

Joachim Janda

Polare Perfluoralkyl- carbonsäuren

Bestimmung in aquatischen
Proben und Untersuchungen
zu ihren Präkursoren in Wasser
und Feststoffen



Springer Spektrum

Polare Perfluoralkylcarbonsäuren

Joachim Janda

Polare Perfluoralkylcarbonsäuren

Bestimmung in aquatischen
Proben und Untersuchungen zu
ihren Präkursoren in Wasser und
Feststoffen

Joachim Janda
Zentrum für Kinder- und Jugendmedizin
Universitätsklinikum Heidelberg
Heidelberg, Deutschland

Zugl.: Dissertation, Eberhard Karls Universität Tübingen, 2018

ISBN 978-3-658-27823-6 ISBN 978-3-658-27824-3 (eBook)
<https://doi.org/10.1007/978-3-658-27824-3>

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

Springer Spektrum

© Springer Fachmedien Wiesbaden GmbH, ein Teil von Springer Nature 2019

Das Werk einschließlich aller seiner Teile ist urheberrechtlich geschützt. Jede Verwertung, die nicht ausdrücklich vom Urheberrechtsgesetz zugelassen ist, bedarf der vorherigen Zustimmung des Verlags. Das gilt insbesondere für Vervielfältigungen, Bearbeitungen, Übersetzungen, Mikroverfilmungen und die Einspeicherung und Verarbeitung in elektronischen Systemen.

Die Wiedergabe von allgemein beschreibenden Bezeichnungen, Marken, Unternehmensnamen etc. in diesem Werk bedeutet nicht, dass diese frei durch jedermann benutzt werden dürfen. Die Berechtigung zur Benutzung unterliegt, auch ohne gesonderten Hinweis hierzu, den Regeln des Markenrechts. Die Rechte des jeweiligen Zeicheninhabers sind zu beachten.

Der Verlag, die Autoren und die Herausgeber gehen davon aus, dass die Angaben und Informationen in diesem Werk zum Zeitpunkt der Veröffentlichung vollständig und korrekt sind. Weder der Verlag, noch die Autoren oder die Herausgeber übernehmen, ausdrücklich oder implizit, Gewähr für den Inhalt des Werkes, etwaige Fehler oder Äußerungen. Der Verlag bleibt im Hinblick auf geografische Zuordnungen und Gebietsbezeichnungen in veröffentlichten Karten und Institutionsadressen neutral.

Springer Spektrum ist ein Imprint der eingetragenen Gesellschaft Springer Fachmedien Wiesbaden GmbH und ist ein Teil von Springer Nature.

Die Anschrift der Gesellschaft ist: Abraham-Lincoln-Str. 46, 65189 Wiesbaden, Germany

Für Mia und Justus

Danksagung

Wie vermutlich die meisten Dissertationen ist auch diese das Ergebnis einer Zeit mit Höhen und Tiefen. Daher möchte ich mich zunächst bei den vielen Unterstützern und „Ermutigern“ bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Herrn Prof. Dr. Heinz-Jürgen Brauch danke ich herzlich für die Aufnahme in seine Arbeitsgruppe am DVGW-Technologiezentrum Wasser (TZW), die freie Wahl des Forschungsthemas und für die Möglichkeit, dass ich mich während der Arbeit weitgehend frei entfalten konnte.

Herrn Prof. Dr. Christian Zwiener danke ich vielmals für die Annahme als externer Doktorand in seiner Arbeitsgruppe und seine zahlreichen wertvollen Hinweise zu meinen wissenschaftlichen Texten und Tipps zur Beantwortung kniffliger Fragen.

Mein besonderer Dank gilt Frank Thomas Lange, der mich an das Thema PFAS herangeführt hat, während meiner Arbeit immer mit gutem Rat zur Seite stand und mich mit seinem kritischen Geist oft dazu bewogen hat, noch einmal genauer hinzusehen. Ebenso großer Dank gilt Karsten Nödler, der unkompliziert die weitere Betreuung meiner Arbeit übernommen hat, als das Thema TFA in die „heiße Phase“ gegangen ist und mich dabei stets mit konstruktiver Kritik und guten Ideen unterstützt hat.

Auch den anderen wissenschaftlichen Mitarbeitern der Abteilung danke ich herzlich für ihre Unterstützung, besonders Doreen Richter, Marco Scheurer, Oliver Happel und Jens Müller, außerdem den Mitarbeiterinnen im Sekretariat, Stefanie Buccheri und Andrea Köppen, für ihre Hilfe bei organisatorischen Fragen.

Weiterer Dank gilt: Andrea Hauck und Boris Kratz für die Einarbeitung bei meinen ersten praktischen PFAS-Experimenten, für die Diskussionen, wenn Probleme in der Methodenentwicklung aufgetreten sind und für die Hilfe, wenn mal wieder Vergleichsergebnisse gebraucht wurden, den Mitstreitern am API 5000, Pia Gerstner, Michael Merklinger und Marcel Baudy, für Messzeit und ihre Hilfsbereitschaft und den Mit-

arbeiten des Wasserlabors, besonders Brigitte Raue, Alexander Heck und Franziska Klein, für DOC-, Sulfat- und Chlorid-Analysen. Außerdem danke ich den Probenehmern des TZW, die regelmäßig für neues Untersuchungsmaterial gesorgt haben, sowie Roberto Lava und Francesca Zanon für die Überlassung von Proben aus Venetien. Besonders möchte ich auch Jessica Heger, Katja Hauer, Birgit Körner, Thomas Lustinetz, Melanie Ehmann, Michael Wenz und Finnian Freeling danken, da die Arbeit in den Probenvorbereitungslabors ohne sie nicht halb so schön gewesen wäre.

Ein riesiges Dankeschön geht an alle, mit denen ich die Büros teilen durfte, vor allem Dominik Armbruster, Frieder Junginger, Marco Pittroff, Uta Hüther-Windbiel, Gudrun Nürnberg und Martin Tröster. Es war eine fantastische Zeit mit Euch, die ich sehr vermisse.

Zuletzt möchte ich noch allen weiteren Mitarbeitern des TZW danken. Es war eine tolle Arbeitsatmosphäre und die Zeit mit Euch hat viel Spaß gemacht.

Joachim Janda

Inhaltsverzeichnis

Danksagung	VII
Abbildungsverzeichnis	XIII
Tabellenverzeichnis	XVII
Abkürzungsverzeichnis.....	XIX
Kurzfassung.....	XXV
Abstract.....	XXIX

1 Einleitung und Kenntnisstand 1

1.1 Chemische Grundlagen	5
1.1.1 Eigenschaften und Verwendung.....	5
1.1.2 Synthese.....	10
1.2 Per- und polyfluorierte Alkylsubstanzen in der Umwelt.....	12
1.2.1 Quellen	12
1.2.2 Verhalten und Verbleib in der Umwelt.....	14
1.2.3 Regulierung in Deutschland	19
1.3 Analytik von per- und polyfluorierten Alkylsubstanzen	22
1.3.1 Extraktionsmethoden.....	23
1.3.2 Instrumentelle Analytik.....	28
1.3.3 Summenmethoden und Aufschlussverfahren	32

2 Zielsetzung der Arbeit 39

3 Ergebnisse und Diskussion..... 43

3.1 Analytik polarer Perfluorcarbonsäuren in Wasserproben.....	43
3.1.1 Festphasenextraktion.....	43
3.1.2 Flüssigkeitschromatografie-Tandem- Massenspektrometrie-Kopplung.....	49
3.1.3 Methodenvalidierung.....	57
3.1.4 Analysen von Wasserproben.....	62

3.1.5	Fazit.....	68
3.2	Untersuchungen zu TFA-Präkursoren in wässrigen Proben	69
3.2.1	Methodenoptimierung	71
3.2.2	Validierung und Qualitätskontrolle.....	78
3.2.3	TFA-Bildungspotenzial ausgesuchter Modellsubstanzen ..	83
3.2.4	TFA-Bildungspotenzial in wässrigen Proben.....	86
3.2.5	Fazit.....	92
3.3	Untersuchungen zu Präkursoren von PFCA in Feststoffen	94
3.3.1	Extraktion	96
3.3.2	Methodenoptimierung	97
3.3.3	Instrumentelle Analytik.....	101
3.3.4	Validierung.....	104
3.3.5	Oxidative Transformation ausgewählter Präkursoren ...	109
3.3.6	Untersuchung von Bodenproben	112
3.3.7	Fazit.....	124
3.4	Zusammenfassung und Ausblick.....	126
4	Material und Methoden.....	131
4.1	Analytik polarer Perfluorcarbonsäuren in Wasserproben.....	134
4.1.1	Zur Probenaufarbeitung genutzte Arbeitslösungen	134
4.1.2	Proben	134
4.1.3	Probenvorbereitung.....	135
4.1.4	Instrumentelle Analytik.....	137
4.1.5	Qualitätskontrolle	139
4.2	Untersuchungen zu TFA-Präkursoren in wässrigen Proben	141
4.2.1	Arbeitslösungen von Chemikalien	141
4.2.2	Proben	141
4.2.3	Probenvorbereitung.....	142
4.2.4	Instrumentelle Analytik.....	146
4.2.5	Qualitätskontrolle	147
4.3	Untersuchungen zu PFCA-Präkursoren in Feststoffen	148
4.3.1	Arbeitslösungen von Chemikalien	148

4.3.2 Proben	148
4.3.3 Probenvorbereitung.....	149
4.3.4 Instrumentelle Analytik.....	151
4.3.5 Qualitätskontrolle	152
Literaturverzeichnis.....	155
Anhang	177
Massenübergänge und Retentionszeiten.....	177
Mineralwasser-Inhaltsstoffe	180
Charakterisierung von SPE-Partikeln.....	180
Evaluierung von TFA-M1 als interner Standard.....	182
Zusammenstellung von Analysenergebnissen	184
EOF-Analytik.....	187
Publikationen	189

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1:	Werbung für schmutzabweisende Produkte aus den 1960er Jahren.....	2
Abbildung 2:	Struktureller Aufbau einiger PFAS.....	6
Abbildung 3:	Postulierter Biotransformationsweg für Sulfonamid-basierte PFAS.	15
Abbildung 4:	Biotransformationswege beim Abbau Fluortelomer-basierter PFAS in der Umwelt	16
Abbildung 5:	Funktionelle Gruppen und Dissoziationskonstanten der verwendeten Anionenaustauscher-Materialien	44
Abbildung 6:	Extraktionsausbeuten von PFCA mit Kettenlängen von C ₂ bis C ₈ mittels Anionenaustausch.....	46
Abbildung 7:	Schematische Darstellung der Trennphase der Obelisc N-Säule laut Herstellerangaben.	50
Abbildung 8:	Chromatogramme für ein PFCA-Testgemisch unter Verwendung der Obelisc N-Säule unter isokratischen Bedingungen	51
Abbildung 9:	Chromatogramm der sieben PFCA nach Trennung mit der Obelisc N-Säule.	53
Abbildung 10:	Chromatografie-Matrixeffekte unter Anwendung der Obelisc N-Säule	54
Abbildung 11:	Chromatogramme der sieben homologen PFCA mit einer Kinetex C ₁₈ -Phase und unterschiedlichen Eluenten	56
Abbildung 12:	Optimierte Trennung der PFCA von C ₂ bis C ₈ mit der Kinetex C ₁₈ -Säule.....	57
Abbildung 13:	Relative Matrixeffekte in vier wässrigen Matrices bezogen auf demineralisiertes Wasser	60
Abbildung 14:	PFCA-Konzentrationen in fünf Grundwasserproben von kontaminierten Entnahmestellen.....	63

Abbildung 15:	Box-Whisker-Plots der PFAS-Konzentrationen in 49 Grundwasserproben von belasteten Entnahmestellen	64
Abbildung 16:	Boxplots von TFA-Konzentrationen in unterschiedlichen Wasserproben ohne bekannte PFAS-Belastung	66
Abbildung 17:	TFA-Gehalte in Leitungswasser von öffentlichen und privaten Entnahmestellen aus verschiedenen Stadtteilen einer Großstadt im nördlichen Baden-Württemberg	67
Abbildung 18:	Molare Ausbeuten von PFCA nach dem oxidativen Aufschluss von 6:2 FTSA bzw. 4:2 FTSA.....	72
Abbildung 19:	Native Konzentrationen und Konzentrationen nach Anwendung des TOP-Assays auf Teilproben von Zu- und Ablauf einer Kläranlage	81
Abbildung 20:	Molekülstrukturen ausgewählter, umweltrelevanter TFA-Präkursoren	84
Abbildung 21:	Transformationsausbeuten verschiedener TFA-Präkursoren mittels TOP-Assay und Ozonung.....	85
Abbildung 22:	Ergebnisse der Oxidation von Zu- und Abläufen von sechs Kläranlagen	87
Abbildung 23:	TFA-Konzentrationen in Oberflächenablauf aus einem landwirtschaftlichen Gebiet vor und nach Oxidation unter Anwendung von Ozon und dem TOP-Assay.....	89
Abbildung 24:	Molekülstrukturen von PSM-Wirkstoffen, die potenziell als Präkursoren in Weinbaugebieten in Frage kommen.....	90
Abbildung 25:	TFA-Konzentrationen in vier Grundwasserproben vor und nach Behandlung mit dem TOP-Assay	92
Abbildung 26:	TFA-Konzentrationen in wässrigen Proben unterschiedlicher Matrices vor und nach Behandlung mittels TOP-Assay.	93
Abbildung 27:	Schematischer Ablauf zur Herstellung eines Rohextrakts aus einer Feststoffprobe	97

Abbildung 28:	Extraktionswiederfindungen nach dreistufiger Extraktion der Analyten aus matrixfreier Aufschlusslösung	98
Abbildung 29:	Konzentrationen der PFCA von TFA bis PFOA vor und nach Anwendung des TOP-Assays in Abhängigkeit der Probenmenge.....	100
Abbildung 30:	Chromatogramme der Zielsubstanzen der RP-LC-MS/MS-Analytik unter Anwendung eines Injektorprogramms	103
Abbildung 31:	Chromatogramm nach einer IC-MS/MS-Messung	104
Abbildung 32:	Relative Matrixeffekte der isotonenmarkierten Standards für eine native und eine oxidativ behandelte Probe.	106
Abbildung 33:	Transformationsausbeuten zuzüglich der Extraktionswiederfindungen von vier polyfluorierten Phosphorsäureestern.....	111
Abbildung 34:	Typisches Ergebnis nach der oxidativen Behandlung einer PFAS-kontaminierten Bodenprobe aus der Region Baden-Baden/Rastatt	113
Abbildung 35:	Konzentrationen von PFCA und PFSA in drei Tiefenprofilen vor und nach TOP-Assay.....	118
Abbildung 36:	Prozentuale Verteilung der Analyten nach TOP-Assay in den einzelnen Schichten der Tiefenprofile.....	121
<i>Anhang</i>		
Abbildung A 1:	Mikroskopische Aufnahmen von Oasis-WAX-Partikeln ...	181
Abbildung A 2:	Überlagerte Spektren der Referenzpartikel und des Partikels auf der Filtermembran	181
Abbildung A 3:	Überlagerte Chromatogramme der Massenspuren von TFA und TFA-M1	183
Abbildung A 4:	Fließschema der einzelnen Arbeitsschritte zur Bestimmung des EOF.	188

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1:	Übersicht zu Anwendungsbereichen für PFAS mit ausgewählten Beispielen.....	7
Tabelle 2:	Physikochemische Eigenschaften einiger PFAS.....	9
Tabelle 3:	LW und GOW für einzelne PFAS in Trinkwasser, sowie in Baden-Württemberg gültige, vorläufige GFS-Werte für Grundwasser und Sickerwasser	21
Tabelle 4:	Sulfat- und Chlorid-Konzentrationen in einer synthetischen Wasserprobe und SPE-Fractionen	47
Tabelle 5:	Experimentelle Bedingungen isokratischer Läufe mit der Obelisc N-Säule und daraus berechnete Kenngrößen.....	52
Tabelle 6:	Methodenkenndaten für Mineralwasser und demineralisiertes Wasser	59
Tabelle 7:	Validierungsergebnisse der Methode für drei verschiedene Matrices.....	61
Tabelle 8:	Wirkstoffe mit C-gebundenen CF ₃ -Gruppen in Pflanzenschutzmitteln mit hohem Inlandsabsatz	70
Tabelle 9:	Ergebnisse der Sulfat-Analysen von TOP-Assay-Proben und Extrakten, sowie erzielte Sulfat-Abtrennungsraten	75
Tabelle 10:	Absolute TFA-Wiederfindungen für drei evaluierte Extraktionsmethoden.	76
Tabelle 11:	Extraktionswiederfindungen in fraktionierten ACN-Extrakten	77
Tabelle 12:	Methodenkenndaten für die TFA-Bestimmung mittels IC-MS/MS aus Kalibrierexperimenten	78
Tabelle 13:	Richtigkeit und Präzision für unterschiedliche Matrices....	79
Tabelle 14:	Transformationsausbeuten von FETSA in verschiedenen Matrices.....	82
Tabelle 15:	Vergleich zwischen EOF und TOP-Assay (C ₂ -C ₈ PFCA) in Abhängigkeit der eingesetzten Teilproben	101

Tabelle 16:	Den Analyten zugeordnete IS, Linearität über den Arbeitsbereich und instrumentelle Nachweis- und Bestimmungsgrenzen	105
Tabelle 17:	Richtigkeit und Präzision für die untersuchten PFCA und PFSA über das Gesamtverfahren.	108
Tabelle 18:	Richtigkeit und Präzision für vier FASA und deren oxidative Transformation über das Gesamtverfahren.....	109
Tabelle 19:	Gesamtwiederfindungen der beim TOP-Assay eingesetzten Vorläufer bezogen auf deren Stoffmengen und die Summen der einzelnen PFCA-Wiederfindungen.	112
Tabelle 20:	Fluorbilanzen für untersuchte Bodenproben	116
Tabelle 21:	Fluorbilanzen für drei Tiefenprofile	123
Tabelle 22:	Binärer Gradient für die Trennung der Analyten unter Verwendung der Kinetex C ₁₈ -Säule	138
Tabelle 23:	Binärer Gradient für die Trennung der Analyten unter Verwendung der Obelisc N-Säule	138
Tabelle 24:	Konstante, instrumentelle Einstellungen bei den angewendeten LC-MS/MS Methoden.	139
<i>Anhang</i>		
Tabelle A 1:	LC-MS/MS-Daten zu den in Kapitel 3.1 untersuchten Substanzen.....	177
Tabelle A 2:	LC-MS/MS-Daten zu den in den Kapiteln 3.2 und 3.3 zusätzlich untersuchten Substanzen	177
Tabelle A 3:	Analysenauszug des bei der Validierung verwendeten Mineralwassers gemäß Angaben des Vertriebs.....	180
Tabelle A 4:	Einzelergebnisse von 49 belasteten Grundwasserproben aus der Region um Rastatt und Baden-Baden.....	184
Tabelle A 5:	Einzelne TFA-Konzentrationen in unterschiedlichen Wasserproben ohne bekannte PFAS-Vorbelastung	186

Abkürzungsverzeichnis

Physikalisch-chemische und mathematische Größen

c	Konzentration
c_0	Anfangskonzentration
DT_{50}	Halbwertszeit (beim biol. Abbau; engl. dissipation time of 50 %)
F	Flussrate
g	g -Kraft
H^{cp}	Henry-Löslichkeitskonstante (ausgedrückt durch molare Konzentration pro Druckeinheit)
K_{aw}	Luft-Wasser-Verteilungskoeffizient
K_{oc}	Boden-Wasser-Verteilungskoeffizient, Adsorptionskoeffizient
K_{ow}	Octanol-Wasser-Verteilungskoeffizient
M	Molmasse
n	Anzahl
n_C	Anzahl Kohlenstoff-Atome
n_{Cf}	Anzahl perfluorierter Kohlenstoff-Atome
n_F	Anzahl Fluor-Atome
p_v	Dampfdruck
R	(chromatografische) Auflösung
R^2	Bestimmtheitsmaß
s	Standardabweichung
S_w	Wasserlöslichkeit
t_R	Retentionszeit
V	Volumen
w_B	(Basislinien-) Peakbreite
$\bar{x}$	Mittelwert

Akronyme und Begriffe

ACN	Acetonitril
AOF	Adsorbierbares organisches Fluor
AOP	Erweitertes Oxidationsverfahren (engl. advanced oxidation process)
BBodSchV	Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung
BfR	Bundesamt für Risikobewertung
BG	Bestimmungsgrenze
BrG	Berichtsgrenze
BTF	Benzotrifluorid
BVL	Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit
CI	chemische Ionisierung
CIC	Combustion Ion Chromatography
diPAP	Fluortelomerphosphatdiester
diSAmPAP	Perfluorooctansulfonamidoethanol-basierter Phosphorsäurediester
DMF	Dimethylformamid
EI	Elektronenstoß-Ionisation
EOF	Extrahierbares organisch gebundenes Fluor
EPA	Amerikanische Umweltschutz-Behörde (Environmental Protection Agency)
ESI	Elektrospray-Ionisation
EtFOSA	<i>N</i> -Ethylperfluorooctansulfonamid
EtFOSAA	<i>N</i> -Ethylperfluorooctansulfonamidoessigsäure
EtFOSE	<i>N</i> -Ethylperfluorooctansulfonamidoethanol
EtOAc	Ethylacetat
FASA	Perfluoralkylsulfonamid
FBSA	Perfluorbutansulfonamid
FEtSA	Perfluorethansulfonamid
FHxSA	Perfluorhexansulfonamid
FOSA	Perfluorooctansulfonamid
FT	Fluortelomer
FTAC	Fluortelomeracrylat
FTAL	Fluortelomeraldehyd

FTCA	Fluortelomercarbonsäure
FTMAC	Fluortelomermethacrylat
FTOH	Fluortelomeralkohol
FTSA	Fluortelomersulfonsäure
FTUAL	Ungesättigtes Fluortelomeraldehyd
FTUCA	ungesättigte Fluortelomercarbonsäure
GC	Gaschromatografie
GFC	Gelfiltrationschromatografie
GFS	Geringfügigkeitsschwellenwert
GOW	gesundheitlicher Orientierungswert
H ₂ O _{dem}	demineralisiertes Wasser
H ₂ O _{mQ}	Reinstwasser (18 MΩ·cm)
HCFC	Fluorchlorkohlenwasserstoffe (engl. hydrochlorofluorocarbons)
HCl	Salzsäure
HCOOH	Ameisensäure
HFC	Fluorkohlenwasserstoffe (engl. hydrofluorocarbons)
HILIC	Hydrophilie Interaktionschromatografie (engl. Hydrophilic interaction chromatography)
HPLC	Hochleistungsflüssigkeitschromatografie (engl. high performance liquid chromatography)
HRMS	hochauflösende Massenspektrometrie (engl. high resolution mass spectrometry)
IC	Ionenchromatografie
IS	Interner Standard
KA	Kläranlage
LC	Flüssigkeitschromatografie (engl. liquid chromatography)
LLE	Flüssig-Flüssig-Extraktion (engl. liquid liquid extraction)
LSE	Flüssig-Fest-Extraktion (engl. liquid solid extraction)
LVI	Großvolumige Direktinjektion (engl. large volume injection)
LW	(gesundheitlicher) Leitwert
MeOH	Methanol
monoPAP	Fluortelomerphosphatmonoester
MS(/MS)	(Tandem-)Massenspektrometrie

NaOH	Natronlauge, Natriumhydroxid
NG	Nachweisgrenze
NH ₃	Ammoniak
NH ₄ Ac	Ammoniumacetat
NH ₄ HCOO ⁻	Ammoniumformiat
NH ₄ OH	Ammoniumhydroxid
NMR	Kernspinresonanzspektroskopie
OECD	Organisation für wirtschaftliche Zusammenarbeit und Entwicklung (engl. Organisation for Economic Co-operation and Development)
PAP	polyfluorierter Phosphorsäurealkylester
PFAS	Per- und polyfluorierte Alkylsubstanzen
PFBA	Perfluorbutansäure
PFBS	Perfluorbutansulfonsäure
PFCA	Perfluoralkylcarbonsäure
PFDA	Perfluordecansäure
PFHpA	Perfluorheptansäure
PFHpS	Perfluorheptansulfonsäure
PFHxA	Perfluorhexansäure
PFHxS	Perfluorhexansulfonsäure
PFNA	Perfluornonansäure
PFOA	Perfluoroctansäure
PFOS	Perfluoroctansulfonsäure
PFOSF	Perfluoroctansulfonylfluorid
PFOSi	Perfluoroctansulfinsäure
PFPeA	Perfluorpentansäure
PFPeS	Perfluorpentansulfonsäure
PFPrA	Perfluorpropansäure
PFSA	Perfluoralkylsulfonsäure
PFTeDA	Perfluortetradecansäure
PFTTrDA	Perfluortridecansäure
PP	Polypropylen
PSM	Pflanzenschutzmittel
RP	Umkehrphase (engl. reversed phase)

RSD	Relative Standardabweichung (Variationskoeffizient)
SNR	Signal-Rausch-Verhältnis (engl. signal-to-noise ratio)
SPE	Festphasenextraktion (engl. solid phase extraction)
TFA	Trifluoressigsäure, Trifluoracetat
TFE	Tetrafluorethylen
TFM	Trifluormethyl
TOC	Gesamter organischer Kohlenstoff (engl. total organic carbon)
TOF	Gesamtes organisches Fluor (engl. total organic fluorine)
TOP	Gesamtheit der oxidierbaren Präkursoren (engl. total oxidizable precursor)
TP	Tiefenprofil
TS	Trockensubstanz
TZW	DVGW-Technologiezentrum Wasser
UBA	Umweltbundesamt

Kurzfassung

In Kapitel 3.1 wurde ein einfaches und robustes Analyseverfahren auf Basis von Festphasenextraktion (SPE) und Flüssigkeitschromatographie-Tandem-Massenspektrometrie (LC-MS/MS) zur Bestimmung von perfluorierten Carbonsäuren (PFCA) mit Alkylketten von C_2 - C_8 entwickelt, validiert und auf Leitungswasser, Grundwasser und Oberflächenwasser angewendet.

Es wurden zwei stationäre Phasen für LC (Obelisc N und Kinetex C_{18}) und zwei Sorbenzien mit schwachen Anionenaustauscher-Eigenschaften für SPE (Strata X-AW und Oasis WAX) evaluiert. Eine robuste Trennung und Retention wurde bei Verwendung der C_{18} -Trennsäule erreicht. Mit beiden Sorbenzien waren die Extraktionsausbeuten für PFCA mit $C > 3$ generell quantitativ, im Fall der beiden kurzkettigsten PFCA, Perfluorpropanoat (Pfau) und Trifluoracetat (TFA), unterschieden sich die Extraktionsausbeuten jedoch erheblich: Im Fall von Strata X-AW lagen sie bei 36 - 114 % (Pfau) und 14 - 99 % (TFA), für Oasis WAX wurden 93 - 103 % (Pfau) und 40 - 103 % (TFA) ermittelt. Als entscheidender Parameter für die Extraktion wurde der pH-Wert der Probe identifiziert. Um Störungen durch Partikel aus dem Sorbens zu vermeiden und Arbeitsschritte bei der Probenvorbereitung zu minimieren, wurde simultan zur Elution von der Festphase eine Filtration über Luer-Filter (Regenerierte Cellulose) eingeführt. Die Validierung resultierte in Bestimmungsgrenzen (BG) zwischen 0,6 ng/L und 26 ng/L. Die Präzision lag zwischen 0,7 % und 15 %, die Richtigkeit zwischen 83 % und 107 %.

In Grundwasserproben von Standorten, bei denen Kontaminationen mit per- und polyfluorierten Alkylsubstanzen (PFAS) bekannt waren, lagen die ermittelten PFCA-Konzentrationen zwischen 0,056 $\mu\text{g/L}$ und 2,2 $\mu\text{g/L}$, wobei TFA und Perfluoroctanoat (PFOA) dominant waren. Darüber hinaus erwies sich TFA als deutlich weiter verbreitet und wurde mit Konzentrationen zwischen 0,045 $\mu\text{g/L}$ und 17 $\mu\text{g/L}$ in Trinkwasser-, Grundwasser- und Oberflächenwasserproben analysiert, in denen keine Beeinflussung durch PFAS vorlag.

In Kapitel 3.2 wurde eine Methode durch Kombination einer Oxidation mit Hydroxylradikalen (auf Basis des sogenannten TOP-Assays) und Ionenchromatographie (IC) mit MS/MS-Detektion entwickelt und validiert, um das TFA-Bildungspotenzial von Modellverbindungen und Wasserproben unterschiedlicher Herkunft (z. B. Abwasser, Deponiesickerwasser und Oberflächenablauf aus einem landwirtschaftlichen Gebiet) zu untersuchen.

Für den TOP-Assay wurden zwei Reaktionszeiten (6 h und 20 h) getestet und verschiedene Clean-up-Techniken zur Isolierung von TFA aus den Aufschlusslösungen hinsichtlich ihrer Extraktionseffizienz und Fähigkeit zur Abtrennung anorganischer Salze evaluiert: SPE mit Oasis WAX, Flüssig-Flüssig-Extraktion (LLE) mit Ethylacetat oder Acetonitril (ACN) nach dem QuEChERS-Protokoll und Fest-Flüssig-Extraktion (SLE) mit Aceton oder ACN nach Trocknung der Aufschlusslösung. Ein orientierendes Experiment mit oxidativem Aufschluss von 4:2 Fluortelomersulfonat (4:2 FTSA) bei unterschiedlichen Reaktionszeiten führte zu besserer Reproduzierbarkeit der Produktkonzentrationen (1,9 - 2,4 % relative Standardabweichung (RSD)) bei 20 h gegenüber 6 h (2,9 - 17 % RSD). Sulfat-Analysen ergaben zudem eine quantitative Umwandlung des eingesetzten Peroxodisulfats nach 20 h (102 % Ausbeute, gegenüber 88 % nach 6 h). SPE und LLE führten zu niedrigen TFA-Wiederfindungen (≤ 10 %). Bei SLE mit Aceton und ACN wurden sowohl gute Wiederfindungen (75 - 94 %) als auch gute Sulfat-Abtrennungen ($> 99,99$ %) erreicht. Aufgrund störender Nebenreaktionen von Aceton wurde die Clean-up-Methode jedoch auf Basis einer SLE mit ACN nach Vakuum-Konzentration der TOP-Assay-Aufschlusslösungen weiter optimiert. Zur Validierung und Qualitätskontrolle des Verfahrens erwies sich Perfluorethylsulfonamid (FetSA) als geeignet, da es quantitativ zu TFA transformiert werden konnte. Die Validierung ergab eine instrumentelle BG von 0,061 $\mu\text{g/L}$ TFA. Die Richtigkeit auf Basis des internen Standards, $^{13}\text{C}_2$ -TFA, lag in Wasserproben verschiedener Herkunft zwischen 90 % (z. B. Zulauf einer Kläranlage (KA)) und 103 % (Oberflächenwasser), die Präzision zwischen 2,0 % (demineralisiertes Wasser) und 18 % (Leitungswasser). Typische Transformationswiederfindungen für FetSA in komplexen Matrices lagen zwischen 73 % (KA-Zulauf) und 104 % (Deponiesickerwasser).