

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. Mit geeigneten Methoden sollte das Vorkommen der PFCs sowohl im Meerwasser als auch in Sediment- und Fischproben der Nord- und Ostsee bestimmt werden.

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.

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.

Für die Meerwasseranalytik wurde eine Methode, bestehend aus Festphasenanreicherung und anschließender Messung mittels HPLC-MS-MS, entwickelt. Je nach Seewassermatrix konnten 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. Die Bestimmungsgrenze für PFOA ist 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 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. 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. In Leberproben wurden vor allem wieder PFOS und PFOA 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. 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 Analyseverfahren 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.