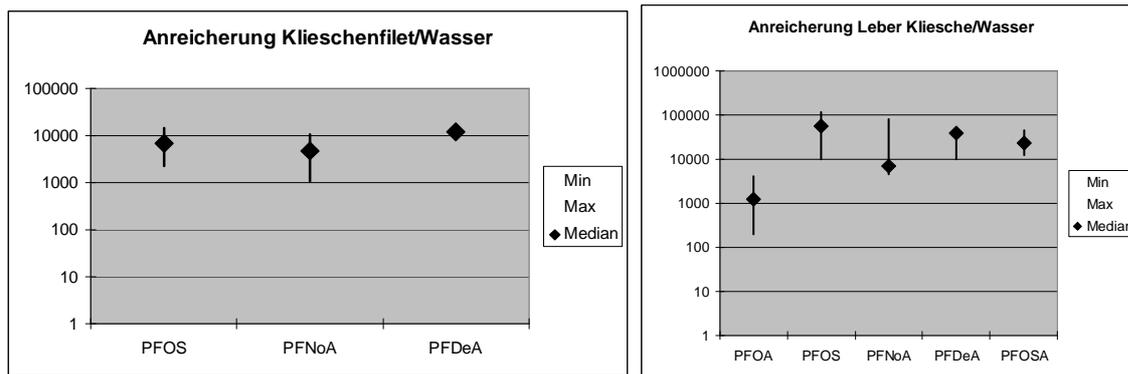


Abbildung 81: Anreicherungen der PFCs im Klieschenfilet (links) beziehungsweise in der Klieschenleber (rechts)

Analog zu den Sedimentproben sind wieder die Mediane als Rauten und die Minima und Maxima als vertikale Striche dargestellt. Auch diesmal ist die Skala der y-Achse logarithmisch aufgeteilt. Für PFOA im Klieschenfilet konnten keine Anreicherungsfaktoren berechnet werden. Für PFDeA ist nur ein Einzelwert bestimmbar gewesen. Die Mediane für PFOS und PFNoA liegen im Klieschenfilet in der gleichen Größenordnung; 6300 (PFOS) bzw. 4700 (PFNoA). Anders sieht das in der Klieschenleber aus: hier ist der Median vom PFOS ungefähr um den Faktor 8 größer als der von der PFNoA (56900 für PFOS; 7000 für PFNoA). In den Leberproben war auch PFOA quantifizierbar und somit konnten Anreicherungsverhältnisse gebildet werden. Der Anreicherungsfaktor von PFOS ist deutlich höher als der vom PFOA. Die Mediane weichen ungefähr um einen Faktor von 50 voneinander ab: 56900 (PFOS) im Vergleich zu 1200 (PFOA). Mit ansteigender Kettenlänge der Carbonsäureanaloge steigen die Anreicherungsfaktoren jeweils um den Faktor von etwa 6 an (PFNoA/PFOA = $7000/1200 = 5,7$; PFDeA/PFNoA = $39600/7000 = 5,7$). Auch Martin et al. 2003 [73] stellten in Laborversuchen mit Regenbogenforellen einen Anstieg der Biokonzentrationsfaktoren um einen Faktor von 8 für jedes zusätzliche fluorinierte Kohlenstoffatom in der Kette von PFOA bis PFDoA fest.

Ein Vergleich mit Literaturwerten für PFOS zeigt, dass die hier gefundenen Anreicherungsfaktoren größer sind als die von Martin et al. 2003 experimentell unter Laborbedingungen bestimmten Faktoren. Martin et al. 2003 fanden in Lebern von Regenbogenforellen Anreicherungsfaktoren von PFOA von $8,0 \pm 0,59$ L/kg und für PFOS von 5400 ± 860 L/kg. Auch die von anderen Autoren berechneten Anreicherungsfaktoren sind im Mittel geringer. Nur bei Taniyasu et al. 2003 [41] kommt der höchste berechnete Wert von 41600 für PFOS in Fischlebern in den Bereich des Medians von 56900. Die Anreicherungsfaktoren liegen in einem Bereich von 274 und 41600 bei Taniyasu et al. Sinclair et al. 2006 [79] kommen zu ähnlichen Anreicherungsfaktoren von 8850 von PFOS in Fischlebern, für PFOA fanden sie in Fischlebern einen Anreicherungsfaktor von 184. Jedoch lagen hier die Wasserkonzentrationen für PFOS zwischen 3 und 7 ng/L (Median = 5,5 ng/L), die gefundenen PFOS-Gehalte im Fisch zwischen 14 und 207 µg/kg (Median = 46 µg/kg). Beim PFOA wurden Wasserkonzentrationen zwischen 18 und 22 ng/L (Mittelwert 19 ng/L) und Konzentrationen im Schwarz- und Forellenbarschen zwischen $< 1,6$ und 6,1 µg/kg (Mittelwert = 3,5 µg/kg) bestimmt. Für die Berechnung in der vorliegenden Studie liegen die Mediane für PFOS bei 0,43 ng/L für die Wasserproben bzw. bei 10,33 µg/kg bei den Fischleberproben. Eventuell kommt es zu einer Sättigung bei höheren Konzentrationen (Fisch kann nicht mehr Schadstoff aufnehmen als im Wasser vorhanden ist). Auch bei Martin et al. waren die in dem Laborversuch gewählten Konzentrationen im Wasser, in die die Fische gegeben wurden, sehr hoch gewählt (0,014- 1,7 µg/L). Anzumerken ist hierbei jedoch, dass es

sich bei den Berechnungen der Anreicherungsfaktoren nicht um Klieschen, sondern um Regenbogenforellen (Martin et al.) bzw. um unterschiedliche Fischarten (z.B. Karpfen, Barsch, Makrele bei Taniyasu et al.) handelte. Möglicherweise gibt es je nach Fischart unterschiedliche Anreicherungen. Derartige speziesabhängige Unterschiede wurden von Gatermann et al. für die Anreicherungen von Moschusduftstoffen berichtet [80]

Für die Anreicherungen in Sedimenten lassen sich in der Literatur keine Vergleichswerte finden. Werden die Anreicherungsfaktoren Sediment auf TOC-Gehalt bezogen und die Anreicherungsfaktoren in den Leberproben miteinander verglichen, so liegen beim PFOS die Mediane in der gleichen Größenordnung: 56900 (Klieschenleber) bzw. 43800 (Sediment). Anders sieht es beim PFOA aus, ungefähr um einen Faktor 15 weichen die Mediane der beiden Anreicherungsfaktoren voneinander ab: 1200 (Klieschenleber), 18600 (Sediment). Auch für die beiden längerkettigen perfluorierten Carbonsäuren PFNoA und PFDeA sind die Mediane des Sediments im Vergleich zum Median der Leberproben größer (ungefähr um einen Faktor 6).

5.6 Vergleich der gefundenen PFC-Konzentrationen in Wasser, Sediment und Fisch mit anderen Schadstoffen

In nachfolgender Tabelle 76 sind ausgewählte Schadstoffkonzentrationen zusammen mit einigen PFC-Konzentrationen im Oberflächenwasser der Elbe und der Nordsee aufgeführt. Hierbei handelt es sich um Medianwerte von Daten aus den Jahren 2004-2005.

Tabelle 76: Median-Werte der PFC und ausgewählter Schadstoffe im Oberflächenwasser der Elbe und Nordsee [ng/L] (Daten: 2004-2005) (SW = Süßwasser)

Gebiet	Elbe	Küstennah	Offene See
Salzgehalt [psu]	< 0,2	30,81	34,54
SWAnteil [%]	99,43	12,11	1,46
Schwebstoff [mg/L]		2,95	1,14
PFBS	0,65	1,46	0,03
PFHxS	1,07	0,28	0,02
PFHxA	1,13	0,33	0,04
PFOA	7,91	2,82	0,19
PFOS	7,64	1,26	0,12
PFNoA	1,09	0,18	0,04
PFOSA	0,30	0,02	0,004
NAPH	0,82	0,34	0,26
PHEN	2,84	0,34	0,24
FLU	6,80	0,38	0,23
CHRTR	3,86	0,14	0,04
BaP	2,96	0,06	0,01
I123P	2,38	0,07	0,01
CB138	0,37	0,003	0,003
<i>pp'</i> -DDE	0,32	0,002	0,000
HCB	0,42	0,003	0,002
α -HCH	6,81	0,13	0,06
γ -HCH	1,34	0,16	0,08
Bentazon	3,98	0,49	0,00
Mecoprop	4,05	1,02	0,11
Metolachlor	4,62	0,43	0,03
Diuron	26,61	4,86	0,40
Isoproturon	11,60	2,25	0,28
Atrazin	28,15	2,91	0,75
Irgarol	4,23	0,16	0,00
Simazin	6,26	0,85	0,00
Terbuthylazin	9,72	0,61	0,06

Die PFC-Konzentrationen sind im Vergleich zu anderen Schadstoffen im Wasser relativ hoch. In der Elbe liegen sie im Konzentrationsbereich von PAH oder Herbiziden. In der Deutschen Bucht sind die Konzentrationen höher als die der klassischen Schadstoffe wie HCH (Hexachlorcyclohexan), PAH oder PCB. Sie liegen im Bereich von Herbiziden.

In nachfolgender Tabelle 77 sind die Analytkonzentrationen der PFCs in Sedimenten im Vergleich zu anderen organischen Schadstoffen an ausgewählten Nordsee- und Ostseestationen zusammengestellt. Auf der linken Seite der Tabelle sind die Schadstoffe auf das Trockengewicht des Sediments bezogen angegeben, auf der rechten Seite werden die Konzentrationen auf den TOC-Gehalt bezogen dargestellt.

Tabelle 77: Analytkonzentrationen im Oberflächensediment (0-2 cm) ausgewählter Nordsee- und Ostseestationen

Probe	µg/kg TM			µg/kg TOC		
	GA419_ KS11	GA419_ WB5	GA442_ KFOTN6	GA419_ KS11	GA419_ WB5	GA442 _710
PFHpA	0,104	0,018	0,102	4,81	4,26	3,68
PFOA	0,627	0,084	0,123	29,02	20,01	4,44
PFOS	1,094	0,158	0,322	50,65	37,74	11,62
PFNoA	0,094	0,035	0,037	4,34	8,24	1,35
PFDeA	0,103	0,034	0,026	4,78	8,20	0,93
PFOSA	0,059	0,005	0,010	2,73	1,22	0,37
TOC [mg/g]	21,6	4,2	27,7			
Probe	GA419_ KS11	GA419_ WB5	GA371_710	GA419_ KS11	GA419_ WB5	GA371_ 710
CB138	1,660	0,077	7,191	76,89	16,25	193,8
<i>pp'</i> -DDE	0,925	0,111	0,000	43,03	23,36	0,000
<i>pp'</i> -DDD	2,239	0,273	3,280	103,7	64,53	88,40
HCB	0,852	0,039	0,374	34,11	8,33	10,08
α -HCH	0,441	0,018	0,000	19,81	3,733	0,000
γ -HCH	0,095	0,028	0,000	4,245	5,015	0,000
NAPH	61,2	20,4	92,5	2838	4583	2493
PHEN	86,7	31,9	202,1	4024	6915	5446
FLU	140,1	36,6	261,7	6499	8425	7054
CHRTR	97,3	23,0	231,8	4515	5315	6249
BaA	68,5	18,0	218,3	3180	4177	5885
BaP	91,2	25,5	301,3	4230	5994	8121
I123P	124,3	39,8	334,8	5768	9317	9023
TOC [mg/g]	21,6	4,2	37,1			

Die Konzentrationen an PFOA und PFOS in den Sedimenten der Deutschen Bucht und der westlichen Ostsee sind mit den Konzentrationen der klassischen lipophilen Schadstoffe wie DDE (*p,p'*-Dichlordiphenyldichlorethylen), DDD und HCB vergleichbar. Die in der Tabelle angegebenen PAHs sind jedoch in deutlich höheren Konzentrationen im Sediment vorhanden.

In Tabelle 78 werden die Analytkonzentrationen in Leberproben von Klieschen sowohl der gefundenen PFCs als auch anderer Schadstoffe aufgeführt. Da für die Augustfahrt 2004 nur eine Station (N 01) verglichen werden kann, werden zusätzlich die übrigen Stationen durch die Mittelwerte der Mediane aus den Jahren 1996-1998 mit aufgeführt. Die Daten der organischen Schadstoffe stammen von der Bundesforschungsanstalt für Fischerei.

Tabelle 78: Analytkonzentrationen [$\mu\text{g}/\text{kg}$ FG] in Leberproben von Klieschen auf ausgewählten Nordsee- und Ostseestationen

Station	N 01	N01	N 04	N 06	B 01
Fahrt	WH 267		WH 267	WH 267	WH 267
PFOA	0,4		< BG	0,6	0,5
PFOS	13,4		3,0	6,1	24,9
PFNoA	0,6		< BG	2,8	2,0
PFDeA	0,4		< BG	0,6	1,1
	WH_267 (Aug 04)	MW (96-98)	MW (96-98)	MW (96-98)	
CB28	0,94				
CB101	10,93				
CB138	34,57				
CB153	52,37	29,09	7,10	13,24	
CB180	6,68				
<i>pp'</i> -DDE	24,11	10,26	6,22	10,04	
<i>pp'</i> -DDD	5,39	3,36	0,90	2,01	
<i>pp'</i> -DDT	3,33	2,93	1,48	4,29	
α -HCH	0,43	1,37	1,21	1,76	
γ -HCH	0,87	5,73	3,24	1,77	

Ein Vergleich der PFCs mit den hier aufgeführten Schadstoffen zeigt, dass sie im gleichen Konzentrationsbereich wie die klassischen lipophilen Schadstoffe wie beispielsweise CB28 (Polychlorbiphenyl 28; 2,4,4'-Trichlorbiphenyl), CB101 (Polychlorbiphenyl 101; 2,2',4,5,5'-Pentachlorbiphenyl), CB180 (Polychlorbiphenyl 180; 2,2',3,4,4',5,5'-Heptachlorbiphenyl) oder *pp'*-DDT (*p,p'*-Dichlordiphenyltrichlorethan) liegen. Anzumerken ist hierbei noch einmal, dass die Werte der Stationen N 04 und N 06 aus früheren Jahren stammen, weil keine aktuelleren Daten vorhanden waren. Der Vergleich mit Daten aus früheren Jahren ist für die meisten Schadstoffe unproblematisch, weil die Konzentrationen kaum abgenommen haben, für die HCHs muss jedoch eine Abnahme in den Konzentrationen angenommen werden.

5.7 Ausblick

Um zeitliche Trends in der Meeresumwelt festzustellen, sollten Sedimentkerne untersucht werden. Bis jetzt wurden aus Nord- und Ostsee nur die oberen 2 cm untersucht. In tieferen Schichten könnten die Konzentrationen an PFOS möglicherweise höher sein, weil zu dem Zeitpunkt, wo diese Sedimente entstanden sind, PFOS noch nicht durch den Hersteller 3 M vom Markt genommen worden war. Jedoch ist auch eine weitere Untersuchung des Oberflächensedimentes ratsam, um herauszufinden, ob durch die Einstellung der Produktion von PFOS eine Abnahme der Konzentration im Sediment feststellbar ist.

Sehr schwebstoffreiche Proben sollten hinsichtlich ihres Gehaltes an PFCs im Schwebstoff untersucht werden. Hierzu sollte die zur Filtrierung der Wasserprobe benutzte Glaswolle extrahiert werden. Vor allem langkettigere PFCs und PFOSA könnten sich verstärkt an den Schwebstoff anlagern.

Da sich möglicherweise die Isomere von PFOS und PFOSA oder auch anderer PFCs unterschiedlich in der Meeresumwelt verhalten könnten, sollten in Zukunft, wenn die Isomere als reine Standards kommerziell erhältlich werden, geeignete Methoden zur Bestimmung dieser Isomere entwickelt und in die Untersuchungen mit aufgenommen werden.

Eine weitere Möglichkeit des Transports von PFCs in die Arktis ist die Gischt. So könnten die PFCs, die oberflächenaktive Substanzen sind und sich an der Wasseroberfläche anlagern, als feine Tröpfchen in die Luft gelangen, vom Wind teilweise weitergetragen werden und dann wieder in die Wasserphase gelangen.

Eine Verbesserung der Bestimmungsgrenzen und somit eine Verbesserung in den Methoden würde die Verwendung eines „neueren“ und leistungsfähigeren LC-MS-MS-Meßgerätes bringen.

6 Zusammenfassung

Im Vordergrund der Diskussion um die Gefahren der perfluorierten organischen Schadstoffe steht ihre Persistenz. Charakteristisch für diese Verbindungen ist, dass sie sich nicht im Fettgewebe anlagern, sondern eine Akkumulation in der Leber und im Blutplasma stattfindet, wo vor allem PFOS angereichert wird. Zu Beginn der Arbeit war wenig über das Vorkommen dieser Stoffe in der Meeresumwelt bekannt. Mit geeigneten Methoden sollte das Vorkommen der PFCs sowohl im Meerwasser als auch in Sediment- und Fischproben der Nord- und Ostsee bestimmt werden. Es konnte allerdings nicht auf schon vorhandene und in der Literatur beschriebene Bestimmungsmethoden zurückgegriffen werden, weil es entweder noch keine gab (Sedimente) oder die Bestimmungsgrenzen so hoch lagen, dass sie für Konzentrationen, wie sie in Meerwasserproben vorkommen, nicht verwendet werden konnten.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden drei Methoden zur Bestimmung der perfluorierten Sulfonsäuren Perfluorbutansulfonsäure (PFBS), Perfluorhexansulfonsäure (PFHxS) und Perfluoroctansulfonsäure (PFOS), der perfluorierten Carbonsäuren Perfluorhexan- (PFHxA), Perfluorheptan- (PFHpA), Perfluoroctan- (PFOA), Perfluornonan- (PFNoA) und Perfluordecansäure (PFDeA) sowie Perfluoroctansulfonamid (PFOSA) in Seewasser-, Sediment- und Biotaprobe (Fischmuskel und Fischleber) entwickelt. Alle drei Methoden wurden validiert.

Als Hauptproblem bei den Untersuchungen erwies sich das ubiquitäre Vorhandensein von Teflon und anderen Fluorkunststoffen in Geräten oder Geräteteilen, das zu erhöhten Blindwertgehalten führte. Die Blindwertquellen mussten gefunden, identifiziert und dann beseitigt werden. Notwendig war außerdem die ständige Kontrolle von Blindwerten während der Probenahme, der Probenaufarbeitung und der Probenmessung.

Im Verlauf der Doktorarbeit ergab sich die Möglichkeit, an einer Forschungsfahrt in die Arktis teilzunehmen. Hierfür musste die Methode zur Wasseranalytik insofern optimiert werden, als noch geringere Konzentrationen als ursprünglich geplant, wie sie in entlegenen Gebieten erwartet werden, nachweisbar und quantifizierbar sein mussten. Durch die neu entwickelte Methode konnten selbst geringe im Polarmeer vorkommende Konzentrationen von PFOS und PFOA nachgewiesen werden.

Die Arbeit gliedert sich in drei große Teile. Im ersten Teil steht die Matrix Meerwasser. Hier wird zuerst die Methodenentwicklung zur Analyse der PFC in Meerwasser beschrieben, anschließend folgt ein Teil zur Methodvalidierung. Abschließend werden die Ergebnisse der Untersuchung von Meerwasserproben aus der Nord- und Ostsee dargestellt. Zusätzlich zu den Nord- und Ostseeproben wurden auch noch Meerwasserproben aus dem Nordpolarmeer genommen, deren Ergebnisse ebenfalls im Ergebnisteil zur Wasseranalytik zu finden sind. Im zweiten und dritten Teil der vorliegenden Arbeit werden die Sedimentanalytik und die Biotaanalytik dargestellt. Analog zur Wasseranalytik, untergliedern sich auch diese beiden Teile in einen Abschnitt zur Methodenentwicklung, einen zur Methodvalidierung und in einen Ergebnisteil. Abschließend werden in einem Kapitel zur Diskussion die Ergebnisse aller drei Kompartimente mit Literaturdaten und mit anderen Schadstoffen verglichen.

Für die Meerwasseranalytik wurde eine Methode, bestehend aus Festphasenanreicherung und anschließender Messung mittels HPLC-MS-MS, entwickelt. Dabei wurde besondere Sorgfalt auf die Identifizierung und Eliminierung von Kontaminationsquellen gelegt. Je nach Seewassermatrix konnten so Bestimmungsgrenzen im Bereich von 0,013 und 0,03 ng/L für PFOA und 0,007-0,023 ng/L für PFOS erreicht werden. Vor allem bei wenig mit Matrix

belasteten Meerwasserproben, wie sie im Nordmeer vorkommen, sind die Bestimmungsgrenzen teilweise (PFOA und PFNoA) durch das Vorhandensein von Blindwertgehalten begrenzt.

Für die Sedimentanalytik wurde eine Methode, bestehend aus einer 3fach-Extraktion mit Methanol und anschließender Reinigung der Extrakte mittels Festphasenmaterials, entwickelt. Bei der Messung mittels HPLC-MS-MS konnte auf die Erfahrungen, die während der Methodenentwicklung zur Wasseranalytik gemacht wurden, zurückgegriffen werden. Die Bestimmungsgrenze für PFOA ist hierbei durch den Blindwert begrenzt und liegt bei 0,13 µg/kg Trockengewicht. Anzumerken ist hierbei, dass während der Aufarbeitung realer Proben geringere Blindwerte vorhanden waren und die Bestimmungsgrenze durch das Signal-Rausch-Verhältnis mit 0,05 µg/kg Trockengewicht für PFOA somit geringer war. Für PFOS liegt die Bestimmungsgrenze bei 0,05 µg/kg Trockengewicht.

Bei der Methodenentwicklung zur Biotaanalytik wurde ein besonderer Schwerpunkt auf die Reinigung der Probenextrakte gelegt, weil trotz Extraktion mit Methanol der Anteil an Matrix nicht zu vernachlässigen war. Die Methode besteht aus einer 3fach-Extraktion mit Methanol, sequenziellem Ausfrieren von Lipiden und Matrixbestandteilen und Aufreinigung an Festphasenmaterial. Auch bei der Messung mittels HPLC-MS-MS wurde die Methode vor allem bei der Auftrennung der Analyten mittels HPLC verfeinert und verbessert. Die Bestimmungsgrenzen liegen bei 0,5 µg/kg Feuchtgewicht für PFOA und 0,6 µg/kg Feuchtgewicht für PFOS (Fischleber) bzw. 0,4 µg/kg Feuchtgewicht für PFOA und 0,58 µg/kg Feuchtgewicht für PFOS (Fischfilet) und werden größtenteils durch Blindwerte begrenzt.

Bei den Wasserproben wurde die Elbe als regionale Eintragsquelle für perfluorierte organische Schadstoffe in die Deutsche Bucht identifiziert. Hauptkomponenten an PFCs sind PFOA und PFOS, wobei die Konzentration an PFOA in den meisten Fällen größer ist als die von PFOS. An den Stationen Stade und Cuxhaven überstieg die Konzentration an Perfluorooctansulfonat (mit 7,9 ng/L und 3,6 ng/L) die Konzentration an Perfluorbutansulfonat (mit 0,6 ng/L und 1,6 ng/L). Das Muster für perfluorierte organische Schadstoffe änderte sich besonders hinsichtlich der Perfluorbutansulfonsäure. Vor der Rheinmündung (Stationen 11 und 12) überstieg die Konzentration an Perfluorbutansulfonat (mit 3,9 ng/L und 2,5 ng/L) die Konzentration an Perfluorooctansulfonat (mit 3,1 ng/L und 1,9 ng/L). Hier findet ein Eintrag vor allem an Perfluorbutansulfonat durch den Rhein statt. Die höchsten Konzentrationen für PFOS mit 7,9 ng/L und PFOA mit 9,0 ng/L wurden in der Elbe an der Station Stade gefunden. In der deutschen Bucht lagen die Konzentrationen unter diesen Werten: PFOS wurde mit einer Konzentration von 3,6 ng/L an der Station Cuxhaven bzw. mit 0,08 ng/L in der äußeren Deutschen Bucht (Station NSGRD 2), PFOA mit einer Konzentration von 5,3 ng/L an der Station Cuxhaven und 0,13 ng/L in der äußeren Deutschen Bucht (Station „Ente 3“) quantifiziert. Es ist ein deutlicher Gradient zur zentralen Nordsee erkennbar. Die Konzentrationen für PFOS und PFOA lagen nur noch bei 0,05 ng/L (Station 53) und 0,07 ng/L (Station 46) bzw. 0,08 und 0,10 ng/L. Die im Polarmeer gefundenen Konzentrationen lagen zwischen 0,03 und 0,11 ng/L für PFOA und 0,01-0,09 ng/L für PFOS. Die höchsten Konzentrationen in der Arktis wurden in der Nähe von Tromsø nachgewiesen, die niedrigsten Konzentrationen in der zentralen Grönlandsee. Die in der Ostsee an PFOS und PFOA gefundenen Konzentrationen lagen für PFOA zwischen 0,47 ng/L und 1,1 ng/L, für PFOS zwischen 0,33 ng/L und 0,9 ng/L. Die höchsten Konzentrationen an PFOS und PFOA wurden hierbei nahe der Odermündung bestimmt.

In Sedimentproben aus Nord- und Ostsee konnten in den meisten Proben PFOS und PFOA nachgewiesen werden. An zweiter Stelle wurden die höherkettigen Carbonsäuren quantifiziert. Vereinzelt wurden das Perfluorooctansulfonamid und die Perfluorhexan- sowie die Perfluorheptansäure gefunden. Die höchsten Konzentrationen an PFOA und PFOS konnten an der Station SSL (Sylter Sand Loch) nachgewiesen werden. Die Werte hierfür waren für PFOS 2,43 µg/kg Trockengewicht und für PFOA 1,58 µg/kg. Die in der Nordsee quantifizierten Gehalte an PFOS lagen zwischen 2,43 µg/kg (Station SSL) und 0,038 µg/kg (Station UE 67), für PFOA zwischen 1,58 µg/kg und 0,079 µg/kg (Station UE 67). Die in den Ostseesedimenten gefundenen Gehalte lagen für PFOS zwischen 0,67 µg/kg (Station Mecklenburger Bucht) und 0,025 µg/kg (Station Oder) Trockengewicht und für PFOA zwischen 0,68 µg/kg (Station Mebu) und 0,061 µg/kg (Station Oder). Die Ostseesedimente waren somit geringer belastet als die Nordseesedimente.

Die für Biotaprobe entwickelte Methode wurde zur Bestimmung einzelner Fischproben aus Nord- und Ostsee angewandt. Bei den meisten Fischproben handelte es sich um Klieschen. In der Ostsee wurden an einer Station Dorsche untersucht. Dabei wurden vor allem wieder PFOS und PFOA in Leberproben nachgewiesen. Die erhaltenen Konzentrationen geben einen ersten Anhaltspunkt darüber, dass Fische aus Nord- und Ostsee mit perfluorierten organischen Schadstoffen belastet sind. Hierbei zeigt sich, dass die zu den Fischleberproben zugehörigen Fischmuskelproben deutlich geringer mit PFCs belastet sind als die Fischleberproben. Diese Feststellung entspricht auch den in der Literatur beschriebenen Angaben, dass PFCs primär in der Leber und im Blutserum angereichert werden. Bemerkenswert ist hierbei, dass im Gegensatz zu den Wasserproben die Konzentration an PFOS deutlich höher als die an PFOA ist. Das spricht für eine höhere Bioakkumulation von PFOS gegenüber PFOA.

Die neu entwickelten Analysenverfahren sind geeignet, die PFCs in allen untersuchten Matrices (Wasser, Sediment und Biota) zu quantifizieren. Da die meisten Zielkomponenten überall in Nord- und Ostsee nachweisbar waren, unterstreichen die Ergebnisse die Bedeutung der PFCs als neue Schadstoffgruppe, deren Hauptkomponenten PFOA und PFOS sind.

7 Summary

The discussion on the environmental risks of perfluorinated organic pollutants mainly focuses on their persistence. Characteristic of these substances is their preferential accumulation in the liver and blood plasma instead of the fat tissue. This is the case especially for PFOS. At the beginning of the present research work very little was known about the occurrence of these substances in the marine environment. Therefore, the prevalence of PFCs in sea water, sediment and fish in the North and Baltic Sea had to be investigated with suitable methods. No methods for sediment samples were available and the methods for water samples analysis were not suitable because of their high limits of determination.

The main problem was the presence of Teflon in instruments and parts of the instruments leading to high blank values. These sources for the blanks had to be found, identified and eliminated. Finally the permanent control of contamination during sampling, sample preparation and measurements is necessary.

During the practical work of the dissertation it was possible to take part in a research cruise into the Arctic. For these sea water samples with very low concentrations the method had to be optimized in order to detect and quantify such low concentrations. Thus it was possible to quantify such low concentrations of PFOS and PFOA as found in the polar sea.

Three methods for the determination of the perfluorinated sulphonic acids perfluorobutanesulfonic acid (PFBS), perfluorohexanesulfonic acid (PFHxS), perfluorooctanesulfonic acid (PFOS) and the perfluorinated carboxylic acids perfluorohexanoic acid (PFHxA), perfluoroheptanoic acid (PFHpA), perfluorooctanoic acid (PFOA), perfluorononanoic acid (PFNoA) and perfluorodecanoic acid (PFDeA) and perfluorooctanesulfonamide (PFOSA) in the three matrices sea water, sediment and fish (muscle and liver) were developed. All three methods were validated.

The work is divided into three main parts. In the first part the method for water samples is presented. The method development is described, followed by a description of method validation. Finally the results of the sea water samples in the North and Baltic Sea are shown. Additionally to the samples of the North and Baltic Sea, the results of the sea water samples from the Arctic Ocean are summarised in the result part. In the second and the third parts of the work the sediment and biota analysis are presented. Corresponding to the water analysis both parts are also divided into a part of method development, method validation and the result part. Finally, in the discussion chapter the results of all three compartments are compared with literature data and data of other pollutants.

For the sea water analysis a method consisting of a solid-phase extraction and subsequent HPLC-MS-MS measurement was developed. Particular care was taken in the identification and elimination of contamination sources. Depending on the sea water matrix, the limits of determination of PFOA range between 0,013 and 0,03 ng/L as well as 0,007 to 0,023 ng/L for PFOS, respectively. Especially for sea water samples with low matrix content, as they are found in the Arctic, the limits of determination are partly limited by blank values (PFOA and PFNoA).

For sediment samples a method consisting of a threefold extraction with methanol and subsequent cleaning of the extracts with solid-phase resin was developed. For the

HPLC-MS-MS measurement the experiences which were made during the method development for sea water samples could be transferred. The limit of determination for PFOA is determined by blank values and is 0,13 µg/kg dry weight. During sample preparation lower blank values had been detected and, therefore, the limits of determination were defined by the signal-to-noise ratio with a lower value of 0,05 µg/kg dry weight for PFOA. For PFOS the limit of determination is 0,05 µg/kg dry weight.

For the method development of the biota sample analyses, the clean-up procedure of the sample extracts has been very important, because, despite of extraction with methanol, the content of matrix was not negligible. The method includes a triple extraction with methanol, sequential freezing-out of lipids and matrix content and a clean-up with solid-phase material. For the HPLC-MS-MS measurement the method for the separation of the analytes by HPLC was refined and improved. The limits of determination are 0,5 µg/kg wet weight for PFOA and 0,6 µg/kg wet weight for PFOS (fish liver), respectively, 0,4 µg/kg wet weight for PFOA and 0,58 µg/kg wet weight for PFOS (fish filet) and are mainly determined by blank values.

For water samples the river Elbe was identified as a regional source of perfluorinated organic pollutants into the German Bight. Main components of the PFCs are PFOA and PFOS, whereas the concentration of PFOA is higher than PFOS in most of the cases. At the stations Stade and Cuxhaven the concentration of perfluorooctanesulfonate (with 7,9 ng/L and 3,6 ng/L) is higher than the concentration of perfluorobutanesulfonate (with 0,6 ng/L and 1,9 ng/L). The pattern for perfluorinated organic pollutants changed especially in case of perfluorobutanesulfonic acid. At the estuary of the river Rhine (stations 11 and 12) the concentrations of perfluorobutanesulfonate (with 3,9 ng/L and 2,5 ng/L) are higher than those of perfluorooctanesulfonate (with 3,1 ng/L and 1,9 ng/L). The reason for this is an entry mainly of perfluorobutanesulfonate caused by the river Rhine. The highest concentrations of PFOS with a concentration of 7,9 ng/L and PFOA with a concentration of 9,0 ng/L are found in the river Elbe at the station Stade. The concentrations in the German Bight are below these values: PFOS was found with a concentration of 3,6 ng/L at station Cuxhaven respectively with 0,08 ng/L in the outer German Bight (station NSGR 2), PFOA was quantified with a concentration of 5,3 ng/L at the station Cuxhaven and 0,13 ng/L in the outer German Bight (Station „Ente 3“). A clear gradient exists towards the central North Sea. The concentration of PFOS and PFOA are still 0,05 ng/L (station 53) and 0,07 ng/L (station 46), respectively 0,08 and 0,10 ng/L. In the polar sea the concentrations range between 0,03 and 0,11 ng/L for PFOA and 0,01 and 0,09 ng/L for PFOS. The highest concentrations found in the Arctic are nearby Tromsø, the lowest concentrations were determined in the central Greenland Sea. In the Baltic Sea the concentrations of PFOS and PFOA were detected between 0,47 ng/L and 1,1 ng/L for PFOA and between 0,33 ng/L and 0,9 ng/L for PFOS. The highest concentrations of PFOS and PFOA were quantified nearby the estuary of the river Oder.

PFOS and PFOA were detected most frequently in sediment samples from the North and Baltic Sea. Second in abundance are the perfluorinated carboxylic acids with greater chain length than 8 C. Occasionally perfluorooctanesulfonamide and perfluorohexanoic acid as well as perfluoroheptanoic acid were found. The highest concentrations of PFOA and PFOS could be determined at the station SSL (Sylter Sand Loch), where the values were 2,43 µg/kg dry weight for PFOS and 1,58 µg/kg for PFOA. The quantified concentrations in the North Sea of PFOS ranged between 2,43 µg/kg dry weight (station SSL) and 0,038 µg/kg dry weight (station UE 67), the concentrations of PFOA were between 1,58 µg/kg dry weight and 0,079 µg/kg (station UE 67). The concentrations in sediments from the Baltic Sea ranged between 0,67 µg/kg (station Mecklenburger Bucht) and 0,061 µg/kg (station Oder). The sediments from the Baltic Sea were less contaminated than the sediments from the North Sea.

The developed method for biota samples was applied to fish samples from the North and Baltic Sea. Most fish samples analyzed were dabs. In the Baltic Sea cods were examined at one station. In the liver samples the main components detected were PFOS and PFOA. The determined concentrations are a first hint that fish in North and Baltic Sea are burdened with perfluorinated organic pollutants. Furthermore, the results showed that the fish muscle samples are clearly lower contaminated as compared to the fish liver samples. This result corresponds to the accumulation properties of PFCs described in the literature. Remarkable is that, in contrast to water samples, the concentration of PFOS is higher than the concentration of PFOA. This implies that there is a higher bioaccumulation of PFOS compared to PFOA.

The new developed analytical methods allow to examine PFCs in all investigated matrices (water, sediment and biota). Because most of the target analytes could be found everywhere in the North and Baltic Sea the results underline that the PFCs are a very important new pollutant group with PFOA and PFOS as main compounds.

8 Experimenteller Teil

8.1 Verwendete Geräte

HPLC-MS-MS Gerät

HPLC: Agilent 1100 Series

Verwendete Säulen: Synergi™ Polar-RP®, 4 µm, 2*50 mm (Phenomenex) (ether-verknüpfte Phenylphase mit polarem Endcapping) [81]

Synergi™ Hydro-RP, 4 µm, 2*75 mm Säule (Phenomenex) (C18-Phase mit geschütztem polarem Endcapping für die generelle Umkehrphasenchromatographie für hydrophobe und sehr polare Analyten oder Mischungen). [81]

Synergi™ Max-RP, 4 µm, 2*50 mm (Phenomenex) (C12 gebundene Phase mit Trimethylsilan endcapping) [81]

HPLC-Gradientenprogramm (LC 25) bei Verwendung einer Kombination aus einer Synergi™ Polar-RP® Säule (50x2 mm) und einer Synergi™ Hydro-RP Säule (75x2 mm)

Zeit [min]	0	0,1	0,2	7	23	34	45	
% MeOH	20	20	33	48	73	95	95	Equil: 11
Flußrate [µL/min]	220	200	200	200	220	220	220	

Massenspektrometer: PE Sciex API 2000 LC/MS/MS System, ESI Quelle

PC gesteuertes halbautomatisches Festphasenanreicherungssystem: NEPOS (BSH eigene Entwicklung)

Potter S, B. Braun Biotech International

Mühle: Retsch, Kroll Laborbedarf

Parallelverdampfer der Firma Büchi Labortechnik AG, Büchi Synchore

Es wurde eine Reinstwasseranlage der Firma Millipore: Milli-Q Academic A 10 verwendet (Kartusche: Quantum TMIX Ultrapure Ionec Cartridge)

Zentrifuge: Sigma Laborzentrifuge 2-15

Schüttler: Gerhardt Schüttelmaschine LS 20

8.2 Verwendete Chemikalien

Tabelle 79: Verwendete Chemikalien, unter Angabe der CAS-Nr., des Herstellers sowie der R- und S-Sätze

Substanz	CAS-Nr.	Hersteller	R-Sätze	S-Sätze
<i>Lösungsmittel</i>				
Methanol HPLC Gradient Grade	67-56-1	J. T. Baker	11-23/24/25- 39/23/24/25	16-36/37-45-7
Aceton Supra Solv destilliert	67-54-1	Merck	11-33-66-67	16-26-9
<i>n</i> -Hexan Uni Solv destilliert	110-54-3	Merck	11-38-48/20- 51/53-62-65-6	16-29-33/37- 61-62-9
Eisessig zur Analyse	64-19-7	Merck	10-35	23-26-45
<i>Festsubstanz</i>				
Ammoniumacetat	631-61-8	Merck		
<i>Standardsubstanzen</i>				
Kalium 1,1,2,2,3,3,4,4,4- nonafluorbutan-1- sulfonat	29420-49-3	Fluka	36/37/38	26-36
2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,6- undecafluorhexan- säure	307-24-4	Fluka	34-37	26-36/37/39-45
Kalium 1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6, 6-tridecafluorhexan-1- sulfonat	3871-99-6	Interchim	36/37/38	26
2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7, 7-tridecafluorheptan- säure	375-85-9	Strem	22-34	26-36/37/39-45
2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7, 8,8,8- pentadecafluorocetan- säure	335-67-1	Strem	22-34-52/53	26-36/37/39-45
Kalium 1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6, 7,7,8,8,8- heptadecafluorocetan- 1-sulfonat	2795-39-3	Fluka	22-36/37/38	26
2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7, 8,8,9,9,9- heptadecafluornonan- säure	375-95-1	Strem	36/37/38	26-36

Substanz	CAS-Nr.	Hersteller	R-Sätze	S-Sätze
2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-nonadecafluordecansäure	335-76-2	Fluka	25-36/37/38	26-36/37/39-45
1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-heptadecafluorooctan-1-sulfonamid	754-91-6	ABCR		
2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,12-tricosafuordodecansäure	307-55-1	Fluka	36/37/38	26-36
Kalium 4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,11-heptadecafluorundecanoat	83310-58-1	Strem	20/21/22-36/37/38	26-36/37
2,4-Dichlorphenol-3,5,6-D ₃	93951-74-7	Dr. Ehrendorfer GmbH	45-20/21/22-36/37/38	53-22-26-36/37/39-45
2,4-Dibromphenol-3,5,6-D ₃	615-58-7	Dr. Ehrendorfer GmbH	25-36/37/38	26-36/37/39-45
Natriumdodecyl-D ₂₅ -sulfat	110863-24-6	CDN Isotopes	22-36/37/38	26-36
Natrium Perfluor-1-[1,2,3,4- ¹³ C ₄]octansulfonat	Not available	Wellington Laboratories	22-36/37/38	26
Perfluor-n-[1,2- ¹³ C ₂]octansäure		Perkin Elmer	22-34-52/53	26-36/37/39-45
4-chloro-2-methylphenoxy-D ₃ -acetic acid	352431-14-2	Dr. Ehrendorfer GmbH	22-38-41	2-26-37-39
4-chloro-2-methyl-d ₃ -phenoxy-D ₃ -acetic acid		Dr. Ehrendorfer GmbH	22-38-41	2-26-37-39
¹³ C ₆ -Pentachlorphenol	85380-74-1	Dr. Ehrendorfer GmbH	24/25-26-36/37/38-40-50/53	22-36/37-45-52-60-61
(<i>RS</i>)-2-(4-chloro- <i>o</i> -tolyloxy-D ₃)propionic acid	352431-15-3	Dr. Ehrendorfer GmbH	22-43-50/53	2-13-36/37-60-61
3-(3,4-dichlorophenyl)-1,1-dimethyl-D ₆ -urea		Dr. Ehrendorfer GmbH	22-40-48/22-50/53	13-22-23-37-46-60-61

9 Literaturverzeichnis

- [1] J.P. Giesy, K. Kannan: Perfluorochemical Surfactants in the Environment, *Environ. Sci. Technol.* **2002**, 36, 147A-152A
- [2] R. Renner: The long and the short of perfluorinated replacements, *Environ. Sci. Technol.* **2006**, 40, 12-13
- [3] K. Prevedouros, I.T. Cousins, R.C. Buck, S.H. Korzeniowski: Sources, Fate and Transport of Perfluorocarboxylates, *Environ. Sci. Technol.* **2006**, 40, 32-44
- [4] M. Fricke, U. Lahl: Risikobewertung von Perfluortensiden als Beitrag zur aktuellen Diskussion zum REACH-Dossier der EU-Kommission, *Z. Umweltchem. Ökotox.* **2005**, 17, 36-49
- [5] K. Kannan, J.-W. Choi, N. Iseki, K. Senthilkumar, D.H. Kim, S. Masunaga, J.P. Giesy: Concentrations of perfluorinated acids in livers of birds from Japan and Korea, *Chemosphere* **2002**, 49, 225-231
- [6] K. Kannan, S. Corsolini, J. Falandysz, G. Fillmann, K.S. Kumar, B.G. Loganathan, M.A. Mohd, J. Olivero, N. Van Wouwe, J.H. Yang, K.M. Aldous: Perfluorooctanesulfonate and Related Fluorochemicals in Human Blood from Several Countries, *Environ. Sci. Technol.* **2004**, 38, 4489-4495
- [7] J.W. Martin, M.M. Smithwick, B.M. Braune, P.F. Hoekstra, D.C.G. Muir, S.A. Mabury: Identification of Long-Chain Perfluorinated Acids in Biota from the Canadian Arctic, *Environ. Sci. Technol.* **2004**, 38, 373-380
- [8] M. Smithwick, S.A. Mabury, K.R. Solomon, C. Sonne, J.W. Martin, E.W. Born, R. Dietz, A.E. Derocher, R.J. Letcher, T.J. Evans, G.W. Gabrielsen, J. Nagy, I. Stirling, M.K. Taylor, D.C.G. Muir: Circumpolar Study of Perfluoroalkyl Contaminants in Polar Bears (*Ursus maritimus*), *Environ. Sci. Technol.* **2005**, 39, 5517-5523
- [9] R. Bossi, F.F. Riget, R. Dietz, C. Sonne, P. Fauser, M. Dam, K. Vorkamp: Preliminary screening of perfluorooctane sulfonate (PFOS) and other fluorochemicals in fish, birds and marine mammals from Greenland and the Faroe Islands, *Environmental Pollution* **2005**, 136, 323-329
- [10] J. Verreault, M. Houde, G.W. Gabrielsen, U. Berger, M. Haukas, R.J. Letcher, D.C.G. Muir: Perfluorinated Alkyl Substances in Plasma, Liver, Brain, and Eggs of Glaucous Gulls (*Larus hyperboreus*) from the Norwegian Arctic, *Environ. Sci. Technol.* **2005**, 39, 7439-7445
- [11] K.I. Van De Vijver, P. Hoff, K. Das, S. Brasseur, W. van Dongen, E. Esmans, P. Reijnders, R. Blust, W. de Coen: Tissue Distribution of Perfluorinated Chemicals in Harbor Seals (*Phoca vitulina*) from the Dutch Wadden Sea, *Environ. Sci. Technol.* **2005**, 39, 6978-6984

- [12] N. Yamashita, K. Kannan, S. Taniyasu, Y. Horii, G. Petrick, T. Gamo: A global survey of perfluorinated acids in oceans, *Marine Pollution Bulletin* **2005**, *51*, 658-668
- [13] M. Houde, R.S. Wells, P.A. Fair, G.D. Bossart, A.A. Hohn, T.K. Rowles, J.C. Sweeney, K.R. Solomon, D.C.G. Muir: Polyfluoroalkyl Compounds in Free-ranging Bottlenose Dolphins (*Tursiops truncatus* from the Gulf of Mexico and the Atlantic Ocean, *Environ. Sci. Technol.* **2005**, *39*, 6591-6598
- [14] G.T. Tomy, W. Budakowski, T. Halldorson, P.A. Helm, G.A. Stern, K. Friesen, K. Pepper, S.A. Tittlemier, A.T. Fisk: Fluorinated Organic Compounds in an Eastern Arctic Marine Food Web, *Environ. Sci. Technol.* **2004**, *38*, 6475-6481
- [15] N. Yamashita, K. Kannan, S. Taniyasu, Y. Horii, T. Okazawa, G. Petrick, T. Gamo: Analysis of Perfluorinated Acids at Parts-PerQuadrillion Levels in Seawater Using Liquid Chromatography-Tandem Mass Spectrometry, *Environ. Sci. Technol.* **2004**, *38*, 5522-5528
- [16] K.J. Hansen, L.A. Clemen, M.E. Ellefson, H.O. Johnson: Compound-Specific, Quantitative Characterization of Organic Fluorochemicals in Biological Matrices, *Environ. Sci. Technol.* **2001**, *35*, 766-770
- [17] J.P. Giesy, K. Kannan: Global Distribution of Perfluorooctane Sulfonate in Wildlife, *Environ. Sci. Technol.* **2001**, *35*, 1339-1342
- [18] J. W. Martin, D.A. Ellis, S.A. Mabury, M.D. Hurley, T.J. Wallington: Atmospheric Chemistry of Perfluoroalkanesulfonamides: Kinetic and Product Studies of the OH Radical and Cl Atom Initiated Oxidation of N-Ethyl Perfluorobutanesulfonamide, *Environ. Sci. Technol.* **2006**, *40*, 864-872
- [19] E. Sinclair, K. Kannan: Mass Loading and Fate of Perfluoroalkyl Surfactants in Wastewater Treatment Plants, *Environ. Sci. Technol.* **2006**, *40*, 1408-1414
- [20] C.A. Moody, W.C. Kwan, J.W. Martin, D.C.G. Muir, S.A. Mabury: Determination of Perfluorinated Surfactants in Surface Water Samples by Two Independent Analytical Techniques: Liquid Chromatography/Tandem mass Spectrometry and ¹⁹F NMR, *Anal. Chem.* **2001**, *73*, 2200-2206
- [21] K. Kannan, J. Koistinen, K. Beckmen, T. Evans, J.F. Gorzelany, K.J. Hansen, P.D. Jones, E. Helle, M. Nyman, J.P. Giesy: Accumulation of Perfluorooctane Sulfonate in Marine Mammals. *Environ. Sci. Technol.* **2001**, *35*, 1593-1598
- [22] K.J. Hansen, H.O. Johnson, J.S. Eldrige, J.L. Butenhoff, L.A. Dick: Quantitative Characterization of Trace Levels of PFOS and PFOA in the Tennessee River. *Environ. Sci. Technol.* **2002**, *36*, 1681-1685
- [23] N. Theobald, C. Klein und C. Möhlenkamp, **2003**: „Ereignisgesteuerter Probennehmer für organische Schadstoffe“, in BMBF-Abschlußbericht „SAMSON:

Stationsgeschütztes Automatisches Monitoring von Schad- und Nährstoffen in Ost- und Nordsee“, Projekt-Nr. 03F0289A

- [24] H. Gaul, U. Ziebarth: Method for the Analysis of Lipophilic Compounds in Water and Results about the Distribution of Different Organochlorine Compounds in the North Sea, *Dt. hydrogr. Z.* **1983**, 36, 191-212
- [25] C. Crescenzi, A. Di Corcia, G. Passariello, R. Saperi, M.I. Turnes Carou: Evaluation of two new samples of graphitized carbon blacks for use in solid-phase extraction cartridges, *J. Chromatogr. A* **1996**, 733, 41-55
- [26] J. Fleming, H. Albus, B. Neidhart, W. Wegschneider: Glossary of Analytical Terms (II), *Accred. Qual. Assur* **1996**, 1, 87-88)
- [27] J. Wellmitz, M. Gluschke: Leitlinie zur Methodvalidierung , Qualitätssicherungsstelle im Bund/Länder-Messprogramm Nord- und Ostsee (BLMP), Texte 01/05 ISSN 0722-186X, Umweltbundesamt, Berlin Januar **2005**
- [28] G. Lieck: Nachweisgrenze und Rauschen, *LaborPraxis* **1998**, 62-67
- [29] S. Kromidas: Validierung in der Analytik (Hrsg.: U. Gruber und W. Klein), Wiley-VCH, Weinheim, **1999**, S. 160
- [30] S. van Leeuwen, A. Kärman, A. Zammit, B. van Bavel, I. van der Veen, C. Kwadijk, J. de Boer, G. Lindström: 1st Worldwide Interlaboratory Study On Perfluorinated Compounds In Human And Environmental Matrices, Final Report, RIVO- Netherlands Institute for Fisheries Research, Report nr. C070/05, **October 2005**
- [31] J.W. Martin, K. Kannan, U. Berger, P. de Voogt, J. Field, J. Franklin, J.P. Giesy, T. Harner, D.C.G. Muir, B. Scott, M. Kaiser, U. Järnberg, K.C. Jones, S.A. Mabury, H. Schroeder, M. Simcik, C. Sottani, B. van Bavel, A. Kärman, G. Lindström, S. van Leeuwen: Analytical Challenges Hamper Perfluoroalkyl Research, *Environ. Sci. Technol.* **2004**, 38, 248A-255A
- [32] S. van Leeuwen, A. Kärman, A. Zammit, B. van Bavel, I. van der Veen, C. Kwadijk, J. de Boer, G. Lindström: First worldwide interlaboratory study on perfluorinated compounds, *Organohalogen Compounds* **2005**, 67, 777-779
- [33] D.A. Ellis, J.W. Martin, S.A. Mabury, M.D. Hurley, M.P. Sulbaek Andersen, T.J. Wallington : Atmospheric Lifetime of Fluorotelomer Alcohols, *Environ. Sci. Technol.* **2003**, 37, 3816-3820
- [34] D.A. Ellis, J.W. Martin, A.O. De Silva, S.A. Mabury, M.D. Hurley, M.P. Sulbaek Andersen, T.J. Wallington: Degradation of Fluorotelomer Alcohols A Likely Atmospheric Source of Perfluorinated Carboxylic Acids, *Environ. Sci. Technol.* **2004**, 38, 3316-3321

- [35] M. Shoeib, T. Harner, P. Vlahos: Perfluorinated Chemicals in the Arctic Atmosphere, *Environ. Sci. Technol.* 2006, 40, 7577-7583
- [36] D. Skutlarek, M. Exner, H. Färber: Perfluorinated Surfactants in Surface and Drinking Waters, *Environ Sci Pollut Res* 2006, 13, 299-307
- [37] I. Langlois: Mass Spectrometric Isomer Characterization Of Perfluorinated Compounds In Technical Mixture, Water And Human Blood, Dissertation, Universität Basel, 2006
- [38] Bundesinstitut für Risikobewertung (BfR): Hohe Gehalte an perfluorierten organischen Tensiden (PFT) in Fischen sind gesundheitlich nicht unbedenklich, Stellungnahme Nr. 035/2006 des BfR vom 27. Juli 2006
- [39] Vorläufige Bewertung von Perfluorierten Tensiden (PFT) im Trinkwasser am Beispiel ihrer Leitsubstanzen Perfluorooctansäure (PFOA) und Perfluorooctansulfonsäure (PFOS), Stellungnahme der Trinkwasserkommission des Bundesministeriums für Gesundheit (BMG) beim Umweltbundesamt vom 21.06.06/überarbeitet am 13.07.06
- [40] Perfluorooctane Sulphonate (PFOS) OSPAR Commission 2005 (2006 Update), OSPAR Background Document on Perfluorooctane Sulphate
- [41] S. Taniyasu, K.Kannan, Y. Horii, N. Hanari, N. Yamashita: A Survey of Perfluorooctane Sulfonate and Related Perfluorinated Organic Compounds in Water, Fish, Birds, and Humans from Japan, *Environ. Sci. Technol.* 2003, 37, 2634-2639
- [42] C.A. Moody, J.A. Field: Perfluorinated Surfactants and the Environmental Implications of Their Use in Fire-Fighting Foams, *Environ.Sci.Technol.* 2000, 34, 3864-3870
- [43] G.N. Hebert, M.A. Odom, P.S. Craig, D.L. Dick, S.H. Strauss: Method for the determination of sub-ppm concentrations of perfluoroalkylsulfonate anions in water, *J. Environ. Monit.* 2002, 4, 90-95
- [44] N. Saito, K. Sasaki, K. Nakatome, K. Harada, T. Yoshinaga, A. Koizumi: Perfluorooctane Sulfonate Concentrations in Surface Water in Japan, *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 2003, 45, 149-158
- [45] N.L. Stock, F.K. Lau, D.A. Ellis, J.W. Martin, D.C.G. Muir, S.A. Mabury : Polyfluorinated Telomer Alcohols and Sulfonamides in the North American Troposphere, *Environ. Sci. Technol.* 2004, 38, 991-996
- [46] M. Shoeib, T. Harner, M. Ikonou, K. Kannan: Indoor and Outdoor Air Concentrations and Phase Partitioning of Perfluoroalkyl Sulfonamides and Polybrominated Diphenyl Ethers, *Environ. Sci. Technol.* 2004, 38, 1313-1320
- [47] C.A. Moody, J.W. Martin, W.C. Kwan, D.C.G. Muir, S.A. Mabury: Monitoring Perfluorinated Surfactants in Biota and Surface Water Samples Following an Accidental

- Release of Fire-Fighting Foam into Etobiocoke Creek, *Environ. Sci. Technol.* **2002**, *36*, 545-551
- [48] P. Hohenblum, S. Scharf, A. Sitka: Perfluorierte anionische Tenside in österreichischen Industrieabwässern, *Vom Wasser* **2003**, *101*, 155-164
- [49] RIKZ (2002) (Rijksinstituut voor Kust en Zee) Perfluoroalkylated substances. Aquatic environmental assessment. Report RIKZ/2002.043, 1.7.2002
- [50] B. Boulanger, J.D. Vargo, J.L. Schnoor, K.C. Hornbuckle: Evaluation of Perfluorooctane Surfactants in a Wastewater Treatment System and in a Commercial Surface Protection Product, *Environ. Sci. Technol.* **2005**, *39*, 5524-5530
- [51] R. Kallenborn, U. Berger, U. Järnberg: Perfluorinated Alkylated Substances (PFAS) In The Nordic Environment; Nordic Council of Ministers: Copenhagen, Norwegen, **2004**
- [52] C.A. Moody, G.N. Hebert, S.H. Strauss, J.A. Field: Occurrence and persistence of perfluorooctanesulfonate and other perfluorinated surfactants in groundwater at a fire-fighting area at Wurtsmith Air Force Base, Michigan, USA, *J. Environ. Monit.* **2003**, *5*, 341-345
- [53] A. Morikawa, N. Kamei, K. Harada, K. Inoue, T. Yoshinaga, N. Saito, A. Koizumi: The bioconcentration factor of perfluorooctane sulfonate is significantly larger than that of perfluorooctanoate in wild turtles (*Trachemys scripta elegans* and *Chinemys reevesii*): An Ai river ecological study in Japan, *Ecotoxicology and Environmental Safety* **2006**, *65*, 14-21
- [54] B. Boulanger, J. Vargo, J.L. Schnoor, K.C. Hornbuckle: Detection of Perfluorooctane Surfactants in Great Lakes Water, *Environ. Sci. Technol.* **2004**, *38*, 4064-4070
- [55] E. Sinclair, S. Taniyasu, N. Yamashita, K. Kannan: Perfluorooctanoic Acid and Perfluorooctane Sulfonate in Michigan and New York Waters, *Organohalogen Compounds* **2004**, *66*, 4019-4023
- [56] D. Skutlarek, M. Exner, H. Färber: Perfluorierte Tenside (PFT) in der aquatischen Umwelt und im Trinkwasser, *UWSF- Z Umweltchem Ökotox* **2006**, *18* (3), 151-154
- [57] A.M. Weremuik, S. Gerstmann, H. Frank: Quantitative determination of perfluorinated surfactants in water by LC-ESI-MS/MS, *J. Separ. Sci* **2006**, *29*, 2251-2255
- [58] K. Harada, N. Saito, K. Sasaki, K. Inoue, A. Koizumi: Perfluorooctane Sulfonate Contamination of Drinking Water in the Tama River, Japan: Estimated Effects on Resident Serum Levels, *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* **2003**, *71*, 31-36
- [59] M.K. So, S. Taniyasu, N. Yamashita, J.P. Giesy, J. Zheng, Z. Fang, S.H. Im, P.K.S. Lam: Perfluorinated Compounds in Coastal Waters of Hong Kong, South China, and Korea, *Environ. Sci. Technol.* **2004**, *38*, 4056-4063

- [60] R. Alzaga, C. Salgado-Petinal, E. Jover, J.M. Bayona: Development of a procedure for the determination of perfluorocarboxylic acids in sediments by pressurised fluid extraction, headspace solid-phase microextraction followed by gas chromatographic-mass spectrometric determination, *Journal Chromatography A* **2005**, *1083*, 1-6
- [61] C.P. Higgins, J.A. Field, C.S. Criddle, R.G. Luthy: Quantitative Determination of Perfluorochemicals in Sediments and Domestic Sludge, *Environ. Sci. Technol.* **2005**, *39*, 3946-3956
- [62] C. Lucaciu, V.I. Furdui, P.W. Crozier, E.J. Reiner, C.H. Marvin, F. Wania, S.A. Mabury: Temporal Study of Perfluorinated Alkyl Surfactants in Niagara River Sediments (1980-2002), *Organohalogen Compounds* **2005**, *67*, 764-766
- [63] H. Nakata, K. Kannan, T. Nasu, H.-S. Cho, E. Sinclair, A. Takemura: Perfluorinated Contaminants in Sediments and Aquatic Organisms Collected from Shallow Water and Tidal Flat Areas of the Ariake Sea, Japan: Environmental Fate of Perfluorooctane Sulfonate in Aquatic Ecosystems, *Environ. Sci. Technol.* **2006**, *40*, 4916-4921
- [64] K. Senthilkumar, K. Kannan, O. Etsumasa, K. Aki, T. Takumi: Occurrence of Perfluorinated Contaminants in Water, Sediment and Fish from Kyoto Area, Japan, *Organohalogen Compounds* **2005**, *67*, 229-231
- [65] P. De Voogt, A. van Roon : Perfluorinated chemicals in sediments, particulate matter, soil and water samples from The Netherlands, *Organohalogen Compounds* **2005**, *67*, 790-793
- [66] S.M. Schrap, P. de Voogt, S.P.J. van Leeuwen, J.M.C.M. Pijnenburg: Perfluorinated compounds in the Dutch aquatic environment, poster presentation MOPO 15/008, SETAC Europe Conference, Prague, 2004
- [67] G. Tomy, T. Hallerdorson, S. Tittlemier: Methanolic extraction of poly- and perfluorinated alkyl acids from biota, *Organohalogen Compounds* **2005**, *67*, 787-789
- [68] U. Berger, M. Haukas: Validation of a screening method based on liquid chromatography coupled to high- resolution mass spectrometry for analysis of perfluoroalkylated substances in biota, *J. Chromatogr. A* **2005**, *1081*, 210-217
- [69] K. Kannan, S. Corsolini, J. Falandysz, G. Oehme, S. Focardi, J.P. Giesy: Perfluorooctanesulfonate and Related Fluorinated Hydrocarbons in Marine Mammals, Fishes, and Birds from Coasts of the Baltic and the Mediterranean Seas, *Environ. Sci. Technol.* **2002**, *36*, 3210-3216
- [70] P.T. Hoff, K. Van Campenhout, K. Van de Vijver, A. Covaci, L. Bervoets, L. Moens, G. Huyskens, G. Goemans, C. Belpaire, R. Blust, W. De Coen: Perfluorooctane sulfonic acid and organohalogen pollutants in liver of three freshwater fish species in Flanders (Belgium): relationships with biochemical and organismal effects, *Environmental Pollution* **2005**, *137*, 324-333

- [71] K. Kannan, L. Tao, E. Sinclair, S.D. Pastva, D.J. Jude, J.P. Giesy: Perfluorinated Compounds in Aquatic Organisms at Various Trophic Levels in a Great Lakes Food Chains, *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* **2005**, *48*, 559-566
- [72] P.T. Hoff, K. Van De Vijver, W. Van Dongen, E.L. Esmans, R. Blust, W.M. De Coen: Perfluorooctane Sulfonic Acid In Bib (Trisopterus Luscus) And Plaice (Pleuronectes Platessa) From The Western Scheldt And The Belgian North Sea: Distribution And Biochemical Effects, *Environ. Toxicol. Chem.* **2003**, *22*, 608-614
- [73] J.W. Martin, S.A. Mabury, K.R. Solomon, D.C.G. Muir: Bioconcentration and tissue distribution of perfluorinated acids in rainbow trout (*Oncorhynchus Mykiss*), *Environ. Toxicol. Chem.* **2003**, *22*, 196-204
- [74] J.W. Martin, S.A. Mabury, K.R. Solomon, D.C.G. Muir: Dietary Accumulation Of Perfluorinated Acids In Juvenile Rainbow Trout (*Oncorhynchus Mykiss*), *Environ. Toxicol. Chem.* **2003**, *22*, 189-195
- [75] J.W. Martin, D.M. Whittle, D.C.G. Muir, S.A. Mabury : Perfluoroalkyl Contaminants in a Food Web from Lake Ontario, *Environ. Sci. Technol.* **2004**, *38*, 5379-5385
- [76] M. Houde, J.W. Martin, R.J. Letcher, K.R. Solomon, D.C.G. Muir: Biological Monitoring of Perfluoroalkyl Substances: A Review, *Environ. Sci. Technol.* **2006**, *40*, 3463-3473
- [77] A. Gulkowska, Q. Jiang, M.K. So, S. Taniyasu, P.K.S. Lam, N. Yamashita: Persistent Perfluorinated Acids in Seafood Collected from Two Cities of China, *Environ.Sci.Technol.* **2006**, *40*, 3736-3741
- [78] D. Santillo, M. Allsopp, A. Walters, P. Johnston und H. Perivier: Presence of perfluorinated chemicals in eels from 11 european countries, Investigating the contamination of the European eel with PFCs, substances used to produce non-stick and water-repellant coatings for multitude of products, Greenpeace report 2006, Greenpeace International, September 2006
- [79] E. Sinclair, D.T. Mayack, K. Roblee, N. Yamashita, K. Kannan: Occurrence of Perfluoroalkyl Surfactants in Water, Fish, and Birds from New York State, *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* **2006**, *50*, 398-410
- [80] R. Gatermann, S. Biselli, H. Hühnerfuss, G.G. Rimkus, M. Hecker, L. Karbe: Synthetic musks in the Environment Part 1: Species-Dependent Bioaccumulation of Polycyclic and Nitro Musk Fragrances in Freshwater Fish and Mussels, *Arch. Environ. Toxicol.* **2002**, *42*, 437-446
- [81] „chromatography columns and supplies 03/04 catalog“ der Firma Phenomenex

10 Anhang

Bearbeitung von Wasserproben (SOPs)

Probenahme von Wasserproben (SOP-Nr. I.1)

Eine 10 L-Wasserprobe wird mit Hilfe des 10 L Glaskugelschöpfers unterhalb des Oberflächenfilms (aus ca. 5 m Tiefe) nach der von GAUL entwickelten Methode entnommen. Hierfür wird der Glaskugelschöpfer in definierter Wassertiefe durch ein Fallgewicht mechanisch geöffnet. Nach Auslösung des Mechanismus füllt sich die Glaskugel mit Wasser. Nach ca. 10 Minuten ist die Glaskugel mit ca. 11 L Wasser gefüllt, und die Wasserprobe im Schöpfer wird durch Absaugen mit Hilfe einer Pumpe anschließend auf ein Probenvolumen von 10 L eingestellt.

Festphasenextraktion (SPE) (SOP-Nr. I.2)

Die auf ein Volumen von 10 L eingestellte Wasserprobe wird nach Zugabe von 1 mL interner Standardlösung (20 ng/mL D₃-Mecoprop, je 10 ng/mL ¹³C₂-PFOA und ¹³C₄-PFOS in Methanol) mittels Festphasenextraktion extrahiert. Hierfür wird eine Adsorptionssäule verwendet, die wie folgt befüllt ist: 1,7 g HR-P-Material (Füllhöhe: 2 cm), überschichtet mit 1,4 g Glaswolle (zum Zurückhalten von Schwebstoffen). Zur Reinigung der Festphasensäule wird diese mit 200 mL Methanol gespült. Nach der Reinigung wird die Festphasensäule mit 50 mL Wasser konditioniert. Danach erfolgt die Beladung der Säule mit der Probe (9 L). Im direkten Anschluß dazu wird die Säule mit ca. 50 mL Wasser salzfrei gespült. Anschließend wird die Festphase mit Stickstoff (ca. 1 Stunde bei 0,5 bar) getrocknet. Eine mit HR-P-Adsorberharz gefüllte Säule wird zur Reinigung des Stickstoffs zwischen Stickstoffversorgung und Probe geschaltet. Die getrocknete Säule wird im Kühlschrank (bei 8° C) bis zur weiteren Aufarbeitung gelagert. Vor der Elution wird die Festphase mit Stickstoff noch einmal nachgetrocknet und die Trocknung bis zur Massenkonstanz mit Hilfe einer Waage kontrolliert.

Elution (SOP-Nr. I.3)

Die Festphasensäule wird entgegen der Extraktionsrichtung mit 50 mL Methanol, welches 5 mM Ammoniumacetat und 2,5 mM Essigsäure enthält, eluiert. Hierbei ist es wichtig, darauf zu achten, dass entgegen der Extraktionsrichtung eluiert wird, weil insbesondere die Elution der perfluorierten Sulfonsäuren in Extraktionsrichtung bei der vorgegebenen Elutionsmittelmenge unvollständig ist.

Einengen (SOP-Nr. I.4)

Nach Zugabe von 1 mL eines zweiten internen Standards, welcher 40 ng/mL D₆-MCPA enthält, wird das Eluat auf ca. 300 µL eingengt. Hierzu wird das Eluat in einem 100 mL-Spitzkolben aufgefangen und anschließend am Rotationsverdampfer auf ca. 1 mL eingengt. Der eingengte Extrakt wird mit Hilfe einer Pasteurpipette in ein konisches Glasvial überführt und der Extrakt mit Stickstoff abgeblasen. Der Kolben wird mit ca. 0,5 mL Methanol nachgespült und die Spülflüssigkeit ebenfalls in das Vial gegeben. Anschließend wird der Extrakt weiter mit Stickstoff eingengt. Das Vial wird mit einem PP-Septum, welches auf einem mit PTFE beschichteten (blauen) Silikonseptum gelegt wird, verschlossen.

Bearbeitung von Sedimentproben (SOPs)

Probenahme von Sedimentproben (SOP-Nr. II.1)

Je nach Bodenbeschaffenheit wird zur Probenahme von Sedimenten ein Geminicorer (der Einsatz des Geminicorers ist nur möglich bei sehr schlickigen Böden) oder ein kleiner Kastengreifer verwendet. Die Sedimentproben kommen dabei ausschließlich mit rostfreiem Stahl bzw. vorgereinigtem Plexiglas in Berührung. Nach dem vorsichtigen Entfernen des überstehenden Wassers wird die oberste Schicht (0-2 cm) mit Hilfe einer kleinen Metallschaufel entnommen und in Aluminiumschalen gegeben. (Der Gemini-Corer erlaubt die Untersuchung von Schichten).

Diese Aluminiumschalen sowie die Deckel der Aluminiumschalen werden zuvor mit Aceton gereinigt und über Nacht im Trockenschrank bei 150 °C ausgeheizt. Nach der Reinigung werden die Schalen mit den Deckeln verschlossen.

Um eine Veränderung des Sediments zu minimieren, werden die Sedimente direkt nach der Probenahme im Tiefkühlschrank bei -20 °C gelagert.

Homogenisierung und Vorbereitung zur Extraktion (SOP-Nr. II.2)

Die tiefgefrorenen Sedimente werden bei Raumtemperatur aufgetaut und das überschüssige Wasser vorsichtig abgekippt. Steine und Muscheln werden entfernt und die Probe mit einem Löffelspatel durchmischt. Zur Ermittlung des Wassergehaltes und zur Trocknung des Sediments wird eine vorher leer gewogene Edelstahlschale mit Sediment gefüllt. Diese Schale wird für 72 Stunden unter eine Clean-Bench gestellt und getrocknet. Nach der Trocknung wird die Schale mit dem Sediment zurückgewogen, um den ursprünglichen Wassergehalt zu bestimmen. Das Sediment wird anschließend mit einer Kugelmühle gemahlen. Die Restfeuchte wird mit Hilfe eines „Halogen Moisture Analyzer“ von Mettler bestimmt.

Extraktion (SOP-Nr. II.3)

Für die Extraktion werden 10 g Sediment in ein Zentrifugenröhrchen eingewogen. 20 mL Methanol und 1 mL interne Standardlösung (enthält unter anderem 20 ng/mL D₃-Mecoprop und 10 ng/mL ¹³C₂-PFOA und 10 ng/mL ¹³C₄-PFOS) werden hinzugefügt und das jeweilige Zentrifugenröhrchen mit der Hand umgeschüttelt, bis das gesamte Sediment benetzt ist. Die Zentrifugenröhrchen werden für 30 Minuten auf einem Schüttler geschüttelt. Danach werden die Zentrifugenröhrchen gewichtsmäßig tariert und für 2 Minuten bei 1000 U/min zentrifugiert. Der Überstand aus dem Zentrifugenröhrchen wird in einen 100 mL-Spitzkolben pipettiert und vereinigt. Die Extraktion wird mit je 20 mL Methanol noch 2-mal wiederholt. Die vereinigten Extrakte werden für ca. 1,5 Stunden zum Absetzen des Niederschlags stehen gelassen. Der resultierende Extrakt (ca. 60 mL) wird in einen 100 mL-Spitzkolben überführt und am Rotationsverdampfer bei 45 °C und 230-260 mbar auf 6 mL eingengt. Zur Aufreinigung des Extraktes mit HR-P-Adsorberharz wird zum eingengten Extrakt 60 mL HR-P-Wasser (Milliporewasser, das über eine HR-P-Säule gegeben wurde) hinzugegeben.

Clean-up (SOP-Nr. II.4)

Eine mit 1,7 g HR-P-Adsorberharz gefüllte Säule (12 mL) wird mit 50 mL Methanol gespült und mit 10 mL HR-P-Wasser equilibriert. Danach erfolgt die Aufgabe der Probe. Der Kolben und die Säule werden mit 20 mL HR-P-Wasser nachgespült. Die Säule wird ca. 1 Stunde mit Stickstoff (mit einer Vorreinigungskartusche bei 0,3 bar) getrocknet.

Nach der Trocknung wird die Säule mit 50 mL Methanol (enthält 5 mM Ammoniumacetat und 2,5 mM Essigsäure) entgegen der Beladungsrichtung eluiert. Nach Zugabe von 1 mL eines zweiten internen Standards (1 mL IS 39: enthält 40 ng/mL D₆-MCPA) wird der Extrakt auf ca. 0,5 mL eingengt. Das Gefäß, in dem der Extrakt eingengt wurde, wird mit 0,5 mL Methanol nachgespült und zu dem schon im Vial befindlichen Extrakt gegeben. Meist fällt beim weiteren Aufkonzentrieren (Abblasen mit Stickstoff) Niederschlag aus. Dann wird der klare Überstand vorsichtig in ein anderes Vial überführt. Das Vial wird mit einem PP-Septum, welches auf einem mit PTFE beschichteten (blauen) Silikonseptum gelegt wird, verschlossen.

Bearbeitung von Biota-Proben (SOPs)

Homogenisierung (SOP-Nr. III.1)

2 g Fischmuskel bzw. Fischleber werden in ein 5 mL-Pottergefäß eingewogen und 1 mL interner Standardlösung (enthält pro mL 10 ng ¹³C-markiertes PFOA und PFOS, 20 ng D₃-Mecoprop und 20 ng D₃-MCPA) hinzupipettiert. Nach Zugabe von 3-4 mL Methanol wird die Probe mit Hilfe eines Potters homogenisiert.

Extraktion (SOP-Nr. III.2)

Die gepotterte Probe wird in ein 15 mL-Zentrifugenröhrchen überführt und 3-mal mit je 10 mL Methanol extrahiert. Hierfür wird das Zentrifugenröhrchen mit Hilfe eines Schüttlers jeweils für 30 Minuten geschüttelt. Anschließend wird die Probe für 20 Minuten bei 2000 U/min bei Raumtemperatur zentrifugiert. Der Überstand wird abgenommen (ca. 9 mL) und in einem weiteren 50 mL-Zentrifugenröhrchen gesammelt. Die folgenden beiden Überstände werden in das Zentrifugenröhrchen hinzugefügt. Dieses Zentrifugenröhrchen wird über Nacht in den Tiefkühlschrank gestellt und der Niederschlag anschließend bei 1000 U/min für 1 Minute abzentrifugiert. Nach Überführung des Überstandes in einen Spitzkolben wird der Extrakt auf ca. 7 mL mit Hilfe eines Rotationsverdampfers aufkonzentriert und in ein 15 mL-Zentrifugenröhrchen überführt. Die aufkonzentrierten Proben werden für mindestens eine Stunde in den Gefrierschrank gestellt, um weitere Lipide auszufrieren.

Clean-Up (SOP-Nr. III.3)

Die Proben werden im gekühlten Zustand für 2 Minuten bei 1000 U/min zentrifugiert. Der Überstand wird in ein 100 mL-Spitzkolben überführt und mit 60 mL Millipore-Wasser versetzt. Eine mit 1,7 g HR-P-Adsorberharz gefüllte Säule (12 mL) wird mit 50 mL Methanol gespült und mit 10 mL Millipore-Wasser equilibriert. Die mit Wasser verdünnte Probe wird auf die Säule gegeben und der Kolben und die Säule mit 20 mL Millipore-Wasser nachgespült. Anschließend wird die Säule mit einer Vorreinigungskartusche mit Stickstoff ca. eine Stunde (bei 0,3 bar) getrocknet. Danach wird die Säule mit 50 mL Methanol mit Puffer (2,5 mM Essigsäure und 5 mM Ammoniumacetat) eluiert. Das Eluat wird in einem 100 mL-Spitzkolben aufgefangen und nach Zugabe von 1 mL interner Standardlösung (enthält 40 ng absolut D₆-MCPA) am Rotationsverdampfer bei 45 °C und 230-260 mbar auf ca. 0,5 mL eingeengt. Nach Abnahme des eingeengten Extraktes in ein Vial wird der Kolben mit 0,5 mL Methanol nachgespült und dieses ebenfalls in das Vial überführt. Anschließend wird die Probe mit Stickstoff auf ca. 0,5 mL aufkonzentriert. Fischmuskelpollen können nun mittels HPLC-MS-MS vermessen werden. Bei Leberproben wird das Vial jedoch auf 0,8 mL mit Methanol aufgefüllt und nochmals für 1 Stunde in den Gefrierschrank zum weiteren Ausfrieren gestellt. Der Überstand wird in ein neues Vial überführt. Die Vials werden mit Crimp-Caps verschlossen, bei denen ein PP-Septum (der Firma Chromacol: 11-AC-PP) auf ein einem mit PTFE beschichtetes (blaues) Silikonseptum (der Firma Chromacol: 11-AC-ST 101) gelegt wurde. Nun können auch die Leberproben mittels HPLC-MS-MS vermessen werden.

Anhang: Tabellen

Tabelle 80: Ergebnisse aller Laboratorien, die an dem Ringversuch teilgenommen hatten



Interlaboratory comparison PFAS analysis in standard solution

Compound abbreviations

7H-PFHpA	7H-perfluoroheptanoic acid
TH-PFOS	1H,1H,2H,2H-tetrahydroperfluorooctane sulfonic acid
PFOSA	perfluorooctane sulfonamide
PFBS	perfluorobutane sulfonate
PFHxS	perfluorohexane sulfonate
PFOS	perfluorooctane sulfonate
PFHxA	perfluorohexanoic acid
PFHpA	perfluoroheptanoic acid
PFOA	perfluorooctanoic acid
PFNA	perfluorononanoic acid
PFDCa	perfluorodecanoic acid

Reported concentrations (ng/mL)

	7H-PFHpA	TH-PFOS	PFOSA	PFBS	PFHxS	PFOS	PFHxA	PFHpA	PFOA	PFNA	PFDCa
Lab 1	9,1	<0.1	99,7	38,1	5,6	28,1	19,8	0,4	10,5	69,8	25,2
Lab 2	n.a.	<2	165	70	8,3	33	29	0,6	15	99	30
Lab 3	12,5	1,99	89,9	45,5	7,45	28,9	28,3	0,51	13,7	91,7	21,9
Lab 4	n.a.	2,3	112,8	n.a.	n.a.	30,5	44,4	<LOD	18,6	89,8	*
Lab 5	n.a.	<2.3	65	46	n.a.	31	40	n.a.	14	120	30
Lab 6	n.a.	n.a.	102	n.a.	6,15	20,8	22,8	0,00	12,3	77,7	21,8
N	2	2	6	4	4	6	6	4	6	6	5
Theoretical value	10,4	2,6	121	47,4	5,3	33,3	22,9	0,0	12,5	83,2	21,6

< : less than the (given) limit of detection (LOD). LOD values are not included in the statistics. n.a. : not analysed

* Values calculated on the basis of the response factor of PFNA or PFUnA are 11.1 ng/mL or 26.4 ng/mL, respectively. These values are not included in the statistics.

Relative deviation from theoretical value (%)

	7H-PFHpA	TH-PFOS	PFOSA	PFBS	PFHxS	PFOS	PFHxA	PFHpA	PFOA	PFNA	PFDCa
Lab 1	-13		-18	-20	6	-16	-14		-16	-16	17
Lab 2			36	48	57	-1	27		20	19	39
Lab 3	20	-23	-26	-4	41	-13	24		10	10	1
Lab 4		-12	-7			-8	94		49	8	
Lab 5			-46	-3		-7	75		12	44	39
Lab 6			-16		16	-38	0		-2	-7	1

Mean, standard deviation and relative standard deviation

	7H-PFHpA	TH-PFOS	PFOSA	PFBS	PFHxS	PFOS	PFHxA	PFHpA	PFOA	PFNA	PFDCa
Mean (ng/ml)	10,8	2,1	106	49,9	6,9	28,7	30,7	0,4	14,0	91,3	25,8
Std. dev. (ng/ml)	2,4	0,2	33,2	13,9	1,2	4,2	9,6	0,3	2,7	17,5	4,1
Rel. std. dev. (%)	(22)	(10)	31	28	18	15	31	(70)	20	19	16
n	2	2	6	4	4	6	6	4	6	6	5

Deviation of mean from theoretical value

	7H-PFHpA	TH-PFOS	PFOSA	PFBS	PFHxS	PFOS	PFHxA	PFHpA	PFOA	PFNA	PFDCa
Mean (ng/ml)	10,8	2,1	106	49,9	6,9	28,7	30,7	0,4	14,0	91,3	25,8
Theoret. value (ng/ml)	10,4	2,6	121	47,4	5,3	33,3	22,9	0,0	12,5	83,2	21,6
Deviation (ng/ml)											
Rel. deviation (%)	4	-18	-13	5	30	-14	34		12	10	19
n	2	2	6	4	4	6	6	4	6	6	5

(Lab 6 beinhaltet die Ergebnisse bei der Teilnahme des Ringversuchs der vorliegenden Arbeit)

Tabelle 81: PFC-Konzentrationen im Seewasser im Mai 2004 (Gauss-Fahrt 419) (Angaben in ng/L)

Proben Name	PFHxA	PFHxS	PFHpA	PFOA	PFOS	PFNoA	PFDeA	PFOSA
AMRU 2	0,657	0,232	0,319	2,08	0,841	0,313	0,043	0,018
NSGR 2/1	0,039	0,012	0,053	0,184	0,043	0,064	n.n.	0,004
<i>NSGR 2/2</i>	<i>0,042</i>	<i>0,014</i>	<i>0,047</i>	<i>0,187</i>	<i>0,045</i>	<i>0,044</i>	<i>n.n.</i>	<i>0,007</i>
DTEND/1	0,034	0,012	0,030	0,169	0,044	0,022	n.n.	0,003
<i>DTEND/2</i>	<i>0,032</i>	<i>0,014</i>	<i>0,038</i>	<i>0,188</i>	<i>0,041</i>	<i>0,022</i>	<i>n.n.</i>	<i>0,003</i>
Eider 1.Fr.	0,665	0,270	0,373	2,25	0,987	0,157	0,032	0,024
SYLT 1	0,565	0,228	0,298	1,97	0,793	0,124	0,022	0,019
SYLT 2	0,424	0,170	0,219	1,36	0,495	0,069	0,018	0,012
Medem	1,13	0,429	0,599	3,79	2,69	0,503	0,220	0,136
Stade	2,25	0,592	0,981	6,82	7,34	0,898	0,459	0,282
LTIEF	0,746	0,256	0,373	2,18	0,842	0,185	0,029	0,013
NSB 2	0,110	0,035	0,075	0,344	0,132	0,042	n.n.	0,004
BRIFF	0,482	0,186	0,298	2,57	0,738	0,102	0,035	0,032
ENTE 3	0,031	0,009	0,023	0,140	0,027	0,015	< 0,007	0,003

Tabelle 82: PFC-Konzentrationen im Seewasser im August / September 2005 aus der Deutschen Bucht (Gauss-Fahrt GA 446/2) (Angaben in ng/L)

	PFBS	PFHxA	PFHxS	PFHpA	PFOA	PFOS	PFNoA	PFDeA	PFOSA
Stade	0,654	1,72	1,55	1,27	9,00	7,93	1,28	0,638	0,314
Medem	1,62	1,14	0,677	0,654	5,31	3,64	0,454	0,159	0,069
AMRU 1	1,47	0,476	0,319	0,337	2,70	1,23	0,161	0,025	0,014
LTIEF	1,44	0,493	0,285	0,331	2,94	1,30	0,174	0,030	0,010
NEFB	0,040	0,063	0,052	0,049	0,310	0,227	0,043	n.n.	n.n.
NSB 2	0,086	0,075	0,065	0,060	0,417	0,267	0,056	n.n.	0,004
SYLT 1	1,51	0,500	0,281	0,313	3,05	1,32	0,182	0,042	0,016
UFSDB	1,28	0,527	0,293	0,292	3,25	1,05	0,124	0,035	0,009
URST 3	0,977	0,395	0,227	0,246	2,44	0,803	0,098	0,026	0,004
URST 5	0,248	0,141	0,102	0,097	0,765	0,368	0,058	n.n.	0,003
AMRU 2	1,40	0,483	0,285	0,316	3,05	1,48	0,177	0,034	0,012
EIDER	1,29	0,754	0,422	0,444	3,84	1,84	0,233	0,053	0,023
ELBE 1	1,70	0,667	0,394	0,386	3,97	1,71	0,179	0,049	0,027
NSB 3/1	0,913	0,379	0,203	0,233	2,30	0,808	0,086	n.n.	0,004
NSB 3/2	0,968	0,410	0,225	0,248	2,38	0,860	0,099	0,022	0,004
SYLT 2	1,77	0,411	0,244	0,276	2,74	1,04	0,121	n.n.	0,004
TWEMS/1	0,884	0,299	0,182	0,202	1,75	0,804	0,088	0,021	0,007
TWEMS/2	0,968	0,319	0,194	0,200	1,88	0,889	0,093	0,025	0,008
URST 1	1,53	0,558	0,326	0,334	3,53	1,40	0,178	n.n.	0,017
ENTE 3 50 m	n.n.	0,031	n.n.	n.n.	0,151	0,037	0,023	n.n.	n.n.
ENTE 3 5 m	n.n.	0,028	n.n.	n.n.	0,131	0,086	0,035	n.n.	0,004
BRIFF	1,72	0,604	0,295	0,330	3,54	1,37	0,132	0,051	0,016
NSGRD 2	0,022	0,093	0,020	0,434	0,311	0,084	0,294	0,045	< 0,003
LOQ (3 Npp)	0,015	0,024	0,015	0,027	0,021	0,021	0,021	0,019	0,003

Tabelle 83: PFC-Konzentrationen im Seewasser im August 2005 in den Nordseeproben (Gauss-Fahrt 446/1) (Angaben in ng/L)

	PFBS	PFHxA	PFHxS	PFHpA	PFOA	PFOS	PFNoA	PFDeA	PFOSA
Station 26	1,15	0,290	0,183	0,214	2,09	0,920	0,120	0,023	0,009
Station 29	n.n.	0,026	n.n.	n.n.	0,137	0,087	0,040	n.n.	0,004
Station 33	n.n.	0,027	n.n.	n.n.	0,159	0,065	0,041	n.n.	n.n.
Station 36	0,095	0,075	0,045	0,059	0,306	0,139	0,055	n.n.	0,004
Station 40	0,182	0,109	0,090	0,100	0,539	0,279	0,073	n.n.	0,007
Station 43	0,101	0,071	0,055	0,062	0,321	0,189	0,049	n.n.	0,004
Station 45	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	0,121	0,063	0,037	n.n.	0,003
Station 46	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	0,095	0,069	0,035	n.n.	0,004
Station 51	0,122	0,071	0,055	0,057	0,371	0,181	0,051	n.n.	0,003
Station 52	0,070	0,048	0,035	0,036	0,193	0,151	0,044	n.n.	0,004
Station 53	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	0,084	0,048	0,041	n.n.	0,003
Ente 3 50 m	n.n.	0,031	n.n.	n.n.	0,151	0,037	0,023	n.n.	n.n.
Ente 3 5 m	n.n.	0,028	n.n.	n.n.	0,131	0,086	0,035	n.n.	0,004
Station 11	3,93	0,877	0,648	0,482	5,90	3,13	0,208	0,056	0,031
Station 12	2,51	0,752	0,439	0,424	4,19	1,94	0,177	0,035	0,032
Station 14	0,031	0,102	0,093	0,094	0,281	0,298	0,061	n.n.	0,005
Station 17	n.n.	0,036	0,022	0,040	0,252	0,117	0,060	n.n.	0,004
Station 8	0,025	0,047	0,046	0,044	0,279	0,259	0,046	n.n.	0,005
Station 904	n.n.	0,045	0,037	0,039	0,104	0,117	0,042	n.n.	0,003
Station 906	n.n.	0,030	0,022	0,030	0,103	0,154	0,050	n.n.	0,009
Station 907 5 m	n.n.	0,029	0,020	n.n.	0,094	0,145	0,049	n.n.	0,011
Station 907 80 m	n.n.	0,025	n.n.	n.n.	0,055	0,061	0,027	n.n.	0,004
Station 909	0,015	0,055	0,052	0,058	0,122	0,239	0,043	n.n.	0,010
Station 911	0,029	0,153	0,143	0,161	0,229	0,432	0,052	n.n.	0,004
LOQ (3 Npp)	0,015	0,024	0,015	0,027	0,021	0,021	0,021	0,019	0,003

Tabelle 84: PFC-Konzentrationen der Seewasserproben im Juni/Juli 2004 der EPOS-Proben (Polarstern-Fahrt, ARK XX) (Angaben in pg/L)

Proben Name	PFHxA	PFHxS	PFHpA	PFOA	PFOS	PFNoA	PFDeA	PFOSA
HMMV/5	33	14	24	94	44	49	< 20	5
Trans 1/5	25	11	18	72	24	45	< 20	3
Trans 2/5	19	9	18	33	24	< 30	< 20	3
Trans 3/5	19	8	12	43	10	< 30	< 20	< 2
Trans 4/5	19	6	< 12	34	10	< 30	< 20	< 2
Trans 5/5	33	11	15	61	<10	32	< 20	< 2
Track 2/5	16	7	< 12	38	14	< 30	< 20	< 2
Track 4/5	26	10	23	67	25	< 30	< 20	< 2
HG 1/5	38	13	25	86	20	31	< 20	< 2
HG 2/5	26	11	26	68	21	< 30	< 20	< 2
HG 3/1	31	13	21	67	18	< 30	< 20	< 2
HG 4/5	22	7	12	41	18	< 30	< 20	< 2
Blindwert	0	1	3	30	5	8	2	2

Anmerkung zur Tabelle 84:

Die aufgeführten Werte sind blindwertkorrigiert, d.h. der Blindwert in der letzten Zeile ist bereits von den Analyt-Konzentrationen abgezogen. Bei der Probe, die in der Deutschen Bucht (DB 1) genommen wurde, war die Messung im mittleren Bereich der Chromatogramme (PFOS, PFOA) gestört. Somit konnten die Konzentrationen für die Perfluorooctansulfonsäure (PFOS) nicht ausgewertet werden. Die Störung trat auch bei der Parallel-Probe auf, die mit dem anderen Extraktionsgerät (NEPOS) genommen wurden. Die Ergebnisse der Deutschen Bucht werden hier deswegen nicht aufgeführt.

Die Ergebnisse der Proben, die mit dem „NEPOS“ extrahiert und aufgearbeitet wurden, sind in der nachfolgenden Tabelle 85 aufgeführt.

Tabelle 85: PFC-Konzentrationen der Seewasserproben im Juni/Juli 2004 der NEPOS-Proben (Polarstern-Fahrt, ARK XX) (Angaben in pg/L)

Proben Name	PFHxA	PFHxS	PFHpA	PFOA	PFOS	PFNoA	PFDeA	PFOSA
Tromsø	38	16	29	111	90	55	< 20	3
HMMV/1	23	10	21	58	38	42	< 20	3
LV 1/HMMV	20	15	19	52	67	< 30	< 20	< 2
Trans 1/1	18	8	15	37	23	< 30	< 20	2
LV 2/Trans 75	12	10	12	44	40	< 30	< 20	< 2
Trans 2/1	18	11	13	< 30	29	< 30	< 20	3
Trans 3/1	15	6	< 12	33	13	< 30	< 20	3
LV 3/Trans 75	10	< 6	< 12	< 30	13	< 30	< 20	< 2
LV 4/Trans 75	11	< 6	< 12	< 30	< 10	< 30	< 20	< 2
Trans 75/PS 63	11	< 6	< 12	34	10	< 30	< 20	2
Trans 4/1	13	< 6	< 12	36	12	< 30	< 20	3
Trans 5/1	25	13	< 12	46	16	< 30	< 20	3
LV 5/Trans 75	20	9	22	< 30	< 10	< 30	< 20	< 2
PS 93/1	32	14	31	53	14	< 30	< 20	< 2
Track 2/1	14	12	13	34	27	< 30	< 20	< 2
Track 4/1	21	11	15	62	24	< 30	< 20	< 2
HG 1/1	27	15	24	52	22	< 30	< 20	2
LV 6/HG 2/1	18	9	15	50	22	< 30	< 20	< 2
LV 7/HG 3/1	23	14	25	57	22	< 30	< 20	< 2
HG 4/1	14	9	< 12	46	25	< 30	< 20	< 2
HG-133 o.Spike	26	19	20	60	34	< 30	< 20	< 2
Schnee 1	< 10	8	12	51	72	73	110	31
Schnee 2	35	16	38	155	137	77	140	34
Schnee 3a+3b	31	40	85	520	101	41	124	39
Schnee 4	14	<6	17	56	15	< 30	89	15
<i>Blindwert</i>	2	2	3	14	4	16	5	2,5

Der in der untersten Zeile aufgeführte Blindwert wurde bei der Angabe der Ergebnisse schon berücksichtigt. Mit Hilfe des NEPOS wurden nicht nur Seewasser-Proben, sondern auch Schneeproben aufgearbeitet. Da es sich bei der 3. Schneeprobe um eine sehr schwebstoffreiche Probe handelte, wurde diese Probe in zwei Teile aufgeteilt und über zwei HR-P-Säulen aufgereinigt.

**Tabelle 86: PFC-Konzentrationen der Seewasserproben im Juni 2005 (Gauss-Fahrt 442)
(Angaben in ng/L)**

	PFBS	PFHxA	PFHxS	PFHpA	PFOA	PFOS	PFNoA	PFDeA	PFOSA
ECKFBU	0,099	0,143	0,148	0,161	0,591	0,334	0,137	0,000	0,004
FBELT	0,063	0,125	0,145	0,164	0,537	0,331	0,141	0,019	0,003
KALKGR Probe 1	0,114	0,166	0,149	0,185	0,663	0,337	0,164	0,020	0,004
KALKGR Probe 2	0,122	0,157	0,158	0,197	0,688	0,379	0,154	0,012	0,004
KALKGR Probe 3	0,114	0,156	0,153	0,182	0,672	0,358	0,254	0,020	0,004
KALKGR Probe 4	0,111	0,147	0,157	0,187	0,661	0,348	0,132	0,014	0,003
KALKGR Probe 5	0,115	0,160	0,143	0,180	0,674	0,323	0,209	0,016	0,003
KALKGR Probe 6	0,118	0,146	0,159	0,183	0,682	0,348	0,146	0,013	0,003
KFOTN 6	0,105	0,165	0,171	0,190	0,688	0,425	0,274	0,028	0,009
MEBU2	0,055	0,124	0,169	0,169	0,582	0,361	0,214	0,019	0,004
ODER Probe 1	0,051	0,191	0,268	0,255	1,021	0,876	0,339	0,065	0,006
ODER Probe 2	0,045	0,176	0,270	0,27	1,082	0,938	0,377	0,071	0,006
ODER Probe 3	0,053	0,197	0,261	0,257	1,059	0,886	0,307	0,061	0,005
SCHLEI Probe 1	0,12	0,162	0,177	0,140	0,655	0,334	0,339	0,025	0,003
SCHLEI Probe 2	0,134	0,166	0,180	0,149	0,695	0,336	0,167	0,029	0,006
Usedom	0,000	0,156	0,195	0,249	0,894	0,576	0,306	0,040	0,007
ARKO3	0,000	0,096	0,179	0,148	0,471	0,370	0,131	0,000	0,002
ARKO2	0,000	0,107	0,153	0,159	0,515	0,328	0,131	0,000	0,006
DARSS2	0,051	0,122	0,183	0,179	0,585	0,410	0,156	0,000	0,008
NEUBU	0,059	0,127	0,191	0,167	0,548	0,372	0,135	0,000	0,006
LOQ (3 Npp)	0,041	0,024	0,019	0,039	0,021	0,023	0,029	0,017	0,003

Der Salzgehalt wurde mit Hilfe einer CTD-Sonde gemessen. CTD steht für Conductivity, Temperature, Depth (deutsch „Leitfähigkeit, Temperatur, Tiefe“). Der Thermosalinograph zeichnet kontinuierlich den Salzgehalt und die Temperatur auf (Wert erscheint auf dem Monitor im Labor, Bug), zusätzlich wird von den Hydrographen meist auch noch eine Sonde im Schacht untergebracht. Es können also maximal drei Salzgehalte gemessen werden.

Tabelle 87: Positionsangaben der Wasserprobenahme in der Deutschen Bucht (GA 419, Mai 2004 18.05.04 – 27.05.04) mit gemessener Wassertemperatur und Salzgehalt sowie Entnahmedaten

	Position	Wassertemperatur / Salzgehalt	Entnahmedaten
Stade	53°36,8' N; 9°33,5' E	16,3 °C / -	18.05.04; 14:55 Uhr (UTC)
Medem	53°52,4' N; 8°43,8' E	14,5 °C / -	18.05.04; 18:25 Uhr (UTC)
AMRU 2	54°40,1' N; 7°50,2' E	10,88 °C / 31,77 (CTD); 11,069 °C / 31,796 (Schacht)	20.05.04; 8:25 Uhr (UTC)
NSGR 2/1	54°60,0' N; 5°29,7' E	10,30 °C / 34,74 (CTD)	22.05.04; 14:56 Uhr (UTC)
NSGR 2/2	54°60,0' N; 5°29,7' E	10,30 °C / 34,74 (CTD)	22.05.04; 14:50 Uhr (UTC)
DTEND/ 1	55°30,0'; 4°00,0' E	9,89 °C / 34,887 (CTD); 12,24 °C / - (Schacht)	23.05.04; 13:50 Uhr (UTC)
DTEND/ 2	55°30,0'; 4°00,0' E	9,89 °C / 34,887 (CTD); 12,24 °C / - (Schacht)	23.05.04; 13:55 Uhr (UTC)
Eider	54°13,5' N; 8°23,0' E	12,74 °C / 29,80 (CTD); 12,987 °C / 28,895 (Schacht)	19.05.04; 11:25 Uhr (UTC)
SYLT 1	55°00,1' N; 7°59,9' E	11,47 °C / 31,36 (CTD); 12,000 °C / 31,368 (Schacht)	20.05.04; 15:52 Uhr (UTC)
SYLT 2	55°00,0' N; 7°29,9' E	11,21 °C / 32,71 (CTD); 11,616 °C / 32,747 (Schacht)	20.05.04; 18:35 Uhr (UTC)
LTIEF	54°59,9' N; 8°14,9' E	12,37 °C / 30,74 (CTD)	20.05.04; 13:25 Uhr (UTC)
NSB 2	54°59,8' N; 6°20,3' E	10,42 °C / 34,53 (CTD); 11,11 °C / - (Schacht)	22.05.04; 9:50 Uhr (UTC)
BRIFF	53°40,4' N; 6°30,0' E	13,03 °C / 32,03 (CTD)	25.05.04; 9:45 Uhr (UTC)
ENTE 3	55°55,3' N; 3°20,7' E	9,9 °C / 35,04 (CTD); 10,03 °C / - (Schacht)	23.05.04; 6:25 Uhr (UTC)

Tabelle 88: Positionsangaben der Wasserprobenahme in der Nordsee (GA 446/1, August 2005 10.08.05 – 29.08.05) mit gemessener Wassertemperatur und Salzgehalt sowie die Entnahmedaten

	Position	Wassertemperatur / Salzgehalt	Entnahmedaten
Stade	53°37,1' N; 9°32,8' E	19,6 °C	10.08.05; 8:45 Uhr (UTC)
Medem	53°52,5' N; 8°43,7' E	17,5 °C / 21,0	10.08.05; 13:25 Uhr (UTC)
Station 14	51°59,9' N; 2°00,0' E	17,43 / 34,72 (CTD) 17,44 / 34,70 (Schacht)	11.08.05; 22:20 Uhr (UTC)
Station 904	50°20,0' N; 2°00,0' W	16,84 / 35,20 (CTD) 16,84 / 35,8 (Schacht)	12.08.05; 20:40 Uhr (UTC)
Station 906	49°00,0' N; 6°00,0' W	18,91 / 35,30 (Schacht)	13.08.05; 16:25 Uhr (UTC)
Station 907	48°40,0' N; 5°00,0' W	16,56 / 35,32 (Schacht)	13.08.05; 22:34 Uhr (UTC)
Station 909	49°55,0' N ; 1°59,9' W	17,10 / 35,12 (Schacht)	14.08.05; 12:55 Uhr (UTC)
Station 911	50°50,0' N; 1°30,0' E	-	15.08.05; 3:46 Uhr (UTC)
Station 12	51°58,5' N; 3°44,0' E	17,85 / 31,83 (Schacht)	15.08.05; 15:00 Uhr (UTC)
Station 11	52°30,0' N; 4°20,0' E	17,43 / 31,73 (CTD) 17,43/ 31,51 (Schacht)	15.08.05; 19:20 Uhr (UTC)
Station 53	60°00,0' N; 0°30,0' W	13,04 / 35,31 (Schacht)	17.08.05; 21:25 Uhr (UTC)
Station 52	60°00,0' N; 2°00,0' E	13,10 / 34,03 (Schacht)	18.08.05; 5:50 Uhr (UTC)
Station 51	60°00,0' N; 4°30,0' E	13,14 / 32,99 (Schacht)	18.08.05; 14:48 Uhr (UTC)
Station 46	59°00,0' N; 1°30,0' W	13,33 / 35,24 (Schacht)	19.08.05; 19:00 Uhr (UTC)
Station 45	57°59,5' N; 0°59,9' W	13,38 / 35,16 (Schacht)	20.08.05; 1:10 Uhr (UTC)
Station 43	58°00,0' N; 3°00,0' E	14,65 / 33,16 (Schacht)	20.08.05; 17:10 Uhr (UTC)
Station 40	57°48,5' N; 8°00,0' E	17,75 / 29,11 (Schacht)	21.08.05; 12:00 Uhr (UTC)
Station 36	56°59,9' N; 3°30,4' E	15,33 / 33,31 (Schacht)	22.08.05; 11:15 Uhr (UTC)
Station 33	56°00,0' N; 1°00,0' W	14,47 / 34,87 (Schacht)	24.08.05; 3:55 Uhr (UTC)
Station 29	56°00,0' N; 3°00,0' E	-	24.08.05; 21:35 Uhr (UTC)
Ente 3	55°54,7' N; 3°21,3' E	14,70 / 35,05 (Schacht)	25.08.05; 0:26 Uhr (UTC)
Station 26	56°00,0' N; 7°43,0' E	16,58 / 32,66 (Schacht)	25.08.05; 17:38 Uhr (UTC)
Station 17	54°00,0' N; 1°00,0' E	-	27.08.05; 21:28 Uhr (UTC)
Station 8	54°00,0' N; 4°50,0' E	16,38 / 34,52 (Schacht)	28.08.05; 11:33 Uhr (UTC)

Tabelle 89: Positionsangaben der Wasserprobenahme in der Deutschen Bucht (GA 446/2, August/September 2005 29.08.05 – 05.09.05) mit gemessener Wassertemperatur und Salzgehalt sowie die Entnahmedaten

	Position	Wassertemperatur / Salzgehalt	Entnahmedaten
Elbe1	54°00,0' N; 8°06,0' E	17,19 / 30,47 (CTD)	29.08.05; 14:45 Uhr (UTC)
UFSDB	54°10,7' N; 7°26,0' E	17,04 / 32,88 (Bug)	30.08.05; 6:40 Uhr (UTC)
EIDER	54°13,4' N; 8°22,8' E	17,3 / 27,8 (Bug)	30.08.05; 11:35 Uhr (UTC)
AMRU1	54°30,0' N; 8°10,0' E	17,53 / 30,67 (Bug)	30.08.05; 15:10 Uhr (UTC)
URST1	54°25,0' N; 7°35,0' E	17,72 / 31,27 (Bug)	30.08.05; 18:00 Uhr (UTC)
AMRU2	54°40,0' N; 7°50,0' E	17,40 / 31,17 (Bug)	31.08.05; 8:09 Uhr (UTC)
LTIEF	55°00,0' N; 8°15,1' E	17,26 / 30,98 (Bug)	30.08.05; 12:30 Uhr (UTC)
SYLT 1	55°00,0' N; 8°00,0' E	17,16 / 31,31 (Bug)	31.08.05; 14:10 Uhr (UTC)
SYLT2	55°00,0' N; 7°30,0' E	17,00 / 32,19 (Bug)	31.08.05; 16:35 Uhr (UTC)
URST3	55°00,0' N; 6°47,0' E	16,27 / 33,90 (Bug)	01.09.05; 6:20 Uhr (UTC)
URST5	55°23,0' N; 6°15,1' E	16,15 / 34,36 (Bug)	01.09.05; 11:35 Uhr (UTC)
NSB2	55°00,0' N; 6°19,5' E	15,29 / 34,79 (Bug)	01.09.05; 15:50 Uhr (UTC)
NSGR2	55°00,0' N; 5°30,1' E	15,76 / 34,94 (Schacht)	02.09.05; 12:30 Uhr (UTC)
NEFB	54°20,0' N; 5°40,0' E	16,93 / 34,57 (Bug)	02.09.05; 17:35 Uhr (UTC)
NSB3	54°40,5' N; 6°46,4' E	17,02 / 33,45 (CTD)	03.09.05; 6:55 Uhr (UTC)
TWEMS	54°10,5' N; 6°21,6' E	17,55 / 33,90 (CTD)	03.09.05;???
BRIFF	53°40,5' N; 6°25,0' E	17,67 / 32,45 (CTD)	04.09.05; 6:25 Uhr (UTC)

Tabelle 90: Positionsangaben der Wasserprobenahme der Polarsternfahrt (ARK XX, Juni/Juli 2004, 16.06.04-16.07.04) mit gemessener Wassertemperatur und Salzgehalt

	Position	Wassertemperatur / Salzgehalt
Tromsø	70°8,00 N; 14°54,0 E	8,1 °C / 34,7
HMMV/1	72°0,22 N; 14°43,8 E	7,6 °C / 35,0
LV 1/HMMV	72°20,0 N; 16°23,0 E	7,8 °C / 35,0
Trans 1/1	75°0,0 N ; 15°50,0 E	7,4 °C / 35,1
LV 2/Trans 75	75°0,0 N ; 13°32,5 E	6,8 °C / 35,1
Trans 2/1	75°0,0 N ; 8°44,3 E	6,2 °C / 35,1
Trans 3/1	75°0,0 N ; 2°56,5 E	3,8 °C / 34,8
LV 3/Trans 75	74°54 N ; 1°0,4 E	2,6 °C / 34,7
LV 4/Trans 75	74°55,8 N ; 2°49 W	2,6 °C / 34,7
Trans 75/PS 63	74°51,3 N; 4°37,9 W	3,0 °C / 34,8
Trans 4/1	75°0,0 N ; 6°42,7 W	3,2 °C / 34,8
Trans 5/1	75°0,0N ; 12°9,7 W	1,6 °C / 32,6
LV 5/Trans 75	75°0,0 N; 14°13,95 W	-1,4 °C / 32,1
PS 93/1	75°7,6 N, 13°28,5 W	- 1,2°C / 31,9
Track 2/1	76°41,29 N; 0°10,15 W	4,4 °C / 34,8
Track 4/1	77°54,2 N; 11°3,4 E	5,0 °C / 33,4
HG 1/1	79°3,35 N, 3°29,04 E	0,9 °C / 32,5
LV 6/HG 2/1	79°35,27 N; 5°7,97 E	3,3 °C / 33,5
LV 7/HG 3/1	79°0,93 N; 4°19,90 E	- 0,5°C / 33,4
HG 4/1	79°20,77 N; 5°55,09 E	5,6 °C / 34,6
HG-133	79°6,73 N; 4°20,15 E	0,4 °C / 32,6
Schnee 1	74°58,08N; 13°38,46 W	
Schnee 2	74°58,08N; 13°38,46 W	
Schnee 3a+3b	75°8,52N; 16°45,11 W	
Schnee 4	75°8,52N; 16°45,11 W	

Tabelle 91: Positionsangaben der Wasserprobenahme der Ostseefahrt (GA 442, Juni 2005, 20.06.05-27.06.05) mit gemessener Wassertemperatur und Salzgehalt

	Position	Wassertemperatur / Salzgehalt
KFOTN6	54°25,0' N; 10°12,0' E	14,73 /16,07 (CTD)
ECKFBU	54°28,0' N; 9°52,5' E	16,19 / 15,82 (CTD) 15,86 / 16,03 (Bug)
SCHLEI	54°40,0' N; 10°08,0' E	13,22 / 16,56 (CTD) 15,50 / 16,48 (Bug)
KALGR	54°50,0' N; 9°54,0' E	14,80 / 17,30 (CTD) 15,65 / 16,00 (Bug)
FBELT 2	54°30,5' N; 11°25,0'E	16,04 / 11,46 (CTD)
MEBU 2	54°15,0' N; 11°15,0' E	15,96 / 10,91 (CTD)
NEUBU	54°03,0'N; 10°51,0' E	15,37 / 11,43 (CTD)
DARSS2	54°35,0' N; 12°19,5' E	15,22 / 9,04 (CTD)
ODER	54°00,4' N; 14°12,0' E	16,38 / 6,64 (CTD)
Usedom	54°08,0' N; 14°10,0'E	16,05 / 7,54 (CTD)
ARKO3	54°40,0'N; 13°34,0'E	14,93 / 7,92 (CTD)
ARKO2	54°55,0'N; 13°30,0'E	14,63 / 7,87 (CTD)

Tabelle 92: Entnahmedaten der EPOS-Wasserproben auf der Polarsternfahrt ARK XX (Juni/Juli 2004)

HMMV/5	21.06.04 ; 14:10 Uhr
Trans 1/5	24.06.04 ; 6:30 Uhr
Trans 2/5	25.06.04 ; 10:50 Uhr
Trans 3/5	26.06.04 ; 12:50 Uhr
Trans 4/5	01.07.04 ; 7:50 Uhr
Trans 5/5	02.07.04 ; 9:55 Uhr
Track 2/5	05.07.04; 0:33 Uhr
Track 4/5	05.07.04; 15:35 Uhr
HG 1/5	10.07.04; 9:03 Uhr
HG 2/5	11.07.04; 15:17 Uhr
HG 3/1	12.07.04; 16:50 Uhr
HG 4/5	12.07.04; 21:25 Uhr

Tabelle 93: Entnahmedaten der NEPOS-Wasserproben auf der Polarsternfahrt ARK XX (Juni/Juli 2004)

Tromsø	20.06.04; 20:10 Uhr
HMMV/1	21.06.04; 13:15 Uhr
LV 1/HMMV	23.06.04; 17:00 Uhr
Trans 1/1	24.06.04 ; 5 :50 Uhr
LV 2/Trans 75	24.06.04 ; 14 :00 Uhr
Trans 2/1	25.06.04 ; 10 :10 Uhr
Trans 3/1	26.06.04 ; 12 :15 Uhr
LV 3/Trans 75	27.06.04 ; 10 :30 Uhr
LV 4/Trans 75	28.06.04 ; 11 :50 Uhr
Trans 75/PS 63	29.06.04 ; 17 :20 Uhr
Trans 4/1	01.07.04 ; 6 :45 Uhr
Trans 5/1	02.07.04 ; 9 :30 Uhr
LV 5/Trans 75	02.07.04 ; 20 :48 Uhr
PS 93/1	04.07.04; 2:00 Uhr
Track 2/1	05.07.04; 00:33 Uhr
Track 4/1	05.07.04; 15:35 Uhr
HG 1/1	10.07.04; 9:03 Uhr
LV 6/HG 2/1	11.07.04; 15:17 Uhr
LV 7/HG 3/1	12.07.04; 16:50 Uhr
HG 4/1	12.07.04; 20:55 Uhr
HG-133 o.Spike	13.07.04; 11:42 Uhr
Schnee 1	02.07.04; 11:30 Uhr
Schnee 2	02.07.04; 11:00 Uhr
Schnee 3a+3b	03.07.04; 17:00 Uhr
Schnee 4	03.07.04; 17:30 Uhr

Tabelle 94: Entnahmedaten der Wasserproben auf der Ostseefahrt GA 442 (Juni 2005)

ECKFBU	21.06.05, 11:04 Uhr (UTC)
FBELT 2	23.06.05, 6:19 Uhr (UTC)
KALKGR Probe 1	22.06.05, 6:12 Uhr (UTC)
KALKGR Probe 2	22.06.05, 6:17 Uhr (UTC)
KALKGR Probe 3	22.06.05, 6:23 Uhr (UTC)
KALKGR Probe 4	22.06.05, 6:29 Uhr (UTC)
KALKGR Probe 5	22.06.05, 6:33 Uhr (UTC)
KALKGR Probe 6	22.06.05, 6:36 Uhr (UTC)
KFOTN 6	21.06.05, 6:13 Uhr (UTC)
MEBU 2	23.06.05, 8.14 Uhr (UTC)
ODER Probe 1	25.06.05, 10:15 Uhr (UTC)
ODER Probe 2	25.06.05, 10:19 Uhr (UTC)
ODER Probe 3	25.06.05, 10:22 Uhr (UTC)
SCHLEI Probe 1	21.06.05, 14:30 Uhr (UTC)
SCHLEI Probe 2	21.06.05, 14:34 Uhr (UTC)
Usedom	25.06.05, 11:58 Uhr (UTC)
ARKO 3	26.06.05, 7:20 Uhr (UTC)
ARKO 2	26.06.05, 10:16 Uhr (UTC)
ARKO 2	26.06.05, 10:19 Uhr (UTC)
ARKO 2	26.06.05, 10:23 Uhr (UTC)
DARSS 2	24.06.05, 11:26 Uhr (UTC)
DARSS 2	24.06.05, 11:29 Uhr (UTC)
DARSS 2	24.06.05, 11:33 Uhr (UTC)
NEUBU	23.06.05, 11:25 Uhr (UTC)
NEUBU	23.06.05, 11:29 Uhr (UTC)
NEUBU	23.06.05, 11:33 Uhr (UTC)

Tabelle 95: Abkürzungen der Proben aus der Deutschen Bucht

AMRU 2	Amrum 2
NSGR 2	Nordschillgrund 2
DTEND	Dogger Tail End
Eider	Eider
SYLT 1	Sylt 1
SYLT 2	Sylt 2
Elbe 1	UFS Elbe 1; UFS = Unbemanntes Feuerschiff
LTIEF	Lister Tief
NSB 2	Nordseeboje 2
BRIFF	Borkumriff
ENTE 3	Entenschnabel 3
UFSDB	Unbemanntes Feuerschiff Deutsche Bucht
AMRU 1	Amrum 1
URST 1	Elbe-Urstromtal 1
URST 3	Elbe-Urstromtal 3
URST 5	Elbe-Urstromtal 5
NEFB	Tonne
NSB 3	Nordseeboje 3
TWEMS	Tiefseewasserweg Ems

Tabelle 96: Abkürzungen der Polarsternproben

Trans 75	Transekte
HMMV	Haakon Mosby Mud Vulcano
Track	Als Track wurde der Weg zwischen dem 75. Breitengrad zum sogenannten „Hausgarten“ bezeichnet
HG	Hausgarten
LV	Large Volume
PS	Polarstern

Tabelle 97: Abkürzungen der Ostseeproben

ECKFBU	Eckernförder Bucht
FBELT 2	Fehmarn Belt 2
KALKGR	Kalkgrund
KFOTN 6	Kieler Förde Tonne 6
MEBU 2	Mecklenburger Bucht 2
ARKO 3	Arkona 3
ARKO 2	Arkona 2
NEUBU	Neustädter Bucht

Tabelle 98: Perfluorierte Organische Schadstoffe in Nord- und Ostseesediment (blindwertkorrigiert), Gehalte in µg/kg (Trockengewicht) mit den dazugehörigen TOC-Gehalten und den durch das Signal-Rausch-Verhältnis abgeschätzten Bestimmungsgrenzen (LOQ) und den dazugehörigen Blindwerten (BW)

Station	PFBS	PFHxA	PFHxS	PFHpA	PFOA	PFOS	PFNoA	PFDeA	PFOSA	TOC
SSL	n.n.	0,037	n.n.	0,085	0,746	1,11	0,126	0,108	0,061	12,7
SSL	n.n.	0,087	0,040	0,093	1,58	2,43	0,289	0,294	0,110	27,7
BL 2	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	0,169	0,132	0,037	0,043	0,009	1,2
BL 4	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	0,138	0,161	0,033	0,039	0,007	1
ES 1	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	0,123	0,129	0,036	0,044	0,007	< EG
KS 11	n.n.	n.n.	n.n.	0,104	0,627	1,09	0,094	0,103	0,059	21,6
KS 11	n.n.	n.n.	n.n.	0,171	0,649	1,04	0,093	0,089	0,065	21,6
UE 67	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	0,079	0,038	n.n.	n.n.	n.n.	1,7
UE 70	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	0,128	0,048	0,047	0,042	n.n.	< EG
WB 1	n.n.	0,053	n.n.	0,053	0,103	0,336	0,062	0,084	0,019	4,6
WB 5	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	0,084	0,158	0,035	0,034	0,005	4,2
ARKO 1	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	0,062	0,028	n.n.	n.n.	n.n.	< EG
ECKBU	n.n.	0,037	n.n.	0,047	0,292	0,576	0,121	0,088	0,015	39,4
KFOTN 6	n.n.	n.n.	n.n.	0,102	0,123	0,322	0,037	n.n.	0,010	27,7
KFOTN 6	n.n.	n.n.	n.n.	0,072	0,099	0,326	0,050	0,038	0,005	27,7
MEBU 2	n.n.	0,049	n.n.	0,074	0,684	0,666	0,232	0,129	0,012	44
RUDEN	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	0,197	0,131	0,126	0,044	0,005	10,8
ODER	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	0,061	0,025	n.n.	n.n.	n.n.	1,7
BW 1	n.n.	0,004	n.n.	0,006	0,033	0,002	0,004	0,014	0,003	
BW 2	n.n.	0,003	n.n.	0,005	0,028	n.n.	0,003	0,012	0,001	
BW 2	n.n.	0,002	n.n.	0,004	0,024	n.n.	0,004	0,009	0,001	
<i>MWBW</i>	<i>n.n.</i>	<i>0,003</i>	<i>n.n.</i>	<i>0,005</i>	<i>0,028</i>	<i>0,001</i>	<i>0,004</i>	<i>0,012</i>	<i>0,002</i>	
<i>LOQ (3 Npp)</i>	<i>0,030</i>	<i>0,030</i>	<i>0,030</i>	<i>0,030</i>	<i>0,050</i>	<i>0,015</i>	<i>0,030</i>	<i>0,030</i>	<i>0,005</i>	

Die EG für die TOC-Bestimmung wird für jede Kalibrierung neu ausgerechnet. Somit ergeben sich jedesmal je nach Kalibration andere Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenzen. Es werden noch die TOC-Gehalte unter der Bestimmungsgrenze angegeben.

Tabelle 99: Perfluorierte Organische Schadstoffe in Nord- und Ostseesediment (blindwertkorrigiert), Gehalte in ng/mg organischer Kohlenstoff

Station	PFBS	PFHxA	PFHxS	PFHpA	PFOA	PFOS	PFNoA	PFDeA	PFOSA
SSL	n.n.	0,003	n.n.	0,007	0,059	0,087	0,010	0,009	0,005
SSL	n.n.	0,003	0,001	0,003	0,057	0,088	0,010	0,011	0,004
BL 2	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	0,141	0,110	0,030	0,036	0,007
BL 4	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	0,138	0,161	0,033	0,039	0,007
KS 11	n.n.	n.n.	n.n.	0,005	0,029	0,051	0,004	0,005	0,003
KS 11	n.n.	n.n.	n.n.	0,008	0,030	0,048	0,004	0,004	0,003
UE 67	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	0,046	0,022	n.n.	n.n.	n.n.
WB 1	n.n.	0,011	n.n.	0,012	0,022	0,073	0,013	0,018	0,004
WB 5	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	0,020	0,038	0,008	0,008	0,001
ECKBU	n.n.	0,001	n.n.	0,001	0,007	0,015	0,003	0,002	n.n.
KFOTN 6	n.n.	n.n.	n.n.	0,004	0,004	0,012	0,001	n.n.	n.n.
KFOTN 6	n.n.	n.n.	n.n.	0,003	0,004	0,012	0,002	0,001	n.n.
MEBU 2	n.n.	0,001	n.n.	0,002	0,016	0,015	0,005	0,003	n.n.
RUDEN	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	0,018	0,012	0,012	0,004	n.n.
ODER	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	0,036	0,014	n.n.	n.n.	n.n.

Tabelle 100: Positionen der Sedimentstationen

Station	Position	Abkürzung für
SSL	54°54,9' N; 08°10,1' E	Sylter Sand Loch
BL 2	(BL 2 = Eider) 54°13,5' N; 8°23,0' E	Bund Länder Meßprogramm
BL 4	54°15,0' N; 7°48,0' E	Bund Länder Meßprogramm
KS 11	54°03,0' N; 8°07,6' E	Klär Schlamm 11
ES 1	53°40,4' N; 6°29,8' E	Ems 1
UE 67	55°15,0' N; 4°29,8' E	Überwachung 67
UE 70	55°45,0' N ; 3°59,9' E	Überwachung 70
WB 1	54°50,1' N; 6°34,0' E	Weißer Bank 1
WB 5	55°03,9' N; 6°20,0' E	Weißer Bank 5
ARKO 1	54°45,0' N; 12°48,0' E	Arkona 1
ECKBU	54°28,0' N; 9°52,5' E	Eckernförder Bucht
KFOTN 6	54°25,0' N; 10°12,0' E	Kieler Förde Tonne Nord 6
MEBU 2	54°15,0' N; 11°15,0' E	Mecklenburger Bucht
RUDEN	54°08,0' N; 13°46,0' E	Ruden
ODER	54°00,4' N; 14°12,0' E	Oder

Tabelle 101: Entnahmedaten der Sedimentproben (Uhrzeit in UTC)

Station	Fahrt	Entnahmedatum
SSL	GA 383	08.05.02, 19:00
SSL	GA 402	22.05.03, 13:00
BL 2	GA 419	19.05.04, 12:00
BL 4	GA 419	19.05.04, 8:00
KS 11	GA 419	26.05.04, 15:20
ES 1	GA 419	25.05.04, 10:25
UE 67	GA 419	23.05.04, 19:00
UE 70	GA 419	23.05.04, 9:30
WB 1	GA 419	21.05.04, 8:49
WB 5	GA 419	21.05.04, 12:00
ARKO 1	GA 442	24.06.05, 14:35
ECKBU	GA 442	21.06.05, 11:30
KFOTN 6	GA 442	21.06.05, 06:30
MEBU 2	GA 442	23.06.05, 08:30
RUDEN	GA 442	25.06.05, 7:00
ODER	GA 442	25.06.05, 10:30

Tabelle 102: Beschreibung des Aussehens der Sedimentproben bei der Probenahme

Station	Probenbeschreibung
SSL	Schwarz-braun, fein, H ₂ S-Geruch (GA 402)
SSL	Schlick, grober Sand (GA 383)
BL 2	Schlick, feiner graubrauner Sand
BL 4	Grob, Sand hellbraun
KS 11	Flüssig, dünner Schlick
UE 67	Dunkelbrauner Feinsand
UE 70	Grau brauner Sand, teilweise fein
WB 1	Dunkelbrauner Schlick mit Muscheln
WB 5	Braun, schwarz Feinschlick, Würmer
ARKO 1	Brauner Sand
ECKBU	Brauner Schlick
KFOTN 6	Brauner Schlick
MEBU 2	Oxidativer Schlick, hoher Wassergehalt (brauner Schlick)
RUDEN	Brauner Schlick
ODER	Brauner + schwarzer Sand mit Muscheln

Tabelle 103: Gehalte an perfluorierten organischen Schadstoffen in Fischproben aus Nord- und Ostsee (Angaben in µg/kg Feuchtgewicht) nach Blindwertabzug, inclusive Blindwertproben (BW) (für Filetblindwertproben fand eine Mittelung (MW) statt)

	PFBS	PFHxS	PFOA	PFOS	PFNoA	PFDeA	PFOSA
Filet 61 / M 3	n.n.	n.n.	< 0,50	0,92	0,44	n.n.	n.n.
Filet 62 / M 9	n.n.	n.n.	< 0,50	0,87	0,32	n.n.	n.n.
Filet 63 / M 2	n.n.	n.n.	< 0,50	0,65	n.n.	n.n.	n.n.
Filet 64 / M 5	n.n.	n.n.	< 0,50	< 0,60	n.n.	n.n.	n.n.
Filet 65 / M 4	n.n.	n.n.	< 0,50	3,96	0,42	0,34	n.n.
Filet 66 / M 8	n.n.	n.n.	< 0,50	3,01	0,30	< 0,30	n.n.
Filet 67 / M 7	n.n.	n.n.	< 0,50	4,20	n.n.	n.n.	n.n.
Filet 68 / M 10	n.n.	n.n.	< 0,50	2,39	n.n.	n.n.	n.n.
“Filet” 69 BW	n.n.	n.n.	0,23	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
“Filet” 70 BW	n.n.	n.n.	0,23	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
“Filet” 71 BW	n.n.	n.n.	0,27	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
MW “Filet” BW	n.n.	n.n.	0,24	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Filet 72 / D M A	n.n.	n.n.	< 0,50	0,70	n.n.	n.n.	0,22
Filet 73 / D M B	n.n.	n.n.	< 0,50	< 0,60	n.n.	n.n.	0,19
Leber 74 / L 9	n.n.	n.n.	0,65	4,50	2,27	0,64	n.n.
Leber 75 / L 3	< 1,10	n.n.	0,51	7,75	3,38	0,59	n.n.
Leber 76 / L 8	n.n.	< 0,70	0,84	24,18	1,79	1,11	0,41
Leber 77 / L 4	n.n.	< 0,70	< 0,50	25,57	2,19	1,12	0,21
Leber 77 / L 4	n.n.	< 0,70	0,83	24,57	2,05	1,18	0,20
Leber 78 / L 7	n.n.	< 0,70	0,64	16,43	0,56	0,52	n.n.
Leber 79 / L 10	n.n.	< 0,70	< 0,50	10,33	0,56	0,35	0,11

	PFBS	PFHxS	PFOA	PFOS	PFNoA	PFDeA	PFOSA
Leber 80 / L 2	n.n.	n.n.	<0,50	3,58	0,34	n.n.	n.n.
Leber 81 / L 5	n.n.	n.n.	n.n.	2,35	n.n.	n.n.	n.n.
Leber 82 / D L A	n.n.	< 0,70	0,66	7,72	2,49	0,76	1,16
Leber 83 / D L B	n.n.	< 0,70	0,74	5,46	2,64	0,63	1,26
„Leber“ 84 BW	n.n.	n.n.	0,15	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
LOQ Filet	1,09	0,69	0,40	0,58	0,14	0,08	0,02
LOQ Leber	1,10	0,70	0,50	0,60	0,20	0,30	0,10

Anmerkung: Perfluorhexan- (PFHxA) und Perfluorheptansäure (PFHpA) waren in keiner Probe nachweisbar und sind deswegen auch nicht in der Tabelle aufgeführt. Die in Anführungszeichen gesetzten Worte Leber und Filet kennzeichnen nur, dass die Blindwertproben zu der Serie mit den Filet- bzw. Leberproben analysiert wurden (weder Leber noch Filet wurde für die Blindwertbestimmung eingesetzt).

Tabelle 104: Zuordnung der Probenbezeichnung mit der jeweiligen Station und Individuenprobe, WH: Abkürzung für Schiff Walther Herbig, 267: Fahrtnummer, LL: Abkürzung für Fischart *Limanda limanda* = Kliesche, GM: Abkürzung für Fischart *Gadus morhua* = Kabeljau / Dorsch

Probenbezeichnung	Fahrt	Station	Fischart	Probe
Filet 61	WH 267	N 06	LL	M 3
Filet 62	WH 267	N 06	LL	M 9
Filet 63	WH 267	N 04	LL	M 2
Filet 64	WH 267	N 04	LL	M 5
Filet 65	WH 267	B 01	LL	M 4
Filet 66	WH 267	B 01	LL	M 8
Filet 67	WH 267	N 01	LL	M 7
Filet 68	WH 267	N 01	LL	M 10
Filet 72	WH 255	BMP	GM	D M A
Filet 73	WH 255	BMP	GM	D M B
Leber 74	WH 267	N 06	LL	L 9
Leber 75	WH 267	N 06	LL	L 3
Leber 76	WH 267	B 01	LL	L 8
Leber 77	WH 267	B 01	LL	L 4
Leber 77	WH 267	B 01	LL	L 4
Leber 78	WH 267	N 01	LL	L 7
Leber 79	WH 267	N 01	LL	L 10
Leber 80	WH 267	N 04	LL	L 2
Leber 81	WH 267	N 04	LL	L 5
Leber 82	WH 255	BMP	GM	D L A
Leber 83	WH 255	BMP	GM	D L B

Erklärung über frühere Promotionsversuche:

Hiermit erkläre ich, dass ich bisher keine weiteren Promotionsversuche unternommen habe.

Hamburg, den 17.10.07

(Ort, Datum)

(Unterschrift)

Eidesstattliche Versicherung:

Hiermit erkläre ich an Eides statt, dass die vorliegende Dissertationsschrift selbständig und allein von mir unter den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt wurde.

Hamburg, den 17.10.07

(Ort, Datum)

(Unterschrift)

Danksagung

Herrn Prof. Dr. Heinrich Hühnerfuss danke ich für die Überlassung des Themas und die Freiheiten bei der Bearbeitung.

Allen gegenwärtigen und ehemaligen Mitarbeitern des Arbeitskreises Hühnerfuss danke ich für die Diskussionsbereitschaft: Heike Dannhauer, Sonja Düring, Amélie Grados, Matthias Grote, Jan Kuhlmann, Sandra Otte, Kristina Otto, Hai Pham-Tuan, Ninja Reineke, Jan Ruess, Sandra Schäfer, Markus Scheurell, Stephanie Selke, Sonja Staak, Stefan Weigel, Anja Zimmermann

Herrn Dr. Norbert Theobald danke ich für die sehr gute Betreuung während meiner Zeit beim BSH. Vor allem die Unterstützung beim Korrekturlesen und die Verbesserungsvorschläge der Zwischenberichte und der einzelnen Teile der Doktorarbeit möchte ich nicht unerwähnt lassen. Bedanken möchte ich mich auch für die Möglichkeit, meine Doktorarbeit beim BSH durchzuführen und dafür, daß ich die Möglichkeiten hatte, an Seefahrten teilzunehmen und daß ich an modernen Geräten arbeiten konnte. Hierdurch habe ich sehr viel dazugelernt.

Herrn Wolfgang Gerwinski gilt mein besonderer Dank. Durch ihn habe ich nicht nur sehr viel über das LC-MS-MS-Gerät gelernt, sondern auch sehr viele Informationen zur Bestimmung von Schadstoffen im Spurenbereich in der Meeresumwelt bekommen. Er war stets zu Diskussionen bereit und hat mich während meiner gesamten Doktorarbeit dadurch unterstützt. Gedankt sei ihm auch für die Entwicklung eines automatischen Festphasenanreicherungs-systems speziell für die PFC-Analytik.

Frau Gerda Ackermann, Frau Kirsten Jerzycki-Brandes und Frau Elke Hammermeister möchte ich für die Unterstützung bei der Probenbearbeitung danken. Ferner möchte ich Frau Elke Hammermeister für die Kartendarstellungen danken. Frau Gerda Ackermann sei für die freundschaftliche Unterstützung während meiner Zeit im BSH gedankt.

Frau Susanne Peter und Frau Susanne Schmeichel von der Bundesforschungsanstalt möchte ich für die Unterstützung bei der Bearbeitung und Mithilfe bei der Methodenentwicklung der Fischproben danken. Vor allem die rege Diskussionsbereitschaft von Frau Schmeichel möchte ich nicht unerwähnt lassen. Durch die räumliche Entfernung war eine intensive Besprechung des Vorgehens bzw. das Besprechen im Nachhinein unabdingbar. Gedankt sei auch für das Vorbringen der Probenextrakte. Herrn Dr. Michael Haarich möchte ich für die fachlichen Diskussionen bezüglich der Fischproben und für die gute Zusammenarbeit danken.

Herrn Dr. Peter Lepom vom Umweltbundesamt möchte ich dafür danken, dass er das Projekt „ins Leben“ gerufen hat und die Notwendigkeit aufgezeigt hat, Methoden für die perfluorierten Schadstoffe zu entwickeln, um deren Verteilung in der Meeresumwelt zu untersuchen. Dem Umweltbundesamt danke ich für die finanzielle Unterstützung während der praktischen Arbeit der Doktorarbeit.

Meinen Eltern möchte ich dafür danken, dass sie mich sowohl finanziell als auch moralisch während der gesamten Doktorarbeit unterstützt haben. Durch sie habe ich die Kraft bekommen, durchzuhalten und nicht aufzugeben. Vor allem möchte ich mich auch dafür bedanken, dass sie mir ermöglicht haben, bei den Konferenzen in Toronto „live“ dabei zu sein und mein Poster eigenhändig aufhängen zu können.

Herrn Dr. Christian Temme vom GKSS danke ich für die gute Zusammenarbeit. Er hat es mir unter anderem ermöglicht, an einer Forschungsfahrt mit der Polarstern in die Arktis teilzunehmen.

Vor allem Herrn Helmut Dora sei für seine große Hilfe beim Korrekturlesen und der Formatierung des schriftlichen Teils dieser Arbeit gedankt.

Frau Ingrid Langois danke ich für die gute Zusammenarbeit hinsichtlich der Untersuchung einiger Wasserproben auf das Vorhandensein von PFOA-Isomeren.

Herrn Dr. Jürgen Herrmann möchte ich unter anderem für die Unterstützung beim Bearbeiten der Karten (Nord- und Ostsee) für die Biotaprobe und seinere weiteren Tips beim Bearbeiten von Grafiken danken.

Herrn Kay Kresin gebührt Dank für die Durchführung der TOC-Analysen.

Den Kapitänen und den Mannschaften des Forschungsschiffes Gauss und des Forschungsschiffes Polarstern danke ich für die Unterstützung bei der Probenahme.

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name Christina Caliebe
Adresse Friedrich-Wilhelm-Str. 20, 28199 Bremen
Geburtsdatum/-ort 02.01.1974 in Bremen
Familienstand ledig

Schulausbildung (1980-1993)

1980 – 1984 Grundschule an der Oderstraße, Bremen
1984 – 1986 Orientierungsstufe im Schulzentrum an der Delmestraße, Bremen
1986 – 1993 Altes Gymnasium, Bremen
06/1993 Schulabschluß: Abitur

Hochschulausbildung (1993-2000)

10/1993 – 04/1995 Studium der Lebensmittelchemie an der Westfälischen Wilhelms-Universität Münster
04/1995 – 04/2000 Studium der Lebensmittelchemie an der Universität Hamburg
04/1997 lebensmittelchemische Vorprüfung
04/2000 1. Staatsexamen und Diplom in Lebensmittelchemie

Thema der Diplomarbeit

Weiterführende Untersuchungen zur Lagerung und Haltbarkeit von Spickspeck in Zusammenarbeit mit der Firma „Geti Wilba“

Praktisches Jahr (2000-2001)

05/2000 – 10/2000 „Central Science Laboratory“ in York (England) (Pestizid-Abteilung)
11/2000 – 04/2001 „Hygiene Institut Hamburg“
06/2001 2. Staatsexamen

Berufserfahrung

09/2001 – 06/2002 Praktikum im Agri-Labor der SGS in Bremen
07/2002 – 12/2002 Tätigkeit als Lebensmittelchemikerin im Veterinärinstitut Cuxhaven im Bereich Muscheltoxine

Promotion

Seit 01/2003 Doktorandin beim Bundesamt für Seeschifffahrt und Hydrographie (BSH) in Hamburg
Betreuer: Prof. Dr. Hühnerfuss (Uni Hamburg), Dr. Theobald (BSH)

Beschäftigungsverhältnisse

01/2003 – 04/2006 Wissenschaftliche Angestellte beim Bundesamt für Seeschifffahrt und Hydrographie im Rahmen eines vom Umweltbundesamt geförderten Projektes (Projektnummer 202 22 213)

05/2006 – 10/2006 Praktikantin beim Bundesamt für Seeschifffahrt und Hydrographie

Posterbeiträge

„Occurrence of Perfluorinated Organic Acids in the Water of the North Sea“ zur Dioxin-Konferenz 2004 in Berlin

„Occurrence of Perfluorinated Organic Acids in the Water of the North Sea and Arctic North Atlantic“ zur Fluoros-Konferenz 2005 in Toronto (Kanada)

Vorträge

C. Caliebe, W. Gerwinski, N. Theobald, H. Hühnerfuss: Polyfluorierte organische Säuren in der Meeresumwelt, 4. Kolloquium „Anwendung der LC-MS in der Wasseranalytik“, 30.5.-31.05.2005, Berlin

C. Caliebe, W. Gerwinski, M. Haarich, H. Hühnerfuss und N. Theobald: Occurrence of perfluorinated organic acids in the marine environment, 34th International Symposium on Environmental Analytical Chemistry (ISEAC 34), 4.6.-8.6.2006, Hamburg