Texte

Texte
41
07
ISSN
1862-4804

Entwicklung und Validierung einer Methode zur Bestimmung von polyfluorierten organischen Substanzen in Meerwasser, Sedimenten und Biota; Untersuchungen zum Vorkommen dieser Schadstoffe in der Nord- und Ostsee

Umwelt
Bundes
Amt
Für Mensch und Umwelt

UMWELTFORSCHUNGSPLAN DES
BUNDESMINISTERIUMS FÜR UMWELT,
NATURSCHUTZ UND REAKTORSICHERHEIT

Forschungsbericht 202 22 213
UBA-FB 00 001049

Texte
41
07
ISSN
1862-4804

Entwicklung und Validierung einer Methode zur Bestimmung von polyfluorierten organischen Substanzen in Meerwasser, Sedimenten und Biota; Untersuchungen zum Vorkommen dieser Schadstoffe in der Nord- und Ostsee

von

Dr. Norbert Theobald
Wolfgang Gerwinski
Christina Caliebe

Bundesamt für Seeschifffahrt und Hydrographie, Hamburg

Dr. Michael Haarich

Bundesforschungsanstalt für Fischerei, Hamburg

Im Auftrag des Umweltbundesamtes

Diese Publikation ist ausschließlich als Download unter
http://www.umweltbundesamt.de
verfügbar.

Die in der Studie geäußerten Ansichten
und Meinungen müssen nicht mit denen des
Herausgebers übereinstimmen.

Herausgeber: Umweltbundesamt
Postfach 14 06
06813 Dessau-Roßlau
Tel.: 0340/2103-0
Telefax: 0340/2103 2285
Internet: http://www.umweltbundesamt.de

Redaktion: Fachgebiet II 2.5
Peter Lepom
Sabine Günther

Dessau-Roßlau, Oktober 2007

Berichts-Kennblatt

1. Berichtsnummer UBA-FB: 001049	2.	3.

4. Titel des Berichts
FuE-Vorhaben " Entwicklung und Validierung einer Methode zur Bestimmung von polyfluorierten organischen Substanzen in Meerwasser, Sedimenten und Biota;
Untersuchungen zum Vorkommen dieser Schadstoffe in der Nord- und Ostsee

5. Autor(en), Name(n), Vorname(n)
Theobald, Norbert (1); Gerwinski, Wolfgang
Caliebe, Christina-(1)
Haarich, Michael (2)

6. Durchführende Institution (Name, Anschrift)
1) Bundesamt für Seeschifffahrt und Hydrographie
Bernhard-Nocht-Str. 78, D-20359 Hamburg
2) Bundesforschungsanstalt für Fischerei, Inst. für Fischereiökologie
Marckmannstr. 129b, 20539 Hamburg

7. Fördernde Institution (Name, Anschrift)

Umweltbundesamt, Postfach 14 06, 06813 Dessau

8. Abschlussdatum
März 2007

9. Veröffentlichungsdatum

10. UFOPLAN-Nr.
202 22 213

11. Seitenzahl
133

12. Literaturangaben
53

13. Tabellen und Diagramme
51

14. Abbildungen
40

15. Zusätzliche Angaben

16. Kurzfassung
Für die Bestimmung perfluorierter Carbon- und Sulfonsäuren (PFC) mit einer Kettenlänge von C_4 bis C_{10} wurden empfindliche Analysenmethoden zur Untersuchung mariner Umweltproben entwickelt. Die Extraktion und Anreicherung der PFC aus Meerwasserproben erfolgte durch Festphasenadsorption an einem Polymer-Adsorbens; Sediment und Fischgewebsproben wurden durch Ausschütteln mit Methanol extrahiert. Die analytische Bestimmung erfolgte für alle Matrices mittels HPLC-MS-MS unter ESI (neg.) Bedingungen. Die Bestimmungsgrenzen (BG) lagen für Wasser zwischen 2 pg/L (PFOSA) und 30 pg/L (PFOA, PFNoA); für Sedimente wurden BG zwischen 0,02 und 0,1 µg/kg TM erreicht, während für Fischgewebsproben BG von 0,1 bis 0,5 µg/kg FG erzielt wurden. Im Zeitraum von 2003 bis 2005 wurden an 55 Stationen in Nord- und Ostsee ca. 90 Wasserproben untersucht. Die höchsten Konzentrationen wurden stets für PFOA und PFOS gefunden und lagen zwischen 30 und 5900 pg/L. Die übrigen PFC wiesen jeweils deutlich geringere Werte auf. Während in der westlichen Ostsee eine relativ gleichmäßige Konzentrationsverteilung vorlag, waren in der Nordsee deutliche Gradienten von der Küste zur offenen See zu beobachten. In der südlichen Nordsee wurden Elbe und Rhein/ Schelde als bedeutsame Quellen für die PFC identifiziert. Vergleichswerte aus der Grönlandsee zeigten, dass selbst in diesem entlegenen Gebiet PFOS und PFOA in Konzentrationen bis zu 67 pg/L zu finden sind. Bei der Untersuchung von 18 Sedimenten aus der Deutschen Bucht und westlichen Ostsee wurden PFOA- und PFOS-Gehalte von 0,02 bis 2,4µg/kg TM beobachtet, wobei die räumliche Verteilung stark von den Sedimenteigenschaften (z.B. TOC- Gehalte) beeinflusst wurde. PFOS wird stärker aus der Wasserphase angereichert als PFOA und wies daher häufig die höchste Konzentration auf. In Fischleber wurden PFOS-Konzentrationen von 2,4 bis 25,6 µg/kg FG gefunden, in Muskelproben zwischen 0,65 und 4,2 µg/kg FG (je 9 Proben von 6 Stationen). PFOA und die übrigen PFC wiesen in Biota-Proben ca. 10-fach geringere Werte auf.
Im Vergleich zu anderen Schadstoffen sind die beobachteten Konzentrationen in allen Matrizes bemerkenswert hoch und liegen im Bereich klassischer Schadstoffe (PAK, chlorierte Pestizide, Herbizide), z.T. sogar darüber.

17. Schlagwörter
Polyfluorierte Säuren, Perfluortenside, PFOS, PFOA Nordsee, Ostsee, Nordatlantik, Fisch, Sedimente, Meerwasser, HPLC-MS-MS, Festphasenextraktion

18. Preis		20.

Report Cover Sheet

1. Report No. UBA-FB: 001049	2.	3.
4. Report Title Development and validation of a method for the determination of polyfluorinated organic substances in sea water, sediments and biota Occurrence of these Compounds in the North and Baltic Seas		
5. Author(s), Family Name(s), First Name(s) Theobald, Norbert (1); Gerwinski, Wolfgang , Caliebe, Christina (1) Haarich, Michael (2)		8. Report Date March 2007
		9. Publication Date
6. Performing Organisation (Name, Address) 1) Bundesamt für Seeschifffahrt und Hydrographie Bernhard-Nocht-Str. 78, D-20359 Hamburg 2) Bundesforschungsanstalt für Fischerei, Inst. für Fischereiökologie Marckmannstr. 129b, 20539 Hamburg		10. UFOPLAN-Ref. No. 202 22 213
		11. No. of Pages 133
7. Sponsoring Agency (Name, Address) Umweltbundesamt, Postfach 14 06, D-06813 Dessau		12. No. of Reference 53
		13. No. of Tables, Diagrams 51
		14. No. of Figures 40
15. Supplementary Notes		

16. Abstract

Sensitive analytical procedures have been developed to determine levels of perfluorinated carboxylic and sulfonic acids (PFCs) of chain length C_4 to C_{10} in marine environmental matrices. Extraction and enrichment of PFCs from sea water was performed by solid phase extraction using a polymer resin. Samples of sediment and fish tissue were extracted by shaking with methanol. The determination in all matrices was carried out by HPLC-MS-MS analysis with an ESI (neg.) source. Limits of determination (LODs) in water samples ranged from 2 pg/L (PFOSA) to 30 pg/L (PFOA, PFNoA), in sediment from 0.02 to 0.1 µg/kg dw, and in fish tissue from 0.1 to 0.5 µg/kg ww. Between 2003 and 2005, about 90 water samples from 55 stations in the North and Baltic Seas were analysed. PFOA and PFOS always had the highest concentrations, which ranged from 30 to 5900 pg/L. The values of all other PFCs were significantly lower. While the distribution pattern of concentrations in the western Baltic Sea was relatively even, marked gradients from the coasts to the open sea were found in the North Sea. In the southern North Sea, the rivers Elbe and Rhine/Schelde were identified as major input sources of PFCs. Comparative data from the Greenland Sea showed that even in this remote region PFOS and PFOA reached concentrations of up to 67 pg/L. PFOA and PFOS concentrations in 18 sediment samples from the German Bight and western Baltic Sea ranged from 0.02 to 2.4 µg/kg dw, with their spatial distribution determined mainly by sediment parameters (e.g. TOC). As PFOS enrichment from the water phase is higher than that of PFOA, it often had the highest concentrations. PFOS values of 2.4 to 25.6 µg/kg ww were found in fish liver, and 0.65 to 4.2 µg/kg ww in fish muscle (9 samples from 6 stations). Levels of PFOA and all other PFCs were about ten times lower. Compared to other pollutants, the observed PFC concentrations were remarkably high in all matrices, with levels similar to, or even higher than those of the classical pollutants (PAH, chlorinated pesticides, herbicides).

17. Keywords
Polyfluorinated acids, perfluorinated surfactants, PFC, PFOS, PFOA, North Sea, Baltic Sea, North Atlantic, fish, sediments, sea water, HPLC-MS-MS

18. Price	19.	20.

Inhaltsverzeichnis

1 Abkürzungen und Erläuterungen ... 7

2 Zusammenfassung ... 11

3 Einleitung ... 15

4 Aufgabenbeschreibung ... 17

5 Eigenschaften, Verwendung und Vorkommen von PFC ... 19

6 Methoden ... 23

6.1 Stand der Technik ... 23

6.2 Methodenentwicklung ... 24

6.2.1 Massenspektrometrie (ESI-MS-MS) ... 25

6.2.2 HPLC ... 28

6.2.3 Standards und Reagenzien ... 33

6.2.4 PFC Quantifizierung ... 34

6.2.5 Analysenmethode für Wasserproben ... 35

6.2.6 Analysenmethode für Sedimentproben ... 38

6.2.7 Analysenmethode für Biotaproben ... 40

6.3 Methodenvalidierung und Kenndaten ... 44

6.3.1 Linearität der Kalibrierung ... 44

6.3.2 Blindwerte ... 45

6.3.2.1 Wasserproben ... 46

6.3.2.2 Sedimentproben ... 48

6.3.2.3 Biotaproben ... 49

6.3.3 Wiederfindungsraten ... 50

6.3.3.1 Wasserproben ... 50

6.3.3.2 Sedimentproben ... 51

6.3.3.3 Biotaproben ... 52

6.3.4 Methodenpräzision ... 52

6.3.5 Bestimmungsgrenzen ... 56

6.3.6 Ringversuch ... 59

7 Ergebnisse und Diskussion ... 63

7.1 PFC in Meerwasser ... 64

7.2 PFC in marinen Sedimenten ... 74

7.3 PFC in marinen Fischproben ... 81

7.4 Bewertung und Empfehlungen ... 91

8 Literatur ... 92

9 Anhang ... 97

9.1 Probennahme ... 97

9.1.1 Wasser und Sediment Beprobung ... 97

9.1.2 Biota Beprobung 97
9.2 Reagenzien und Lösungsmittel 98
9.3 HPLC-MS Analyse 99
9.4 Analyse der PFC in Wasserproben 100
9.4.1 Probenahme der Wasserproben 100
9.4.2 Festphasenextraktion (SPE) 101
9.4.3 Elution 102
9.5 Analyse der PFC in Sedimenten 102
9.5.1 Homogenisierung und Vorbereitung zur Extraktion 102
9.5.2 Extraktion 103
9.5.3 Clean-up 103
9.6 Analyse der PFC in Fischproben 104
9.6.1 Homogenisierung 104
9.6.2 Extraktion 104
9.6.3 Clean-Up 105
9.7 Tabellen 106
9.8 Publikationen und Konferenzbeiträge 130
10 Listen der Tabellen und Abbildungen 131

1 Abkürzungen und Erläuterungen

BfA-Fi	**B**undesforschungsanstalt **f**ür **F**ischerei
BfR	**B**undesinstitut **f**ür **R**isikobewertung
BG	**B**estimmungs**g**renze
BSH	**B**undesamt für **S**eeschifffahrt und **H**ydrographie
BLMP	**B**und/**L**änder-**M**ess**p**rogramm
CE	**C**ollision **e**nergy, Kollisionsenergie (Parameter bei der MS-MS Technik)
D	**D**oppelbestimmung
DBrPh-d3	**D**i**br**om**ph**enol-D_3
DClPh-d3	**D**i**c**h**l**or**ph**enol-D_3
DodecSO4-d25	Dodecylsulfat-D_{25}
DP	Declustering potential (Parameter für die Ionenquelle im Massenspektrometer)
EPA	U. S. **E**nvironmental **P**rotection **A**gency
ESI	**E**lectro **S**pray **I**onisation
EU	**E**uropäische **U**nion
FG	**F**euchtgewicht
FS	**F**orschungs**s**chiff
GA	(Forschungsschiff) **GA**USS
Gadu mor, GM	*Gadua morhua,* Dorsch
GC	**G**as **C**hromatographie
GPC	**G**el **P**ermeation **C**hromatographie
HCB	**H**exa**c**hlor**b**enzene
HCH	**H**exa**c**hlorcyclo**h**exan
HELCOM	**Hel**sinki **Com**mission
HPLC	**H**igh-**P**erformance **L**iquid **C**hromatography, Hochleistungsflüssigchromatographie
ID	**I**nnerer **D**urchmesser
IS	**I**nterner **S**tandard
K_{OW}	Octanol/Wasser Verteilungskoeffizient
LC	**L**iquid **C**hromatography, Flüssig-Chromatographie
LC_{50}	**L**ethale Konzentration bei der 50% der Testorganismen sterben
LD_{50}	**L**ethale **D**osis bei der 50% der Testorganismen sterben
Lima lim, GM	*Limanda limanda,* Kliesche

MRM	**M**ultiple **R**eaction **M**onitoring
MS	**M**assenspektrometrie
MS/MS	Tandem **M**assenspektrometrie: Eine massenspektrometrische Methode, die die Selektivität steigert und die Bestimmungsgrenzen herabsetzt. Dabei werden für die Verbindung spezifische Ionen im ersten Massenfilter selektiert und dann in einer Kollisionszelle in kleinere struktur-charakteristische Bruchstücke fragmentiert. Eines dieser Fragmente wird im zweiten Massenfilter selektiert und bestimmt.
MUDAB	**M**eeres**u**mwelt**da**ten**b**ank, BSH
MW	**M**olekulargewicht
MTBE	Methyl-t-butylether
m/z	Masse zu Ladungsverhältnis
na	**n**icht **a**nalysiert
n.n.	nicht nachweisbar
NOEC	**N**o **O**bserved **E**ffect **C**oncentration
NOAEL	**N**o **O**bserved **A**dverse **E**ffect **L**evel
OSPAR	**Os**lo-**Par**is Convention
PAH, PAK	**P**olycyclic **A**romatic **H**ydrocarbons, Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe
PBT	**P**ersistent **B**ioakkumulierbar **T**oxisch
PCB	**P**oly**c**hlorierte **B**iphenyle
PFC	**P**er**f**lourinated **C**ompounds, Perfluorierte Substanzen
p,p'-DDT	p,p'-Dichloro-1,1-diphenyl-2,2,2-trichlorethane
PFBS	**P**er**f**luor**b**utyl**s**ulfonsäure
PFDeA	**P**er**f**luor**de**cansäure
PFHpA	**P**er**f**luor**he**ptansäure
PFHxA	**P**er**f**luor**hex**ansäure
PFHxS	**P**er**f**luor**hex**an**s**ulfonsäure
PFNoA	**P**er**f**luor**n**onansäure
PFOA	**P**er**f**luor**o**ctansäure
PFOS	**P**er**f**luor**o**ctyl**s**ulfonsäure
PFOSA	**P**er**f**luor**o**ctan**s**ulfonsäure**a**mid
PFT	**P**er**f**luor**t**enside
POP	**P**ersistent **O**rganic **P**ollutant
PP	Polypropylen
PSU	**P**ractical **S**alinity **U**nits; Angabe für den Salzgehalt, entspr. Promille

Q1, Q3	Quadrupole 1, 3
r^2, R^2	Regressionskoeffizient
RP	**R**eversed **p**hase, Umkehrphase
RT	**R**etention **t**ime, Retentionszeit
SIM	**S**elected **I**on **M**onitoring:
S/N	**S**ignal-to-**N**oise Ratio; Signal zu Rausch-Verhältnis: Bestimmung des Peak-zu-Peak Rauschens der Basislinie eines Chromatogramms und Vergleich mit der Signalhöhe des Analyten. Verhältnis der Signalhöhe des Analyten zum Rauschen der Basislinie. Das Rauschen wird entweder als Peak-zu-Peak-Signaldifferenz oder als Standardabweichung des Basisliniensignals angegeben.
SPE	**S**olid **P**hase **E**xtraction, Festphasen-Extraktion
SPM	**S**uspended **P**articulate **M**atter, Schwebstoff
STABW	**St**andard**abw**eichung
TDI	**T**olerable **D**aily **I**ntake, Tolerierbare tägliche Aufnahme
THF	**T**etra**h**ydro**f**uran
TIC	**T**otal **I**on **C**hromatogram, Totalionenchromatogramm
TM	**T**rocken**m**asse
TOC	**T**otal **O**rganic **C**arbon, Gesamtorganischer Kohlenstoff
UK	**U**nited **K**ingdom
US	**U**nited **S**tates of America
v/v	Volumen/Volumen
WRRL	**W**asser **R**ahmen **R**icht**l**inie der Europäischen Union

Maßeinheiten

cm	Zentimeter
eV	Elektronenvolt
g	Gramm
hPa	Hektopascal
L oder l	Liter
m	Meter
min	Minute
ml	Milliliter
mM	Millimolar
ms	Millisekunde
ng	Nanogramm

pg	Pikogramm
ppb	Parts per billion
µg	Microgramm
µl	Microliter

2 Zusammenfassung

In dem Forschungsprojekt wurden empfindliche Analysenverfahren zur Bestimmung perfluorierter Säuren (PFC) in marinen Umweltproben wie Wasser, Sediment und Fischgewebe entwickelt und validiert. Mit Hilfe dieser Verfahren wurden repräsentative Umweltproben aus Nord- und Ostsee untersucht, um das Vorkommen und die Verteilung dieser Stoffe in der Meeresumwelt zu dokumentieren.

Hintergrund

Seit etwa fünf Jahren haben perfluorierte organische Carbon- und Sulfonsäuren eine immer stärker werdende Aufmerksamkeit unter ökologischen Gesichtspunkten gewonnen. Perfluorierte organische Säuren werden für zahlreiche Anwendungen sowohl in der Industrie als auch im Konsumentenbereich genutzt: sie werden z.B. für die Oberflächenbehandlung von Textilien, Teppichen und Papier eingesetzt, ferner finden sie Verwendung in Schmiermitteln, Farben, Polituren, Nahrungsmittel-verpackungen und Feuerbekämpfungsschäumen. Perfluoroctylsulfonsäure (PFOS) ist sowohl ein bedeutendes perfluoriertes Tensid als auch eine Vorstufe für andere perfluorierte Stoffe. Des Weiteren werden Perfluoroctansulfonamid (PFOSA), Perfluoroctansäure (PFOA) und Perfluorhexansulfonsäure (PFHxS) als Zwischenprodukte bei der Herstellung perfluorierter Verbindungen oder auch direkt in zahlreichen Anwendungen eingesetzt. Aufgrund ihrer einzigartigen Eigenschaften werden sie in großen Mengen seit den 50-iger Jahren synthetisiert und verwendet.

Aufgrund ihrer sehr stabilen Kohlenstoff-Fluor Bindung sind diese Stoffe chemisch nahezu inert und zeigen eine große Beständigkeit in der Umwelt (Persistenz). Da die Säuren sowohl eine ionische Gruppe als auch einen lipophilen Rest enthalten, besitzen sie Tensid-Eigenschaften. PFOS zeigt eine gewisse Bioakkumulationsfähigkeit und weist toxische Eigenschaften auf. Neben Veränderungen von Leberenzymwerten wurden bei Ratten und Kaninchen Entwicklungstoxizitäten beobachtet; ferner wurde bei belasteten Arbeitern ein statistisch signifikanter Zusammenhang zwischen Exposition und Blasenkrebs festgestellt. PFOS wird daher von der OSPAR und der OECD als PBT- Stoff eingruppiert.

Analytische Probleme und Methodenentwicklung

Obwohl PFC z.T. schon seit mehr als 50 Jahren produziert werden, gewannen sie als Umweltkontaminanten erst an Bedeutung, als ihre Bestimmung routinemäßig möglich wurde. Aufgrund ihres polaren Charakters entzogen sie sich den üblichen gaschromatographischen Verfahren und wurden erst mit dem routinemäßigen Einsatz von HPLC-MS-MS Geräten „sichtbar“. Trotzdem standen zu Beginn des Projekts im Jahr 2003 keine Routineverfahren zur Verfügung, die empfindlich genug waren, um PFC im Ultraspurenbereich in marinen Umweltproben zu untersuchen. Um einen umfassenden Überblick über das Vorkommen und mögliche Verteilungsprozesse der PFC zu erhalten, wurden empfindliche Verfahren für die Kompartimente Wasser, Sediment und Biota (Fischleber und -muskulatur) entwickelt. Dabei wurden acht perfluorierte Carbon- und Sulfonsäuren mit Kohlenstoff-Kettenlängen von C_4 bis C_{10}, sowie das Perfluoroctylsulfonamid (PFOSA) als Derivat untersucht. Hauptschwierigkeiten bei der Verfahrensentwicklung waren die sehr geringen PFC-Konzentrationen in den marinen Proben und die Vermeidung von Artefakten durch Blindwerte. Die Extraktion und Anreicherung der PFC aus Meerwasserproben erfolgte durch Festphasenadsorption an einem Polymer-Adsorbens. Sediment und Fischgewebsproben wurden durch Ausschütteln mit Methanol extrahiert. Die analytische Bestimmung erfolgte für alle Matrices mittels HPLC-MS-MS unter Electrospray-Ionisation (ESI, neg.) Bedingungen. Die erzielten Bestimmungsgrenzen (BG) lagen für Wasser zwischen 2 pg/L (PFOSA) und 30 pg/L (PFOA, PFNoA); für Sedimente wurden BG zwischen 0,02 und 0,1 µg/kg TM erreicht, während für Fischgewebsproben BG von 0,1 bis 0,5 µg/kg FG erzielt wurden. Die entwickelten Verfahren erwiesen sich als routinefähig und empfindlich genug, um PFC in allen drei Matrizes in der Meeresumwelt nachzuweisen.

PFC im Wasser, Sediment und in Biota in der Nord- und Ostsee und im nördlichen Nord Atlantik

Auf fünf Fahrten in die Nord- und Ostsee wurden in den Jahren 2003 bis 2005 an 55 repräsentativen Stationen über 90 Wasserproben gezogen und auf PFC untersucht;

ferner wurden 2004 auf einer Forschungsfahrt in die Grönlandsee Beprobungen an 20 Stationen durchgeführt. In der Deutschen Bucht und westlichen Ostsee konnten alle neun untersuchten PFC nachgewiesen werden. Die Konzentrationen von PFOA und PFOS variierten in der Nordsee im Bereich von 30 pg/L bis 6 ng/L, wobei ein starker Gradient von den Küsten zur offenen See zu beobachten war. Elbe und Rhein/Schelde konnten in der südlichen Nordsee als deutliche Quellen identifiziert werden. In der Elbe wurden für PFOA und PFOS Werte zwischen 8 und 30 ng/L beobachtet. In der westlichen Ostsee war die Verteilung sehr viel gleichmäßiger als in der Nordsee (PFOA: 0,47 bis 0,9 ng/L, PFOS: 0,33 bis 0,58 ng/L), aber auch hier wurden vor der Oder-Mündung etwas erhöhte Konzentrationen festgestellt (PFOA:1,1 ng/L; PFOS: 0,9 ng/L). Die PFC konnten selbst in entlegenen Gebieten wie der Grönlandsee nachgewiesen werden; PFOS und PFOA wurden dort in Konzentrationen von bis zu 67 pg/L gefunden. Bei allen Untersuchungen zeigte sich, dass PFOA und PFOS immer die Substanzen mit den höchsten Konzentrationen waren und die übrigen PFC stets in geringeren Konzentrationen beobachtet wurden. Als regionale Besonderheit fiel auf, dass die Konzentrationen von PFOS aus den Fluss-Ästuaren zur offenen See hin stärker abnahmen als die von PFOA. Vor der Rhein/Schelde-Mündung wurden ferner als Besonderheit relativ hohe PFBS-Konzentrationen (3,9 ng/L) beobachtet.

Oberflächensedimente wurden in den Jahren 2004 und 2005 in der Deutschen Bucht und westlichen Ostsee auf insgesamt 15 Stationen beprobt. In allen 18 Proben konnten die PFC nachgewiesen werden. An den meisten Stationen wies PFOS die höchsten Konzentrationen der PFC auf (Max.: 2,45 µg/kg TM). Die höchsten Werte bezogen auf Trockenmasse wurden auf schlickreichen Stationen im Einflussbereich der Elbe (Deutsche Bucht) und in der westlichen Ostsee beobachtet, was einen starken Einfluss von Sedimenteigenschaften wie z.B. dem TOC- Gehalt oder Feinkorn-Anteil nahe legt. Nach „Normierung“ auf den TOC-Gehalt wurden für Sedimente aus der Deutschen Bucht deutlich höhere PFC-Werte berechnet als aus der Ostsee.

Die Konzentrationen von PFOS in Sedimenten lagen im Bereich von 0,02 bis 2,4 µg/kg TM, die von PFOA im Bereich von 0,06 bis 1,57 µg/kg TM; sie befinden sich damit in der gleichen Größenordnung wie die der klassischen, lipophilen Schadstoffe

DDD, PCB oder HCB. Die Konzentrationen der übrigen PFC lagen meist deutlich niedriger und damit in der Größenordnung mittelpolarer Stoffe wie z.B. den HCH-Isomeren. PFOS weist eine höhere Affinität zu Sedimenten auf als die meisten übrigen PFC und wird entsprechend stärker darin angereichert.

Die Untersuchung der Biotaproben hat aufgrund des geringeren Datenumfangs (9 Fische von 6 Stationen) einen eher orientierenden Charakter. Es wurden zwei Fischspezies aus der Nord- und Ostsee untersucht (Kliesche und Dorsch), wobei sowohl Muskelgewebe als auch Leberproben analysiert wurden. PFOS war in allen Proben die Komponente mit der höchsten Konzentration; in Leberproben wurden PFOS-Konzentrationen von 2,4 bis 25,6 µg/kg FG gefunden, in Muskelproben Werte von 0,65 bis 4,2 µg/kg FG. Die Werte lagen in einem Bereich, wie sie auch für andere persistente und bioakkumulierbare Stoffe wie DDE, PCB und HCB beobachtet werden. Die anderen PFC waren in deutlich geringeren Konzentrationen zu finden, z.T. lagen sie unter den Bestimmungsgrenzen. Die PFC Konzentrationen in Fisch zeigten die Tendenz, dass küstennah genommene Proben stärker belastet waren als solche aus der offenen See.

Empfehlungen

Aufgrund der weiträumigen Verteilung und der relativ hohen Konzentrationen, in denen PFOA und PFOS in der Nord- und Ostsee gefunden wurden (ng/L Bereich für Wasser, µg/kg Bereich für Sedimente und Fischgewebe), wird empfohlen, die Stoffe als Routine-Überwachungsparameter für das nationale BLMP und die internationalen CEMP und COMBINE Monitoringprogramme zu übernehmen. Die Stoffe sollten in den Kompartimenten Wasser, Sediment und Fischleber bestimmt werden. Andere PFC haben derzeit eine geringere Priorität, sollten aber ebenfalls – mit verminderter Häufigkeit - untersucht werden, um evtl. Veränderungen in Produktionsabläufen oder der Produktpalette zu erkennen.

3 Einleitung

Perfluorierte organische Säuren (PFC) haben in den letzten Jahren als Umwelt-Schadstoffe eine extrem hohe Bedeutung erlangt, so dass zahlreiche Umweltorganisationen zusammenfassende Hintergrundberichte zu Eigenschaften und Umweltgefährdung der PFC, insbesondere von PFOS erstellt haben: OECD (2002), RIKZ (2002), OSPAR (2005, 2006), US-EPA (2000); UK-Environmental Agency (2004), BLGL (Bayerisches Landesamt für Gesundheit und Lebensmittelsicherheit) (2006), Environment Canada (2004). Ferner kann auf die umfangreichen Übersichtsartikel von Previdouros (2006) über Quellen, Verteilung und Transport von Perfluorcarbonsäuren und von Houde (2006) über biologisches Monitoring von Perfluoralkylverbindungen verwiesen werden.

Perfluorierte organische Säuren und ihre Derivate werden für zahlreiche Anwendungen in der Industrie und im Konsumentenbereich benutzt. Hervorzuheben sind dabei die vielfältigen Anwendungen beim Oberflächenschutz von Textilien, Leder, Teppichen und Papier einschließlich Verpackungen für Lebensmittel. Weiter werden sie in Bodenreinigern, Shampoos, in Schmiermitteln, Farben und Polituren sowie als Feuerbekämpfungsmittelschäume verwendet. Perfluoroctylsulfonsäure (PFOS) ist sowohl ein bedeutendes perfluoriertes Tensid als auch eine Vorstufe für andere perfluorierte Derivate. Des Weiteren werden Perfluoroctansulfonamid(PFOSA), Perfluoroctansäure (PFOA) und Perfluorhexansulfonsäure (PFHxS) als Zwischenprodukte bei der Herstellung perfluorierter Verbindungen oder auch direkt in zahlreichen Anwendungen eingesetzt. PFOA und die homologe Perfluornonansäure (PFNoA) werden hauptsächlich als Hilfsstoffe bei der Synthese perfluorierter Polymere eingesetzt (Prevedouros, 2006).

Neben den besonderen oberflächen-aktiven Eigenschaften ist die große chemische Beständigkeit der PFC die Ursache für den kommerziellen Erfolg dieser Stoffklasse. Allerdings bedeutet diese große Inertheit auch, dass die PFC schwer abbaubar sind und dadurch in der Umwelt lange Verweilzeiten aufweisen.

Auch unter toxikologischen Gesichtspunkten sind PFC möglicherweise problematisch. So gerieten PFOA und PFOS beispielsweise in Verdacht, bei Arbeitern aus Produktionsprozessen Blasen- oder Hodenkrebs auszulösen (US EPA, 2000). Perfluorierte Carbonsäuren, besonders Perfluoroctansäure (PFOA) und Perfluordecansäure (PFDeA), sind im Konzentrationsbereich von 50 bis 350 µM als Peroxisomen-Proliferatoren bekannt.

Obwohl PFC vielfältig und in großen Mengen eingesetzt werden, gab es im Gegensatz zu den chlorierten und den in letzter Zeit stärker beachteten bromierten Verbindungen bis vor wenigen Jahren nur wenige Informationen über das Vorkommen perfluorierter Säuren in der Umwelt. Erst durch Fortschritte der chemischen Analytik konnten diese Lücken allmählich gefüllt werden.

Perfluorierte Säuren lassen sich nach Hansen et al. (2001) und Giesy et al. (2001) mittels Negativ-Ionen Electrospray-Tandem-Massenspektrometrie (ESI-MS-MS) sehr selektiv und empfindlich nachweisen. Diese Technik, gekoppelt mit einer HPLC-Trennung, wurde etwa ab dem Jahr 2000 so robust, dass sie auch in der Umweltanalytik routinemäßig zum Einsatz kam. Auch in dem vorliegenden Forschungsvorhaben wird sie als grundlegendes Analysenverfahren angewendet.

Mit Hilfe der HPLC-MS-Technik gelang es, PFC in der Umwelt nachzuweisen und zu zeigen, dass Vertreter diese Stoffgruppe überraschend weit im Tierreich verbreitet sind. Perfluoroctylsulfonsäure (PFOS) wurde in arktischen Robben (Plasma-Konzentrationen: bis zu 49 ng/ml), in Delphinen im Ganges (Leber-Konzentrationen: bis 81 ng/g FG) und in Leberproben von Thunfisch aus dem Mittelmeer (bis zu 87 ng/g FG) gefunden (Giesy, 2001). Die beobachteten PFOS Konzentrationen waren in einigen Tierspezies bemerkenswert hoch. Analysen von Seeadler-Blut ergaben z.B. mittlere PFOS-Gehalte von 360 ng/ml (Giesy, 2001). In Eisbären fanden Martin et al (2004) in Leberproben sogar PFOS-Konzentrationen von 1700 bis >4000 ng/g FG.

Informationen über Konzentrationen dieser Verbindungen in Meerwasser und marinen Sedimenten lagen zu Beginn des Projekts im Jahr 2003 praktisch nicht vor.

Die Marine Chemistry Working Group des International Council for the Exploration of the Sea (ICES) betonte daher bereits auf ihrer Sitzung im Frühjahr 2001 die Notwendigkeit, analytische Verfahren zur Bestimmung polyfluorierter Verbindungen zu entwickeln und Daten zum Vorkommen von PFC in der Meeresumwelt zu erheben.

Im Mai 2000 hat die 3M Corporation, einer der Hauptproduzenten von Fluorchemikalien, die Einstellung der auf Perfluoroctanylverbindungen basierenden Produktlinie beschlossen. Darunter fielen Verbindungen wie Perfluoroctylsulfonat (PFOS), Perfluoroctylsulfonamid (PFOSA) und Perfluoroctansäure (PFOA). Als Grund wurde das weltweite Vorkommen dieser PFC in Wildtieren und Menschen und ein mögliches Risiko für die Umwelt angegeben (3M, Web-Seite).

4 Aufgabenbeschreibung

In dem Projekt war vorgesehen, Bestimmungsverfahren im Ultraspurenbereich für polyfluorierte Stoffe zu entwickeln, um diese in den Kompartimenten Wasser, Sediment und Biota zu analysieren. Mit den entwickelten und validierten Verfahren sollten anschließend orientierende Untersuchungen durchgeführt werden, um einen Überblick über die Belastungssituation im deutschen Küsten- und Meeresbereich zu erhalten. Diese sollten Aussagen zur Relevanz der Stoffauswahl für zukünftige Maßnahmen und Monitoringprogramme erlauben.

Gemäß einem ersten Projektentwurf sollten die folgenden vier Stoffe prioritär untersucht werden:

PFOA (Perfluoroctansäure)

PFOS (Perfluoroctylsulfonsäure)

PFHxS (Perfluorhexylsulfonsäure)

PFOSA (Perfluoroctylsulfonamid)

Um einen umfassenderen Überblick über das Vorkommen polyfluorierter Verbindungen in der Meeresumwelt zu erhalten, wurde zu Projektbeginn das Stoffspektrum um vier weitere lang- bzw. kurzkettige Carbonsäuren erweitert

PFDeA (Perfluordecansäure)

PFHxA (Perfluorhexansäure)

PFHpA (Perfluorheptansäure)

PFNoA (Perfluornonansäure)

Im Laufe des Projekts wurde außerdem Perfluorbutylsulfonsäure (PFBS) als Zielanalyt in die Analysenmethoden aufgenommen; (allerdings wurden für die Analyse von PFBS nicht mehr alle Verfahrenskenndaten ermittelt). In Abbildung 1 sind Formeln und Abkürzungen der in die Untersuchungen einbezogenen Verbindungen dargestellt

Das Projekt ließ sich in folgende drei Aufgabenbereiche unterteilen:

1. Entwicklung einer HPLC/MS-MS-Methode zur Bestimmung polyfluorierter Verbindungen in verschiedenen Matrizes (Wasser, Sediment, Biota).

Während eine gemeinsame oder zumindest sehr weitgehend übereinstimmende HPLC-MS-Bestimmungsmethode für alle Matrices genutzt werden sollte, mussten für die Aufarbeitung der einzelnen Probenarten jeweils spezielle Extraktions- und Aufreinigungsverfahren entwickelt werden. Es wurden Bestimmungsgrenzen von < 50 pg/L für Wasser-, <50 ng/kg TM für Sediment- und <1 µg/kg FG für Biota-Proben angestrebt.

2. Validierung der Methode durch experimentelle Ermittlung der relevanten Verfahrenskenndaten (Blindwerte, Wiederfindungsraten, Anwendungsbereich, Nachweis- und Bestimmungsgrenzen, Präzision, Richtigkeit, Messunsicherheit, Robustheit)

3. Untersuchungen zum Vorkommen der PFC in Nord- und Ostsee.

Aufgrund der tensidartigen Eigenschaften der Zielkomponenten und des daraus schwer voraussehbaren Verhaltens in der Umwelt sollten alle drei Kompartimente – Wasser, Sedimente und Biota – untersucht werden, um auf diese Weise einen ersten Überblick

über das Vorkommen dieser neuen Umweltkontaminanten in der Meeresumwelt zu erhalten.

Die Wasser- und Sedimentproben sollten im Rahmen der Überwachungsfahrten des Bundesamts für Seeschifffahrt und Hydrographie (BSH) beprobt werden, während die Biotaproben (Fische) auf Fahrten der Bundesforschungsanstalt für Fischerei (BfA-Fi, Dr. M. Haarich) gewonnen werden sollten. Die Probenaufarbeitung erfolgte in den jeweiligen Institutionen. Um eine möglichst repräsentative Beprobung zu erreichen und die Daten mit anderen Schadstoffen zu vergleichen, sollten die Beprobungen auf den Routinestationen des Bund/Länder-Messprogramms (BLMP), des OSPAR Überwachungsprogramms CEMP und des HELCOM Programms COMBINE durchgeführt werden.

5 Eigenschaften, Verwendung und Vorkommen von PFC

Von mehreren Organisationen wurden inzwischen ausführliche Hintergrundberichte und Zusammenfassungen zu Eigenschaften und Umweltgefährdung der PFC, insbesondere von PFOS erstellt (OECD (2002), RIKZ (2002), OSPAR (2005, 2006), US-EPA; UK-Environmental Agency (2004), BLGL (Bayerisches Landesamt für Gesundheit und Lebensmittelsicherheit) (2006), Environment Canada (2004)). Für weitergehende Informationen wird auf diese sehr umfangreichen Studien verwiesen, die zum größten Teil direkt im Internet zugänglich sind. Im Folgenden werden daher nur die wichtigsten Eigenschaften der PFC beschrieben.

Aufgrund ihrer besonderen chemischen und physikalisch-chemischen Eigenschaften haben PFC in den vergangenen Jahrzehnten eine Vielzahl verschiedener Anwendungen in der Industrie und im Konsumentenbereich gefunden. PFOS wird für Feuerbekämpfungsschäume, in Industriereinigern, in der Metallverarbeitung und Halbleiterindustrie verwendet. N-alkyl-substituierte Perfluoroctansulfonamide werden

in photographischen Papieren, in medizinischen Anwendungen sowie Pestiziden eingesetzt. N-alkyl-sulfonamidoethanole (PFOSE) werden für die wasser- und fettabweisende Oberflächenveredlung von Teppichen, Kleidung und Nahrungsmittelverpackungen verwendet. Perfluorierte Carbonsäuren werden insbesondere bei der Polymerisation und Herstellung von Fluorpolymeren (Teflon, PTFE) eingesetzt. Fluortelomer-Alkohole (FTOH) werden bei der Herstellung von oberflächenmodifizierenden Polymeren, Farben und Imprägniermitteln sowie in Reinigungsmitteln verwendet (sie wurden in dieser Studie nicht untersucht, verdienen jedoch Beachtung als potentielle Vorläufer-Verbindungen, die zu perfluorierten Säuren abgebaut werden können, s.u.).

Der Hauptproduzent, der US Hersteller 3M, gab seine PFOS-Weltproduktion für das Jahr 2000 mit 3665 t an. Produktionsstätten gibt es außer in den USA in Deutschland, der Schweiz, Russland und Japan. Seit 2001 läuft die Produktion durch 3M aus. Gegenwärtig wird der Verbrauch in Europa auf ca. 12 t/a in der Metallverarbeitung, Halbleiterindustrie und für photographische Prozesse geschätzt, sowie ca. 120 t/a für Feuerbekämpfungsschäume (OSPAR, 2006). Emissionsschätzungen liegen für PFOS nicht vor. Für die perfluorierten Carbonsäuren schätzt Previdouros (2006) die weltweiten Emissionen bis 2004 auf insgesamt 3200 bis 7300 t. Der größte Anteil entfällt dabei auf PFOA und PFNoA, die beide hauptsächlich bei der Fluorpolymerproduktion verwendet und freigesetzt werden.

Die chemischen und physikalisch-chemischen Eigenschaften der PFC (Abbildung 1) werden geprägt durch ihren tensidischen Charakter, der durch die polare Säuregruppe an dem einen Ende und dem unpolaren perfluorierten Rest am anderen Ende des Moleküls verursacht wird. Daher werden diese Verbindungen – insbesondere im deutschen Sprachgebrauch - auch als Perfluortenside (PFT) bezeichnet. Das chemische Verhalten wird ferner durch die Stärke der Kohlenstoff-Fluor-Bindungen bestimmt, welche den Stoffen eine extrem große Stabilität verleiht. Diese ist einerseits bei den Anwendungen erwünscht, andererseits verleiht sie ihnen in der Umwelt aber eine extrem lange Verweildauer (Persistenz).

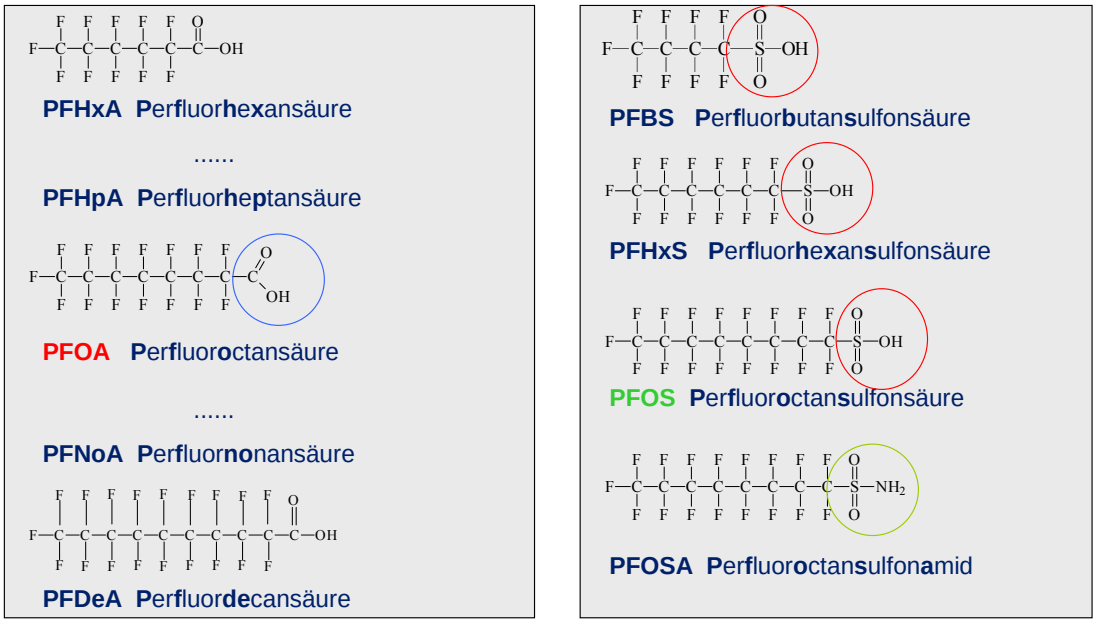

Abbildung 1: Strukturformeln der untersuchten PFC

Eine Übersicht über umweltrelevante physikalisch-chemische Eigenschaften für PFOA und PFOS ist in Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1 Physikalisch-chemische Eigenschaften von PFOA und PFOS

	PFOA	PFOS
CAS Nr	335-67-1	1763-23-1
Löslichkeit in Wasser [mg/L] [b)]	3400 - 9500	520
Log K_{ow}	Nicht messbar	Nicht messbar
K_{OC} [L/kg]	0,21	35,1 [b)]
BCF (Fisch)	3,1 [c)]	10964 [c)]
	1,8-9,1 [d)]	1100 – 5400 [d)]; bis zu 2800 [a)]
Dampfdruck [Pa] [b)]	70	$3{,}3*10^{-4}$
Henry Konstante [$atm*m^3*mol^{-1}$] [b)]	$4{,}6*10^{-6}$	$3{,}4*10^{-9}$
Photodegradation		114 d Halbwertzeit [a)]
Biodegradation	>Jahre	>Jahre

Log Kow: n-octanol-water partition coefficient, K_{OC}: soil-water partition coefficient
a) OSPAR (2006) ; b) BLGL (2006) c) Morikawa et al. (2005), d) Martin et al. (2003)

Da die perfluorierten Carbon-und Sulfonsäuren in der Umwelt praktisch nicht abgebaut werden, ist das **P**ersistenz-Kriterium für PBT-Stoffe erfüllt (OSPAR, 2005). Weiterhin können die Säuren durch Abbau von polyfluorierten Vorläuferverbindungen in der Umwelt entstehen. PFOSA und substituierte Sulfonamide können durch Biotransformation zu PFOS abgebaut werden (Xu et al. 2004; Tomy et al.). FTOH können sowohl durch biologischen Abbau (Dinglasen et al. 2004) als auch durch atmosphärischen Abbau zu PFOA oder PFNA oxidiert werden (Ellis et al. 2004).

Die in der Literatur beschriebenen Biokonzentrationsfaktoren (BCF) für PFOS schwanken zwischen 720 und 10964 und erfüllen damit das **B**ioakkumulations-Kriterium (BCF >500); (OSPAR, 2005). PFOA reichert wesentlich schwächer an und gilt nach gegenwärtiger Kenntnislage nicht als bioakkumulierbarer Stoff.

Die akute Toxizität von PFOA und PFOS ist gering (BLG, 2006); an Ratten wurden für PFOA bei oraler VerabreichungLD_{50}-Werte von 430 bis 1800 mg/kg, für PFOS Werte von 160 bis 369 mg/kg beobachtet (OECD, 2002). Ein 90-Tage-Fütterungsexperiment zur chronischen Toxizität von PFOS an Ratten zeigte bereits bei Dosen ab 2 mg/kg/Tag Leberveränderungen; ab Dosen von 6 mg/kg/Tag lag die Mortalität zwischen 50 und 100 %. Bei den meisten Studien war die Leber das primäre Zielorgan der toxischen Wirkungen. NOAEL-Werte wurden im Bereich von 0,06 bis 0,3 mg/kg/Tag beobachtet (BLG, 2006).

Der niedrigste NOEC für Wasserorganismen betrug für PFOS 0,25 mg/L. Damit wäre das **T**-Kriterium (0,01 mg/L) für PBT-Stoffe nach OSPAR (2005) nicht erfüllt. An Vögeln ermittelte NOEC-Werte lagen für die meisten Endpunkte bei 10 ppm. Sie sind damit niedriger als das T-Kriterium von <30 ppm für Nahrung. Folglich wurde PFOS von OSPAR als PBT-Substanz eingestuft (OSPAR 2005). Die anderen PFC erfüllen die PBT-Kriterien nicht.

Tabelle 2 Übersicht über untere Toxizitätswerte für PFOS für aquatische Organismen (Quelle: OECD, 2002)

Wasserorganismus	Spezies	Wert/Periode [d]	Konz. [mg/L]
Alge	Diatomee	NOEC/4	> 3,2
Wirbellose	Krabbe	NOEC/35	0,25
		LC_{50} /4	3,6
Fisch	Dickkopfelritze	NOEC/42	0,3

Informationen über Umweltkonzentrationen von PFC lagen zu Beginn des Projekts hauptsächlich für Leber– und Blutproben von Wildtieren terrestrischen und marinen Ursprungs vor (OECD, 2002). In Blutplasma von Weißkopfseeadler wurden z.B. maximale PFOS-Konzentrationen von bis zu 2200 ng/ml gefunden (Giesy, 2001) In Eisbären beobachteten Martin et al (2004) in Leberproben sogar PFOS-Gehalte von 1700 bis > 4000 ng/g FG. Über PFC-Konzentrationen im Meerwasser oder in marinen Sedimenten lagen dagegen keine Messungen vor. Die während der Projektlaufzeit erschienenen Studien zum Vorkommen von PFC in der Umwelt werden zusammen mit den eigenen Ergebnissen in Kap.7 diskutiert.

6 Methoden

6.1 Stand der Technik

Aufgrund des polaren Charakters der Analyten, der niedrigen Konzentrationen in der Umwelt und dem Fehlen chromophorer Gruppen im Molekül ist die Bestimmung mittels HPLC-MS-MS die optimale Untersuchungsmethode. Laut Hansen et al. (2001) und Giesy et al (2001) lassen sich die polyfluorierten Verbindungen mittels Negativ-Ionen Electrospray-Tandem-Massenspektrometrie (ESI-MS-MS) mit sehr guter Selektivität und Empfindlichkeit nachweisen. In Tabelle 3 ist eine Übersicht über die bis zum Beginn des Projekts veröffentlichten Methoden gegeben.

Tabelle 3 Übersicht über publizierte Verfahren zur Bestimmung von PFC

Verbindung	Methode	Matrix	BG	Referenz
PFOS	HPLC-MS-MS	Leber	35 ng/g	Giesy et al. 2001
PFOS	HPLC-MS-MS	Leber	7 ng/g	Kannan et al. 2002
PFOA			19 ng/g	
PFOS	HPLC-MS-MS	Trinkwasser	10-25 ng/L	Hansen et al. 2002
PFOA			25-50 ng/L	

6.2 Methodenentwicklung

Die in Tab. 3 genannten Bestimmungsgrenzen (BG) waren für die geplanten Untersuchungen im Meeresbereich nicht ausreichend. Aufgrund der in der Meeresumwelt zu erwartenden sehr niedrigen Konzentrationen wurden die folgenden BG angestrebt: für Wasser: <50 pg/L; für Sedimente: <50 ng/kg TM und für Biota: <1 µg/kg FG. Im Lauf des Projekts wurden diese Ziele z.T. weiter modifiziert, da die Messwerte in Proben aus der Nord- und Ostsee oft unter diesen Grenzen lagen.

Bei der Methodenentwicklung konnte auf Erfahrungen bei der Analyse von polaren Pestiziden in Meerwasser aufgebaut werden. Das betraf die SPE-Anreicherungstechnik, die HPLC-Trennung und die MS-MS-Detektion. Aus diesen Gründen wurde zunächst die vorhandene Pestizid-Methode für die PFC-Analyse in Wasserproben modifiziert und weiterentwickelt. Hierfür war vor allem eine Reduzierung der Blindwerte insbesondere für PFOA und PFNoA notwendig. Die Extraktion der Zielanalyten aus Biota und Sediment wurde zunächst nach Vorgaben aus der Literatur (Kannan et al., 2001) durchgeführt, nach kurzer Zeit aber in wesentlichen Punkten modifiziert (Extraktion mit Methanol anstelle einer Ionenpaar-Extraktion mit Tetraethylammonium Sulfat und MTBE, s. Kap. 6.2.7). Auf technisch aufwendigere Verfahren wie Soxhlet-, Mikrowellen- oder beschleunigte Lösungsmittelextraktion wurde bewusst verzichtet, da zu befürchten war, dass die Blindwertproblematik dadurch verstärkt werden könnte.

6.2.1 Massenspektrometrie (ESI-MS-MS)

Für die Untersuchung der Extrakte aller drei Matrizes (Wasser, Sediment, Biota) sollte ein einheitliches MS-Verfahren angewendet werden. Die Einzelheiten der HPLC-MS/MS Methode sind in Anhang 9.3 beschrieben.

Die Optimierung der MS-Parameter (Sciex API2000) erfolgte im ersten Schritt ohne HPLC-Kopplung; dabei wurden die Standard-Lösungen der PFC mittels Spritzenpumpe kontinuierlich in das Massenspektrometer injiziert und die wichtigsten Ionen, Fragmente und Messparameter ermittelt. Für alle PFC ließen sich bei negativer Ionisierung $[M-1]^-$-Precursor-Ionen erzeugen, die bei weiterer Fragmentierung mindestens ein ausreichend intensives Fragment-Ion lieferten. Die Optimierung der Intensität der Precursor-Ionen erfolgte über das Declusteringpotential (DP), die Optimierung der Fragmentierung über die Kollisionsenergie (CE).

Die drei Substanzklassen – Carbonsäuren, Sulfonsäuren und Sulfonamide – zeigten jeweils unterschiedliche Fragmentierungen, die innerhalb der Gruppen jedoch sehr ähnlich und charakteristisch waren. In Abbildung 2 und Abbildung 3 sind exemplarisch für die Carbon- und Sulfonsäuren die ESI Produkt-Ionen-Spektren für PFOA und PFOS dargestellt. Das Spektrum von PFOSA ist in Abbildung 4 wiedergegeben.

Neben dem Haupt-Precursor $[M-1]^-$-Ion bilden die fluorierten Carbonsäuren schon bei niedrigem DP $[M-45]^-$-Ionen, die durch Abspaltung von CO_2 entstehen. Diese Reaktion läuft zum Teil bereits bei der Ionisierung in der Ionenquelle ab, so dass dieser Anteil für eine Fragmentierung in der Stosszelle (Q2) nicht mehr zur Verfügung steht (bei Einstellung des ersten Quadrupols (Q1) auf $[M-1]^-$). Trotzdem bringt der Übergang von $[M-1]^-$ auf $[M-45]^-$ bei einer MRM-Messung das intensivste Signal. Als Qualifier eignen sich Übergange von M-1 oder M-45 auf kleinere Fragmente der C-F-Kette, wobei insbesondere bei den längeren Ketten (> 7) mehrere Fragmente infrage kommen (169, 219, 269).

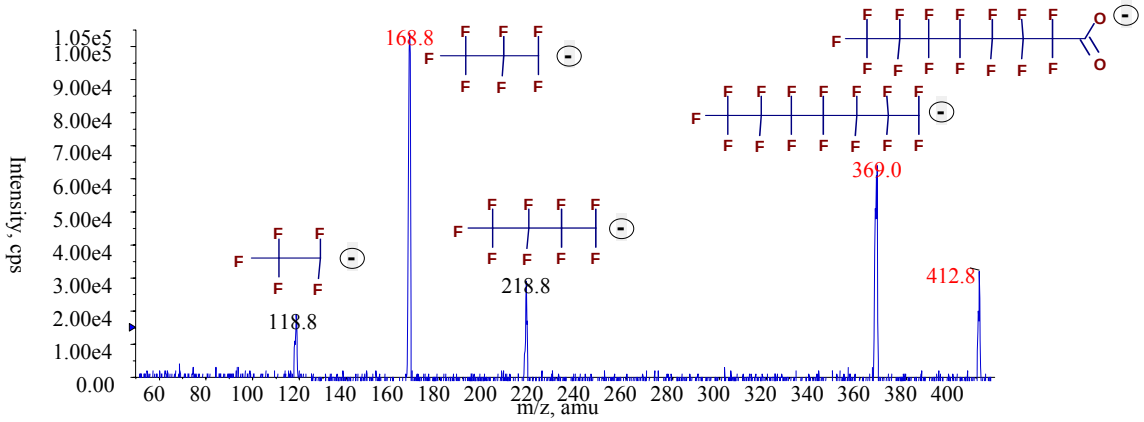

Abbildung 2: **ESI (neg.) Massenspektrum von PFOA (Produkt-Ionen Spektrum von [M-1]⁻, DP:-15 V, CE-Ramp: -5 bis –30 V)**

Bei den fluorierten Sulfonsäuren entstehen bei der Fragmentierung des Pseudo-Molekül-Ions ([M-1]⁻) Ionen mit den Massen 80 (SO_3^-) und 99 (FSO_3^-). Für deren Bildung sind relativ hohe CE notwendig (60-80); vorzeitige Fragmentierungen des Precursors in der Ionenquelle wurden mit den üblichen DP-Werten (< 60) nicht beobachtet, lassen sich aber bei höheren DP-Werten (> 120) erzeugen.

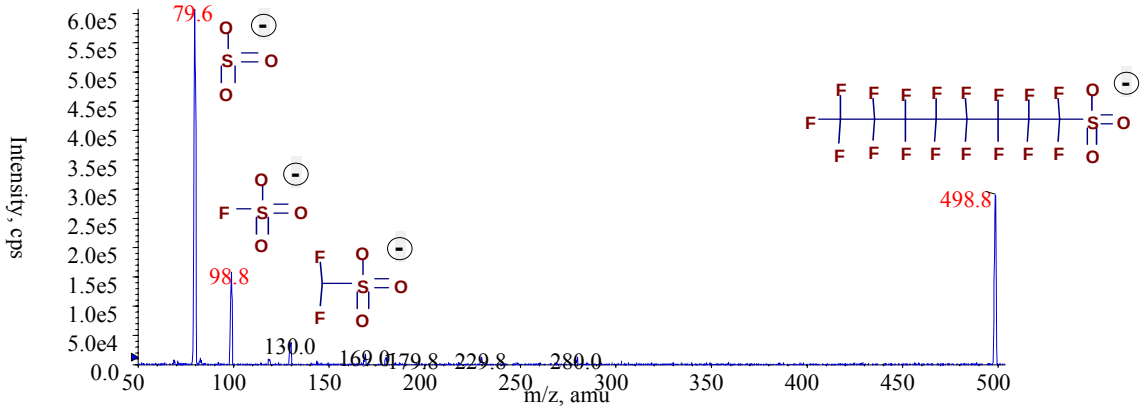

Abbildung 3: ESI (neg.) Massenspektrum von PFOS (Produkt-Ionen Spektrum von [M-1]⁻, DP:-55 V, CE-Ramp: -5 bis –130 V)

Beim PFOSA konnte neben einem Fragment der Masse 78 amu ($SHNO_2^-$) kein weiteres Fragment mit ausreichender Intensität detektiert werden, welches als Qualifier geeignet wäre.

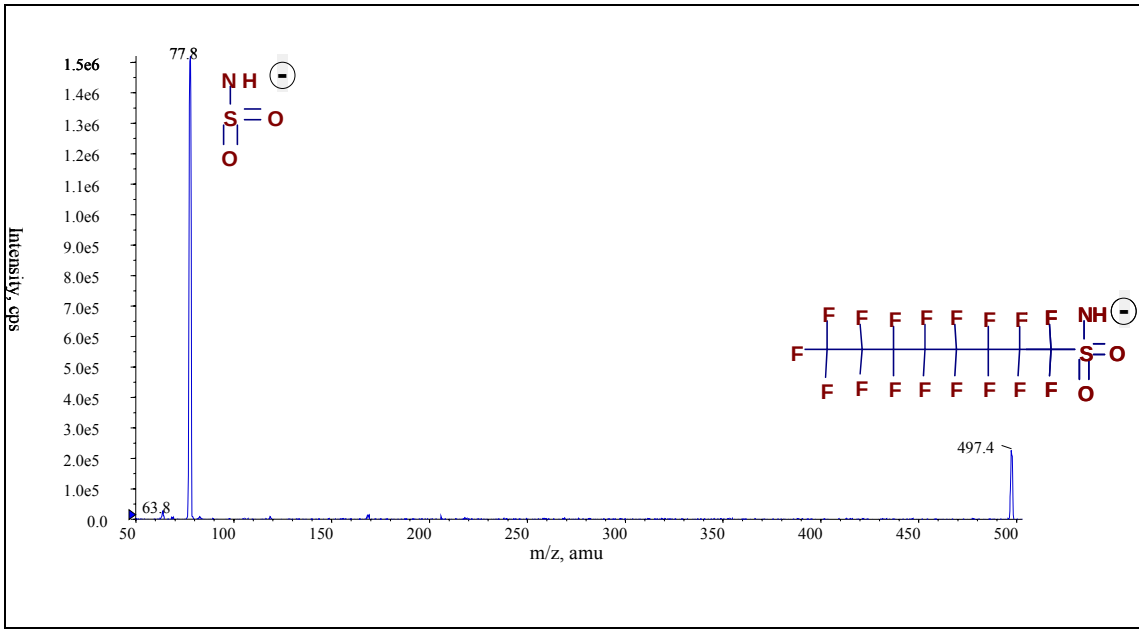

Abbildung 4 ESI (neg.) Massenspektrum von PFOSA (Produkt-Ionen Spektrum von [M-1]$^-$, DP:-45 V, CE-Ramp: -5 bis –130 V)

Die für die Quantifizierung der PFC verwendeten, optimierten Übergänge und MS-Parameter sind in Tabelle 28 im Anhang 9.3 zusammengefasst. Die Einzel-Messzeiten betragen durchschnittlich 300 ms. Bei 6 zu registrierenden Übergängen ergibt sich eine Gesamtzykluszeit von etwa 1,8 s, was bei einer chromatographischen Peakbreite von 27 s zu 15 Datenpunkten/Peak führt.

Die Einteilung der Zeitfenster für die MRM-Übergänge wurde nach Festlegung der HPLC-Bedingungen und Ermittlung der Retentionszeiten durchgeführt. Alle PFC zeigten gute bis sehr gute Empfindlichkeiten unter ESI Bedingungen. Als niedrigster Kalibrierstandard wurde in der Projektphase eine Lösung mit je 0,2 ng/ml verwendet, bei einem Injektionsvolumen von 5 µl ergibt sich eine Absolutmenge von 1 pg. Diese

Menge stellt für einige Komponenten, insbesondere Carbonsäuren, die Bestimmungsgrenze dar.

6.2.2 HPLC

Ausgangspunkt der Optimierung der HPLC-Trennungen war eine Methode, die im BSH für die Analytik von polaren Pestiziden bereits Verwendung fand: Als Trennsäule wurde zunächst eine RP-Trennsäule: Synergi™ 4 µ Polar-RP verwendet (Phenomenex; Phenyl-Phase, 75x2 mm). Die mobile Phase bestand aus einem Methanol/Wasser-Gemisch mit einem Zusatz von 10 mM Ammoniumacetat/Essigsäure-Puffer. Das Verhältnis von Wasser/Methanol wird von anfänglich 80/20 während der Analyse auf 5/95 verändert. Gleichzeitig wird auch die Pumpgeschwindigkeit von 200 auf 220 µl/min erhöht. Schnellere Fließgeschwindigkeiten sind mit dem anfänglich hohen Wasseranteil nicht möglich, da sonst eine sichere Trocknung des Sprays im MS-Interface (ESI-Quelle) nicht mehr möglich ist. Die Reinigung der Säule von Probenmatrix erfolgt in der letzten Phase der Analyse. Bei Wasserproben wird nach der Elution des letzten Zielanalyten für weitere 10 min mit 95% Methanol gespült, bei Sediment- und Biotaproben sind Spülzeiten von 15 und 20 min erforderlich.

Es zeigte sich, dass die PFC unter den genannten Bedingungen in einem ähnlichen Retentionszeitbereich wie die Pestizide eluieren (13 bis 30 min) und ausreichend getrennt wurden (Abbildung 5). Daraus ergab sich, dass die für die Pestizidanalytik benutzten internen Standards (deuterierte Pestizide und Phenole) grundsätzlich auch für die Quantifizierung von PFCs einsetzbar waren, solange keine isotopenmarkierten PFC zur Verfügung standen. Im Verlauf des Projekts wurde die Liste der internen Standards mit ^{13}C-markiertem PFOS und PFOA ergänzt.

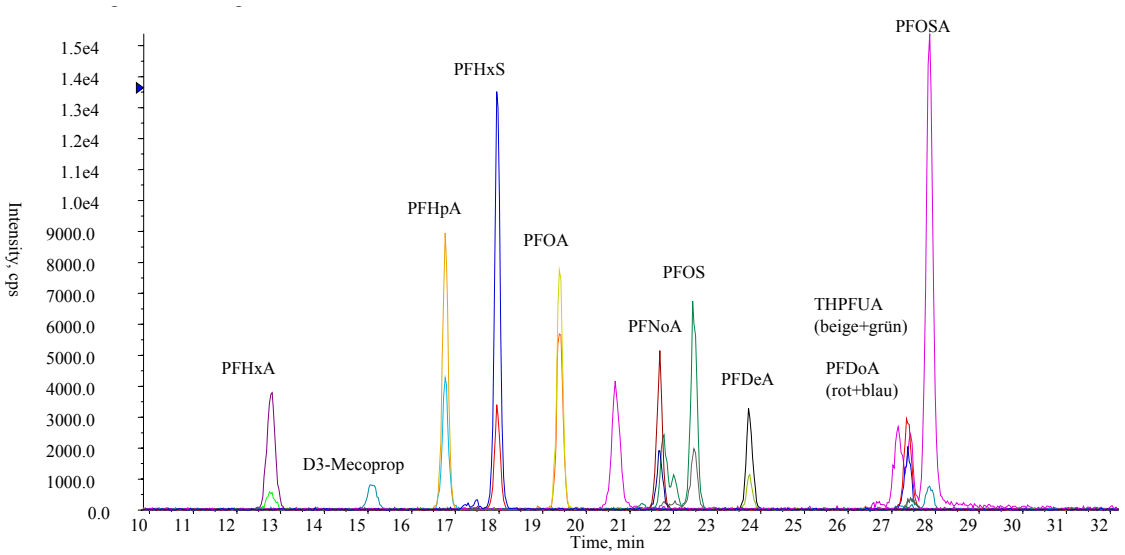

Abbildung 5 Chromatogramm einer Standardlösung auf einer Phenyl-RP -Säule (Synergi™-4 µ Polar-RP; 75x2mm, Wasser/Methanol –Gradientenprogramm von 20 % bis 95 % Methanol, 10 mM Ammoniumacetat/Essigsäure Puffer, Fluss: 200 µl/min), 2003

Die Trennung der PFC mit der Phenomenex Synergi™ Polar-RP-Säule war zwar auereichend, wurde aber im Verlauf des Projekts durch Verwendung einer Säule mit C_{18}-Belegung und hydrophilen Endcapping weiter verbessert (Phenomenex Synergi™ Hydro-RP). Die neue Säule zeigte eine stärkere Retention der stärker polaren Verbindungen und ermöglichte außerdem durch veränderte Elutionsreihenfolge eine etwas günstigere Aufteilung der Zeitfenster für das MRM-Programm (Abbildung 6). Die meisten Wasseranalysen wurden mit diesem Säulen-Typ durchgeführt. Auf beiden Säulen zeigen die polyfluorierten Verbindungen eine gute Peak-Form.

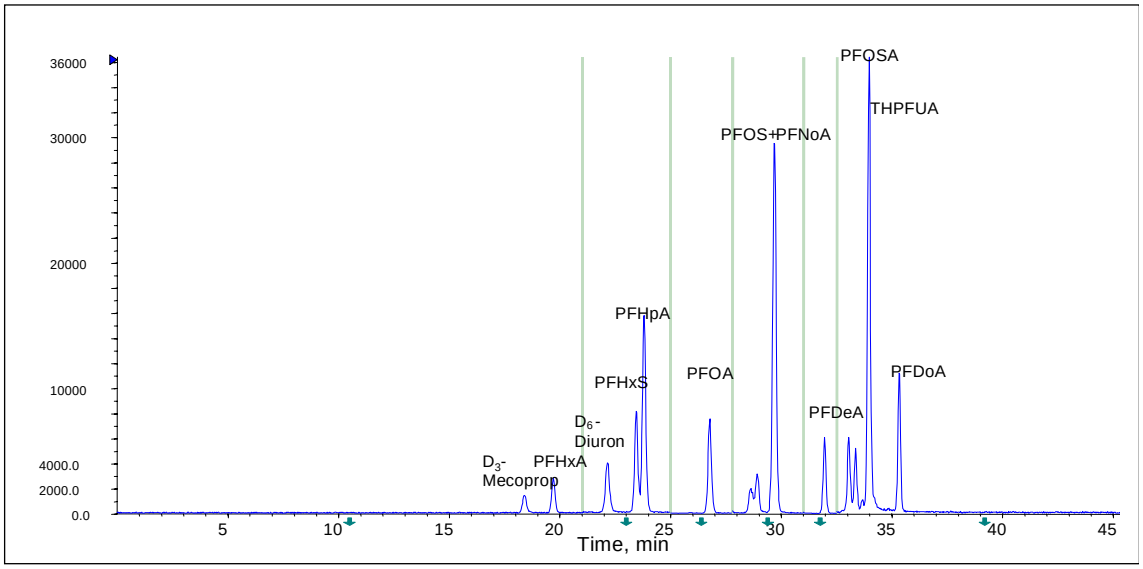

Abbildung 6 Chromatogramm (TIC) einer Standardlösung auf einer C18-RP Säule (Synergi™-4 µ Hydro-RP; 75x2mm; Wasser/Methanol –Gradientenprogramm von 20 % bis 95 % Methanol, 10 mM Ammoniumacetat/Essigsäure Puffer, Fluss: 200 µl/min), 2003

In den Chromatogrammen der Biotaproben war das n-Isomer des PFOS durch eine unbekannte Komponente gestört, die vom PFOS-Signal unvollständig getrennt war und dessen Auswertung beeinträchtigte. Durch Kombination der beiden Säulentypen (Phenyl 50 mm + Hydro 75 mm) konnte die Trennung so optimiert werden, dass die unbekannte Komponente vollständig getrennt wurde. Da diese Säulenkombination auch für die anderen Kompartimente vorteilhaft war, wurde sie ebenfalls für die Analyse von Wasser-und Sedimentproben verwendet (Abbildung 7) (s. Kap 6.2.7).

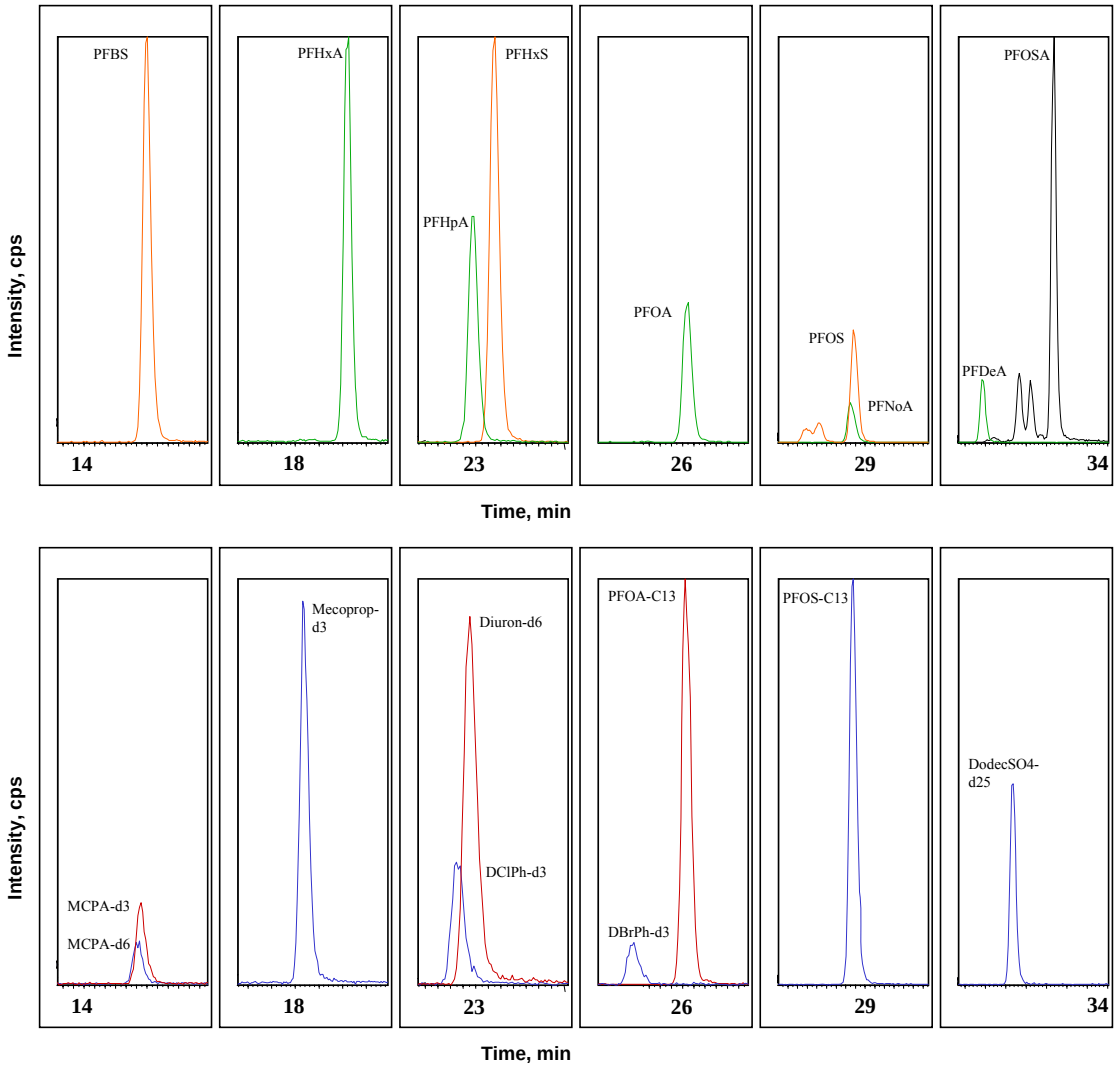

Abbildung 7 MRM-Chromatogramme der PFC (oben) und der Internen Standardverbindungen (unten); Säule: Synergi^{TM}-4µ-Polar RP, 50x2mm + 4µ-Hydro-RP, 75x2mm; Wasser/Methanol – Gradientenprogramm von 20 % bis 95 % Methanol, 10 mM Ammoniumacetat/Essigsäure Puffer, Fluss: 200 µl/min; ab 2005

Abbildung 8 zeigt die unter den optimierten Bedingungen aufgenommene HPLC-ESI-MS-MS-Chromatogramme von Standardlösungen sowie Wasser-, Sediment- und Fischleberproben. Aufgrund der hohen MS-MS Selektivität zeigen auch reale Proben meist HPLC-MS/MS-Chromatogramme mit nur geringem chemischen Untergrund. Die HPLC-MS-MS-Methode ist für alle Matrizes gleichermaßen geeignet. Deutlich unterschiedlich war allerdings die Probenvorbereitung (Extraktion und Clean-up). Wasserproben wurden mittels Festphasenadsorption (SPE) extrahiert und angereichert;

der eluierte Extrakt konnte ohne weitere Aufreinigung analysiert werden. Sediment- und Biotaproben wurden durch Mehrfach-Extraktion mit Methanol extrahiert; die Rohextrakte mussten jedoch vor der HPLC-MS-MS-Analyse noch vorgereinigt werden (s. Kap. 6.2.5 bis 6.2.7).

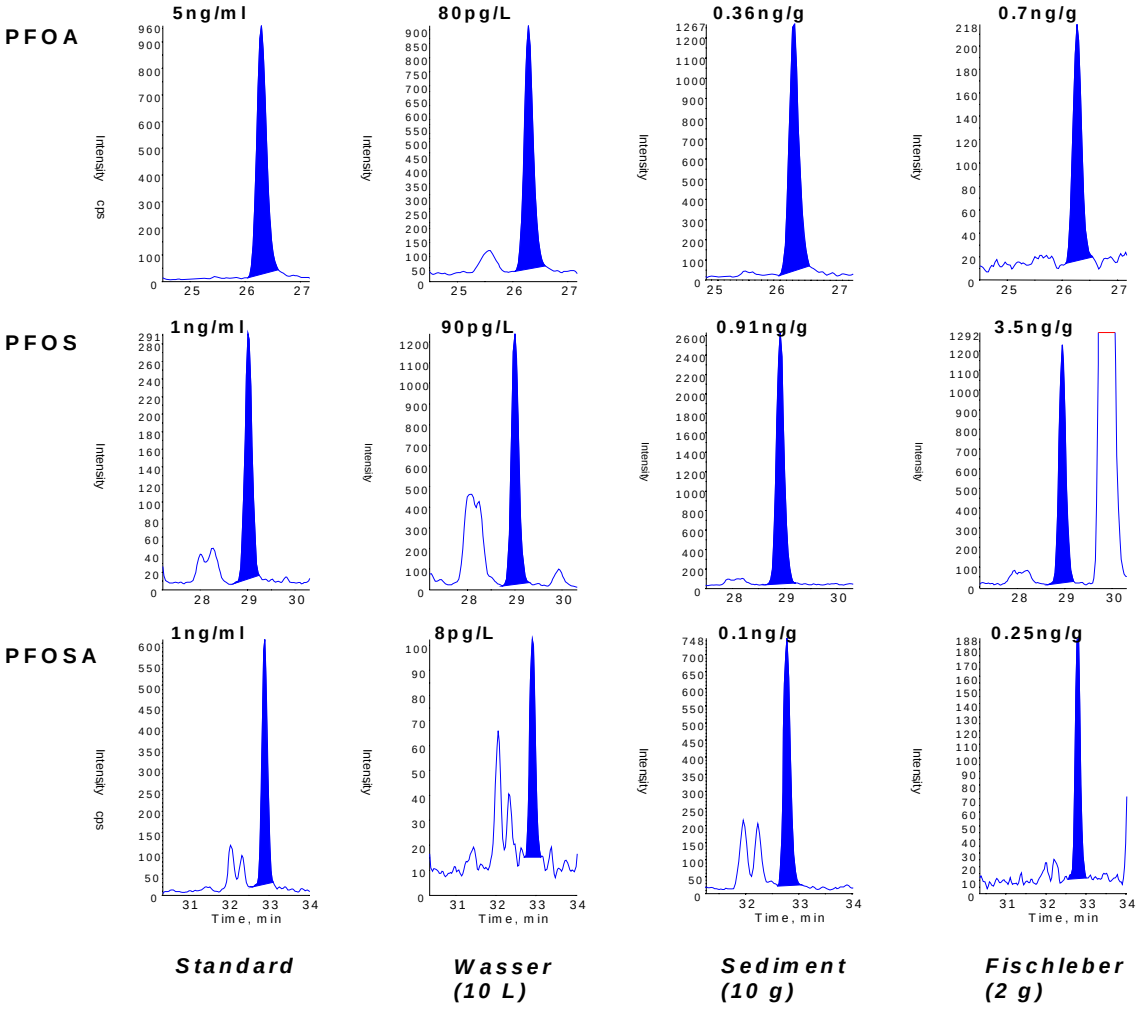

Abbildung 8 MRM-Chromatogramme realer Proben und einer Standardlösung in der Nähe der Bestimmungsgrenzen, (Säule: Synergi-4µ-Polar RP, 50x2mm + 4µ-Hydro-RP, 75x2mm; Wasser/Methanol –Gradientenprogramm von 20 % bis 95 % Methanol, 10 mM Ammoniumacetat/Essigsäure Puffer, Fluss: 200 µl/min)

In den Chromatogrammen von Standardlösungen und Umweltproben waren für PFOS und PFOSA neben dem Peak für das lineare n-Isomer stets auch Signale für mehrere verzweigte Isomere zu erkennen. Deren Peakflächen waren bei der Quantifizierung zu

berücksichtigen, wobei der Kalibrierfaktor vom n-Isomer übernommen werden musste, da von den verzweigten keine Einzelstandards zur Verfügung standen (s. 6.2.4).

6.2.3 Standards und Reagenzien

Zu Beginn des Projekts gab es Probleme bei der Beschaffung hochreiner Standard-Substanzen. Das zunächst beschaffte PFOS-Präparat (von der Fa. Strem) enthielt eine Reihe von homologen und isomeren PFC-Verunreinigungen, so dass seine Verwendung als Kalibrierstandard nicht möglich war. Erst die Beschaffung eines weiteren PFOS-Standards von der Fa. Fluka führte zu einem homologen-reinen Präparat. PFOS und PFOSA enthielten neben den n-Isomeren aber noch immer Anteile verzweigter Isomere, die jeweils ca. 20 % (Flächenwerte) ausmachten. Verzweigte Isomere entstehen bei der Synthese von PFOS durch Elektrofluorierung, da unter den drastischen Reaktionsbedingungen C-Kettenbrüche und Umlagerungen stattfinden. Auch in Umweltproben sind diese Isomere stets vorhanden, allerdings können die Verhältnisse untereinander variieren (Abbildung 9, s.a. Abbildung 8). Seit 2006 ist auch isomeren-reines PFOS von der Fa. Wellington erhältlich, mit dem eine genauere Kalibrierung möglich ist.

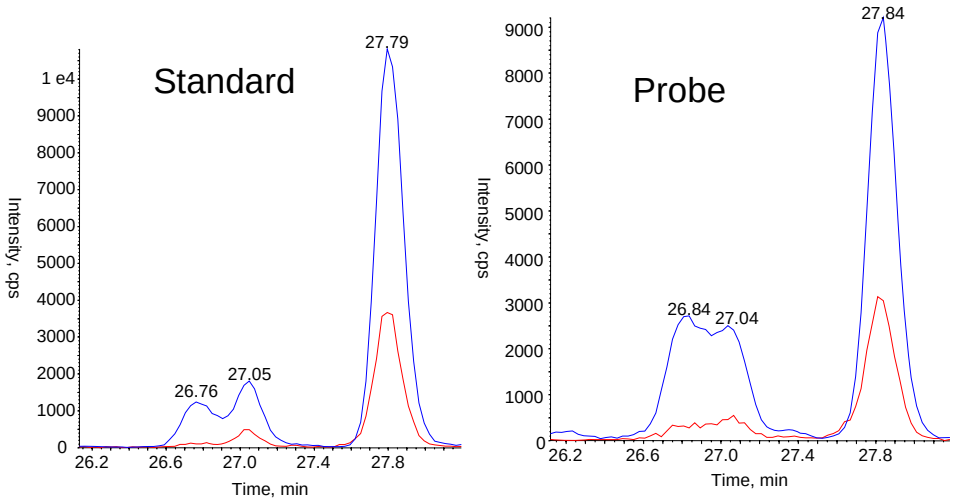

Abbildung 9 Lineare und verzweigte Isomeren von PFOS in einer Standard-Lösung und einer realen Meerwasserprobe (blau: m/z 80, Quantifier; rot: m/z 99: Qualifier)

Zu Projektbeginn standen keine isotopen-markierten PFC als interne Standards zur Verfügung, daher wurde zunächst ein Gemisch deuterierter Pestizide verwendet und durch teilhydrierte 1H,1H,2H,2H-Perfluorundecansäure sowie Perfluordodecansäure ergänzt. Beide PFC-Verbindungen wurden jedoch nicht dauerhaft in den Standards belassen, weil sie ungünstige MS-Eigenschaften, Retentionszeiten und/oder Blindwertprobleme aufwiesen. Ende 2005 wurden die internen Standards durch $^{13}C_2$-PFOA und $^{13}C_4$-PFOS ergänzt.

6.2.4 PFC Quantifizierung

Die Quantifizierung der Zielanalyten erfolgte auf Basis von internen Standards, die vor der Probenaufarbeitung zugesetzt wurden. Bei Meerwasserproben wurde zu Beginn des Projekts ein Gemisch aus mehreren deuterierten Pestiziden und Phenolen (D_3-Mecoprop, D_3-MCPA-, D_6-MCPA, D_6-Diuron, D_3-Dichlorphenol, D_3-Dibromphenol) verwendet, später kamen schrittweise perdeuteriertes Dodecylsulfat, ^{13}C-markiertes PFOA (ab 8/2005, Ga 446) und PFOS (ab 3/2006) hinzu. Die Sediment- und Biotaproben - einschließlich der meisten Validierungsdaten - wurden überwiegend nach 3/2006 untersucht. Solange ^{13}C-PFC nicht zur Verfügung standen, erfolgte die Quantifizierung durch Bezug auf D_3-Mecoprop, welches sich bei der Pestizid-Analytik bereits als zuverlässige Bezugssubstanz erwiesen hatte. Eine Parallel-Auswertung ergab, dass bei Bezug auf D_3-Mecoprop ca. 16 bis 22 % höhere Werte erhalten werden als bei Bezug auf $^{13}C_2$-PFOA und $^{13}C_4$-PFOS. In der aktuellen Auswertemethode wird PFOA auf $^{13}C_2$-PFOA- bezogen, alle anderen Zielanalyten auf $^{13}C_4$-PFOS. (Die deuterierten Pestizide, Phenole und perdeuteriertes Dodecyl-sulfat dienen als zusätzliche Methodenkontrolle).

Das für die Erstellung von Standardlösungen verwendete PFOS wies einen merklichen Anteil von verzweigten Isomeren auf, der insgesamt etwa 18% des Messsignals betrug. Diese iso-Verbindungen wurden mit der eingesetzten Chromatographie-Trennsäule nicht vollständig getrennt, konnten aber neben dem n-PFOS-Signal als Summenpeak bestimmt werden. Zu ihrer Quantifizierung wurde der gleiche Kalibrierfaktor wie für

die n-Komponente verwendet, da die einzelnen verzweigten Isomeren nicht als Standards zur Verfügung standen. Die getrennte Angabe von n-PFOS und iso-PFOS kann durchaus von Interesse sein, da in Umweltproben je nach Matrix und Herkunft deutliche Unterschiede in den Anteilen der verzweigten Isomere zu finden waren.[1] Bei den vorliegenden Untersuchungen wurde das noch nicht berücksichtigt, sondern pauschal ein iso-Anteil von 18% rechnerisch angenommen. Bei Proben, die keine verzweigten Isomere enthalten, ergibt sich somit ein maximaler Fehler von +18%. Bei Proben mit einem Anteil verzweigter Isomere von >18% ergeben sich entsprechende Minderbefunde. Die getrennte Erfassung der n- und iso-Verbindungen setzt eine ausreichende chromatographische Auftrennung voraus und wird in den zukünftigen (internationalen) Methodenvorschriften auch angestrebt (Norm-Entwurf ISO/CD 25101).

Beim PFOSA wurde analog vorgegangen. Allerdings war diese Verbindung in vielen Proben nur in sehr geringen Konzentrationen oder gar nicht messbar, so dass der Anteil der verzweigten Isomeren fast immer unter der BG lag.

6.2.5 Analysenmethode für Wasserproben

Aufgrund der zu erwartenden niedrigen Konzentrationen der PFCs in Meerwasserproben ist ein Anreicherungsschritt vor der Messung obligatorisch. Wegen der hohen Polarität der Zielanalyten bietet sich dafür eine Festphasenextraktion (SPE) an. Nach Hansen et al. (2002) lassen sich die perfluorierten Säuren aus Wasserproben mittels SPE an C18-modifizierten Kieselgel anreichern. Bei der Optimierung der SPE-Technik für die Anreicherung polarer Pestizide hatten sich im BSH allerdings Polymermaterialien als leistungsfähiger erwiesen, so dass die Versuche zur Optimierung der PFC Extraktion mit Adsorbentien auf Polymerbasis begonnen wurden (Chromabond

[1] Bei Projektbeginn erschienen die Isomerenmuster von Standards und Wasserproben so ähnlich, dass nur die Hauptkomponente ausgewertet wurde und die zusätzlichen Isomeren-Anteile prozentual addiert wurden. Im weiteren Verlauf des Projektes zeigte es sich allerdings, dass sowohl bei Wasserproben aus anderen Seegebieten als auch bei Sediment- und Biotaproben deutlich unterschiedliche Isomerenmuster vorliegen können (vgl. Abbildung 8).

HR-P, Macherey&Nagel) Die Ergebnisse bezüglich Wiederfindung und Blindwerte waren damit so zufriedenstellend, dass keine weiteren SPE-Materialien getestet wurden. Für die Aufarbeitung von 10-Liter-Proben erwiesen sich Adsorbentmengen von 1,7g bei einer Pumpgeschwindigkeit von 6 l/h als ausreichend. Für eine möglichst günstige Säulengeometrie wurde ein Typ mit Nennvolumen von 12 ml (Durchmesser: 15 mm) gewählt. Durchbruchversuche mit zwei hintereinander geschalteten Säulen zeigten auch bei einem Probenvolumen von 30 L noch keine Substanzen auf der zweiten Säule. Das Verfahren zur Analyse von Meerwasserproben ist in Abbildung 10. schematisch dargestellt; die experimentellen Einzelheiten sind im Anhang 9.4 beschrieben.

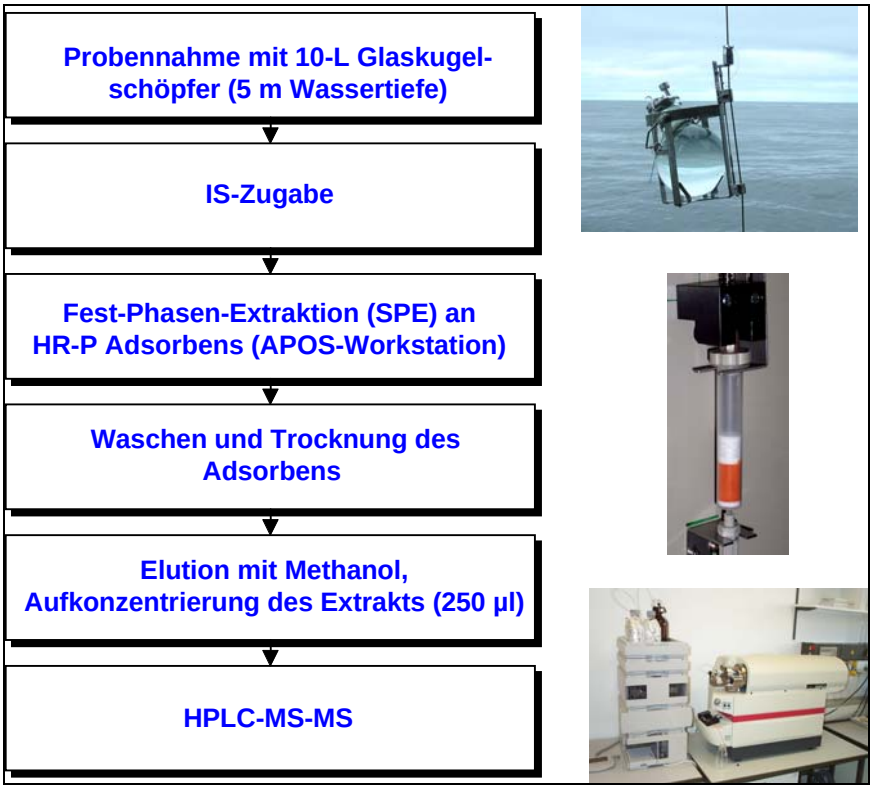

Abbildung 10 Schema für die Analyse von PFC in Meerwasserproben

Für die technische Durchführung der SPE standen im BSH zunächst zwei verschiedene Systeme zur Verfügung. Ein Zymark AutoTrace System für Volumina von 1 bis 6 L und ein im BSH entwickeltes System (EPOS) für Probenvolumina von 10 bis 30 L. Beide Systeme verursachten jedoch aufgrund der verwendeten Fluor-Kunststoff-Bauteile Blindwerte, insbesondere für PFOA. Nach Modifizierung eines EPOS (Austausch von PTFE gegen Polypropylen) wurden die Blindwerte für PFOA von etwa

0,2 ng/L auf 0,06 ng/L abgesenkt, in beiden Systemen verblieben allerdings kritische Bauteile, deren Austausch nicht möglich war. Im Jahr 2004 erfolgte die Neukonstruktion einer Extraktions-Apparatur für halbautomatischen Betrieb und das gleichzeitige Aufarbeiten von 3 Proben (APOS, **A**utomatischer **P**robennehmer für **o**rganische **S**chadstoffe, Abbildung 11). Ziel war eine weitere Verbesserung der Kontrolle der Blindwerte und der Reproduzierbarkeit der Aufarbeitung. Mit diesem System lassen sich PFOA-und PFNoA-Blindwerte von etwa 0,015 ng/L bei einer 10-L-Wasserprobe erzielen, die übrigen PFC sind deutlich niedriger bzw. unter der Bestimmungsgrenze.

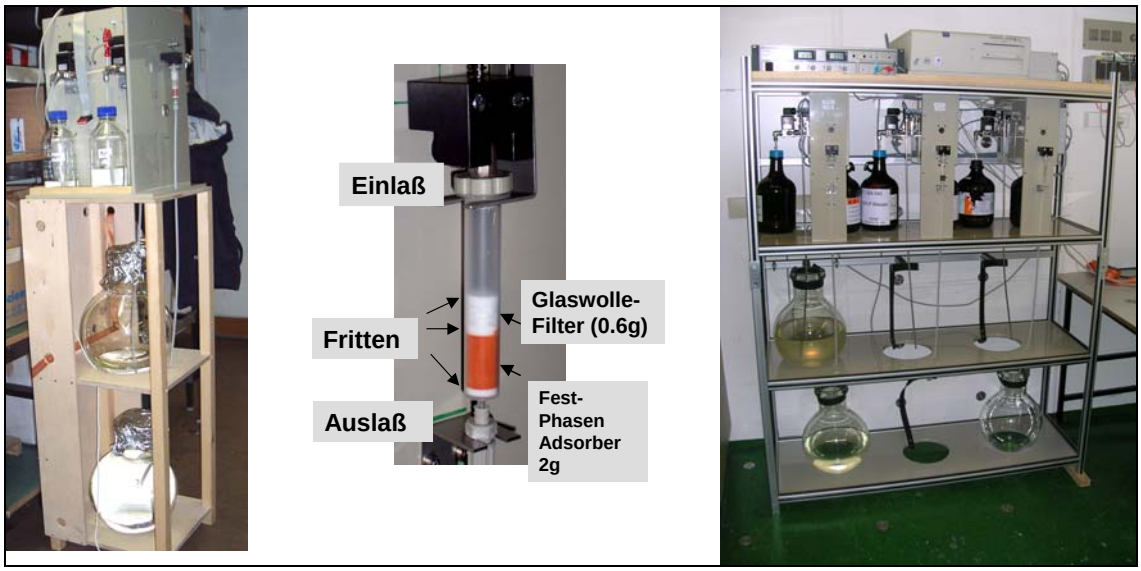

Abbildung 11 Extraktionssystem APOS. Prototyp auf RV Polarstern 2004 (links), 3-fach-Version auf RV Gauss 2005 (rechts), SPE-Säule mit Adsorbent und Glasfaserfilter (Mitte)

Wie in dem Kapitel Methodenvalidierung (6.3) gezeigt wird, werden mit dem erstellten Verfahren verlässliche Ergebnisse erzielt. Die Bestimmungsgrenzen betragen je nach Komponente 2 bis 20 pg/L, und sind damit besser, als in den Projektzielen anfänglich angestrebt (50 pg/L). Wie die Untersuchung realer Meerwasserproben zeigt (Kap. 7.1), reicht die Empfindlichkeit der Methodik aus, um PFC nicht nur in der Nord- und Ostsee zu erfassen, sondern auch in entlegenen Gebieten wie der Grönlandsee.

6.2.6 Analysenmethode für Sedimentproben

Zur Bestimmung von PFC in Sedimenten wurden getrocknete und gemahlene Sedimente eingesetzt; bei sehr feinem (homogenen) Sediment wurde auf das Mahlen verzichtet. Zur Trocknung wurden die Proben 72 Stunden in eine Cleanbench gestellt, die verbleibende Restfeuchte bei dieser Methode betrug etwa 1-3 %. Bei 10 g Sedimenteinwaage war im Extrakt anschließend dadurch etwa noch 0,3ml Wasser enthalten, was beim Aufkonzentrieren zur Messlösung zu Niederschlägen und Analytverlusten führte (Wassergehalt>20%). Zur Entfernung des Wassers und anderer Matrixbestandteile (gelöste Salze) wurde ein zusätzlicher Clean-up-Schritt (SPE-Adsorbtion) durchgeführt.

Eine sequentielle Mehrfachextraktion mit Methanol ergab Ausbeuten von etwa 75% bei der ersten Extraktion, 20% bei der zweiten und 5 % bei der dritten Extraktion, so dass eine Dreifach-Extraktion als ausreichend angesehen wurde. (10 g Sediment wurden mit jeweils 20 ml Methanol 30 min lang bei Raumtemperatur auf einer Schüttelmaschine geschüttelt).

Es wurden zwei Extraktionstechniken getestet: die Extraktion mittels Ultraschallbad und die Extraktion mit Hilfe einer mechanischen Schüttelmaschine. Beide Methoden lieferten bei der Extraktion von dotierten Sedimenten annähernd gleiche Ausbeuten. (Kap. 6.3).

Aus den Rohextrakten fielen teilweise Niederschläge aus, die vor der weiteren Aufarbeitung dekantiert wurden. Ein Teil der Rohextrakte konnte ohne Clean-up nicht weiter als 1,5 ml aufkonzentriert werden, was auf Salze und Wasserreste aus dem Sediment zurückgeführt wurde. Um diese Störungen zu beseitigen, wurde ein Clean-up-Schritt entsprechend der SPE-Extraktion bei der Wasseranalytik nachgeschaltet. Dazu wird der Sedimentextrakt zunächst auf 6 ml aufkonzentriert, mit Wasser auf 60 ml verdünnt und über eine SPE-Säule gegeben. Die Säule wird getrocknet, anschließend mit Methanol eluiert und das Eluat auf 0,3 ml aufkonzentriert. Auf diese Weise wurden Wasser- und Salzreste effektiv entfernt und eine klare Messlösung erhalten.

Eine von Powley (2005) beschriebene Aufreinigung mit Hilfe einer Graphit-Kohlenstoff-Säule (Envi-Carb, Supelco) wurde getestet, erwies sich aber als nicht sehr effektiv und wurde daher nicht weiter angewendet. Ein Reinigungseffekt durch Envi-Carb war zwar optisch erkennbar, da die grünliche Färbung der Extrakte verschwand, dieser Effekt wurde aber gerade bei Proben mit viel Wasserresten und Salzrückständen gestört. Da bei der Aufreinigung mit Envi-Carb das restliche Wasser und Salz nicht entfernt werden, ist eine vorgeschalte HR-P-Aufreinigung auf jeden Fall notwendig. Auf die Envi-Carb-Aufreinigung wurde verzichtet, da kein Vorteil bei der Messung der Proben zu erkennen war.

Die optimierte Methode ist schematisch in Abbildung 12 zusammengefasst. Die experimentellen Details sind in Anhang 9.5 beschrieben.

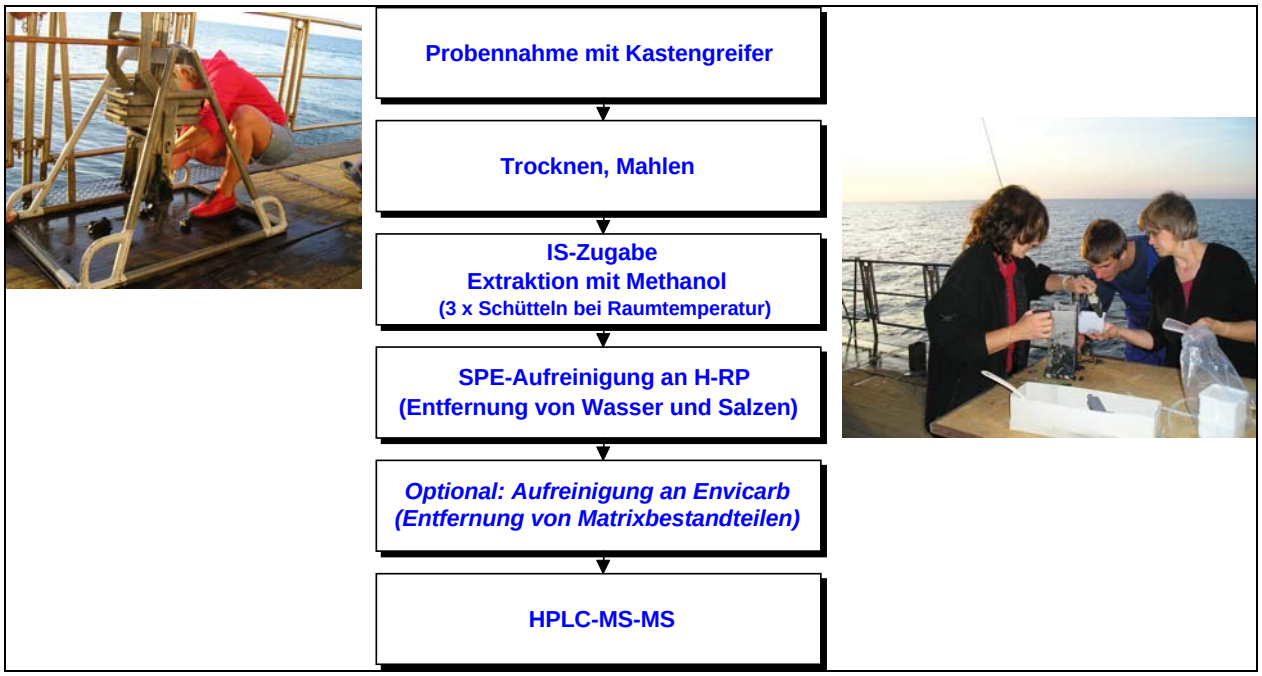

Abbildung 12 Übersichtsschema für die Analyse von PFC in Sedimenten

Der Reinigungsschritt mit Envi-Carb ist optional und nur für Proben mit komplexer Matrix von Vorteil. Die HR-P Reinigung sollte dagegen bei marinen Sedimenten immer durchgeführt werden.

Wie die Ergebnisse der Methodenvalidierung in Kap. 6.3 zeigen, ist die erarbeitete Methode zuverlässig und empfindlich (BG: 0,01-0,13 ng/g). Die Positiv-Befunde von realen Proben zeigen (Kap. 7.2), dass die entwickelte Methode für die Untersuchung von marinen Sedimenten hinreichend empfindlich ist. Die Bestimmungsgrenzen lassen sich durch Erhöhung der Sedimenteinwaage noch weiter verbessern.

6.2.7 Analysenmethode für Biotaproben

Eine in der Literatur beschriebene Methode zur Extraktion von Biotaproben mittels Ionenpaar-Extraktion mit MTBE/Tetrabutylammonium (Kannan, 2001) wurde anfänglich getestet, aber nicht weiter verfolgt, da sehr viele Fettbestandteile mitextrahiert werden, die anschließend nur schwierig zu entfernen waren. Eine Extraktion mit einem polaren Lösungsmittel wie Methanol war dagegen wesentlich effektiver, da Methanol eine gute Löslichkeit für die Zielanalyten aber eine geringere für Lipide aufweist.

Vor dem Extrahieren muss die Biotaprobe zerkleinert werden, um eine möglichst vollständige Extraktion zu erreichen. Bei Fischleber wurde Frischgewebe mit etwas Methanol und internem Standard in einem Potter-Homogenisator (Potter S, Fa. B.Braun/Sartorius) verrührt. Der im Homogenisator verwendete Rührstab besteht am unteren Ende standardmäßig aus PTFE; für dieses Projekt wurde daher von der BSH-Werkstatt eine Version in PP angefertigt. Versuche mit gefriergetrockneter Fischleber waren nicht zufriedenstellend, da dieses Material wesentlich fester und zäher als das Frischgewebe war und dadurch die Zerkleinerung erheblich erschwert wurde. Fischmuskel-Gewebe ließ sich mit dem Potter-Gerät ebenfalls nicht ausreichend zerkleinern; vielmehr war es erforderlich, das Gewebe mit einem Messer möglichst fein zu zerschneiden (gefroren, quer zur Faserrichtung).

Aus dem Rohextrakt mussten Wasser, Salze und Lipide entfernt werden, um ein messfähiges Konzentrat zu erhalten. Da bei der Aufarbeitung der Rohextrakte durch Wasser und Salze ähnliche Probleme wie bei der Sedimentanalytik auftraten, bot sich auch hier ein Clean-up-Schritt durch die SPE-Methode mit HR-P-Adsorbens an.

Zur Lipid-Abtrennung wurden zunächst Standardmethoden wie die Adsorptionschromatographie an Kieselgel und die GPC getestet. Beide waren jedoch nicht erfolgreich, da z.T. Blindwertprobleme auftraten, einige PFC nur unvollständig wiedergefunden wurden und das Fett nicht von den PFC getrennt werden konnte. Schließlich gelang eine ausreichende Abtrennung der Fette durch stufenweises Ausfrieren bei –20°C aus methanolischer Lösung. Anhand von Vorversuchen wurde sichergestellt, dass die Zielanalyten in Lösung verbleiben, wenn das Methanol/Wasser-Verhältnis mindestens 80/20 beträgt. Durch sequentielles Ausfrieren, Abzentrifugieren und Einengen wurde der Rohextrakt von ca. 30 ml auf ca. 0,8 ml eingeengt. Dabei wurden die Lipide so weit abgetrennt, dass eine klare Lösung übrig blieb, die für die HPLC-MS-MS Messung verwendet werden konnte.

Die einzelnen Schritte des optimierten Analysenverfahrens zur Untersuchung von PFC in Biotaproben sind in Abbildung 13 dargestellt. Einzelheiten der Methode sind im Anhang 9.6. beschrieben.

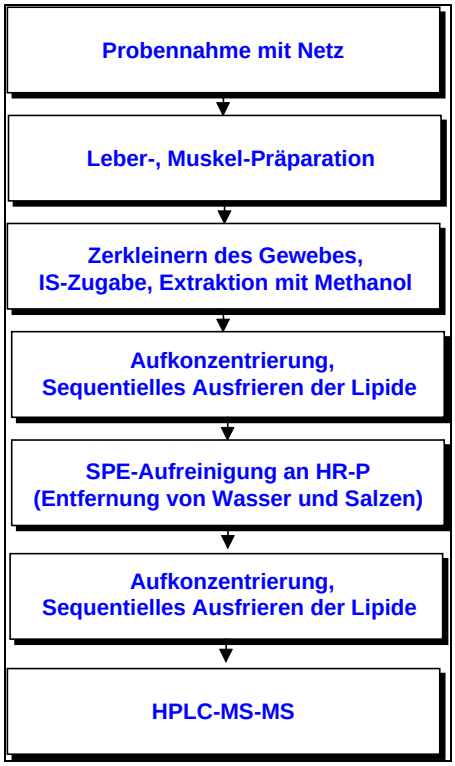

Abbildung 13 Übersichtsschema für die PFC-Analyse in Biota-Proben

Die weitgehende Abtrennung der Lipide führte zu einer erheblich geringeren Belastung der HPLC-Säule. Dies war u.a. an den Retentionszeiten einiger Zielanalyten zu erkennen; die im nicht ausgefrorenen Extrakt und ohne Clean-up deutlich gegenüber einer reinen Standardlösung verkürzt waren (um ca. 0,5 min). Nach Aufreinigung des Extrakts wurden wieder normale, mit reinen Standardlösungen vergleichbare Retentionszeiten beobachtet.

Ein Aufreinigungsschritt mit Envi-Carb führte zu keiner Verbesserung. Sowohl in den MS-MS-Spuren als auch in den Scan-Läufen unterschieden sich die Chromatogramme der mit und ohne Envi-Carb gereinigten Extrakte nicht wesentlich voneinander.

Trotz der Optimierung der Aufreinigung erforderte die restliche Matrixbelastung der Leberextrakte noch ein Feintuning der HPLC Trennung. Auf der Hydro-RP-Säule (Phenomenex; C18-Phase) war das PFOA Signal oft sehr breit und der PFOS Peak manchmal sehr nah an einer Störung. (Abb. 14 und 15, jeweils linkes Chromatogramm). Die Störung beim PFOS trat nur auf dem Massenübergang der Quantifier-Spur, nicht aber auf der Qualifier-Spur auf. Beide Probleme waren bei Verwendung einer Polar-RP-Säule (Phenomenex; Phenyl-Phase) nicht vorhanden (Abbildung 14, Abbildung 15: jeweils rechtes Chromatogramm).

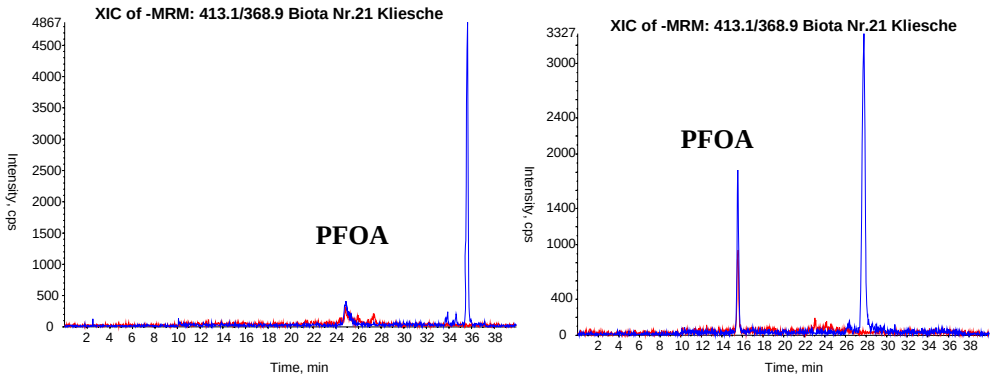

Abbildung 14 Chromatogramme eines Fischleberextrakts nach HPLC-Trennung an einer 4µ-Hydro-RP Säule; 75x2mm, C18-Phase, Phenomenex (links) bzw. an einer 4µ-Polar-RP-Säule, Phenyl-Phase, Phenomenex (rechts); jeweils Wasser/Methanol –Gradientenprogramm von 20 % bis 95 % Methanol, 10 mM Ammoniumacetat/Essigsäure Puffer, Fluss: 200 µl/min

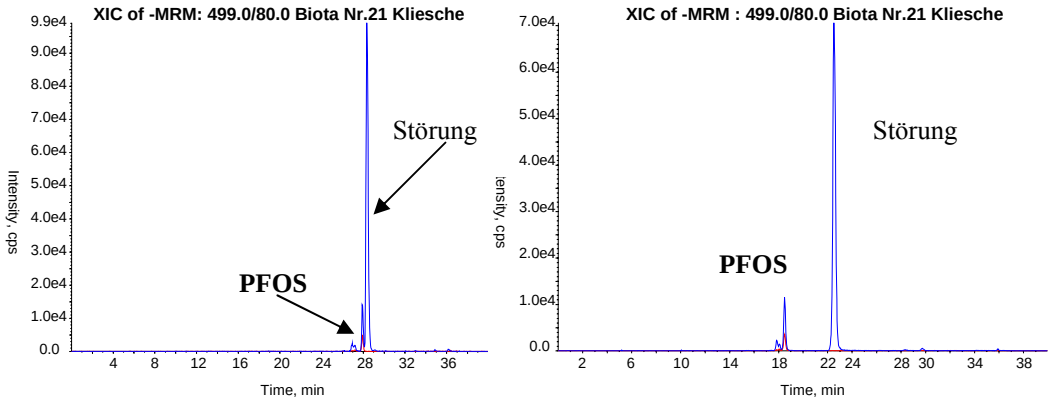

Abbildung 15 Chromatogramme eines Fischleberextrakts nach HPLC-Trennung an einer 4µ-Hydro-RP Säule; 75x2mm, C18-Phase, Phenomenex (links) bzw. an einer 4µ-Polar-RP-Säule, Phenyl-Phase, Phenomenex (rechts); jeweils Wasser/Methanol –Gradientenprogramm von 20 % bis 95 % Methanol, 10 mM Ammoniumacetat/Essigsäure Puffer, Fluss: 200 µl/min

Ein Nachteil der Phenylsäule bestand allerdings darin, dass die anderen Analyten in kürzeren Zeitabständen von der Trennsäule eluieren, so dass nicht so viele Zeitfenster für unterschiedliche Massenübergänge eingerichtet werden können. Durch ein Hintereinanderschalten von beiden Säulen wurde die Trennung noch weiter optimiert, so dass diese Kombination für die nachfolgende Analysen verwendet wurde .

Mit der entwickelten Methode konnte PFOS in allen Biotaproben bestimmt werden (BG 0,6 ng/g FG). Für die anderen PFC sind weitere Optimierungen zur Verbesserungen der Bestimmungsgrenzen wünschenswert, da ihre Konzentrationen in den untersuchten Fischproben deutlich niedriger waren und dadurch das Analyt-zu-Matrix-Verhältnis ungünstiger wurde. Häufig lagen die gemessenen Konzentrationen im Bereich der Bestimmungsgrenze. PFOA (BG 0,4 ng/g FG) war in einigen Proben aufgrund der schlechten Peakform schwer zu bestimmen. Bei der MS-Bestimmung von PFOSA liegt evtl. noch ein „Quenching"–Effekt vor. Dieser ist schwer auszugleichen, da im Gegensatz zu PFOA und PFOS noch kein ^{13}C markiertes PFOSA als Standard zum Einsatz kommt.

6.3 Methodenvalidierung und Kenndaten

6.3.1 Linearität der Kalibrierung

Um den linearen Arbeitsbereich des Meßsystems zu ermitteln, wurden Kalibrierlösungen mit unterschiedlichen Konzentrationen der Zielanalyten und konstanten Konzentrationen interner Standards hergestellt und mit der entwickelten HPLC-MS-MS-Methode vermessen. In Abbildung 16 ist exemplarisch die Kalibierfunktion für Perfluoroctansulfonsäure (PFOS) im Bereich 10 bis 1000 ng/ml dargestellt (IS-Konzentration 50 ng/ml, Injektionsvolumen 10 µl). Es ist zu erkennen, dass die Funktion bis zu einer Analytkonzentration von etwa 200 ng/ml linear ist (Analyt Konz./IS Konz. = 4, Absolutmenge 2 ng). Die meisten in dieser Arbeit untersuchten Proben benötigten nur einen Kalibrierbereich bis 100 ng/ml, so dass keine Linearitätsprobleme auftraten. (Proben mit höheren Konzentrationen wurden ggf. verdünnt.)

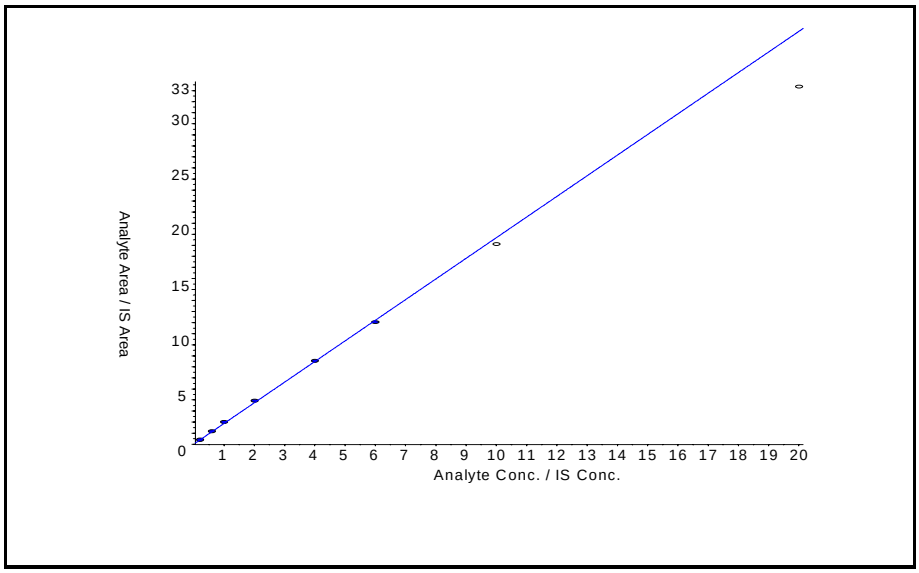

Abbildung 16 Kalibrierfunktion für PFOS; Analytkonzentration 10-1000 ng/ml, Absolutmenge 100 pg bis 10 ng, Massenübergang m/z: 499/80

Als Beispiel für gute Linearität im unteren Konzentrationsbereich ist in Abbildung 17 die Kalibrierfunktion für PFOS im Bereich 0,2 bis 20 ng/ml dargestellt.

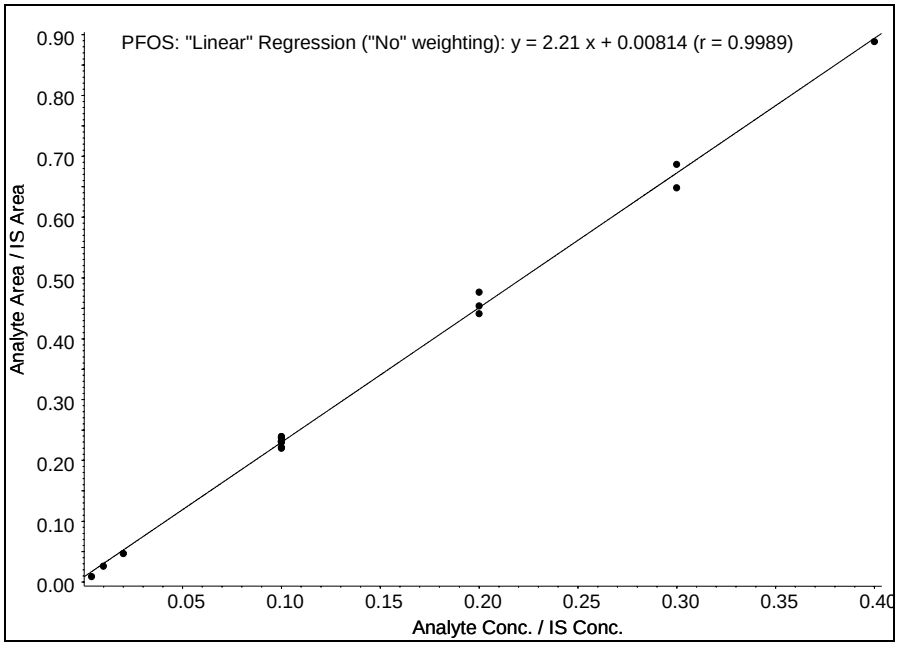

Abbildung 17 Kalibrierfunktion für PFOS im unteren Arbeitsbereich; Analytkonzentration: 0,2-20 ng/ml, Absolutmenge 1 pg bis 100 pg, m/z: 499/80

6.3.2 Blindwerte

Da fluorierte Kunststoffe aufgrund ihrer herausragenden Eigenschaften (chemische Inertheit, Temperaturstabilität) im Laborbereich häufig eingesetzt werden und einige der Zielanalyte aufgrund ihres weiten Anwendungsspektrums ubiquitär in der Umwelt vorkommen, sind Blindwerte ein grundsätzliches Problem bei der Analyse von PFC. Daher wurden Geräte und Bauteile aus Fluorkunststoffen und –elastomeren soweit möglich durch Edelstahl oder PP ausgetauscht. Am auffälligsten waren bei den vorliegenden Untersuchungen Kontaminationen durch PFOA und PFNoA; der Grund hierfür liegt wahrscheinlich daran, dass beide bei der industriellen Herstellung von Fluorpolymeren als Hilfsstoffe eingesetzt werden. Am größten waren die Blindwert-Probleme bei der Analyse von PFC in Meerwasserproben, aber auch für diese Anwendung konnten sie auf ein verträgliches Maß reduziert werden (PFOA und PFNoA < 20 pg/L, übrige PFC < 6 pg/L). Sowohl Probenahme und SPE-Extraktion an Bord als auch Elution und Aufarbeitung im Labor lieferten jeweils messbare Beiträge. Blindwerte durch das HPLC-MS-System waren nur bei PFOA zu beobachten (s.u. 6.3.2.1 und Abbildung 18).

6.3.2.1 Wasserproben

Im Rahmen einer Beprobung von wenig belastetem Meerwasser (Grönlandsee, 2004) wurden die Beiträge einzelner Methodenschritte zum Gesamtblindwert untersucht. Die ermittelten Blindwerte und die Beiträge einzelner Verfahrensschritte sind in Abbildung 18 dargestellt.

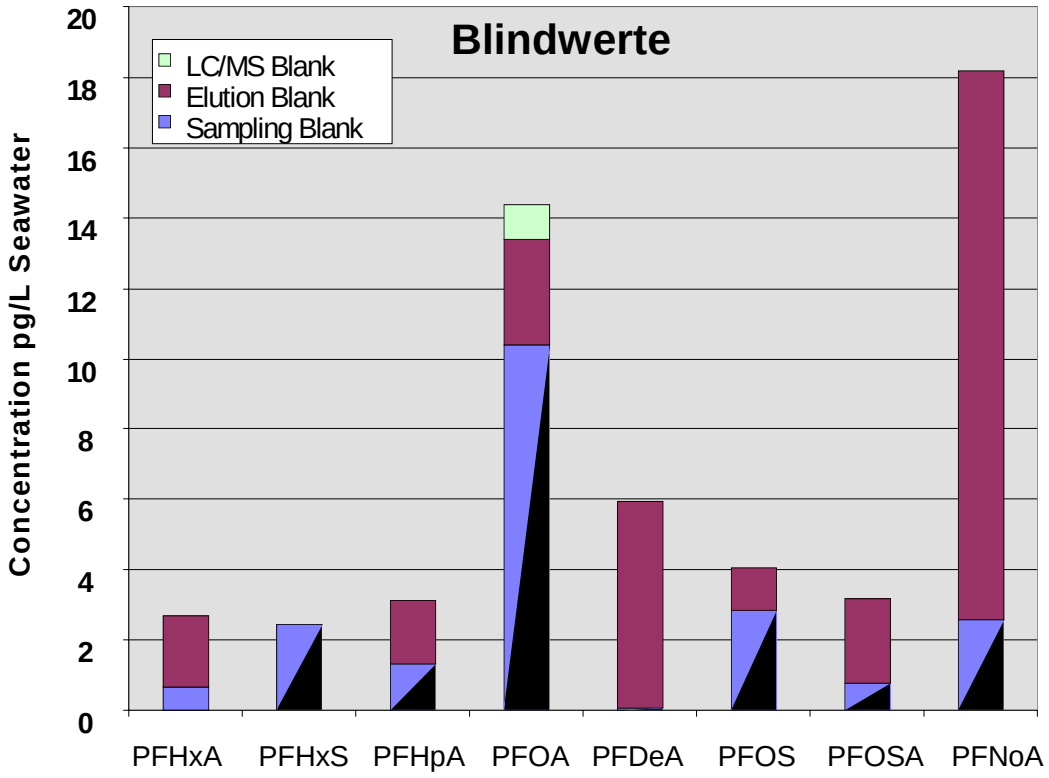

Abbildung 18 Anteile der verschiedenen Bearbeitungsschritte an den PFC-Blindwerten bei der Meerwasseranalytik (Polarstern-Reise ARK20, Juli 2004; Konzentrationen berechnet auf eine 10 L Wasserprobe).

Der Sampling Blank umfasst im Wesentlichen die Arbeitsgänge der SPE-Extraktion (an Bord der Schiffe). Zu seiner Untersuchung wurde eine Meerwasserprobe entsprechend der Vorschrift extrahiert und das aus der Säule austretende Meerwasser für eine zweite Extraktion aufgefangen, mit internen Standards versetzt und als Blindwertprobe erneut extrahiert. Zu dem so ermittelten Blindwert können die folgenden Komponenten beitragen: das Pumpensystem (Ventile, Pumpe), die SPE-Säule, die interne Standard-

lösung, das Prozesswasser zum Auswaschen der Salze und der Trocknungsvorgang (Luft oder Stickstoff). Blindwerte durch die Probenahme aus dem Meer mit Hilfe der 10-Liter- Glaskugelschöpfer sind nicht enthalten.

Der Elutions-Blank umfasst die Aufarbeitung der Probe im Labor und beginnt mit der Elution. Dafür wurde eine entsprechende Menge Methanol in ein Auffanggefäß (Spitzkolben) gepumpt und interner Standard zugegeben. Der erste Schritt der Aufkonzentrierung erfolgte von 50 ml auf 1 ml am Rotationsverdampfer bzw. im letzten Projektjahr an einem Parallelverdampfer mit 12 Gefäßen (Büchi Syncore). Der zweite Schritt von 1 ml auf 250 µl erfolgt durch Abblasen mit Stickstoffgas. Anteile am ermittelten Blindwert stammen aus der Elutionsvorrichtung (Pumpe), dem Methanol, dem Acetatpuffer, dem internen Standard und den Abdampfvorrichtungen.

Der LC/MS-Blank ergibt sich aus der Injektion von reinem Methanol in das HPLC-MS-System und stammt vermutlich überwiegend aus dem Pumpensystem und aus dem verwendeten Eluenten (Methanol/Wasser). Bei der Konditionierung der Trennsäule vor der Probeninjektion sind Bedingungen für die Anreicherung von PFC auf der Trennsäule gegeben. Daher wurde als Vorsichtsmaßnahme der verwendete Eluent A (Wasser) mit einer SPE-Säule vorgereinigt, um ein möglichst niedriges PFC-Niveau zu gewährleisten. Nach Überprüfung der Wasser-Blindwerte aus einer Reinstwasseranlage wird inzwischen das Reinstwasser aus einer Millipore-Anlage direkt verwendet. Ein LC/MS-Blank war nur für PFOA zu beobachten und relativ konstant.

Im Verlauf des Projektes konnten die Blindwerte teilweise noch weiter gesenkt werden. Eine weitere Reduzierung der PFNoA- und PFDeA-Blindwerte konnte z.B. dadurch erzielt werden, dass bei der Aufarbeitung der Extrakte von einem Rotationsverdampfer auf Parallelverdampfer gewechselt wurde. Bei einer Probenahme im Herbst 2005 (südlicher Atlantik) wurden neben speziell durchgeführten Blindwertproben auch eine Reihe von Meerwasserproben mit äußerst niedrigen Schadstoffkonzentrationen analysiert und für die Blindwert-Betrachtung mit herangezogen. Diese repräsentieren das z.Z. aktuelle Blindwertniveau (s. Tabelle 4).

Tabelle 4 Blindwerte der Wasserproben [pg/L] (Zusammenfassung)

Bezeichnung	PFBS	PFHxA	PFHxS	PFHpA	PFOA	PFOS	PFNoA	PFDeA	PFOSA
A. Elutions-Blindwerte (Laboraufarbeitung), Anzahl 25									
Mittelwert, gesamt	0	1	0	1	3	1	3	1	1
STABW, gesamt	0	1	0	2	3	2	8	2	1
rel. STABW, %		193	217	226	93	180	235	160	193
B. Methoden-Blindwerte (SPE+Laboraufarbeitung), Anzahl 14									
Mittelwert, gesamt	11	9	2	1	19	11	20	3	3
STABW, gesamt	10	11	2	2	12	8	13	3	1
rel. STABW, %	89	117	116	143	64	73	66	111	52
C. Proben-Messwerte südlicher Atlantik (ANT23, 15°N-25°S, 2005) Anzahl 14									
Mittelwert	0	3	0	2	6	7	10	0	1
STABW, gesamt	0	2	1	2	8	3	4	0	1
rel. STABW, %		87	222	126	128	48	43	29	79

Danach erscheint auch der SPE-Blindwert für PFOA niedriger als bei vorhergehenden Probenahmen. Die Tatsache, dass einige Meerwasserproben z.T. geringere Werte liefern als die „Methoden-Blindwerte“, zeigt, dass die Methode zur Bestimmung der Blindwerte noch nicht optimal ist und diese z.T. überschätzt; hier besteht noch Optimierungsbedarf.

6.3.2.2 Sedimentproben

Die erzielten Verfahrensblindwerte der Sediment-Methode sind in Tabelle 5 zusammengefasst. Sie umfassen die gesamte Prozedur (Extraktion und Clean-up) und wurden für eine fiktive Probenmenge von 10 g ermittelt und in µg/kg angegeben. Mit Ausnahme des PFOA liegen die im Extrakt gemessenen Werte unter den durch das Signal-Rausch-Verhältnis abgeschätzten Bestimmungsgrenzen. Die Quelle für den PFOA-Blindwert ist bisher nicht eindeutig identifiziert worden.

Tabelle 5 Verfahrensblindwerte der Sediment-Analytik [µg/kg], ( ): Werte <BG

	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

Bei den durchgeführten Untersuchungen traten nur bei der Bestimmung von PFOA Limitierungen durch Blindwert-Probleme auf. Für die PFOA-Bestimmung kann es daher sinnvoll sein, die Probenmenge zu erhöhen, um die Bestimmungsgrenze zu senken (z.B. auf 20 g, wie bei den Untersuchungen in Kap. 7.2 geschehen).

6.3.2.3 Biotaproben

In Tabelle 6 sind die Methodenblindwerte zusammengestellt, die bei der Analyse von PFC in Biota ermittelt wurden. Die Werte wurden für eine fiktive Probemenge von 2 g (FG) ermittelt und in µg/kg angegeben.

Tabelle 6 Verfahrensblindwerte der Biota-Analytik [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	0,035	0,173	0,125	0,196	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	0,015	0,045	0,039	0,199	0,041	0,006	0,003	0,000
STABW	0,121	0,019	0,077	0,056	0,045	0,065	0,013	0,009	0,000
9xSTABW	1,1	0,2	0,7	0,5	0,4	0,6	0,1	0,1	0,000

Die erhaltenen Blindwerte sind bei einigen Proben vergleichbar mit denen der Sediment-Methode, es traten jedoch vereinzelt deutlich höhere Blindwerte auf, welche dementsprechend höhere Bestimmungsgrenzen bedingen [2]. Aufgrund der Peakmuster in den Chromatogrammen der Blindproben kann vermutet werden, dass es sich um Verschleppungen der vorhergehenden Proben aus dem Potter-Homogenisatorgefäß und vom Rührstab handelt. Diese Annahme wird auch dadurch gestützt, dass die

[2] Anscheinend war das Verfahren für die Biota-Bestimmung noch nicht so gut unter Kontrolle wie die beiden übrigen Verfahren. Dies mag daran liegen, dass das Verfahren an zwei Orten (BSH und BFA-Fi) durchgeführt wurde oder dass noch ständig Optimierungen durchgeführt wurden.

Bearbeitung mit dem Potter und das Ausfrieren der Lipide die wesentlichen Unterschiede zwischen der Aufarbeitung von Biota- und Sedimentproben darstellen.

6.3.3 Wiederfindungsraten

Alle Berechnungen wurden auf die den Proben zugesetzten IS bezogen, daher handelt es sich im folgenden immer um relative Wiederfindungsraten.

6.3.3.1 Wasserproben

Die relativen Wiederfindungsraten der Zielanalyten wurden aus der Differenz der PFC-Konzentrationen von dotierten und undotierten Wasserproben ermittelt. Zur Bestimmung wurden Meerwasserproben mit 10-L-Kugelschöpfern entnommen, anschließend mit Internem Standard und Spike-Standard versetzt und mittels SPE aufgearbeitet. Die zugesetzten Spike-Mengen betrugen 0,4 ng/l. Bei vorhergehenden Durchbruchversuchen mit SPE-Säulen konnten keine Analytkonzentrationen größer 1% im Ablauf nachgewiesen werden. Die Vollständigkeit der Elution von der SPE wurde überprüft und beträgt mindestens 97% bei 60 ml Methanol und 1,7 g Adsorbermaterial, wenn entgegen der Beladungsrichtung eluiert wird. Bei gleicher Beladungs- und Elutionsrichtung wird etwa die 2,5-fache Menge an Lösungsmittel benötigt, um alle Komponenten von der Säule zu eluieren. Bei unzureichender Elutionsmittelmenge bleiben bevorzugt die Sulfonsäuren auf der Säule zurück, sie benötigen etwa die doppelte Menge an Methanol wie die Carbonsäuren. Die relativen Wiederfindungen von zwei Proben-Serien sind in Tabelle 7 zusammengefasst. Die meisten Werte liegen zwischen 93 und 110 %.

Tabelle 7 Wiederfindungsraten [%] dotierter Wasserproben (Level 0,4 ng/L)

		PFBS	PFHxA	PFHpA	PFHxS	PFOA	PFOS	PFNoA	PFDeA	PFOSA
Ga 446	Mittelwert	na	107,2	107,9	122,2	97,6	109,8	116,4	108,9	107,7
	STABW		2,7	1,9	7,4	3,3	16	8,9	5,4	9,6
Ga 442	Mittelwert	na	66,8	93,1	106,3	98,9	97,9	108,5	98,3	99,9
	STABW		5,1	11,5	11,2	18,2	8,4	4,8	6,3	8,1

6.3.3.2 Sedimentproben

Die Wiederfindungsraten wurden aus der Differenz der PFC Konzentrationen von dotierten und undotierten Sedimentproben ermittelt. Die Zugabe des internen Standards und des Spike-Standards erfolgte in die methanolische Sediment-Suspension. Anschließend wurden die Proben entsprechend der Vorschrift in Anhang 9.5 dreimal mit Methanol extrahiert. Die Versuche wurden mit getrocknetem und gemahlenem Sediment durchgeführt, das mit 1 µg/kg TM dotiert worden war. Unter den gegebenen Bedingungen wurden mindestens 97% der Zielanalyten aus der Sedimentprobe wiedergefunden. Die Quantifizierung der PFC erfolgte über das ^{13}C markierte PFOS, nur bei PFOA über das ^{13}C markierte PFOA. Die Wiederfindungen dotierter Analyten mit einem Sediment aus der Deutschen Bucht sind in Tabelle 8 angegeben. Es handelt sich hierbei um relative Wiederfindungsraten, bezogen auf die internen Standardverbindungen. Da sich die Berechnung der Wiederfindungsraten auf das Gesamtverfahren bezieht, werden die potentiellen Verluste aller Einzelschritte (Extraktion, Aufarbeitung, Clean-up) erfasst.

Tabelle 8 Relative Wiederfindungen dotierter Sediment-Proben [Angaben in %; Dotierungslevel: 1 µg/kg TM]

	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
Mittelwert	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

Die Mittelwerte der Wiederfindungsraten liegen zwischen 72 und 125 %. Die geringsten Werte werden mit 72 % für Perfluoroctansulfonamid (PFOSA) beobachtet. Etwas erhöhte Wiederfindungsraten wurden für Perfluorhexansulfonat (PFHxS) ermittelt. Möglicherweise wird das PFHxS und PFOSA von der Matrix anders beeinflusst als der interne Standard - ^{13}C markiertes PFOS.

6.3.3.3 Biotaproben

Die Wiederfindungsraten wurden aus der Differenz der PFC Konzentrationen von dotierten und undotierten Leberproben (Mischprobe aus 6 Fischlebern, Frischmaterial) ermittelt. Die Zugabe des internen Standards und des Spike-Standards erfolgte im Homogenisator zu Beginn der Homogenisierung. Anschließend wurden die Proben entsprechend der Vorschrift (Anhang 9.6) dreimal extrahiert. Die Leberproben wurden mit jeweils 1 ng/g der einzelnen PFC versetzt, bei PFOS wurde wegen der relativ hohen Gehalte in den Leberproben 10 ng/g zugegeben. Die Quantifizierung der Analyten erfolgte über das ^{13}C-markierte PFOS, bei PFOA über das ^{13}C-markierte PFOA. Die Wiederfindungsraten der 9 untersuchten PFC aus den dotierten Leberproben sind in (Tabelle 9) zusammengefasst. Sie liegen zwischen 89 und 149 %. Mit Ausnahme der PFHxA (149 %) können die Wiederfindungen als akzeptabel angesehen werden (79 bis 131 %). Die größeren Abweichungen sind wahrscheinlich auf Matrix-Einflüsse zurückzuführen.

Tabelle 9 Relative Wiederfindungsraten dotierter Leberproben [%], Dotierungslevel: (1 ng PFC /g FG, 10 ng PFOS /g /FG)

	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
Mittelwert	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

6.3.4 Methodenpräzision

Die Wiederholpräzision wurde sowohl für das Gesamtverfahren als auch für einzelne Verfahrensschritte untersucht.

Wasser

Anhand eines Wasserextrakts wurde zunächst die Messpräzision der HPLC-MS-MS Bestimmung untersucht. Die Präzision einer Fünffachbestimmung ist in Abbildung 19

veranschaulicht. Mit einer mittleren Standardabweichung von 2 bis 5 % kann sie als sehr gut bewertet werden, zumal die Konzentrationen der PFC sehr niedrig, im Bereich von 0,1 bis 0,6 ng/L lagen. Sinken die Konzentrationen in den Bereich der Bestimmungsgrenze – wie bei PFDeA und PFOSA -, steigen die STABW deutlich auf 15 –20 % an.

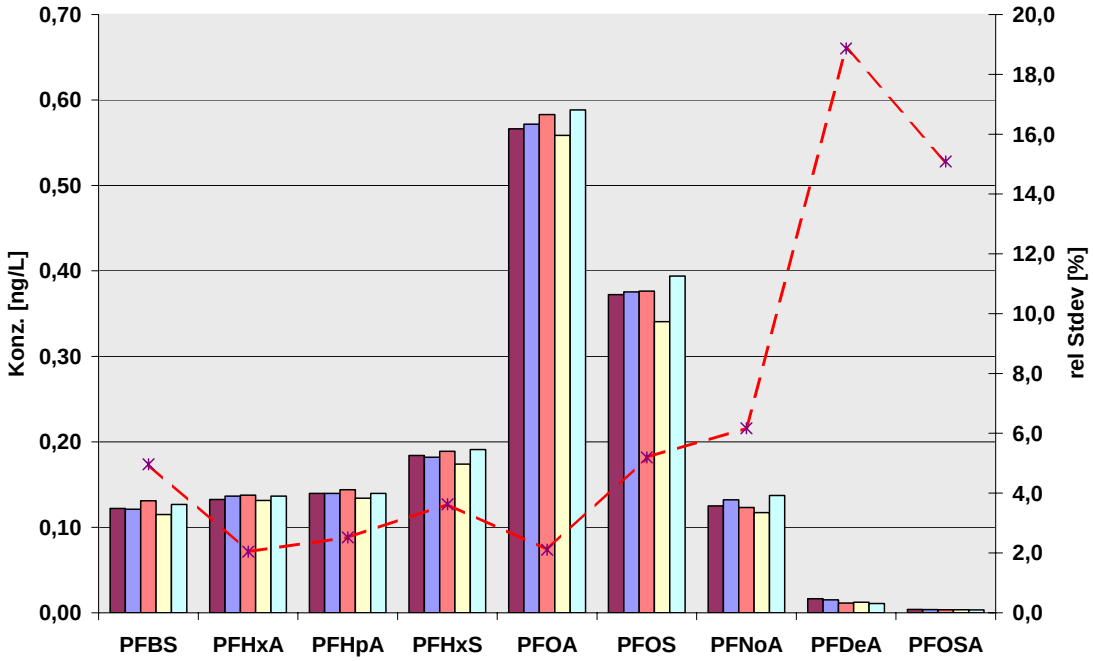

Abbildung 19 Messpräzision – 5-fach Bestimmung eines Wasserextrakts (Balken: Konzentrationen; Linie: rel. Standardabweichung)

Die Präzision des Gesamtverfahrens wurde durch sechsfache Beprobung eines Meerwassers aus der Ostsee untersucht. Diese Wiederholpräzision, die alle Schritte des Verfahrens (Beprobung, Extraktion, Elution, Aufkonzentrierung und Messung) beinhaltet, ist für die meisten Stoffe sehr gut. Wie Abbildung 20 zeigt, liegen die STABW mit 4 bis 5 % nur geringfügig über denen der reinen Messpräzision. Eine deutliche schlechtere Präzision war nur für PFNoA zu beobachten, die sich mit den hohen und variablen Blindwerten bei dieser Verbindung erklären lässt (s. 6.3.2).

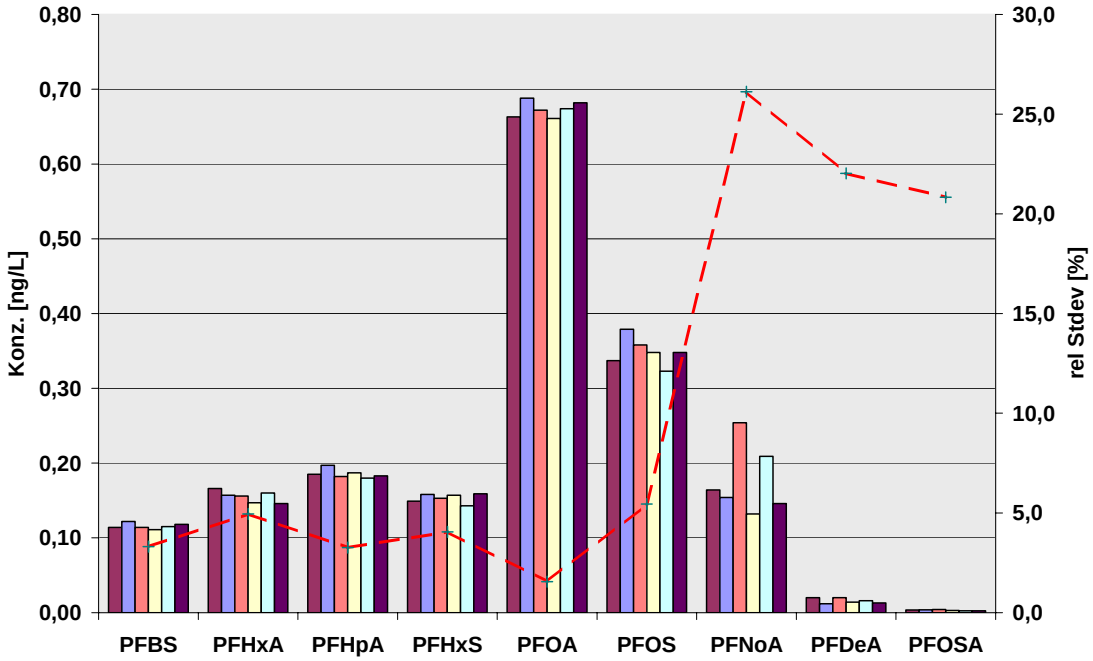

Abbildung 20 Methodenpräzision (Wasser) – Sechsfache Beprobung und Analyse von Wasserproben aus der Ostsee (Balken: Konzentrationen; Linie: rel. Standardabweichung)

Die Gesamtpräzision des Verfahrens ist allerdings etwas schlechter, da die Präzision zwischen Analysenserien, die an verschiedenen Tagen untersucht wurden, nicht eingegangen ist. Diese Langzeitpräzision wurde noch nicht abschließend untersucht, liegt aber nach ersten Abschätzungen und aufgrund der Erfahrung von anderen Verfahren im Bereich von 10 bis 20 %.

Sedimente

Zur Ermittlung der Methodenpräzision des Sedimentverfahrens wurde ein marines Sediment sechsmal analysiert. Die Ergebnisse sind in Abbildung 21 und Tabelle 38 (Anhang 9.7) aufgeführt und zeigen eine sehr gute Wiederholpräzision im Bereich von 2 bis 5 %.

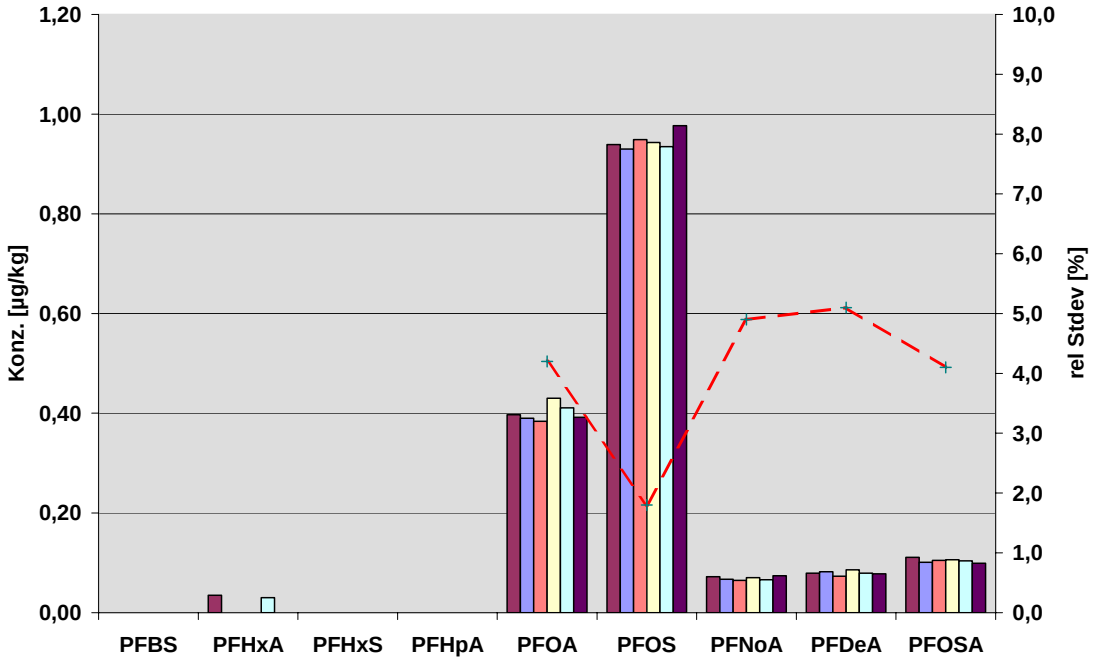

Abbildung 21 Methodenpräzision (Sediment)– sechsfache Beprobung und Bestimmung einer Sedimentprobe (KS 11) (Balken: Konzentrationen; Linie: rel. Standardabweichung)

Da ein nicht dotiertes Sediment verwendet wurde und die Konzentrationen für die kurzkettigen Analyten (PFBS, PFHxA, PFHxS und PFHpA) unter der Bestimmungsgrenze lagen, ließ sich die Auswertung nur für Analyten ab einer Kettenlänge von 8 durchführen. Für die kurzkettigen Verbindungen wurde die Methodenpräzision anhand einer dotierten Probe bestimmt. Die relativen Standardabweichungen bei einer Dreifachbestimmung betrugen hierbei 2,5 bis 3,5 %.

Biota

Die Ermittlung der Wiederholpräzision des Verfahrens zur PFC-Bestimmung in Fischleber wurde anhand einer Mischprobe untersucht, wobei sechs Teilproben parallel analysiert wurden. Die Ergebnisse sind in Abbildung 22 und Tabelle 39 im Anhang 9.7 dargestellt. Wie bei den Sedimenten konnten für die kurzkettigen PFC ($<C_8$) keine Werte angegeben werden, da die Konzentrationen unter der Nachweisgrenze lagen. Die PFOA-Konzentration in der Fischleberprobe lag nahe der BG. Dies hat eine große rel. STABW von 32 % zur Folge. Die große relative STABW für PFNoA ist wahrscheinlich

auf schwankende Blindwerte zurückzuführen. Die Wiederholpräzision für die restlichen drei PFC betrug 3,6 % (PFOS), 4,8 % (PFOSA) und 10,3 % (PFDeA) .

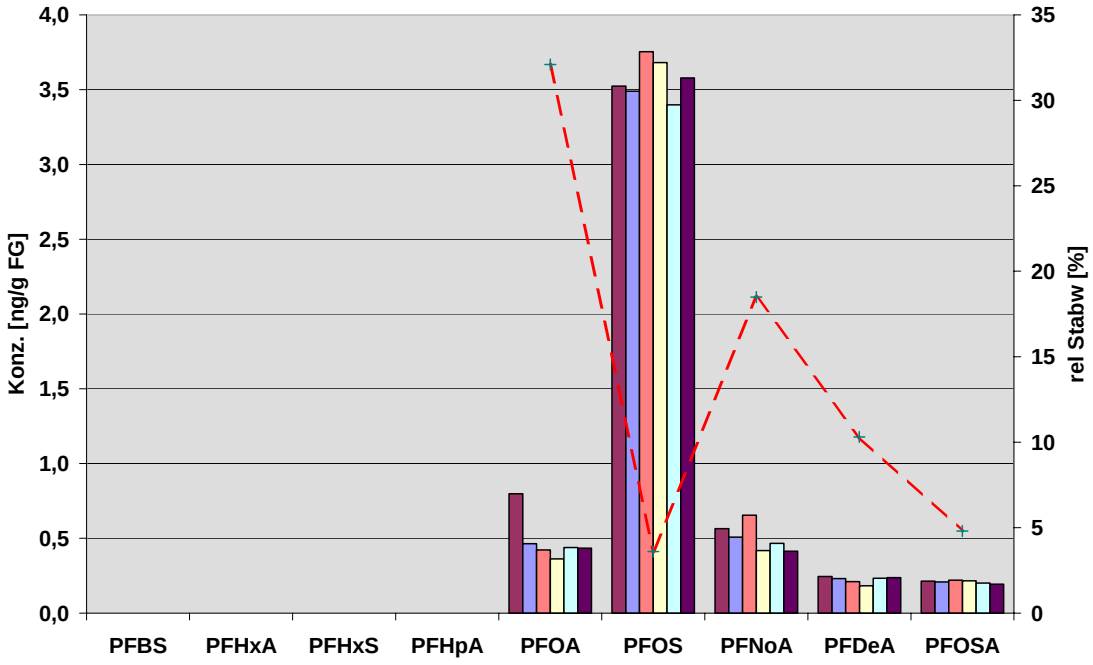

Abbildung 22 Methodenpräzision (Biota)– Sechsfache Analyse einer Fischleber-Mischprobe (Balken: Konzentrationen; Linie: rel. Standardabweichung)

6.3.5 Bestimmungsgrenzen

Wasser

Die Bestimmungsgrenzen für die PFC in Meerwasser wurden anhand realer Proben und für ein Probenvolumen von 10 L abgeschätzt. Dazu wurde das Peak zu Peak-Rauschen der Basislinie (Npp) bestimmt und die für ein Signal-Rausch-Verhältnis von 3 äquivalente Konzentration ermittelt. Bei Analyten mit messbaren Blindwerten wurde die Bestimmungsgrenze als neunfache Standardabweichung der Blindwerte definiert. Der jeweils größere Wert wurde als BG festgelegt. Die BG einiger Messkampagnen sind beispielhaft in Tabelle 10 für drei Fahrten zusammengefasst.

Tabelle 10 Bestimmungsgrenzen für Wasserproben, ermittelt für verschiedene Messkampagnen [pg/L] – S/N: 3 (PP)

	PFBS	PFHxA	PFHxS	PFHpA	PFOA*	PFOS	PFNoA*	PFDeA	PFOSA
Polarstern 20	-	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

***:** Blindwert-limitiert, daher 9* STABW des BW

Sedimente

Die Bestimmungsgrenzen für das Sedimentverfahren wurden ebenfalls wie bei der Wassermethode durch das Signal/Rauschverhältnis ($S/N_{pp}=3$) abgeschätzt. Dazu wurden reale Proben in undotierter und dotierter Form untersucht. In Tabelle 11 sind die Bestimmungsgrenzen für eine Einwaage von 10 g berechnet und aufgeführt. Die auf Basis des S/N Verhältnisses bestimmten Werte liegen mit 0,01 bis 0, 05 µg/kg in einem ähnlichen Bereich wie die BG der Routine-Analytik klassischer Schadstoffe im BSH (0,005 bis 0,02 µg/kg). Beim PFOA wird allerdings die BG durch die Blindwerte limitiert und ist mit 0,13 µg/kg deutlich höher. Bei gering belasteten Proben kann es von Vorteil sein, die Probeneinwaage zu erhöhen und den Blindwert dadurch relativ zu verringern. Bei der Analyse einiger Sedimentproben (Kap. 7.2) wurde mit einer Einwaage von 20 g gearbeitet. Eine geringere Probenmenge (10 g) bietet allerdings Vorteile dadurch, dass bei der Aufarbeitung weniger Lösungsmittel und weniger Arbeitszeit benötigt wird

Tabelle 11 Bestimmungsgrenzen für Sedimentproben [µg/kg TM]

	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

Biota

Die Bestimmungsgrenzen für Biota wurden getrennt nach Fischmatrix (Leber bzw. Filet) anhand von dotierten und undotierten Proben über das Signal/Rauschverhältnis (S/N_{pp}=3) und über die Standardabweichung der Blindwerte (9 x SD (BW)) abgeschätzt.

In Tabelle 12 sind die Bestimmungsgrenzen für die beiden Fischgewebe aufgeführt. Die BG variierten über den Bereich von 0,1 bis 1,1 ng/g FG; PFOS, die für Biota-Proben wichtigste Verbindung, wies eine BG von 0,6 ng/g FG auf. Aufgrund der geringeren Matrix-Belastung wurden für Filetproben deutlich niedrigere Bestimmungsgrenzen nach dem S/N-Verfahren ermittelt als für Leberproben (hoher Fettgehalt). Wahrscheinlich sind die (absoluten) Verluste während der mehrstufigen Aufarbeitung (Ausfrieren/Dekantieren) bei den Leberproben größer als bei den Filet- oder Sedimentproben.

Tabelle 12 PFC-Bestimmungsgrenzen für Biota-Proben [ng/g FG]

	PFBS	PFHxA	PFHxS	PFHpA	PFOA	PFOS	PFNoA	PFDeA	PFOSA
Fischleber									
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	0,2	0,7	0,5	0,4	0,6	0,1	0,1	0,0
Fischfilet									
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	0,17	0,69	0,50	0,40	0,58	0,14	0,08	0,00

Die sehr schwankenden Blindwerte (s. Kap. 6.3.2.3) verhindern z.Z. bei den meisten Komponenten niedrigere Bestimmungsgrenzen. Eine Erhöhung der Probenmenge (wie bei der Sediment-Analytik) ist nur für Filet möglich. Bei Leberproben ist eine Erhöhung der Einwaage wegen der hohen Matrixbelastung und der begrenzten, zur Verfügung stehende Organmenge nicht möglich.

6.3.6 Ringversuch

Im Jahr 2005 wurde an einem im Rahmen des PERFORCE-Projekts (PERFORCE, 2005) durchgeführten und vom Netherlands Institue of Fisheries Research organisierten, weltweiten Ringversuch teilgenommen. Der Ringversuch beinhaltete Umweltproben (Standardlösung, Fischleberextrakt, Wasser- und Fischmuskelpobe) und Humanproben (Blut, Plasma). 27 Laboratorien aus Europa, USA und Japan gaben Ergebnisse zu einer oder mehrerer Matrizes an. Die konventionell richtigen Werte (Sollwert, „assigned value“) wurden aus den abgegebenen Werten der Teilnehmer mithilfe der Cofino Statistik (Cofino, 2000) berechnet. Diese Werte wurden zur Ermittlung der Z-Scores verwendet. Der Z-Score wurde als Abweichung des Ergebnisses des einzelnen Labors von dem konventionell richtigen Wert (sd_a) berechnet, geteilt durch die gewünschte (Ziel) Standardabweichung (sd_t)[3]. Z-Score Werte von $-2 < z < 2$ wurden als zufriedenstellend angesehen (van Leeuwen et al. 2006).

Anhand der Ergebnisse, die in Tabelle 13 für die Hauptkomponenten PFOA, PFOS und PFOSA zusammengefasst sind, lässt sich feststellen, dass die Anzahl zufriedenstellender Ergebnisse ($|z|<2$) stark von der Matrix abhing. Relativ gute Resultate wurden für die Standardlösung und den Fischextrakt erhalten, bei denen die Labore keine Extraktion und keine weitere Aufarbeitung durchführen mussten. Wenig Übereinstimmung wurde dagegen zwischen den einzelnen Laboratorien bei den Ergebnissen der Fischmuskelprobe und der Wasserprobe erhalten. Extraktion und Reinigungsschritte hatten anscheinend einen großen Einfluss auf die Ergebnisse dieser

Tabelle 13 Zusammenfassung der Ringversuchs-Ergebnisse für PFOS, PFOA und PFOSA in verschiedenen Matrizes

Matrix	Standardlösung	Wasser	Leberprobenextrakt	Fischmuskelprobe
PFOS				
Zufriedenstellend $\|z\|<2$	22/29**	5/16	12/22	3/18
Fraglich $2<\|z\|<3$	1/29	2/16	4/22	0/18
Unbefriedigend $\|z\|>3$	6/29	9/16	6/22	15/18

[3] : Z-Score= (Labor-Ergebnis - konventionell richtiger Wert)/(sd_t * konventionell richtiger Wert) sd_t wurde auf 0,125 gesetzt.

Matrix	Standardlösung	Wasser	Leberprobenextrakt	Fischmuskelprobe
PFOA				
Zufriedenstellend |z|<2	21/33**	4/18	10/25	5/20
Fraglich 2<|z|<3	2/33	1/18	5/25	6/20
Unbefriedigend |z|>3	10/33	13/18	10/25	9/20
PFOSA				
Zufriedenstellend |z|<2	10/24**	4/10	6/18	3/14
Fraglich 2<|z|<3	4/24	0/10	0/18	1/14
Unbefriedigend |z|>3	10/24	6/10	12/18	10/14

** Anzahl der Laboratorien, insgesamt übermittelte Datensätze

Matrizes. Die große Varianz, die hierbei zwischen den Laboren auftrat, zeigt, dass die Verfahren noch nicht ausreichend unter Kontrolle sind. Zu beachten ist dabei, dass dadurch auch die Festlegung des konventionell richtigen Wertes negativ beeinflusst wird (s.u.).

Standardlösung

Die Standardlösung diente zur Überprüfung des Analysen-Systems und zur Kontrolle der Qualität der eigenen Standardlösungen; die Ergebnisse sind in Tabelle 14 zusammengefasst. Bemerkenswert sind die z.T. recht hohen Unterschiede zwischen den dotierten (theoretischen) und den Mittelwerten der Teilnehmer (konventionell richtiger Wert, Sollwert, „assigned value“). Mit Ausnahme von PFOA liegen die vom BSH analysierten Werte im akzeptablen Bereich von |z|<2. Der Grund für die größere Abweichung bei PFOA konnte nicht geklärt werden.

Tabelle 14 Vergleich analysierter Werte in der Standardlösung mit dotierten bzw. konventionell richtigen Werten [ng/mL]

	PFHxA	PFHpA	PFOA	PFNoA	PFDeA	PFHxS	PFOS	PFOSA
BSH-Wert	8,67	ND	12,05	ND	8,86	22,22	23,02	55,44
Dotierter Wert	17,8	-	8,4	-	13,5	24	33,3	60,9
Konventionell richtiger Wert	9	-	7,8	-	7,7	23,6	28,6	51,5
Z-Score	-1		5			-1	-1,8	0,6

Wasserprobe

Da es sich um eine undotierte Wasserprobe handelte, konnte nur der konventionell richtige Wert zur Bewertung herangezogen werden (Tabelle 15).

Tabelle 15 Vergleich analysierter Werte in der Wasserprobe mit dotierten bzw. konventionell richtigen Werten [ng/L]

	PFHxA	PFHpA	PFOA	PFNoA	PFDeA	PFHxS	PFOS	PFOSA
BSH-Wert	4,2	2,11	18,75	0,55	0,78	4,45	16,66	1,42
Dotierter Wert	-	-	-	-	-	-	-	-
Konventionell richtiger Wert	5,0	-	19,4	-	0,42	6,3	19,5	1,0
Z-Score	-1		-0,2			-2,2	-1	3,1

Für die wichtigsten Verbindungen, PFOS und PFOA, liegen die BSH-Ergebnisse im Bereich $|z|<2$; auch PFHxA liegt im akzeptierten Bereich. Für 3 Substanzen wurden wegen der geringen Anzahl an Ergebnissen keine Sollwerte angegeben. Von einigen Laboratorien wurden für PFHpA und PFNoA auffallend hohe Werte berichtet, die vermutlich auf Kontaminationen zurückzuführen sind.

Für PFHxS wurde vom BSH ein Gehalt von 4,45 ng/L gefunden, bei einem konventionell richtigen Wert von 6,3 ng/L. Der sich daraus ergebende Z-Score von 2,2 liegt knapp außerhalb des akzeptablen Bereiches. Für PFOSA betrug Z-Score 3,1.

Fischleber-Extrakt

Ein gereinigter und direkt messfähiger Fischleber-Extrakt diente zur Überprüfung der chromatographischen Trennung und MS-Detektion. Für die beiden Hexansäuren PFHxA und PFHxS sowie für PFOS und PFOSA wurden vom BSH z-Scores <2 erzielt, der PFOA-Wert lag etwas zu hoch (z-Score = 3,5). Interessant sind Vergleiche von „dotierten“ Konzentrationen und den konventionell richtigen Werten: Die Tatsache, dass die dotierten Mengen meist über den konventionell richtigen Werten liegen, weist daraufhin, dass die PFC-Analyse bei vielen Teilnehmern noch nicht unter Kontrolle ist. Leider wurde von den Veranstaltern nicht mitgeteilt, wie hoch die PFC-Gehalte des Fischleberextraktes vor der Dotierung waren.

Tabelle 16 Vergleich analysierter Werte im Leberprobenextrakt mit dotierten bzw. konventionell richtigen Werten [ng/mL]

	PFHxA	PFHpA	PFOA	PFNoA	PFDeA	PFHxS	PFOS	PFOSA
BSH-Wert	1,36	0,00	16,07	0,66	11,77	18,75	19,18	5,87
Dotierter Wert	2,7	-	11	-	14	19	45	6,1
Konventionell richtiger Wert	1,7	-	12,3	-	8,9	17,0	19,3	5,6
Z-Score	-1.5	ok	3,5	ok	ok	0,2	0,1	0,3

Fischmuskel-Homogenisat

Die dotierte Fischmuskelprobe (sterilisiertes Homogenisat) diente zur Überprüfung des Gesamtverfahrens.

Tabelle 17 Vergleich analysierter Werte in der Fischmuskelprobe mit dotierten bzw. konventionell richtigen Werten [ng/g FG]

	PFHxA	PFHpA	PFOA	PFNoA	PFDeA	PFHxS	PFOS	PFOSA
BSH-Wert	0,18	0,24	13,85	0,68	2,99	23,99	68,25	41,25
Dotierter Wert	-	-	9,7	-	-	22	4,4	49
Konventionell richtiger Wert	1,0		10,2		2,2	13,2	36,5	20,3
z-Score			2,9			6	6	6

Für PFHxS, PFOS, PFOA und PFOSA lagen die Ergebnisse des BSH deutlich über den Mittelwerten der Teilnehmer, jedoch in der Nähe der dotierten Konzentrationen. Ähnlich wie bei dem Leberextrakt sind auch hier die Eigengehalte der Muskelprobe nicht bekannt. Als Konsequenz muss auch hier kritisch hinterfragt werden, ob die Mittelwerte der Labore als konventionell richtige Werte geeignet sind. Die von uns analysierten Werte liegen z.T. nahe an den „dotierten“ Werten, aber zu hoch im Vergleich zu den Soll-Werten. Dies könnte durchaus dahingehend interpretiert werden, dass die entwickelte BSH-Methode insbesondere die Extraktion besser ist als die der Mehrheit der Teilnehmer.

Fazit:

Berücksichtigt man die vielen ungeklärten Probleme, die durch Schwächen in der Organisation des Ringversuchs bedingt waren, können die Ergebnisse des BSH als gut

bis zufriedenstellend bewertet werden. 13 Z-Scores waren <2 oder ok (im Fall, dass kein konventionell richtiger Wert definiert wurde); sieben waren größer als 2, allerdings vier davon für die Fischmuskelprobe, deren vereinbarter, konventionell richtiger Wert als zweifelhaft eingestuft werden muss.

Tabelle 18 Zusammenfassung der BSH-Ergebnisse des Ringversuchs (Z-Scores)

	Standard-Lösung	Fischleber-Extrakt	Fischgewebe	Wasserprobe
PFHxA	-1	-1,5		-1
PFHxS	-1	0,2	6	-2,2
PFHpA		nd		
PFOA	5	3,5	2,9	-02
PFOS	-1,8	-0,1	6	-1
PFOSA	0,6	0,3	6	3,1
PFNA		ok		
PFDA		ok		

7 Ergebnisse und Diskussion

Die entwickelten Verfahren zur Bestimmung von PFC in Meerwasser-, marinen Sediment- und Biotaproben erreichen die im Projektantrag geforderten Bestimmungsgrenzen bzw. sind z.T. deutlich niedriger. Sie erwiesen sich als hinreichend empfindlich, um Proben aus der Nord- und Ostsee zu untersuchen. Die wesentlichen Kenngrößen der Methoden sind in Tabelle 19 noch einmal zusammenfassend dargestellt. Wiederfindungsraten und Methodenpräzision können für die meisten Komponenten und Matrizes als gut angesehen werden. (s. Kap. 6.3). Anfängliche Blindwertprobleme konnten zufriedenstellend gelöst werden. Allerdings ist sehr große Arbeitssorgfalt und eine ständige Kontrolle der Blindwerte notwendig, um verlässliche Ergebnisse im Ultraspurenbereich auch in der Routine zu erhalten. Dies gilt insbesondere für Wasserproben aus gering belasteten Gebieten wie dem Atlantik.

Tabelle 19 Analytische Kenndaten (Zusammenfassung)

	PFBS	PFHxA	PFHxS	PFHpA	PFOA	PFOS	PFNoA	PFDeA	PFOSA
Bestimmungsgrenzen									
Wasser [pg/L]*	15 - 41	10 - 24	6 -19	12 -39	21 - 30	10 - 21	21 - 30	17 -20	2 - 3
Sediment [µg/kg]	0,03	0,01	0,02	0,03	0,13	0,05	0,03	0,02	
Biota [µg/kg]	1,1	0,2	0,7	0,5	0,5	0,6	0,2	0,3	0,1
Blindwerte (Gesamt-BW)									
Wasser [pg/L]*	0	3 - 9	0 - 2	1 - 2	6 - 19	7 -11	10 -20	0 - 3	1 -3
Sediment [µg/kg]	0,001	0,001	0	0,002	0,043	0,003	0	0	0,001
Biota [µg/kg]	0,062	0,015	0,045	0,039	0,199	0,041	0,006	0,003	0

* abhängig von Seegebiet

7.1 PFC in Meerwasser

PFC wurden mit dem entwickelten Verfahren in über 90 Meerwasserproben an 55 Stationen aus der Nord- und Ostsee untersucht, die in den Jahren 2003 bis 2005 auf insgesamt 5 Fahrten gezogen wurden. Die Beprobungen erfolgten auf den Stationen des Routineüberwachungsprogramms des BSH, das im Rahmen der nationalen und internationalen Monitoringprogramme (BLMP, CEMP, COMBINE) durchgeführt wird. Ferner wurden auf einer Fahrt in den Nord-Atlantik (Grönlandsee) Wasserproben an 20 Stationen in einem industriefernen Gebiet genommen, um Hintergrundwerte und einen möglichen Ferntransport zu untersuchen. (Die Ergebnisse aus den Jahren 2004 und 2005 sind in Tabelle 40 bis Tabelle 42 im Anhang 9.7 zusammengefasst.)[4]

Die PFC konnten in allen Wasserproben nachgewiesen werden. Der Konzentrationsbereich der Einzelstoffe lag zwischen < 2 pg/L und 30 ng/L. (die Maximalwerte wurden in der Elbe gemessen) Von den untersuchten Stoffen waren PFOA und PFOS stets die dominierenden Verbindungen. Die geographische Verteilung der Probennahmestationen in den verschieden Seegebieten sowie die ermittelten PFC-Konzentrationen sind in Abbildung 23 bis Abbildung 27 dargestellt.

[4] Daten aus 2003 sind nicht aufgeführt, da sie in der ersten Entwicklungsphase des Projekts ermittelt wurden und eine größere Unsicherheit aufweisen.

In der Deutschen Bucht (Abbildung 23) war ein klarer Gradient der PFC-Konzentrationen von den Küsten zur offenen See zu beobachten. Die Elbe wurde als wesentliche PFC Quelle identifiziert. PFOS- und PFOA-Konzentrationen lagen zwischen 7 und 30 ng/L. In Küstengewässern wurden PFOA-Werte von 0,54 bis 5,9 ng/L und PFOS-Werte von 0,3 bis 3,1 ng/L beobachtet. In der offenen See variierten die beiden Verbindungen zwischen 0,1 und 0,8 ng/L (PFOA) bzw. 0,04 und 0,4 ng/L. (PFOS).

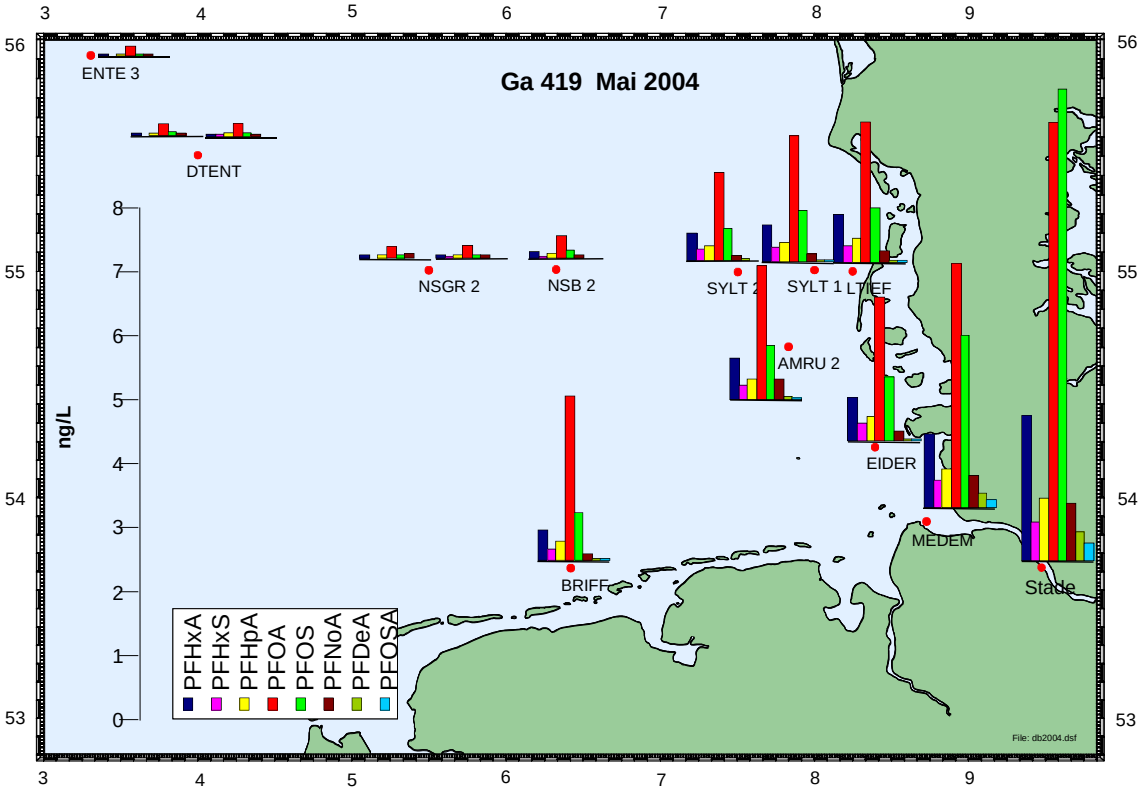

Abbildung 23 PFC-Konzentrationen [ng/L] im Oberflächenwasser (5 m) der Deutschen Bucht im Mai 2004

Beachtenswert sind die unterschiedlichen Konzentrationsgradienten der beiden Verbindungen. Während PFOS und PFOA in der Elbe in etwa gleichen Konzentrationen vorliegen, überwiegt in der offenen See PFOA. Der beobachtete Konzentrationsgradient ist für PFOS wesentlich steiler als für PFOA. Eine Erklärung hierfür, könnte in der - verglichen mit PFOA - höheren Affinität von PFOS zu Schwebstoffen liegen; dadurch wird es durch Sedimentation rascher aus der Wasserphase entfernt als das besser

lösliche PFOA. Diese Hypothese wird durch die Ergebnissee der Sedimentuntersuchungen bestätigt (s. Kap. 7.2).

Im Jahr 2005 wurde die gesamte Nordsee flächendeckend untersucht (Abbildung 24). Die von der Deutschen Bucht zur zentralen Nordsee hin zu beobachtenden abnehmenden Konzentrationen traten wie in den Jahren 2003 und 2004 auf und fanden in nord-westlicher Richtung hin eine Fortsetzung. Diese kann durch Einstrom von gering belastetem Nord-Atlantik-Wasser erklärt werden. In der zentralen und nördlichen Nordsee lagen die Konzentrationen von PFOA und PFOS nur noch bei 0,13 und 0,08 ng/L. Das in den englischen Kanal einströmende Atlantikwasser wies ähnliche PFC-Werte auf (PFOA: 0,1 ng/L; PFOS und 0,15 ng/L). Dabei fiel auf, dass das Verhältnis der PFOA/PFOS-Konzentration am Westrand des Englischen Kanals (z.B. ST 906: 0,67) und in dem im Nordwesten einströmenden Nordatlantik-Wasser (z.B. St 53: 1,75) unterschiedlich war. Gründe hierfür sind z.Z. unbekannt. Das im Oberflächenwasser im Skagerrak ausströmende Ostseewasser zeigt mit 0,54 und 0,28 ng/L PFOA und PFOS-Konzentrationen, die nur geringfügig niedriger sind ist als in der Ostsee selbst (s.u Abbildung 27). Sehr hohe PFC-Konzentrationen zeigten die Stationen vor der Rhein- und Schelde–Mündung. Diese beiden Flüsse sind neben der Elbe die wichtigsten Eintragspfade von PFC in die Nordsee. Auffallend an diesen beiden Stationen waren hohe PFBS-Konzentrationen (St11: 3,9 ng/L; St12: 2,5 ng/L), dem Substitutionsprodukt für PFOS.

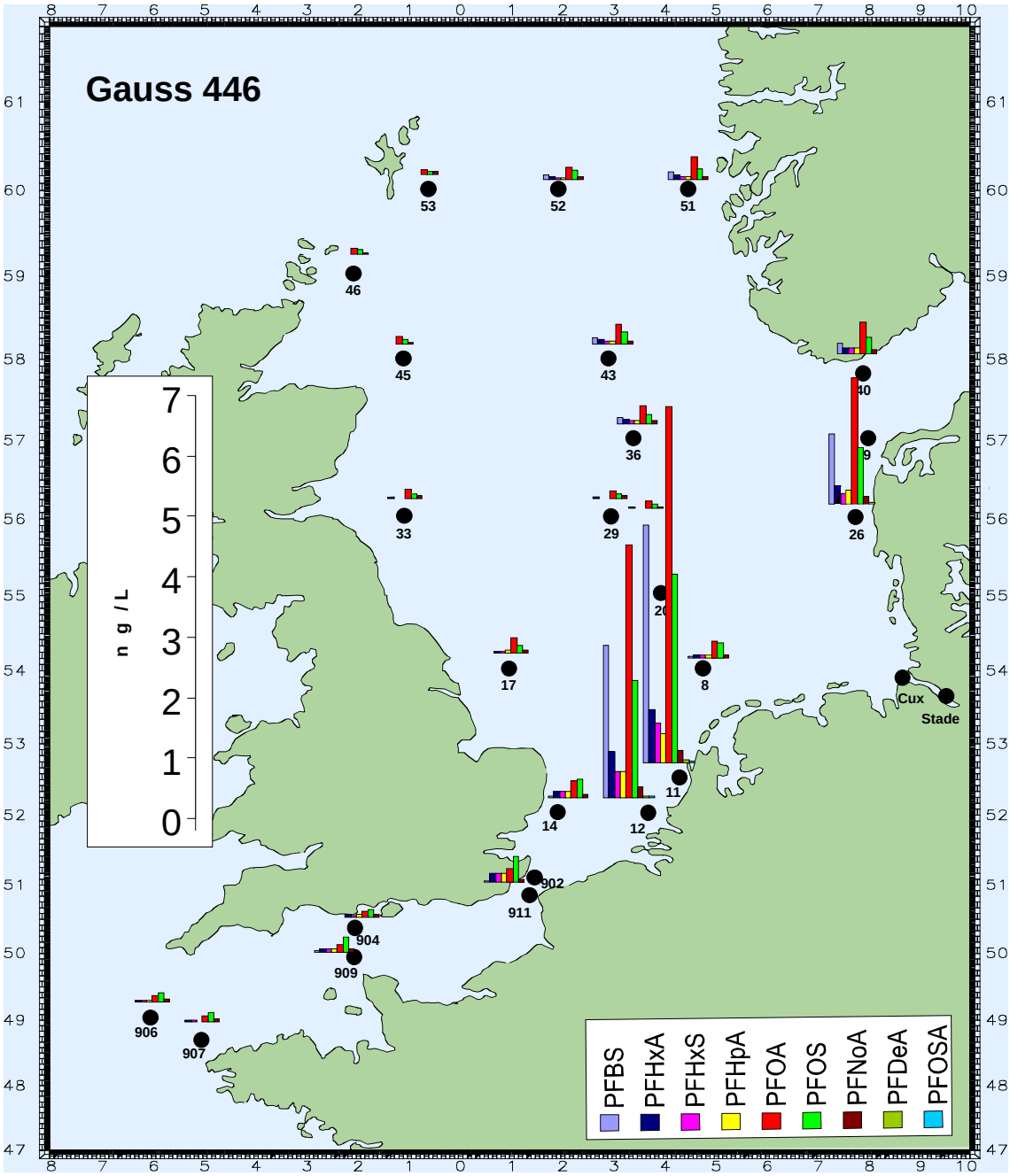

Abbildung 24 PFC-Konzentrationen [ng/L] im Oberflächenwasser (5 m) der Nordsee im August 2005

Um die großräumige Verteilung und einen möglichen Ferntransport der PFC zu untersuchen, wurde bei einer Fahrt im Sommer 2004 das Untersuchungsgebiet nach Norden in den Nord-Atlantik ausgedehnt. Wie Abbildung 25 zeigt, sind selbst in der Grönlandsee noch einige PFC nachzuweisen. Die beobachteten Konzentrationen im

Bereich <10 pg bis 70 pg/L zeigen zum einen die Leistungsfähigkeit der entwickelten Methode, zum anderen das ubiquitäre Vorkommen der PFC in der marinen Umwelt. Auch hier wiesen PFOA und PFOS mit 10 bis 70 pg/L wieder die höchsten Konzentrationen aller PFC auf. Die wenigen Daten reichen nicht aus, um Einzelheiten über Verteilungswege zu diskutieren. Allerdings stehen die gefunden Konzentrationsstrukturen mit den bekannten Strömungen in Einklang. Während die im Vergleich zum zentralen Nordost-Atlantik höheren PFC-Konzentrationen am Ostrand des Untersuchungsgebiets durch den Einstrom des warmen Oberflächenstroms (Golfstrom) aus dem Süden erklärt werden können, stehen die höheren Konzentrationen im Westen vermutlich mit dem kalten Strom aus dem Norden und dem dort noch vorhandenem Meereis im Zusammenhang. Für eine Interpretation der unterschiedlichen Konzentrationsverhältnisse von PFOA und PFOS müsste der Datenumfang erhöht werden.

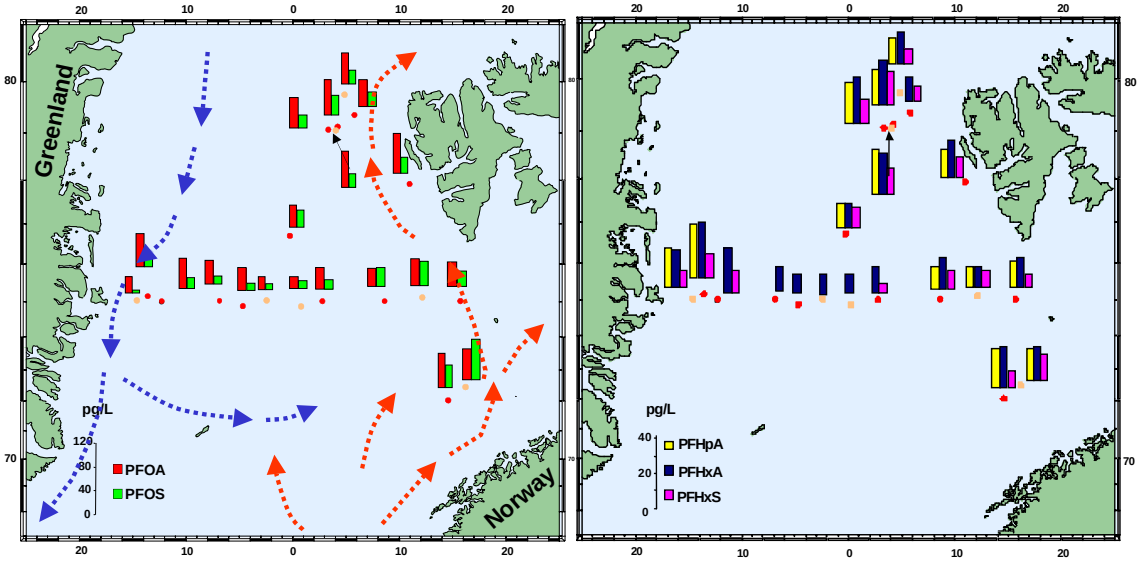

Abbildung 25 PFC-Konzentrationen [pg/L] im Oberflächenwasser (5 m) der Grönlandsee im Juli 2004

Orientierende PFC-Messungen wurden in Schneeproben, die auf einer Eisscholle vor der Grönländischen Küste genommen wurden, durchgeführt. Wie Abbildung 26 zeigt, sind die Konzentrationen im Schnee wesentlich höher als im Wasser. Bemerkenswert ist dabei insbesondere der gegenüber dem Wasser stark erhöhte Gehalt von PFOSA. Auch

hier reichen die Daten nicht aus, um beispielsweise den Einfluss des PFC-Transports über den Luftpfad zu diskutieren.

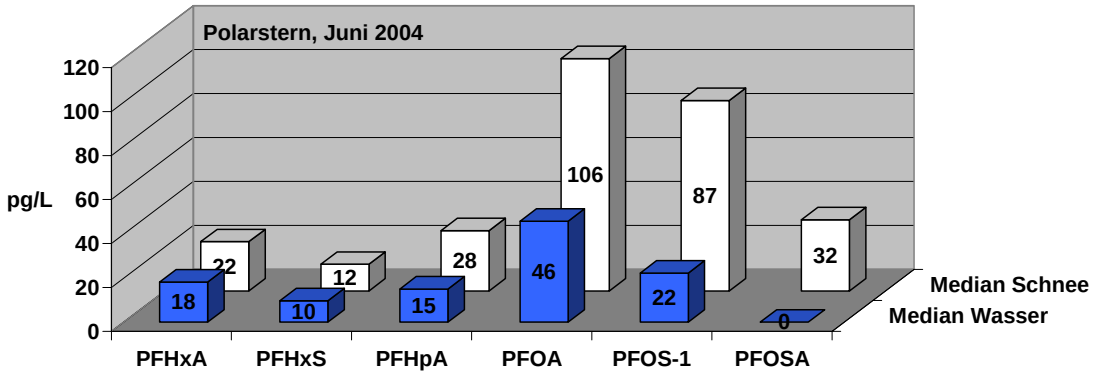

Abbildung 26 PFC-Konzentrationen im Meerwasser und in Schneeproben aus der Arktis

Die Konzentrationsverteilung von PFC in Oberflächenwasserproben aus der westlichen Ostsee wurde im Sommer 2005 untersucht (Abbildung 27). Alle Verbindungen waren in Konzentrationen von 0,1 bis 1,1 ng/L im Meerwasser gut nachzuweisen. PFOA und PFOS waren auch hier die Hauptkomponenten. Die PFC-Konzentrationen unterschieden sich im gesamten Gebiet nur geringfügig. Lediglich im Bereich der Oder-Mündung wurden etwas erhöhte Werte gemessen. Die PFC-Konzentrationsgradienten von der Küste zur See waren sehr viel geringer als in der Deutschen Bucht.

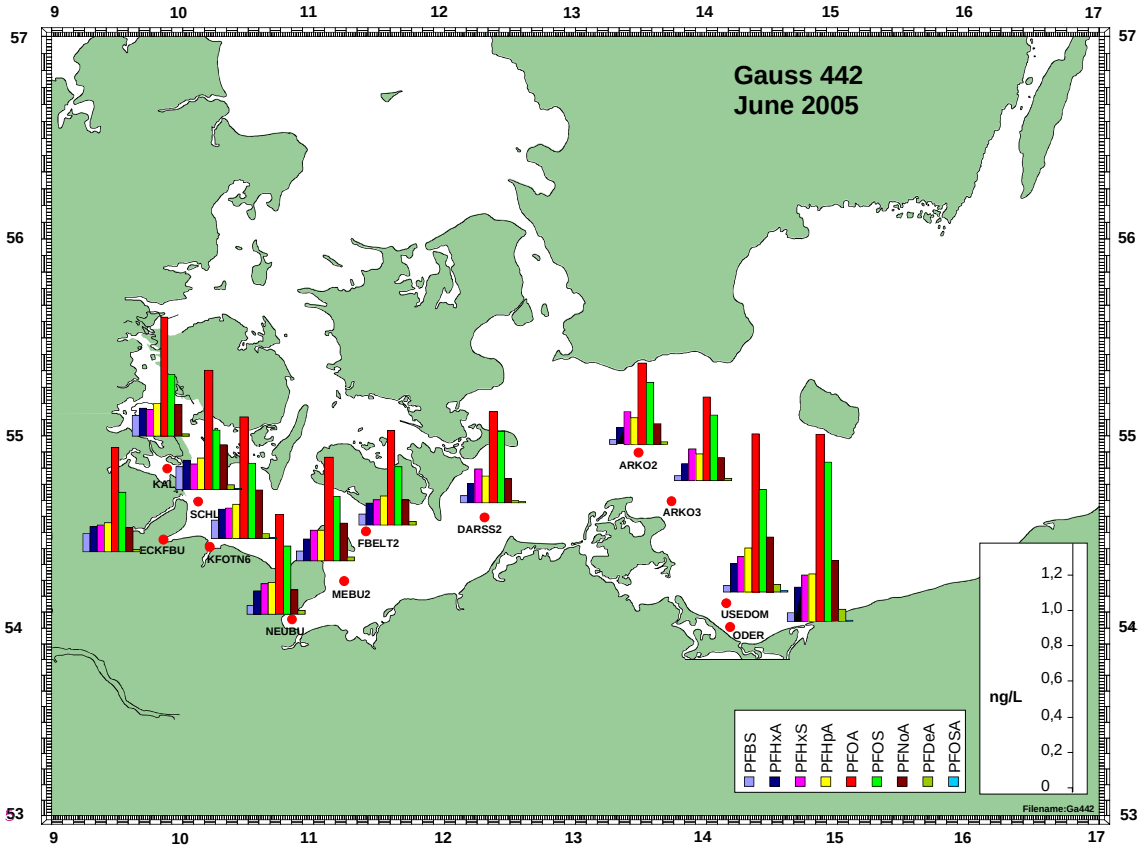

Abbildung 27 PFC-Konzentrationen [ng/L] im Oberflächenwasser (5 m) der westlichen Ostsee im Juni 2005

Im Vergleich zu anderen Schadstoffen sind die PFC-Konzentrationen im Wasser relativ hoch. In der Elbe liegen sie beispielsweise im Konzentrationsbereich von PAK oder Herbiziden. In der Deutschen Bucht liegen sie im Bereich von Herbiziden und deutlich über den Konzentrationen klassischer Schadstoffe, wie HCH, PAK oder PCB. Tabelle 20 vergleicht die Mediankonzentrationen von PFC mit denen ausgewählter Schadstoffe. Daraus geht hervor, dass PFOA und PFOS zu den Schadstoffen gehören, die in der Nord- und Ostsee die höchsten Konzentrationen aufweisen.

Tabelle 20 Mediankonzentrationen von PFC und ausgewählter Schadstoffe im Oberflächenwasser der Elbe und Nordsee [ng/L] (Daten aus den Jahren 2004 und 2005)

Gebiet	Elbe	Küstennah	Offene See
Salzgehalt [psu]	< 0,2	30,81	34,54
SWAnteil [%]	99,43	12,1	1,46
Schwebstoff [mg/L]		2,95	1,14
Anzahl der Werte für die Medianberechnung	2-7	6-40	8-39
PFBS	0,654	1,456	0,028
PFHA	1,99	0,561	0,042
PFHS	1,07	0,283	0,022
PFHxA	1,13	0,332	0,044
PFOA	**7,91**	**2,82**	**0,193**
PFOS	**7,64**	**1,26**	**0,117**
PFNA	1,01	0,178	0,044
PFDA	0,548	0,031	0,000
PFOSA	0,298	0,016	0,004
NAPH	0,817	0,337	0,256
PHEN	2,84	0,344	0,240
FLU	6,80	0,377	0,228
CHRTR	3,86	0,139	0,043
BaP	2,96	0,063	0,010
I123P	2,38	0,068	0,013
CB138	0,368	0,003	0,003
pp´-DDE	0,318	0,002	0,000
HCB	0,415	0,003	0,002
α-HCH	6,81	0,125	0,055
γ-HCH	1,34	0,158	0,084
Bentazon	3,98	0,485	0,000
Mecoprop	4,05	1,02	0,105
Metolachlor	4,62	0,426	0,034
Diuron	26,6	4,86	0,400
Isoproturon	11,6	2,25	0,276
Atrazin	28,15	2,91	0,748
Irgarol	4,23	0,162	0,000
Simazin	6,26	0,854	0,000
Terbuthylazin	9,72	0,614	0,062

Obwohl die Literatur über PFC in den letzten Jahren stark angewachsen ist, gibt es relativ wenige Daten über PFC-Konzentrationen in Wasser, insbesondere im Meerwasser. Tabelle 21 gibt einen Überblick über die in der Literatur berichteten PFC-Konzentrationen in verschiedenen Wasserkörpern.

Tabelle 21 PFC Wasser-Konzentrationen aus der Literatur im Vergleich mit Werten aus dieser Studie

Wasserkörper	PFOS [ng/L]	PFOA [ng/L]	Referenz
Tennessee River (z.T. flussabwärts von Fluorchem.-Produktion)	21 to 140	<25 to 598	Hansen et al. 2002
Meerwasser			Yamashita et al 2004
Tokyo Bucht	12,7 – 25,4	154 – 192	„
Mittlerer Atlantik	0,038 – 0,073	0,1 – 0,15	„
Süd-chines. Meer	0,008 – 0,11	0,16 – 0,42	„
Östlicher Pazifik	0,054 – 0,078	0,14	„
Zentr. u. westlicher Pazifik	0,001 – 0,003	0,015 – 0,035	„
Küstengewässer			So et al. 2004
Süd-Korea	0,04 – 730	0,24 − 320	„
Hongkong	0,09 – 3,1	0,73 – 5,5	„
Pearl River u. südchines. Meer	0,02 − 12	0,24 – 16	„
Große Seen, USA	21 – 70	27 − 50	Boulanger et al 2004
Nord-Atlantik	0,010 – 0,090	0,020 – 0,111	Diese Studie
Offene Nordsee	0,027 – 0,43	0,055 – 0,78	„
Küstengewässer Nordsee	0,28 – 3,1	0,54 – 5,9	„
Westliche Ostsee	0,33 – 0,90	0,47 – 1,05	„
Elbe	7,3 – 28	6,8 − 30	„

Die in dieser Studie bestimmten PFC-Konzentrationen sind vergleichbar mit den Werten in der Literatur. Die in der Elbe und in den Küstengebieten beobachteten PFOA- und PFOS-Konzentrationen liegen in der gleichen Größenordnung wie die im Bereich der Ästuare und Küstengebiete in Ostasien gemessenen PFC-Werte (Tokio Bucht, Hongkong, Süd-Korea und Perlen-Fluss-Ästuar), ohne jedoch die dort gefundenen Maximalwerte zu erreichen (Yamashita et al 2004, So et al. 2004). PFC-Konzentrationen, die deutlich über denen der Küstenregionen von Nord- und Ostsee liegen, wurden in den Großen Seen in Nordamerika ermittelt (PFOS: 21 –70 ng/L; PFOA: 27 – 50 ng/L; Boulanger et al 2004). Die PFC-Konzentrationen in der offenen See (Nordsee, Nordatlantik) sind vergleichbar mit den Daten von Yamashita et al (2004) aus dem Pazifik und dem mittleren Atlantik.

Wie die durchgeführten Untersuchungen zeigen, sind PFC weiträumig in der Meeresumwelt verteilt und im Meerwasser aller untersuchten Gebiete (Nord- und Ostsee, Nordatlantik) nachzuweisen, wobei PFOA und PFOS die Hauptkomponenten sind. Die Konzentrationen aller PFC nehmen generell von den Küsten zur offenen See hin ab, dabei ist die Stärke der Gradienten für die einzelnen PFC unterschiedlich. Hierfür ist wahrscheinlich eine unterschiedlich starke Anreicherung der einzelnen PFC an Schwebstoffen verantwortlich, die sekundär bei der Sedimentation zur Abreicherung aus der Wasserphase führt. Ansonsten wird die Verteilung überwiegend durch direkte Eintragsquellen und die Strömungsverhältnisse bestimmt

Für die Deutschen Bucht ist die Elbe eine bedeutende Quelle, wie an der räumlichen Verteilung der PFC–Konzentrationen und den hohen PFC-Gehalten in der Elbe festzustellen ist. Weitere bedeutsame Quellen in der südlichen Nordsee sind Rhein und Schelde, die zu hohen PFC-Konzentrationen vor der Niederländischen Küste führen. Während für PFOS das Sediment eine deutliche Senke sein kann, scheint PFOA weiträumiger im Meer verteilt zu werden. Nach Prevedouros et al. (2006) fungiert das Meer als globale Senke für diesen Stoff.

Atmosphärischer Transport und Deposition ist für die perfluorierten Säuren bislang nicht dokumentiert (Giesy, 2002), allerdings können Vorläuferverbindungen wie Telomeralkohole sehr wohl über die Atmosphäre transportiert werden, da sie im Vergleich zu den Säuren deutlich flüchtiger sind. Durch Abbau dieser Telomere (Ellis et al., 2004)) ist eine Ferndeposition denkbar. Als Hinweis darauf können die relativ hohen PFOS- und PFOA-Konzentrationen gelten, die im arktischen Eis gefunden wurden.

Die bisher vorliegenden ökotoxikologischen Daten für PFOS belegen eine geringe akute Toxizität für Wasserorganismen (z.B. 0,3 mg/L, 42-Tage $NOEC_{Mortalität}$ für Dickkopfelritze; bis 22 mg/L, 96-Stunden LC_{50} für Regenbogenforellen; OECD, 2002). PFOA zeigt eine ca. 10 bis 100-fach geringere Toxizität gegenüber aquatischen Organismen (U.S. EPA, 2000; Wilbury, 1995). Somit ist eine direkte Gefährdung von Meeresorganismen infolge akuter toxischer Effekte durch die beobachteten Konzentrationen im Meerwasser wenig wahrscheinlich.

7.2 PFC in marinen Sedimenten

Die PFC wurden in 15 Oberflächensedimenten aus der Deutschen Bucht und westlichen Ostsee bestimmt, die in den Jahren 2004 und 2005 beprobt wurden. In allen 18 Proben konnten die PFC ab einer Kettenlänge von acht C-Atomen nachgewiesen werden (Abbildung 28). PFOA und PFOS sind wie bei den Wasserproben die Hauptkomponenten. Anders als in Meerwasser wies PFOS in den meisten Sedimenten die höchsten Konzentrationen auf. Nur auf sehr küstenfernen Stationen zeigte PFOA die höchste Konzentration.

Die Konzentrationen der übrigen PFC lagen meistens deutlich unter denen von PFOS und PFOA, die der kurzkettigen Perfluorcarbon- und -sulfonsäuren in der Nähe der Bestimmungsgrenze.

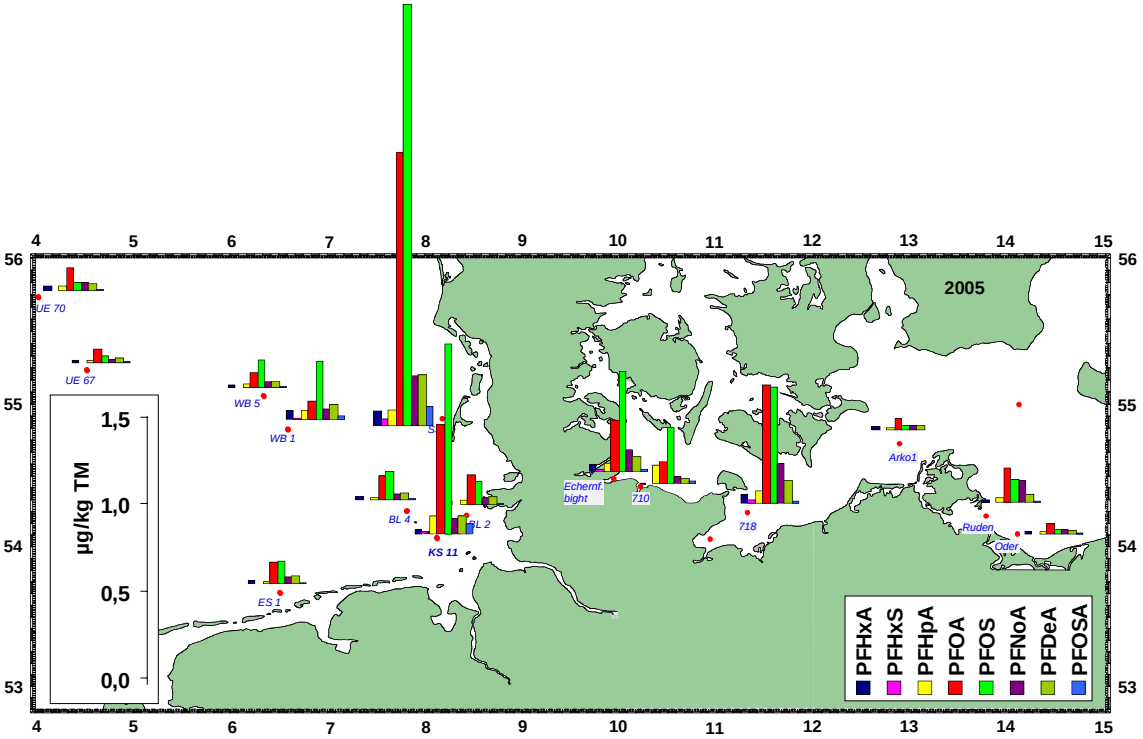

Abbildung 28 PFC Konzentrationen [µg/kg TM] in Oberflächensedimenten (0-2 cm)

Die PFC-Muster in den Sedimenten aus der Deutschen Bucht bestätigen die Annahme, dass PFOS stärker an Feststoffe adsorbiert als PFOA und somit schneller aus der

Wasserphase entfernt und im Sediment angereichert wird. Die höchsten PFC-Konzentrationen wurden an zwei Stationen (KS11 und SSL) in der östlichen Deutschen Bucht beobachtet; beide weisen einen hohen Schlickanteil auf und liegen in der Abflussfahne der Elbe. Die weniger schlickigen Sedimente enthalten deutlich geringere PFC-Konzentrationen

In der westlichen Ostsee wurden in Sedimenten mit hohem Schlickanteil (und entsprechend hohen TOC-Gehalten) ebenfalls die höchsten PFC-Konzentrationen gefunden. Die weiter östlich gelegenen Stationen sind sandiger und zeigen dementsprechend niedrigere PFC-Werte.

Normiert man die PFC-Gehalte auf den TOC-Gehalt der Sedimente, erhält man eine recht komplexe, nicht leicht zu interpretierende PFC-Verteilung (Abbildung 29)[5]. Bei Bezug auf den TOC-Gehalt findet eine Nivellierung der PFC-Werte statt. Die auf TOC normierten PFC-Konzentrationen weisen eine andere geographische Verteilung auf als die Werte, die auf Trockenmasse berechnet sind. Bemerkenswert ist, dass die Sedimente der Deutschen Bucht bei Bezug auf den TOC-Gehalt eine höhere Belastung zeigen als die der Ostsee.

[5] Drei Stationen (ES1, UE70 und ARKO1)mit sehr niedrigen TOC Werten (< 1 mg/g) wurden bei der Darstellung nicht berücksichtigt, da sowohl die PFC- als auch die TOC-Werte nahe den BG liegen und dadurch die Verhältnisbildung zu große Fehler aufweisen.

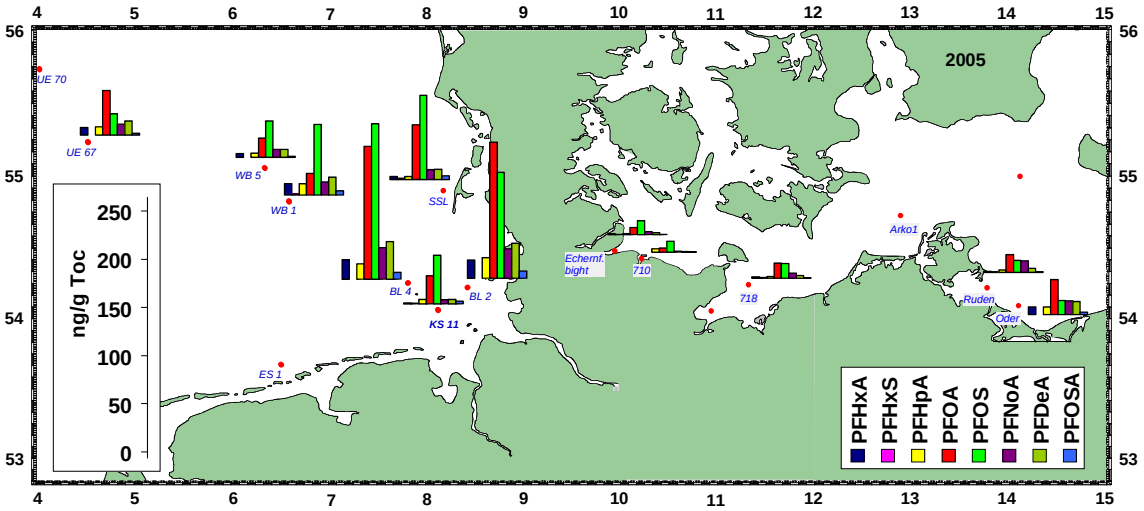

Abbildung 29 PFC Konzentrationen [ng/g TOC] in Oberflächensedimenten (0-2 cm)

Dies wird auch deutlich, wenn man die PFC-Konzentrationen mit den TOC-Gehalt der Sedimente korreliert. Wie in Abbildung 30 und Abbildung 31 zu sehen ist, liegen für PFOS und PFOA für Nord- und Ostsee unterschiedliche Abhängigkeiten vor. Die Korrelationsgeraden beider Substanzen verlaufen für die Deutsche Bucht steiler als für die Ostsee (Faktor 4,7 (PFOS) und 4,5 (PFOA)). Als mögliche Erklärungen kann sowohl ein erhöhter PFC-Eintrag in der Deutschen Bucht als auch ein „Verdünnungseffekt“ durch die hohen TOC-Werte in der Ostsee diskutiert werden. Die Korrelation zwischen Analytkonzentration und TOC-Gehalt ist für PFOS deutlich besser (R^2 : 0,87 (DB) und 0,97 (OS)) als für PFOA (R^2 : 0,811 (DB) und 0,534 (OS)). Dies ist aufgrund der starken Anreicherung von PFOS im Sediment (s.u.) plausibel. und steht in Einklang mit dem steilen Verlauf der Korrelationsgeraden für PFOS (Faktor 1,65 (DB) und 1,55 (OS). Zur weiteren Interpretation dieser Zusammenhänge sind zusätzliche Untersuchungen und ein größerer Datensatz erforderlich.

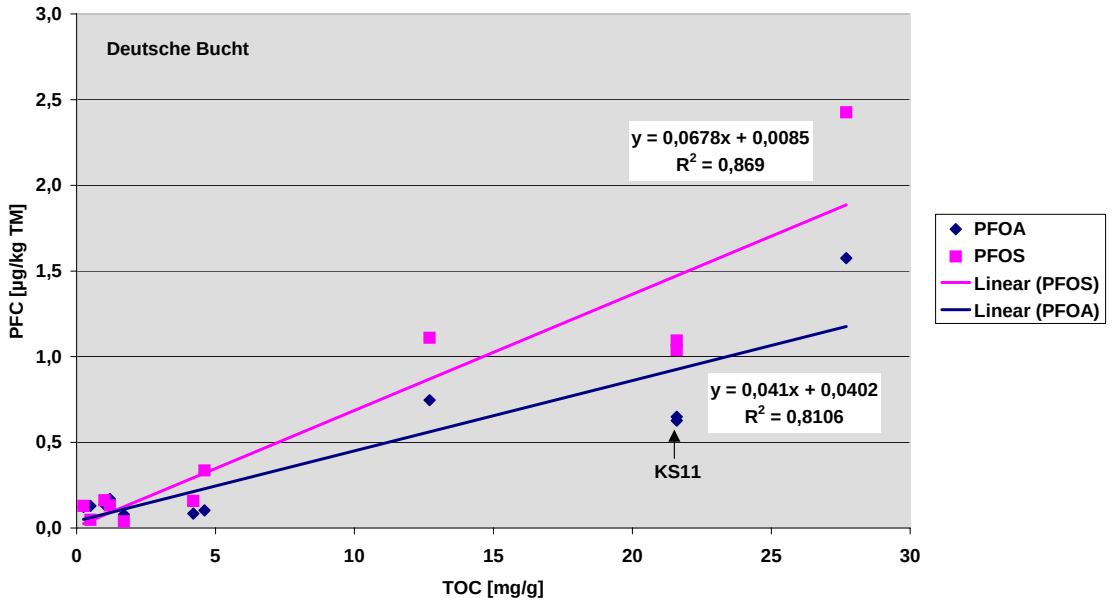

Abbildung 30 Korrelationen zwischen PFC-Konzentrationen im Sediment [µg/kg] und TOC-Gehalt [mg/g] – Sedimente der Deutschen Bucht

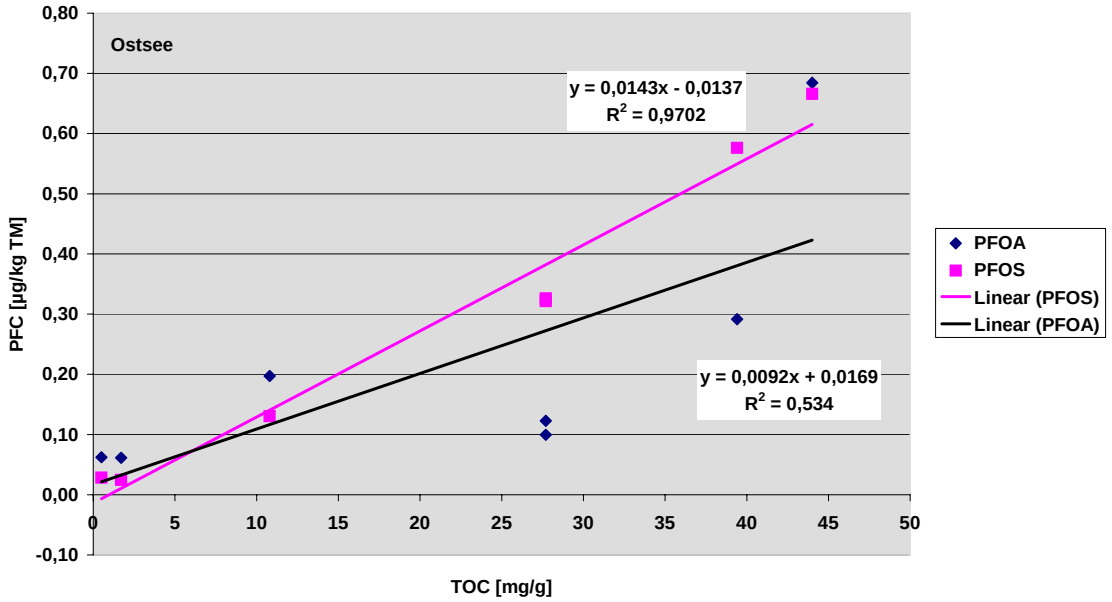

Abbildung 31 Korrelation zwischen PFC-Konzentrationen im Sediment [µg/kg] und TOC-Gehalt [mg/g] – Sedimente der westlichen Ostsee

Die Konzentrationen von PFOA und PFOS in Sedimenten der Deutschen Bucht und der westlichen Ostsee sind mit denen klassischer lipophiler Schadstoffe wie PCB, DDT-Metaboliten oder HCB vergleichbar (s. Tabelle 22). Ob die beobachteten unterschiedlichen Muster in den Konzentrationen der Stoffe auf den einzelnen Stationen auf nachvollziehbaren Gründen beruhen, kann z.Z. aufgrund der zu geringen Datenlage nicht bewertet werden.

Tabelle 22 Analytkonzentrationen im Oberflächensediment (0-2 cm) ausgewählter Nordsee- und Ostseestationen

	µg/kg TM			Ng/g TOC		
Probe	*GA419_ KS11*	*GA419_ WB5*	*GA442_ 710*	*GA419_ KS11*	*GA419_ WB5*	*GA442 _710*
PFBS	0,008	0,000	0,000	0,35	0,00	0,00
PFHxA	0,025	0,016	0,000	1,17	3,74	0,00
PFHxS	0,016	0,000	0,003	0,75	0,06	0,09
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
DDEpp	0,925	0,111	0,000	43,03	23,36	0,000
DDDpp	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			

In der Literatur finden sich nur sehr wenige Daten zu PFC-Konzentrationen in Sedimenten (Tabelle 23). Die von Higgens et al. (2005) berichteten PFC-Konzentrationen in Sedimenten der San Francisco Bay liegen in der gleichen Größenordnung wie die PFC-Konzentrationen in Sedimenten aus der Deutschen Bucht und der westlichen Ostsee. Auch die von Nakata et al. (2006) in einem japanischen Wattgebiet gefundenen PFC-Konzentrationen liegen in einem ähnlichen Bereich. Die in Hafensedimenten gemessenen Werte sind erwartungsgemäß deutlich höher (Alzaga et al (2005)). Noch höhere Gehalte, insbesondere an Sulfonsäuren, fand Higgins in Klärschlammproben.

Tabelle 23 PFC Konzentrationen in Sedimenten - Vergleich Literaturangaben und Ergebnisse dieser Studie

Matrix	PFOS [µg/kg]	PFOA [µg/kg]	Referenz
Hafensediment (Spanien)		8 – 11	Alzaga et al. 2005
Klärschlamm	14 – 2610	< 11 – 29,4	Higgins et al. 2005
San Francisco Bay	0,2 – 3,8	< 0,1 – 0,63	Higgins et al. 2005
Areake Sea, Japan	0,09-0,14	0,84 – 1,1	Nakata et al. 2006
Deutsche Bucht	0,04 – 2,4	0,08 – 1,6	Diese Studie
Westl. Ostsee	0,03 – 0,67	0,06 – 0,68	Diese Studie

Für ausgewählte Probennahmestationen wurde die Anreicherung der PFC aus der Wasserphase in die Sedimentphase berechnet. Die berechneten Verhältnisse (Sedimentkonzentration/Wasserkonzentration) sind in Abbildung 32 und Tabelle 47 (Anhang 9.7) zusammengefasst. Die Anreicherung von PFC im Sediment nimmt mit der Kettenlänge zu. PFBS zeigte fast keine Anreicherung im Sediment, während PFDeA und PFOSA einen mittleren Anreicherungsfaktor von ca. 3500 (Bezug auf TM, Median aus 7 Proben, s. Tabelle 47 in Anhang 9.7) erreichten (aufgrund der geringen Konzentrationen sind diese Werte mit relativ hohen Unsicherheiten verbunden!). PFOS wies ähnlich PFNoA einen Anreicherungsfaktor von ca. 850 auf. Dieser ist deutlich größer als der für PFOA (250). Die stärkere Anreicherung der Sulfonsäure ist auf dem ersten Blick überraschend, da die Sulfonsäure-Gruppe polarer als die Carboxyl-Gruppe ist. Vermutlich überkompensiert aber die zusätzliche CF_2-Gruppe im PFOS diesen Effekt. Der stärker hydrophobe Charakter von PFOS im Vergleich zu PFOA wird auch

an der längeren Retentionszeit von PFOS bei der Chromatographie an einer reversed-phase Säule sichtbar.

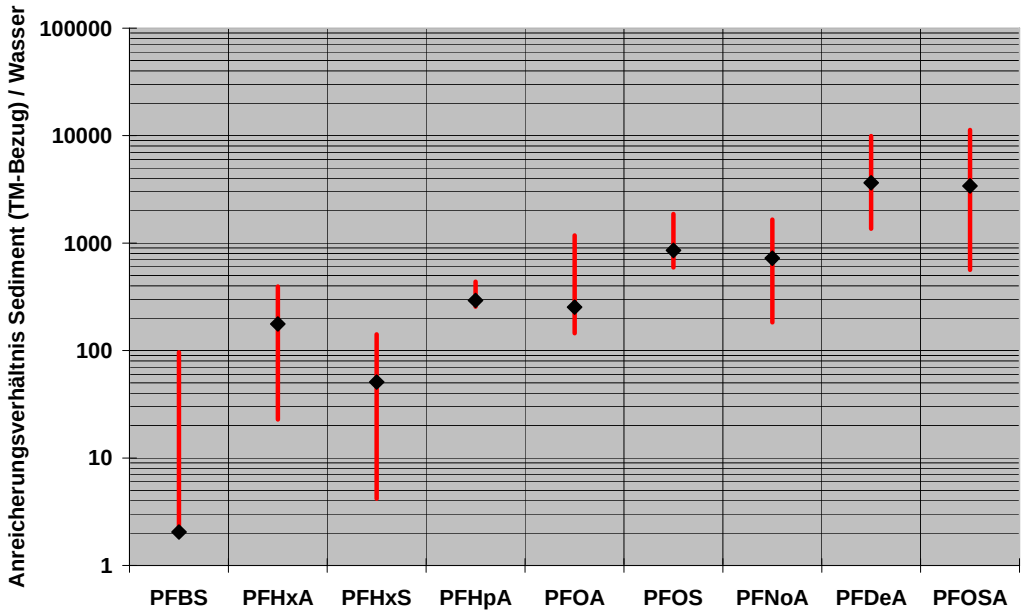

Abbildung 32 Anreicherungsverhältnisse Sediment (TM-Bezug) -Wasser

Berechnet man die Anreicherungsverhältnisse auf TOC normierte Sediment-Konzentrationen, so erhält man ca. 30 bis 50-fach höhere Werte (z.B. für PFOS: 44000). Diese liegen in der gleichen Größenordnung wie Anreicherungsfaktoren, die für Biotaproben berechnet wurden (s. Kap. 7.3, Abbildung 40) Die auf TOC bezogenen Anreicherungsverhältnisse sind in Abbildung 33 und Tabelle 48 (Anhang 9.7) zusammengefasst. Gleichzeitig werden die Anreicherungsverhältnisse „klassischer" Schadstoffe angegeben. Verglichen mit „klassischen" Schadstoffen zeigt PFOS ein ähnliches Anreicherungsverhalten wie die HCH-Isomeren, d.h. eine relativ geringe Anreicherung an Sedimentpartikel. DDT-Metabolite und PCB zeigen eine ca. 100-fach höhere, PAK sogar eine bis zu 10^4 höhere Anreicherung im Sediment.

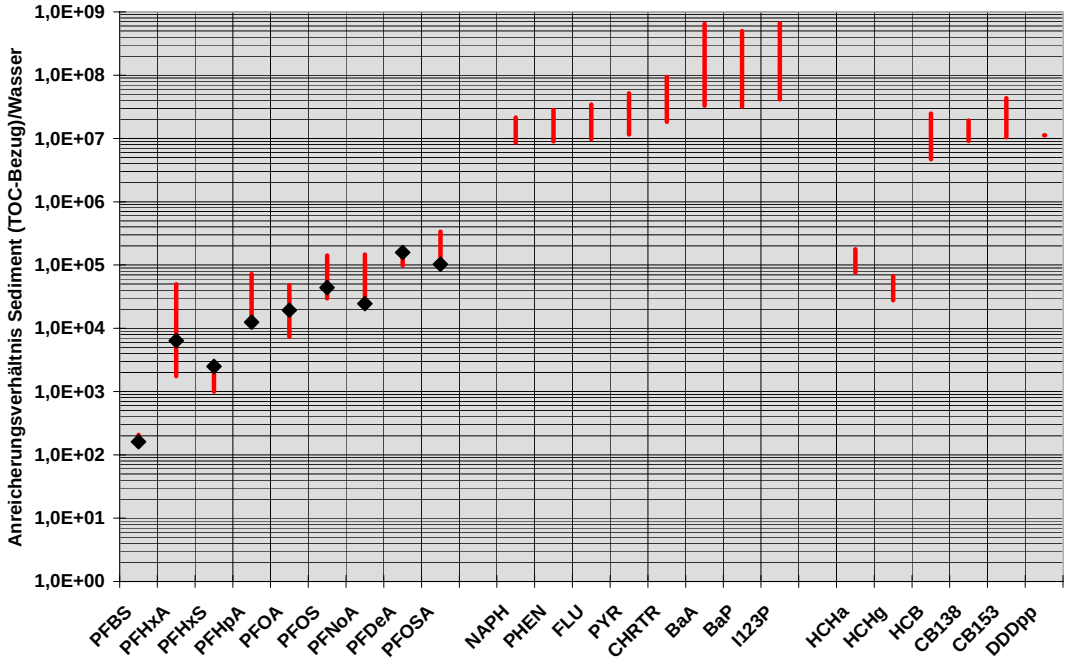

Abbildung 33 Anreicherungsverhältnisse Sediment (TOC-Bezug) -Wasser[6]

7.3 PFC in marinen Fischproben

Es wurden neun Leber- und Muskelproben von Dorschen *(Gadua morhua)* und Klieschen (*Limanda limanda)* aus der Nord- und Ostsee mit der entwickelten Methode analysiert. Die Ergebnisse sind in Abbildung 34 bis Abbildung 38 (sowie in Tabelle 50 im Anhang 9.7) aufgeführt.

Die Konzentrationen der einzelnen PFC lagen zwischen < BG und 25,6 µg/kg FG. Die geringsten Konzentrationen fand man für PFHxA und PFHpA, die nahe an oder unter der Bestimmungsgrenze lagen. Die höchsten Werte wurden für PFOS ermittelt. PFNoA, PFDeA und PFOSA folgten mit deutlichem Abstand, waren aber in den Leberproben meist noch sicher bestimmbar. Die PFOA-Konzentrationen sind mit einer gewissen

[6] Min und Max-Werte sind Daten der Nordseestationen KS11 und WB5 der Fahrt Ga 419 (Mai 2004), Median Werte entstammen aus 7 Einzelwerten (vgl. Tabelle 47, Tabelle 48)

Vorsicht zu interpretieren, da der PFOA-Peak häufig durch Matrixbestandteile gestört war (siehe auch 6.2.6).

Die Konzentration von PFOS bezogen auf FG war in den meisten Leberproben deutlich höher als in den Muskelproben. PFOA war in Leberproben zwar auch detektierbar, jedoch oft nicht quantifizierbar.

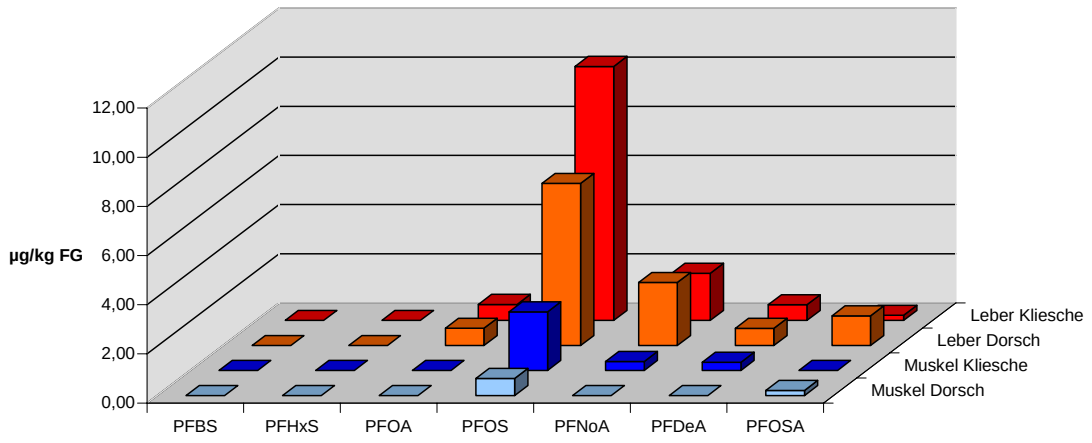

Abbildung 34 PFC-Konzentrationen in Fischmuskulatur und –leber; Medianwerte [µg/kg FG]

Die geographischen Verteilungen der PFC-Konzentrationen, die in Abbildung 35 bis Abbildung 38 gezeigt sind, weisen für Leber- und Muskelproben gleiche Strukturen auf. In Küstennähe wurden meist höhere Werte für PFOS gefunden als in der offenen See. Aufgrund der recht geringen Datendichte können die Untersuchungen allerdings nur als orientierend gewertet werden, denn z.Z. kann nicht festgestellt werden, ob die beobachteten Konzentrationsverteilungen in den Fischproben tatsächlich direkt auf Quellen im Wasser zurückzuführen sind. Für die Nordsee wäre dies durchaus plausibel, da in der Elbfahne auch erhöhte PFOS-Konzentrationen in der Wasserphase beobachtet wurden.

In der Ostsee ist dieser Schluss nicht zulässig, da auf der westlichen Station B01 Klieschen und auf der östlichen Station BMP Dorschproben untersucht wurden.

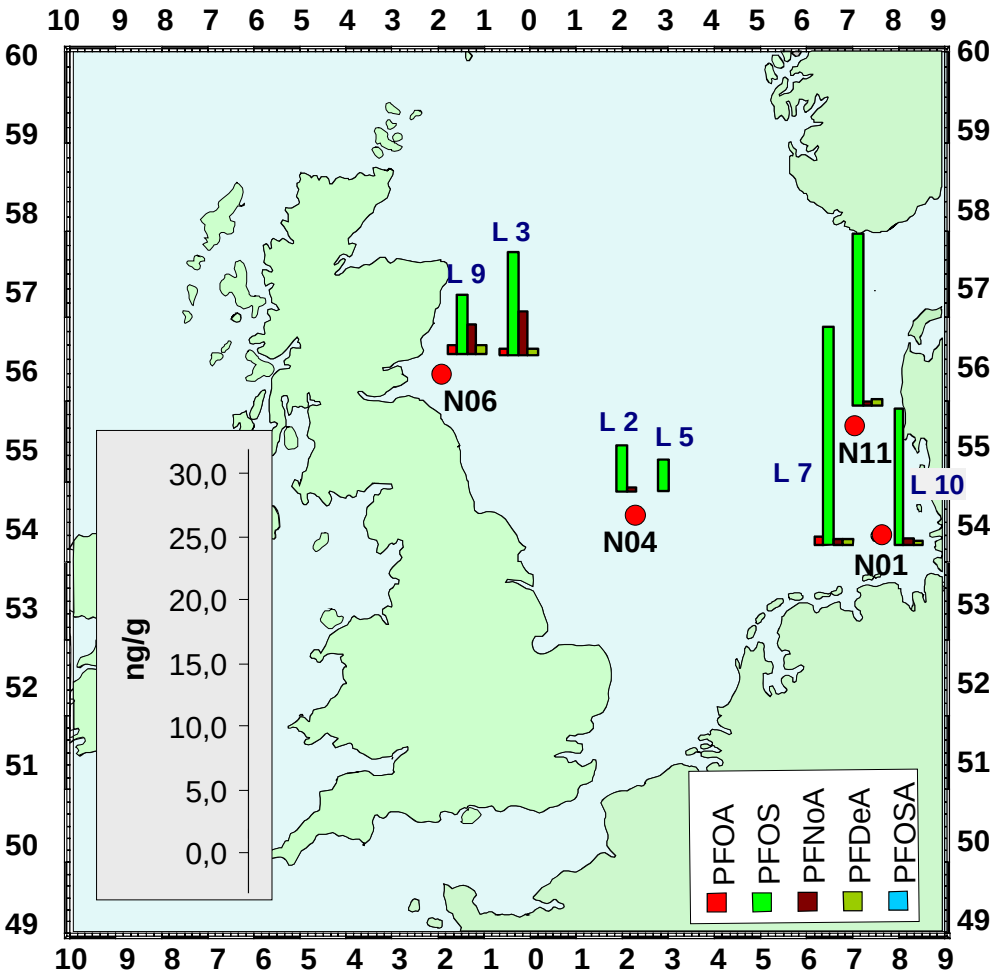

Abbildung 35 PFC Konzentrationen [µg/kg FG] in Leberproben von Klieschen (Einzelproben)

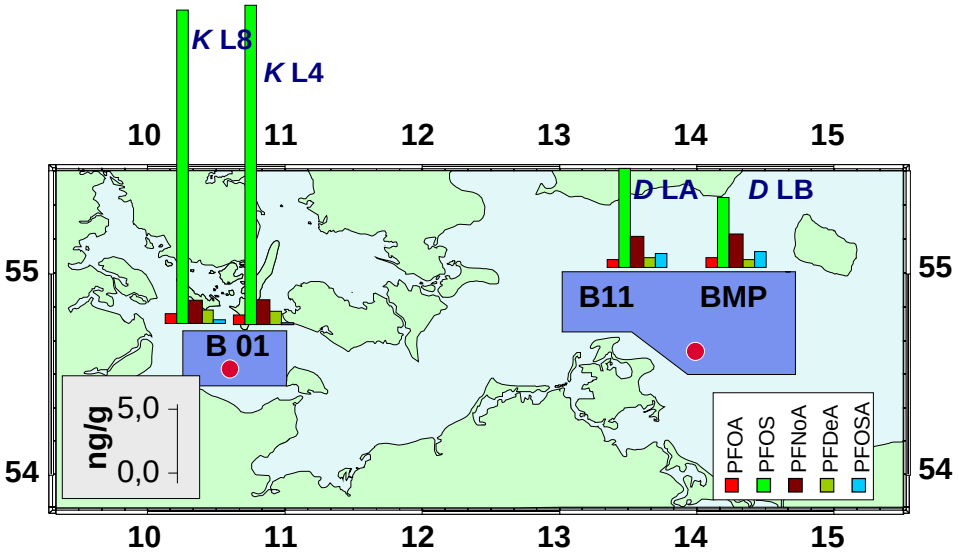

Abbildung 36 PFC Konzentrationen [µg/kg FG] in Leberproben (B01:Kliesche; BMP: Dorsch), Einzelproben

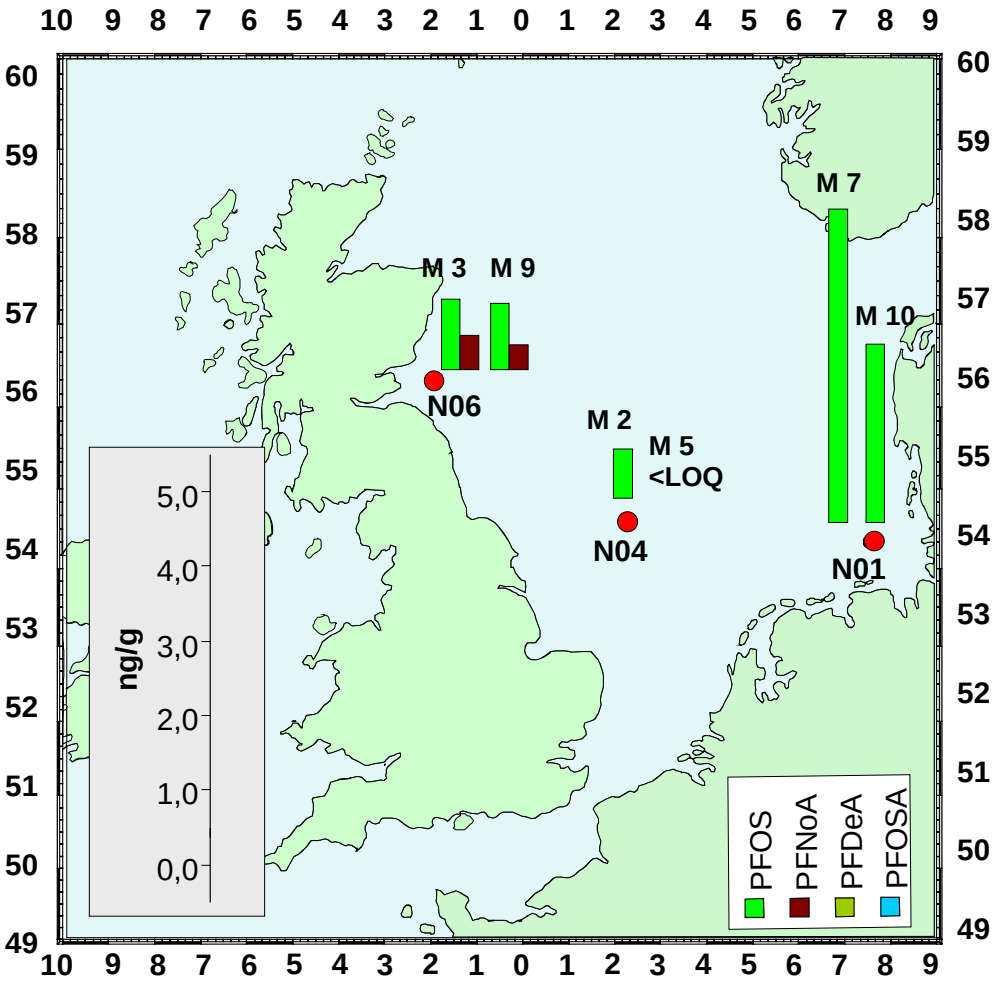

Abbildung 37 PFC Konzentrationen [µg/kg FG] in Filetproben (Kliesche), Einzelproben

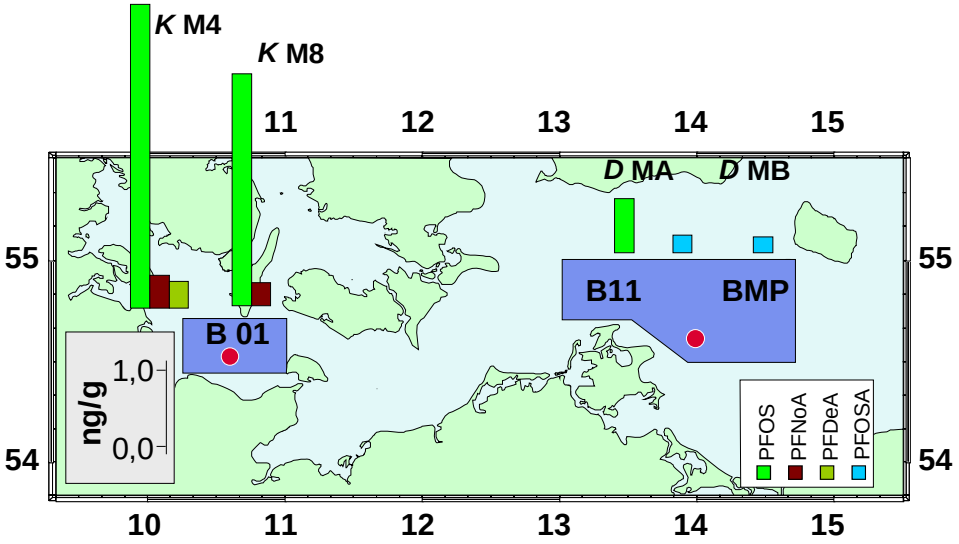

Abbildung 38 PFC Konzentrationen [µg/kg FG] in Filetproben (B01:Kliesche; BMP: Dorsch), Einzelproben

Die PFOS-Konzentrationen in Fischleber-Proben liegen mit 2,4 bis 26 µg/kg FG in einem ähnlichen Bereich wie klassische, lipophile Schadstoffe (Tabelle 24). Bei den Vergleichsdaten für die lipophilen Schadstoffe ist zu beachten, dass einige der Werte aus den Jahren 1996-1998 stammen, da aus den entsprechenden Gebieten keine aktuelleren Daten vorliegen. Ferner ist zu beachten, dass z.T. die Proben zu anderen Jahreszeiten genommen wurden. (Der Vergleich mit den älteren Daten ist für PCB- und DDT-Konzentrationen wahrscheinlich unproblematisch, da sie in den letzten Jahren kaum abgenommen haben; für die HCH Konzentrationen muss dagegen ein deutlicher Konzentrationsrückgang berücksichtigt werden.)

Tabelle 24 Analytkonzentrationen [µg/kg FG] in Leberproben von Klieschen auf ausgewählten Nordsee- und Ostseestationen

Station Fahrt	N 01 WH 267	N01	N 04 WH 267	N 06 WH 267	B 01 WH 267
PFBS	< BG		< BG	< BG	< BG
PFHxS	< BG		< BG	< BG	< BG
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
PFOSA	< BG		< BG	< BG	< BG

	WH_267 (Aug, 2004)	MW (1996-1998)	MW (1996-1998)	MW (1996-1998)
CB28	0,94			
CB101	10,93			
CB138	34,57			
CB153	52,37	29,09	7,10	13,24
CB180	6,68			
DDEPP	24,11	10,26	6,22	10,04
TDEPP	5,39	3,36	0,90	2,01
DDTPP	3,33	2,93	1,48	4,29
HCHA	0,43	1,37	1,21	1,76
HCHG	0,87	5,73	3,24	1,77

Die in der Literatur berichteten PFC-Konzentrationen in Fischen liegen in einem ähnlichen Konzentrationsbereich wie die in dieser Studie gemessenen (Tabelle 25). PFOS-Konzentrationen in Leberproben von Seefischen liegen meist im Bereich von 1

bis 50 µg/kg FG. Nur in einzelnen Proben aus Küstengewässern (z.B. Bucht von Tokio und Ariake) wurden höhere Konzentrationen (bis 178 µg/kg) beobachtet (Taniyasu, 2003). In Süßwasserfischen liegen die PFOS-Konzentrationen dagegen im Mittel deutlich höher (50 bis 500 µg/kg FG, s. Tabelle 25).

Tabelle 25 PFC-Konzentrationen [µg/kg FG]in Fischleberproben aus der Literatur im Vergleich mit Werten aus dieser Studie

Fischart	*Spezies*	Ort	PFOS	PFOA	PFOSA	Referenz
Lefteye flounder	*(Paralichthys olivaceus)*	Ariake Bay, Japan	115			Taniyasu, 2003
Largemouth bass	*(Micropterus salmoides)*	Lake Biwa, Japan	234			Taniyasu, 2003
Ornate jobfish	*(Tropidinius amoenus)*	Okinawa, Japan	3250			Taniyasu, 2003
Black seabream	*(Acanthopagrus schlegeli)*	Osaka Bay, Japan	6			Taniyasu, 2003
Common seabass		Osaka Bay, Japan	4			Taniyasu, 2003
White croaker	*(Argyrosomus argentatus)*	Osaka Bay, Japan	14			Taniyasu, 2003
Common seabass	*(Lateolabrax japonicus)*	Tokyo Bay, Japan	85			Taniyasu, 2003
Flatfish	*(Pleuronectiformes pleuronectidae)*	Tokyo Bay, Japan	178			Taniyasu, 2003
Conger eel	*(Conger myriaster)*	Tokyo, Bay, Japan	558			Taniyasu, 2003
Lake whitefish	*(Coregonus clupeaformis)*	Kuujjuarapik, QC, Canada	12	<2		Martin, 2004
Pike (Hecht)	*(Esox lucius)*	Kuujjuarapik, QC, Canada	5,7	<2		Martin, 2004
Brook trout	*(Salvelinus fontinalis)*	Kuujjuarapik, QC,Canada	39	<2		Martin, 2004
Chinook salmon	*(Oncorhyncus tshawytscha)*	Michigan, USA	100	<72	<19	Kannan, 2005
Lake whitefish		Michigan, USA	67	<72	<19	Kannan, 2005
Redfish	*(Sebastes mentella)*	Eastern Arctic	1,4±0,9	1,2±0,8	nd	Tomy, 2004
Bluefin tuna		Mediterranean Sea	21-87	<72	<38	Giesy, Kannan, 2001
Brown trout		Michigan USA	<17-26			Giesy, Kannan, 2001
Yellow-fin tuna	*(Thunnus albacares)*	N. North Pacific	<7			Giesy, Kannan, 2001
Pike (Hecht)		Finland -	204-551	<0,4-1,4	48-141	Kallenborn, 2004
Flounder	*(Pathichtys flesus)*	Denmark	18-21	<0,4	3,3 - 15	Kallenborn, 2004
Herring	*(Clupea harengus)*	Denmark	15	5,4	19,2	Kallenborn, 2004
Arctic char	*(Salvelinus alpinus)*	Faroe Islands	4,7-5,3	<0,4	3,6-5,7	Kallenborn, 2004

Fischart	*Spezies*	Ort	PFOS	PFOA	PFOSA	Referenz
Arctic cod		Faroe Islands	0,9	<0,4	4,5	Kallenborn, 2004
Long-rough dab		Faroe Islands	0,3	<0,4	1,7	Kallenborn, 2004
Long-rough dab	*(Limanda limanda)*	Iceland	12-28	<0,4	<0,1	Kallenborn, 2004
Pike		Norway	24	<0,4	60	Kallenborn, 2004
Brown trout		Norway	51	<0,4	35	Kallenborn, 2004
Burbot	*(Lota lota)*	Norway	8,1	<0,4	14	Kallenborn, 2004
Arctic cod	*(Gadus morhua)*	Sweden	6,4-62	<0,4	0,4-6,1	Kallenborn, 2004
Perch (Flussbarsch)	*(Perca fluviatilis)*	Sweden	169-432	<0,4	0,6-6,1	Kallenborn, 2004
Eel	*(Anguilla anguilla)*	Belgium	1387			Hoff, 2005
Carp		Belgium	934			Hoff, 2005
Gilber carp	*(Carassius auratus gibelio)*	Belgium	201			Hoff, 2005
Common shiner	*(Notropus cornutus)*	Etobicoke creek, ON,	2000-72900	6-91		Moody, 2002
Atlantic salmon	*(Salmo salar)*	Baltic Sea -	<8	<19	<19	Kannan, 2002
Swordfish		Mediterranean Sea, Italy	<1-13	<36	<38	Kannan, 2002
Shorthorn sculpin		Faroe Islands	2,3	<0,4	4,6	Bossi, 2005
Shorthorn sculpin	*(Myoxocephalus scorpius)*	Greenland	nd-18	nd	nd-9	Bossi, 2005
Aal	*Anguilla anguilla*	Europa	<16-498	<19-23		Greenpeace, 2006
Dorsch	***Gadua morhua***	**Ostsee**	**5,5 –7,7**	**0,7**	**1,2**	**Diese Studie**
Kliesche	***Limanda limanda***	**Nordsee**	**2,4 – 25,6**	**0,5 – 0,8**	**0,1 – 0,4**	**Diese Studie**

Blau: Meerwasser-Fische, Schwarz: Süßwasser-Fische
(Lachs (*Oncorhynchus tshawytscha)*, Meerforelle *(*Brown trout, *Salmo trutta trutta)* und Aal (*Anguilla anguilla*) sind Wanderfische)

Werte über 1000 µg/kg wurden nur bei speziellen Belastungen festgestellt. Beispielsweise fanden Moody et al. (2002) in Leberproben von *Notropus cornutus* PFOS-Konzentrationen von 2000-72900 µg/kg nach dem Einsatz von PFOS-haltigen Löschschäumen. Sehr hohe Werte (1387 µg/kg) wurden auch von Hoff (2005) in Aal-Leberproben in Belgien gefunden. Auch die im Jahr 2006 in Nordrhein-Westfahlen beobachteten extremen Werte von 1,2 mg/kg in Muskelgewebe von Zuchtforellen konnten letztlich auf eine spezielle Verschmutzung zurückgeführt werden (MUNLV, 2006). Nach Houde et al. (2006) erlaubt jedoch die z.Z. vorhandene Datenlage noch

keine klaren Inter-Spezies oder geographischen Unterscheidungen. Aale scheinen allerdings in zahlreichen Studien stets recht hohe Belastungen aufzuweisen (<16 bis 1387 µg/kg, s. Tabelle 25, Greenpeace, 2006).

Die Muster von PFC-Konzentrationen in Fischen sind bei den meisten Untersuchungen sehr ähnlich: PFOS ist fast immer die überwiegende Komponente, während PFOA und die übrigen PFC deutlich geringere Konzentrationen aufweisen. PFOSA wurde bisher nur von Kallenborn (2004) in größeren Konzentrationen (bis zu 141 µg/kg FG) gefunden, die z.T. sogar höher waren als die von PFOS. Möglicherweise verhinderten bei anderen Untersuchungen analytische Probleme das Auffinden von PFOSA in den Fischproben.

Die PFC-Konzentrationen der Fischleber und –muskelproben wurden mit den Medianwerten der Wasserkonzentrationen der entsprechenden Gebiete ins Verhältnis gesetzt, um die Biokonzentrationsfaktoren zu ermitteln[7]. Die Werte sind in Abbildung 39 und Tabelle 51 (Anhang 9.7) zusammengefasst und zeigen eine ähnliche Abhängigkeit von der Struktur der betrachteten Verbindung wie die Sediment-Wasser-Anreicherungsverhältnisse

PFOA reichert deutlich weniger an als PFOS und PFNoA; diese wiederum weniger als PFDeA und PFOSA. Die Anreicherungsfaktoren für die Leber sind 1,5- bis 6-mal größer als für die Muskulatur (Abbildung 39).

[7] Obwohl die Biotakonzentrationen aus dem Jahr 2003 und die Wasserdaten aus den Jahren 2004 und 2005 stammen, erscheint dieses Verfahren für eine Überblicksbetrachtung erlaubt zu sein, da keine signifikanten zeitlichen Änderungen in einem solch kurzen Zeitraum zu erwarten sind und die Variabilität der Biotawerte als größer eingeschätzt wird.

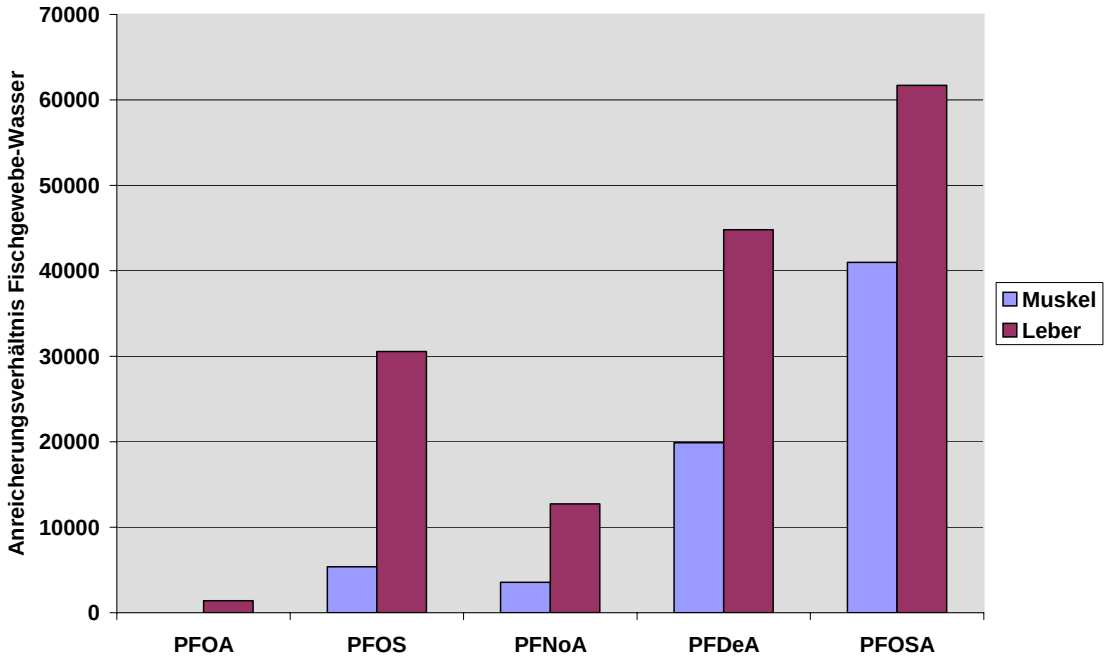

Abbildung 39 Anreicherungsverhältnisse Bioataproben–Wasser (Median-Werte; vgl. Tabelle 51 im Anhang)

Die ermittelte Anreicherung von PFOS in der Leber beträgt ca. 30000 und liegt damit deutlich über bisher publizierten Werten. So berichtet OSPAR (2005) über einen Biokonzentrationsfaktor (BCF) bei Laborexperimenten von 2800, während Martin et al (2003) in Regenbogenforellen einen Wert von 5400 gefunden haben. In der gleichen Studie wurde für PFDoA ein BCF von 18000 ermittelt. Bei diesen Vergleichen muss einschränkend die geringe Anzahl der Messungen und deren hohe Variabilität in Betracht gezogen werden. Darüber hinaus sind BCF spezies- und konzentrationsabhängig (Morikawa, 2006).

Vergleicht man die Anreicherungsfaktoren der PFC mit denen andere Schadstoffe (Abbildung 40), so wird deutlich, dass die PFC (ab PFOS) zwar eine deutliche Bioakkumulationsfähigkeit (10^4 bis 10^5) besitzen, die aber 2 bis 3 Größenordnungen geringer ist als die von DDT oder PCB. Von dem Anreicherungsvermögen sind sie etwa mit den HCH-Isomeren vergleichbar.

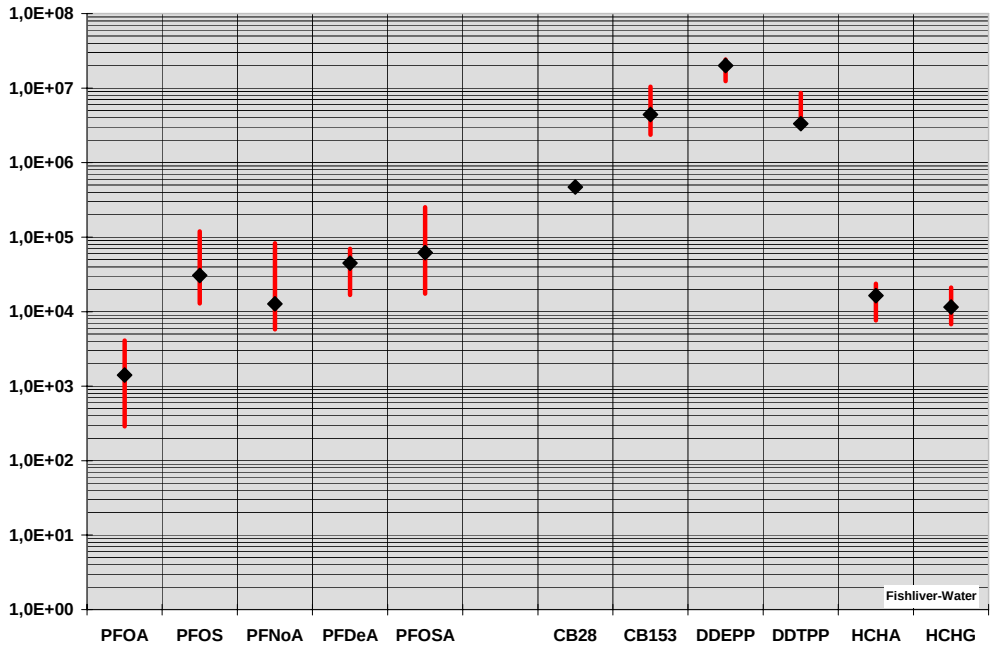

Abbildung 40 Anreicherungsverhältnisse Fischleber (Kliesche) –Wasser der PFC im Vergleich zu anderen Schadstoffen

Über mögliche toxische Effekte der in den Biota gefundenen PFOS-Konzentrationen ist nichts bekannt; auch gibt es noch keine ökologischen Qualitätsziele, die als Bewertungsgrundlage verwendet werden können. Als einen möglichen Bewertungsansatz könnte man die tägliche tolerierbare Nahrungsaufnahme (TDI: Tolerable Daily Intake) heranziehen. Das BfR (2006) hat kürzlich für den Menschen einen vorläufigen TDI-Wert von 0,1 µg PFOS pro kg Körpergewicht pro Tag vorgeschlagen. Dieser Wert würde durch Verzehr von täglich 300 g Fisch mit einer Belastung von 20 µg/kg erreicht. Dieser Wert liegt ca. um den Faktor 10 höher als der Medianwert der PFOS-Konzentrationen (1,65 µg/kg FG), der bei den orientierenden Untersuchungen von Fischmuskelproben aus der Nord- und Ostsee erhalten wurde.

7.4 Bewertung und Empfehlungen

PFC wurden in allen untersuchten marinen Umweltkompartimenten gefunden und zwar in Konzentrationen, die denen anderer organischer Schadstoffe ähneln, z.T. lagen sie sogar darüber. Damit konnte gezeigt werden, dass die PFC in der marinen Umwelt eine wichtige neue Schadstoffgruppe darstellen, die zukünftig weitere Beachtung bei der Umweltüberwachung finden sollte. Die im Meerwasser gemessenen Konzentrationen liegen nach heutigem Kenntnisstand deutlich unterhalb von akuten und chronischen Toxizitätswerten für aquatische Organismen. Allerdings sind PFC persistent und einige PFC, z.B. PFOS und PFC mit einer Kettenlänge von mehr als acht C-Atomen, reichern sich in Biota erheblich an. Somit sind hohe Sicherheitsfaktoren bei der Bewertung des Umweltrisikos von PFC zu berücksichtigen.

Aus all diesen Gründen wird es für notwendig gehalten, PFC als Parameter in die Überwachung der Meeresumwelt aufzunehmen. Es wird empfohlen, zumindest PFOA und PFOS in den Matrizes Wasser, Sediment und Fischleber zu untersuchen. Aufgrund der hohen Wasserlöslichkeit der PFC ist Wasser das bevorzugte Medium, um Eintragswege und die Verteilung in der Umwelt zu untersuchen und zu überwachen. Fischlebergewebe sollte aufgrund der Bioakkumulationsfähigkeit der PFC ebenfalls regelmäßig untersucht werden.

Die hier vorgestellten Verfahren gestatten, PFC in Meerwasser, Sedimenten und Biota zuverlässig zu quantifizieren und können daher als methodische Grundlage für die künftige Überwachung verwendet werden. Lediglich die Bestimmung von PFOA in Biota erfordert eine weitere Optimierung und Validierung der Methode. Darüber hinaus sollten andere polyfluorierte Substanzen, die als Vorläufer von PFOS und PFOA fungieren können (Telomeralkohole, substituierte Sulfonamide) sowie potentielle Ersatzstoffe (PFBS) in das Monitoring einbezogen werden.

8 Literatur

Alzaga,-R.; Salgado-Petinal,-C.; Jover,-E.; Bayona,-J.M.: 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, J.Chromatogr. A. 2005, 1083, 1-6.

BfR, Stellungnahme Nr. 035/2006 vom 27.7.2006: „Hohe Gehalte an perfluorierten organischen Tensiden (PFT) in Fischen sind gesundheitlich nicht unbedenklich“ (2006) www.bfr.bund.de/cm/208/hohe_gehalte_an_perfluorierten_organischen_tensiden_in_fischen_sind_gesundheitlich_nicht_unbedenklich.pdf

BLGL (Bayerisches Landesamt für Gesundheit und Lebensmittelsicherheit) Materialien zur Umweltmedizin, Band 16: Umweltmedizinische Bedeutung perfluorierter Kohlenwasserstoffe (PFC); 2006, http://www.lgl.bayern.de

Boulanger,-B.; Vargo,-J.; Schnoor,-J.L.; Hornbuckle,-K.C.: Detection of perfluorooctane surfactants in Great Lakes water, Environ. Sci. Technol. 2004, 38, 4064-4070.

Bossi, R.; Riget, F. F.; Dietz, R.; Sonne, C.; Fauser, P.; Dam, M.; Vorkamp, K. Preliminary screening of perfluorooctane sulfonate (PFOS) and other fluorochemicals in fish, birds and marine mammals from Greenland and the Faroe Islands. Environ. Pollut. 2005, 136, 323-329.

Cofino, W.P.; van Stokkum, I.H.M.; Wells, D.E.; Ariese, F.; Wegener, J.W.M.; Peerboom, R.A.L.: A new model for the inference of population characteristics from experimental data using uncertainties. Application to interlaboratory studies. Chemom. Tnell. Lab. Syst. 2000, 53, 37-55.

Dinglasan-Panlilio M.J.A.,Ye Y., Edwards E.A. and Mabury S.A.: Fluorotelomer alcohol biodegradation yields polyand perfluorinated acids. Environ. Sci. Technol. 2004, 38, 2857-2864.

Ellis D.A., Martin J.W., De Silva A.O., Mabury S.A., Hurley M.D., Sulbaek Andersen M.P. and Wallington T.J.: Degradation of fluorotelomer alcohols: a likely atmospheric source of perfluorinated carboxylic acids. Environ. Sci. Technol. 2004, 38, 3316-3321.

Environment Canada: Einvironmental Screening Assessment Report on Perfluorooctane Sulfonate, its Salts and its Precursors that contain the C8F17SO2 or C8F17SO3 Moiety. (2004)

Environment Agency (2004): Environmental Risk Evaluation Report: Perfluorooctane-sulphonate (PFOS), UK Environmental Agency, Chemicals Assessment Section, Februar 2004 Environment Agency’s Project Manager: Steve Robertson http://www.environment-agency.gov.uk/

Fricke, M. und Lahl, U.: Risikobewertung von Perfluortensiden als Beitrag zur aktuellen Diskussion zum REACH-Dossier der EU-Kommission, UWSF-Z Umweltchem Ökotox 2005, 17, 36-49.

Gaul H., Ziebarth, U.: Method for the Analysis of Lipophilic Compounds in Water and Results about the Distribution of Different Organochlorine Compounds in the North Sea. Deutsche Hydrogr. Zeitschr., 1983, 36, 191.

Giesy, J. P.; Kannan, K.: Global distribution of perfluorooctane sulfonate in wildlife. Environ. Sci. Technol. 2001, 35, 1339- 1342.

Greenpeace, Report 2006: Presence of perfluorinated Chemicals in eels from 11 European Countries; 2006 http://www.greenpeace.org/chemicals

Hansen, K.J. Clemen, L.A. Ellefson, M.E. and Johnson, H.O.: Compound-Specific, Quantitative Characterization of Organic Fluorochemicals in Biological Matrices" Environ. Sci. Technol., 2001 35, 766-770:

Hansen, K. J.; Johnson, H. O; Eldridge, J.S.; Butenhoff, J.L. and Dick, L.A.: Quantitative characterization of trace levels of perfluorooctanesulfonate and perfluorooctanoate in the Tennessee River". Environ. Sci. Technol., 2002, 36, 1681-1685

HELCOM, 2006: Manual for Marine Monitoring in the COMBINE Programme of HELCOM, Part D. Programme for monitoring of contaminants and their effects http://www.helcom.fi/groups/monas/CombineManual/PartD/en_GB/main/#d7

Higgins,-C.P.; Field,-J.A.; Criddle,-C.S.; Luthy,-R.G.: Quantitative determination of perfluorochemicals in sediments and domestic sludge, Environ. Sci. Technol. 2005, 39, 3946-3956.

Hoff, P. T.; Van Campenhout, K.; Van de Vijver, K.; Covaci, A.; Bervoets, L.; Moens, L.; Huyskens, G.; Goemans, G.; Belpaire, C.; Blust, R.; De Coen, W.: Perfluorooctane sulfonic acid and organohalogen pollutants in liver of three freshwater fish species in Flanders (Belgium): relationships with biochemical and organismal effects. Environ Pollut. 2005, 137, 324-333.

Houde, M.; Martin, J.W.; Letcher, R.J.; Solomon, K.R. and Muir, D.C.G.: Biological Monitoring of Polyfluoroalkyl Substances: A Review, Environ Sci Technol. 2006, 40, 3463-3473.

Kannan,-K.; Koistinen,-J.; Beckmen, K.; Evans T.; Gorzelany, J.F.; Hansen, K.J.; Jones, P.D.; Helle, E.; Nyman, M.; Giesy, J.P.: Accumulation of perfluoro-octane sulfonate in marine mammals. Environ Sci Technol. 2001; 35, 1593-1598

Kannan, K.; Newsted, J.; Halbrook, R.S.; Giesy, J.P.: Perfluorooctanesulfonate and Related Fluorinated Hydrocarbons in Mink and River Otters from the United States. Environ. Sci. Technol., 2002, 36, 2566-2571.

Kannan, K.; Corsolini, S.; Falandysz, J.; Oehme, G.; Focardi, S.; Giesy, J. P.: 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.

Kannan, K.; Tao, L.; Sinclair, E.; Pastva, S. D.; Jude, D. J.; Giesy, J. P.: Perfluorinated compounds in aquatic organisms at various trophic levels in a Great Lakes food chain. Arch. Environ. Contam. Toxicol. 2005, 48, 559-566.

3M Webseite über Information about PFOS and PFOA
http://solutions.3m.com/wps/portal/3M/en_US/PFOS/PFOA:

Martin, J.W.; Marbury, S. A.; Solomon,K.; Muir, D.C.G.: Bioconcentration and tissue distribution of perfluorinated acids in rainbow trout. Environ.Tox.Chem. 2003, 22, 196-204:

Martin, J. W.; Smithwick, M. M.; Braune, B. M.; Hoekstra, P. F.; Muir, D. C. G.; Mabury, S. A.: Identification of long-chain perfluorinated acids in biota from the Canadian Arctic. Environ. Sci. Technol. 2004, 38, 373-380.

Moody, C.A.; Kwan, W.C.; Martin, J.W.; Muir, D.C.G.; Mabury, S.A.: 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.

Moody, C. A.; Martin, J. W.; Kwan, W. C.; Muir, D. C. G.; Mabury, S. A.: Monitoring perfluorinated surfactants in biota and surface water samples following an accidental release of fire-fighting foam into Etobicoke creek. Environ. Sci. Technol. 2002, 36, 545-551.

Morikawa, A.; Kamai, N.; Harada, K.; Inuoe, K.; Yashinaga, T.; Saito, N.; Koizumi, A.: The bioconcentration factor of perfluorooctane sulfonate is significantly larger than that of perfluorooctanoate in wild turtles (*Trachemys scripta elegans* and *Chinemys reeversi*): An Ai river ecological study in Japan. Ecotox. and Environ.Safety, (2006), 65, 14-21.

MUNLV: PFT: Aktuelle Untersuchungen von Fischen und Futtermitteln. 2006, http://www.munlv.nrw.de/ministerium/presse/presse_aktuell/presse060926.php

Norm-Entwurf ISO/CD 25101: Water quality- Determination of PFOS and PFOA-Method for unfiltered water samples using solid phase extraction and liquid chromatography/mass spectrometry.

OECD: Hazard Assessment of Perfluorooctane Sulfonate (PFOS) and its Salts, ENV/JM/RD(2002)17/FINAL, 2002.

OSPAR: Agreement 1999-02 JAMP Guidelines for Monitoring Contaminants in Biota, 1999, http://www.ospar.org/eng/html/welcome.html;

OSPAR: OSPAR Background Document on Perfluorooctane Su.lphonate (PFOS); 2005, updated 2006, http://www.ospar.org

PERFORCE: 2005, updated, 2007; http://www.science.uva.nl/perforce/index.htm

Powley , C. R. und. Buck, R.C.: Matrix-effect free analytical methods for the determination of perfluorinated carboxylic acids in biological matrices, FLUOROS International Symposium on Fluorinated Alkyl Organics in the Environment, Toronto, Aug. 2005, www.chem.utoronto.ca/symposium/fluoros/abstractbook.htm, ANA022.

Prevedouros, K.; Cousins, I.T.; Buck,R.C. and Korzeniowski,S.H.: Sources, Fate and Transport of Perfluorocarboxylates, Environ Sci Technol. 2006, 40, 32-44.

RIKZ: Perfluoroalkylated Substances - Aquatic Environmental Assessment. RIKZ and University of Amsterdam. Report RIKZ/2002. 2002.043.

RPA and BRE Environment: Risk Reduction Strategy (report). Perfluorooctane Sulphonate. Risk Reduction Strategy and Analysis of Advantages and Drawbacks & Review of Environmental Risks. Prepared for Department for Environment, Food and Rural Affairs, UK. 2004.

Senthilkumar, K.; Kannan, K.; Etsumasa, O.; Akio, K.; Takami, T.: Occurrence of perfluorinated contaminants in water, sediment and fish from Kyoto area, Japan. Organohalogen Compd. 2005, 67, 229-231.

So, M.K.; Taniyasu, S.; Yamashita, N.; Giesy, J.P.; Zheng, J.; Fang, Z.; Im, S.H.; Lam, P.K.S.: Perfluorinated compounds in coastal waters of Hong Kong, South China and Korea. Environ Sci Technol. 2004, 38, 4056-4063.

Taniyasu, S.; Kannan, K.; Horii, Y.; Hanari, N.; Yamashita, N.: 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.

Tomy,G.T.; Tittlemier, S.A.; Palce, V.P.; Budakowski, W.R.; Brakevelt, E.; Brinkworth, L.; Friesen, K.: Biotransformation of N-Ethyl Perfluorooctanesulfonamide by rainbow trout (*Onchorhynchus mykiss*) liver microsomes. Environ. Sci. Technol. 2004, 38, 758-762.

Tomy, G. T.; Budakowski, W.; Halldorson, T.; Helm, P. A.; Stern, G. A.; Friesen, K.; Pepper, K.; Tittlemier, S. A.; Fisk, A. T.: Fluorinated organic compounds in an Eastern Arctic marine food web. Environ. Sci. Technol. 2004, 38, 6475-6481

Theobald, N. and Gerwinski, W.: Bestimmung polarer Pestizide in Seewasser mittels HPLC-MS/MS. In Techn. Universität Berlin, Schriftenreihe Biologische Abwasserreinigung. 2001,16, 91-106.

Theobald, N.; Klein, C. und Möhlenkamp, C.: Ereignisgesteuerter Probennehmer für organische Schadstoffe., In BMBF-Abschlußbericht "SAMSON: Stationsgestütztes Automatisches Monitoring von Schad- und Nährstoffen in Ost- und Nordsee", Projekt-Nr. 03F0289A, 2003.

U.S. EPA OPPT: Revised draft hazard assessment of perfluorooctanoic acid and ist salts, U.S. EPA 2000 Public Docket AR226-1136

Van Leeuwen, S.J.; Karrman, A.; van Bavel, B.; De Boer, J.; and Lindstrom, G.: Struggle for Quality in Determination of Perfluorinated Contaminants in Environmental and Human Samples, Environ. Sci. Technol 2006, 40, 7854-7860.

Wilbury Laboratories: conducted for 3M Environmental Laboratory, July 13 (1995), U.S. EPA Public Docket AR226-1030a.

Xu, L.; Krenitsky, D.M.; Seacat, A.M.; Butenhoff, J.L.; Anders, M.W.: Biotransformation of N-Ethyl-N-(2-hydroxyethyl) perfluorooctanesulfonamide by rat liver microsomes, cytosol, and slices and by expressed rat and human cytochromes P450. Chem. Res. Toxicol. 2004, 17, 767-775.

Yamashita,-N.; Kannan,-K.; Taniyasu,-S.; Horii,-Y.; Okazawa,-T.; Petrick, G.; Gamo, T.: Analysis of perfluorinated acids at parts-per-quadrillion levels in seawater using liquid chromatography-tandem mass spectrometry. Environ Sci Technol. 2004, 38, 5522-5528.

9 Anhang

9.1 Probennahme

9.1.1 Wasser und Sediment Beprobung

Wasser- und Sedimentproben aus der Nord- und Ostsee wurden im Rahmen der Monitoringfahrten des BSH in den Jahren 2003 bis 2005 genommen. Die Stationen wurden so gewählt, dass eine möglichst umfassende und repräsentative räumliche Abdeckung der Seegebiete erreicht wurde. Die Fahrt-Daten sind in Tabelle 29 bis Tabelle 32 zusammengefasst. Die Probenahmepositionen sind außerdem aus Abbildung 23 bis Abbildung 25 und Abbildung 27 bis Abbildung 28 in Kapitel 7 ersichtlich. Die Monitoringfahrten wurden mit FS Gauss durchgeführt. Zusätzlich wurden auf einer Forschungsreise im Juni/Juli 2004 mit FS Polarstern Wasserproben in der Grönlandsee genommen. Für die Interpretation der Ergebnisse relevante Parameter (Salzgehalt, Schwebstoffgehalt, TOC von Sedimenten) sind in Tabelle 40 bis Tabelle 46 in Kap. 9.7 aufgeführt.

9.1.2 Biota Beprobung

Die Fischproben wurden durch die Bundesforschungsanstalt für Fischerei (BFA-Fi, Hamburg) bereitgestellt. Die Beprobung erfolgte auf den jährlichen Forschungsfahrten in die Nord- und Ostsee, Ende August/ Anfang September in den Jahren 2003 bis 2004.

Die Beprobung erfolgte gemäß den relevanten Vorschriften von OSPAR (1999) und HELCOM (HELCOM, 2006) für die Untersuchung von Schadstoffen in Biotaproben. Die Beprobungsstationen entsprechen denen für das Routinemonitoring (Abbildung 35 und Abbildung 36), so dass die Daten mit denen klassischer Schadstoffe (chlororganische Stoffe und Metalle) unmittelbar verglichen werden können. Ebenso stehen Bio-Effekt-Daten wie das Vorkommen von Fischkrankheiten zur Verfügung.

Die Fahrten wurden mit dem Forschungsschiff Walther Herwig III. durchgeführt; für das Projekt wurden die Stationen N01, N04, N06, N11, P01, P02, BMP, B01, B11 ausgewählt.

- N01 (Deutsche Bucht): Elbe-Einfluss, hohe Schifffahrtsdichte.
- N04 nördliche Dogger Bank, hohes Vorkommen von Fischkrankheiten, die möglicherweise durch Sedimentation von Stoffen verursacht werden, die von industriellen Gegenden, Flüssen und Dumping-Stellen der englischen Ostküste stammen.
- N06 industrielles Gebiet von Edinburgh (Firth of Forth)
- Offshore Öl und Gasproduktion bei P01 (Danfield) und P02 (Ekofisk).

Die Probenbegleitdaten sind in Tabelle 49 zusammengefasst. Die Probenahmepositionen sind ferner aus Abbildung 35 und Abbildung 36 in Kap. 7.3 ersichtlich. Bei den Klieschen handelte es sich um weibliche Tiere (Einzelproben) des Größenbereichs von 19 bis 24 cm. Für die Dorschprobe wurde eine Poolprobe von fünf Fischen (> 35 cm) verwendet, das Geschlecht war nicht bestimmt.

Die Proben wurden an Bord des Schiffs aufgearbeitet: Nach der Sektion wurden die Organ-Unterproben (meist Fischleber) in vorgereinigte Aluminiumfolie eingepackt und bei -35 °C eingefroren. Isolierte Thermobehälter mit Kühlelementen wurden für den Transport vom Schiff zum Institut und für spätere Transporte verwendet. Die Laboratorien an Bord sind speziell ausgerüstet, um Kontaminationen durch organische Stoffe zu vermeiden (Keramik-Oberflächen, rostfreier Stahl, Clean-Bench).

9.2 Reagenzien und Lösungsmittel

Die folgenden Reagenzien und Lösungsmittel wurden verwendet: Aceton (Merck, SupraSolv®), Methanol (Baker, HPLC-analyzed), Ammoniumacetat (Merck, p.A.), Essigsäure (Merck, p.A.). Entionisiertes Reinstwasser wurde aus einem Ultra-Filtations-System erhalten (Millipore milli-Q academic A10).

Für die Solid-Phase-Extraktion von Wasserproben, sowie das Clean-up von Sediment- und Biotaextrakten wurde als Adsorbermaterial Chromabond HR-P von Macherey-Nagel verwendet.

Standardsubstanzen und –lösungen wurden von folgenden Herstellern bezogen: Fluka: PFDeA, PFOS, PFBS; ABCR:PFOSA; Strem: PFNoA , PFHpA, PFOS (verunreinigt),

PFOA; Interchim: PFHxS; Aldrich PFHxA; Wellington: $^{13}C_2$-PFOA, $^{13}C_4$-PFOS; Ehrenstorfer: D_3-MCPA,D_6-MCPA, D_3-Mecoprop, D_6-Diuron, D_3-Dichlorphenol, D_3-Dibromphenol, D_{25}-Dodecansulfat

9.3 HPLC-MS Analyse

Für die HPLC-MS-Analyse wurde eine Kombination aus einem Agilent 1100 HPLC-System und einem SCIEX API 2000 Triple-Quadrupole MS verwendet. Die HPLC-Anlage bestand aus Autosampler, Lösungsmittelentgaser, Säulenofen und Pumpe. Die folgenden Parameter und Zubehörteile wurden benutzt:

Tabelle 26 HPLC Parameter

HPLC system:	Agilent 1100
Trennsäule:	1. Vorsäule SecurityGuard Phenyl (Phenomenex) 2. Synergi 4 µ Polar-RP (Phenomenex; Phenyl-Phase), 50 x 2 mm 3. Synergi 4 µ Hydro-RP (Phenomenex; C18-Phase), 75 x 2 mm
Eluent A:	Wasser, 10 mM Ammoniumacetat, 10 mM Essigsäure
Eluent B:	Methanol, 10 mM Ammoniumacetat, 10 mM Essigsäure
Säulen-Ofen:	23,0 °C
MS System:	API 2000 (Applied Biosystems), ESI-Quelle, negativ Modus, MRM

Tabelle 27 HPLC-Gradienten-Programm für Wasser-Proben:

Laufzeit [min]	Fließgeschwindigkeit [µL/min]	Eluent A [%]	Eluent B [%]
-11	220	80	20
0.1	200	80	20
0.2	200	70	33
7	200	50	48
23	220	30	73
34	220	5	95
45	220	5	95

Tabelle 28 MS-Parameter

Analyt-Name	Retent ions-zeit	Precursor-Masse	Fragment-Masse	Declustering Potential	Collisions-Energie	Qualifier-Ion	Interner Standard
MCPA-d6	15.5	205.1	146.9	-18	-20		x
MCPA-d3	15.6	202.1	143.9	-18	-20		x
PFBuS	15.7	299.0	79.9	-51	-62		
PFBuS-Q	15.7	299.0	98.9	-51	-40	x	
Mecoprop-d3	18.2	216.1	143.9	-18	-20		x
PFHxA	19.2	313.1	268.8	-15	-12		
PFHxA-Q	19.2	313.1	118.8	-15	-28	x	
DClPh-d3	22.8	163.9	126.9	-22	-22		x
Diuron-d6	23.0	237.1	185.8	-27	-25		x
PFHpA	23.1	363.1	318.8	-15	-13		
PFHpA-Q	23.1	363.1	168.8	-15	-22	x	
PFHxS	23.4	399.0	79.9	-55	-65		
PFHxS-Q	23.4	399.0	98,9	-55	-46	x	
DBrPh-d3	25.2	253.9	78.9	-20	-38		x
PFOA	26.1	413.0	368.8	-15	-13		
PFOA-Q	26.1	413.0	168.8	-15	-24	x	
PFOA-C13	26.1	415.0	369.8	-16	-10		x
PFOA-C13-Q	26.1	415.0	169.8	-16	-22	x	x
PFNoA	28.7	463.0	418.8	-15	-13		
PFNoA-Q	28.7	463.0	218.8	-15	-20	x	
PFOS	28.8	499.0	79.9	-55	-80		
PFOS-Q	28.8	499.0	98.8	-55	-66	x	
PFOS-C13	28.8	502.9	79.9	-55	-75		x
PFOS-C13-Q	28.8	502.9	99.1	-55	-60	x	x
PFDeA	31.0	513.0	468.8	-15	-15		
PFDeA-Q	31.0	513.0	218.8	-15	-20		
DodecSO4-d25	31.8	290.3	97.9	-56	-38		x
DodecSO4-d25-Q	31.8	290.3	79.7	-56	-60	x	x
PFOSA	32.7	498.1	77.9	-45	-60		

Q: Einstellung für den Qualifier-Übergang

9.4 Analyse der PFC in Wasserproben

9.4.1 Probenahme der Wasserproben

Eine 10-L-Wasserprobe wird mit Hilfe eines 10-L-Glaskugelschöpfers aus ca. 5 m Tiefe nach der von GAUL (1983) entwickelten Methode entnommen. Hierfür wird ein Glaskugelschöpfer in definierter Wassertiefe durch ein Fallgewicht mechanisch

geöffnet, wonach die Glaskugel sich mit ca. 11 L Wasser füllt. Die Wasserprobe wird anschließend durch Absaugen mit Hilfe einer Pumpe auf ein Probenvolumen von 10 L eingestellt.

9.4.2 Festphasenextraktion (SPE)

Die auf 10 L eingestellte Wasserprobe wird mit (1 mL) interner Standardlösung (IS) versetzt. Diese enthält ein Gemisch aus je 10 ng/mL $^{13}C_2$-PFOA und $^{13}C_4$-PFOS sowie mehreren deuterierten Pestiziden und Phenolen in Methanol (D_3-MCPA, D_6-MCPA, D_3-Mecoprop, D_6-Diuron, D_3-Dichlorphenol, D_3-Dibromphenol, D_{25}-Dodecansulfat). Sind in der Wasserprobe wesentlich höhere Konzentrationen als 1 ng/l zu erwarten, so ist die IS-Menge entsprechend anzupassen.

Für die anschließende Festphasenextraktion wird eine Adsorptionssäule folgendermaßen präpariert: In eine 12-ml-Leersäule wird eine PE-Fritte eingeschoben, 1,7 g Adsorbermaterial HR-P eingefüllt, mit einer PE-Fritte bedeckt und mit einem PP-Stempel leicht verdichtet. Um ein Verstopfen der oberen Fritte durch Schwebstoff zu vermeiden, wird ca. 0,6-1,7 g Glaswolle in die Säule geschoben (entsprechend dem erwarteten Schwebstoffgehalt). Diese wird mit einer PE-Fritte bedeckt und ebenfalls mit dem Stempel verdichtet. Diese Fritte besitzt in der Mitte eine Bohrung von 2 mm als Einströmöffnung. Die Glaswolle wirkt so als Vorfilter, die zweite Fritte als Feinfilter für den vorhandenen Schwebstoff. Anschließend wird die Säule zur Reinigung mit Reinstwasser und 200 mL Methanol gespült und dann mit 50 mL Wasser konditioniert.

Danach erfolgt die Beladung der Säule mit etwa 9,3 L der Probe bei einer Fließrate von 5 l/h. Im direkten Anschluss dazu wird mit ca. 50 mL Wasser salzfrei gespült. Anschließend wird die Festphase mit Stickstoffgas (ca. 1,3 Stunden bei 0,3 bar) getrocknet. Eine mit HR-P-Adsorberharz gefüllte Säule wird zur Vorreinigung des Stickstoffs zwischen Stickstoffversorgung und Probe geschaltet. Die getrocknete Säule wird bis zur weiteren Aufarbeitung im Exsikkator gelagert. Vor der Elution wird die Festphase mit Stickstoff noch einmal ca. 10 min nachgetrocknet und die Trocknung bis zur Massenkonstanz mit Hilfe einer Waage kontrolliert.

9.4.3 Elution

Die Festphasensäule wird entgegen der Beladungsrichtung mit 60 mL des Eluenten, bestehend aus Methanol mit 5 mM Ammoniumacetat und 2,5 mM Essigsäure eluiert.

Nach Zugabe von 1 mL eines zweiten internen Standards (enthält D_6-MCPA) wird das Eluat auf ca. 1ml aufkonzentriert, in ein konisches Messvial überführt und mit Stickstoff bis auf 250 µl abgeblasen. Das Vial wird mit einem kombinierten PP-Septum (unten) und Silikonseptum verschlossen.

9.5 Analyse der PFC in Sedimenten

Je nach Bodenbeschaffenheit wird zur Probenahme von Sedimenten ein kleiner Kastengreifer oder ein Gemini-Corer verwendet (der Einsatz des Gemini-Corers ist nur möglich bei sehr schlickigen Böden). 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. Diese Aluminiumschalen sowie die Deckel der Aluminiumschalen wurden zuvor mit Aceton gereinigt und über Nacht im Trockenschrank bei 150°C ausgeheizt. Nach der Reinigung wurden 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.

9.5.1 Homogenisierung und Vorbereitung zur Extraktion

Die tiefgefrorenen Sedimente werden bei Raumtemperatur aufgetaut und das überschüssige Wasser vorsichtig dekantiert. 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. Das Sediment wird in der Schale für 72 Stunden in 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.

9.5.2 Extraktion

Für die Extraktion werden 10 g Sediment in ein 35-ml-Zentrifugenröhrchen eingewogen, 20 mL Methanol und 1 mL interne Standardlösung hinzugefügt. Diese enthält ein Gemisch aus je 10 ng/mL $^{13}C_2$-PFOA und $^{13}C_4$-PFOS sowie mehreren deuterierten Pestiziden und Phenolen in Methanol (D_3-MCPA,D_6-MCPA, D_3-Mecoprop, D_6-Diuron, D_3-Dichlorphenol, D_3-Dibromphenol, D_{25}-Dodecansulfat). Das Röhrchen wird mit der Hand umgeschüttelt, bis das gesamte Sediment benetzt ist, anschließend wird für 30 Minuten auf einer Schüttelmaschine geschüttelt. Danach werden die Röhrchen gewichtsmäßig tariert und für 5 Minuten bei 3000U/min zentrifugiert. Der klare Überstand wird in einen 100 mL Spitzkolben pipettiert. Die Extraktion wird mit je 20 mL Methanol noch zweimal wiederholt. Die vereinigten Extrakte werden für ca. 1,5 Stunden zum Absetzen des Niederschlags stehen gelassen. Der resultierende Extrakt (ca. 60 mL) wird in ein 100ml-Spitzkolben dekantiert und am Rotationsverdampfer bei 45 °C und 230-260 mbar auf 6 mL eingeengt.

9.5.3 Clean-up

Vor der Aufreinigung mit HR-P Adsorbermaterial werden zum Extrakt 60 mL Millipore-Wasser hinzugegeben. Eine mit 1,7 g HR-P gefüllte Säule (12 mL) wird mit 50 mL Methanol gespült und mit 10 mL Wasser äquilibriert. Danach erfolgt die Aufgabe der Probe. Der Kolben und die Säule werden mit 20 mL HR-P-Wasser nachgespült. Die Säule wird ca. 1,3 Stunden mit gereinigtem Stickstoffgas (siehe 9.4.2) 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 (D_6-MCPA) wird der Extrakt

auf ca. 1 mL eingeengt und danach in ein Messvial überführt. Gelegentlich fällt beim weiteren Aufkonzentrieren auf 500 µl (Abblasen mit Stickstoffgas) ein Niederschlag aus. In diesem Fall wird der klare Überstand vorsichtig in ein anderes Vial überführt. Das Vial wird mit einem kombinierten PP/Silicon-Septum verschlossen.

9.6 Analyse der PFC in Fischproben

9.6.1 Homogenisierung

2 g Fischleber werden in ein 5 mL Homogenisatorgefäß (Potter-S, B.Braun) eingewogen und 1 mL interne Standardlösung hinzupipettiert. Diese enthält ein Gemisch aus je 10 ng/mL $^{13}C_2$-PFOA und $^{13}C_4$-PFOS sowie mehreren deuterierten Pestiziden und Phenolen in Methanol (D_3-MCPA,D_6-MCPA, D_3-Mecoprop, D_6-Diuron, D_3-Dichlorphenol, D_3-Dibromphenol, D_{25}-Dodecansulfat). Nach Zugabe von weiteren 4 mL Methanol wird die Probe im Potter mit einem Stab aus Edelstahl mit PP-Spitze homogenisiert und danach in ein 35 ml Zentrifugenröhrchen überführt. Mit weiteren 6 ml Methanol wird das Homogenisatorgefäß gespült und in das Zentrifugenröhrchen gegeben.

Fischmuskelgewebe lässt sich im Potter nicht zufriedenstellend homogenisieren. Hierfür werden von der gefrorenen Muskelprobe mit einem scharfen Messer sehr dünne Scheiben möglichst quer zur Faserrichtung abgeschnitten und in das 35-ml-Zentrifugenröhrchen eingewogen. Danach erfolgt die Zugabe der internen Standardlösung wie bei der Leberprobe und die Zugabe von 10 ml Methanol.

9.6.2 Extraktion

Die eingewogene Biotaprobe wird dreimal mit je 10 mL Methanol extrahiert. Hierfür wird das Zentrifugenröhrchen mit Hilfe einer Schüttelmaschine jeweils für 30 Minuten geschüttelt und anschließend für 20 Minuten bei 2000 U bei Raumtemperatur zentrifugiert. Die Überstände der drei Extraktionen werden in einem 100ml-Spitzkolben gesammelt und über Nacht in den Tiefkühlschrank (-20 °C) gestellt. Der Niederschlag wird anschließend möglichst schnell (um eine Erwärmung zu verhindern) dekantiert.

Nach Überführung des klaren Überstandes in einen Spitzkolben wird der Extrakt auf ca. 6 mL mit Hilfe eines Rotationsverdampfers aufkonzentriert und in ein 15 mL Zentrifugenröhrchen überführt. Mit ca. 2 ml Methanol wird nachgespült und der Extrakt im Zentrifugenröhrchen auf genau 8 ml eingestellt ist. Die aufkonzentrierten Proben werden für mindestens eine Stunde in den Gefrierschrank gestellt, um weitere Lipide durch Ausfrieren zu entfernen. Die Proben werden im gekühlten Zustand für 1 Minute bei 3000 U zentrifugiert. 6 ml des klaren Überstands werden in ein 100-mL Spitzkolben überführt und anschließend aufgereinigt

9.6.3 Clean-Up

Vor der Aufreinigung mit HR-P Adsorbermaterial wird zum Extrakt 60 mL Millipore-Wasser hinzugegeben. Eine mit 1,7 g HR-P gefüllte Säule (12 mL) wird mit 50 mL Methanol gespült und mit 10 mL Wasser äquilibriert. Danach erfolgt die Aufgabe der Probe. Der Kolben und die Säule werden mit 2 x 20 mL HR-P-Wasser nachgespült. Die Säule wird ca. 1,3 Stunden mit gereinigtem Stickstoffgas (siehe 9.4.2) 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 (D_6-MCPA) wird der Extrakt mit einem Parallel- oder Rotationsverdampfer auf ca. 1 mL eingeengt und danach in ein Messvial überführt.

Durch Abblasen mit Stickstoff werden Fischmuskelproben bis auf 500 µl aufkonzentriert, Leberproben bis auf 800 µl. Danach erfolgt das dritte Ausfrieren der Lipide. Der klare Überstand (ca. 400 µl) wird in ein anderes Vial umgefüllt und mit einem kombinierten PP/Silicon-Septum verschlossen.

9.7 Tabellen

Tabelle 29 Stationsdaten für die Beprobung von Wasserproben (Gauss-Fahrt Ga 446)

Station	Breite-Grad	Breite-Min	N/S	Länge-Grad	Länge-Min	E/W	Datum	Stat-Beginn	Lottiefe
907	48	40,00	N	5	0,00	W	13.08.2005	22:00	106
48	59	0,00	N	1	0,00	E	19.08.2005	10:32	115
50	59	0,00	N	4	29,00	E	18.08.2005	22:36	246
51	60	0,00	N	4	30,00	E	18.08.2005	14:24	244
53	60	0,00	N	0	30,00	W	17.08.2005	21:00	110
CUXH	53	52,50	N	8	43,80	E	10.08.2005	13:12	
902	51	5,00	N	1	30,00	E	12.08.2005	05:42	55
46	59	0,00	N	1	30,00	W	19.08.2005	18:48	102
906	49	0,00	N	6	0,00	W	13.08.2005	16:12	110
52	60	0,00	N	2	0,00	E	18.08.2005	05:36	99
909	49	55,00	N	1	59,90	W	14.08.2005	12:30	90
911	50	50,00	N	1	30,00	E	15.08.2005	03:30	33
ENTE2	55	45,80	N	4	15,00	E	25.08.2005	04:30	35
ENTE3	55	54,70	N	3	21,30	E	25.08.2005	00:01	65
STADE	53	37,10	N	9	32,80	E	10.08.2005	08:48	
904	50	20,00	N	2	0,00	W	12.08.2005	20:24	50
14	51	59,90	N	2	0,00	E	11.08.2005	22:06	29
11	52	30,00	N	4	20,00	E	15.08.2005	19:12	13
8	54	0,00	N	4	50,00	E	28.08.2005	11:25	41
13	51	42,20	N	2	51,40	E	15.08.2005	11:00	34
45	57	59,50	N	0	59,90	W	20.08.2005	01:00	112
17	54	0,00	N	1	0,00	E	27.08.2005	21:21	42
20	55	0,00	N	4	0,00	E	26.08.2005	21:06	47
26	56	0,00	N	7	43,00	E	25.08.2005	17:30	27
29	56	0,00	N	3	0,00	E	24.08.2005	21:18	

Station	Breite-Grad	Breite-Min	N/S	Länge-Grad	Länge-Min	E/W	Datum	Stat-Beginn	Lottiefe
35	57	0,10	N	1	22,60	E	22.08.2005	18:48	99
36	56	59,90	N	3	30,40	E	22.08.2005	11:00	62
39	57	0,00	N	7	58,00	E	21.08.2005	19.00	29
12	51	58,50	N	3	44,00	E	15.08.2005	14:48	20
40	57	48,50	N	8	0,00	E	21.08.2005	11:20	510
43	58	0,00	N	3	0,00	E	20.08.2005	16:54	73
44	57	59,90	N	1	30,10	E	20.08.2005	10:40	100
33	56	0,00	N	0	1,00	W	24.08.2005	03:36	60
STADE	53	37,20	N	9	32,52	E	25.05.2005	09:36	11
ELBE1	54	0,00	N	8	6,00	E	29.08.2005	14:12	24
HLOCH	54	4,98	N	7	49,98	E	29.08.2005	17:24	43
UFSDB	54	10,68	N	7	25,98	E	30.08.2005	06:00	38
HELGO	54	15,00	N	8	6,00	E	30.08.2005	09:30	16
EIDER	54	13,38	N	8	22,80	E	30.08.2005	11:10	13
AMRU1	54	30,00	N	8	10,02	E	30.08.2005	14:36	14
URST1	54	25,02	N	7	34,98	E	30.08.2005	17:24	26
URST2	54	40,02	N	7	30,00	E	31.08.2005	06:00	22
AMRU2	54	40,02	N	7	49,98	E	31.08.2005	07:42	15
HOERN	54	46,02	N	8	7,02	E	31.08.2005	10:00	13
LTIEF	55	0,00	N	8	15,12	E	31.08.2005	12:06	13
SYLT1	55	0,00	N	8	0,00	E	31.08.2005	13:42	15
SYLT2	55	0,00	N	7	30,00	E	31.08.2005	16:12	25
URST3	55	0,00	N	6	46,98	E	01.09.2005	06:00	34
URST4	55	16,98	N	6	46,98	E	01.09.2005	08:30	29
URST5	55	22,98	N	6	15,12	E	01.09.2005	11:00	49
NSB2	55	0,00	N	6	19,50	E	01.09.2005	15:18	43
WBANK	54	40,02	N	6	15,00	E	01.09.2005	18:24	40
ENTE1	55	24,00	N	4	45,00	E	02.09.2005	06:06	45
NSGR1	55	15,00	N	5	30,00	E	02.09.2005	09:30	42

Station	Breite-Grad	Breite-Min	N/S	Länge-Grad	Länge-Min	E/W	Datum	Stat-Beginn	Lottiefe
NSGR2	55	0,00	N	5	30,12	E	02.09.2005	11:46	40
SWWBA	54	40,02	N	5	30,00	E	02.09.2005	14:36	41
NEFB	54	19,98	N	5	40,02	E	02.09.2005	17:18	40
NSB3	54	40,50	N	6	46,38	E	03.09.2005	05:58	37
NGW8	54	19,98	N	6	46,98	E	03.09.2005	08:54	36
TWEMS	54	10,50	N	6	21,60	E	03.09.2005	11:24	34
NTG8	53	56,52	N	6	46,98	E	03.09.2005	14:54	25
BRGRU	53	56,52	N	6	12,00	E	03.09.2005	17:24	29
BRIFF	53	40,50	N	6	25,02	E	04.09.2005	06:00	24
NORDE	53	48,00	N	7	10,02	E	04.09.2005	09:14	22
STG16	53	56,40	N	7	24,00	E	04.09.2005	11:06	26

Tabelle 30 Stationsdaten für die Polarstern Fahrt ARK 20

Station	AWI-No.	Breite	Länge	Datum	Stat.-Beginn	Lot-Tiefe [m]	Beprobungs-tiefe [m]
HG/1	SS-Pipe	79°3,35N	3°29,04E	10.07.04	9:03	3996	11
HG/133 (Spike)	SS-Pipe	79°6,73N	4°20,15E	13.07.04	11:42	2326	20
HG/4	130	79°20,77N	5°55,09E	12.07.04	20:55	1778	20
HMMV	3	72°0,22N	14°43,8E	21.06.04	13:15		20
HMMV/LV1	SS-Pipe	72°20,0N	16°23,0E	23.06.04	17:00		11
Trans75/LV2	SS-Pipe	75°0,0N	13°32,5E	24.06.04	14:00	1912	11
Trans75/LV3	SS-Pipe	74°54N	1°0,4E	27.06.04	10:30	3695	11
Trans75/LV4	SS-Pipe	74°55,8N	2°49W	28.06.04	11:50	3690	11
Trans75/LV5	SS-Pipe	75°0,0N	14°13,95W	02.07.04	20:48	159	11
HG/2/LV6	SS-Pipe	79°35,27N	5°7,97E	11.07.04	15:17	2804	11
HG/3	SS-Pipe	79°0,93N	4°19,90E	12.07.04	16:50	2590	11
Track/PS93	SS-Pipe	75°7.6N	13°28.5W	04.07.04	2:00	210	11
Track/2	SS-Pipe	76°41,29N	0°10,15W	05.07.04	0:33	3247	11

Station	AWI-No.	Breite	Länge	Datum	Stat.-Beginn	Lot-Tiefe [m]	Beprobungs-tiefe [m]
Track/4	SS-Pipe	77°54,2N	11°3,4E	05.07.04	15:35	141	11
Trans75/1	21	75°0,0N	15°50,0E	24.06.04	5:50	265	20
Trans75/2	32	75°0,0N	8°44,3E	25.06.04	10:10	2667	20
Trans75/3	41	75°0,0N	2°56,5E	26.06.04	12:15	2510	20
Trans75/4	72	75°0,0N	6°42,7W	01.07.04	6:45	3490	20
Trans75/5	82	75°0,0N	12°9,7W	02.07.04	9:30	1529	20
Trans75/PS63	SS-Pipe	74°51,3N	4°37,9W	29.06.04	17:20	3625	11
Tromsö	SS-Pipe	70°8,00N	14°54,0E	20.06.04	20:10		11
Snow SiteA	Icefield	74°58,08N	13°38,46W	02.07.04	11:30		Oberfläche
Snow SiteA	Icefield	74°58,08N	13°38,46W	02.07.04	11:30		Oberfläche
Snow SiteB	Icefield	75°8,52N	16°45,11W	03.07.04	17:00		Oberfläche
Snow SiteB	Icefield	75°8,52N	16°45,11W	03.07.04	17:00		Oberfläche

Tabelle 31 Stationsdaten für die Beprobung von Sedimentproben (Gauss-Fahrt Ga 402)

Station	Breite-Grad	Breite-Min	N/S	Länge-Grad	Länge-Min	E/W	Datum	Stat-Beginn
UE70	55	45,00	N	4	0,00	E		
KS8	54	2,00	N	8	12,40	E	20.05.2003	17:00
KS11	54	4,00	N	8	7,50	E	20.05.2003	17:48
BL2	54	13,40	N	8	22,70	E	21.05.2003	06:00
BL4	54	15,00	N	7	48,00	E	21.05.2003	10:18
TI13	54	22,50	N	7	38,80	E	21.05.2003	12:48
SSL	54	54,90	N	8	10,10	E	22.05.2003	12:18
L1	55	3,00	N	8	12,00	E	22.05.2003	13:30
WB5	55	3,90	N	6	20,10	E	23.05.2003	14:14
UE20	55	0,00	N	6	30,00	E	23.05.2003	15:30
WB1	54	50,00	N	6	35,00	E	23.05.2003	17:00
UE67	55	15,00	N	4	30,00	E	24.05.2003	15:30

Station	Breite-Grad	Breite-Min	N/S	Länge-Grad	Länge-Min	E/W	Datum	Stat-Beginn
UE15	54	30,00	N	6	30,00	E	25.05.2003	12:42
ES1	53	40,40	N	6	30,00	E	26.05.2003	07:12

Tabelle 32 Stationsdaten für die Beprobung von Wasser- und Sedimentproben in der Ostsee (Gauss-Fahrt Ga 442)

Station	Breite (N)	Länge (E)	Datum	Stations-beginn [UTC]	Lot-Tiefe (m)	Wasser (10 L)	Sediment (Gemini)
Stade	53° 37,1'	9° 32,5'	20.06.05	10:05	12	1	
KFTON 6	54° 25,0'	10° 12,0'	21.06.05	06:00	16	1	5
ECKFBU	54° 28,0'	9° 52,5'	21.06.05	10:56	20	1	5
SCHLEI	54° 40,0'	10° 08,0'	21.06.05	14:22	21	3	
KALGR	54° 50,0'	9° 54,0'	22.06.05	06:00	26	6	1
FBELT 1	54° 36,0'	11° 13,0'	22.06.05	14:23	27		4
FBELT 2	54° 30,5'	11° 25,0'	23.06.05	06:00	28	1	
MEBU 2	54° 15,0'	11° 15,0'	23.06.05	08:06	20	1	4
NEUBU	54° 03,0'	10° 51,0'	23.06.05	11:12	20	3	4
KOTN 12	54° 21,7'	11° 45,0'	24.06.05	07:18	24		2
DARSS2	54° 35,0'	12° 19,5'	24.06.05	11:06	20	3	
RUDEN	54° 08,0'	13° 46,0'	25.06.05	06:36	10		5
TFOB 4	54° 00,4'	14° 12,0'	25.06.05	10:00	11	3	
Usedom	54° 08,0'	14° 10,0'	25.06.05	11:45	14	1	
ARKO 3	54° 40,0'	13° 45,0'	25.06.05	07:12	31	1	
ARKO 2	54° 55,0'	13° 30,0'	25.06.05	10:00	47	3	

Tabelle 33 Messpräzision bei der Analyse von Wasserproben

GA442_Kalkgr,5m ,LC/1		PFBS	PFHxA	PFHpA	PFHxS	PFOA	PFOS	PFNoA	PFDeA	PFOSA
Inj.2	ng/L	0,122	0,132	0,139	0,184	0,566	0,372	0,125	0,016	0,004
Inj.3	ng/L	0,121	0,137	0,139	0,182	0,572	0,375	0,132	0,015	0,004
Inj.4	ng/L	0,131	0,138	0,144	0,189	0,583	0,376	0,123	0,011	0,004
Inj.5	ng/L	0,115	0,131	0,134	0,174	0,559	0,341	0,117	0,012	0,004
Inj.6	ng/L	0,127	0,137	0,139	0,191	0,588	0,394	0,137	0,011	0,003
Mittelwert	ng/L	0,123	0,135	0,139	0,184	0,574	0,372	0,127	0,013	0,002
STAW	ng/L	0,006	0,003	0,004	0,007	0,012	0,019	0,008	0,002	0,000
rel.STABW	%	5,0	2,0	2,5	3,6	2,1	5,2	6,2	18,9	15,1

Tabelle 34 Methodenpräzision bei der Analyse von Wasserproben

GA442_Kalkgr,5m		PFBS	PFHxA	PFHpA	PFHxS	PFOA	PFOS	PFNoA	PFDeA	PFOSA
Kalkgr Probe1	ng/L	0,114	0,166	0,185	0,149	0,663	0,337	0,164	0,02	0,004
Kalkgr Probe2	ng/L	0,122	0,157	0,197	0,158	0,688	0,379	0,154	0,012	0,004
Kalkgr Probe3	ng/L	0,114	0,156	0,182	0,153	0,672	0,358	0,254	0,02	0,004
Kalkgr Probe4	ng/L	0,111	0,147	0,187	0,157	0,661	0,348	0,132	0,014	0,003
Kalkgr Probe5	ng/L	0,115	0,16	0,18	0,143	0,674	0,323	0,209	0,016	0,003
Kalkgr Probe6	ng/L	0,118	0,146	0,183	0,159	0,682	0,348	0,146	0,013	0,003
Mittelwert	ng/L	0,116	0,155	0,186	0,153	0,673	0,349	0,177	0,016	0,003
STABW	ng/L	0,004	0,008	0,006	0,006	0,011	0,019	0,046	0,003	0,001
rel. SSTAW	%	3,3	4,9	3,3	4,1	1,6	5,4	26,1	22,0	20,8

Tabelle 35 Blindwerte einzelner Messkampagnen bei der Analyse von Wasserproben [pg/L]

Bezeichnung	Serie	Anzahl	PFBS	PFHxA	PFHxS	PFHpA	PFOA	PFOS	PFNoA	PFDeA	PFOSA
				A. Elutions-Blindwerte (Laboraufarbeitung)							
Mittelwert, Serie	ANT23	7	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Mittelwert, Serie	ARK20	4	na	2	0	3	6	1	19	6	3
Mittelwert, Serie	GA440	3	0	0	0	0	7	2	5	0	0
Mittelwert, Serie	GA442	5	0	1	0	1	3	0	0	1	0
Mittelwert, Serie	GA446	3	0	0	0	0	6	4	0	0	0
Mittelwert, Serie	AT143	3	0	2	0	2	8	1	7	1	2
Mittelwert, gesamt	alle	25	0	1	0	1	3	1	3	1	1
STABW, gesamt	alle		0	1	0	2	3	2	8	2	1
Rel. STABW, %	alle			193	217	226	93	180	235	160	193
				B. Methoden-Blindwerte (SPE+Laboraufarbeitung)l							
Mittelwert, Serie	ARK20	5	#WERT!	3	2	4	16	4	17	6	4
Mittelwert, Serie	GA442	4	11	24	0	0	35	13	25	1	1
Mittelwert, Serie	GA446	2	10	5	2	0	19	14	12	0	2
Mittelwert, Serie	ANT23	2	7	3	2	0	10	22	27	0	3
Mittelwert, Serie	AT143	1	34	11	8	0	9	21	16	0	4
Mittelwert, gesamt		14	11	9	2	1	19	11	20	3	3
STABW, gesamt			10	11	2	2	12	8	13	3	1
rel. STABW, %			89	117	116	143	64	73	66	111	52
				C. Proben-Messwerte südlicher Atlantik (ANT23, 15°N-25°S, 2005)							
Mittelwert	ANT23	14	0	3	0	2	6	7	10	0	1
STABW			0	2	1	2	8	3	4	0	1
rel. STABW, %				87	222	126	128	48	43	29	79

Tabelle 36 Bestimmungsgrenzen bei der Analyse von Wasserproben, abgeschätzt anhand realer Proben (S/N 3 PP)

	Ga 446		Ga 442	
	Mittelwert	STABW	Mittelwert	STABW
PFBS	0,015	0,004	0,041	0,004
PFHxA	0,024	0,010	0,024	0,008
PFHxS	0,015	0,005	0,019	0,004
PFHpA	0,027	0,010	0,039	0,006
PFOA	0,021	0,012	0,021	0,006
PFOS	0,021	0,005	0,023	0,011
PFNoA	0,021	0,006	0,029	0,005
PFDeA	0,019	0,016	0,017	0,005
PFOSA	0,003	0,001	0,003	0,000

Tabelle 37 Wiederfindungen dotierter Wasserproben

Wiederfindung in %									
Ga 442	PFBS	PFHxA	PFHpA	PFHxS	PFOA	PFOS	PFNoA	PFDeA	PFOSA
Neubu Spike 1		74,7	94,7	104,8	105,7	101,1	107,9	99,9	97,0
Neubu Spike 2		65,1	88,0	100,9	102,9	93,1	102,0	89,1	95,5
Arko2 Spike 1		68,5	110,2	120,6	126,9	95,8	106,7	94,5	89,4
Arko2 Spike 2		67,2	101,8	118,8	99,8	113,1	116,4	99,0	105,3
Darss Spike 1		59,1	79,2	92,2	75,5	89,1	110,8	107,9	99,7
Darss Spike 2		66,4	84,5	100,7	82,9	95,6	107,4	99,2	112,6
Mittelwert		66,8	93,1	106,3	98,9	97,9	108,5	98,3	99,9
Standardabweichung (STABW)		5,1	11,5	11,2	18,2	8,4	4,8	6,3	8,1
Ga 446	PFBS	PFHxA	PFHxS	PFHpA	PFOA	PFOS	PFNoA	PFDeA	PFOSA
GA446a_17,5m,LC/Spike 074		107,1	109,5	132,0	93,8	86,7	112,1	103,1	93,5
GA446a_29,5m,LC/Spike 075		104,9	107,2	114,2	96,0	113,9	108,2	110,7	113,7
GA446a_36,5m,LC/Spike 076		105,9	105,4	120,6	101,0	123,6	116,5	106,4	112,4
GA446a_43,5m,LC/Spike 077		111,1	109,4	122,2	99,5	114,9	128,7	115,6	111,3
Mittelwert		107,2	107,9	122,2	97,6	109,8	116,4	108,9	107,7
Standardabweichung (STABW)		2,7	1,9	7,4	3,3	16,0	8,9	5,4	9,6

Tabelle 38 Methodenpräzision eines parallel aufgearbeiteten Sediments, Konzentrationsangaben in ng/g TM

	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	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	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

Tabelle 39 Methodenpräzision parallel aufgearbeiteter Leber-Poolproben, Konzentrationsangaben in ng/g FG

	PFBS	PFHxA	PFHxS	PFHpA	PFOA	PFOS	PFNoA	PFDeA	PFOSA
PFC Leber 84 099	<BG	<BG	<BG	<BG	0,798 *	3,524	0,565	0,245	0,214
PFC Leber 85 100	<BG	<BG	<BG	<BG	0,464	3,49	0,508	0,231	0,209
PFC Leber 86 101	<BG	<BG	<BG	<BG	0,422	3,754	0,655	0,21	0,22
PFC Leber 87 102	<BG	<BG	<BG	<BG	0,362	3,681	0,417	0,183	0,216
PFC Leber 88 103	<BG	<BG	<BG	<BG	0,439	3,399	0,466	0,232	0,201
PFC Leber 89 104	<BG	<BG	<BG	<BG	0,434	3,579	0,414	0,237	0,194
Mittelwert					0,487	3,571	0,504	0,223	0,209
STABW					0,156	0,13	0,093	0,023	0,01
rel.STABW					32,1	3,6	18,5	10,3	4,8
					nahe der BG			eigentl. < BG	

* wenn dieser Wert als Ausreißer betrachtet wird, verringert sich die rel. STABW für PFOA auf 9,0 %

Tabelle 40 PFC-Konzentrationen im Meerwasser im Mai 2004 (Ga 419); Salzgehalt in PSU, Schwebstoffe in mg/L, PFC Konzentrationen in ng/L

Fahrt	Station	Gebiet	Datum	Salz-gehalt	Schwebstoffe	PFBS	PFHxA	PFHxS	PFHpA	PFOA	PFOS	PFNoA	PFDeA	PFOSA
Ga419	Stade	E	18. Mai 04	0,20			2,252	0,592	0,981	6,821	7,343	0,898	0,459	0,282
Ga419	Cuxh	AE	18. Mai 04	15,00			1,131	0,429	0,599	3,791	2,694	0,503	0,220	0,136
Ga419	EIDER	K	19. Mai 04	29,80	84,44		0,665	0,270	0,373	2,248	0,987	0,157	0,032	0,024
Ga419	LTIEF	K	20. Mai 04	30,74	11,83		0,746	0,256	0,373	2,182	0,842	0,185	0,029	0,013
Ga419	SYLT1	K	20. Mai 04	31,36	3,94		0,565	0,228	0,298	1,972	0,793	0,124	0,022	0,019
Ga419	AMRU2	K	20. Mai 04	31,77	3,86		0,657	0,232	0,319	2,083	0,841	0,313	0,043	0,018
Ga419	BRIFF	M	25. Mai 04	32,03	5,54		0,482	0,186	0,298	2,567	0,738	0,102	0,035	0,032
Ga419	SYLT2	M	20. Mai 04	32,71	2,69		0,424	0,170	0,219	1,355	0,495	0,069	0,018	0,012
Ga419	NSB2	OS	22. Mai 04	34,46	3,55		0,110	0,035	0,075	0,344	0,132	0,042	0,000	0,004
Ga419	NSGR2	OS	24. Mai 04	34,53	1,78		0,039	0,012	0,053	0,184	0,043	0,064	0,000	0,004
Ga419	NSGR2	OS	24. Mai 04	34,53	1,78		0,042	0,014	0,047	0,187	0,045	0,044	0,000	0,007
Ga419	DTEND	OS	23. Mai 04	34,89	2,13		0,034	0,012	0,030	0,169	0,044	0,022	0,000	0,003
Ga419	DTEND	OS	23. Mai 04	34,89	2,13		0,032	0,014	0,038	0,188	0,041	0,022	0,000	0,003
Ga419	ENTE3	OS2	23. Mai 04	35,04	1,81		0,031	0,009	0,023	0,140	0,027	0,015	0,003	0,003

Tabelle 41 PFC-Konzentrationen im Meerwasser im Juni 2005 (Ga 442); Salzgehalt in PSU, Schwebstoffe in mg/L, PFC Konzentrationen in ng/L

Fahrt	Station	Gebiet	Datum	Salz-gehalt	Schwebstoffe	PFBS	PFHxA	PFHxS	PFHpA	PFOA	PFOS	PFNoA	PFDeA	PFOSA
Ga442	ODER	BS	25. Jun 05	6,64		0,050	0,188	0,261	0,266	1,054	0,900	0,341	0,066	0,006
Ga442	Usedom	BS	25. Jun 05	7,54		0,000	0,156	0,195	0,249	0,894	0,576	0,306	0,040	0,007
Ga442	Arko2	BS	26. Jun 05	7,87		0,000	0,107	0,153	0,159	0,515	0,328	0,131	0,000	0,006
Ga442	Arko3	BS	26. Jun 05	7,92		0,000	0,096	0,179	0,148	0,471	0,370	0,131	0,000	0,002
Ga442	Darss2	BS	24. Jun 05	9,04		0,051	0,122	0,183	0,179	0,585	0,410	0,156	0,000	0,008
Ga442	Mebu	BS	23. Jun 05	10,91		0,055	0,124	0,169	0,169	0,582	0,361	0,214	0,019	0,004

Fahrt	Station	Gebiet	Datum	Salz-gehalt	Schwebstoffe	PFBS	PFHxA	PFHxS	PFHpA	PFOA	PFOS	PFNoA	PFDeA	PFOSA
Ga442	Neubu	BS	23. Jun 05	11,43		0,059	0,127	0,191	0,167	0,548	0,372	0,135	0,000	0,006
Ga442	Fbelt	BS	23. Jun 05	11,46		0,063	0,125	0,145	0,164	0,537	0,331	0,141	0,019	0,003
Ga442	Eckfbu	BS	21. Jun 06	15,82		0,099	0,143	0,148	0,161	0,591	0,334	0,137	0,000	0,004
Ga442	Kfotn6	BS	21. Jun 05	16,07		0,105	0,165	0,171	0,190	0,688	0,425	0,274	0,028	0,009
Ga442	Schlei	BS	21. Mai 05	16,56		0,127	0,164	0,145	0,179	0,675	0,335	0,253	0,027	0,005
Ga442	Kalkgr	BS	22. Jun 05	17,30		0,116	0,155	0,153	0,186	0,673	0,349	0,177	0,016	0,003

Tabelle 42 PFC-Konzentrationen im Meerwasser im Aug. 2005 (Ga 446); Salzgehalt in PSU, Schwebstoffe in mg/L, PFC Konzentrationen in ng/L

Fahrt	Station	Gebiet	Datum	Salz-gehalt	Schwebstoffe	PFBS	PFHxA	PFHxS	PFHpA	PFOA	PFOS	PFNoA	PFDeA	PFOSA
Ga446	Stade	E	10. Aug 05	0,20		0,654	1,722	1,550	1,274	9,003	7,929	1,282	0,638	0,314
Ga446	MEDEM	AE	10. Aug 05	15,00		1,619	1,142	0,677	0,654	5,311	3,642	0,454	0,159	0,069
Ga446	EIDER	K	30. Aug 05	27,80	6,80	1,293	0,754	0,422	0,444	3,835	1,842	0,233	0,053	0,023
Ga446	St_40		21. Aug 05	29,11	0,90	0,182	0,109	0,090	0,100	0,539	0,279	0,073	0,000	0,007
Ga446	AMRU1	K	30. Aug 05	30,67	2,45	1,474	0,476	0,319	0,337	2,700	1,228	0,161	0,025	0,014
Ga446	LTIEF	K	31. Aug 05	30,98	22,57	1,438	0,493	0,285	0,331	2,942	1,299	0,174	0,030	0,010
Ga446	SYLT1	K	31. Aug 05	31,13	0,85	1,510	0,500	0,281	0,313	3,052	1,320	0,182	0,042	0,016
Ga446	AMRU2	K	31. Aug 05	31,17	2,70	1,402	0,483	0,285	0,316	3,052	1,483	0,177	0,034	0,012
Ga446	URST1	K	30. Aug 05	31,27	2,38	1,528	0,558	0,326	0,334	3,526	1,402	0,178	0,000	0,017
Ga446	St_11	K	15. Aug 05	31,51	3,51	3,934	0,877	0,648	0,482	5,895	3,131	0,208	0,056	0,031
Ga446	St_12	M	15. Aug 05	31,83	2,27	2,514	0,752	0,439	0,424	4,187	1,944	0,177	0,035	0,032
Ga446	SYLT2	M	31. Aug 05	32,19	1,72	1,772	0,411	0,244	0,276	2,744	1,044	0,121	0,000	0,004
Ga446	St_26	M	25. Aug 05	32,66	1,68	1,148	0,290	0,183	0,214	2,094	0,920	0,120	0,023	0,009
Ga446	UFSDB	M	30. Aug 05	32,88	0,92	1,275	0,527	0,293	0,292	3,251	1,054	0,124	0,035	0,009
Ga446	St_51	M	18. Aug 05	32,99	0,68	0,122	0,071	0,055	0,057	0,371	0,181	0,051	0,000	0,003

Fahrt	Station	Gebiet	Datum	Salz-gehalt	Schwebstoffe	PFBS	PFHxA	PFHxS	PFHpA	PFOA	PFOS	PFNoA	PFDeA	PFOSA
Ga446	St_43	M	20. Aug 05	33,16	1,71	0,101	0,071	0,055	0,062	0,321	0,189	0,049	0,000	0,004
Ga446	St_36	M	22. Aug 05	33,31	0,89	0,095	0,075	0,045	0,059	0,306	0,139	0,055	0,000	0,004
Ga446	NSB3	M	03. Sep 05	33,45	1,67	0,913	0,379	0,203	0,233	2,303	0,808	0,086	0,000	0,004
Ga446	NSB3	M	03. Sep 05	33,45		0,968	0,410	0,225	0,248	2,380	0,860	0,099	0,022	0,004
Ga446	TWEMS	M	03. Sep 05	33,90	0,72	0,884	0,299	0,182	0,202	1,752	0,804	0,088	0,021	0,007
Ga446	TWEMS	M	03. Sep 05	33,90		0,968	0,319	0,194	0,200	1,884	0,889	0,093	0,025	0,008
Ga446	URST3	M	01. Sep 05	33,90	0,64	0,977	0,395	0,227	0,246	2,435	0,803	0,098	0,026	0,004
Ga446	St_52	OS	18. Aug 05	34,03	0,25	0,070	0,048	0,035	0,036	0,193	0,151	0,044	0,000	0,004
Ga446	URST5	OS	01. Sep 05	34,36	1,14	0,248	0,141	0,102	0,097	0,765	0,368	0,058	0,000	0,003
Ga446	ELBE1		29. Aug 05	34,47	2,22	1,700	0,667	0,394	0,386	3,967	1,709	0,179	0,049	0,027
Ga446	St_8	OS	28. Aug 05	34,52	1,09	0,025	0,047	0,046	0,044	0,279	0,259	0,046	0,000	0,005
Ga446	NEFB	OS	02. Sep 05	34,57	0,59	0,040	0,063	0,052	0,049	0,310	0,227	0,043	0,000	0,000
Ga446	St_14	OS	11. Aug 05	34,70	4,41	0,031	0,102	0,093	0,094	0,281	0,298	0,061	0,000	0,005
Ga446	NSB2	OS	01. Sep 05	34,79	0,80	0,086	0,075	0,065	0,060	0,417	0,267	0,056	0,000	0,004
Ga446	St_33	OS	24. Aug 05	34,87	0,27	0,000	0,027	0,000	0,000	0,159	0,065	0,041	0,000	0,000
Ga446	ENTE3, 50m	OS	25. Aug 05	35,00	0,21	0,000	0,031	0,000	0,000	0,151	0,037	0,023	0,000	0,000
Ga446	ENTE3	OS	25. Aug 05	35,00		0,000	0,028	0,000	0,000	0,131	0,086	0,035	0,000	0,004
Ga446	St_17		27. Aug 05	35,00	0,59	0,000	0,036	0,022	0,040	0,252	0,117	0,060	0,000	0,004
Ga446	St_911	OS2	15. Aug 05	35,00	2,26	0,029	0,153	0,143	0,161	0,229	0,432	0,052	0,000	0,004
Ga446	St_29	OS2	24. Aug 05	35,01	0,09	0,000	0,026	0,000	0,000	0,137	0,087	0,040	0,000	0,004
Ga446	St_909	OS2	14. Aug 05	35,12	0,45	0,015	0,055	0,052	0,058	0,122	0,239	0,043	0,000	0,010
Ga446	St_45	OS2	20. Aug 05	35,16	0,43	0,000	0,000	0,000	0,000	0,121	0,063	0,037	0,000	0,003
Ga446	St_46	OS2	19. Aug 05	35,24	0,33	0,000	0,000	0,000	0,000	0,095	0,069	0,035	0,000	0,004
Ga446	St_906	OS2	13. Aug 05	35,30	0,34	0,000	0,030	0,022	0,030	0,103	0,154	0,050	0,000	0,009
Ga446	St_53	OS2	17. Aug 05	35,31	1,14	0,000	0,000	0,000	0,000	0,084	0,048	0,041	0,000	0,003
Ga446	St_907	OS2	13. Aug 05	35,32	2,94	0,000	0,029	0,020	0,000	0,094	0,145	0,049	0,000	0,011

Fahrt	Station	Gebi et	Datum	Salz- gehalt	Schwebstoffe	PFBS	PFHxA	PFHxS	PFHpA	PFOA	PFOS	PFNoA	PFDeA	PFOSA
Ga446	St_907, 80m	OS2	13. Aug 05	35,32		0,000	0,025	0,000	0,000	0,055	0,061	0,027	0,000	0,004
Ga446	St_904	OS2	12. Aug 05	35,80	0,63	0,000	0,045	0,037	0,039	0,104	0,117	0,042	0,000	0,003

Tabelle 43 PFC-Konzentrationen in Meerwasser- und Schneeproben im Juni/Juli. 2004 (Polarstern ARK 20); Salzgehalt in PSU, PFC Konzentrationen in ng/L

Station	Gebiet	Salzgehalt	Temp	PFHxA	PFHxS	PFHpA	PFOA	PFOS-1	PFNoA	PFDeA	PFOSA-1
HG/1	GS	32,5	0,9	0,027	0,015	0,024	0,052	0,022	0,018	0,006	0,002
HG/133 (Spike)	GS	32,6	0,4	0,026	0,019	0,020	0,060	0,034	0,018	0,005	0,001
HG/4	GS	34,6	5,6	0,014	0,009	0,011	0,046	0,025	0,007	0,003	0,001
HMMV	GS	35,0	7,6	0,023	0,010	0,021	0,058	0,038	0,042	0,006	0,003
HMMV/LV1	GS	35,0	7,6	0,020	0,015	0,018	0,052	0,067	0,018	-0,001	-0,001
Trans75/LV2	GS	35,1	6,8	0,012	0,010	0,012	0,044	0,040	0,012	-0,001	-0,001
Trans75/LV3	GS	34,7	2,6	0,010	0,005	0,009	0,020	0,013	0,011	-0,001	-0,001
Trans75/LV4	GS	34,7	2,6	0,011	0,004	0,010	0,021	0,009	0,012	-0,001	-0,001
Trans75/LV5	GS	32,1	-1,3	0,020	0,009	0,022	0,026	0,005	0,004	-0,001	-0,001
HG/2/LV6	GS	33,5	3,3	0,018	0,009	0,015	0,050	0,022	0,015	0,000	-0,001
HG/3	GS	33,4	-0,5	0,023	0,014	0,025	0,057	0,022	0,014	0,001	-0,001
Track/PS93	GS	31,9	-1,2	0,032	0,014	0,031	0,053	0,014	0,016	0,006	0,002
Track/2	GS	34,8	4,4	0,014	0,012	0,013	0,034	0,027	0,011	0,003	0,001
Track/4	GS	33,4	5,0	0,021	0,011	0,015	0,062	0,024	0,012	0,007	0,002
Trans75/1	GS	35,1	7,2	0,018	0,008	0,015	0,037	0,023	0,015	0,004	0,002
Trans75/2	GS	35,1	6,2	0,018	0,011	0,013	0,028	0,029	0,015	0,006	0,003
Trans75/3	GS	34,8	3,8	0,015	0,006	0,008	0,033	0,013	0,019	0,004	0,003
Trans75/4	GS	34,8	3,2	0,013	0,005	0,008	0,036	0,012	0,027	0,004	0,003
Trans75/5	GS	33,9	-0,6	0,025	0,013	0,011	0,046	0,016	0,007	0,005	0,003
Trans75/PS63	GS	34,8	3,0	0,011	0,004	0,011	0,034	0,010	0,017	0,003	0,002
Tromsö	GS	34,7	9,0	0,038	0,016	0,029	0,111	0,090	0,055	0,008	0,003
				0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Snow SiteA	GS			0,008	0,008	0,012	0,051	0,072	0,073	0,110	0,031
Snow SiteA	GS			0,035	0,016	0,038	0,155	0,137	0,077	0,140	0,034

Snow SiteB	GS	0,031	0,040	0,085	0,520	0,101	0,041	0,124	0,039
Snow SiteB	GS	0,023	0,009	0,028	0,094	0,025	0,020	0,149	0,024

Tabelle 44 Zusammenfassung der PFC-Konzentrationen in Meerwasserproben von Nord- und Ostsee

Station	Gebiet	Salzgehalt	Schweb-stoffgeh.	PFBS	PFHxA	PFHxS	PFHpA	PFOA	PFOS	PFNoA	PFDeA	PFOSA
Min	E			0,654	1,722	0,592	0,981	6,821	7,343	0,898	0,459	0,282
Max	E			0,654	2,252	1,550	1,274	9,003	7,929	1,282	0,638	0,314
Median	E			0,654	1,987	1,071	1,127	7,912	7,636	1,090	0,548	0,298
Mittelwert	E			0,654	1,987	1,071	1,127	7,912	7,636	1,090	0,548	0,298
Min	AE	10,00		1,619	1,131	0,429	0,599	3,791	2,694	0,454	0,159	0,069
Max	AE	20,00		1,619	1,142	0,677	0,654	5,311	3,642	0,503	0,220	0,136
Median	AE	15,00		1,619	1,136	0,553	0,626	4,551	3,168	0,478	0,190	0,102
Mittelwert	AE	15,00		1,619	1,136	0,553	0,626	4,551	3,168	0,478	0,190	0,102
Min	K	27,80	0,85	0,182	0,109	0,090	0,100	0,539	0,279	0,073	0,000	0,007
Max	K	31,77	84,44	3,934	0,877	0,648	0,482	5,895	3,131	0,313	0,056	0,031
Median	K	31,06	3,69	1,456	0,561	0,283	0,332	2,821	1,264	0,178	0,031	0,016
Mittelwert	K	30,61	12,19	1,595	0,574	0,304	0,335	2,836	1,287	0,181	0,031	0,017
Min	M	31,83	0,64	0,095	0,071	0,045	0,057	0,306	0,139	0,049	0,000	0,003
Max	M	33,90	5,54	2,514	0,752	0,439	0,424	4,187	1,944	0,177	0,035	0,032
Median	M	33,08	1,68	0,968	0,387	0,190	0,226	2,198	0,806	0,096	0,021	0,006
Mittelwert	M	33,03	1,76	0,978	0,350	0,193	0,216	1,997	0,776	0,095	0,017	0,010
Min	OS	34,03	0,21	0,000	0,027	0,000	0,000	0,131	0,037	0,022	0,000	0,000
Max	OS	35,00	4,41	0,248	0,153	0,143	0,161	0,765	0,432	0,064	0,000	0,007

Station	Gebiet	Salzgehalt	Schweb-stoffgeh.	PFBS	PFHxA	PFHxS	PFHpA	PFOA	PFOS	PFNoA	PFDeA	PFOSA
Median	OS	34,70	1,14	0,027	0,042	0,022	0,044	0,193	0,117	0,044	0,000	0,004
Mittelwert	OS	34,68	1,53	0,044	0,061	0,038	0,049	0,257	0,159	0,044	0,000	0,003
Min	OS2	35,01	0,090	0,000	0,000	0,000	0,000	0,055	0,027	0,015	0,000	0
Max	OS2	35,80	2,940	0,015	0,055	0,052	0,058	0,151	0,239	0,050	0,003	0,011
Median	OS2	35,24	0,440	0,000	0,029	0,000	0,000	0,104	0,069	0,040	0,000	0,004
Mittelwert	OS2	35,24	0,838	0,002	0,025	0,013	0,014	0,110	0,095	0,036	0,000	0,005
Min	BS	6,64		0,000	0,096	0,145	0,148	0,471	0,328	0,131	0,000	0,002
Max	BS	17,30		0,127	0,188	0,261	0,266	1,054	0,900	0,341	0,066	0,009
Median	BS	11,17		0,057	0,135	0,170	0,174	0,588	0,366	0,166	0,017	0,005
Mittelwert	BS	11,55		0,060	0,139	0,174	0,185	0,651	0,424	0,200	0,018	0,005

Werte aus den Fahrten Ga 419, 442 und 446
Gebietsbezeichnungen: E: Elbe; AE: Ästuar; K: Küstengebiet; M: Mischgebiet; OS: Offene See; OS2: Offene See – sehr küstenfern

Tabelle 45 PFC-Konzentrationen in Oberflächensedimenten in der Deutschen Bucht (Mai 2004, Ga 419) und der westlichen Ostsee (Juni 2005, Ga442); Konzentrationen bezogen auf Trockenmasse [µg/kg TM]

µg/kg TM	PFBS	PFHxA	PFHxS	PFHpA	PFOA	PFOS	PFNoA	PFDeA	PFOSA	TOC
SSL	0,003	0,037	0,014	0,085	0,746	1,111	0,126	0,108	0,061	12,7
SSL	0,012	0,087	0,040	0,093	1,575	2,425	0,289	0,294	0,110	27,7
BL2	0,000	0,023	0,000	0,025	0,169	0,132	0,037	0,043	0,009	1,2
BL4	0,000	0,020	0,000	0,016	0,138	0,161	0,033	0,039	0,007	1
ES1	0,000	0,017	0,000	0,014	0,123	0,129	0,036	0,044	0,007	<BG
KS11	0,008	0,025	0,016	0,104	0,627	1,094	0,094	0,103	0,059	21,6
KS11	0,000	0,000	0,000	0,171	0,649	1,038	0,093	0,089	0,065	21,6
UE67	0,000	0,013	0,000	0,015	0,079	0,038	0,019	0,025	0,003	1,7
UE70	0,000	0,025	0,000	0,025	0,128	0,048	0,047	0,042	0,004	0,5
WB1	0,027	0,053	0,005	0,053	0,103	0,336	0,062	0,084	0,019	4,6
WB5	0,000	0,016	0,000	0,018	0,084	0,158	0,035	0,034	0,005	4,2
ARKO1	0,000	0,018	0,000	0,015	0,062	0,028	0,029	0,026	0,001	0,5
ECKBU	0,009	0,037	0,015	0,047	0,292	0,576	0,121	0,088	0,015	39,4
KFOTN	0,000	0,000	0,003	0,102	0,123	0,322	0,037	0,026	0,010	27,7
KFOTN	0,000	0,004	0,006	0,072	0,099	0,326	0,050	0,038	0,005	27,7
MEBU	0,000	0,049	0,019	0,074	0,684	0,666	0,232	0,129	0,012	44
RUDEN	0,008	0,011	0,002	0,024	0,197	0,131	0,126	0,044	0,005	10,8
STETTIN	0,000	0,013	0,000	0,013	0,061	0,025	0,024	0,023	0,004	1,7
BG (S/N)	0,030	0,030	0,030	0,030	0,050	0,015	0,030	0,030	0,005	
Min	0,00	0,00	0,00	0,01	0,06	0,02	0,02	0,02	0,00	0,50
Median	0,00	0,02	0,00	0,04	0,13	0,24	0,05	0,04	0,01	10,80
Max	0,03	0,09	0,04	0,17	1,57	2,43	0,29	0,29	0,11	44,00

Tabelle 46 PFC-Konzentrationen in Oberflächensedimenten in der Deutschen Bucht (Mai 2004, Ga 419) und der westlichen Ostsee (Juni 2005, Ga442); Konzentrationen bezogen auf TOC [ng/g TOC]

ng/g TOC	PFBS	PFHxA	PFHxS	PFHpA	PFOA	PFOS	PFNoA	PFDeA	PFOSA	TOC
SSL	0,23	2,91	1,14	6,68	58,73	87,45	9,89	8,53	4,78	12,7
SSL	0,43	3,15	1,45	3,35	56,85	87,56	10,42	10,60	3,96	27,7
BL2	0,33	18,83	0,00	21,20	141,04	109,83	30,44	36,22	7,16	1,2
BL4	0,00	20,27	0,00	16,20	138,02	161,40	32,70	39,03	6,95	1
ES1										<BG
KS11	0,35	1,17	0,75	4,81	29,02	50,65	4,34	4,78	2,73	21,6
KS11	0,00	0,00	0,00	7,91	30,03	48,07	4,31	4,12	3,00	21,6
UE67	0,00	7,80	0,00	8,66	46,32	22,18	11,32	14,78	1,98	1,7
UE70	0,00	49,32	0,00	49,31	256,53	95,29	94,73	84,08	7,32	0,5
WB1	5,93	11,50	1,01	11,59	22,39	73,01	13,49	18,26	4,06	4,6
WB5	0,00	3,74	0,06	4,26	20,01	37,74	8,24	8,20	1,22	4,2
ARKO1	0,00	35,58	0,00	29,03	124,60	56,69	57,06	51,28	1,95	0,5
ECKBU	0,24	0,93	0,39	1,20	7,40	14,62	3,08	2,24	0,37	39,4
KFOTN	0,00	0,00	0,09	3,68	4,44	11,62	1,35	0,93	0,37	27,7
KFOTN	0,00	0,14	0,23	2,59	3,59	11,78	1,82	1,39	0,18	27,7
MEBU	0,00	1,12	0,42	1,68	15,55	15,14	5,26	2,94	0,28	44
RUDEN	0,78	1,00	0,15	2,27	18,28	12,09	11,70	4,11	0,44	10,8
STETTIN	0,00	7,55	0,00	7,65	36,06	14,48	14,28	13,27	2,19	1,7
Min	0,00	0,00	0,00	1,20	3,59	11,62	1,35	0,93	0,18	0,50
Median	0,00	3,15	0,09	6,68	30,03	48,07	10,42	8,53	2,19	10,80
Max	5,93	49,32	1,45	49,31	256,53	161,40	94,73	84,08	7,32	44,00

Tabelle 47 Anreicherungsverhältnisse zwischen Sediment und Meerwasser (PFC-Konzentration im Sediment/PFC-Konzentration in Meerwasser)

Anreicherungsverhältnisse										
Bezug TM	SSL	SSL	KS11	WB5	ECKBU	KFOTN	MEBU	Min	Max	Median
PFBS	2	8	4	0	96	0	0	0	96	2
PFHxA	75	177	38	209	256	23	395	23	395	177
PFHxS	51	141	41	4	103	37	109	4	141	51
PFHpA	256	280	269	301	293	378	436	256	436	293
PFOA	254	535	158	202	494	145	1176	145	1176	254
PFOS	855	1867	640	594	1728	768	1844	594	1867	855
PFNoA	721	1657	523	617	885	183	1081	183	1657	721
PFDeA	3646	9882	2118			1362	6967	1362	9882	3646
PFOSA	6246	11289	2221	1415	3984	565	3403	565	11289	3403
Bezug TOC	SSL	SSL	KS11	WB5	ECKBU	KFOTN	MEBU	Min	Max	Median
PFBS	161	299	207	0	2440	0	0	0	2440	161
PFHxA	5895	6388	1751	49811	6497	822	8981	822	49811	6388
PFHxS	4006	5098	1909	995	2610	1349	2489	995	5098	2489
PFHpA	20192	10126	12474	71605	7428	13629	9904	7428	71605	12474
PFOA	19961	19324	7316	48044	12533	5221	26731	5221	48044	19324
PFOS	67304	67389	29645	141322	43849	27737	41913	27737	141322	43849
PFNoA	56789	59827	24197	147016	22452	6624	24558	6624	147016	24558
PFDeA	287069	356733	98040			49165	158336	49165	356733	158336
PFOSA	491782	407538	102847	336962	101115	20382	77346	20382	491782	102847

Tabelle 48 Sediment-Wasser Anreicherungsverhältnisse von PFC und anderen Schadstoffen (Stoffkonzentration im Sediment/Stoffkonzentration in Meerwasser)

Bezug TM					Bezug TOC			
Station	*KS11*	*WB5*	*KFOTN*	*Median (7)**	*KS11*	*WB5*	*KFOTN*	*Median (7)**
PFBS	4,5E+00	0,0E+00	0,0E+00	2,0E+00	2,1E+02	0,0E+00	0,0E+00	1,6E+02
PFHxA	3,8E+01	2,1E+02	2,3E+01	1,8E+02	1,8E+03	5,0E+04	8,2E+02	6,4E+03
PFHxS	4,1E+01	4,2E+00	3,7E+01	5,1E+01	1,9E+03	9,9E+02	1,3E+03	2,5E+03
PFHpA	2,7E+02	3,0E+02	3,8E+02	2,9E+02	1,2E+04	7,2E+04	1,4E+04	1,2E+04
PFOA	1,6E+02	2,0E+02	1,4E+02	2,5E+02	7,3E+03	4,8E+04	5,2E+03	1,9E+04
PFOS	**6,4E+02**	**5,9E+02**	**7,7E+02**	**8,5E+02**	**3,0E+04**	**1,4E+05**	**2,8E+04**	**4,4E+04**
PFNoA	5,2E+02	6,2E+02	1,8E+02	7,2E+02	2,4E+04	1,5E+05	6,6E+03	2,5E+04
PFDeA	2,1E+03		1,4E+03	3,6E+03	9,8E+04		4,9E+04	1,6E+05
PFOSA	2,2E+03	1,4E+03	5,6E+02	3,4E+03	1,0E+05	3,4E+05	2,0E+04	1,0E+05
Station	*KS11*	*WB5*	*J1*		*KS11*	*WB5*	*J1*	
NAPH	1,8E+05	9,1E+04	3,9E+04		8,6E+06	2,1E+07	3,5E+05	
PHEN	1,9E+05	1,2E+05	3,6E+04		9,0E+06	2,8E+07	3,2E+05	
FLU	2,1E+05	1,5E+05	3,0E+05		9,7E+06	3,4E+07	2,6E+06	
PYR	2,5E+05	2,2E+05	1,1E+06		1,2E+07	5,2E+07	1,0E+07	
CHRTR	4,0E+05	4,0E+05	1,7E+06		1,8E+07	9,4E+07	1,5E+07	
BaA	7,1E+05	2,7E+06	1,7E+07		3,3E+07	6,5E+08	1,5E+08	
BaP	6,9E+05	2,1E+06			3,2E+07	5,0E+08		
I123P	9,0E+05	2,8E+06	1,1E+07		4,2E+07	6,6E+08	9,9E+07	
HCHa	3,8E+03	3,2E+02			1,8E+05	7,6E+04		
HCHg	6,0E+02	2,8E+02			2,8E+04	6,6E+04		
HCB	5,3E+05	2,0E+04			2,5E+07	4,7E+06		
CB138	4,2E+05	3,8E+04			1,9E+07	9,1E+06		
CB153	9,3E+05	4,4E+04			4,3E+07	1,0E+07		
DDDpp	2,4E+05				1,1E+07			

*Median von 7 Stationen der Nord- und Ostsee

Tabelle 49 Probenbegleitdaten für die Fischproben

Fahrt	Gebiet	Fang	Datum T	M	J	h	min	Start Position Latitude [° min N]	Longitude [° min]	Wassertiefe [m]
WH255	BMP	31	2	9	2003	10	33	54° 35.87	14° 09.21 E	22
WH267	N04	19	8	9	2004	5	7	54° 43.95	2° 24.97 E	21
WH267	N06	30	10	9	2004	7	32	56° 18.67	2° 4.35 W	50
WH267	N06	32	10	9	2004	11	34	56° 19.15	2° 8.46 W	56
WH267	N01	53	16	9	2004	5	9	54° 16.06	7° 30.20 E	40
WH267	B01	78	22	9	2004	5	9	54° 29.69	10° 41.18 E	20

Tabelle 50 PFC-Konzentrationen in Biotaproben (µg/kg FG)

	Fahrt	Station	Fischart	Probe	PFBS	PFHxS	PFOA	PFOS	PFNoA	PFDeA	PFOSA
Muskelproben											
Filet 72 / D M A	WH 255	BMP	GM	D M A	n.n.	n.n.	< 0,5	0,70	n.n.	n.n.	0,22
Filet 73 / D M B	WH 255	BMP	GM	D M B	n.n.	n.n.	< 0,5	< 0,6	n.n.	n.n.	0,19
Filet 65 / M 4	WH 267	B 01	LL	M 4	n.n.	n.n.	< 0,5	3,96	0,42	0,34	n.n.
Filet 66 / M 8	WH 267	B 01	LL	M 8	n.n.	n.n.	< 0,5	3,01	0,30	< 0,300	n.n.
Filet 68 / M 10	WH 267	N 01	LL	M 10	n.n.	n.n.	< 0,5	2,39	n.n.	n.n.	n.n.
Filet 67 / M 7	WH 267	N 01	LL	M 7	n.n.	n.n.	< 0,5	4,20	n.n.	n.n.	n.n.
Filet 63 / M 2	WH 267	N 04	LL	M 2	n.n.	n.n.	< 0,5	0,65	n.n.	n.n.	n.n.
Filet 64 / M 5	WH 267	N 04	LL	M 5	n.n.	n.n.	< 0,5	< 0,6	n.n.	n.n.	n.n.
Filet 61 / M 3	WH 267	N 06	LL	M 3	n.n	n.n.	< 0,5	0,92	0,44	n.n.	n.n.
Filet 62 / M 9	WH 267	N 06	LL	M 9	n.n.	n.n.	< 0,5	0,87	0,32	n.n.	n.n.
Min					0,00	0,00	0,00	0,65	0,30	0,34	0,19

	Fahrt	Station	Fischart	Probe	PFBS	PFHxS	PFOA	PFOS	PFNoA	PFDeA	PFOSA
Max					0,00	0,00	0,00	4,20	0,44	0,34	0,22
Median								1,65	0,37	0,34	0,21
Leberproben											
Leber 82 / D L A	WH 255	BMP	GM	D L A	n.n.	< 0,7	0,66	7,72	2,49	0,76	1,16
Leber 83 / D L B	WH 255	BMP	GM	D L B	n.n.	< 0,7	0,74	5,46	2,64	0,63	1,26
Leber 77 / L 4	WH 267	B 01	LL	L 4	n.n.	< 0,7	< 0,5	25,57	2,19	1,12	0,21
Leber 77 / L 4	WH 267	B 01	LL	L 4	n.n.	< 0,7	0,83	24,57	2,05	1,18	0,20
Leber 76 / L 8	WH 267	B 01	LL	L 8	n.n.	< 0,7	0,84	24,18	1,79	1,11	0,41
Leber 79 / L 10	WH 267	N 01	LL	L 10	n.n.	< 0,7	< 0,5	10,33	0,56	0,35	0,11
Leber 78 / L 7	WH 267	N 01	LL	L 7	n.n.	< 0,7	0,64	16,43	0,56	0,52	n.n.
Leber 80 / L 2	WH 267	N 04	LL	L 2	n.n.	n.n.	< 0,5	3,58	0,34	n.n.	n.n.
Leber 81 / L 5	WH 267	N 04	LL	L 5	n.n.	n.n.	n.n.	2,35	n.n.	n.n.	n.n.
Leber 75 / L 3	WH 267	N 06	LL	L 3	< 1,1	n.n.	0,51	7,75	3,38	0,59	n.n.
Leber 74 / L 9	WH 267	N 06	LL	L 9	n.n.	n.n.	0,65	4,50	2,27	0,64	n.n.
Min					0,00	0,00	0,51	2,35	0,34	0,35	0,11
Max					0,00	0,00	0,84	25,57	3,38	1,18	1,26
Median							0,66	7,75	2,12	0,64	0,31
BW (“Filet”)					n.n.	n.n.	0,24	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
BW („Leber“)					n.n.	n.n.	0,15	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
BG Filet					1,09	0,69	0,40	0,58	0,14	0,08	0,02
BG Leber					1,10	0,70	0,50	0,60	0,20	0,30	0,10

Bei den Klieschen (LL) handelte es sich um weibliche Tiere (Einzelproben) des Größenbereichs von 19 bis 24 cm. Bei der Dorschprobe (GM) handelte es sich um Poolproben bestehend aus jeweils fünf Fischen (> 35 cm); das Geschlecht der Fische wurde nicht bestimmt.

Tabelle 51 Anreicherungsverhältnisse zwischen Biota und Meerwasser

Fahrt	WH 255	WH 255	WH 267	WH 267	WH 267	WH 267	WH 267	WH 267	WH 267	WH 267	Min	Max	Verhältnis der Mediane	Median der Einzelwert-Verhältnisse
Station	BMP	BMP	B 01	B 01	N 01	N 01	N 04	N 04	N 06	N 06				
Fischart	GM	GM	LL	LL	LL	LL	LL	LL	LL	LL				
Muskelproben														
PFOA														
PFOS	1899		10822	8221	2959	5205	5513		14154	13415	1899	14154	6843	5359
PFNoA			2524	1819					10683	7780	1819	10683	5271	3541
PFDeA			19882								19882	19882	39765	19882
PFOSA	43800	38200									38200	43800	45556	41000
Leberproben														
PFOA	1126	1255	1403	1429		289			3201	4094	289	4094	1695	1403
PFOS	21101	14918	67123	66077	12821	20390	30556	20043	119262	69200	12821	119262	32099	30556
PFNoA	15004	15916	12319	10771	5792	5802	7614		82366	55415	5792	82366	30214	12741
PFDeA	44824	37294	69471	65235	16762	24810					16762	69471	75529	44824
PFOSA	231600	251600	40400	81600	17500						17500	251600	68556	61700

9.8 Publikationen und Konferenzbeiträge

Caliebe, C., Gerwinski, W., Hühnerfuss, H., Theobald; N.: „Occurrence of Perfluorinated Organic Acids in the Water of the North Sea“ Organohalogen, 2004,66, 4074-4078.

Theobald, N., Caliebe, C., Gerwinski W. and Hühnerfuss H.: Occurrence of Perfluorinated Organic Acids in the Water of the North Sea and Arctic North Atlantic. FLUROS, 19.8-20.8.2005, Toronto.

Caliebe, C. und Theobald, N.;: „Vorkommen von perfluorierten organischen Verbindungen (PFOA, PFOS) in der Nord- und Ostsee“. Vortrag, UBA-Themenkonferenz „Neue Umweltschadstoffe – Umweltzustand und Regelungsbedarf“, 16. – 17.2.2006, Berlin.

Theobald, N.: "Management of emerging pollutants in the marine environment from the perspective of a National Monitoring Authority“. Vortrag, Workshop "Emerging Environmental Pollutants“ 19.-20.6.2006, Stresa.

Caliebe, C., Gerwinski, W. and Theobald, N.: „Occurrence of perfluorinated organic acids in the marine environment“. Vortrag, 34th International Symposium on Environmental Analytical Chemistry (ISEAC34), 4.6-8.6.2006, Hamburg.

10 Listen der Tabellen und Abbildungen

Tabelle 1 Physikalisch-chemische Eigenschaften von PFOA und PFOS 21
Tabelle 2 Übersicht über untere Toxizitätswerte für PFOS für aquatische Organismen (Quelle: OECD, 2002) 23
Tabelle 3 Übersicht über publizierte Verfahren zur Bestimmung von PFC 24
Tabelle 4 Blindwerte der Wasserproben [pg/L] (Zusammenfassung) 48
Tabelle 5 Verfahrensblindwerte der Sediment-Analytik [µg/kg], ( ): Werte <BG 48
Tabelle 6 Verfahrensblindwerte der Biota-Analytik [µg/kg] 49
Tabelle 7 Wiederfindungsraten [%] dotierter Wasserproben (Level 0,4 ng/L) 50
Tabelle 8 Relative Wiederfindungen dotierter Sediment-Proben [Angaben in %; Dotierungslevel: 1 µg/kg TM] 51
Tabelle 9 Relative Wiederfindungsraten dotierter Leberproben [%], Dotierungslevel: (1 ng PFC /g FG, 10 ng PFOS /g /FG) 52
Tabelle 10 Bestimmungsgrenzen für Wasserproben, ermittelt für verschiedene Messkampagnen [pg/L] – S/N: 3 (PP) 57
Tabelle 11 Bestimmungsgrenzen für Sedimentproben [µg/kg TM] 57
Tabelle 12 PFC-Bestimmungsgrenzen für Biota-Proben [ng/g FG] 58
Tabelle 13 Zusammenfassung der Ringversuchs-Ergebnisse für PFOS, PFOA und PFOSA in verschiedenen Matrizes 59
Tabelle 14 Vergleich analysierter Werte in der Standardlösung mit dotierten bzw. konventionell richtigen Werten [ng/mL] 60
Tabelle 15 Vergleich analysierter Werte in der Wasserprobe mit dotierten bzw. konventionell richtigen Werten [ng/L] 61
Tabelle 16 Vergleich analysierter Werte im Leberprobenextrakt mit dotierten bzw. konventionell richtigen Werten [ng/mL] 62
Tabelle 17 Vergleich analysierter Werte in der Fischmuskelprobe mit dotierten bzw. konventionell richtigen Werten [ng/g FG] 62
Tabelle 18 Zusammenfassung der BSH-Ergebnisse des Ringversuchs (Z-Scores) 63
Tabelle 19 Analytische Kenndaten (Zusammenfassung) 64
Tabelle 20 Mediankonzentrationen von PFC und ausgewählter Schadstoffe im Oberflächenwasser der Elbe und Nordsee [ng/L] (Daten aus den Jahren 2004 und 2005) 71
Tabelle 21 PFC Wasser-Konzentrationen aus der Literatur im Vergleich mit Werten aus dieser Studie 72
Tabelle 22 Analytkonzentrationen im Oberflächensediment (0-2 cm) ausgewählter Nordsee- und Ostseestationen 78
Tabelle 23 PFC Konzentrationen in Sedimenten - Vergleich Literaturangaben und Ergebnisse dieser Studie 79
Tabelle 24 Analytkonzentrationen [µg/kg FG] in Leberproben von Klieschen auf ausgewählten Nordsee- und Ostseestationen 85
Tabelle 25 PFC-Konzentrationen [µg/kg FG]in Fischleberproben aus der Literatur im Vergleich mit Werten aus dieser Studie 86
Tabelle 26 HPLC Parameter 99
Tabelle 27 HPLC-Gradienten-Programm für Wasser-Proben: 99
Tabelle 28 MS-Parameter 100
Tabelle 29 Stationsdaten für die Beprobung von Wasserproben (Gauss-Fahrt Ga 446) 106
Tabelle 30 Stationsdaten für die Polarstern Fahrt ARK 20 108
Tabelle 31 Stationsdaten für die Beprobung von Sedimentproben (Gauss-Fahrt Ga 402) 109
Tabelle 32 Stationsdaten für die Beprobung von Wasser- und Sedimentproben in der Ostsee (Gauss-Fahrt Ga 442) 110
Tabelle 33 Messpräzision bei der Analyse von Wasserproben 111
Tabelle 34 Methodenpräzision bei der Analyse von Wasserproben 111
Tabelle 35 Blindwerte einzelner Messkampagnen bei der Analyse von Wasserproben [pg/L] 112
Tabelle 36 Bestimmungsgrenzen bei der Analyse von Wasserproben, abgeschätzt anhand realer Proben (S/N 3 PP) 113
Tabelle 37 Wiederfindungen dotierter Wasserproben 114

Tabelle 38 Methodenpräzision eines parallel aufgearbeiteten Sediments, Konzentrationsangaben in ng/g TM 115
Tabelle 39 Methodenpräzision parallel aufgearbeiteter Leber-Poolproben, Konzentrationsangaben in ng/g FG 115
Tabelle 40 PFC-Konzentrationen im Meerwasser im Mai 2004 (Ga 419); Salzgehalt in PSU, Schwebstoffe in mg/L, PFC Konzentrationen in ng/L 116
Tabelle 41 PFC-Konzentrationen im Meerwasser im Juni 2005 (Ga 442); Salzgehalt in PSU, Schwebstoffe in mg/L, PFC Konzentrationen in ng/L 116
Tabelle 42 PFC-Konzentrationen im Meerwasser im Aug. 2005 (Ga 446); Salzgehalt in PSU, Schwebstoffe in mg/L, PFC Konzentrationen in ng/L 117
Tabelle 43 PFC-Konzentrationen in Meerwasser- und Schneeproben im Juni/Juli. 2004 (Polarstern ARK 20); Salzgehalt in PSU, PFC Konzentrationen in ng/L 119
Tabelle 44 Zusammenfassung der PFC-Konzentrationen in Meerwasserproben von Nord- und Ostsee . 120
Tabelle 45 PFC-Konzentrationen in Oberflächensedimenten in der Deutschen Bucht (Mai 2004, Ga 419) und der westlichen Ostsee (Juni 2005, Ga442); Konzentrationen bezogen auf Trockenmasse [µg/kg TM] 122
Tabelle 46 PFC-Konzentrationen in Oberflächensedimenten in der Deutschen Bucht (Mai 2004, Ga 419) und der westlichen Ostsee (Juni 2005, Ga442); Konzentrationen bezogen auf TOC [ng/g TOC] 123
Tabelle 47 Anreicherungsverhältnisse zwischen Sediment und Meerwasser 124
Tabelle 48 Sediment-Wasser Anreicherungsverhältnisse von PFC und anderen Schadstoffen 125
Tabelle 49 Probenbegleitdaten für die Fischproben 126
Tabelle 50 PFC-Konzentrationen in Biotaproben (µg/kg FG) 126
Tabelle 51 Anreicherungsverhältnisse zwischen Biota und Meerwasser 128

Abbildung 1: Strukturformeln der untersuchten PFC 21
Abbildung 2: ESI (neg.) Massenspektrum von PFOA (Produkt-Ionen Spektrum von $[M-1]^-$, DP:-15 V, CE-Ramp: -5 bis –30 V) 26
Abbildung 3: ESI (neg.) Massenspektrum von PFOS (Produkt-Ionen Spektrum von $[M-1]^-$, DP:-55 V, CE-Ramp: -5 bis –130 V) 26
Abbildung 4 ESI (neg.) Massenspektrum von PFOSA (Produkt-Ionen Spektrum von $[M-1]^-$, DP:-45 V, CE-Ramp: -5 bis –130 V) 27
Abbildung 5 Chromatogramm einer Standardlösung auf einer Phenyl-RP -Säule (Synergi™-4 µ Polar-RP; 75x2mm, Wasser/Methanol –Gradientenprogramm von 20 % bis 95 % Methanol, 10 mM Ammoniumacetat/Essigsäure Puffer, Fluss: 200 µl/min), 2003 29
Abbildung 6 Chromatogramm (TIC) einer Standardlösung auf einer C18-RP Säule (Synergi™-4 µ Hydro-RP; 75x2mm; Wasser/Methanol –Gradientenprogramm von 20 % bis 95 % Methanol, 10 mM Ammoniumacetat/Essigsäure Puffer, Fluss: 200 µl/min), 2003 30
Abbildung 7 MRM-Chromatogramme der PFC (oben) und der Internen Standardverbindungen (unten); Säule: Synergi™-4µ-Polar RP, 50x2mm + 4µ-Hydro-RP, 75x2mm; Wasser/Methanol – Gradientenprogramm von 20 % bis 95 % Methanol, 10 mM Ammoniumacetat/Essigsäure Puffer, Fluss: 200 µl/min; ab 2005 31
Abbildung 8 MRM-Chromatogramme realer Proben und einer Standardlösung in der Nähe der Bestimmungsgrenzen, (Säule: Synergi-4µ-Polar RP, 50x2mm + 4µ-Hydro-RP, 75x2mm; Wasser/Methanol –Gradientenprogramm von 20 % bis 95 % Methanol, 10 mM Ammoniumacetat/Essigsäure Puffer, Fluss: 200 µl/min) 32
Abbildung 9 Lineare und verzweigte Isomeren von PFOS in einer Standard-Lösung und einer realen Meerwasserprobe (blau: m/z 80, Quantifier; rot: m/z 99: Qualifier) 33
Abbildung 10 Schema für die Analyse von PFC in Meerwasserproben 36
Abbildung 11 Extraktionssystem APOS. Prototyp auf RV Polarstern 2004 (links), 3-fach-Version auf RV Gauss 2005 (rechts), SPE-Säule mit Adsorbent und Glasfaserfilter (Mitte) 37

Abbildung 12 Übersichtsschema für die Analyse von PFC in Sedimenten 39
Abbildung 13 Übersichtsschema für die PFC-Analyse in Biota-Proben 41
Abbildung 14 Chromatogramme eines Fischleberextrakts nach HPLC-Trennung an einer 4µ-Hydro-RP Säule; 75x2mm, C18-Phase, Phenomenex (links) bzw. an einer 4µ-Polar-RP-Säule, Phenyl-Phase, Phenomenex (rechts); jeweils Wasser/Methanol –Gradientenprogramm von 20 % bis 95 % Methanol, 10 mM Ammoniumacetat/Essigsäure Puffer, Fluss: 200 µl/min. 42
Abbildung 15 Chromatogramme eines Fischleberextrakts nach HPLC-Trennung an einer 4µ-Hydro-RP Säule; 75x2mm, C18-Phase, Phenomenex (links) bzw. an einer 4µ-Polar-RP-Säule, Phenyl-Phase, Phenomenex (rechts); jeweils Wasser/Methanol –Gradientenprogramm von 20 % bis 95 % Methanol, 10 mM Ammoniumacetat/Essigsäure Puffer, Fluss: 200 µl/min 43
Abbildung 16 Kalibrierfunktion für PFOS; Analytkonzentration 10-1000 ng/ml, Absolutmenge 100 pg bis 10 ng, Massenübergang m/z: 499/80 44
Abbildung 17 Kalibrierfunktion für PFOS im unteren Arbeitsbereich; Analytkonzentration: 0,2-20 ng/ml, Absolutmenge 1 pg bis 100 pg, m/z: 499/80 45
Abbildung 18 Anteile der verschiedenen Bearbeitungsschritte an den PFC-Blindwerten bei der Meerwasseranalytik (Polarstern-Reise ARK20, Juli 2004; Konzentrationen berechnet auf eine 10 L Wasserprobe) 46
Abbildung 19 Messpräzision – 5-fach Bestimmung eines Wasserextrakts (Balken: Konzentrationen; Linie: rel. Standardabweichung) 53
Abbildung 20 Methodenpräzision (Wasser) – Sechsfache Beprobung und Analyse von Wasserproben aus der Ostsee (Balken: Konzentrationen; Linie: rel. Standardabweichung) 54
Abbildung 21 Methodenpräzision (Sediment)– sechsfache Beprobung und Bestimmung einer Sedimentprobe (KS 11) (Balken: Konzentrationen; Linie: rel. Standardabweichung) 55
Abbildung 22 Methodenpräzision (Biota)– Sechsfache Analyse einer Fischleber-Mischprobe (Balken: Konzentrationen; Linie: rel. Standardabweichung) 56
Abbildung 23 PFC-Konzentrationen [ng/L] im Oberflächenwasser (5 m) der Deutschen Bucht im Mai 2004 65
Abbildung 24 PFC-Konzentrationen [ng/L] im Oberflächenwasser (5 m) der Nordsee im August 2005 . 67
Abbildung 25 PFC-Konzentrationen [pg/L] im Oberflächenwasser (5 m) der Grönlandsee im Juli 2004 68
Abbildung 26 PFC-Konzentrationen im Meerwasser und in Schneeproben aus der Arktis 69
Abbildung 27 PFC-Konzentrationen [ng/L] im Oberflächenwasser (5 m) der westlichen Ostsee im Juni 2005 70
Abbildung 28 PFC Konzentrationen [µg/kg TM] in Oberflächensedimenten (0-2 cm) 74
Abbildung 29 PFC Konzentrationen [ng/g TOC] in Oberflächensedimenten (0-2 cm) 76
Abbildung 30 Korrelationen zwischen PFC-Konzentrationen im Sediment [µg/kg] und TOC-Gehalt [mg/g] – Sedimente der Deutschen Bucht 77
Abbildung 31 Korrelation zwischen PFC-Konzentrationen im Sediment [µg/kg] und TOC-Gehalt [mg/g] – Sedimente der westlichen Ostsee 77
Abbildung 32 Anreicherungsverhältnisse Sediment (TM-Bezug) -Wasser 80
Abbildung 33 Anreicherungsverhältnisse Sediment (TOC-Bezug) -Wasser 81
Abbildung 34 PFC-Konzentrationen in Fischmuskulatur und –leber; Medianwerte [µg/kg FG] 82
Abbildung 35 PFC Konzentrationen [µg/kg FG] in Leberproben von Klieschen (Einzelproben) 83
Abbildung 36 PFC Konzentrationen [µg/kg FG] in Leberproben (B01:Kliesche; BMP: Dorsch), Einzelproben 83
Abbildung 37 PFC Konzentrationen [µg/kg FG] in Filetproben (Kliesche), Einzelproben 84
Abbildung 38 PFC Konzentrationen [µg/kg FG] in Filetproben (B01:Kliesche; BMP: Dorsch), Einzelproben 84
Abbildung 39 Anreicherungsverhältnisse Bioataproben–Wasser (Median-Werte; vgl. Tabelle 51 im Anhang) 89
Abbildung 40 Anreicherungsverhältnisse Fischleber (Kliesche) –Wasser der PFC im Vergleich zu anderen Schadstoffen 90