

**Bestimmung
von polyfluorierten Alkylverbindungen
in der Gas- und Partikelphase
der küstennahen Atmosphäre mittels GC/MS**

(Vom Fachbereich Umweltwissenschaften, Institut für Ökologie und
Umweltchemie, der Universität Lüneburg als Diplomarbeit angenommen)

Autor:
L. Ahrens

**wissen
scharft
nutzen**

GKSS 2006/9

**Bestimmung
von polyfluorierten Alkylverbindungen
in der Gas- und Partikelphase
der küstennahen Atmosphäre mittels GC/MS**

(Vom Fachbereich Umweltwissenschaften, Institut für Ökologie und
Umweltchemie, der Universität Lüneburg als Diplomarbeit angenommen)

Autor:

L. Ahrens

(Institut für Küstenforschung)

Die Berichte der GKSS werden kostenlos abgegeben.
The delivery of the GKSS reports is free of charge.

Anforderungen/Requests:

GKSS-Forschungszentrum Geesthacht GmbH
Bibliothek/Library
Postfach 11 60
D-21494 Geesthacht
Germany
Fax.: (49) 04152/871717

Als Manuskript vervielfältigt.
Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor.

ISSN 0344-9629

GKSS-Forschungszentrum Geesthacht GmbH · Telefon (04152)87-0
Max-Planck-Straße 1 · D-21502 Geesthacht / Postfach 11 60 · D-21494 Geesthacht

Bestimmung von polyfluorierten Alkylverbindungen in der Gas- und Partikelphase der küstennahen Atmosphäre mittels GC/MS

(Vom Fachbereich Umweltwissenschaften, Institut für Ökologie und Umweltchemie, der Universität Lüneburg als Diplomarbeit angenommen)

Lutz Ahrens

117 Seiten mit 18 Abbildungen und 15 Tabellen

Zusammenfassung

Der Gegenstand der vorliegenden Arbeit bildet die Untersuchung von polyfluorierten Alkylverbindungen (PFAS) in der Gas- und Partikelphase der küstennahen Atmosphäre mittels Gaschromatographie gekoppelt mit einem massenspektrometrischen Detektor über chemische Ionisation (GC/CI-MS). Bestimmt wurden flüchtige PFAS aus der Gruppe der Fluortelomeralkohole (FTOHs) und der Perfluoroktansulfonamide sowie 1H,1H,2H,2H-Perfluorooctylacrylat (6:2 PFOAc). Gesammelt wurden großvolumige Luftproben und die Anreicherung erfolgte auf Glasfaserfiltern (GFF) für die Partikelphase bzw. auf Polyurethanschaum (PUF) und XAD-2 für die Gasphase. Neben der Optimierung und Validierung des Verfahrens wurde eine Probennahmekampagne eines urbanen und eines ländlich gelegenen Standortes in Norddeutschland durchgeführt.

Für die quantitative Analyse wurden erstmalig fünf isotope markierte Standards eingesetzt. Die Nachweisgrenzen für einzelne Analyte lagen im Selected Ion Monitoring-(SIM)-Modus im Bereich von 0,16 bis 2,29 pg absolut. Die ermittelten Wiederfindungsraten bewegten sich für die Extraktion der Probennahmesäulen, gepackt mit PUF und XAD-2, und der GFF gewöhnlich im Bereich von 56 bis 151 % bzw. 85 bis 115 %. Die Durchbruchversuche zur Überprüfung der quantitativen Erfassung der PFAS in der Gasphase ergaben für 1H,1H,2H,2H-Perfluoro-1-hexanol (4:2 FTOH) und 6:2 PFOAc Verluste von 87 bzw. 53 %, die übrigen Analyte wurden gut erfasst. Die Überprüfung auf Blindwerte der Arbeitsumgebung mit Hilfe von Passivsammlern und Wischtests und der Probenaufarbeitung mit und ohne Extraktion ergab keine besonderen Kontaminationsprobleme.

Die Untersuchung von PFAS in Luftproben aus Hamburg und Waldhof zeigte die erstmalige Bestimmung von 4:2 FTOH und N-Methylperfluoroktansulfonamid (NMeFOSA). Perfluoroktansulfonamid (FOSA) und 6:2 PFOAc wurden dagegen nicht gefunden. Der Vergleich der beiden Standorte ergibt im urban beeinflussten Hamburg mit 147 bis 530 pg/m³ der FTOHs und 29 bis 150 pg/m³ der Perfluoroktansulfonamide höhere Summenkonzentrationen als im ländlich gelegenen Waldhof mit 64 bis 309 pg/m³ der FTOHs und 12 bis 52 pg/m³ der Perfluoroktansulfonamide. Dominante Verbindungen waren an beiden Standorten 1H,1H,2H,2H-Perfluoro-1-decanol (8:2 FTOH) und 1H,1H,2H,2H-Perfluoro-1-oktanol (6:2 FTOH). Im Vergleich dazu kamen um den Faktor 4 bis 5 niedrigere Konzentrationen der Perfluoroktansulfonamide vor, dabei waren N-Methyl- und N-Ethylperfluoroktansulfonamidoethanol (NMeFOSE und NEtFOSE) am

häufigsten. Die Umweltkonzentrationen der Analyte sind positiv mit der Umgebungstemperatur korreliert. Die FTOHs befanden sich fast vollständig auf dem PUF und XAD-2, während das Vorkommen der Perfluoroktansulfonamide in der Gas- oder Partikelphase temperaturabhängig war, wobei über einer kritischen Temperatur um 15 °C der größte Anteil gasförmig vorliegt.

Determination of polyfluorinated alkylated substances in the gas and particle phase of the atmosphere by GC/MS

Abstract

The subject of this thesis was the investigation of polyfluorinated alkylated substances (PFAS) in the gas and particle phase of the atmosphere by gas chromatography coupled with mass spectrometric determination using chemical ionization (GC/CI-MS). Volatile fluorotelomer alcohols (FTOHs) and perfluorooctanesulfonamides as well as 1H,1H,2H,2H-perfluorooctyl acrylate (6:2 PFOAc) were determined. The compounds were collected using high-volume air samplers. The enrichment took place on glass-fiber filters (GFF) for the particle phase and on polyurethane foam (PUF) and XAD-2 for the gaseous phase. The analytical method was optimized and validated. Furthermore a sampling campaign was conducted at an urban and a rural location in Northern Germany. For quantitative analyses five isotope labeled standards were used for the first time. The detection limits using selected ion monitoring (SIM) mode ranged from 0.16 to 2.29 pg absolute for individual analytes. The recovery rates for the extraction of the sample columns were usually within the range of 56 to 151 %. The recoveries for the extraction of the GFF ranged from 85 to 115 %, except for perfluorooctanesulfonamide (FOSA) with only 61 %. The break-through experiments for the testing of the sample collection efficiency showed losses of 1H,1H,2H,2H-perfluoro-1-hexanol (4:2 FTOH) and 6:2 PFOAc of 87 and 53 %, while the other analytes were retained well. Blank-tests of the working environment via passive samplers and wipe-tests as well as of the sample processing with and without extraction showed no specific contamination. The sampling campaign in Hamburg and Waldhof showed the first determination of 4:2 FTOH and N-methyl perfluorooctanesulfonamide (NMeFOSA) in environmental air samples. FOSA und 6:2 PFOAc were not detected. The metropolitan Hamburg sum concentrations were higher with 147 to 530 pg/m³ for FTOHs and 29 to 150 pg/m³ for perfluorooctanesulfonamides than in rural Waldhof with 64 to 309 pg/m³ for FTOHs and 12 to 52 pg/m³ for perfluorooctanesulfonamides. At both locations, 1H,1H,2H,2H-perfluoro-1-decanol (8:2 FTOH) and 1H,1H,2H,2H-perfluoro-1-octanol (6:2 FTOH) were the dominant compounds. The concentrations of perfluorooctanesulfonamides were about 4 to 5 times lower than of FTOHs, whereas N-methyl and N-ethyl perfluorooctanesulfonamidoethanol (NMeFOSE and NEtFOSE) were most frequent. The environmental concentrations of the analytes are positively correlated with the ambient temperature. FTOHs were found almost entirely on the PUF and XAD-2, while the occurrence of the perfluorooctanesulfonamides in the gas or particle phase was temperature-dependent, whereas over a critical temperature around 15 °C the largest part is present in the gaseous phase.

Inhaltsverzeichnis

<i>Abkürzungsverzeichnis</i>	III
<i>Abbildungsverzeichnis</i>	V
<i>Tabellenverzeichnis</i>	VII
1 Einleitung und Problemstellung	1
2 Grundlagen zu polyfluorierten Alkylverbindungen (PFAS)	3
2.1 Herstellung, Verbindungen und Verwendung	3
2.2 Eigenschaften und Umweltverhalten	6
2.3 Human- und Ökotoxikologie	11
2.4 Bisherige analytische Nachweisverfahren zur Untersuchung von PFAS in der Atmosphäre	13
3 Methodenoptimierung zur Bestimmung von polyfluorierten Alkylverbindungen (PFAS) in der Atmosphäre	15
3.1 Auswahl der Analyte und internen Standards	15
3.2 Probennahmetechnik	18
3.3 Probenaufbereitung	19
3.3.1 Extraktion der Probennahmesäulen zur Analyse der gasförmigen PFAS	20
3.3.2 Extraktion der Glasfaserfilter zur Analyse der Partikel- gebundenen PFAS	21
3.4 Cleanup-Versuche	22
3.5 Instrumentelle Analytik mittels GC/MS	24
3.6 Quantitative Analyse und Qualitätssicherung	27
3.6.1 Durchführung der quantitativen Analyse	28
3.6.2 Überprüfung der Kalibrierung mit statistischen Testverfahren	33
3.6.3 Nachweis- und Bestimmungsgrenzen der Messmethode	34
3.6.4 Wiederhol- und Vergleichspräzision	36

3.7	Validierung des Verfahrens zur Messung von PFAS in der Luft	36
3.7.1	Wiederfindungsversuche	36
3.7.2	Überprüfung der quantitativen Erfassung der PFAS in der Gasphase mit Hilfe von Durchbruchversuchen	39
3.7.3	Überprüfung des Verfahrens auf Blindwerte	40
3.7.4	Wiederfindungsraten der Aufarbeitungsstandards	43
3.8	Optimiertes Verfahren	44
4	Anwendung des optimierten Verfahrens zur Untersuchung von polyfluorierten Alkylverbindungen (PFAS) eines urbanen und eines ländlich gelegenen Probennahmestandortes	46
4.1	Probennahmekampagne in Hamburg und Waldhof	46
4.2	Blindwerte aus Hamburg und Waldhof	48
4.3	Gasförmige PFAS in der Umgebungsluft aus Hamburg und Waldhof	50
4.4	Partikel-gebundene PFAS in der Umgebungsluft aus Hamburg und Waldhof	52
4.5	Vergleich der gemessenen Partikel-gebundenen und gasförmigen PFAS in Hamburg und Waldhof	53
4.6	Meteorologischer Einfluss auf die gefundenen Konzentrationen der PFAS in der Luft	58
4.7	Qualitativer Vergleich der Isomerenverhältnisse der Perfluoroktansulfonamide in den Realproben	62
4.8	Vergleich der Ergebnisse mit Literaturangaben	63
5	Schlussfolgerungen und Ausblick	67
6	Literaturverzeichnis	72
ANHANG		
Anhang 1	Verwendete Chemikalien und Materialien	88
Anhang 2	Chromatogramme	92
Anhang 3	Fotos während der Probennahmekampagne und Extraktion der Proben aus Hamburg und Waldhof	94
Anhang 4	Überblick der Ergebnisse aus der Probennahmekampagne in Hamburg und Waldhof	95

Abkürzungsverzeichnis

4:2 FTOH	1H,1H,2H,2H-Perfluoro-1-hexanol
6:2 FTOH	1H,1H,2H,2H-Perfluoro-1-oktanol
6:2 PFOAc	1H,1H,2H,2H-Perfluorooctylacrylat
8:2 FTOH	1H,1H,2H,2H-Perfluoro-1-decanol
10:2 FTOH	1H,1H,2H,2H-Perfluoro-1-dodecanol
AFFF	Aqueous Film Forming Foam, wasserfilmbildendes Schaummittel
BAF	Bioakkumulationsfaktor
BCF	Biokonzentrationsfaktor
BMF	Biomagnifikationsfaktor
ECF	elektrochemische Fluorierung
EFUnD	1H,1H,11H-Eicosafuoro-1-undecanol
EI	Elektronenstoßionisation
FOSA	Perfluoroktansulfonamid
FTOH	Fluortelomeralkohol
GC/CI-MS	Gaschromatographie gekoppelt mit einem massenspektrometrischen Detektor über chemische Ionisation
GFF	Glasfaserfilter
HpDFN	1H,1H-Heptadecafluoro-1-nonanol
HxDFN	1H,1H,9H-Hexadecafluoro-1-nonanol
IS	interner Standard
ISTD	Aufarbeitungsstandard
K_{OA}	n-Oktanol/Luft-Verteilungskoeffizient
K_{OW}	n-Oktanol/Wasser-Verteilungskoeffizient
K_{AW}	Luft/Wasser-Verteilungskoeffizient
LD ₅₀	mittlere letale Dosis
LOAEL	lowest observed adverse effect level
LOD	limit of detection, Nachweisgrenze
LOQ	limit of quantification, Bestimmungsgrenze
MDL	method detection limit, Nachweisgrenze der Messmethode
MQL	method quantification limit, Bestimmungsgrenze der Messmethode
NCI	negative chemische Ionisation

NDFD	1H,1H-Nonadecafluoro-1-decanol
NEtFOSA	N-Ethylperfluoroktansulfonamid
NEtFOSE	N-Ethylperfluoroktansulfonamidoethanol
NMeFOSA	N-Methylperfluoroktansulfonamid
NMeFOSE	N-Methylperfluoroktanesulfonamidoethanol
NOAEL	no observed adverse effect level
NOEC	no observed effect concentration
PCBs	polychlorierte Biphenyle
PCI	positive chemische Ionisation
PDFO	1H,1H-Pentadecafluoro-1-oktanol
PFAS	polyfluorinated alkylated substances, polyfluorierte Alkylverbindungen
PFA	perfluorinated acid, Perfluorsäure
PFCA	perfluorocarboxylic acid, Perfluorcarbonsäure
PFBS	Perfluorbutansulfonat
PFDA	Perfluorodecansäure
PFDOD	1H,1H-Perfluoro-1-dodecanol
PFOA	Perfluoroktansäure
PFOS	Perfluoroktansulfonat
PFOSA	Perfluoroktansulfonsäure
PFSA	perfluorosulfonic acid, Perfluorsulfonsäure
PFTeD	1H,1H-Perfluoro-1-tetradecanol
pK _s -Wert	negativer Logarithmus der Säuredissoziationskonstante (K _s)
POPs	persistent organic pollutants, persistente organische Schadstoffe
POSF	Perfluoroktansulfonylfluorid
PP	Polypropylen
PUF	polyurethane foam, Polyurethanschaum
PVC	Polyvinylchlorid
rpm	rotations per minute, Umdrehungen pro Minute
S/N	signal-to-noise-ratio, Signal-zu-Rauschverhältnis
SIM	selected ion monitoring
vPvB	very persistent and very bioaccumulative, sehr persistent und sehr bioakkumulativ
WSTD	Wiederfindungsstandard/ Injektionsstandard

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1	Strukturformeln von PFOS und PFOA	1
Abbildung 2	Strukturformeln der untersuchten FTOHs, Perfluoroktansulfonamide und 6:2 PFOAc sowie mögliche Abbauege v.a. zu PFOSA und PFOA	10
Abbildung 3	Strukturen der untersuchten isotopenmarkierten ISTDs	17
Abbildung 4	Strukturen der untersuchten WSTDs	17
Abbildung 5	Skizze des Probennahmeaufbaus eines High Volume Air Samplers (Größenverhältnisse verändert)	18
Abbildung 6	Umweltkonzentrationen der FTOHs und Perfluorsulfonamide in Geesthacht, die parallel mit und ohne Cleanup-Verfahren untersucht wurden	23
Abbildung 7	Vergleich der Flächen von PDFO (c = 100 pg/ μ L): a) Kalibrierstandard, b) aufgearbeitete Luftprobe mit 10 m ³ Umgebungsluft	29
Abbildung 8	Schaubild der Quantifizierungsmethode	32
Abbildung 9	Lösungsmittel- und Probennahmesäulewiederfindungsversuche mit der Dotierung von 20 bzw. 80 ng absolut eines PFAS-Standardmixes, n = 6 + 6	37
Abbildung 10	Wiederfindungsraten der Extraktion der GFF mit der Dotierung von 20 bzw. 80 ng absolut eines PFAS-Standardmixes, n = 8	38
Abbildung 11	Gefundene Menge des Durchbruchversuchs in ng absolut und berechnete Verhältnisse aus der ersten und zweiten Probennahmesäule. Dotierung der ersten Säule mit 80 ng absolut eines PFAS-Standardmixes, Luftvolumen 817 bzw. 1051 m ³ , n = 2	39
Abbildung 12	Karte der Probennahmestandorte Hamburg und Waldhof	46
Abbildung 13	Konzentrationsbereich der gasförmigen PFAS in der Umgebungsluft von Hamburg und Waldhof	51
Abbildung 14	Partikel-gebundene PFAS in der Umgebungsluft von Hamburg und Waldhof	53
Abbildung 15	Gleitende Mittelwerte des Luftdruckes (in hPa), der Temperatur (in °C), der rel. Feuchte (in %), der Windrichtung (in °) und der Windgeschwindigkeit (in m/s) während der Probennahme in Hamburg und Waldhof	58
Abbildung 16	Summenkonzentrationen in pg/m ³ der FTOHs mit Verteilung zwischen Gas- und Partikelphase sowie Temperaturverlauf während der Probennahmekampagne in Hamburg und Waldhof	59

- Abbildung 17 Summenkonzentrationen in pg/m^3 der Perfluoroktansulfonamide mit Verteilung zwischen Gas- und Partikelphase und Temperatur-verlauf während der Probennahmekampagne in Hamburg und Waldhof 61
- Abbildung 18 Vergleich der Isomerenverhältnisse von NMeFOSE (Masse 558,1) aus einem Referenzstandard mit 100 $\text{pg}/\mu\text{L}$ (schwarz) und von Realproben aus Hamburg vom 09.05.-12.05.2005 (blau) und aus Waldhof vom 19.05.-23.05.2005 (rot) 62

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1	Untersuchte PFAS-Verbindungen mit Namen, Akronymen und Molekülformeln	5
Tabelle 2	Physikalisch-chemische Eigenschaften der Analyte	7
Tabelle 3	Verwendete Substanzen und ihre Reinheiten	15
Tabelle 4	Übersicht über die Messmethode mittels GC/CI-MS (GC System 6890N Network, Mass Selective Detector 5973 Network, Agilent Technologies)	25
Tabelle 5	Untersuchte Analyte mit Akronym, Retentionszeit, Molekülgewicht und Massen für PCI und NCI	27
Tabelle 6	Zuordnung der internen Standards	31
Tabelle 7	Nachweis- und Bestimmungsgrenzen der Analyte in pg absolut .	35
Tabelle 8	Minima und Maxima der Blindwerte aus den Passivsammlern (n = 2), dem Wischtest (n = 2), dem Lösungsmittel (n = 4) und den Probennahmesäulen (n = 4) in ng absolut	42
Tabelle 9	Wiederfindungsraten der ISTDs aus den Blindwertversuchen mit internen Standards	43
Tabelle 10	Zusammenfassung des optimierten Verfahrens zur Bestimmung von PFAS in der Umgebungsluft	44
Tabelle 11	Minima und Maxima der Blindwerte aus Hamburg und Waldhof in ng absolut	49
Tabelle 12	Mittelwerte der Summenkonzentrationen der FTOHs und Perfluoroktansulfonamide in der Gas- und Partikelphase der Umgebungsluft von Hamburg und Waldhof	54
Tabelle 13	Umweltkonzentrationen der gasförmigen und Partikelgebundenen PFAS in Hamburg und Waldhof	56
Tabelle 14	Mittlere Wiederfindungsraten der ISTDs der Partikelgebundenen und gasförmigen PFAS-Proben aus Hamburg und Waldhof	58
Tabelle 15	Vergleich der Summenkonzentrationen der Perfluoroktansulfonamide und der FTOHs aus Hamburg und Waldhof mit Literaturwerten von <i>Stock et al.</i> (2004) und <i>Martin et al.</i> (2002)	65

1 Einleitung und Problemstellung

Polyfluorierte Alkylverbindungen (PFAS) gehören zu den neuartigen Problemstoffen in der Umwelt und werden auch als „PCBs des 21. Jahrhunderts“ bezeichnet [1]. Diese Verbindungen werden seit den 1950er Jahren zur Herstellung vieler Industrie- und Konsumprodukte eingesetzt [2]. Sie zeichnen sich durch ihre Persistenz, Toxizität und ihr Potential zur Bioakkumulation aus, zudem besitzen einige flüchtige PFAS das Potential zum Ferntransport in der Atmosphäre [3]. Somit erfüllen sie die Kriterien für persistente organische Schadstoffe (persistent organic pollutants, POPs). Zusätzlich gehören sie durch ihre sehr persistenten und sehr bioakkumulierenden Eigenschaften zu den vPvB (very persistent, very bioaccumulative)-Stoffen. Jene Stoffe sind so langlebig und werden so stark in Organismen angereichert, dass ihr Eintrag in die Umwelt verhindert werden sollte, obwohl ihre Toxikologie noch nicht vollständig bekannt ist. Die bekanntesten Vertreter der PFAS sind Perfluoroktansulfonat (PFOS) und Perfluoroktansäure (PFOA), die bereits weltweit in tierischen und menschlichen Geweben nachgewiesen worden sind (**Abb. 1**) [4].

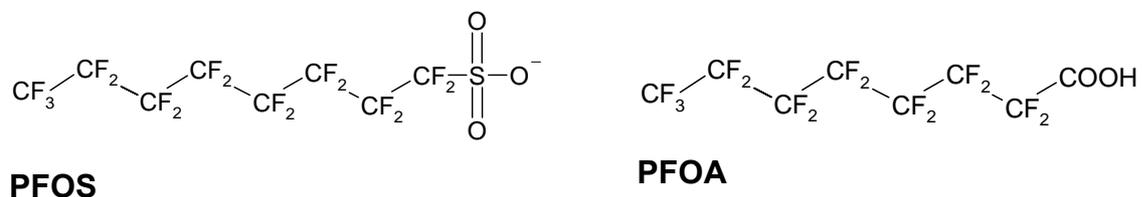


Abb. 1 Strukturformeln von PFOS und PFOA.

Verantwortlich für ihre ubiquitäre Verbreitung sind flüchtige PFAS, wie Perfluoroktansulfonamide und Fluortelomeralkohole (FTOHs), die zu Perfluorcarbonsäuren (PFCAs) und Perfluorsulfonsäuren (PFSAs) abgebaut werden können [5,6]. Allerdings gibt es bisher kaum Daten zu typischen Umweltkonzentrationen und physikalisch-chemischen Eigenschaften jener flüchtigen PFAS. Dadurch ist wenig darüber bekannt, in welchen Mengen und wie weit die PFAS transportiert werden können.

In dieser Arbeit wurden flüchtige PFAS in der Gas- und Partikelphase der küstennahen Atmosphäre in Norddeutschland mittels Gaschromatographie gekoppelt mit einem massenspektrometrischen Detektor (GC/MS) bestimmt. Ein Schwerpunkt dieser Arbeit war die Optimierung der Methode zur Untersuchung von PFAS in der Umgebungsluft. Zusätzlich wurde das Verfahren zur Sicherstellung der Richtigkeit und Vergleichbarkeit von Ergebnissen umfassend validiert. Hierbei stellte sich die Frage der Unsicherheiten bei der Quantifizierung, der Empfindlichkeit des Verfahrens und mit welcher Ausbeute die Analyte von der Probennahme bis zur instrumentellen Analytik erfasst werden. Nach der Optimierung des Messverfahrens wurde über mehrere Wochen eine Probennahmekampagne im urbanen Zentrum von Hamburg und im ländlich gelegenen Waldhof durchgeführt. Diese stellt die erstmalige Untersuchung von flüchtigen PFAS in der Atmosphäre außerhalb von Nordamerika dar [3].

Anhand der Ergebnisse der Probennahmekampagne soll das unterschiedliche Vorkommen in urbanen und ländlichen Gebieten verglichen werden. Ebenfalls sollen die Ergebnisse einen Anhaltspunkt geben, mit welchem Anteil die flüchtigen PFAS zur globalen Verteilung in der Umwelt beitragen und welche PFAS dabei eine dominierende Rolle spielen. Des Weiteren lässt sich durch die separate Untersuchung der Gas- und Partikelphase das Transportverhalten der PFAS besser verstehen. In diesem Zusammenhang soll auch untersucht werden, welchen Einfluss die äußeren Bedingungen wie das Wetter auf das Vorkommen von PFAS in der Luft haben.

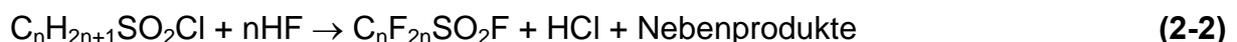
2 Grundlagen zu polyfluorierten Alkylverbindungen (PFAS)

2.1 Herstellung, Verbindungen und Verwendung

Weltweit werden jährlich mehrere tausend Tonnen polyfluorierte Alkylverbindungen (PFAS) hergestellt [7]. Die Gesamtproduktionsmenge der PFAS nimmt dabei kontinuierlich zu, so gab es von 1988-1997 einen Anstieg um 220 % [8]. Allein von PFOS stieg die Produktionsmenge im Zeitraum 1979 bis 2000 von ca. 200 t auf ca. 3000 t jährlich an [9,10]. Die Produktionsmenge für FTOHs werden für das Jahr 2000 auf ca. 5000 t geschätzt [1]. Gleichzeitig erreichte der globale Fluorpolymerkonsum im Jahr 1997 bereits 2200 Millionen Dollar [7].

Die Herstellung der PFAS erfolgt fast ausschließlich über zwei Verfahren, die elektrochemische Fluorierung (ECF) und die Telomerisation [11,12].

Die Anwendung der elektrochemischen Fluorierung begann 1956 durch die Firma 3M. Das Herstellungsverfahren beginnt mit der Lösung der zu fluorierenden Substanzen in Fluorwasserstoffsäure. Anschließend wird mit einem elektrischen Strom durch die Lösung für einen Austausch aller H-Atome gegen F-Atome gesorgt. Als mögliche Endprodukte können je nach Ausgangsprodukte PFCAs (**Gl. 2-1**) oder PFSAAs (**Gl. 2-2**) entstehen:



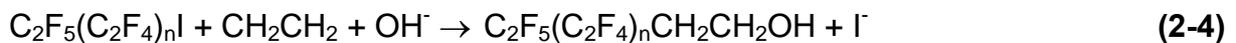
Der Nachteil dieses Verfahrens ist, dass nur eine Ausbeute von 35 bis 40 % der gewünschten geradkettigen Isomere erhalten wird. Als Nebenprodukte können bis zu 20 % verzweigte Isomere und bis zu 40 % nichtfunktionelle Perfluoralkane und langkettige perfluorierte Teere entstehen. Mittels ECF werden u.a. die Perfluoroktansulfonamide, PFCAs und die PFSAAs hergestellt [13,14].

Im aufwendigeren und kostenintensiveren Herstellungsverfahren, der Telomerisation, wird ein iodiertes Fluortelogen mit zwei oder mehr ungesättigten fluorierten

Taxogenen zusammengebracht. Dabei entsteht in Kettenreaktionen ein Oligomer mit relativ niedriger Molmasse, ein sogenanntes Fluortelomer, das immer eine gerade Anzahl von Kohlenstoffatomen besitzt (**Gl. 2-3**):



Dieses Verfahren wird üblicherweise zur Herstellung teilfluorierter Verbindungen genutzt, so kann das Fluortelomer weiter mit Ethen und einer Hydroxylgruppe reagieren, wobei ein Fluortelomeralkohol (FTOH) entsteht (**Gl. 2-4**) [12,14]:



Gegen Ende 2002 begann 3M, zu diesem Zeitpunkt einer der größten Produzenten von polyfluorierten Alkylverbindungen, die Produktion einiger Verbindungen wie Perfluoroktansulfonylfluorid (POSF), die Vorläuferverbindung von PFOS und den Perfluoroktansulfonamiden, ganz einzustellen, nachdem in der Bevölkerung und bei Arbeitern in den 3M-Produktionsstätten erhöhte PFOS-Konzentrationen im Blut festgestellt worden waren [15-17]. Zudem wurde die Produktion durch vermeintlich weniger persistente Verbindungen wie das kürzerkettige und damit weniger bioakkumulative Perfluorbutansulfonat (PFBS) und die FTOHs ersetzt. Diese zeichnen sich durch eine höhere Flüchtigkeit aus, wodurch erst eine globale Verbreitung ihrer Abbauprodukte ermöglicht wurde [8,18].

Der bekannteste Vertreter der PFCAs ist PFOA und der PFSA Perfluorsulfonsäure (PFOSA), die Säure von PFOS. Vom Anion PFOS gibt es neben der Säure PFOSA auch noch verschiedene Salze, u.a. das Ammonium (NH_4^+)-, Kalium (K^+)- oder Lithium (Li^+)-Salz. Die PFCAs und PFSA lassen sich zur Gruppe der Perfluorsäuren (PFAs) zusammenfassen.

In dieser Arbeit wurden die flüchtige PFAS N-Methylperfluoroktansulfonamid (NMeFOSA), N-Ethylperfluoroktansulfonamid (NEtFOSA), N-Methylperfluoroktansulfonamidoethanol (NMeFOSE), N-Ethylperfluoroktansulfonamidoethanol (NEtFOSE) und Perfluoroktansulfonamid (FOSA) aus der Gruppe der Perfluoroalkyl-

sulfonamide und 1H,1H,2H,2H-Perfluoro-1-hexanol (4:2 FTOH), 1H,1H,2H,2H-Perfluoro-1-oktanol (6:2 FTOH), 1H,1H,2H,2H-Perfluoro-1-decanol (8:2 FTOH) und 1H,1H,2H,2H-Perfluoro-1-dodecanol (10:2 FTOH) aus der Gruppe der FTOHs sowie das 1H,1H,2H,2H-Perfluoroktanacrylat (6:2 PFOAc) näher betrachtet (**Tab. 1**). Für die Benennung der Verbindungen werden Akronyme verwendet, dabei werden die FTOHs und das 6:2 PFOAc nach dem Verhältnis der fluorierten zu nichtfluorierten Kohlenstoffatomen abgekürzt [19].

Tab. 1 Untersuchte PFAS-Verbindungen mit Namen, Akronymen und Molekülformeln.

Klasse	Name	Akronym	Molekülformel
Perfluoroktansulfonamide	N-Methylperfluoroktansulfonamid	NMeFOSA	$C_8F_{17}SO_2NH(CH_3)$
	N-Ethylperfluoroktansulfonamid	NEtFOSA	$C_8F_{17}SO_2NH(CH_2CH_3)$
	N-Methylperfluoroktansulfonamidoethanol	NMeFOSE	$C_8F_{17}SO_2N(CH_3)CH_2CH_2OH$
	N-Ethylperfluoroktansulfonamidoethanol	NEtFOSE	$C_8F_{17}SO_2N(CH_2CH_3)CH_2CH_2OH$
	Perfluoroktansulfonamid	FOSA	$C_8F_{17}SO_2NH_2$
Fluortelomeralkohole	1H,1H,2H,2H-Perfluoro-1-hexanol	4:2 FTOH	$C_6F_9H_4OH$
	1H,1H,2H,2H-Perfluoro-1-oktanol	6:2 FTOH	$C_8F_{13}H_4OH$
	1H,1H,2H,2H-Perfluoro-1-decanol	8:2 FTOH	$C_{10}F_{17}H_4OH$
	1H,1H,2H,2H-Perfluoro-1-dodecanol	10:2 FTOH	$C_{12}F_{21}H_4OH$
sonstige Verbindung	1H,1H,2H,2H-Perfluorooctylacrylat	6:2 PFOAc	$C_8F_{13}H_4OC(O)C_2H_3$

Aufgrund ihrer besonderen Eigenschaften werden PFAS vielfältig in kommerziellen Produkten eingesetzt. Sie dienen als Emulgatoren und Konstituenten in Feuerlöschmitteln, Farben und Lacken, zur Imprägnierung von Textilien und Papieren, als Hilfsstoffe in der metallverarbeitenden Industrie und für zahlreiche andere Anwendungen [2]. Die bekanntesten Produkte kommen aus der Polymerchemie wie beispielsweise Scotchgard[®]. Die Perfluoroktansulfonamide werden vornehmlich als Imprägnierungsmittel in Textilien, Polstermöbeln, Teppichen und Verpackungsmaterialien, aber auch als Bestandteile von Feuerlöschmitteln (Aqueous Film Forming Foam, AFFF), und speziell NEtFOSA als Pflanzenschutzmittel eingesetzt. Die FTOHs werden als Zwischenprodukte für die Herstellung von

Polymeren, Farben, Klebstoffen, Wachsen, Poliermitteln und Dichtungsmassen verwendet [3,10,20].

Laut dem Konzern 3M wurden PFAS in den USA im Jahr 2000 u.a. zu 41 % zur Beschichtung von Verpackungsmaterialien, 37 % als Imprägniermittel für Textilien und Lederwaren, 10 % als Bestandteile industrieller Detergenzien und 3 % in Feuerlöschmitteln eingesetzt. In der EU wurde im Vergleich zu den USA u.a. ein höherer Anteil für die Imprägnierung von Textilien und Lederwaren (49 %) und geringere Anteile für industriell genutzte Additive und Detergenzien (15 %) sowie Papier und Verpackungsprodukte (33 %) verwendet [19].

2.2 Eigenschaften und Umweltverhalten

PFAS sind wegen ihrer besonderen Struktur mit einem hydrophilen Molekülteil und einem hydrophoben Kohlenwasserstoffrest stark oberflächenaktiv und reduzieren die Oberflächenspannung [14]. Sie sind nicht nur wasser-, sondern auch fettabweisend und lagern sich gut an polare Oberflächen wie z.B. Cellulose und Metallen an. PFAS zeichnen sich durch ihre hohe Stabilität aus. Diese beruht auf den Fluor-Kohlenstoffbindungen, die, bedingt durch die Elektronegativität des Fluors, zu den stärksten Bindungen gehören [21,22]. Dadurch sind sie weitgehend resistent gegen hydrolytischen, photolytischen und mikrobiellen Abbau und können von Säugetieren nicht abgebaut werden. Gleichzeitig sind sie vielfältig einsetzbar, da sie ihre Eigenschaften in organischen Lösungsmitteln ebenso beibehalten, wie bei Hitze-, Säure-, oder Laugeneinwirkung oder unter oxidierenden bzw. reduzierenden Bedingungen [2,14,23,24]. Diese für industrielle Produkte erwünschten Eigenschaften machen sie auch sehr persistent in der Umwelt [2,25,26].

Die in der Umwelt am häufigsten untersuchten Verbindungen PFOS und PFOA akkumulieren nicht wie viele andere Xenobiotika im Fettgewebe, sondern binden aufgrund ihrer polaren und oberflächenaktiven Eigenschaften an Blutproteine. Über den Transport an diesen Proteinen reichern sie sich vor allem im Blut, in der Leber und Gallenblase an [27,28].

PFOA und PFOS haben niedrige Dampfdrücke, so dass luftgetragener Transport unwahrscheinlich ist. Dagegen sind sie relativ gut wasserlöslich, da sie, aufgrund ihrer niedrigen Säurekonstanten (pK_s -Werte; PFOA: 2,8; PFOS: -3,3) im wässrigen Milieu nahezu nur als Anion vorliegen [29-31].

Die Struktur der PFAS hat große Auswirkungen auf ihre physikalisch-chemischen Eigenschaften. So weisen etwa die Moleküle der FTOHs bei einer Kettenlänge unter 8 C-Atomen eine „zickzack“, bei 10 C-Atomen eine intermediäre und bei über 12 C-Atome eine Helixkonformation auf [32]. Diese Konformationsänderung zur Helixstruktur führt durch stärkere intermolekulare Wechselwirkungen u.a. zu einem Siedepunktanstieg der FTOHs [32]. Hierbei liegt der Dampfdruck bei 25°C von FTOHs mit einer Kettenlänge von C₆ bis C₁₂ zwischen 144 und 992 Pa, des Weiteren sind sie schlecht wasserlöslich [24,33,34]. Im Gegensatz zu PFOA und PFOS können die Perfluoroktansulfonamide und FTOHs durch ihren hohen Dampfdruck evaporieren und über die Atmosphäre transportiert werden. Außerdem sind sie aufgrund ihres hohen n-Oktanol/Luft-Verteilungskoeffizient (K_{OA}) in der Lage sich in Organismen anzureichern [33,35]. In **Tab. 2** sind einige physikalisch-chemischen Eigenschaften der Analyte dargestellt.

Tab. 2 Physikalisch-chemische Eigenschaften der Analyte.

Analyt	Molekülgewicht [g/mol]	Dampfdruck [Pa]	Log K_{AW}^a	Log K_{OA}^b
4:2 FTOH	264	1670 ^c / 992 ^d	1,8 ^c	3,3 ^c
6:2 FTOH	364	876 ^c / 713 ^d	1,7 ^c	3,6 ^c
8:2 FTOH	464	227 ^c / 254 ^d	1,3 ^c	4,2 ^c
10:2 FTOH	564	53 ^c / 144 ^d	n.v.	4,8 ^c
NMeFOSA	513	n.v.	n.v.	n.v.
NEtFOSA	527	7 ^a	n.v.	5,9 ^c
NMeFOSE	557	0,7 ^c / 0,0004 ^e	n.v.	6,8 ^c / 7,7 ^e
NEtFOSE	571	0,35 ^c / 0,0017 ^e	n.v.	7,1 ^c / 7,8 ^e
FOSA	499	n.v.	n.v.	n.v.
6:2 PFOAc	418	n.v.	n.v.	n.v.

n.v., nicht verfügbar

^c bei 25 °C [34]

^a, Luft/Wasser-Verteilungskoeffizient

^d bei 25 °C [33]

^b, n-Oktanol/Luft-Verteilungskoeffizient

^e log K_{OA} bei 20 °C, Dampfdruck bei 23 °C [35]

Bisher gibt es nur wenige verfügbare Daten über K_{OW} - (n-Oktanol/Wasser-Verteilungskoeffizient) und K_{OA} -Werte, da die experimentelle Bestimmung des Verteilungsverhalten aufgrund der wasser- und auch fettabweisenden Eigenschaften kompliziert ist. Daher wurde bei der Berechnung der K_{OA} -Werte auf die Verwendung von chlorierten, bromierten und nicht-substituierten Referenzsubstanzen zurückgegriffen, so dass diese Werte mit einer großen Unsicherheit behaftet sind [34].

Alle PFAS sind anthropogenen Ursprungs, bei natürlich vorkommenden fluorierten Verbindungen sind die Kohlenstoffatome nur einfach fluoriert [36]. Aufgrund ihrer besonderen Eigenschaften sind die PFAS ubiquitär in der Umwelt vorhanden [3,4,19]. Von den PFAS gelten insbesondere PFOS und PFOA als weit verbreitete Fremdstoffe in Organismen, die vom Mittelmeer bis zur Arktis und von Japan bis zur Nordsee in den unterschiedlichsten biologischen Matrices wie Extrakten aus Blutplasma, Leber, Gallenblase, Gehirn und Eiern nachgewiesen wurden [3,37-40]. So findet man PFAS in Fischen [41], Vögeln [42,43] und marinen Säugern [44,45], aber auch in Eisbären [39,46,47] oder Schildkröten [48].

Der erste Nachweis von organischen fluorierten Verbindungen im menschlichen Blut gelang Taves im Jahre 1968 [49]. 1976 veröffentlichten Guy *et al.* das Ergebnis einer Studie, in der das Blutplasma von 106 Personen aus fünf amerikanischen Städten auf organische fluorierte Verbindungen untersucht wurde. In dieser Untersuchung wurden Fluororganika entdeckt, die auf keine alltägliche Quellen wie Trinkwasser zurückgeführt werden konnten [50].

Die Methode für die Messung von PFAS im Blut wurde ständig weiterentwickelt, worauf auch weitere positive Befunde von PFOA und PFOS im menschlichen Blut folgten [51-54]. Bei exponierten Personen, wie Arbeitern in der Fluorchemie können die Konzentrationen im Blutplasma bis in den ppm-Bereich reichen, bei anderen Bevölkerungsgruppen liegen die Konzentrationen im ppb-Bereich [55-57]. Typische Konzentrationen von PFOS und PFOA im menschlichen Blutplasma liegen im Bereich von 2,7-29,8 µg/L bzw. < 0,5-11 µg/L [53,58,59]. Als mögliche Quellen für PFOS und PFOA im menschlichen Körper kommen Innenraumstaub und Nahrungsmittel wie Fisch in Frage [60,61].

Die typischen PFOS-Konzentrationsbereiche in Leberproben von Kegelrobben (*Halichoerus grypus*) liegen bei 130-360 ng/g bis maximal 1100 ng/g Nassgewicht und bei PFOA unter 19 ng/g Nassgewicht [40]. Dagegen sind in Leberproben von Eisbären (*Ursus maritimus*) mit 729-2730 ng/g bzw. maximal 6340 ng/g Nassgewicht PFOS und mit 2,4-24,9 ng/g bzw. maximal 57,1 ng/g Nassgewicht PFOA wesentlich höhere Konzentrationen zu finden [39]. Im Blutplasma liegen die typischen PFAS-Konzentrationen von Großen Tümmlern (*Tursiops truncatus*) bei 49-1315 ng/g bis maximal 3073 ng/g Nassgewicht und PFOA-Konzentrationen bei 0,8-72 bis maximal 163 ng/g Nassgewicht [45].

Die höchsten Konzentrationen von PFAS wurden in Organismen gefunden, die an der Spitze der Nahrungskette stehen oder ihren Lebensraum nahe von menschlichen Siedlungen haben [62,63]. Bei den meisten Untersuchungen konnte kein signifikanter Zusammenhang zwischen der Konzentration und dem Alter oder Geschlecht festgestellt werden [39,45,62,64].

Auch in wässrigen Matrices wie Oberflächenwasser [65-67], Grundwasser [68,69], Meerwasser [70] und Regenwasser [71] konnten PFAS nachgewiesen werden. Hintergrundkonzentrationen in Oberflächengewässern von PFASs und PFCAs bewegen sich in der Größenordnung von einigen ppt [72,73]. Die typischen Werte liegen für PFOA und PFOS in städtischen Gebieten in den USA und Japan im Bereich von 8-70 ng/L und in ländlichen Gebieten in Japan bei etwa 1-6 ng/L [38,66,67]. Im belasteten küstennahen Wasser liegen typische Werte für PFOS und PFOA im Bereich von 0,02-12 µg/L bzw. bei 0,24-16 µg/L [70].

Über Messungen von flüchtigen PFAS in der Umgebungsluft, welche den Schwerpunkt dieser Arbeit bilden, ist bisher nur sehr wenig bekannt. Veröffentlichte Daten stehen nur aus Nordamerika zur Verfügung. Die dort gemessenen Summenkonzentrationen liegen für FTOHs bei 14-224 pg/m³ und für Perfluoroktansulfonamide bei 15-1549 pg/m³ [3,20]. Bei der Untersuchung der Perfluoroktansulfonamiden mit Hilfe von Passivsammlern konnte in der Innenluft eine etwa 10-20-fach höhere Konzentration als in der Außenluft festgestellt werden [35,61].

Verantwortlich für das globale Vorkommen von PFAS in der Umwelt scheint der atmosphärische Transport durch FTOHs und Perfluoroktansulfonamide und deren Abbau zu PFCAs und PFSA zu sein [2,4,5,74]. Dieses zeigen auch erste Modellierungsergebnisse [75]. In **Abb. 2** ist der Abbau der FTOHs und Perfluoroktansulfonamide zu PFOSA und PFOA schematisch dargestellt; über das Abbauverhalten von 6:2 PFOAc ist bisher nichts bekannt.

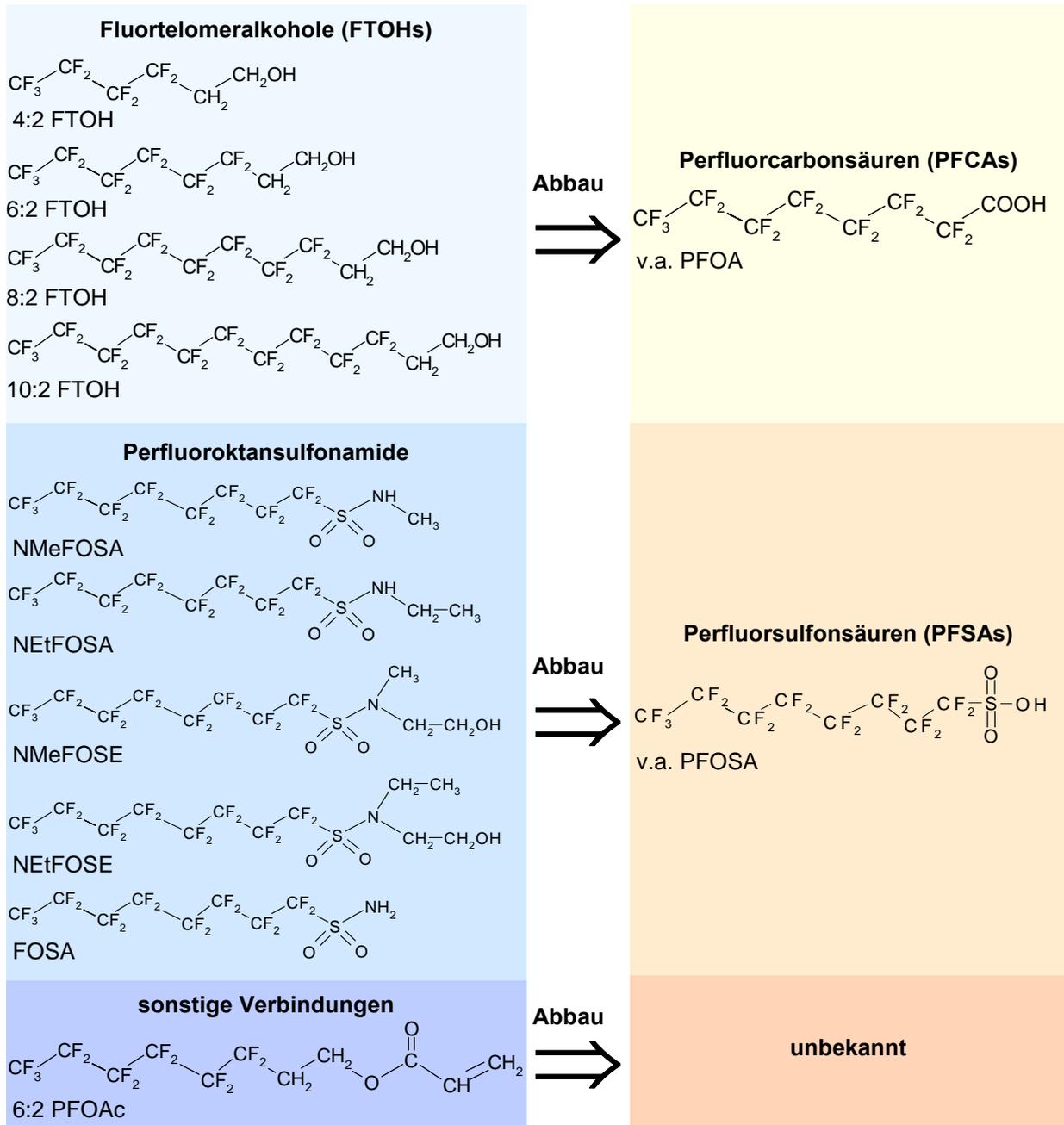


Abb. 2 Strukturformeln der untersuchten FTOHs, Perfluoroktansulfonamide und 6:2 PFOAc sowie mögliche Abbauwege v.a. zu PFOSA und PFOA.

Es ist zu vermuten, dass flüchtige PFAS während der Produktion und Verarbeitung sowie bei der Benutzung der behandelten Endprodukten ausgast und so in die Atmosphäre gelangen [76,77]. Über die dominierenden Transportpfade von PFAS in der Umwelt und deren Quellen ist bisher wenig bekannt. Die hier untersuchten FTOHs, Perfluoroktansulfonamide sowie 6:2 PFOAc besitzen, trotz ihrer hohen Molekulargewichte von 264 bis 571 amu, relativ hohe Dampfdrücke und können so über die Atmosphäre transportiert werden [34]. In der Atmosphäre können sie durch initiierte Reaktion mit Cl-, OH- und HO₂-Radikalen abgebaut werden, allerdings sind die komplexen Mechanismen und Prozesse bisher noch nicht vollständig geklärt [5,6,74,78-80]. Die Lebensdauer von fluorierten Alkoholen in der Atmosphäre liegt bei etwa 20 [81] bzw. 164 Tagen [5]. Bei einer angenommenen mittleren Windgeschwindigkeit von 4 m/s reicht dies für einen Ferntransport von ca. 7.000 bzw. 57.000 km aus. Der Transport in abgelegene Regionen ist somit möglich [5,6,81].

Neben dem atmosphärischen Abbau wäre auch eine trockene oder nasse Deposition vorstellbar, wobei die nasse Deposition bei den FTOHs keine Rolle spielt [71]. Einmal am Boden oder im Wasser deponiert, sind für den Abbau der FTOHs und Perfluoroktansulfonamide vor allem biotische Vorgänge von Bedeutung. So können die FTOHs von Mikroorganismen [82-84] oder anderen Tiere wie Ratten [85] enzymatisch zu PFCAs, vor allem PFOA, abgebaut werden. Dagegen werden die Perfluoroktansulfonamide zu PFSA, vor allem PFOSA, abgebaut [86-88]. Bei PFOA konnte unter UV-Licht im Wasser ein Abbau zu kurzkettigen PFCAs sowie F⁻ und CO₂ nachgewiesen werden [88,89], ebenso konnte ein Abbau von PFOS und PFOA unter Argonatmosphäre mit Halbwertszeiten von 43 bzw. 22 min festgestellt werden [90]. PFOS und PFOA verhalten sich im Organismus sehr persistent, so sind sie weder unter aeroben noch anaeroben Bedingungen biologisch abbaubar [23,25] und können nur noch durch Exkretion aus dem Organismus entfernt werden [91].

2.3 Human- und Ökotoxikologie

In vielen Untersuchungen hat man für PFCAs und PFSA eine Bioakkumulation in Organismen festgestellt [4,44,62,63]. Der Biokonzentrationsfaktor (BCF) von PFOS

in benthischen Invertebrata liegt bei ca. 1000, der Biomagnifikationsfaktor (BMF) in Weißkopfschnecken (*Haliaeetus leucocephalus*) und Amerikanischen Nerzen (*Mustela vison*) beträgt ca. 10-20 [92] und der Bioakkumulationsfaktor (BAF) bei Fischen ca. 6300-125000 [65]. Die Bioakkumulation von PFOA ist wesentlich niedriger, so liegt der BCF bei 4-8 und der BMF meistens bei 1, so dass über die Nahrung keine Anreicherung erfolgt [63,65,93,94]. Die PFASs akkumulieren stärker als die PFCAs, außerdem ist die Bioakkumulation mit ansteigender Kettenlänge positiv korreliert [93-95]. Die zunehmende Anreicherung der PFAS in der Umwelt führt zu zeitlich ansteigenden Trends der Konzentration von PFAS in Robbenlebern [96], Trottellummeneiern [97] und Eisbärenlebern [98]. Die Halbwertszeiten von PFOS und PFOA im menschlichen Körper liegen bei etwa 8-9 bzw. 1-4 Jahren [7,99]. Damit sind PFOS und PFOA sehr bioakkumulativ und sehr persistent und können so potentiell schädigend auf den Organismus wirken.

PFAS können auf unterschiedliche Weise ihre toxischen Wirkungen auf die Organismen entfalten. So konnte die Toxizität von PFOS bei unterschiedlichen Spezies wie Affen [100], Ratten [101], Fischen [102] und den Menschen [103] nachgewiesen werden. Neben dem Verlust an Körpergewicht und einem Anstieg des Lebergewichtes können u.a. eine Reduktion des Cholesterinspiegels, Verstärkung der Peroxisomenproliferation, Hemmung der Signalübertragung, Beeinträchtigung der Funktion von Biomembranen, Mitochondrien und des Fettsäurenstoffwechsels auftreten [104-109].

PFOA und die Homologen der Perfluorodekansäure (PFDA) besitzen besonders aufgrund ihrer stärkeren leberschädigenden Wirkung eine höhere akute Toxizität als PFOS. Hierbei kann PFOA zu hepatischen Effekten, einschließlich Lebervergrößerung und Leberepithelzellennekrose, erniedrigten Blutfettwerten, einer Veränderung des Leberstoffwechsel, und zu einer erhöhten Peroxisomenproliferation führen [110-116]. Außerdem konnte gezeigt werden, dass PFOA die Blut-Hirn-Schranke überwinden kann und zu einer vermehrten Ausschüttung von Stresshormonen bei Ratten führt [117]. Zudem kann PFOA die Entstehung von Tumoren fördern [118], wie bei Fabrikarbeitern in der Fluorchemie, bei denen erhöhte Prostata-, Harnblasen- und Leberkrebsraten auftraten, festgestellt wurde

[119,120]. Ferner können PFOS und PFOA auf das neuroendokrine System wirken, indem sie Hormone von den sie transportierenden Proteinen verdrängen [28,101,113,121]. Ebenfalls konnte bei 6:2 FTOH und 8:2 FTOH endokrines Potential festgestellt werden [122]. Diese einzelnen Störungen können kumulativ auch teratogen wirken [123].

Der no observed adverse effect level (NOAEL) und der lowest observed adverse effect level (LOAEL) für die tägliche Nahrungsaufnahme von PFOS für Ratten liegt bei 0,1 mg/kg bzw. bei 0,4 mg/kg [7,124]. Die mittlere letale Dosis (LD_{50}) von PFOA und PFOS liegt für Ratten bei 189 mg/kg bzw. 251 mg/kg [8,125]. Bei einer über 7 Wochen täglichen zugeführten Menge von 4,5 mg/kg PFOS überlebte kein einziger Affe [126]. Im Wasser konnte in einer 35 Tage dauernden Untersuchung von PFAS ab einer no observed effect concentration (NOEC) von 3 mg/L bei Zooplanktongemeinschaften und von 0,2 mg/L der Buckligen Wasserlinse (*Lemna gibba*) eine Abnahme der Artendiversität und Individuenanzahl festgestellt werden [127-129]. Bei einer Konzentration von PFAS ab 100 mg/kg in der Leber und ab 150 mg/L im Blut traten bei Rhesusaffen Verdauungsstörungen und Leberschäden auf [130].

Bisher sind eine potentielle endokrine, kanzerogene und teratogene Wirkung sowie eine Reihe von weiteren negativen Effekten durch PFAS auf den Organismus nachgewiesen worden, allerdings ist noch weitere Forschung im Bereich der toxischen Wirkung, insbesondere der chronischen Effekte, notwendig.

2.4 Bisherige analytische Nachweisverfahren zur Untersuchung von PFAS in der Atmosphäre

Bisher gibt es wenige analytische Untersuchungen von PFAS in der Atmosphäre, üblicherweise erfolgt der Nachweis mittels Gaschromatographie gekoppelt mit einem massenspektrometrischen Detektor über chemische Ionisation (GC/CI-MS). Die Nachweisgrenzen von Perfluoroktansulfonamide und FTOHs liegen im Selected Ion Monitoring-(SIM)-Modus bei 0,2 bis 20 pg [3,20]. Die Probennahme erfolgt üblicherweise mit einem High Volume Air Sampler (high-volume air sampler), wobei die Partikelphase auf Glasfaserfiltern (GFF) und die Gasphase auf einer mit

Polyurethanschaum (PUF) und Amberlite XAD-2 gefüllten Glassäule angereichert wird. Die Proben werden mit Ethylacetat bzw. Methanol extrahiert und unter Verwendung der internen Standards 1H,1H-Pentadecafluoro-1-oktanol (PDFO) bzw. 1H,1H-Nonadecafluoro-1-decanol (NDFD) analysiert [3,20]. Bei der Messung mittels GC/CI-MS wird sowohl positive (PCI) als auch negative chemische Ionisation (NCI) eingesetzt. Die Verwendung von Elektronenstoßionisation (EI) als Ionisierungsquelle ist nicht üblich [3]. Abweichend davon werden auch Passivsammler zur Beprobung von Staub vornehmlich in der Innenluft verwendet [35,131]. Cleanup-Methoden wie für die Untersuchung von PFAS im Wasser, Boden und Biota wurden für die Luftanalytik noch nicht angewendet [132].

3 Methodenoptimierung zur Bestimmung von polyfluorierten Alkylverbindungen (PFAS) in der Atmosphäre

3.1 Auswahl der Analyte und internen Standards

In dieser Arbeit wurden insgesamt zehn verschiedene Substanzen untersucht. Dazu gehören die vier FTOHs 4:2 FTOH, 6:2 FTOH, 8:2 FTOH und 10:2 FTOH, die fünf Perfluoroktansulfonamide NMeFOSA, NEtFOSA, NMeFOSE, NEtFOSE und FOSA sowie 6:2 PFOAc (siehe **Kap. 2.1**). Für die Messmethode wurden zusätzlich insgesamt zwölf interne Standards getestet. Für einige Analyte wurden zusätzlich Referenzstandards, bezogen von anderen Herstellern, verwendet, die für die Quantifizierung von Bedeutung sind (siehe **Kap. 3.6.1**).

Für die meisten Analyte wurde die Reinheiten der Standardsubstanzen überprüft. Hierfür wurden die Standards einzeln mittels GC/EI-MS im Scan-Modus gemessen und der Peak der Standardsubstanz wurde im Verhältnis zu den übrigen Peaks der Verunreinigungen angegeben. Außer für NEtFOSA liegen die gemessenen und vom Hersteller angegebenen Angaben der Reinheiten nur maximal 10 % auseinander. Da die Analyte NMeFOSA, NMeFOSE und NEtFOSE kommerzielle Produkte von 3M sind, gibt es keine Reinheitsangaben vom Hersteller. In **Tab. 3** sind die verwendeten Substanzen mit den Reinheitsangaben vom Hersteller und selbst überprüften Reinheiten angegeben, für genauere Angaben zu den Standards siehe **Anhang 1**.

Tab. 3 Verwendete Substanzen und ihre Reinheiten.

Substanz (Akronym)	Hersteller (Standard)	Hersteller (Referenzstandard)	Reinheit [%] (Herstellerangabe)	Reinheit [%] (eigene Messung)
4:2 FTOH	Aldrich	Fluorochem	97 % ^a / 97 % ^b	100 % ^a / 100 % ^b
6:2 FTOH	Lancaster	Fluorochem	97 % ^a / 97 % ^b	96 % ^a / 98 % ^b
6:2 FTOH, M+4 (IS)	Wellington Laboratories	n.v.	> 98 %	n.v.
8:2 FTOH	Lancaster	Fluorochem	97 % ^a / 97 % ^b	96 % ^a / 99 % ^b
8:2 FTOH, M+4 (IS)	Wellington Laboratories	n.v.	> 98 %	100 %
10:2 FTOH	Lancaster	Fluorochem	97 % ^a / 97 % ^b	100 % ^a / 100 % ^b

Fortsetzung **Tab. 3.**

Substanz (Akronym)	Hersteller (Standard)	Hersteller (Referenzstandard)	Reinheit [%] (Herstellerangabe)	Reinheit [%] (eigene Messung)
10:2 FTOH, M+4 (IS)	Wellington Laboratories	n.v.	> 98 %	n.v.
PDFO (IS)	Lancaster	Fluka	97 % ^a / > 97 % ^b	100 % ^a / n.v. ^b
HpDFN (IS)	Lancaster	n.v.	98 %	100 %
HxDFN (IS)	Lancaster	n.v.	97 %	92 %
NDFD (IS)	Lancaster	Aldrich	98 % ^a / 98 % ^b	100 % ^a / n.v. ^b
EUnD (IS)	Lancaster	n.v.	90 %	100 %
PFD _o D (IS)	Lancaster	n.v.	90 %	100 %
PFT _e D (IS)	Lancaster	n.v.	96 %	100 %
NMeFOSA	3M	n.v.	n.v.	67 %
d-NMeFOSA, M+3 (IS)	Wellington Laboratories	n.v.	> 98 %	n.v.
NEtFOSA	ABCR	n.v.	95 %	69 %
d-NEtFOSA, M+5 (IS)	Wellington Laboratories	n.v.	> 98 %	n.v.
NMeFOSE	3M	n.v.	n.v.	73 %
NEtFOSE	3M	n.v.	n.v.	75 %
FOSA	ABCR	n.v.	97 %	n.v.
6:2 PFOAc	Aldrich	n.v.	97 %	99 %

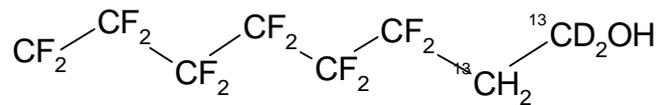
IS, interne Standard

^a Hersteller (Standard)

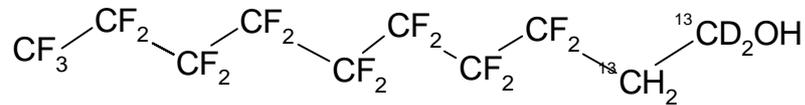
n.v., nicht verfügbar

^b Hersteller (Referenzstandard)

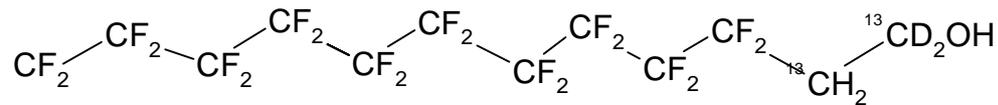
Bei den bisherigen Untersuchungen von PFAS in der Atmosphäre wurden nur PDFO [3] bzw. NDFD [20] als interne Standards verwendet. Die Verwendung jener Verbindungen kann jedoch, aufgrund ihrer abweichenden Struktur und somit unterschiedlichen physikalisch-chemischen Eigenschaften in Bezug auf die Analyte, zu größeren Fehlern bei der Quantifizierung über interne Standard-Korrektur führen. Um dieses zu vermeiden, wurden bei dieser Untersuchung die fünf isotopen-markierten Aufarbeitungsstandards (ISTDs) 6:2 FTOH, M+4, 8:2 FTOH, M+4, 10:2 FTOH, M+4, d-NMeFOSA, M+3 und d-NEtFOSA, M+5 erstmalig für die Analytik der PFAS in der Atmosphäre verwendet (**Abb.3**). Die Erhöhung der Molekülmasse durch die Isotope der C- bzw. H-Atome werden hinter dem Akronym angegeben.

Isotopenmarkierte FTOHs

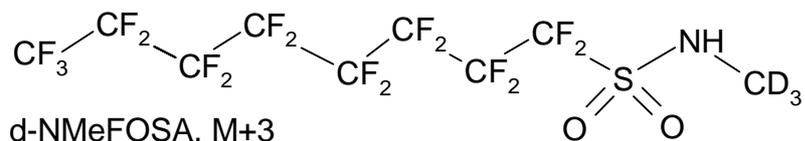
6:2 FTOH, M+4



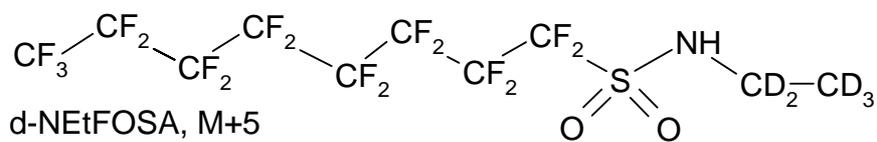
8:2 FTOH, M+4



10:2 FTOH, M+4

Isotopenmarkierte Perfluoroktansulfonamide

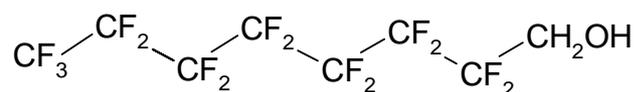
d-NMeFOSA, M+3



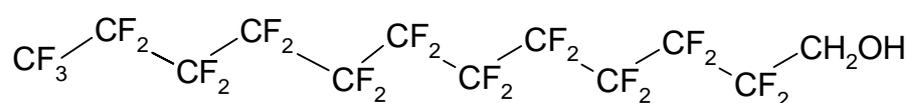
d-NEtFOSA, M+5

Abb. 3 Strukturen der untersuchten isotopenmarkierten ISTDs.

Neben den isotopenmarkierten Standards wurden von den übrigen zur Verfügung stehenden internen Standards nur noch PDFO und 1H,1H-Perfluoro-1-dodecanol (PFD_oD) als Wiederfindungsstandards (WSTDs) für das Verfahren eingesetzt (**Abb. 4**).



PDFO

PFD_oD**Abb. 4** Strukturen der untersuchten WSTDs.

Die Verbindungen 1H,1H-Heptadecafluoro-1-nonanol (HpDFN), 1H,1H,9H-Hexadecafluoro-1-nonanol (HxDFN), NDFD, 1H,1H,11H-Eicosafluoro-1-undecanol (EFUnD) und 1H,1H-Perfluoro-1-tetradecanol (PFTeD) erwiesen sich als interne Standards für die Quantifizierungsmethode nicht geeignet. NDFD und HxDFN wurden in der Kalibrierung noch mitgemessen, spielen jedoch in der Auswertungsmethode keine Rolle.

3.2 Probennahmetechnik

Für die Probennahme von PFAS in der Umgebungsluft stehen zwei High Volume Air Sampler zur Verfügung. Ein schematischer Probennahmeaufbau ist in **Abb. 5** dargestellt.

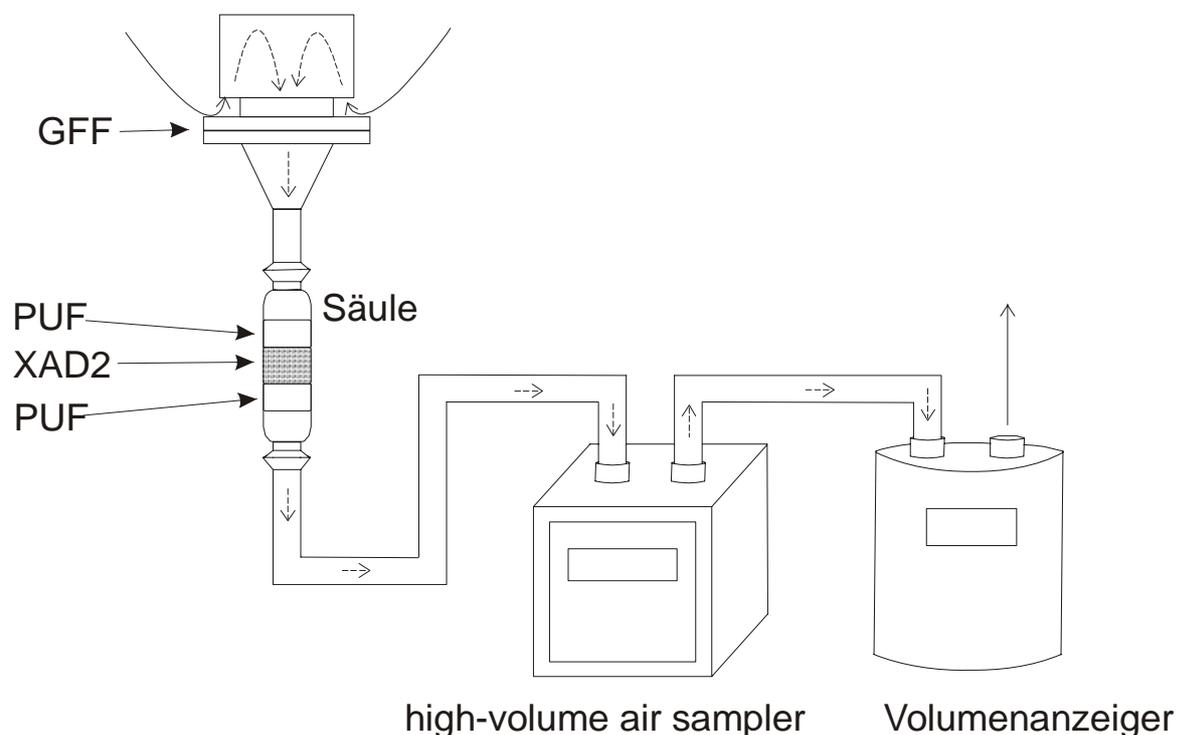


Abb. 5 Skizze des Probennahmeaufbaus eines High Volume Air Samplers (Größenverhältnisse verändert).

Der Eintritt der angesaugten Luft findet im Probennahmekopf, der gleichzeitig als Wetterschutz dient, statt. Dort wird als erstes die Partikelphase auf einem GFF des Typs GF 8 (Durchmesser 150 mm, Porengröße 3 μm) angereichert. Nachdem die

Luft über den GFF geströmt ist, durchläuft sie eine aus Glas bestehende Probennahmesäule. Diese ist gepackt mit einer Fritte, zwei PUF-Scheiben (Höhe 5 cm, Durchmesser 6,5 cm) und 25 g Amberlite XAD-2 zwischen den PUF-Scheiben. Danach gelangt die angesaugte Luft über die Pumpen zum Volumenanzeiger und von dort wieder in die Umgebungsluft.

Um Kontaminationen zu minimieren bestehen alle Schläuche und Dichtungen, mit denen die beprobte Luft in Kontakt kommt, aus Polyvinylchlorid (PVC) und der Probennahmekopf sowie das Pumpengehäuse aus VA-Stahl. Vor der Probennahme wurde die Probennahmesäule mit 10 μL ISTDs ($c = 4 \text{ ng}/\mu\text{L}$) dotiert. Aufgrund der geringen Konzentration der PFAS in der Umgebungsluft, war ein Probennahmenvolumen von ca. 1000 m^3 notwendig. Für das Erreichen des erforderlichen Probenvolumens war, bei einer durchschnittlichen Pumpleistung des High Volume Air Samplers von ca. 13 bis 16 m^3/h , etwa eine halbe Woche notwendig. Neben der parallelen Probennahme mit je einem GFF und einer Probennahmesäule wurde zur Blindwertüberprüfung eine offene Probennahmesäule als Passivsammler nahe des Probennahmestandortes aufgehängt. Zu den Blindwerten wurden keine ISTDs zugegeben, da sie während der ganzen Probennahme offen hingen und so der Verlust der ISTDs nicht reproduzierbar gewesen wäre. Die Blindwerte sollen Aufschluss über Kontaminationen während der Probennahme, dem Transport, der Lagerung, Aufarbeitung und Messung der Proben geben.

3.3 Probenaufbereitung

Um die Kontaminationen zu minimieren fand die Probenaufarbeitung im Reinraum der Klasse 10.000 (ISO 7) statt [133]. Vor jeder Benutzung wurden die Probennahmesäulen und GFF gereinigt. Dafür wurden die Probennahmesäulen je zwei Tage mit 500 mL Methanol und je zwei Tage mit 500 mL Ethylacetat über Soxhlet-Extraktion gereinigt und anschließend 45 min mit Stickstoff trocken geblasen. Die GFF wurden dreimal mit jeweils einer gefüllten Pasteurpipette Ethylacetat gespült und anschließend im Trockenschrank über 12 h bei 250°C ausgeheizt. Auch hier wurde sämtlicher Einsatz von polyfluorierten Materialien wie Teflon vermieden, um

Verunreinigungen zu vermeiden. Die für die Probenaufbereitung verwendeten Chemikalien und Materialien sind in **Anhang 1** dargestellt.

3.3.1 Extraktion der Probennahmesäulen zur Analyse der gasförmigen PFAS

Für die Extraktion der Probennahmesäulen wurde die Methode von *Stock et al.* (2004) angewendet und weiter optimiert [20]. Bei der ursprünglichen Methode wurden insgesamt fünf Elutionsschritte mit Methanol bzw. Ethylacetat angewendet. Um zu testen wieviele Elutionsschritte zur Erfassung der Analyte notwendig sind, wurde eine Wiederfindungsversuchsreihe mit fünf Ethylacetat-Extraktionsschritten durchgeführt. Dabei wurde die Säule mit 10 µL PFAS-Standardmix der Analyte ($c = 40 \text{ ng}/\mu\text{L}$) und 10 µL ISTDs ($c = 4 \text{ ng}/\mu\text{L}$) dotiert und 10 m³ Luft durchgesaugt. Nach jeder Elution wurden die einzelnen Fraktionen separat gesammelt, eingengt und gemessen. Beim Wiederfindungsversuch konnten nach den ersten beiden Elutionsschritten 96-100 % der Analyte im Extrakt gefunden werden. So werden im hier angewendeten Verfahren, abweichend von der Methode von *Stock et al.* (2004) [20], nur Ethylacetat als Lösungsmittel verwendet und die Extraktion auf zwei Elutionsschritte reduziert, was eine erhebliche Arbeitserleichterung bedeutet.

Im Folgenden wird die Extraktionsmethode für die Probennahmesäulen beschrieben. Nach der Probennahme wird die Probennahmesäule mit 300 mL Ethylacetat befüllt, verschlossen und 1 h stehen gelassen. Danach wird der Extrakt über einen Ablasshahn in einen Rundkolben eluiert und die Probennahmesäule mit Stickstoff bei einem Druck von 1 bar 25 Sekunden abgeblasen. Anschließend wird die Säule erneut mit 200 mL Ethylacetat befüllt und 30 min stehen gelassen. Der Extrakt wird in einen zweiten Rundkolben eluiert und die Probennahmesäule mit Stickstoff bei einem Druck von 2 bar 60 Sekunden abgeblasen. Die beiden Rundkolben mit den Probenextrakten werden als erstes im Rotationsverdampfer bei 150 mbar in einem 32°C warmen Heizbad auf ca. 25 mL eingengt und anschließend vereinigt. Dieser Rundkolben wird wieder auf ca. 25 mL eingengt und in einen Spitzkolben überführt, und dann weiter auf ca. 1 ml eingengt. Zum Probenextrakt im Spitzkolben wird ein kleiner Löffel (ca. 30 mg) Natriumsulfat gegeben, um der Probe das Wasser zu entziehen. Die Probe wird über eine kurze Pipette, die in der Mitte mit einem

Pfropfen mit Aceton gereinigter Baumwolle von ca. 0,5 cm Höhe gefüllt ist, in ein graduiertes 2 mL Wheaton-Vial überführt. Der Probenextrakt wird in einem 32°C warmen Heizblock mit Stickstoff weiter auf 200 µL eingeeengt. Am Ende wird der Probenextrakt in ein Mess-Vial überführt und 10 µL der WSTDs ($c = 4 \text{ ng}/\mu\text{L}$) werden dazugegeben. Die Mess-Vials werden mit Alufolie bedeckt und mit einem Vial-Deckel, dessen Septum aus Polypropylen (PP) besteht, verschlossen. Der Probenextrakt wird mittels GC/CI-MS gemessen.

3.3.2 Extraktion der Glasfaserfilter zur Analyse der Partikel-gebundenen PFAS

Für die Extraktion der GFF wurde die Methode von *Martin et al.* (2002) [3], ein Ausschütteln mit Ethylacetat, mit Soxhletextraktion verglichen. Um die Effizienz der beiden Methoden zu vergleichen wurden Wiederfindungsversuche durchgeführt. Die Soxhletextraktion wurde mit einer Extraktionsdauer von 2, 3 und 4 Stunden mit je 200 mL Ethylacetat, 40 µL PFAS-Standardmix ($c = 2 \text{ ng}/\mu\text{L}$) und 10 µL ISTDs ($c = 4 \text{ ng}/\mu\text{L}$) durchgeführt. Hierbei zeigten sich die besten Ergebnisse bei zweistündiger Extraktionsdauer. Trotzdem gab es bei 4:2 FTOH, 6:2 PFOAc, NMeFOSE und NEtFOSE Verluste von 22 bis 46 %. Da die Wiederfindungsraten bei der Extraktion durch Ausschütteln bei allen Analyten höher und näher am Sollwert von 100 % lagen, wird dieses Verfahren bevorzugt (siehe **Kap. 3.7.1**).

Im Folgenden wird die angewendete Extraktionsmethode für die GFF beschrieben. Der GFF wird klein gefaltet in einen Rundkolben gegeben, mit 50 mL Ethylacetat befüllt und 10 µL ISTDs ($c = 4 \text{ ng}/\mu\text{L}$) werden in die Lösung dotiert. Der Rundkolben wird 1 min auf Stufe 2 in einem horizontalen Schüttler geschüttelt. Nach Überführung des Extraktes in einen weiteren Rundkolben wird der Kolben dreimal wiederholt mit 50 mL Ethylacetat befüllt und geschüttelt, so dass ein Gesamtextrakt von ca. 200 mL vorliegt. Wie in **Kap. 3.3.1** beschrieben wird der Probenextrakt eingeeengt, Natriumsulfat dazugegeben, gefiltert, auf 200 µL eingeeengt, WSTDs zudotiert und mittels GC/CI-MS gemessen.

3.4 Cleanup-Versuche

Aufgrund des hohen Probenvolumens von etwa 1000 m³ sind die Umweltproben aus der Luft mit Matrix belastet. Dieses machte sich durch strengen Geruch und gelbliche Farbe beim Einengen der Realprobe auf sein Endvolumen von 200 µL bemerkbar. Zudem verschob sich die Retentionszeit der Peaks in den matrixbelasteten Proben im Vergleich zu den Standards um etwa 0,02 bis 0,2 min nach vorne (siehe **Anhang 2**). Im Folgenden wird eine Cleanup-Methode für PFCAs von *Powley et al.* (2005) getestet [132], die bisher noch nicht für flüchtige PFAS in matrixbelastete Luftproben angewendet wurde.

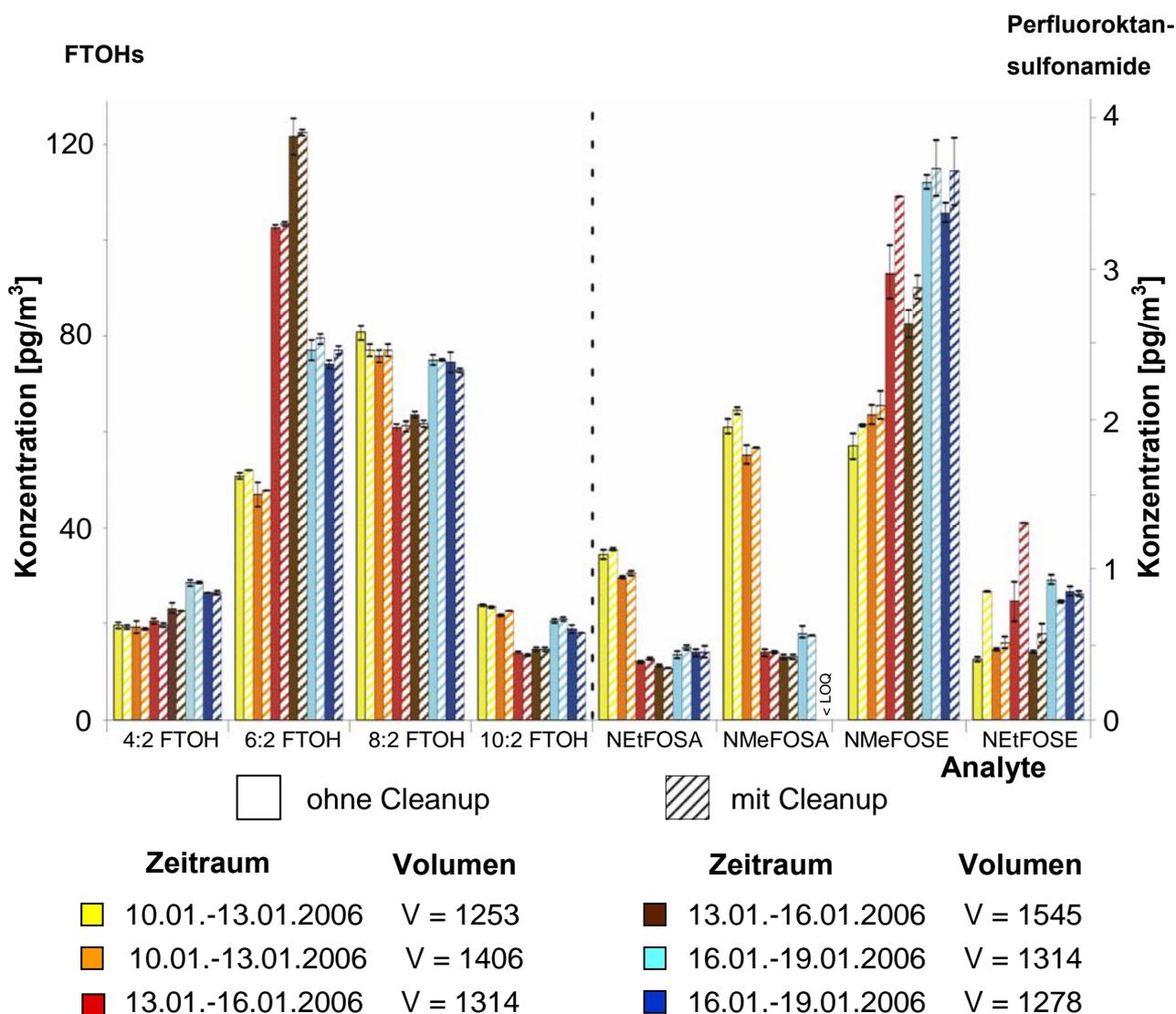
Das Cleanup-Verfahren beginnt nach dem Filtrieren des Probenextraktes, mit vorausgegangener Extraktion und Aufarbeitung der Probe (siehe **Kap 3.3**). Der Extrakt wird im Wheaton-Vial mit Stickstoff auf 1 mL eingengt. Parallel werden 25 mg des ENVI-Carb SPE Bulk (100 m²/g, 120-400 mesh) in ein verschließbares Multi-Reaktionsgefäß eingewogen. Der 1 mL Extrakt wird in das Multi-Reaktionsgefäß mit dem ENVI-Carb SPE Bulk überführt und 1 min gevortext. Anschließend wird das Multi-Reaktionsgefäß 10 min lang bei 10.000 rpm zentrifugiert. Die oberen 0,75 mL werden mit einer Hamilton-Spritze abgenommen und erneut in ein Wheaton-Vial überführt. Der gereinigte Extrakt wird auf 200 µL eingengt, WSTDs dazudotiert und mittels GC/CI-MS gemessen. Bei der Konzentrationsberechnung muss berücksichtigt werden, dass beim Cleanup-Verfahren ein Viertel des Extraktes im Multi-Reaktionsgefäß verbleibt und damit verloren geht.

Für die im Folgenden beschriebenen Cleanup-Versuche wurde die Probe im Wheaton-Vial auf 2 mL eingengt und je 1 mL mit bzw. ohne Cleanup-Verfahren untersucht.

Als erstes wurde mit Hilfe von matrixfreien Standardsubstanzen überprüft, ob durch die Cleanup-Methode ein Verlust der Analyte auftritt. Dafür wurde ein Wiederfindungsversuch mit und ohne Cleanup-Verfahren durchgeführt, wobei ein PFAS-Standardmix auf zwei Konzentrationsniveaus ($c = 60$ und 160 pg/µL) mit internen

Standards untersucht wurde. Die Wiederfindungsraten ohne Cleanup-Schritt lagen bei 91 bis 103 % und die mit Cleanup-Schritt mit 92 bis 110 % etwas höher.

Als nächstes wurde das Cleanup-Verfahren mit matrixbelasteten Realproben aus Geesthacht getestet. Hierfür wurden Parallelproben innerhalb von drei Zeiträumen mit einem Luftvolumen zwischen 1253 und 1545 m³ genommen (siehe **Kap 3.2**). Die Proben wurden parallel mit und ohne Cleanup-Verfahren untersucht. Aufgrund der, für diesen Versuch notwendigen, Teilung der Proben wurde zur Berechnung der Konzentration in der Umgebungsluft das Analyseergebnis mit zwei multipliziert. Wie in **Abb. 6** dargestellt, konnten in den Proben mit Cleanup-Schritt meist leicht höhere Umweltkonzentrationen gefunden werden als in den Proben ohne Cleanup-Schritt.



< LOQ (limit of quantification), S/N < 10

Abb. 6 Umweltkonzentrationen der FTOHs und Perfluoroktansulfonamide in Geesthacht, die parallel mit und ohne Cleanup-Verfahren untersucht wurden.

In beiden Versuchen war kein Verlust der Analyte durch das Cleanup-Verfahren zu beobachten. Bei NMeFOSE und NEtFOSE waren die Konzentrationen mit Cleanup-Schritt um bis zu 50 % höher als ohne Cleanup-Schritt, wobei die Konzentrationen bei den übrigen Analyten durch den Cleanup-Schritt nicht signifikant höher lagen. Des Weiteren waren die gemessenen Realproben mit Cleanup-Verfahren optisch nicht so stark verfärbt und hatten nicht so einen intensiven Geruch als ohne Cleanup. Der Nachteil des Cleanup-Verfahrens ist, dass, aufgrund des Verlustes von einem Viertel der Probe durch den Cleanup-Schritt, sich ihre Nachweisgrenzen verschlechtern. Zudem erhöht sich durch das Cleanup-Verfahren der Arbeitsaufwand und es stellt eine zusätzliche Fehlerquelle für die Gesamtmethode dar.

Das Cleanup-Verfahren hätte zwar dazu beigetragen die GC-Vorsäule und das Massenspektrometer besser vor Matrix zu schützen, aber es gab durch die Matrix keine größeren Intensitätsverluste und alle Realproben waren trotz der leichten Retentionszeitverschiebungen der Peaks gut auswertbar. Zudem war es aufgrund der begrenzten Zeit nicht mehr möglich das Verfahren weiter zu optimieren, so dass die Cleanup-Methode für die Probenaufbereitung nicht zum Einsatz kam.

3.5 Instrumentelle Analytik mittels GC/MS

Für die Instrumentelle Analytik wurde ein Gaschromatograph (GC System 6890N Network, Agilent Technologies) gekoppelt mit einem massenspektrometrischen Detektor (Mass Selective Detector 5973 Network, Agilent Technologies) verwendet. Zur Trennung der relativ polaren Analyte hatten sich nur Kapillarsäulen mit einer polaren stationären Phase bewährt. Da keine Probenaufreinigung stattfand, wurde zum Schutz vor Matrix die Trennsäule mit einer austauschbaren Vorsäule verbunden. Als Ionenquelle wurde die schonende chemische Ionisierungsmethode (CI) verwendet. Für Grundlagen der instrumentellen Analytik mittels GC-MS sei auf einschlägige Literaturquellen verwiesen [134-136]. Detaillierte Parameter der Messmethode sind in **Tab. 4** dargestellt.

Tab. 4 Übersicht über die Messmethode mittels GC/CI-MS (GC System 6890N Network, Mass Selective Detector 5973 Network, Agilent Technologies).

Einlasssystem (PTV-Einlass)

Einspritzmenge	1 µL (10 µL Hamilton-Mikroliterspritze)
Trägergas/ Fluss	Helium/ 1,1 mL/min (konstanter Fluss)
Einlassmodus	pulsed splitless, Anfangsdruck bei 6,68 psi, gepulster Druck bei 40 psi für 2 min
Septum	Bleed/ Temp. Optimized Inlet Septa
PTV-Liner	Mehrfachkerbung, deaktiviert
Spülung	Fluss 500 mL/min für 2 min
gas saver	Fluss 15 mL/min für 10 min
Temperaturprogramm	Von 200°C Anstieg auf 250°C mit 500°C/min, isotherm für 3 min, Senkung auf 200°C mit 100°C/min

GC-Ofen mit Kapillarsäule

Temperaturprogramm	50°C isotherm für 1 min, Anstieg auf 70°C mit 3°C/min, Anstieg auf 130°C mit 10°C/min, Anstieg auf 225°C mit 20°C/min, isotherm für 11,4 min, Senkung auf 50°C mit 80°C/min, Gesamtzeit: 32 min
Kapillarsäule	<p>Vorsäule: HP-INNOWAX, Agilent Techn. Stationäre Phase: HP-INNOWAX Länge ca. 6-10 m, ID 0,25 mm, Filmdicke 0,25 µm</p> <p>Trennsäule: Varian CP7615 Stationäre Phase: CP-Wax 57CB Länge 25 m, ID 0,25 mm, Filmdicke 0,2 µm</p>

Interface	Temperatur: 250°C
------------------	-------------------

Vakuumpumpe	Performance Turbopumpe
--------------------	------------------------

Fortsetzung **Tab. 4.**

MS

Ionenquelle	Chemische Ionisation (PCI/ NCI) Temperatur: 250°C (PCI), 150°C (NCI) Reaktantgas: Methan
Quadrupol	Temperatur: 150°C
Sekundärelektronenvervielfacher	Verstärkungsfaktor bis 10 ⁸
Steuerungs- und Auswertungssoftware	MSD ChemStation D.01.02.16 von Agilent Technologies

Für die Messmethode wurden im Scan-Modus die Retentionszeit und die intensivsten Massen der Einzelanalyte bestimmt. Nach der Auswahl der intensivsten Massen wurde die exakte Masse auf eine Nachkommastelle ermittelt. Für die Quantifizierung wurde aufgrund der besseren Empfindlichkeit PCI verwendet. Die Messung der Analyte fand im Selected Ion Monitoring-(SIM)-Modus statt, in dem für die Quantifizierung und qualitativen Nachweis drei Massen pro Analyt verwendet wurden, bestehend aus einem Quantifier und zwei Qualifiern.

Mit der polaren Trennsäule lassen sich die Analyte ausreichend voneinander trennen; allerdings weisen die Peaks der FTOHs ein leichtes Tailing auf, das auch durch Veränderung des Ofenprogramms nicht vermieden werden konnte. Ein exemplarisches Chromatogramm eines PFAS-Standardmixes (c = 200 pg/μl) ist in **Anhang 2.1** abgebildet. Bei der Messung mit PCI sind aus der Gruppe der Perfluoroktansulfonamide nur eine bzw. zwei Massen sichtbar, dieses ist für eine eindeutige Identifizierung nicht ausreichend. Demgegenüber stehen bei negativer chemischer Ionisation (NCI) für die Perfluoroktansulfonamide jeweils drei Massen zur Verfügung, so dass jene Substanzgruppe zur qualitativen Überprüfung zusätzlich mit NCI gemessen wurde. In **Tab. 5** sind die Analyte mit ihrer Retentionszeit, dem Molekulgewicht sowie ihren Quantifier- und Qualifiermassen dargestellt.

Tab. 5 Untersuchte Analyte mit Akronym, Retentionszeit, Molekülgewicht und Massen für PCI und NCI.

Analyt	Akronym	Retentionszeit [min]	Molekülgewicht [amu]	PCI [m/z] (Methan)	NCI [m/z] (Methan)
1H,1H,2H,2H-Perfluoro- 1-hexanol	4:2 FTOH	6,39	264	265,0 ; 227,0; 293,1	-
1H,1H,2H,2H- Perfluorooctylacrylat	6:2 PFOAc	7,68	418	419,0 ; 399,0; 447,0	-
1H,1H,2H,2H-Perfluoro- 1-oktanol	6:2 FTOH	9,26	364	365,1 ; 327,0; 393,1	-
1H,1H,2H,2H-Perfluoro- 1-decanol	8:2 FTOH	11,36	464	465,1 ; 427,0; 493,1	-
1H,1H,2H,2H-Perfluoro- 1-dodecanol	10:2 FTOH	13,01	564	565,1 ; 527,1 593,2	-
N-Ethylperfluoroktan- sulfonamid	NEtFOSA	16,45	527	528,2	526,1; 493,1; 483,0
N-Methylperfluoroktan- sulfonamid	NMeFOSA	16,79	513	514,1	512,0; 493,1; 483,0
N-Methylperfluoroktan- sulfonamidoethanol	NMeFOSE	17,68	557	558,1 ; 540,1	494,0; 483,0
N-Ethylperfluoroktan- sulfonamidoethanol	NEtFOSE	17,73	571	572,1 ; 554,1	508,1; 483,0
Perfluoroktansulfon- amid	FOSA	20,08	499	500,0 ; 331,1	479,0; 483,0

Quantifier fettgedruckt

3.6 Quantitative Analyse und Qualitätssicherung

Für die quantitative Analyse ist eine eindeutige Identifizierung der Verbindung mit Hilfe der Retentionszeit und Bestätigungskriterien wie dem korrekten Intensitätsverhältnis der Quantifier und Qualifier notwendig. Nach dem qualitativen Nachweis folgt

die Quantifizierung unter Beachtung der Nachweis- und Bestimmungsgrenzen. Für die Qualität der quantitativen Analyse ist sowohl die Reproduzierbarkeit der eingestellten GC/MS-Parameter als auch die Linearität des Messbereichs entscheidend [137].

3.6.1 Durchführung der quantitativen Analyse

Für die quantitative Analyse wurde das Zweipunktkalibrierungsmodell nach ISO/DIS 22032 verwendet. Für dieses Kalibrierungsverfahren ist die Überprüfung der Linearität nicht notwendig [138]. Zusätzlich wurde mit einem unabhängigen Referenzstandard, dessen Konzentration zwischen den beiden Kalibrierpunkten liegt, die Genauigkeit der Kalibrierkurve überprüft. Als Referenzstandards sollten Standardsubstanzen von anderen Herstellern verwendet werden, diese standen jedoch nur für 4:2 FTOH, 6:2 FTOH, 8:2 FTOH und 10:2 FTOH zur Verfügung.

Zur weiteren Qualitätskontrolle wurden interne Standards eingesetzt. Dabei wird unterschieden zwischen den Aufarbeitungsstandards (ISTDs) und Wiederfindungsstandards oder Injektionsstandards (WSTDs). Die ISTDs werden vor der Probenahme bzw. Probenaufarbeitung zur Probe zugesetzt, um Substanzverluste zu überwachen, zu quantifizieren und ggf. zu korrigieren. Die WSTDs werden vor der Messung zugegeben um Variationen des Einspritzvolumens und geringe Veränderungen der Ionisationsausbeute zu kompensieren [134].

Als ISTDs standen für 6:2 FTOH, 8:2 FTOH, 10:2 FTOH, NMeFOSA und NEtFOSA analoge isotoopenmarkierte Standards zu Verfügung. Die Zuordnung der übrigen Analyte zu den isotoopenmarkierten Standards erfolgte nach struktureller Ähnlichkeit, Retentionszeit sowie ähnlichem physikalisch-chemischen Verhalten. Dabei wurden die Analyte 4:2 FTOH und 6:2 PFOAc dem ISTD 6:2 FTOH, M+4 und die Analyte NMeFOSE, NEtFOSE und FOSA dem ISTD d-NMeFOSA, M+3 zugeordnet.

Für die Berechnung der Analytkonzentrationen wurden zunächst die Steigung m und der Achsenabschnitt b der Kalibrierung, unter Berücksichtigung der relativen

Responsefaktoren in Bezug zum ISTD, ermittelt. Die Konzentration der Probe wurde mit Hilfe der Geradenfunktion, ebenfalls mit ihren relativen Responsefaktoren in Bezug zum ISTD, berechnet (**Gl. 3-1**):

$$(\text{Konz. Probe}) = \left(\frac{[(\text{Fläche Probe}) / (\text{Fläche ISTD}_{\text{Probe}})] - b}{m} \right) * (\text{Konz. ISTD}_{\text{Probe}}) \quad (3-1)$$

ISTD_{Probe} Aufarbeitungsstandard aus der Probe

B Achsenabschnitt der Kalibrierkurve

M Steigung der Kalibrierkurve

Um das Verhalten der beiden WSTDs PDFO und PFD_oD in Bezug auf die Analyte zu untersuchen, wurden ihre Peakflächen aus Kalibrierstandards mit denen einer aufgearbeiteten Luftprobe verglichen. **Abb. 7** zeigt den Vergleich der Peakfläche von PDFO eines Kalibrierstandards mit einer aufgearbeiteten Luftprobe.

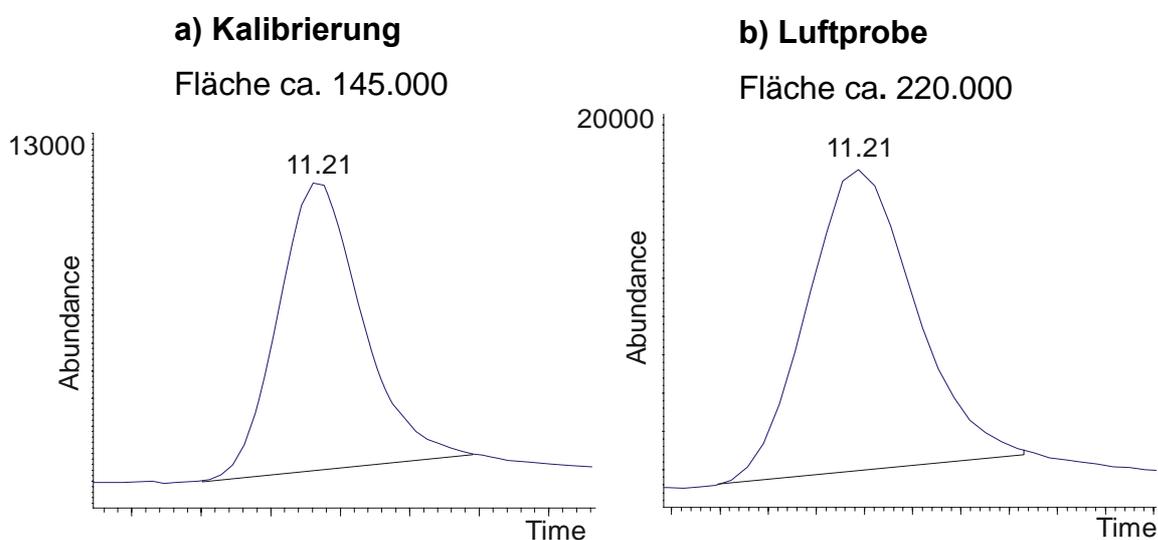


Abb. 7 Vergleich der Flächen von PDFO ($c = 100 \text{ pg}/\mu\text{L}$): a) Kalibrierstandard, b) aufgearbeitete Luftprobe mit 10 m^3 Umgebungsluft.

In den aufgearbeiteten Luftproben gibt es eine Signalverstärkung von PDFO und PFD_oD um den Faktor 1,5 bis 4 im Vergleich zu den Kalibrierstandards. Da die Signalverstärkung je nach Matrixzusammensetzung variierte und somit nicht reproduzierbar war, eigneten sich die getesteten Substanzen zur Verwendung als

WSTDs für die Analyte nicht. Veränderungen des Einspritzvolumens und der Ionenausbeute wurden mit den ISTDs abgedeckt. Damit floß die Korrektur über die WSTDs nicht in die Berechnung der Probenkonzentration mit ein. Anstelle dessen wurde als Qualitätskontrolle mit den beiden WSTDs die Wiederfindungsrate der ISTDs in den Analyten berechnet, um die Verluste der ISTDs und damit auch der Analyte während des Verfahrens abschätzen zu können. Dafür wurde als erstes der relative Responsefaktor (rf_w) des WSTD in Bezug auf den verwendeten ISTD berechnet (**Gl. 3-2**):

$$rf_w = \frac{(\text{Konz. WSTD}_{\text{Kal.}}) * (\text{Fläche ISTD}_{\text{Kal.}})}{(\text{Konz. ISTD}_{\text{Kal.}}) * (\text{Fläche WSTD}_{\text{Kal.}})} \quad (3-2)$$

$WSTD_{\text{Kal.}}$ Wiederfindungsstandard aus der Kalibrierung

$ISTD_{\text{Kal.}}$ Aufarbeitungsstandard aus der Kalibrierung

rf_w relativer Responsefaktor des Wiederfindungsstandards

Mit Hilfe der relativen Responsefaktoren konnte die Wiederfindungsrate der ISTDs in der Probe (W [%]) berechnet werden (**Gl. 3-3**):

$$W [\%] = \frac{(\text{Konz. WSTD}_{\text{Probe}}) * (\text{Fläche ISTD}_{\text{Probe}}) * 100}{rf_w * (\text{Konz. ISTD}_{\text{Probe}}) * (\text{Fläche WSTD}_{\text{Probe}})} \quad (3-3)$$

$WSTD_{\text{Probe}}$ Wiederfindungsstandard aus der Probe

$ISTD_{\text{Probe}}$ Aufarbeitungsstandard aus der Probe

W [%] Wiederfindungsrate des $ISTD_{\text{Probe}}$ in %

Die beste Übereinstimmung im Verhalten der WSTDs in Bezug zu den Aufarbeitungsstandards ergab sich bei PDFO mit 6:2 FTOH, M+4, 8:2 FTOH, M+4, d-NEtFOSA, M+5 und d-NMeFOSA, M+3 und bei PFDoD mit 10:2 FTOH, M+4. Hierbei muss berücksichtigt werden, dass es sich bei der Berechnung der Wiederfindungsraten der ISTDs nur um eine Abschätzung handelt, da die matrixabhängige Signalverstärkung der WSTDs die Wiederfindungsergebnisse der ISTDs

verfälschen (siehe **Abb. 7**). Die Zuordnung der internen Standards ist in **Tab. 6** dargestellt.

Tab. 6 Zuordnung der internen Standards.

Interne Standards	Zuordnung
Aufarbeitungsstandards (ISTDs)	– Probennahmesäulen: Zugabe vor der Probennahme – GFF: Zugabe vor der Aufarbeitung
6:2 FTOH, M+4	4:2 FTOH, 6:2 FTOH, 6:2 PFOAc
8:2 FTOH, M+4	8:2 FTOH
10:2 FTOH, M+4	10:2 FTOH
d-NEtFOSA, M+5	NEtFOSA
d-NMeFOSA, M+3	NMeFOSA, NMeFOSE, NEtFOSE, FOSA
Wiederfindungsstandards (WSTDs) – Zugabe vor der Messung	
PDFO	6:2 FTOH, M+4, 8:2 FTOH, M+4, d-NEtFOSA, M+5, d-NMeFOSA, M+3
PFD _o D	10:2 FTOH, M+4

Die Kalibrierstandards enthielten die Analyte im Konzentrationsbereich von 10 bis 800 pg/μL und die ISTDs und WSTDs mit jeweils 200 pg/μL. Aufgrund von Varianzeninhomogenität beim kleinsten und grössten Kalibrierstandard wurde der Kalibrierbereich in zwei Kalibrierkurven mit 10 bis 200 pg/μL und 200 bis 800 pg/μL eingeteilt. Bei der Überprüfung der Genauigkeit durften die Referenzstandards (100 bzw. 400 pg/μL) um max. 10 % von der Kalibrierkurve abweichen. Die Proben wurden abhängig von der Konzentration im entsprechenden Kalibrierbereich ausgewertet.

Die Quantifizierung der Analyte und der Blindwerte erfolgte in einer Abfolge unterschiedlicher Qualitätskriterien. Zunächst wurde mit Hilfe der Retentionszeit, dem Vorhandensein der jeweiligen Massen und dem Intensitätsverhältnis zwischen Quantifier und Qualifiern die Substanz identifiziert. Dabei durfte das aus der Kalibrierung festgelegte Verhältnis zwischen Quantifier und Qualifiern um max. 20 % abweichen. Für die Quantifizierung wurde anschließend das Signal-zu-Rausch-

verhältnis (signal-to-noise-ratio, S/N) der Peaks überprüft. Bei einem S/N kleiner als 10 liegt die Konzentration unter der Bestimmungsgrenze ($< \text{LOQ}$, limit of quantification) und ist daher nicht quantifizierbar; bei einem S/N unter 3 ist der Analyt nicht nachweisbar.

Die Peaks der Proben mit einem S/N über 10 wurden mit der Kalibrierung unter Berücksichtigung der ISTDs nach **Gl. 3-1** berechnet. Da zu den Blindwerten keine ISTDs zugegeben wurden, ist bei der Konzentrationsberechnung eine Korrektur mit den ISTDs nicht möglich, so wurden sie mit der externen Kalibrierung quantifiziert. Falls die Flächen der Analyte in der Probe oder im Blindwert kleiner als die Flächen des kleinsten Standards ($c = 10 \text{ pg}/\mu\text{L}$) waren, lagen sie außerhalb des Kalibrierbereichs und das Ergebnis wurde in Klammern geschrieben. In **Abb. 8** ist die Vorgehensweise der Quantifizierung schematisch dargestellt.

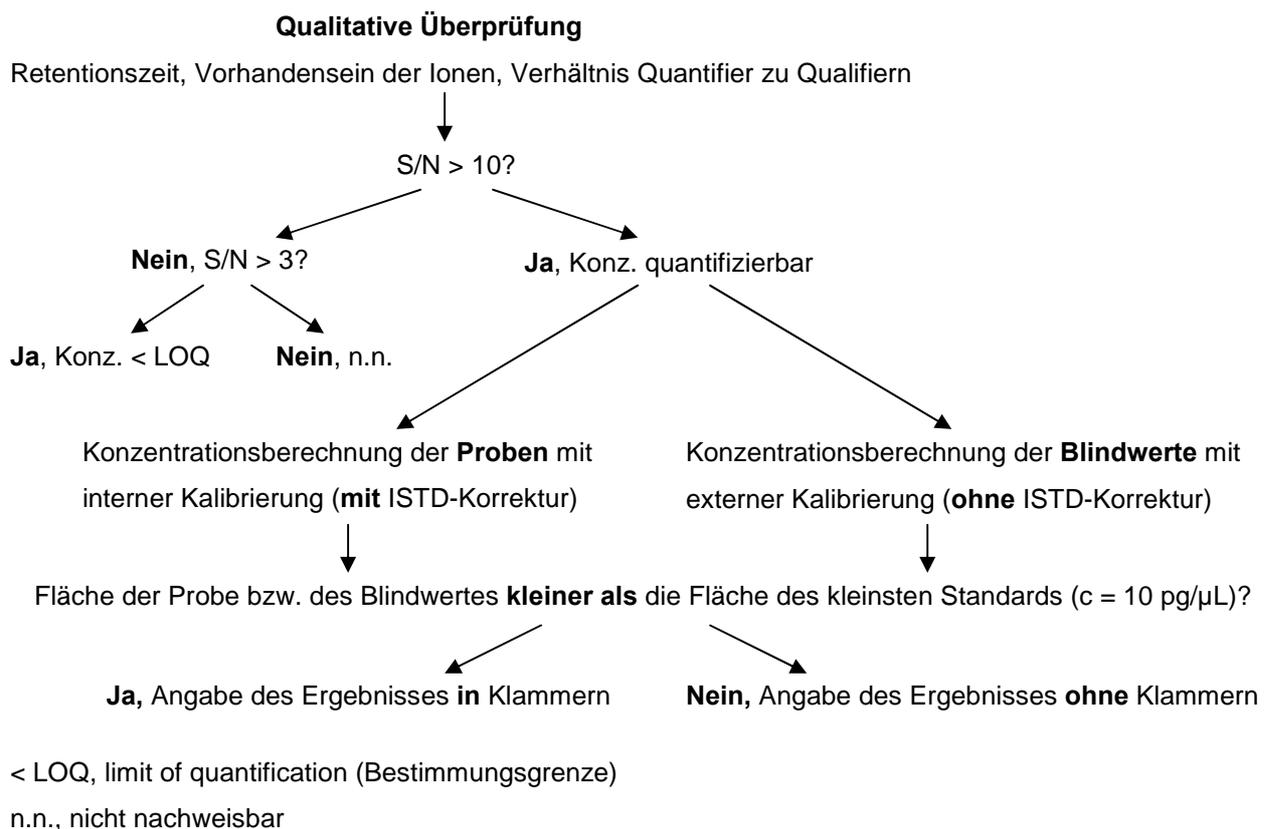


Abb. 8 Schaubild der Quantifizierungsmethode.

Aufgrund der geringen Konzentrationen der Analyte in den Blindwerten und des unbestimmten Volumens, das durch die Blindwertglassäulen hindurchfließt, wurden

die Konzentrationen der Analyte in den Proben nicht mit den Blindwerten korrigiert. Mit dem bekannten Probenvolumen wurde das Ergebnis umgerechnet und als Konzentration pro Kubikmeter angegeben. Da nur eine interne Standard-Anpassung mit den ISTDs erfolgte, wurde zusätzlich die mit Hilfe der WSTDs ermittelte Wiederfindung der ISTDs angegeben.

3.6.2 Überprüfung der Kalibrierung mit statistischen Testverfahren

Zur Überprüfung der Kalibrierung nach dem linearen Modell im niedrigen Konzentrationsbereich von 2,5 bis 50 pg/ μ L wurden 10 Kalibrierstandards jeweils 10-mal gemessen. Als erstes wurde die Kalibrierung nach DIN 38402 auf ihre Linearität überprüft [139]. Gemäß dem Linearitätstest nach *Mandel* [140] war die Linearität bei allen Analyten, außer bei FOSA, erfüllt. Die Ursache für das nichtlineare Verhalten von FOSA in der Kalibrierlösung ist wahrscheinlich die hohe Affinität von FOSA zur Glasoberfläche des Mess-Vials, wodurch sich die Konzentration verringert. Da die Standzeiten durch die 10-fach-Messung und die 10 Kalibrierlösungen sehr lang waren, wirkte sich dieser Effekt auf diese Versuchsreihe besonders aus. Der anschließende Grubbs Ausreißertest (Signifikanzniveau 95 %) nach DIN 53804 ergab keine Ausreißer. Danach erfolgte über den F-Test die Überprüfung der Varianzenhomogenität (Signifikanzniveau 95 %) [141]. Erst bei einer Verkleinerung des Kalibrierbereichs auf 20 bis 50 pg/ μ L waren von allen Analyten, außer von FOSA, die Varianzen homogen.

Zusätzlich wurde der Linearitätstest von *Oehme* (1996) [134] mit einer Doppel-messung von sieben Kalibrierlevels (10 pg/ μ L bis 800 pg/ μ L) durchgeführt. In dem hier verwendeten Kalibrierbereich von 10 bis 200 pg/ μ L bzw. 200 bis 800 pg/ μ L verhielten sich alle Analyte linear.

Abschließend kann festgestellt werden, dass FOSA sich nach dem Linearitätstest von *Mandel* im niedrigen Konzentrationsbereich nicht linear verhält. Außerdem sind die Varianzen von FOSA selbst bei einer Verkleinerung des Kalibrierbereichs nicht homogen. Bei der Messung von FOSA sind lange Standzeiten der Mess-Vials soweit

möglich zu vermeiden. Bei dem hier verwendeten Zweipunktkalibrierkurvenmodell gibt es keine Probleme mit der Linearität.

3.6.3 Nachweis- und Bestimmungsgrenzen der Messmethode

Im Folgenden werden vier verschiedene Methoden zur Ermittlung der Nachweis- und Bestimmungsgrenzen miteinander verglichen:

1. Bestimmung der Nachweisgrenzen (LODs, limits of detection) und Bestimmungsgrenzen (LOQs, limits of quantification) mit Hilfe des S/N des niedrigsten Standards ($c = 10 \text{ pg}/\mu\text{L}$) über die Software MSD ChemStation (Agilent Technologies).
2. Bestimmung der LODs und LOQs mit der Kalibriermethode gemäß DIN 32645 [142], indem 10 Kalibrierstandards über einem Konzentrationsbereich von 2,5 bis 50 $\text{pg}/\mu\text{L}$ je 10-mal gemessen werden.
3. Bestimmung der Nachweisgrenzen der Messmethode (MDLs, method detection limits) und Bestimmungsgrenzen der Messmethode (MQLs, method quantification limits) mit Hilfe des S/N aus Realproben über die Software MSD ChemStation (Agilent Technologies).
4. Bestimmung der Nachweis- und Bestimmungsgrenzen mit der Leerwertmethode gemäß DIN 32645 [142] anhand von Blindwertproben.

Die Berechnung der Nachweis- und Bestimmungsgrenzen mit der Leerwertmethode war aufgrund der nicht nachweisbaren Konzentration der Analyte in den Blindwerten nicht möglich. Die Nachweis- und Bestimmungsgrenzen der ersten drei Methoden sind in der **Tab 7** angegeben.

Tab. 7 Nachweis- und Bestimmungsgrenzen der Analyte in pg absolut.

Analyt	Nachweisgrenzen			Bestimmungsgrenzen		
	S/N niedrigster Standard ^a	Kalibrier-methode ^b	S/N Realprobe ^c	S/N niedrigster Standard ^a	Kalibrier-methode ^b	S/N Realprobe ^c
	LOD [pg]	LOD [pg]	MDL [pg]	LOQ [pg]	LOQ [pg]	MQL [pg]
4:2 FTOH	1,07	1,11	2,29	3,55	3,70	7,63
6:2 FTOH	1,01	1,32	1,77	3,36	4,40	5,91
8:2 FTOH	0,59	1,70	0,40	1,95	5,67	1,34
10:2 FTOH	0,41	2,16	0,16	1,37	7,20	0,53
NEtFOSA	0,20	1,41	0,18	0,66	4,70	0,58
NMeFOSA	0,20	1,34	0,26	0,67	4,47	0,86
NMeFOSE	0,77	2,56	0,49	2,58	8,53	1,62
NEtFOSE	0,65	2,48	0,35	2,15	8,27	1,18
FOSA	0,23	n.l.	n.n.	0,75	n.l.	n.n.
6:2 PFOAc	0,28	0,88	n.n.	0,94	2,93	n.n.

^a, S/N 3:1, mit ChemStation

n.l., nicht linear

^b, nach DIN 32645 [142]

n.n., nicht nachweisbar

^c, S/N 10:1, mit ChemStation

Die Nachweis- und Bestimmungsgrenzen der ersten drei Methoden sind gut miteinander vergleichbar. Die Nachweisgrenzen (LODs und MDLs) reichen von 0,16 pg (10:2 FTOH) bis 2,56 pg (NMeFOSE) und die Bestimmungsgrenzen (LOQs und MQLs) reichen von 0,53 pg (10:2 FTOH) bis 8,53 pg (NMeFOSE). Die Nachweis- und Bestimmungsgrenzen von 6:2 PFOAc sind nur mit den ersten beiden und von FOSA nur mit der ersten Methode bestimmbar.

Die meist niedrigeren Werte der MDLs und MQLs im Vergleich zu den LODs und LOQs weisen darauf hin, dass es durch die Matrix in den Proben nicht zu einem Intensitätsverlust kommt, sondern sich das Signal-zu-Rausch-Verhältnis eher verbessert. Die höheren MDLs und MQLs von 4:2 FTOH und 6:2 FTOH liegen wahrscheinlich an ihrer hohen Flüchtigkeit und damit verbundener geringer Wiederfindung in den Realproben. Beim Umrechnen der Bestimmungsgrenzen von pg absolut in pg/m^3 mit einem Luftvolumen von 1000 m^3 liegen alle LOQs bzw. MQLs unter der Konzentration des niedrigsten verwendeten Kalibrierstandard ($c = 10 \text{ pg}/\mu\text{L}$).

3.6.4 Wiederhol- und Vergleichspräzision

Für die Wiederholpräzision wurde ein Standard ($c = 100 \text{ pg}/\mu\text{L}$) 10-mal hintereinander gemessen, um die Präzision innerhalb eines kurzen Zeitintervalls zu überprüfen. Dagegen wurde für die Vergleichspräzision die Messung eines Standards ($c = 200 \text{ pg}/\mu\text{L}$) aus unterschiedlichen Tagen miteinander verglichen, um die Präzision bei unterschiedlichen Zeitpunkten zu testen [143].

Die Wiederhol- und Vergleichspräzision auf dem 95 %-Konfidenzniveau ergibt sich durch die Multiplikation der Standardabweichung mit dem Faktor 2,8 (nach DIN 5725) [144]. Die Standardabweichungen liegen bei der Wiederholpräzision zwischen 4,2 und 7,4 %, sowie bei der Vergleichspräzision zwischen 5,0 und 16,7 %. Wiederholmessungen von Proben in einem kurzen Zeitintervall und die Vergleichsmessungen zu unterschiedlichen Zeitpunkten dürfen nur im Rahmen der Wiederhol- bzw. Vergleichspräzision voneinander abweichen, sonst liegt kein zufälliger Fehler mehr vor und das Ergebnis wäre dann fragwürdig.

3.7 Validierung des Verfahrens zur Messung von PFAS in der Luft

Für die Methodvalidierung wurde das Verfahren mit Hilfe verschiedener Qualitätskontrollen auf Störeinflüsse von der Probennahme bis zur instrumentellen Analytik der Proben überprüft.

3.7.1 Wiederfindungsversuche

Im Folgenden werden die Wiederfindungsraten des Verfahrens zur Untersuchung von PFAS in der Gas- und Partikelphase bestimmt. Zur Untersuchung der Gasphase wurden verschiedene Wiederfindungsversuche durchgeführt. Als erstes wurde 500 mL Ethylacetat in einer leeren Glassäule mit 10 bzw. 40 μL eines PFAS-Standardmixes ($c = 2 \text{ ng}/\mu\text{L}$) und 10 μL ISTDs ($c = 4 \text{ ng}/\mu\text{L}$) dotiert. Die Probe wurde wie in **Kap. 3.3.1** beschrieben eingeeengt, WSTDs zugegeben und gemessen. Dieser Versuch wurde mit den beiden Dotierungslevels jeweils dreimal durchgeführt. Beim zweiten Versuch wurde die Probennahmesäule mit 10 bzw. 40 μL eines PFAS-

Standardmixes ($c = 2 \text{ ng}/\mu\text{L}$) und $10 \mu\text{L}$ ISTDs ($c = 4 \text{ ng}/\mu\text{L}$) dotiert. Anschließend wurden 10 m^3 Umgebungsluft durch die Probennahmesäule gesaugt und wie unter **Kap. 3.3.1** dargestellt extrahiert, eingengt, WSTDs zugegeben und gemessen. Dieser Versuch wurde ebenfalls mit den beiden Dotierungslevels jeweils dreimal durchgeführt. Die Wiederfindungsraten sind in **Abb. 9** als Lösungsmittelwiederfindung ($n = 6$) und Probennahmesäulewiederfindung ($n = 6$) dargestellt.

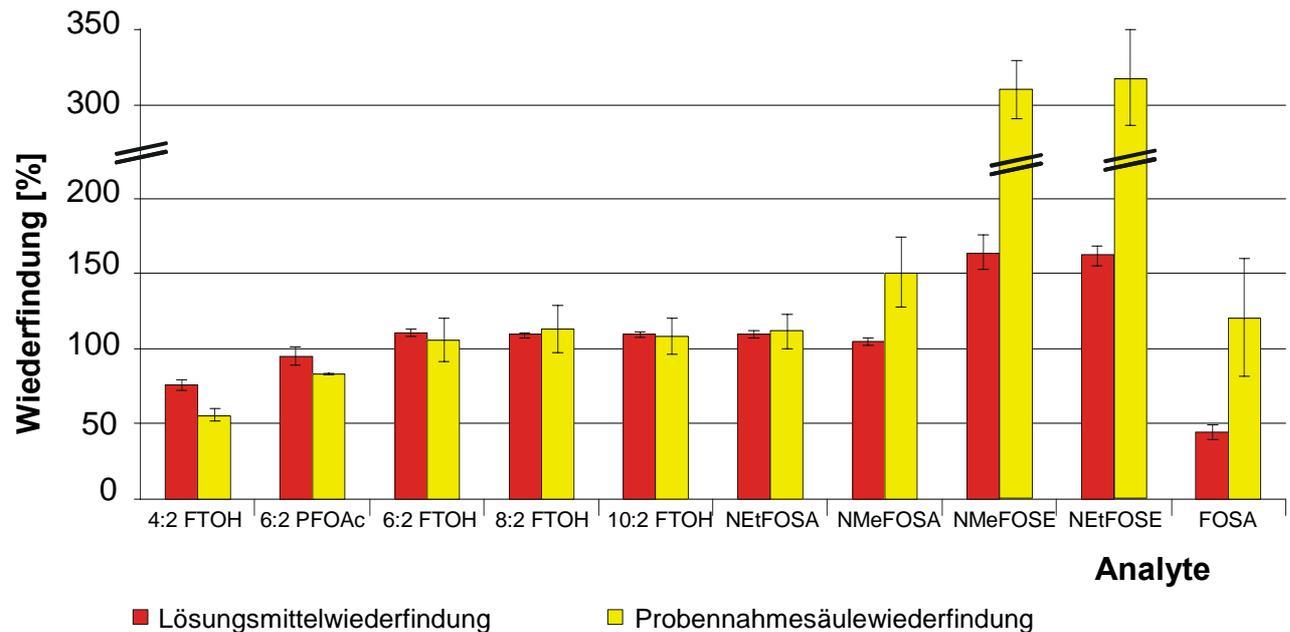


Abb. 9 Lösungsmittel- und Probennahmesäulewiederfindungsversuche mit der Dotierung von 20 bzw. 80 ng absolut eines PFAS-Standardmixes, $n = 6 + 6$.

Beim Vergleich der beiden Versuche sind die Probennahmesäulewiederfindungen von einigen Analyten deutlich höher. Die Signalverstärkungen, die durch die Probenaufarbeitung entstehen, würden ohne die Korrektur durch die ISTDs noch deutlich höher ausfallen. So sind auch die hohen Wiederfindungsraten über 300 % von NMeFOSE und NEtFOSE aus den Probennahmesäulewiederfindungsversuchen zu erklären, da für diese Analyte keine passenden ISTDs zur Verfügung standen und daher nur mit d-NMeFOSA, M+3 korrigiert wurde.

Die geringe Wiederfindung von 4:2 FTOH liegt in der Flüchtigkeit dieser Verbindung begründet, so dass eine zunehmende Wiederfindungsrate von 4:2 FTOH zu 6:2 FTOH in Abhängigkeit des abnehmenden Dampfdruckes zu beobachten ist. Bei

FOSA unterscheiden sich die Wiederfindungsversuche mit Wiederfindungsraten von 44 bis 144 % sehr, zudem tritt eine große Streuung der Wiederfindung beim Probennahmesäulewiederfindungsversuch auf. Die Wiederfindungsraten der Analyte 6:2 PFOAc, 6:2 FTOH, 8:2 FTOH, 10:2 FTOH, NEtFOSA und NMeFOSA fallen in Anbetracht des aufwendigen Verfahrens und damit verbundenen Fehlerquellen mit Werten zwischen 83 und 151 % gut aus.

Zur Untersuchung der Partikelphase wurden Wiederfindungsversuche mit den GFF durchgeführt. Hierfür wurde ein gereinigter GFF mit 10 bzw. 40 μL eines PFAS-Standardmixes ($c = 2 \text{ ng}/\mu\text{L}$) und 10 μL ISTDs ($c = 4 \text{ ng}/\mu\text{L}$) dotiert und anschließend wie in **Kap. 3.3.2** beschrieben extrahiert, eingengt, WSTDs zugegeben und gemessen. Der Versuch wurde mit den beiden Dotierungslevels jeweils viermal durchgeführt. Die Ergebnisse sind in **Abb. 10** dargestellt.

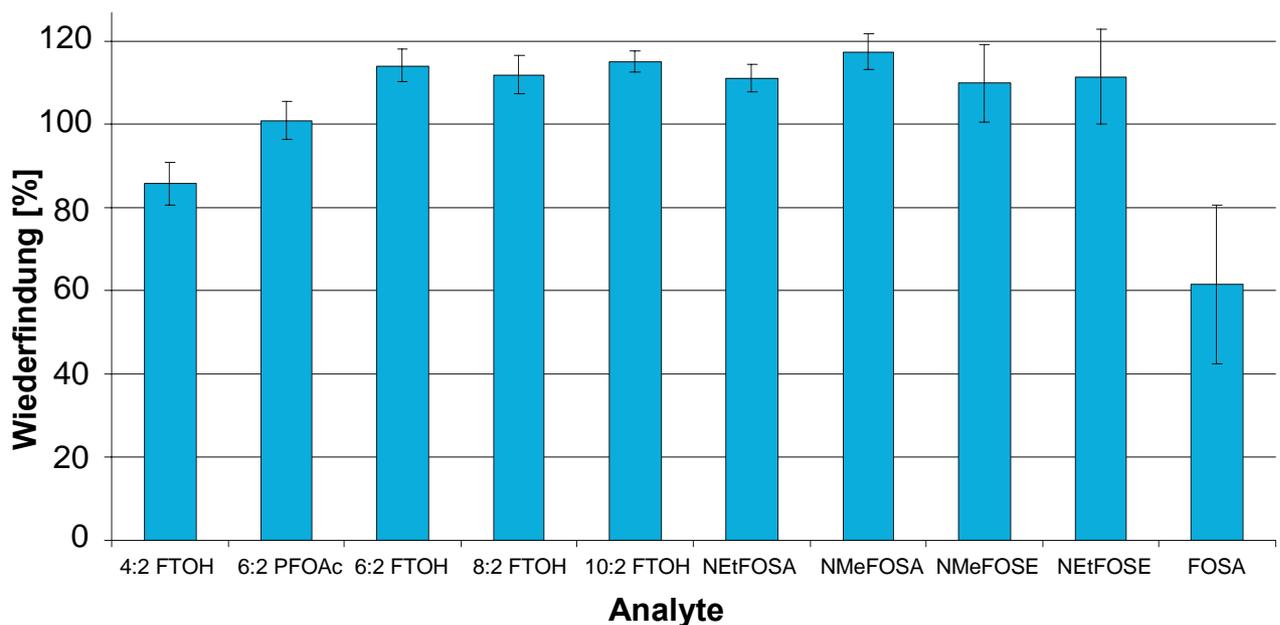


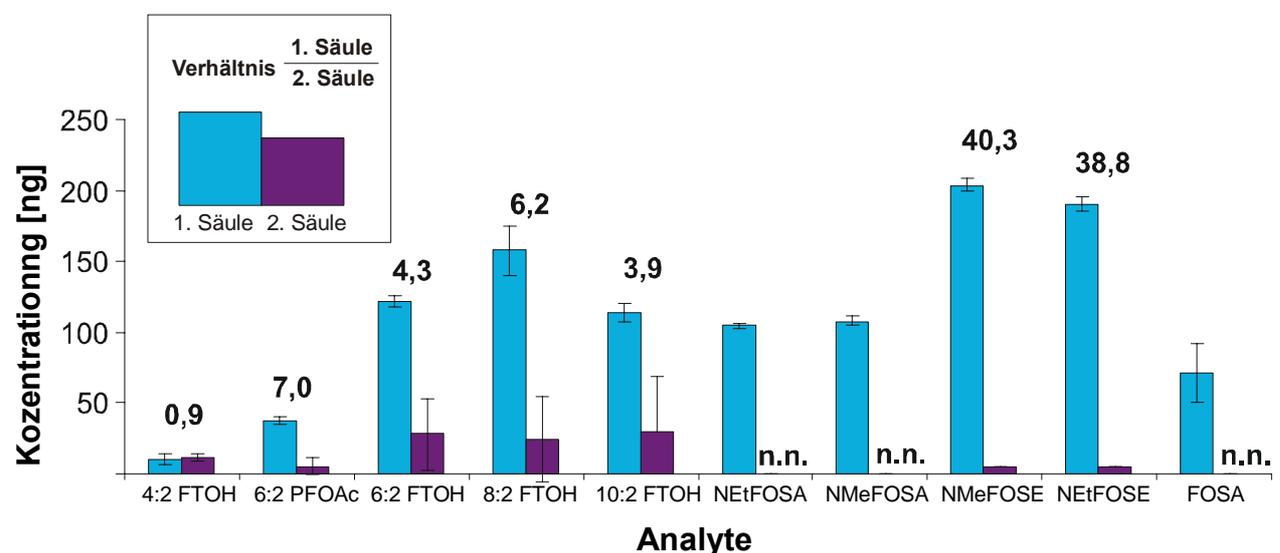
Abb. 10 Wiederfindungsraten der Extraktion der GFF mit der Dotierung von 20 bzw. 80 ng absolut eines PFAS-Standardmixes, $n = 8$.

Es wurden mit 85 bis 115 % gute Wiederfindungsraten mit einer geringen Standardabweichung erhalten; eine Ausnahme stellt FOSA mit Wiederfindungsraten von durchschnittlich 61 % dar. Wie auch bei den Wiederfindungsversuchen mit den

Probennahmesäulen sind zunehmende Wiederfindungsraten in Abhängigkeit des abnehmenden Dampfdrucks bei 4:2 FTOH und 6:2 FTOH zu beobachten.

3.7.2 Überprüfung der quantitativen Erfassung der PFAS in der Gasphase mit Hilfe von Durchbruchversuchen

Der Durchbruchversuch dient der Überprüfung der quantitativen Erfassung der PFAS in der Gasphase mit Hilfe der Probennahmesäulen. Für diesen Versuch wurden parallel zwei Probennahmesäulen hintereinander verbunden. Die erste Probennahmesäule wurde jeweils mit 40 µL eines PFAS-Standardmixes ($c = 2 \text{ ng}/\mu\text{L}$) und 10 µL ISTDs ($c = 4 \text{ ng}/\mu\text{L}$) dotiert und anschließend ein Luftvolumen von 817 bzw. 1051 m³ durchgesogen. Die Proben wurden nach der Arbeitsanweisung aus **Kap. 3.3.1** aufbereitet. Die Berechnung der gefundenen Konzentration in ng absolut erfolgte bei der ersten Säule mit der internen Kalibrierung mit den ISTDs und bei der zweiten Säule, die nicht dotiert wurde, mit der externen Kalibrierung ohne Korrektur mit ISTDs. Die Ergebnisse sind in ng absolut und mit dem Verhältnis aus der ersten und zweiten Probennahmesäule in **Abb. 11** dargestellt.



n.n., nicht nachweisbar

Abb. 11 Gefundene Menge des Durchbruchversuchs in ng absolut und berechnete Verhältnisse aus der ersten und zweiten Probennahmesäule. Dotierung der ersten Säule mit 80 ng absolut eines PFAS-Standardmixes, Luftvolumen 817 bzw. 1051 m³, $n = 2$.

Auffallend sind die durch die Flüchtigkeit begründeten Verluste von 4:2 FTOH und 6:2 PFOAc von 87 bzw. 53 %. Diese hohen Verluste waren beim Wiederfindungsversuch nicht zu beobachten, da dort nur etwa 10 m³ Luftvolumen genommen wurde (siehe **Abb. 9**). Dieser Effekt bestätigt sich auch durch die zunehmend bessere Anreicherung der FTOHs, mit abnehmender Flüchtigkeit, in der Reihenfolge 4:2 FTOH, 6:2 FTOH und 8:2 FTOH. Bei NMeFOSE und NEtFOSE ist die aus den Wiederfindungsversuchen bekannte Signalverstärkung zu sehen (siehe **Abb. 9**). Die Ergebnisse liegen, je nach zusätzlich erfasster Konzentration der Analyte in der Umgebungsluft, entsprechend über dem Dotierungsstandard von 80 ng.

Die Menge der ISTDs, die in der zweiten Probennahmesäule gefunden wurden, sind nur bei 6:2 FTOH, M+4 und 8:2 FTOH, M+4 nennenswert mit durchschnittlichen Werten von 25 % bzw. 15 % im Vergleich zur ersten Probennahmesäule. Die hohen Verluste von 4:2 FTOH und 6:2 PFOAc werden so nur zum Teil durch den zugehörigen ISTD 6:2 FTOH, M+4 ausgeglichen.

3.7.3 Überprüfung des Verfahrens auf Blindwerte

Die Blindwertversuche dienen dazu sowohl die Arbeitsumgebung als auch die Probenaufbereitung auf Kontaminationsquellen zu überprüfen. Dabei wurde die Arbeitsfläche im Abzug als auch mit Hilfe eines Passivsammlers der Reinraum auf Blindwerte überprüft. Des Weiteren wurde die Probenaufbereitung mit und ohne Extraktion der Probennahmesäulen auf Blindwerte getestet.

Zunächst wurde der Reinraum, in dem die Probenaufarbeitung stattfindet, auf Blindwerte getestet. Bei diesem Test konnte NEtFOSE noch nicht gemessen werden, da diese Standardsubstanz zum Zeitpunkt des Tests noch nicht zur Verfügung stand. Als Blindwert wurden zwei Probennahmesäulen als Passivsammler für 42 Tage offen im Reinraum der Umgebungsluft ausgesetzt und wie in **Kap 3.1.1** beschrieben, ohne Zugabe der WSTDs, untersucht. Nachzuweisen waren die Analyte 6:2 FTOH, 8:2 FTOH, 10:2 FTOH, NEtFOSA, NMeFOSA und NMeFOSE. Dabei waren nur in einer Blindwert-Probennahmesäule 6:2 FTOH und 10:2 FTOH mit 2,07 bzw. 1,60 ng absolut quantifizierbar.

Mit Hilfe eines Wischtests wurde die Arbeitsfläche unter dem Abzug im Reinraum auf Blindwerte getestet. Dafür wurden zwei Präzisionswischtücher (Kimberly-Clark) mit Aceton benetzt, und die Arbeitsfläche unter dem Abzug wurde gründlich abgewischt. Die Reinigung des Arbeitsplatzes wurde zweimal hintereinander unter demselben Abzug durchgeführt, um zu überprüfen, welche Kontaminationen am Arbeitsplatz vor der Benutzung und nach dem Säubern vorhanden sind. Die Präzisionswischtücher wurden wie in **Kap. 3.3.2** beschrieben extrahiert und gemessen. Es wurden sowohl in der ersten, vor Benutzung des Arbeitsplatzes, als auch in der zweiten Wischtestprobe ähnliche Konzentrationen gefunden, so dass die Ergebnisse zusammengefasst betrachtet werden. Gefunden wurden die Analyte 6:2 PFOAc, 6:2 FTOH, 8:2 FTOH, 10:2 FTOH, NEtFOSA, NMeFOSA, NMeFOSE und NEtFOSE. Dabei waren 6:2 FTOH und NEtFOSA nicht quantifizierbar. Die Konzentrationen der übrigen Analyte lagen im Bereich von 0,10 bis 0,49 ng absolut.

Des Weiteren wurde das Verfahren der Probenaufbereitung beim Einengen des Lösungsmittels Ethylacetat auf Blindwerte überprüft. Hierfür wurden in vier Wiederholungen jeweils eine leere Glassäule mit 500 ml Ethylacetat befüllt und die ISTDs zugegeben. Die Blindwertproben wurden wie in **Kap. 3.1.1** beschrieben analysiert. Bei diesem Test konnten NEtFOSA, NMeFOSE und NEtFOSE nachgewiesen werden, wobei nur NEtFOSA und NEtFOSE mit 0,02 bzw. 0,01 ng absolut quantifiziert werden konnten.

Abschließend wurde das Verfahren mit Extraktion der Probennahmesäule auf Blindwerte überprüft. Dafür wurden in vier Wiederholungen jeweils eine Probennahmesäule mit ISTDs dotiert und 10 m³ Umgebungsluft durchgesaugt. Anschließend wurden die Blindwertproben wie in **Kap. 3.1.1** beschrieben analysiert. Hier konnten neben NEtFOSA, NMeFOSE und NEtFOSE wie beim Lösungsmittelblindwertversuch zusätzlich auch die FTOHs 6:2 FTOH, 8:2 FTOH und 10:2 FTOH nachgewiesen werden. Quantifizierbar waren NEtFOSA, NMeFOSE, 8:2 FTOH und 10:2 FTOH mit maximal 0,74 ng absolut.

Die Ergebnisse können in den meisten Fällen nur halbquantitativ angegeben werden, da außer 8:2 FTOH und 10:2 FTOH beim Wischtest alle Flächen der Blindwerte

unter denen des niedrigsten Kalibrierstandards ($c = 10 \text{ pg}/\mu\text{L}$) liegen. Zudem sind bei den Blindwerten aus dem Reinraum viele Analyte nachweisbar, können aber nicht quantifiziert werden, da zu der Zeit die Messmethode noch nicht vollständig optimiert war und so die Nachweisgrenzen höher lagen. Die Ergebnisse der vier Blindwertversuche sind in **Tab 8** in ng absolut angegeben.

Tab. 8 Minima und Maxima der Blindwerte aus den Passivsammlern ($n = 2$), dem Wischtest ($n = 2$), dem Lösungsmittel ($n = 4$) und den Probennahmesäulen ($n = 4$) in ng absolut.

Analyt	Min./ Max. Blindwerte [ng]			
	Reinraum	Lösungsmittel	Probennahmesäule	Wischtest
4:2 FTOH	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
6:2 FTOH	< LOQ-2,07	n.n.	n.n. - < LOQ	< LOQ
8:2 FTOH	< LOQ	n.n.	0,51-0,74	1,39-1,95
10:2 FTOH	< LOQ-1,60	n.n.	0,23-0,41	1,37-1,95
NEtFOSA	< LOQ	< LOQ-0,02	< LOQ-0,09	n.n. - < LOQ
NMeFOSA	< LOQ	n.n.	n.n.	0,18-0,20
NMeFOSE	< LOQ	n.n. - < LOQ	n.n.-0,01	0,38-0,43
NEtFOSE	n.v.	n.n.-0,01	n.n. - < LOQ	0,43-0,49
FOSA	n.n.	n.n.	n.n.	0,10-0,20
6:2 PFOAc	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.

n.n., nicht nachweisbar

n.v., nicht verfügbar

< LOQ (limit of quantification), $S/N < 10$

Ein Vergleich der vier Blindwertversuche zeigt die höchsten Blindwerte aus den Passivsammlern und der Arbeitsfläche im Reinraum. Die wenigsten Analyte konnten im Lösungsmittelblindwertversuch nachgewiesen werden. Nach dem Säubern des Arbeitsplatzes sind keine signifikant niedrigeren Kontaminationen als vor der Reinigung gefunden worden. Im Vergleich zum Lösungsmittelblindwertversuch liegen die Werte aus dem Probennahmesäuleblindwertversuch höher. Dieses lässt sich mit dem durchgesaugten Luftvolumens von 10 m^3 sowie des in Kontakt mit dem Probennahmematerial kommenden Ethylacetat erklären. Die Analyte 4:2 FTOH und

FOSA waren in keiner der Blindwertversuche nachweisbar. Abschließend kann festgestellt werden, dass es durch die Aufarbeitung keine größeren Kontaminationsprobleme gibt, da die gemessenen Blindwertkonzentrationen vernachlässigbar sind.

3.7.4 Wiederfindungsraten der Aufarbeitungsstandards

Mit Hilfe der beiden Blindwertversuche mit Lösungsmittel und mit der Probennahmesäule aus **Kap. 3.7.3** wurden die Wiederfindungsraten der ISTDs berechnet. Die Wiederfindung der ISTDs geben Rückschlüsse auf die Verluste bzw. Signalverstärkung der Analyte während des Einengens und der Extraktion der Probe. Die Zuordnung der ISTDs zu den WSTDs erfolgte nach **Tab 6**. In **Tab. 9** sind die Wiederfindungsraten der ISTDs dargestellt.

Tab. 9 Wiederfindungsraten der ISTDs aus den Blindwertversuchen mit internen Standards.

ISTD	Mittelwert der Wiederfindungsraten [%]	
	Lösungsmittel	Probennahmesäule
	Blindwertversuch, n = 4	Blindwertversuch, n = 4
6:2 FTOH, M+4	54	56
8:2 FTOH, M+4	88	93
10:2 FTOH, M+4	90	81
d-NEtFOSA, M+5	82	92
d-NMeFOSA, M+3	125	26

Bei 6:2 FTOH, M+4 ist mit 54 bzw. 56 % nur knapp die Hälfte des ISTD wiederzufinden, dieses liegt v.a. am höheren Dampfdruck im Vergleich zu den anderen Analyten. D-NMeFOSA, M+3 verhält sich je nach Blindwertversuch sehr unterschiedlich. So sind beim Blindwertversuch über das Lösungsmittel 125 % und über die Probennahmesäule nur 26 % des ISTD wiederzufinden. So lassen sich auch die hohen Wiederfindungsraten von NMeFOSE und NEtFOSE, wie in **Abb. 9** zu sehen ist, erklären, die durch den ISTD d-NMeFOSA, M+3 nach oben korrigiert werden, sich aber anscheinend nicht so verhalten wie ihr ISTD. Die ISTDs 8:2 FTOH,

M+4, 10:2 FTOH, M+4 und d-NEtFOSA, M+5 weisen in beiden Blindwertversuchen mit 81 bis 93 % gute Wiederfindungsraten auf.

3.8 Optimiertes Verfahren

Die Methode der Bestimmung von PFAS in der Atmosphäre wurde von der Probennahme, über die Probenaufbereitung bis hin zur instrumentellen Analytik mittels GC/CI-MS optimiert. Mit verschiedenen Tests wurde die Qualität der Quantifizierung überprüft. Zusätzlich erfolgte eine Validierung des Verfahrens mit Hilfe von Wiederfindungs-, Durchbruchs- und Blindwertversuchen. Das endgültig festgelegte Verfahren ist in **Tab. 10** zusammengefasst.

Tab. 10 Zusammenfassung des optimierten Verfahrens zur Bestimmung von PFAS in der Umgebungsluft.

Probennahme

High Volume Air Sampler	Pumpleistung 13 bis 16 m ³ /h
Probennahmedauer/ -menge	ca. 3,5 Tage/ ca. 1000 m ³
Partikelphase	GFF Typ GF 8, 15 mm Durchmesser, Porengröße 3 µm
Gasphase	Probennahmesäule, Adsorbiermaterial: PUF/ XAD-2/ PUF
Verwendung von ISTDs	Zugabe von 10 µL der ISTDs 6:2 FTOH, M+4, 8:2 FTOH, M+4, 10:2 FTOH, M+4, d-NMeFOSA, M+3 und d-NEtFOSA, M+5 (c = 4 pg/µL) auf die Probennahmesäule
Blindwert	offen aufgehängte Probennahmesäule als Passivsammler

Fortsetzung **Tab. 10.**

Probenaufbereitung

GFF	Zugabe von 10 µL ISTDs ($c = 4 \text{ ng}/\mu\text{L}$), viermalige Extraktion mit je 50 mL Ethylacetat (je 1 min), Extrakt mit Rotationsverdampfer einengen, Zugabe Na_2SO_4 , filtrieren, unter N_2 auf 200 µL einengen, Zugabe der WSTDs
Probennahmesäulen	zweimalige Extraktion mit 300 mL (1 h) und 200 mL (30 min) Ethylacetat, Extrakt mit Rotationsverdampfer einengen, Zugabe Na_2SO_4 , filtrieren, unter N_2 auf 200 µL einengen, Zugabe der WSTDs
Verwendung von WSTDs	Zugabe von 10 µL der WSTDs PDFO und PFD _o D ($c = 4 \text{ pg}/\mu\text{L}$) vor der Messung

Instrumentelle Analytik mittels GC/CI-MS

Kalibrierung (mit ISTDs und WSTDs)	Kalibrierbereiche: 10-200 pg/µL und 200-800 pg/µL Konz. Referenzstandards: 100 pg/µL und 400 pg/µL Konz. ISTDs und WSTDs: 200 pg/µL
Instrumentelle Messmethode	siehe Tab. 4
Retentionszeiten und Ionenmassen der Analyte	siehe Tab. 5

Qualitative und quantitative Auswertungsmethode

Zuordnung der Internen Standards	siehe Tab. 6
Quantifizierungsmethode	siehe Abb. 8

4 Anwendung des optimierten Verfahrens zur Untersuchung von polyfluorierten Alkylverbindungen (PFAS) eines urbanen und eines ländlich gelegenen Probennahmestandortes

4.1 Probennahmekampagne in Hamburg und Waldhof

In der Zeit vom 25.04.2005 bis 02.06.2005 wurde eine Probennahmekampagne zur Messung von PFAS in der Umgebungsluft in Hamburg und Waldhof durchgeführt. Die beiden Standorte wurden so ausgewählt, um auf der einen Seite mit Hamburg ein urban beeinflusstes Gebiet mit potentiell höheren Belastungen und auf der anderen Seite mit Waldhof ein ländliches Gebiet mit potentieller Hintergrundbelastungen zu untersuchen (**Abb. 12**). Die ersten 3,5 Wochen fand die Probenahme in Hamburg und in den folgenden 2 Wochen in Waldhof statt.

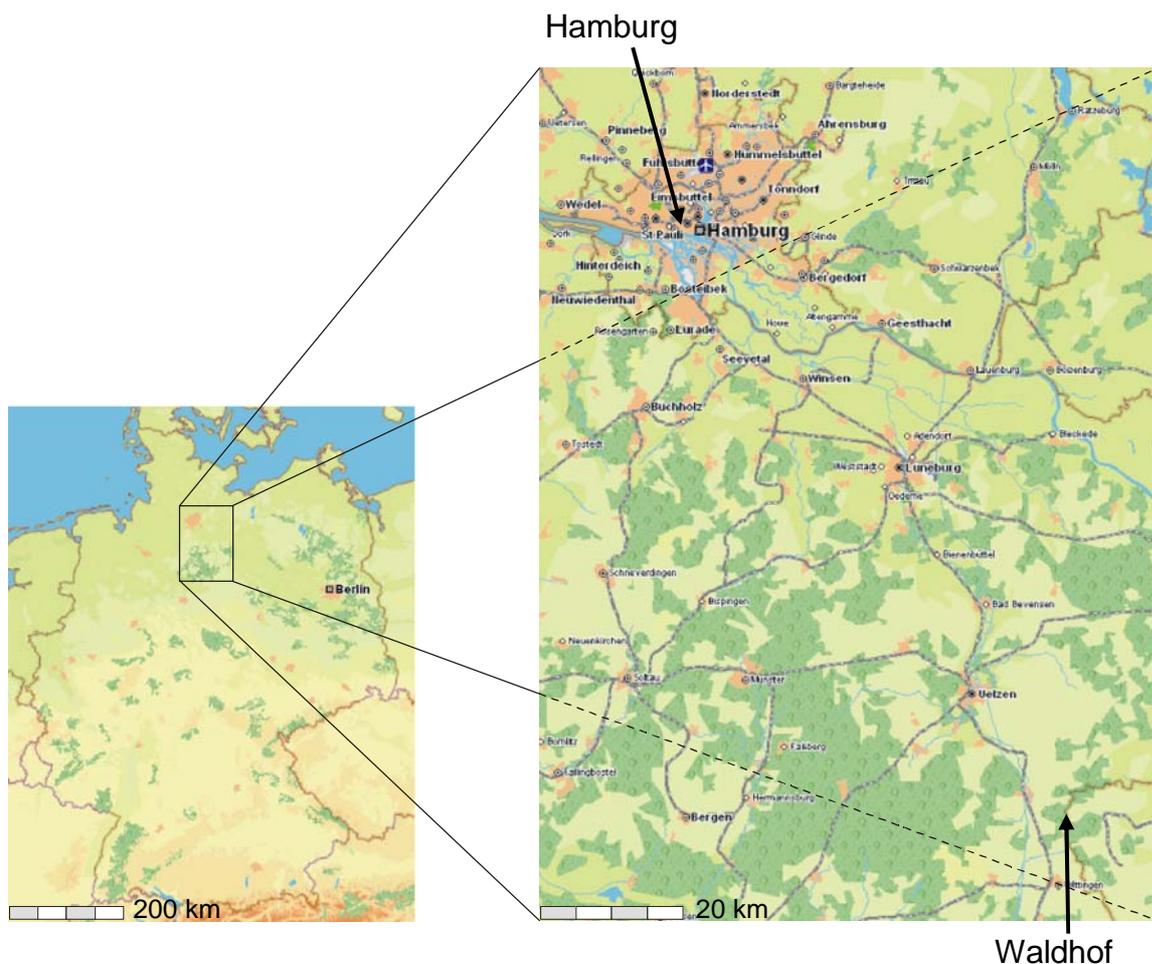


Abb. 12 Karte der Probennahmestandorte Hamburg und Waldhof [145].

Der Probennahmestandort in Hamburg lag in der Innenstadt beim Max-Planck-Institut für Meteorologie. Die Probennahmeköpfe wurden auf einem Dach in einer Höhe von ca. 20 m über dem Erdboden zwischen zwei Containern befestigt. Die High Volume Air Samplers und Volumenzähler wurden in einem Container untergebracht. Am Probennahmestandort standen mehrere Container, die mit Klimaanlage ausgerüstet waren und somit die Luftproben möglicherweise kontaminieren konnten.

Der Probennahmestandort in Waldhof lag in einem abgelegenen Waldstück bei der Hintergrundmessstation des Umweltbundesamtes. Die Probennahmeköpfe wurden in einer Höhe von ca. 1,5 m über dem Erdboden an einer Edelstahlstange befestigt. Die High Volume Air Sampler und Volumenzähler wurden in einem Zelt untergebracht. Sichtbare Quellen, welche die Luftproben potentiell kontaminieren konnten, gab es nicht. Unmittelbar an beiden Probennahmestandorten standen Wetterstationen zur Verfügung, die fortlaufend die Temperatur, Windrichtung, Windgeschwindigkeit, relative Feuchte und den Luftdruck ermittelten.

Es wurden an beiden Standorten jeweils Parallelproben genommen, nach etwa 3,5 Tagen wurden die Säulen gewechselt, so dass in einer Woche 4 Proben genommen werden konnten. Die Gesamtzahl der Proben belief sich auf 14 Proben aus Hamburg und 8 Proben aus Waldhof. Das gesammelte Luftvolumen der Proben variierte zwischen 846 und 1573 m³ und betrug durchschnittlich 1166 m³. Zu jeder Parallelprobe wurde als Blindwert eine Probennahmesäule als Passivsammler offen aufgehängt und für etwa 3,5 Tage dort belassen. Zusätzlich wurden jeweils eine Blindwert-Probennahmesäule während der 3,5 Wochen in Hamburg und der 2 Wochen in Waldhof, über die ganze Zeit ausgebracht. Am Ende der Probennahmekampagne lagen 8 Blindwerte aus Hamburg und 5 Blindwerte in Waldhof vor.

Die beprobten Probennahmesäulen wurden verschlossen und in Alufoliehüllen luftdicht eingeschweisst. Die Glasfaserfilterproben wurden in einem Reagenzglas luftdicht aufbewahrt, indem das Reagenzglas zugeschmolzen wurde. Der Transport der Proben nach Geesthacht erfolgte von Hamburg aus in einer Kühlkiste mit Kühlakkus und aus Waldhof in einem transportablen Kühlschranks. In Geesthacht

wurden die Proben sofort bei -18°C eingefroren. Die Probennahmesäulen wurden in den folgenden Tagen, die Glasfaserfilterproben etwa 3 Monate später aufgearbeitet und gemessen.

4.2 Blindwerte aus Hamburg und Waldhof

Die Blindwerte wurden wie Realproben aufgearbeitet und nach dem Auswerteschema in **Abb. 8** quantifiziert. Für die meisten Verbindungen gab es keine Blindwertprobleme während der Probennahmekampagne. 4:2 FTOH, 6:2 PFOAc und FOSA waren in keiner Blindwertprobe nachweisbar.

Um die Kontamination der Realproben abzuschätzen, wurden in den Chromatogrammen die Peakflächen der einzelnen Analyte der gemessenen Blindwerte und der zur gleichen Zeit genommenen Realproben miteinander verglichen. Die Peakfläche der FTOHs in den Blindwertproben lagen im Vergleich zu den Flächen der Realproben gewöhnlich unter 1 % und bei maximal 2,3 %, so dass die Kontaminationen von den FTOHs zu vernachlässigen waren. Im Vergleich dazu lag der Anteil der Perfluoroktansulfonamiden in den Blindwertproben im Verhältnis zu den Realproben gewöhnlich höher mit Werten von 0 bis 4 %. Allerdings gab es drei Blindwertproben deren Anteil über 10 % lag mit Werten zwischen 11 und 34 %. Betroffen waren die Analyte NEtFOSA und NMeFOSE bei den Hamburger Proben vom 05.05.-09.05.2005 und 12.05.-16.05.2005 und die Analyte NEtFOSA und NMeFOSA bei einer Probe aus Waldhof vom 30.05.-02.06.2005. Die Ursache der vergleichsweise hohen Kontaminationen in diesen Blindwerten im Vergleich zu den Realproben, liegt v.a. an den nahe der Nachweisgrenze liegenden Konzentrationen der Perfluoroktansulfonamide in den Realproben. Ein weiterer Grund für die höheren Blindwerte der Perfluoroktansulfonamide sind die niedrigen durchschnittlichen Temperaturen von nur 8 bis 11°C . Perfluoroktansulfonamide haben bei niedrigeren Temperaturen ein besseres Adsorptionsvermögen an Oberflächen [3], und sind damit in den passiv gesammelten Blindwerten zu einem höheren Anteil zu finden.

Mit Hilfe der externen Kalibrierung wurden die Konzentrationen der Analyte in den Blindwerten aus Hamburg und Waldhof berechnet. Die Ergebnisse können nur

halbquantitativ angegeben werden, da alle Flächen der Blindwerte unter denen des niedrigsten Kalibrierstandards lagen und keine ISTDs zugegeben wurden. Die Minima und Maxima sind in **Tab. 11** in ng absolut angegeben. Die Peaks mit einem S/N unter 10 wurden als nicht nachweisbar bzw. nicht bestimmbar (< LOQ) und ein Ausreißerwert in Klammern angegeben.

Tab. 11 Minima und Maxima der Blindwerte aus Hamburg und Waldhof in ng absolut.

Analyt	Min./ Max. [ng]				Alle Blindwerte
	Hamburg		Waldhof		
	einzelne Blindwerte	ganzzzeitiger Blindwert	einzelne Blindwerte	ganzzzeitiger Blindwert	
4:2 FTOH	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
6:2 FTOH	n.n. - < LOQ	0,16	n.n. - < LOQ	0,83	(n.n.) 0,16-0,83
8:2 FTOH	(< LOQ) 0,48-1,56	0,69	(< LOQ) 0,44-0,99	0,67	(< LOQ) 0,44-1,56
10:2 FTOH	(< LOQ) 0,90-1,54	0,60	0,32-0,81	< LOQ	(< LOQ) 0,32-1,54
NEtFOSA	(< LOQ) 0,37-1,22	0,14	(< LOQ) 0,12-0,41	n.n.	(n.n.) 0,12-1,22
NMeFOSA	(n.n.) 0,23-1,10	0,07	< LOQ-0,23	n.n.	(n.n.) 0,07-1,10
NMeFOSE	(< LOQ) 0,18-0,81 (4,44)	< LOQ	n.n. - < LOQ	< LOQ	(n.n.) 0,18-0,81 (4,44)
NEtFOSE	(n.n.) 0,37-1,06	< LOQ	n.n. - 0,07	< LOQ	(n.n.) 0,07-1,06
FOSA	n.n.	n.d.	n.d.	n.n.	n.n.
6:2 PFOAc	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.

n.n., nicht nachweisbar

< LOQ (limit of quantification), S/N < 10

(), Ausreißer in Klammern

Die Extremwerte der Blindwerte liegen, außer dem Ausreißerwert von 4,4 ng absolut (NMeFOSE) in Hamburg, im Bereich von nicht nachweisbar bis 1,56 ng absolut. Im Vergleich zu den gemessenen Konzentrationen in den Realproben sind die Blindwerte sehr niedrig, so dass hier keine Blindwert-Korrektur der Proben vorgenommen wurde. Die Absolutmengen in den Blindwerten, über die halbe Woche und während der ganzen Messperiode in Hamburg bzw. in Waldhof, liegen in derselben Größenordnung. Dies deutet darauf hin, dass die Ausbringdauer der Blindproben weniger Einfluss auf die gefundene Menge hat, als die manuell und

somit leicht unterschiedlich gepackten Probennahmesäulen, die Probenaufarbeitungen und Messungen der Proben.

Die Blindwerte aus Hamburg liegen im Vergleich zu Waldhof nur leicht höher, so dass keine größeren Kontaminationsprobleme durch die Klimaanlage der nahe stehenden Container in Hamburg zu befürchten sind. Ein Zusammenhang der Blindwertkonzentration mit Wetterdaten, wie der Windrichtung oder -geschwindigkeit, ist nicht erkennbar. Die Konzentrationen der Blindwerte aus der Probennahmekampagne liegen in vergleichbarer Größe wie die gefundenen Absolutmengen aus den vier Blindwertversuchen für die Methodvalidierung (vgl. **Tab. 8**).

4.3 Gasförmige PFAS in der Umgebungsluft aus Hamburg und Waldhof

Außer 6:2 PFOAc und FOSA sind alle Analyte in der Gasphase nachweisbar. Die Konzentrationen der FTOHs liegen etwa um den Faktor 4 bis 10 höher als die der Perfluoroktansulfonamide. Die dominierenden Verbindungen sind 8:2 FTOH und 6:2 FTOH. Von den Perfluoroktansulfonamiden haben in Hamburg NMeFOSE und in Waldhof NEtFOSE die höchste mittlere Konzentration.

Beim Vergleich der Proben aus dem urbanen Hamburg und dem ländlich gelegenen Waldhof ist ein Trend zu höheren Konzentrationen in Hamburg zu beobachten. Dieser Trend zeigt sich bei den Analyten 4:2 FTOH, 8:2 FTOH, 10:2 FTOH, NMeFOSA und NMeFOSE. Bei NEtFOSE liegen die Konzentrationen in Hamburg leicht niedriger und bei 6:2 FTOH und NEtFOSA ist kein eindeutiger Trend feststellbar. Auffällig sind auch die höheren Maximalkonzentrationen der Analyte in den Proben aus Hamburg. Dies ist besonders deutlich bei 8:2 FTOH mit einer Konzentration bis $274,5 \text{ pg/m}^3$ und bei NMeFOSE mit einer Konzentration bis $89,4 \text{ pg/m}^3$ sichtbar. In **Abb. 13** sind die Umweltkonzentrationen der einzelnen Analyte aus Hamburg und Waldhof als Box-and-Whisker-Plot dargestellt.

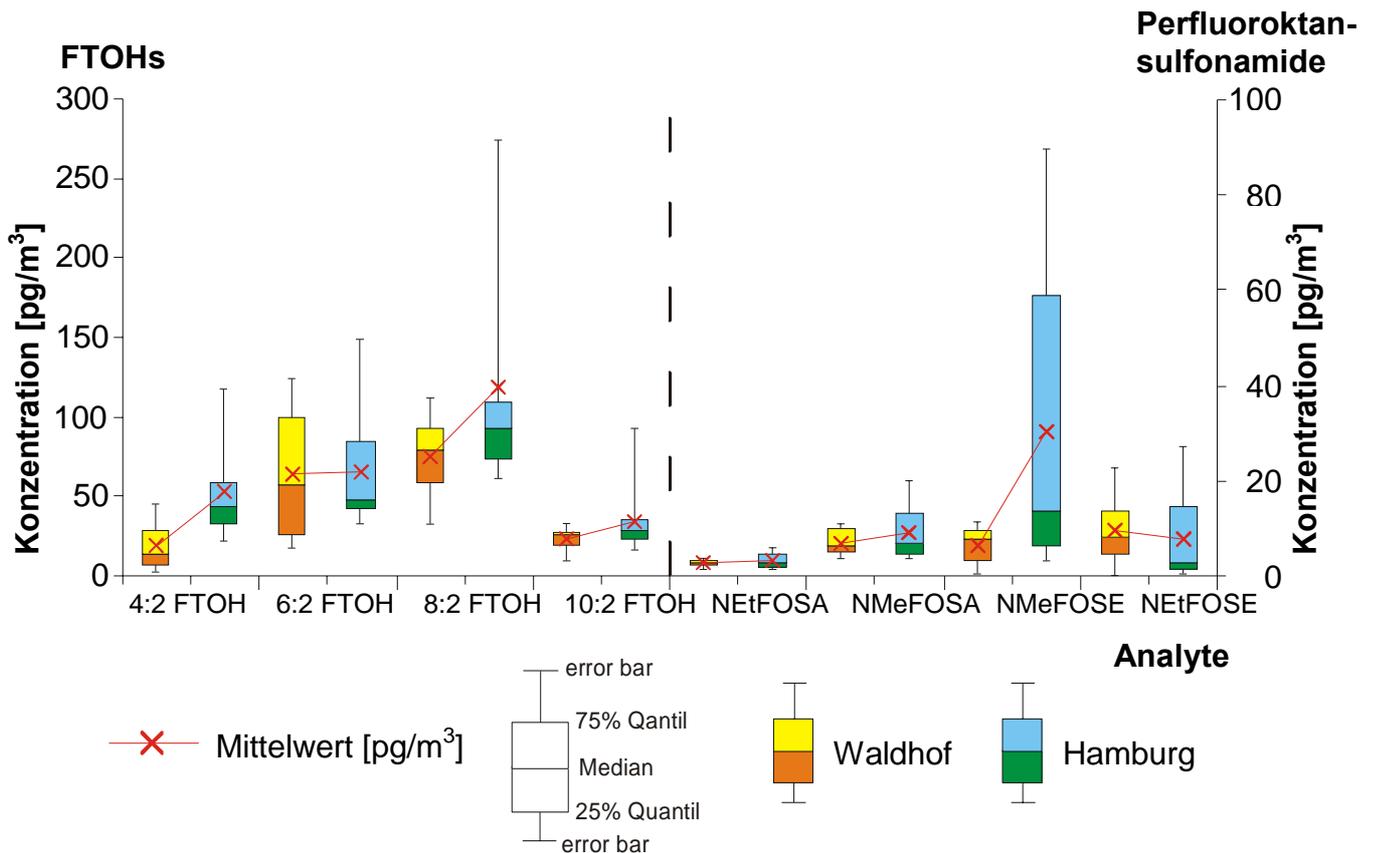


Abb. 13 Konzentrationsbereich der gasförmigen PFAS in der Umgebungsluft von Hamburg und Waldhof.

In Hamburg ist die durchschnittliche Konzentration von 8:2 FTOH mit $118,6 \text{ pg/m}^3$ am höchsten, es folgen mit einigem Abstand 6:2 FTOH und 4:2 FTOH mit $65,7$ bzw. $53,5 \text{ pg/m}^3$. Die geringste Konzentration der FTOHs weist 10:2 FTOH mit $34,8 \text{ pg/m}^3$ auf. Von den Perfluoroktansulfonamiden kommt einzig NMeFOSE mit $30,2 \text{ pg/m}^3$ in ähnlich hoher Konzentration wie 10:2 FTOH vor. Die anderen Perfluoroktansulfonamide konnten mit $3,1$ bis $9,0 \text{ pg/m}^3$ nur im unteren Messbereich nachgewiesen werden. Innerhalb des Probennahmezeitraums in Hamburg schwanken die Konzentrationen von 8:2 FTOH und NMeFOSE im Vergleich zu den anderen Analyten am meisten.

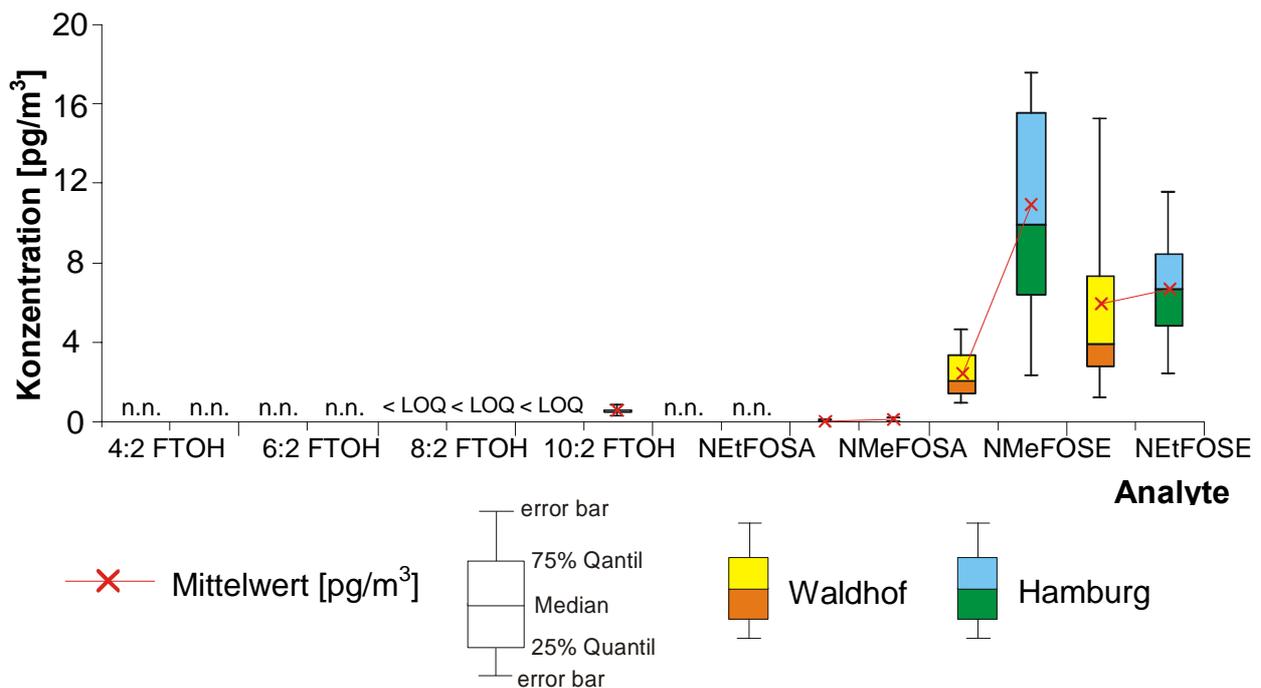
Die dominierende Verbindung in Waldhof ist mit einer durchschnittlichen Konzentration von $75,1 \text{ pg/m}^3$ ebenfalls 8:2 FTOH, knapp darauf folgt 6:2 FTOH mit $64,0 \text{ pg/m}^3$. Im Vergleich dazu weisen 10:2 FTOH und 4:2 FTOH mit $23,0$ bzw. $19,0 \text{ pg/m}^3$ eine um den Faktor 3 niedrigere Konzentration auf. Bei den

Perfluoroktansulfonamiden liegt die durchschnittliche Konzentration von NEtFOSE mit $9,7 \text{ pg/m}^3$ am höchsten. Es folgen die Verbindungen NMeFOSA, NEtFOSE und NEtFOFA mit einem durchschnittlichen Konzentrationsbereich von 2,6 bis $7,0 \text{ pg/m}^3$. Besonders auffallend im Vergleich zu Hamburg ist die um den Faktor 2,8 und 4,6 niedrigere Konzentration von 4:2 FTOH und NMeFOSE.

4.4 Partikel-gebundene PFAS in der Umgebungsluft aus Hamburg und Waldhof

In der Partikelphase sind neben 6:2 PFOAc und FOSA, die Analyte 4:2 FTOH, 6:2 FTOH und NEtFOFA nicht nachweisbar. 8:2 FTOH war in Hamburg und in Waldhof und 10:2 FTOH in Waldhof zwar nachweisbar, aber nicht quantifizierbar. Die Konzentrationen von 10:2 FTOH in Hamburg und NMeFOFA an beiden Standorten sind zwar nachweisbar, liegen aber mit Konzentrationen im Bereich von $< \text{LOQ}$ bis $0,8 \text{ pg/m}^3$, unter dem niedrigsten Kalibrierstandard. Ein eindeutiger Trend zu höheren Konzentrationen in Hamburg ist nur bei NMeFOSE zu beobachten.

Es ist festzustellen, dass die FTOHs nicht bzw. in sehr geringen Konzentrationen in der Partikelphase gefunden werden konnten. Von den Perfluoroktansulfonamiden kam nur NMeFOSE und NEtFOSE in nennenswerten Konzentrationen vor. Die durchschnittliche Konzentration von NEtFOSE liegt in Waldhof und Hamburg bei 5,9 bzw. $6,7 \text{ pg/m}^3$. Dagegen liegt die Konzentration von NMeFOSE in Hamburg mit 11 pg/m^3 um den Faktor 4,6 höher als in Waldhof mit nur $2,4 \text{ pg/m}^3$. Die Ergebnisse der einzelnen Analyte aus Hamburg und Waldhof sind in **Abb. 14** als Box-and-Whisker-Plot dargestellt.



n.n., nicht nachweisbar

< LOQ (limit of quantification), S/N < 10

Abb. 14 Partikel-gebundene PFAS in der Umgebungsluft von Hamburg und Waldhof.

4.5 Vergleich der gemessenen Partikel-gebundenen und gasförmigen PFAS in Hamburg und Waldhof

Die Ergebnisse der PFAS in der Partikel- und Gasphase unterscheiden sich deutlich voneinander. So kommen die Perfluoroktansulfonamide sowohl in Hamburg als auch in Waldhof zu etwa drei Viertel in der Gasphase und der Rest in der Partikelphase vor. Dagegen befinden sich die FTOHs zu fast 100 % in der Gasphase. Dieser hohe Anteil der FTOHs und der Perfluoroktansulfonamide in der Gasphase kann auch Resultat eines Durchbruchs der Partikel-gebundenen Analyte durch den GFF und anschließende Adsorption an dem PUF und XAD-2 in der Probennahmesäule sein [146]. Dieses wird durch die lange Probennahmezeit von etwa einer halben Woche begünstigt.

Die Summenkonzentrationen der FTOHs in Hamburg und in Waldhof liegen um den Faktor 4,3 bzw. 5,3 höher als die der Perfluoroktansulfonamide. Beim Vergleich des urbanen Hamburg mit dem ländlich gelegenen Waldhof liegt der Mittelwert der

Summen der FTOHs aus Hamburg mit $268,4 \text{ pg/m}^3$ etwa um den Faktor 1,6 höher als derjenige in Waldhof mit $181,1 \text{ pg/m}^3$. Dieser Unterschied liegt v.a. an den hohen Konzentrationen der FTOHs in der Periode vom 28.04.-05.05.2005 in Hamburg. Wird diese Periode nicht berücksichtigt, würde der Mittelwert in Hamburg nur noch $192,1 \text{ pg/m}^3$ betragen und wäre damit vergleichbar mit dem von Waldhof. Die Summenkonzentrationen der FTOHs und der Perfluoroktansulfonamide sind in **Tab. 12** dargestellt.

Tab. 12 Mittelwert der Summenkonzentrationen der FTOHs und Perfluoroktansulfonamide in der Gas- und Partikelphase der Umgebungsluft von Hamburg und Waldhof.

Zeitraum	Gasphase [pg/m^3]		Partikelphase [pg/m^3]	
	Σ FTOHs	Σ Perfluoroktansulfonamide	Σ FTOHs	Σ Perfluoroktansulfonamide
Hamburg				
25/04/-28/04/2005	$222,6 \pm 0,57$	$31,4 \pm 6,58$	$0,7 \pm 0,13$	$18,2 \pm 8,23$
28/04/-02/05/2005	$520,8^a$	$140,4 \pm 0,99$	< LOQ	$9,2 \pm 0,27$
02/05/-05/05/2005	$524,0 \pm 7,99$	$108,1 \pm 2,90$	< LOQ	$8,6 \pm 5,29$
05/05/-09/05/2005	$164,5 \pm 19,59$	$14,3 \pm 1,13$	$0,4 \pm 0,08$	$15,9 \pm 0,48$
09/05/-12/05/2005	$159,6 \pm 18,31$	$15,1 \pm 3,25$	$0,5 \pm 0,10$	$18,7 \pm 5,50$
12/05/-16/05/2005	$234,2 \pm 9,76$	$25,6 \pm 6,22$	< LOQ	$27,9 \pm 1,68$
16/05/-19/05/2005	$179,4 \pm 24,18$	$11,3 \pm 4,38$	$0,5 \pm 0,07$	$25,4 \pm 0,67$
Mittelwert	$268,4 \pm 148,17$	$49,4 \pm 50,44$	$0,3 \pm 0,29$	$17,7 \pm 7,73$
Waldhof				
19/05/-23/05/2005	$206,4 \pm 11,03$	$25,6 \pm 1,06$	< LOQ	$2,70 \pm 0,77$
23/05/-26/05/2005	$150,5 \pm 9,12$	$24,6 \pm 9,69$	< LOQ	$18,07 \pm 2,64$
26/05/-30/05/2005	$300,8 \pm 11,60$	$46,5 \pm 0,14$	< LOQ	$5,2 \pm 1,11$
30/05/-02/06/2005	$66,7 \pm 4,2$	$6,4 \pm 1,14$	< LOQ	$7,3 \pm 2,15$
Mittelwert	$181,1 \pm 91,30$	$25,8 \pm 15,62$	-	$8,3 \pm 6,42$

^a, Einzelmessung

< LOQ (limit of quantification), S/N < 10

Die Konzentration der Perfluoroktansulfonamide sind in Hamburg um den Faktor 2 höher als die in Waldhof. Bezieht man analog zu den FTOHs die Periode vom 28.04.-05.05.2005 nicht ein, würde der Mittelwert der Summenkonzentration sich von 49,4 pg/m^3 in Hamburg auf 19,5 pg/m^3 verringern. Damit wäre der Mittelwert der Summen sogar niedriger als jener in Waldhof mit 25,8 pg/m^3 . In der Partikelphase sind diese hohen Konzentrationen nicht zu beobachten, so dass die Mittelwerte der Summen aus Hamburg mit 17,7 pg/m^3 signifikant über denen von Waldhof mit nur 8,3 pg/m^3 liegen.

Die höheren Extremwerte der Summenkonzentration der einzelnen Analyte zeigen ebenfalls die Tendenz zu höheren Konzentrationen in urbanen Gebieten wie Hamburg. So liegen die Extremwerte der Summenkonzentrationen der Gas- und Partikelphase der FTOHs in Hamburg bei 160,1 bis 524,0 pg/m^3 und im Vergleich dazu bezüglich Waldhof nur bei 66,7 bis 300,8 pg/m^3 . Dies zeigt sich ebenso bei den Perfluoroktansulfonamiden, deren Extrema der Gas- und Partikelphase in Hamburg bei 30,2 bis 149,6 pg/m^3 , in Waldhof aber nur bei 13,7 bis 51,7 pg/m^3 liegen.

6:2 PFOAc und FOSA sind weder in der Gasphase, noch in der Partikelphase, nachweisbar. Die dominierenden Verbindungen sind in Hamburg 8:2 FTOH und in Waldhof 8:2 FTOH und 6:2 FTOH. Von den Perfluoroktansulfonamiden kommen am häufigsten NMeFOSE und NEtFOSE vor, allerdings liegen die Konzentrationen durchschnittlich um den Faktor 4 bis 5 niedriger als die der FTOHs. Wie schon bei der einzelnen Betrachtung der gasförmigen und der Partikel-gebundenen PFAS zu sehen war, sind die Umweltkonzentrationen in Hamburg bei allen Analyten, außer bei NEtFOSE, größer als in Waldhof (**Tab. 13**).

Tab. 13 Umweltkonzentrationen der gasförmigen und Partikel-gebundenen PFAS in Hamburg und Waldhof.

Analyt	Mittelwert (Min./ Max.) [pg/m ³]	
	Hamburg	Waldhof
4:2 FTOH	53,5 (22,4-116,8)	19,0 (3,3-45,2)
6:2 FTOH	65,7 (33,4-149,3)	64,0 (17,1-124,5)
8:2 FTOH	118,6 (61,5-274,5)	75,1 (32,9-111,9)
10:2 FTOH	36,3 (16,6-93,2)	23,0 (10,1-32,4)
NEtFOSA	3,1 (1,3-5,9)	2,6 (1,5-3,4)
NMeFOSA	9,0 (3,6-20,1)	7,0 (3,8-10,7)
NMeFOSE	41,2 (14,7-95,0)	8,8 (3,1-12,7)
NEtFOSE	13,8 (6,0-30,7)	15,6 (3,8-25,8)
FOSA	n.n.	n.n.
6:2 PFOAc	n.n.	n.n.

n.n., nicht nachweisbar

Mit dem Mittelwert-t-Test ($P = 99\%$) mit unverbundenen Stichproben wurde jeder Analyt darauf überprüft, ob ein signifikanter Unterschied zwischen der Konzentration in Hamburg und Waldhof vorliegt [147]. Vorausgesetzt wurde, dass die Daten normalverteilt sind. Bei Überprüfung der Analyte auf Varianzenhomogenität, konnten bei 10:2 FTOH und NMeFOSE heterogene Varianzen ermittelt werden, so dass für jene Analyte kein t-Test durchgeführt werden konnte. Mit dem t-Test konnte bei den übrigen Analyten kein signifikanter Unterschied zwischen den Mittelwerten festgestellt werden. Dafür sind insbesondere die geringe Anzahl der zur Verfügung stehenden Messwerte verantwortlich.

Zu allen Zeitperioden stehen Parallelproben zur Verfügung. Die Konzentrationen aus den Parallelproben stimmen sehr gut überein, obwohl sich das beprobte Luftvolumen der beiden Proben aufgrund der unterschiedlichen Pumpenleistung um etwa 25 % unterschied. In den Chromatogrammen ist bei den FTOHs in den gemessenen Realproben im Vergleich zu den Standards eine Peakverschiebung um ca. 0,02 bis 0,2 min nach vorne zu beobachten, dagegen ist die Retentionszeit der Perfluoroktan-

sulfonamide relativ konstant (siehe **Anhang 2**). Zudem weisen die Peaks ein leichtes Tailing auf, welches insbesondere in den Realproben bei 4:2 FTOH zu beobachten ist, deren Peakform breit und unsymmetrisch ist (siehe **Anhang 2.2**).

Die niedrigste durchschnittliche Wiederfindungsrate der ISTDs bei den gasförmigen PFAS in Waldhof hat 6:2 FTOH, M+4 mit nur 28 %. Hierbei liegt die Wiederfindungsrate von vier Proben nur bei 6 bis 16 %. Der hohe Verlust hängt wahrscheinlich mit den hohen Temperaturen bei der Dotierung der ISTDs auf die Probennahmesäulen und während der Probennahme zusammen (**Abb. 15**). Die Wiederfindungsraten der übrigen ISTDs liegen im Bereich von durchschnittlich 57 bis 141 %.

Da die Zugabe der ISTDs auf die Probennahmesäulen schon vor der Probennahme erfolgte und die Zugabe der ISTDs auf die GFF erst vor der Extraktion möglich war, müsste im ersten Fall der Verlust der ISTDs durch die Probennahme potentiell größer sein. Dieses ist allerdings nur bei d-NEtFOSA, M+5 und d-NMeFOSA, M+3 zu sehen, deren Wiederfindungsraten bei Partikel-gebundenen PFAS mit 107 bis 141 % deutlich höher liegen als bei den gasförmigen PFAS mit nur 57 bis 86 %.

Die Wiederfindungsraten der ISTDs können durch unterschiedliche Faktoren, wie Temperatur während der Probennahme, Probennahmenvolumen oder Matrix in der Probe, beeinflusst werden. Die gefundenen Wiederfindungsraten der ISTDs sind, abgesehen von einigen Fällen bei 6:2 FTOH, M+4, dazu geeignet, die Konzentrationen der einzelnen Analyte mit den ISTDs zu korrigieren. Die durchschnittlichen Wiederfindungsraten der ISTDs sind in **Tab. 14** angegeben. Die Wiederfindungsraten in den Einzelproben sind in **Anhang 4** dargestellt.

Tab. 14 Mittlere Wiederfindungsraten der ISTDs der Partikel-gebundenen und gasförmigen PFAS-Proben aus Hamburg und Waldhof.

ISTD	Mittlere Wiederfindungsraten [%]			
	Gasphase		Partikelphase	
	Hamburg	Waldhof	Hamburg	Waldhof
6:2 FTOH, M+4	46 ± 14,4	28 ± 19,9	44 ± 7,7	59 ± 8,3
8:2 FTOH, M+4	73 ± 13,1	70 ± 22,9	71 ± 8,4	98 ± 12,8
10:2 FTOH, M+4	108 ± 21,9	121 ± 24,0	70 ± 11,1	100 ± 11,5
d-NEtFOSA, M+5	86 ± 12,7	74 ± 12,1	107 ± 18,0	130 ± 11,4
d-NMeFOSA, M+3	66 ± 13,5	57 ± 14,4	112 ± 19,9	141 ± 12,5

4.6 Meteorologischer Einfluss auf die gefundenen Konzentrationen der PFAS in der Luft

Für die Auswertung standen die Wetterdaten aus Hamburg und Waldhof als Stundenmittelwerte von Temperatur (in °C), Windrichtung (in °), Windgeschwindigkeit (in m/s), relative Luftfeuchte (in %) und Luftdruck (in hPa) zur Verfügung (**Abb. 15**).

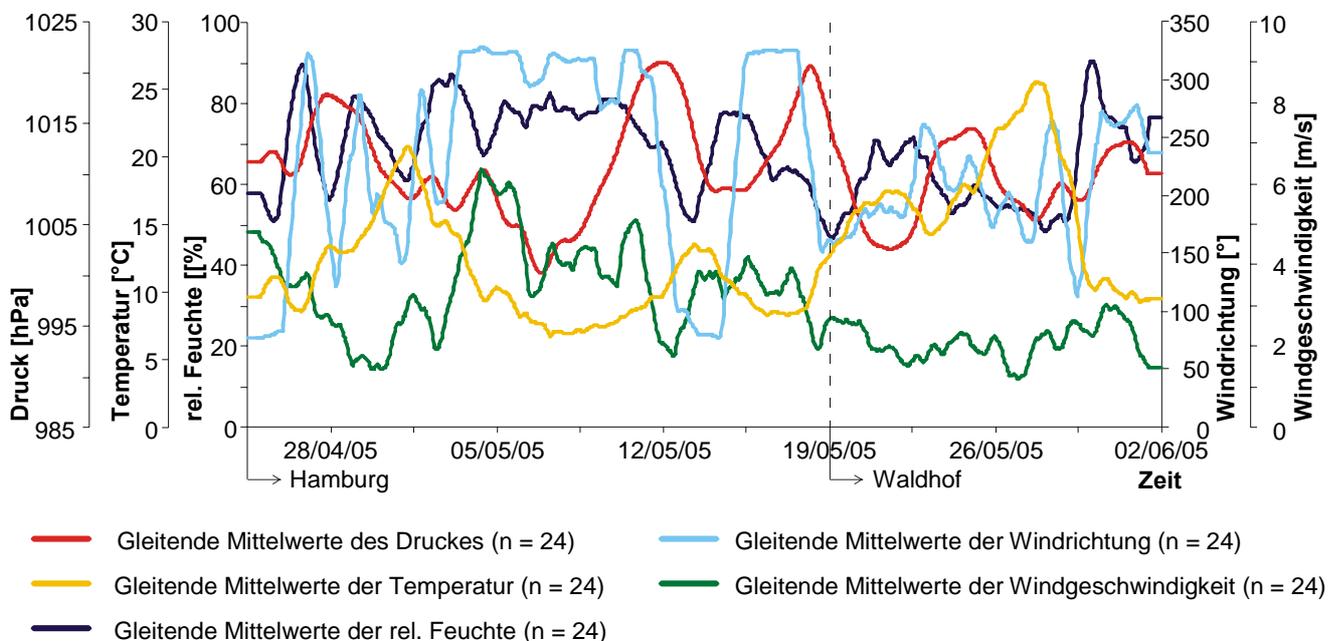


Abb. 15 Gleitende Mittelwerte des Luftdruckes (in hPa), der Temperatur (in °C), der rel. Feuchte (in %), der Windrichtung (in °) und der Windgeschwindigkeit (in m/s) während der Probennahme in Hamburg und Waldhof.

Die Temperatur scheint einen Einfluss auf die Konzentration in der Gas- und der Partikelphase der untersuchten Verbindungen zu haben. So sind hohe Konzentrationen der Verbindungen positiv mit der Umgebungstemperatur korreliert. Dieses ist sowohl bei den FTOHs als auch bei den Perfluoroktansulfonamiden zu beobachten.

In der folgenden **Abb. 16** ist die positive Korrelation der FTOH-Summenkonzentration mit dem Temperaturverlauf dargestellt. Zusätzlich beinhaltet die Abbildung die Verteilung der FTOHs zwischen Gas- und Partikelphase, wobei die Analyte fast zu 100 % in der Gasphase vorliegen.

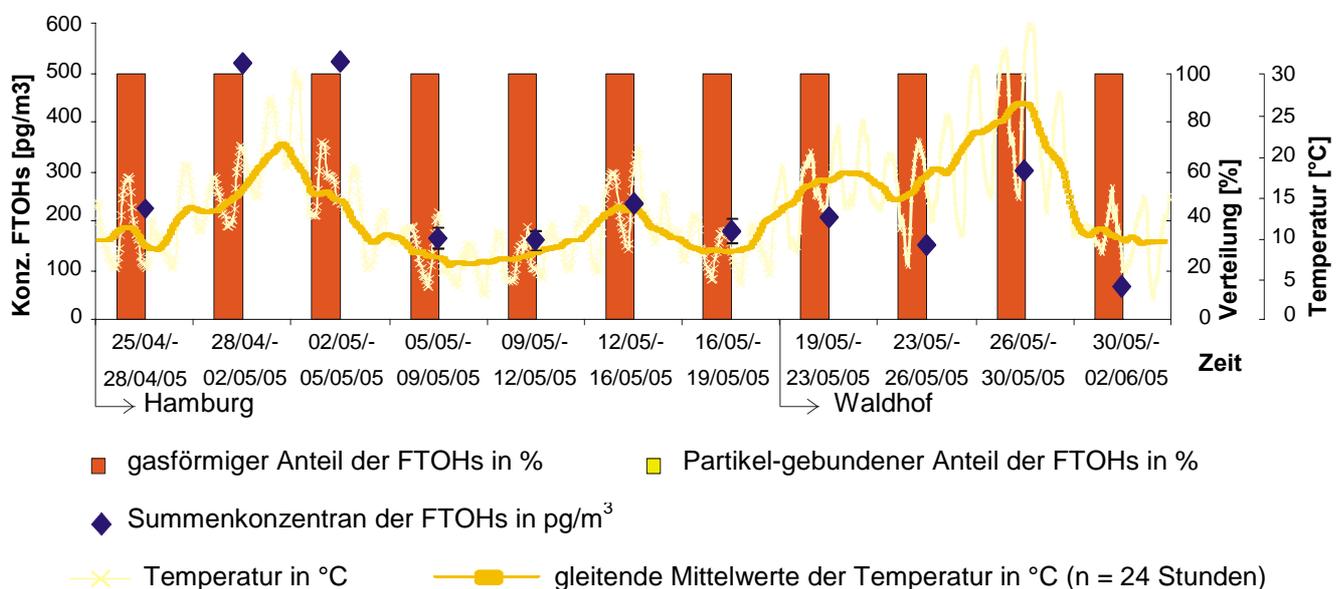


Abb. 16 Summenkonzentrationen in pg/m^3 der FTOHs mit Verteilung zwischen Gas- und Partikelphase sowie Temperaturverlauf während der Probennahmekampagne in Hamburg und Waldhof.

Bei der Betrachtung der FTOHs fallen die hohen Summenkonzentrationen in Hamburg von über 500 pg/m^3 vom 28.04.-05.05.2005 in der Gasphase auf, die verbunden sind mit höheren durchschnittlichen Temperaturen über 15°C . Im Vergleich dazu liegen die Summenkonzentrationen bei durchschnittlich $9,2^{\circ}\text{C}$ in den Perioden vom 25.04.-28.04.2005 und 05.05.-19.05.2005 um den Faktor 2 bis 3 niedriger. Auch der geringe Anstieg der Summenkonzentration vom 12.05.-16.05.2005 ist positiv mit einem Temperaturanstieg korreliert.

Nach dem Wechsel des Probennahmestandortes nach Waldhof ist in der Periode vom 19.05.-30.05.2005 eine wesentlich höhere durchschnittliche Temperatur von über 18°C verglichen mit Hamburg zu verzeichnen. Gleichzeitig ist hier kein Konzentrationsanstieg der FTOH-Summenkonzentrationen wie in Hamburg bei höheren Temperaturen zu beobachten. Dies lässt sich durch die Abgelegenheit des Probennahmestandortes erklären, wodurch die Summenkonzentration trotz höherer Temperatur auf einem ähnlichen Niveau verbleibt wie in Hamburg vom 05.05.-19.05.2005. Im Probennahmezeitraum vom 30.05.-02.06.2005 nimmt die FTOH-Summenkonzentration einhergehend mit abfallenden Temperaturen deutlich ab. Während dieses letzten Probennahmezeitraumes konnten auch die niedrigsten Summenkonzentrationen während der ganzen Probennahmekampagne gemessen werden.

Wie auch bei den FTOHs sind die Summenkonzentrationen der Perfluoroktansulfonamide positiv mit der Temperatur korreliert. So gibt es in Hamburg im Zeitraum vom 28.04.-05.05.2005 mit durchschnittlichen Temperaturen von über 15°C etwa um den Faktor 3 höhere Konzentrationen als während der Perioden 25.04.-28.04.2005 und 05.05.-19.05.2005 mit nur durchschnittlich 9,2 °C. Auch in Waldhof verbleiben trotz der höheren Temperaturen die Summenkonzentrationen der Perfluoroktansulfonamide aufgrund des ländlich gelegenen Standortes auf einem ähnlichen Niveau wie in dem vorherigen Zeitraum in Hamburg. Zudem ist einhergehend mit dem Temperaturabfall eine Verringerung der Summenkonzentrationen in Waldhof vom 30.05.-02.06.2005 zu beobachten.

Allerdings ist, anders als bei den FTOHs, eine Temperaturabhängigkeit der Verteilung der Perfluoroktansulfonamide in der Gas- und Partikelphase zu beobachten. So steigt der Anteil in der Gasphase mit zunehmender Temperatur an. Während der Perioden 05.05.-16.05.2005, 23.05.-26.05.2005 und 30.05.-02.06.2005 mit Temperaturen um durchschnittlich 10°C liegen die Summenkonzentrationen der Perfluoroktansulfonamide je etwa zur Hälfte in der Gas- und Partikelphase vor. Dagegen befindet sich in dem Zeitraum vom 25.04.-28.04.2005 mit einer durchschnittlichen Temperatur von ebenfalls 10°C schon leicht über der Hälfte in der Gasphase. Bei höheren durchschnittlichen Temperaturen um 18°C während der

Perioden 28.04.-05.05.2005, 19.05.-23.05.2005 und 26.05.-30.05.2005 liegen über 90% der Perfluoroktansulfonamide in der Gasphase vor. Bei Überschreitung einer kritischen Temperatur von 15°C scheinen die Perfluoroktansulfonamide von der Partikelphase in die Gasphase überzugehen. Nur im Zeitraum vom 16.05.-19.05.2005 gibt es mit etwa 70 % einen deutlich höheren Anteil in der Partikelphase als in der Gasphase. Ansonsten kommen die Perfluoroktansulfonamide eher in der Gasphase vor, wobei die beschriebene Probennahmekampagne in einer wärmeren Periode im Frühling durchgeführt wurde und damit kein Vergleich einer Verteilung bei kälteren Temperaturbereichen möglich ist. In **Abb. 17** ist in Abhängigkeit der Temperatur die anteilmäßige Verteilung in der Gas- und Partikelphase der Perfluoroktansulfonamide und deren Summenkonzentrationen dargestellt.

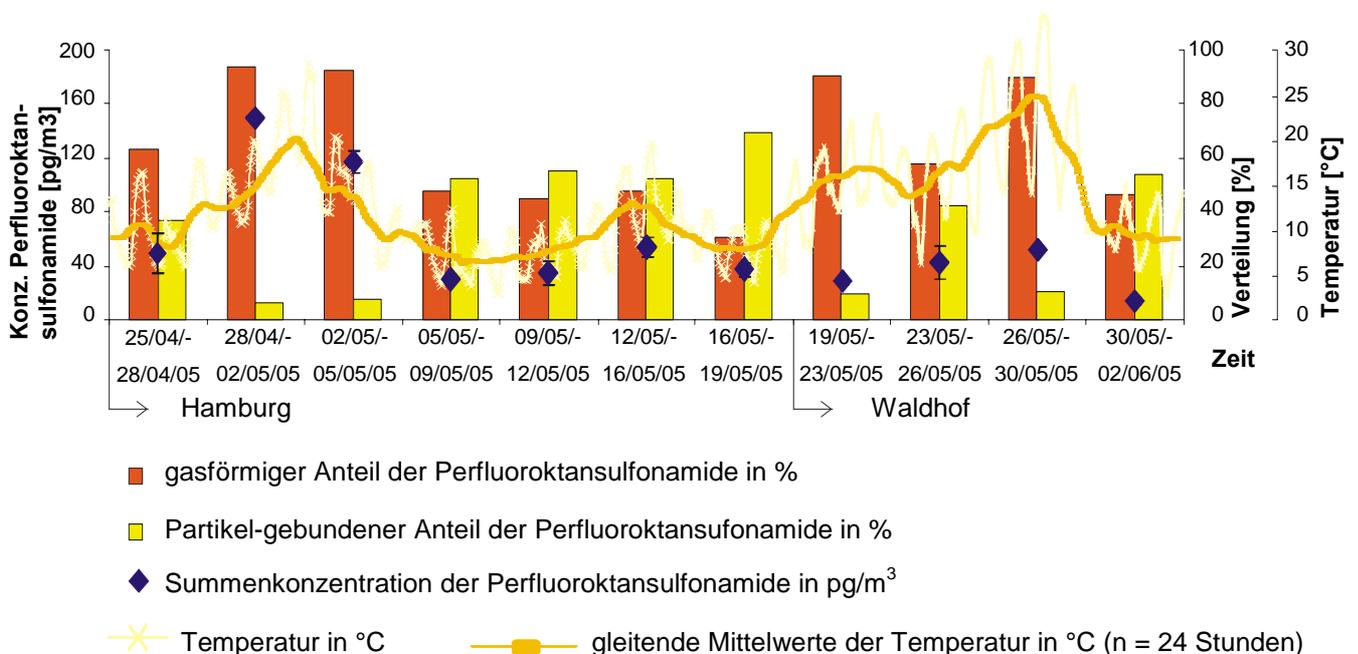


Abb. 17 Summenkonzentrationen in pg/m^3 der Perfluoroktansulfonamide mit Verteilung zwischen Gas- und Partikelphase und Temperaturverlauf während der Probennahmekampagne in Hamburg und Waldhof.

Der Zusammenhang zwischen der Konzentration der Analyte und den übrigen Wetterdaten ist nicht signifikant. So sind zwar bei der Windrichtung aus Süd-Ost bis Süd die höchsten Konzentrationen in Hamburg und Waldhof zu verzeichnen, aber durch die ständig wechselnden Windrichtungen innerhalb eines Probennahmezeitraumes von etwa einer halben Woche lässt sich kein eindeutiger Trend ableiten.

Die Windgeschwindigkeit ist in Hamburg teilweise in einigen Proben negativ mit der Konzentration der Analyte korreliert. Dies könnte damit zusammenhängen, dass mit höherer Windgeschwindigkeit der Luftaustausch aus dem Umland von Hamburg und der Nordsee, mit weniger potentiellen Quellen von PFAS, größer ist.

4.7 Qualitativer Vergleich der Isomerenverhältnisse der Perfluoroktansulfonamide in den Realproben

Mit dem qualitativen Vergleich der Isomerenverhältnisse der Perfluoroktansulfonamide aus den Standardsubstanzen und den Proben aus Hamburg und Waldhof soll eine Ursprungsanalyse durchgeführt werden. In **Abb. 18** ist ein Vergleich der Isomere beispielhaft an NMeFOSE dargestellt.

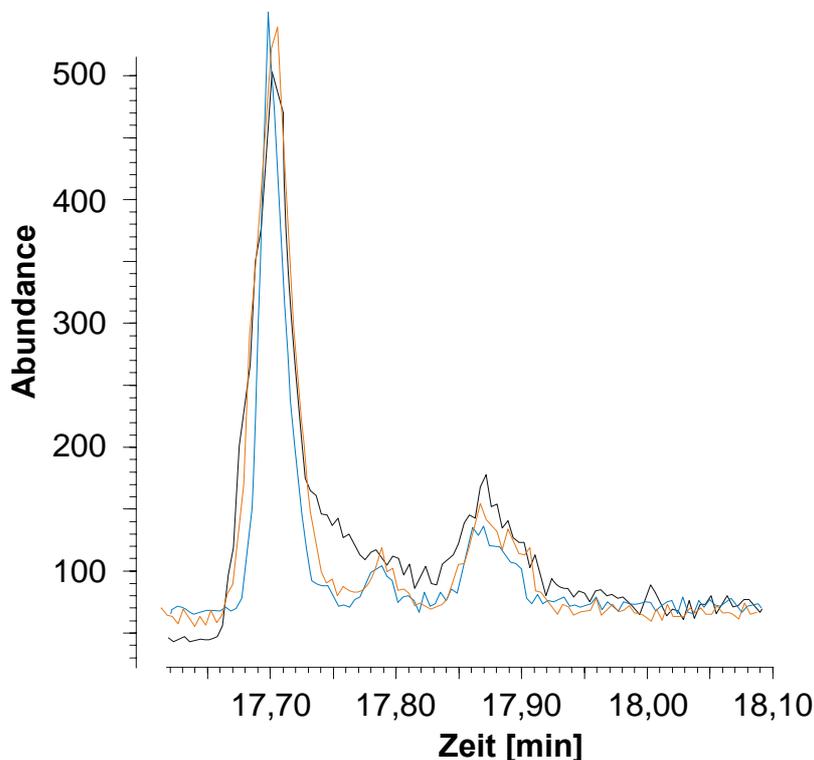


Abb. 18 Vergleich der Isomerenverhältnisse von NMeFOSE (Masse 558,1) aus einem Referenzstandard mit 100 pg/ μ L (schwarz) und von Realproben aus Hamburg vom 09.05.-12.05.2005 (blau) und aus Waldhof vom 19.05.-23.05.2005 (rot).

Die Isomerenverhältnisse aus Hamburg und Waldhof zeigen eine gute Übereinstimmung, so dass von ähnlichen Quellen ausgegangen werden kann. Es ist auffällig, dass die Isomerenmuster in matrixbelasteten Proben besser zu sehen sind

als in matrixfreien Standardsubstanzen. Aufgrund der schlechten Auflösung der Isomere ist ein Vergleich mit den Standardsubstanzen nicht möglich.

4.8 Vergleich der Ergebnisse mit Literaturangaben

Bisher gibt es erst zwei Veröffentlichungen über Messungen von PFAS in der Atmosphäre in Nordamerika. Die in dieser Arbeit untersuchten Proben aus Hamburg und Waldhof stellen die ersten gemessenen Umweltkonzentrationen in Europa dar. Die Probenzahl aus Hamburg und Waldhof beläuft sich auf insgesamt 22 Proben, dagegen liegen die Datensätze von *Martin et al.* (2002) bei 6 [3] und von *Stock et al.* (2004) bei 20 Proben [20]. In anderen Studien wurden, im Gegensatz zu dieser Probennahmekampagne, keine Parallelproben genommen. Die geringe Probenanzahl ist mit dem aufwendigen Verfahren der Probennahme und chemischen Analytik begründet. Im Gegensatz zu dieser Messkampagne wurden von *Martin et al.* (2002) und *Stock et al.* (2004) die Analyte 6:2 PFOAc, FOSA und NMeFOSA nicht untersucht. 4:2 FTOH wurde von *Stock et al.* (2004) nicht untersucht und konnte von *Martin et al.* (2002) in keiner Probe nachgewiesen werden. Bei der Konzentrationsangabe der einzelnen Analyte wird bei *Martin et al.* (2002) und *Stock et al.* (2004) nicht zwischen Gas- und Partikelphase unterschieden [3,20].

Die FTOH-Summenkonzentrationen in dieser Arbeit zeigen deutlich höhere Werte im Vergleich zu Nordamerika. Beim Vergleich der FTOH-Summenkonzentrationen muss beachtet werden, dass von *Martin et al.* (2002) und *Stock et al.* (2004) 4:2 FTOH nicht in der Summenkonzentration der FTOHs berücksichtigt wurde. Selbst die urbanen bzw. emittentennahen Standorte in Nordamerika haben niedrigere Konzentrationen als der ländlich gelegene Standort Waldhof in Norddeutschland. So liegen die maximalen Summenkonzentrationen bei durchschnittlichen 269 pg/m^3 in Hamburg und dagegen bei *Martin et al.* (2002) und *Stock et al.* (2004) in Toronto nur bei 171 bzw. 165 pg/m^3 . Die niedrigsten Summenkonzentrationen von *Martin et al.* (2002) und *Stock et al.* (2004) sind im ländlich gelegenen Long Point mit durchschnittlich 26 bzw. 78 pg/m^3 und in Winnipeg mit durchschnittlich 11 pg/m^3 zu finden [3,20], dagegen liegt die Summenkonzentrationen in Waldhof bei durchschnittlich 181 pg/m^3 .

Die Summenkonzentrationen der Perfluoroktansulfonamide sind in Nordamerika zumeist wesentlich höher als in Hamburg und Waldhof. Dabei muss beachtet werden, dass von *Martin et al.* (2002) und *Stock et al.* (2004) NMeFOSA nicht in der Summenkonzentration der Perfluoroktansulfonamide berücksichtigt wurde. Dies zeigt sich besonders in den industriell belasteten Standorten Griffin, Reno und Toronto mit Summenkonzentrationen von durchschnittlich 95 bis 403 pg/m^3 , dagegen liegen die Summenkonzentrationen in Hamburg bei durchschnittlich 67 pg/m^3 . Einzig die geographisch isolierte Stadt Winnipeg mit durchschnittlich 22 pg/m^3 ist vergleichbar mit dem ländlich gelegenen Waldhof mit durchschnittlich 34 pg/m^3 . Die Summenkonzentrationen im ländlich gelegene Long Point liegen bei *Martin et al.* (2002) und *Stock et al.* (2004) um mehr als den Faktor 2 auseinander, wodurch die Ergebnisse mit Waldhof nicht vergleichbar sind [3,20].

Die dominierenden FTOHs von *Martin et al.* (2002) und *Stock et al.* (2004) waren wie in Hamburg und Waldhof ebenfalls 6:2 FTOH und 8:2 FTOH. Dagegen konnte 4:2 FTOH von *Martin et al.* (2002) nicht nachgewiesen werden und 4:2 FTOH bzw. 10:2 FTOH konnten von *Stock et al.* (2004) nicht nachgewiesen bzw. nicht bestimmt werden. Von den Perfluoroktansulfonamiden waren ebenfalls wie in Hamburg und Waldhof meist NMeFOSE und NEtFOSE dominierend. In der **Tab 15** werden die Summenkonzentrationen der Messungen in Hamburg mit denen aus von *Martin et al.* (2002) und *Stock et al.* (2004) gemessenen Werten verglichen [3,20].

Tab. 15 Vergleich der Summenkonzentrationen der Perfluoroktansulfonamide und der FTOHs aus Hamburg und Waldhof mit Literaturwerten von *Stock et al.* (2004) und *Martin et al.* (2002) [20,3].

Quelle	Ort	Einwohnerzahl	Σ Perfluoroktan- sulfonamide	Σ FTOHs
	Griffin, GA (n = 5) ^a	23.500	403 (57-1549)	148 (49-224)
	Cleaves, OH (n = 3) ^{b, c}	2.200	69 (< MDL-134)	132 (103-181)
<i>Stock et al.</i> (2004) [20]	Long Point, ON (n = 3) ^b	500	48 (29-65)	26 (< MDL-52)
	Toronto, ON (n = 3) ^d	2.480.000	95 (31-211)	165 (113-213)
	Reno, NV (n = 3) ^e	180.500	291 (157-491)	76 (51-93)
	Winnipeg, MB (n = 3) ^{d, f}	685.900	22 (15-32)	11 (< MDL-18)
<i>Martin et al.</i> (2002) [3]	Toronto, ON (n = 4) ^d	2.480.000	320 ^g	171 ^g
	Long Point, ON (n = 2) ^b	500	111 ^g	78 ^g
diese Arbeit	Hamburg (n = 14) ^d	1.740.000	67 (29-150)	269 (147-530)
	Waldhof (n = 8) ^b	20	34 (12-52)	181 (64-309)

< MDL (method detection limit), kleiner als die Nachweisgrenze der Methode

a, gelegen nahe einer Teppichproduktionsstätte

b, ländliche Lage

c, nahe einem städtischen Zentrum

d, städtische Lage

e, gelegen nahe einer Papierproduktionsstätte

f, geographisch isolierte Stadt

g, nur aus den Mittelwerten gebildete Summe verfügbar

Beim Vergleich der eigenen Daten mit den Literaturwerten muss beachtet werden, dass unterschiedliche Methoden zur Untersuchung der PFAS in der Umgebungsluft benutzt wurden. Für die Methodvalidierung gibt es bei *Martin et al.* (2002) und *Stock et al.* (2004) nur genomene Blindwerte während der Probennahme und bei *Martin et al.* (2002) Wiederfindungsversuche bei der Probennahme. Allerdings wird in beiden Verfahren nur jeweils ein interner Standard zur Anpassung der Analyte verwendet. Dadurch könnten auch die hohen Konzentrationen der Perfluoroktansulfonamide erklären werden, falls die Signalverstärkung um den Faktor 2 bis 3 nicht hinreichend berücksichtigt wurde (siehe **Abb. 9**). Zudem scheint der Standort Waldhof nicht abgelegen genug zu sein, um ihn mit Long Point zu vergleichen. Um

eine bessere Bewertung der verschiedenen analytischen Methoden zu bekommen, wären beispielsweise Ringversuche notwendig.

Der Vergleich der Nachweisgrenzen von *Martin et al.* (2002) mit in dieser Arbeit verwendeter Methode zeigt, dass die FTOHs besser und die Perfluoroktansulfonamide vergleichbar gut nachzuweisen sind. So liegen die Nachweisgrenzen für FTOHs bei *Martin et al.* (2002) im Bereich von 0,8 bis 5 pg absolut, während sie beim hier optimierten Verfahren 0,41 bis 1,07 pg absolut betragen. Vergleichbar sind die Nachweisgrenzen der Perfluoroktansulfonamide bei *Martin et al.* (2002) von 0,3 bis 0,6 pg absolut mit Werten dieser Arbeit von 0,2 bis 0,8 pg absolut [3].

5 Schlussfolgerungen und Ausblick

Das in dieser Arbeit optimierte analytische Verfahren stellt eine geeignete Methode zur Untersuchung von PFAS in der Umgebungsluft dar. Es wurden erstmalig die ISTDs 6:2 FTOH, M+4, 8:2 FTOH, M+4, 10:2 FTOH, M+4, d-NMeFOSA, M+3 und d-NEtFOSA, M+5 zur Korrektur der Analyte eingesetzt und weitere zwei interne Standards als WSTDs verwendet. Zudem wurden in diesem Verfahren zum ersten Mal die Analyte NMeFOSA, FOSA und 6:2 PFOAc untersucht. Die Probennahme und Extraktion der Probennahmesäulen und GFF wurden weiter optimiert. Für die instrumentelle Analytik wurde die GC/MS mit chemischer Ionisation verwendet. Dabei eignete sich am besten PCI zur quantitativen Analyse und NCI für die qualitative Analyse der Perfluoroktansulfonamide. Es gelang das Verfahren so effizient zu gestalten, dass Umweltkonzentrationen für die meisten Analyte bestimmt werden konnten. Dafür ist eine Anreicherung von etwa 1000 m³ Luft auf GFF, PUF und XAD-2 notwendig, welches eine zeitaufwendige Probennahme darstellte. Aufgrund der Flüchtigkeit der Analyte wurden schonende Extraktionsmethoden verwendet und es wurde versucht bei der Probenaufarbeitung jeglichen Kontakt mit fluorierten Materialien zu vermeiden, um die Proben nicht zu kontaminieren.

Mit Hilfe von Wiederfindungs-, Durchbruchs-, und Blindwertversuchen wurde für das Verfahren zur Untersuchung von PFAS in der Umgebungsluft eine umfassende Qualitätssicherung durchgeführt. Die Wiederfindungsversuche mit Probennahmesäulen zeigten Probleme bei der Erfassung von NMeFOSE und NEtFOSE, da durch eine Signalverstärkung Wiederfindungsraten von knapp über 300 % gefunden wurden. Die Ursache liegt im Fehlen von geeigneten isotoopenmarkierten Standards für jene beiden Analyte. Dagegen wurden bei der Extraktion der GFF gute Wiederfindungsraten gefunden (**Kap. 3.7.1**). Die Durchbruchsversuche zeigten, außer bei 4:2 FTOH und z.T. bei 6:2 PFOAc, eine effiziente Erfassung der Analyte mit den Adsorptionsmaterialien PUF und XAD-2 (**Kap. 3.7.2**). Sowohl im Reinraum, wo die Probenaufarbeitung stattfand, als auch bei der Probennahme bis zur instrumentellen Analytik gab es keine besonderen Blindwertprobleme (**Kap. 3.7.3**). Zur Untersuchung von PFAS wäre es für die Zukunft sinnvoll, für jeden Analyt einen

passenden isotopenmarkierten ISTD zu verwenden. Zudem wird ein WSTDs gebraucht, der sich so wie die Analyte verhält. Um das Probennahmenvolumen und damit auch die Probennahmezeit für eine Probe zu verkürzen, ist es notwendig die Nachweisgrenzen des Verfahrens zu senken. Zudem wäre die Weiterentwicklung der Cleanup-Methode zu empfehlen, um die GC-Vorsäule und das Massenspektrometer vor Matrixverschmutzung zu schützen (**Kap. 3.4**).

Das optimierte analytische Verfahren wurde zur Untersuchung von PFAS für eine Probennahmekampagne in Hamburg und Waldhof angewendet. Hamburg stellt mit einer Einwohnerzahl von über 1,74 Millionen einen urbanen Standort und Waldhof ein ländlicher Standort dar. In einigen GFF-Proben lagen die Konzentrationen nur knapp über der Nachweisgrenze und waren daher nicht quantifizierbar. Während der Probennahmekampagne waren keine auffälligen Blindwertprobleme aufgetreten (**Kap. 4.2**).

Erstmalig konnten die PFAS 4:2 FTOH und NMeFOSE in der Umgebungsluft quantifiziert werden. Die Analyte 6:2 PFOAc und FOSA waren in keiner Probe nachweisbar. Dominante Verbindungen waren 8:2 FTOH und 6:2 FTOH. Bedeutende Quellen für FTOHs können Industriestätten mit der Herstellung von u.a. Polymeren, Farben und Klebstoffen sein [20]. Von den Perfluoroktansulfonamiden wurden NMeFOSE und NEtFOSE mit den höchsten Konzentrationen gefunden, die durchschnittlich um den Faktor 4 bis 5 niedriger waren als die der FTOHs. Eine bedeutende Quelle für NMeFOSE ist die Teppichherstellung zur Oberflächenbehandlung und für NEtFOSE die Papierproduktion [3,10,20]. Bei Berücksichtigung der Wiederfindungs- und Durchbruchversuche sind die gemessenen Konzentrationen von 4:2 FTOH eher zu niedrig und die von NMeFOSE und NEtFOSE deutlich zu hoch berechnet. Zudem sind die Ergebnisse mit niedrigen Wiederfindungsraten der ISTDs vorsichtig zu betrachten (**Kap. 4.5**).

Die Konzentrationen der Analyte sind positiv mit der Temperatur korreliert. Die Verbindungen scheinen an kühleren Tagen an feste Oberflächen auf dem Boden oder an Aerosolen in der Luft zu adsorbieren und an wärmeren Tagen wieder zu desorbieren. Damit hätten sie das Potential, mit globaler Fraktionierung, von warmen

in kalte Regionen über weite Entfernungen transportiert zu werden [148,149]. Ausgehend von ihren Emissionsquellen wäre die Verfrachtung in Polarregionen oder der interhemisphärische Transport über den Äquator möglich. Die Verbindungen tragen damit potentiell zu einem globalen Vorkommen ihrer Abbauprodukte PFOA und PFOS bei.

Bezüglich des atmosphärischen Transportverhaltens der Perfluoroktansulfonamide über die Gas- oder Partikelphase ist eine Temperaturabhängigkeit gefunden worden. Einen überwiegenden Transport der Perfluoroktansulfonamide bei über 20°C in der Gasphase und unter 0°C in der Gas- und Partikelphase hat *Martin et al.* (2002) beschrieben [3]. Bei dieser Probennahmekampagne ist bereits bei der Überschreitung einer kritischen Temperatur um 15°C ein Übergang der Perfluoroktansulfonamide von der Partikel- in die Gasphase zu beobachten. Bei durchschnittlich 10°C liegen die Perfluoroktansulfonamide etwa je zur Hälfte in der Gas- und der Partikelphase vor. Da die Probennahmekampagne in Hamburg und Waldhof bei mildereren Temperaturen Ende April bis Anfang Juni 2005 stattfand, konnte das anteilige Vorkommen der Perfluoroktansulfonamide bei Temperaturen unter 0°C nicht untersucht werden.

Beim Anreichern der Verbindungen, könnten durch die Probennahmetechnik bei höheren Temperaturen einige Verbindungen vom GFF evaporieren und in der Probennahmesäule angereichert werden, so dass es zu Minderbefunden auf den GFF kommen kann [146]. Zusätzlich deutet auch die weite Spanne der FTOH- und Perfluoroktansulfonamid-Konzentrationen auf eine komplexe inhomogene räumliche Verteilung, abhängig von meteorologischen Bedingungen, hin (**Kap. 4.6**). Über die Hauptquellen der PFAS in der Umgebungsluft ist wenig bekannt, allerdings geben die Isomerenverhältnisse der Perfluoroktansulfonamide einen Hinweis auf ähnliche Quellregionen der Verbindungen (**Kap. 4.7**).

Die Konzentrationen sind in Hamburg generell höher als in Waldhof, allerdings ist der Unterschied nicht signifikant. Dieses liegt insbesondere an der höheren Temperatur während der Probennahme in Waldhof, wodurch trotz Abgelegenheit des Standortes die Konzentration auf einem ähnlichen Niveau verbleibt wie in Hamburg. Der

Unterschied der beiden Probennahmestandorte ist nicht so groß wie erwartet, da die untersuchten Verbindungen sehr persistent sind, wodurch die FTOHs über mehrere tausend Kilometer transportiert werden können [81]. Damit scheint Waldhof mit seiner zentralen Lage in Europa und der geringen Entfernung von nur ca. 110 km Luftlinie zu Hamburg nicht abgelegen genug zu sein um Hintergrundkonzentrationen zu bestimmen. Um die beiden Standorte Hamburg und Waldhof, auch unter ähnlichen Wetterbedingungen besser vergleichen zu können, wäre eine größere Probenanzahl oder eine parallele Probennahme notwendig gewesen.

Im Vergleich zu den Ergebnissen von *Martin et al.* (2002) und *Stock et al.* (2004) liegen die FTOH-Konzentrationen bei dieser Probennahmekampagne deutlich höher und die der Perfluoroktansulfonamide wesentlich niedriger als in Nordamerika (**Kap. 4.8**) [3,20]. Ob dies ein eindeutiger Trend ist, muss noch durch weitere Untersuchungen beleuchtet werden. Außerdem sind die Daten nur eingeschränkt miteinander vergleichbar, da *Martin et al.* (2002) und *Stock et al.* (2004) keine isotopenmarkierten Standards einsetzten und bei ihnen keine so umfassende Methodvalidierung wie in der vorliegenden Untersuchung stattfand.

Für die PFAS gibt es bisher keine ausreichende Datenmenge im Hinblick auf toxische, insbesondere chronische Wirkungen auf Organismen. Zudem besteht ein Datendefizit über ihre physikalisch-chemische Eigenschaften und ihr Vorkommen in der Umwelt. Es sind weltweit nur wenige punktuelle Messungen von PFAS in der Umgebungsluft vorhanden, wobei diese Arbeit einen Beitrag zur Verbesserung der Datengrundlage leistet. Nur durch weitere Messungen von Umweltkonzentrationen, z.B. entlang von Transekten, über die Nord- und Südhemisphäre oder zu unterschiedlichen Jahreszeiten, und Ermittlung physikalisch-chemische Kenngrößen, wird es in zukunfft möglich sein das Verhalten der PFAS in der Umwelt besser zu verstehen und modellieren zu können.

Auch wenn durch die Verwendung von PFAS in einer Vielzahl von industriellen Produkten ein allgemeines Verbot der Substanzgruppe heutzutage nicht durchsetzbar ist, hat diese Arbeit einen wissenschaftlichen Beitrag zum Vorkommen dieser neuartigen Stoffgruppe in der Umwelt geleistet. Dieses wurde

erreicht mit der Optimierung, Validierung und anschließenden Anwendung des Verfahrens zur Untersuchung von PFAS in der Umgebungsluft in Norddeutschland. Hierbei wurden erstmalig Umweltkonzentrationen von PFAS in der Atmosphäre in Norddeutschland gemessen. Diese Arbeit könnte helfen, den Problemdruck auf jene Stoffgruppe zu erhöhen und politische Maßnahmen zu begründen.

6 Literaturverzeichnis

- [1] Betts, K. S.: Potential explanation for fluorinated compounds persistence. *Environ. Sci. Technol., A-Pages*. **2003**, 37, 312A-313A.
- [2] Key, B. D.; Howell, R. D.; Criddle, C. S.: Fluorinated organics in the biosphere. *Environ. Sci. Technol.* **1997**, 31, 2445-2454.
- [3] Martin, J. W.; Muir, D. C. G.; Moody, C. A.; Ellis, D. A.; Kwan, W. C.; Solomon, K. R.; Mabury, S. A.: Collection of airborne fluorinated organics and analysis by gas chromatography/chemical ionization mass spectrometry. *Anal. Chem.* **2002**, 74, 584-590.
- [4] Giesy, J. P.; Kannan, K.: Global distribution of perfluorooctane sulfonate in wildlife. *Environ. Sci. Technol.* **2001**, 35, 1339-1342.
- [5] Hurley, M. D.; Sulbaek Andersen, M. P.; Wallington, T. J.; Ellis, D. A.; Martin, J. W.; Mabury, S. A.: Atmospheric chemistry of perfluorinated carboxylic acids: Reaction with OH radicals and atmospheric lifetimes. *J. Phys. Chem. A*. **2004**, 108, 615-620.
- [6] Hurley, M. D.; Wallington, T. J.; Sulbaek Andersen, M. P.; Ellis, D. A.; Martin, J. W.; Mabury, S. A.: Atmospheric chemistry of fluorinated alcohols: Reaction with Cl atoms and OH radicals and atmospheric lifetimes. *J. Phys. Chem. A*. **2004**, 108, 1973-1979.
- [7] US EPA: Perfluorooctyl sulfonates. Proposed significant new rule. *Fed. Reg. Oppts-50639*. October 18, **2000**, 65, 62319-62333.
- [8] Renner, R.: Growing concern over perfluorinated chemicals. *Environ. Sci. Technol., A-Pages*. **2001**, 35, 154A-160A.
- [9] Holloway, J. H.: Fluorine, high-tech element for the next century. *J. Fluorine Chem.* **2000**, 104, 3-4.
- [10] Fielding, H. C.: Organofluorine surfactants and textile chemicals. *Ellis Horwood*. **1979**.
- [11] Kissa, E.: Fluorinated surfactants in blood. *J. Fluorine Chem.* **1994**, 66, 5-6.

- [12] Pabon, M.; Corpart, J. M.: Fluorinated surfactants: synthesis, properties, effluent treatment. *J. Fluorine Chem.* **2002**, 114, 149-156.
- [13] Simons, J. H., Electrochemical process of making fluorine-containing carbon compounds, U.S. Patent US 2,519,983. *3M*. **1950**.
- [14] Kissa, E.: Fluorinated surfactants and repellents, *Marcel Dekker*. **2001**.
- [15] 3M: Perfluorooctane sulfonate: Current summary of human sera, health and toxicology data. *3M, AR226-0548*. January 21, **1999**, 14-27.
- [16] 3M: 3M phasing out some of its specialty materials. *3M News*, May 16, **2000**.
- [17] US EPA: Perfluoroalkyl sulfonates. Proposed significant new rule. *Fed. Reg. OPPTS-50639C*. March 11, **2002**, 67, 11014-11030.
- [18] DuPont: The updated copy of DuPont Product Stewardship on December 17, 2001. *US EPA, AR226-1069*. **2002**.
- [19] Schultz, M. M.; Barofsky, D. F.; Field, J. A.: Fluorinated alkyl surfactants. *Environ. Eng. Sci.* **2003**, 20, 487-501.
- [20] Stock, N. L.; Lau, F. K.; Ellis, D. A.; Martin, J. W.; Muir, D. C. G.; Mabury, S. A.: Polyfluorinated telomer alcohols and sulfonamides in the North American troposphere. *Environ. Sci. Technol.* **2004**, 38, 991-996.
- [21] Smart, B. E.: Fluorine substituent effects (on bioactivity). *J. Fluorine Chem.* **2001**, 109, 3-11.
- [22] von Werner, K.; Wrackmeyer, B.: ¹⁷O-NMR study of polyfluorinated alcohols and ethers. *J. Fluorine Chem.* **1986**, 31, 183-196.
- [23] Remde, A.; Debus, R.: Biodegradability of fluorinated surfactants under aerobic and anaerobic conditions. *Chemosphere.* **1996**, 32, 1563-1574.
- [24] Ellis, D. A.; Cahill, T. M.; Mabury, S. A.; Cousins, I.; Mackay, D., in Neilson, A. H. (Ed.), Handbook of Environmental Chemistry. *Springer-Verlag*. **2002**, 63-83.
- [25] Key, B. D.; Howell, R. D.; Criddle, C. S.: Defluorination of organofluorine sulfur compounds by *Pseudomonas* Sp. Strain D2. *Environ. Sci. Technol.* **1998**, 31, 2283-2287.

- [26] Prescher, D.; Gross, U.; Wotzka, J.; Tscheu-Schlüter, M.; Starke, W.: Zum Umweltverhalten von Fluortensiden. Teil 2 Untersuchung der biologischen Abbaubarkeit. *Acta hydrochim. hydrobiol.* **1985**, 13, 17-24.
- [27] Luebker, D. J.; Hansen, K. J.; Bass, N. M.; Butenhoff, J. L.; Seacat, A. M.: Interactions of fluorochemicals with rat liver fatty acid-binding protein. *Toxicology.* **2002**, 176, 175-185.
- [28] Han, X.; Snow, T. A.; Kemper, R. A.; Jepson, G. W.: Binding of perfluorooctanoic acid to rat and human plasma proteins. *Chem. Res. Toxicol.* **2003**, 16, 775-781.
- [29] 3M: Sulfonated perfluorochemicals in the environment: Sources, desperation, fate and effects. *3M.* March, **2000**.
- [30] US EPA: Preliminary risk assessment of the developmental toxicity associated with the exposure to perfluorooctanoic acid and its salts. *US EPA, Office of Pollution Prevention and Toxics, Risk Assessment Division.* April, **2003**.
- [31] Brooke, D.; Footitt, A.; Nwaogu, T. A.: Environmental Risk Evaluation Report: Perfluorooctanesulphonate (PFOS). *Environmental Agency.* **2004**, 1-46.
- [32] Wang, J.; Ober, C. K.: Solid state crystalline and liquid crystalline structure of semifluorinated 1-bromoalkane compounds. *Liquid Crystals.* **1999**, 26, 637-648.
- [33] Stock, N. L.; Ellis, D. A.; Deleebeeck, L.; Muir, D. C. G.; Mabury, S. A.: Vapor pressures of the fluorinated telomer alcohols - limitations of estimation methods. *Environ. Sci. Technol.* **2004**, 38, 1693-1699.
- [34] Lei, Y. D.; Wania, F.; Mathers, D.; A., M. S.: Determination of vapor pressures, octanol-air, and water-air partition coefficients for polyfluorinated sulfonamide, sulfonamidoethanols, and telomer alcohols. *J. Chem. Eng. Data.* **2004**, 49, 1013-1022.
- [35] Shoeib, M.; Harner, T.; Ikonou, M.; Kannan, K.: Indoor and outdoor air concentrations and phase partitioning of perfluoroalkyl sulfonamides and polybrominated diphenyl ethers. *Environ. Sci. Technol.* **2004**, 38, 1313-1320.

- [36] Siuda, J. F.; DeBernardis, J. F.: Naturally occurring halogenated organic compounds. *LLOYDIA The Journal of Natural Products*. **1973**, 36, 107-143.
- [37] Verreault, J.; Houde, M.; Gabrielsen, G. W.; Berger, U.; Haukas, M.; Letcher, R. J.; Muir, D. C. G.: Perfluorinated alkyl substances in plasma, liver, brain, and eggs of glaucous gulls (*Larus hyperboreus*) from the Norwegian Arctic. *Environ. Sci. Technol.* **2005**, 39, 7439-7445.
- [38] 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.
- [39] Smithwick, M.; Mabury, S.; Solomon, K. R.; Sonne, C.; Martin, J. W.; Born, E. W.; Dietz, R.; Derocher, A. E.; Letcher, R. J.; Evans, T. J.; Gabrielsen, G. W.; Nagy, J.; Stirling, I.; Taylor, M. K.; Muir, D. C. G.: Circumpolar study of perfluoroalkyl contaminants in polar bears (*Ursus maritimus*). *Environ. Sci. Technol.* **2005**, 39, 5517-5523.
- [40] Kannan, K.; Corsolini, S.; Falandysz, J.; Oehme, G.; Silvano, F.; 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.
- [41] Hoff, P. T.; Van De Vijver, K.; Van Dongen, W.; Esmans, E. L.; Blust, R.; De Coen, W. M.: Perfluorooctane sulfonic acid in bib (*Trisopterus luscus*) and plaive (*Pleuronectes platessa*) from the Western Scheldt and the Belgian North Sea: Distribution and biochemical effects. *Environ. Toxicol. Chem.* **2003**, 22, 608-614.
- [42] Kannan, K.; Franson, J. C.; Bowerman, W. W.; Hansen, K. J.; Jones, P. D.; Giesy, J. P.: Perfluorooctane sulfonate in fish-eating water birds including bald eagles and albatrosses. *Environ. Sci. Technol.* **2001**, 35, 3065-3070.
- [43] Kannan, K.; Choi, J.-W.; Iseki, N.; Senthilkumar, K.; Kim, D. H.; Masunaga, S.; Giesy, J. P.: Concentrations of perfluorinated acids in livers of birds from Japan and Korea. *Chemosphere*. **2002**, 49, 225-231.

- [44] 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 perfluorooctane sulfonate in marine mammals. *Environ. Sci. Technol.* **2001**, 35, 1593-1598.
- [45] Houde, M.; Wells, R. S.; Fair, P. A.; Bossart, G. D.; Hohn, A. A.; Rowles, T. K.; C., S. J.; Solomon, K. R.; Muir, D. C. G.: Polyfluoroalkyl compounds in free-ranging bottlenose dolphins (*Tursiops truncatus*) from the Gulf of Mexico and the Atlantic Ocean. *Environ. Sci. Technol.* **2005**, 39, 6591-6598.
- [46] De Silva, A. O.; Mabury, S. A.: Isolating isomers of perfluorocarboxylates in polar bears (*Ursus maritimus*) from two geographical locations. *Environ. Sci. Technol.* **2004**, 38, 6538-6545.
- [47] Kannan, K.; Yun, S. H.; Evans, T. J.: Chlorinated, brominated, and perfluorinated contaminants in livers of polar bears from Alaska. *Environ. Sci. Technol.* **2005**, 39, 9057-9063.
- [48] Keller, J. M.; Kannan, K.; Taniyasu, S.; Yamashita, N.; Day, R. D.; Arendt, M. D.; Segars, A. L.; Kucklick, J. R.: Perfluorinated compounds in the plasma of loggerhead and kemp's ridley sea turtles from the southeastern coast of the United States. *Environ. Sci. Technol.* **2005**, 39, 9101-9108.
- [49] Taves, D. R.: Evidence that there are two forms of fluoride in human serum. *Nature.* **1968**, 217, 1050-1051.
- [50] Guy, W. S.; Taves, D. R.; Brey, W. S.: Organic fluorocompounds in human plasma: Prevalence and characterization. *ACS Symposium Series.* **1976**, 28, 117-134.
- [51] Belisle, J.; Hagen, D. F.: A method for the determination of perfluorooctanoic acid in blood and other biological samples. *Anal. Chem.* **1980**, 101, 369-376.
- [52] Belisle, J.: Organic fluorine in human serum: Natural versus industrial sources. *Science.* **1981**, 212, 1509-1510.
- [53] Kannan, K.; Corsolini, S.; Falandysz, J.; Fillmann, G.; Kumar, K. S.; Loganathan, B. G.; Ali Mohd, M.; Olivero, J.; Van Wouwe, N.; Ho Yang, J.; Aldous, K. M.: Perfluorooctanesulfonate and related fluorochemicals in human blood from several countries. *Environ. Sci. Technol.* **2004**, 38, 4489-4495.

- [54] Yeung, L. W. Y.; So, M. K.; Jiang, G.; Taniyasu, S.; Yamashita, N.; Song, M.; Wu, Y.; Li, J.; Giesy, J. P.; Guruge, K. S.; Lam, P. K. S.: Perfluorooctanesulfonate and related fluorochemicals in human blood samples from China. *Environ. Sci. Technol.* **2006**, 40, 715-720.
- [55] Olsen, G. W.; Burris, J. M.; Burlew, M. M.; Mandel, J. H.: Epidemiologic assessment of worker serum perfluorooctanesulfonate (PFOS) and perfluorooctanoate (PFOA) concentrations and medical surveillance. *J. Occup. Environ. Med.* **2003**, 45, 260-270.
- [56] Olsen, G. W.; Church, T. R.; Miller, J. P.; Burris, J. M.; Hansen, K. J.; Lundberg, J. K.; Armitage, J. B.; Herron, R. M.; Medhdizadehkashi, Z.; Nobilette, J. B.; O'Neill, E. M.; Mandel, J. H.; Zobel, L. R.: Perfluorooctanesulfonate and other fluorochemicals in the serum of American Red Cross adult blood donors. *Environ. Health Perspect.* **2003**, 111, 1892-1901.
- [57] Olsen, G. W.; Church, T. R.; Larson, E. B.; van Belle, G.; Lundberg, J. K.; Hansen, K. J.; Burris, J. M.; Mandel, J. H.; Zobel, L. R.: Serum concentrations of perfluorooctanesulfonate and other fluorochemicals in an elderly population from Seattle, Washington. *Chemosphere.* **2004**, 54, 1599-1611.
- [58] Olsen, G. W.; Hansen, K. J.; Stevenson, L. A.; Burris, J. M.; Mandel, J. H.: Human donor liver and serum concentrations of perfluorooctanesulfonate and other perfluorochemicals. *Environ. Sci. Technol.* **2003**, 37, 888-891.
- [59] Inoue, K.; Okada, F.; Ito, R.; Kato, S.; Sasaki, S.; Nakajima, S.; Uno, A.; Saijo, Y.; Sata, F.; Yoshimura, Y.; Kishi, R.; Nakazawa, H.: Perfluorooctane sulfonate (PFOS) and related perfluorinated compounds in human maternal and cord blood samples: Assessment of PFOS exposure in a susceptible population during pregnancy. *Environ. Health Perspect.* **2004**, 112, 1204-1207.
- [60] Falandysz, J.; Taniyasu, S.; Gulkowska, A.; Yamashita, N.; Schulte-Oehlmann, U.: Is fish a major source of fluorinated surfactants and repellents in humans living on the Baltic Coast? *Environ. Sci. Technol.* **2006**, 40, 748-751.

- [61] Shoeib, M.; Harner, T.; Wilford, B. H.; Jones, K.; Zhu, J.: Perfluorinated sulfonamides in indoor and outdoor air and indoor dust: Occurrence, partitioning, and human exposure. *Environ. Sci. Technol.* **2005**, 39, 6599-6606.
- [62] Van de Vijver, K. I.; Hoff, P. T.; Das, K.; Van Dongen, W.; Esmans, E. L.; Jauniaux, T.; Bouquegneau, J.-M.; Blust, R.; De Coen, W.: Perfluorinated chemicals infiltrate ocean waters: Link between exposure levels and stable isotope ratios in marine mammals. *Environ. Sci. Technol.* **2003**, 37, 5545-5550.
- [63] Tomy, G. T.; Budakowski, W. R.; 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.
- [64] 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.
- [65] 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.
- [66] 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.
- [67] Saito, N.; Harada, K.; Inoue, K.; Sasaki, K.; Yoshinaga, T.; Koizumi, A.: Perfluorooctanoate and perfluorooctane sulfonate concentrations on surface water in Japan. *J. Occup. Health.* **2004**, 46, 49-59.
- [68] Moody, C. A.; Field, J. A.: Determination of perfluorocarboxylates in groundwater impacted by fire-fighting activity. *Environ. Sci. Technol.* **1999**, 33, 2800-2806.

- [69] Schultz, M. M.; Barofsky, D. F.; Field, J. A.: Quantitative determination of fluorotelomer sulfonates in groundwater by LC MS/MS. *Environ. Sci. Technol.* **2004**, 38, 1828-1835.
- [70] 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.
- [71] Loewen, M.; Halldorson, T.; Wang, F.; Tomy, G.: Fluorotelomer carboxylic acids and PFOS in rainwater from an urban center in Canada. *Environ. Sci. Technol.* **2005**, 39, 2944-2951.
- [72] 3M: Environmental Monitoring - Multi-City-Study Water, Sludge, Sediment, POTW Effluent and Landfill Leachate Samples. *3M Environmental Laboratory*. June 25, **2001**.
- [73] 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.
- [74] Martin, J. W.; Ellis, D. A.; Mabury, S. A.; Hurley, M. D.; Wallington, T. J.: Atmospheric chemistry of perfluoroalkanesulfonamides: Kinetic and product studies of the OH radical and Cl atom initiated oxidation of N-ethyl perfluorobutanesulfonamide. *Environ. Sci. Technol.* **2006**, 40, 864-872.
- [75] Wallington, T. J.; Hurley, M. D.; Xia, J.; Wuebbles, D. J.; Sillman, S.; Ito, A.; Penner, J. E.; Ellis, D. A.; Martin, J.; Mabury, S. A.; Nielsen, O. J.; Sulbaek Anderson, M. P.: Formation of C₇F₁₅COOH (PFOA) and other perfluorocarboxylic acids during the atmospheric oxidation of 8:2 fluorotelomer alcohol. *Environ. Sci. Technol.* **2006**, 40, 924-930.
- [76] Ellis, D. A.; Mabury, S. A.; Martin, J. W.; Muir, D. C. G.: Thermolysis of fluoropolymers as a potential source of halogenated organic acids in the environment. *Nature*. **2001**, 412, 321-324.
- [77] Ellis, D. A.; Mabury, S. A.: Chemical ionization pathways of polyfluorinated chemicals - a connection to environmental atmospheric processes. *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **2003**, 14, 1177-1191.

- [78] Ellis, D. A.; Martin, J. W.; Mabury, S. A.; De Silva, A. O.; Hurley, M. D.; Sulbaek Anderson, M. D.; Wallington, T. J.: Degradation of fluorotelomer alcohols: A likely atmospheric source of perfluorinated carboxylic acids. *Environ. Sci. Technol.* **2004**, 38, 3316-3321.
- [79] Sulbaek Andersen, M. P.; Hurley, M. D.; Wallington, T. J.; Ball, J. C.; Martin, J. W.; A., E. D.; A., M. S.; J., N. O.: Atmospheric chemistry of D2F5CHO: reaction with Cl atoms and OH radicals, IR spectrum of C2F5C(O)O2NO2. *Chemical Physics Letters.* **2003**, 379, 28-36.
- [80] Sulbaek Andersen, M. P.; Hurley, M. D.; Wallington, T. J.; Ball, J. C.; Martin, J. W.; A., E. D.; A., M. S.: Atmospheric chemistry of C2F5CHO: Mechanism of the C2F5C(O)O2 + HO2 reaction. *Chemical Physics Letters.* **2003**, 381, 14-21.
- [81] Ellis, D. A.; Martin, J. W.; Mabury, S. A.; Hurley, M. D.; Sulbaek Anderson, M. D.; Wallington, T. J.: Atmospheric lifetime of fluorotelomer alcohols. *Environ. Sci. Technol.* **2003**, 37, 3816-3820.
- [82] Dinglasan, M. J. A.; Ye, Y.; Edwards, E.; Mabury, S. A.: Fluorotelomer alcohol biodegradation yields poly- and perfluorinated acids. *Environ. Sci. Technol.* **2004**, 38, 2857-2864.
- [83] Wang, N.; Szostek, B.; Buck, R. C.; Folsom, P. W.; Sulecki, L. M.; Capka, V.; Berti, W. R.; Gannon, J. T.: Fluorotelomer alcohol biodegradations direct evidence that perfluorinated carbon chains breakdown. *Environ. Sci. Technol.* **2005**, 39, 7516-7528.
- [84] Lange, C. C.: Biodegradation Study Report: Biodegradation Screen Study for Telomer-Type Alcohols. 3M. November, **2002**.
- [85] Hagen, D. F.; Belisle, J.; Johnson, J. D.; Venkateswarlu, P.: Characterization of fluorinated metabolites by a gas chromatographic-helium microwave plasma detector - the biotransformation of 1H, 1H, 2H, 2H-perfluorodecanol to perfluorooctanoate. *Anal. Biochem.* **1981**, 118, 336-343.
- [86] 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.
- [87] Lange, C. C.: Biodegradation study report: The aerobic biodegradation of N-EtFOSE alcohol by the microbial activity present in municipal wastewater treatment sludge. 3M. November, **2000**.
- [88] Hori, H.; Hayakawa, E.; Einaga, H.; Kutsuna, S.; Koike, K.; Ibusuki, T.; Kiatagawa, H.; Arakawa, R.: Decomposition of environmentally persistent perfluorooctanoic acid in water by photochemical approaches. *Environ. Sci. Technol.* **2004**, 38, 6118-6124.
- [89] Hori, H.; Yamamoto, A.; Hayakawa, E.; Taniyasu, S.; Yamashita, N.; Kutsuna, S.: Efficient decomposition of environmentally persistent perfluorocarboxylic acids by use of persulfate as a photochemical oxidant. *Environ. Sci. Technol.* **2005**, 39, 2383-2388.
- [90] Moriwaki, H.; Takagi, Y.; Tankaka, M.; Tsuruho, K.; Okitsu, K.; Maeda, Y.: Sonochemical decomposition of perfluorooctane sulfonate and perfluorooctanoic acid. *Environ. Sci. Technol.* **2005**, 39, 3388-3392.
- [91] Kudo, N.; Suzuki, E.; Katakura, M.; Ohmori, K.; Noshiro, R.; Kawashima, Y.: Comparison of the elimination between perfluorinated fatty acids with different carbon chain length in rats. *Chemico-Biological Interactions.* **2001**, 134, 203-216.
- [92] 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. *Environ. Contam. Toxicol.* **2005**, 48, 559-566.
- [93] Martin, J. W.; Mabury, S. A.; Solomon, K. R.; Muir, D. C. G.: Dietary accumulation of perfluorinated acids in juvenile rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*). *Environ. Toxicol. Chem.* **2003**, 22, 189-195.
- [94] Martin, J. W.; Mabury, S. A.; Solomon, K. R.; Muir, D. C. G.: Bioconcentration and tissue distribution of perfluorinated acids in rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*). *Environ. Toxicol. Chem.* **2003**, 22, 196-204.

- [95] Martin, J. W.; Whittle, D. M.; Muir, D. C. G.; Mabury, S. A.: Perfluoroalkyl contaminants in a food web from Lake Ontario. *Environ. Sci. Technol.* **2004**, 38, 5379-5385.
- [96] Bossi, R.; Riget, F. F.; Dietz, R.: Temporal and spatial trends of perfluorinated compounds in ringed seal (*Phoca hispida*) from Greenland. *Environ. Sci. Technol.* **2005**, 39, 7416-7422.
- [97] Holmström, K.; Järnberg, U.; Bignert, A.: Temporal trends of PFOS and PFOA in guillemot eggs from the Baltic Sea, 1968-2003. *Environ. Sci. Technol.* **2005**, 39, 80-84.
- [98] Smithwick, M.; Norstrom, R. J.; Mabury, S.; Solomon, K.; Evans, T. J.; Stirling, I.; Taylor, M. K.; Muir, D. C. G.: Temporal trends of perfluoroalkyl contaminants in polar bears (*Ursus maritimus*) from two locations in the North American Arctic, 1972-2002. *Environ. Sci. Technol.* **2006**, 40, 1139-1143.
- [99] Hekster, F. M.; Laane, R. W. P. M.; de Voogt, P.: Environment and toxicity effects of perfluoroalkylated substances. *Rev. Environ. Contam. Toxicol.* **2003**, 179, 99-121.
- [100] Seacat, A. M.; Thomford, P. J.; Hansen, K. J.; Olsen, G. W.; Case, M. T.; Butenhoff, J. L.: Subchronic toxicity studies on perfluorooctanesulfonate potassium salt in cynomolgus monkeys. *Toxicol. Sci.* **2002**, 68, 249-264.
- [101] Austin, M. E.; Kasturi, B. S.; Barber, M.; Kannan, K.; Mohan Kumar, P. S.; Mohan Kumar, S. M. J.: Neuroendocrine effects of perfluorooctane sulfonate in rats. *Environ. Health Perspect.* **2003**, 111, 1485-1489.
- [102] Hoff, P. T.; Van Dongen, W.; Esmans, E. L.; Blust, R.; De Coen, W. M.: Evaluation of the toxicological effects of perfluorooctane sulfonic acid in the common carp (*Cyprinus carpio*). *Aquatic Toxicology.* **2003**, 62, 349-359.
- [103] Olsen, G. W.; Burris, J. M.; Mandel, J. H.; Zobel, L. R.: Serum perfluorooctane sulfonate and hepatic and lipid clinical chemistry test in fluorochemical production employees. *J. Occup. Environ. Med.* **1999**, 41, 799-806.
- [104] Case, M. T.; York, R. G.; Christian, M. S.: Rat and rabbit oral developmental toxicology studies with two perfluorinated compounds. *Int. J. Toxicol.* **2001**, 20, 201-209.

- [105] Hu, W.; Jones, P. D.; Upham, B. L.; Trosko, J. E.; Lau, C.; Giesy, J. P.: Inhibition of gap junctional intercellular communication by perfluorinated compounds in rat liver and dolphin kidney epithelial cell lines in vitro and sprague-dawley rats in vivo. *Toxicol. Sci.* **2002**, 68, 429-436.
- [106] Hu, W.; Jones, P. D.; DeCoen, W.; King, L.; Fraker, P.; Newsted, J.; Giesy, J. P.: Alterations in cell membrane properties caused by perfluorinated compounds. *Comp. Biochem. Physiol. C, Toxicol. Pharmacol.* **2003**, 135, 77-88.
- [107] Berthiaume, J.; Wallace, K. B.: Perfluorooctanoate, perfluorooctanesulfonate, and N-ethyl perfluorooctanesulfonamido ethanol; peroxisome proliferation and mitochondrial biogenesis. *Toxicology Letters.* **2002**, 129, 23–32.
- [108] Hoff, P. T.; Scheirs, J.; Van De Vijver, K.; Van Dongen, W.; Esmans, E. L.; Blust, R.; De Coen, W. M.: Biochemical effect evaluation of perfluorooctane sulfonic acid-contaminated wood mice (*Apodemus sylvaticus*). *Environ. Health Perspect.* **2004**, 112, 681-686.
- [109] Sohlenius, A. K.; Eriksson, A. M.; Hogstrom, C.; Kimland, M.; Depierre, J. W.: Perfluorooctane sulfonic acid is a potent inducer of peroxisomal fatty acid b-oxidation and other activities known to be affected by peroxisome proliferators in mouse liver. *Pharmacol. Toxicol.* **1993**, 72, 60-93.
- [110] Haugom, B.; Spydevolt, O.: The mechanism underlying the hypolipidemic effect of perfluorooctanoic acid (PFOA), perfluorooctane sulphonic acid (PFOSA) and clofibrilic acid. *Biochimica et Biophysica Acta.* **1992**, 1128, 65-72.
- [111] Olsen, C. T.; Andersen, M. E.: The acute toxicity of perfluorooctanoic and perfluorodecanoic acids in male rats and effects on tissue fatty acids. *Toxicol. App. Pharmacol.* **1983**, 70, 362-372.
- [112] Chinje, E.; Kentish, P.; Jarnot, B.; George, M.; Gibson, G.: Induktion of the CYP4A subfamily by perfluorodecanoic acid - The rat and the guinea-pig as susceptible and non-susceptible species. *Toxicology Letters.* **1994**, 71, 69-75.

- [113] Oakes, K. D.; Sibley, P. K.; Solomon, K. R.; Mabury, S. A.; Van Der Kraak, G. J.: Impact of perfluorooctanoic acid on fathead minnow (*Pimephales Promelas*) fatty acyl-CoA oxidase activity, circulating steroids, and reproduction in outdoor microcosms. *Environ. Toxicol. Chem.* **2004**, 23, 1912-1919.
- [114] Gilliland, F. D.; Mandel, J. S.: Serum perfluorooctanoic acid and hepatic enzymes, lipoproteins, and cholesterol: A study of occupationally exposed men. *Am. J. Ind. Med.* **1996**, 29, 560-568.
- [115] Ikeda, T.; Aiba, K.; Fukuda, K.; Tanaka, M.: The induction of peroxisome proliferation in rat-liver by perfluorinated fatty-acids, metabolically inert derivatives of fatty-acids. *J. Biochem.* **1985**, 98, 475-482.
- [116] Pastoor, T. P.; Lee, K. P.; Peeri, M. A.; Gillies, P. J.: Biochemical and morphological studies of ammonium perfluorooctane-induced hepatomegaly and peroxisome proliferation. *Exp. Mol. Pathol.* **1987**, 47, 98-109.
- [117] Ylinen, M.; Auriola, S.: Tissue distribution and elimination of perfluorodecanoic acid in the rat after single intraperitoneal administration. *Pharmacol. Toxicol.* **1990**, 66, 44-48.
- [118] Upham, B. L.; Deocampo, N. D.; B., W.; Trosko, J. E.: Inhibition of gap junctional intercellular communication by perfluorinated fatty acids is dependent on the chain length of the fluorinated tail. *Int. J. Cancer.* **1998**, 78, 491-495.
- [119] Gilliland, F. D.; Mandel, J. S.: Mortality among employees of a perfluorooctanoic acid production plant. *J. Occup. Med.* **1993**, 35, 950-954.
- [120] Alexander, B. H.; Olsen, G. W.; Burriss, J. M.; Mandel, J. H.; Mandel, J. S.: Mortality of employees of a perfluorooctanesulphonyl fluoride manufacturing facility. *Occup. Environ. Med.* **2003**, 60, 722-729.
- [121] Jones, P. D.; Hu, W. Y.; De Coen, W.; Newsted, J. L.; Giesy, J. P.: Binding of perfluorinated fatty acids to serum proteins. *Environ. Toxicol. Chem.* **2003**, 22, 2639-2649.

- [122] Maras, M.; Vanparys, C.; Muylle, F.; Robbens, J.; Berger, U.; Barber, J. L.; Blust, R.; De Coen, W.: Estrogen-like properties of fluorotelomer alcohols as revealed by MCF-7 breast cancer cell proliferation. *Environ. Health Perspect.* **2006**, 114, 100-105.
- [123] Lau, C.; Butenhoff, J. L.; Rogersa, J. M.: The developmental toxicity of perfluoroalkyl acids and their derivatives. *Toxicol. Appl. Pharmacol.* **2004**, 198, 231-241.
- [124] Seacat, A. M.; Thomford, P. J.; Hansen, K. J.; Clemen, L. A.; Eldridge, S. R.; Elcombe, C. R.; Butenhoff, J. L.: Sub-chronic dietary toxicity of potassium perfluorooctanesulfonate in rats. *Toxicology.* **2003**, 183, 117-131.
- [125] Olson, C. T.; Andersen, M. E.: The acute toxicity of perfluorooctanoic and perfluorodecanoic acids in male rats and effects on tissue fatty acids. *Toxicol. Appl. Pharmacol.* **1983**, 70, 362-372.
- [126] Seed, J.; Chief, B.: Hazard Assessment and Biomonitoring Data on Perfluorooctane Sulfonate - PFOS. *US EPA*. August, **2000**.
- [127] Sanderson, H.; Boudreau, T. M.; Mabury, S. A.; Cheong, W.-J.; Solomon, K. R.: Ecological impact and environmental fate of perfluorooctane sulfonate on the zooplankton community in indoor microcosms. *Environ. Toxicol. Chem.* **2002**, 21, 1490-1496.
- [128] Sanderson, H.; Boudreau, T. M.; Mabury, S. A.; Solomon, K. R.: Effects of perfluorooctane sulfonate and perfluorooctanoic acid on the zooplanktonic community. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* **2004**, 58, 68-76.
- [129] Boudreau, T. M.; Wilson, C. J.; Chwong, W. J.; Sibley, P. K.; A., M. S.; Muir, D. C. G.; Solomon, K.: Response of the zooplankton community and Environmental fate of perfluorooctane sulfonic acid in aquatic microcosms. *Environ. Toxicol. Chem.* **2003**, 22, 2739-2745.
- [130] Goldenthal, E. I.; Jessup, D. C.; Geil, R. G.; Mehring, J. S.: Ninety-day subacute rhesus monkey toxicity study. *International Research and Development Corporation, Study No. 137-090.* **1978**.

- [131] Moriwaki, H.; Takata, Y.; Arakawa, R.: Concentrations of perfluorooctane sulfonate (PFOS) and perfluorooctanoic acid (PFOA) in vacuum cleaner dust collected in Japanese homes. *J. Environ. Monit.* **2003**, 5, 753-757.
- [132] Powley, C. R.; George, S. W.; Ryan, T. W.; Buck, R. C.: Matrix effect-free analytical methods for determination of perfluorinated carboxylic acids in environmental matrixes. *Anal. Chem.* **2005**, 77, 6353-6358.
- [133] ISO 14644, Teil 1: Cleanroom and associated controlled environments – Part 1: Classification of airborne particulates. *ISO.* **1999**.
- [134] Eiceman, G. A.; Gardea-Torresdey, J.; Overton, E.; Carney, K.; Dorman, F.: Gas Chromatography. *Anal. Chem.* **2004**, 76, 3387-3394.
- [135] Oehme, M.: Praktische Einführung in die GC/MS-Analytik mit Quadrupolen: Grundlagen und Anwendung, *Wiley-VCH*, Heidelberg, **1996**.
- [136] Niessen, W. M. A.: Current Practice of Gas Chromatography-Mass Spectrometry, *Marcel Dekker*, New York, **2001**.
- [137] Funk, W.; Dammann, V.; Donnevert, G.: Qualitätsicherung in der Analytischen Chemie. *Verlag Wiley-VCH.* **1992**.
- [138] ISO/DIS 22032: Water quality – Determination of selected polybrominated diphenyl ethers in sediment and sewage sludge – Method using extraction and gas chromatography/mass spectrometry. *ISO.* **2004**.
- [139] DIN 38402, Teil 51: Kalibrierung von Analyseverfahren. *Beuth Verlag.* **1986**.
- [140] Gottwald, W.: Statistik für Anwender. *Verlag Wiley-VCH.* **2000**.
- [141] DIN 53804, Teil 1 bis 4: Statistische Auswertung; meßbare (kontinuierliche) Merkmale, zählbare (diskrete) Merkmale, Ordinalmerkmale, Attributmerkmale. *Beuth Verlag.* **1989**.
- [142] DIN 32645: Chemische Analytik: Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze, Ermittlung unter Wiederholbedingungen, Begriffe, Verfahren, Auswertung. *Beuth Verlag.* **1994**.
- [143] Neidhart, B.; Albus, H.-E.: Illustriertes Glossar zur analytischen Terminologie. *GKSS 2001/30.* **2001**.

-
- [144] DIN 5725: Genauigkeit (Richtigkeit und Präzision) von Messverfahren und Messergebnissen. *Beuth Verlag*. **1991**.
- [145] www.falk.de (02.11.**2005**), *Falk Marco Polo Interactive GmbH*.
- [146] Gundel, L. A.; Lee, V. C.; Mahanama, K. R. R.; Stevens, R. K.; Daisey, J. M.: Direct determination of the phase distributions of semi-volatile polycyclic aromatic hydrocarbons using annular denuders. *Atmos. Environ.* **1995**, 29, 1719-1733.
- [147] DIN 55303, Teil 2: Statistische Auswertung von Daten; Testverfahren und Vertrauensbereiche für Erwartungswerte und Varianzen. *Beuth Verlag*. **1984**.
- [148] Wania, F.; Mackay, D.: Global fractionation and cold condensation of low volatility organochlorine compounds in polar-regions. *Ambio*. **1993**, 22, 10-18.
- [149] Ottar, B.: The transfer of airborne pollutants to the arctic region. *Atmos. Environ.* **1981**, 15, 1439-1445.

ANHANG

Anhang 1 Verwendete Chemikalien und Materialien

A-1.1 Verwendete Analytstandards.

Substanz	Acronym	Formel	Firma, Reinheit [%]	CAS-Nr.
1H,1H,2H,2H-Perfluoro-1-hexanol	4:2 FTOH	C ₆ H ₅ F ₉ O	Aldrich, 97 %	2043-47-2
1H,1H,2H,2H-Perfluoro-1-hexanol	4:2 FTOH	C ₆ H ₅ F ₉ O	Fluorochem, 97 %	2043-47-2
1H,1H,2H,2H-Perfluoro-1-oktanol	6:2 FTOH	C ₈ H ₅ F ₁₃ O	Lancaster Syn., 97 %	647-42-7
1H,1H,2H,2H-Perfluoro-1-oktanol	6:2 FTOH	C ₈ H ₅ F ₁₃ O	Fluorochem, 97 %	647-42-7
1H,1H,2H,2H-Perfluoro-1-decanol	8:2 FTOH	C ₁₂ H ₅ F ₂₁ O	Lancaster Syn., 97 %	678-39-7
1H,1H,2H,2H-Perfluoro-1-decanol	8:2 FTOH	C ₁₂ H ₅ F ₂₁ O	Fluorochem, 97 %	678-39-7
1H,1H,2H,2H-Perfluoro-1-dodecanol	10:2 FTOH	C ₁₀ H ₅ F ₁₇ O	Lancaster Syn., 97 %	865-86-1
1H,1H,2H,2H-Perfluoro-1-dodecanol	10:2 FTOH	C ₁₀ H ₅ F ₁₇ O	Fluorochem, 97 %	865-86-1
N-Methylperfluoroktansulfonamid	NMeFOSA	C ₉ H ₄ F ₁₇ NO ₂ S	3M, n.v.	n.v.
N-Ethylperfluoroktansulfonamid	NEtFOSA	C ₁₀ H ₆ F ₁₇ NO ₂ S	ABCR, 95 %	4151-50-2
N-Methylperfluoroktansulfonamido- ethanol	NMeFOSE	C ₁₁ H ₈ F ₁₇ NO ₃ S	3M, n.v.	n.v.
N-Ethylperfluoroktansulfonamido- ethanol	NEtFOSE	C ₁₂ H ₁₀ F ₁₇ NO ₃ S	3M, n.v.	n.v.
Perfluoroktansulfonamid	FOSA	C ₈ H ₂ F ₁₇ NO ₂ S	ABCR, 97 %	754-91-6
1H,1H,2H,2H-Perfluorooctylacrylat	6:2 PFOAc	C ₁₁ H ₇ F ₁₃ O ₂	Aldrich, 97 %	17527-29-6

n.v., nicht verfügbar

A-1.2 Verwendete interne Standards.

Substanz	Acronym	Formel	Firma, Reinheit [%]	CAS-Nr.
2-Perfluorohexyl-[1,1- ² H ₂]-[1,2- ¹³ C ₂]- ethanol	6:2 FTOH, M+4	¹³ C ₂ ¹² C ₆ D ₂ H ₃ F ₁₃ O	Wellington Lab., > 98 %	n.v.
2-Perfluorooctyl-[1,1- ² H ₂]-[1,2- ¹³ C ₂]- ethanol	8:2 FTOH, M+4	¹³ C ₂ ¹² C ₈ D ₂ H ₃ F ₁₇ O	Wellington Lab., > 98 %	n.v.
2-Perfluorodecyl-[1,1- ² H ₂]-[1,2- ¹³ C ₂]- ethanol	10:2 FTOH, M+4	¹³ C ₂ ¹² C ₁₀ D ₂ H ₃ F ₂₁ O	Wellington Lab., > 98 %	n.v.
1H,1H-Pentadecafluoro-1-oktanol	PDFO	C ₈ H ₃ F ₁₅ O	Lancaster Syn., 97 %	307-30-2
1H,1H-Pentadecafluoro-1-oktanol	PDFO	C ₈ H ₃ F ₁₅ O	Fluka, > 97 %	307-30-2
1H,1H-Heptadecafluoro-1-nonanol	HpDFN	C ₉ H ₃ F ₁₇ O	Lancaster Syn., 98 %	423-56-3
1H,1H,9H-Hexadecafluoro-1- nonanol	HxDFN	C ₉ H ₄ F ₁₆ O	Lancaster Syn., 97 %	376-18-1
1H,1H-Nonadecafluoro-1-decanol	NDFD	C ₁₀ H ₃ F ₁₉	Lancaster Syn., 98 %	307-37-9
1H,1H-Nonadecafluoro-1-decanol	NDFD	C ₁₀ H ₃ F ₁₉	Aldrich, 98 %	307-37-9
1H,1H,11H-Eicosafuoro-1- undecanol	EFUnD	C ₁₁ H ₄ F ₂₀ O	Lancaster Syn., 90 %	307-70-0
1H,1H-Perfluoro-1-dodecanol	PFD _o D	C ₁₂ H ₃ F ₂₃ O	Lancaster Syn., 90 %	423-65-4
1H,1H-Perfluoro-1-tetradecanol	PFT _e D	C ₁₄ H ₃ F ₂₇ O	Lancaster Syn., 96 %	15622-57-8
N-Methyl-d ₃ -perfluoro-1- oktanesulfonamid	d-NMeFOSA, M+3	C ₉ D ₃ HF ₁₇ NO ₂ S	Wellington Lab., > 98 %	n.v.
N-Ethyl-d ₅ -perfluoro-1- oktanesulfonamid	d-NEtFOSA, M+5	C ₁₀ D ₅ HF ₁₇ NO ₂ S	Wellington, Lab., > 98 %	n.v.

n.v., nicht verfügbar

A-1.3 Verwendete Lösungsmittel.

Name	Reinheit	Firma
Aceton	Picograde	LGC Promochem
Ethylacetat	Suprasolv®	Merck
Methanol	Suprasolv®	Merck

A-1.4 Sonstige verwendete Chemikalien.

Name	Reinheit	Firma
Natriumsulfat	zur Analyse	Merck

A-1.5 Verwendete Gase.

Name/ Qualität	Firma
Stickstoff 5.5	Messer
Helium 5.0	Linde
Methan 5.5	Messer

A-1.6 Verwendete Geräte und Materialien.

Gerät/ Material	Beschreibung	Firma
Probennahme		
High Volume Air Sampler	Probennahmekopf, Pumpe (220 V, 50 Hz), Flusszähler	Ingenieurbüro Schulze
Glasfaserfilter (GFF)	GF 8, Durchmesser 150 mm, Dicke 0,35 mm, Porengröße 3 µm, 100 % Borosilikat-Glasfasern	Schleicher und Schuell
Probennahmesäule	Sonderanfertigung aus Glas, Länge ca. 21 cm, Durchmesser ca. 6 cm	Schlee
Polyurethanschaum (PUF)	Höhe 5 cm, Durchmesser 6,5 cm	Klaus Ziemer
Amberlite XAD-2 Resin	20-60 mesh	Sigma-Aldrich
Probenaufarbeitung		
Einenggefäß	1,5 mL Vials mit Graduierung	Wheaton
Baumwolle	Filtermaterial, 100 % Baumwolle	Pelz
Rotationsverdampfer	Rotavapor R200, Heating Bath B-490, Pumpe CVC2000	Büchen, Vakuubrand
Stickstoffabblasanlage	TCS-Probenaufarbeitungssystem, Typ rapotherm mobil	Barkey
Schüttler		Gerhardt
ENVI-Carb SPE Bulk Packing	Sorptionsmittel, 100 m ² /g, 120-400 mesh	Supelco

Fortsetzung A-1.6.

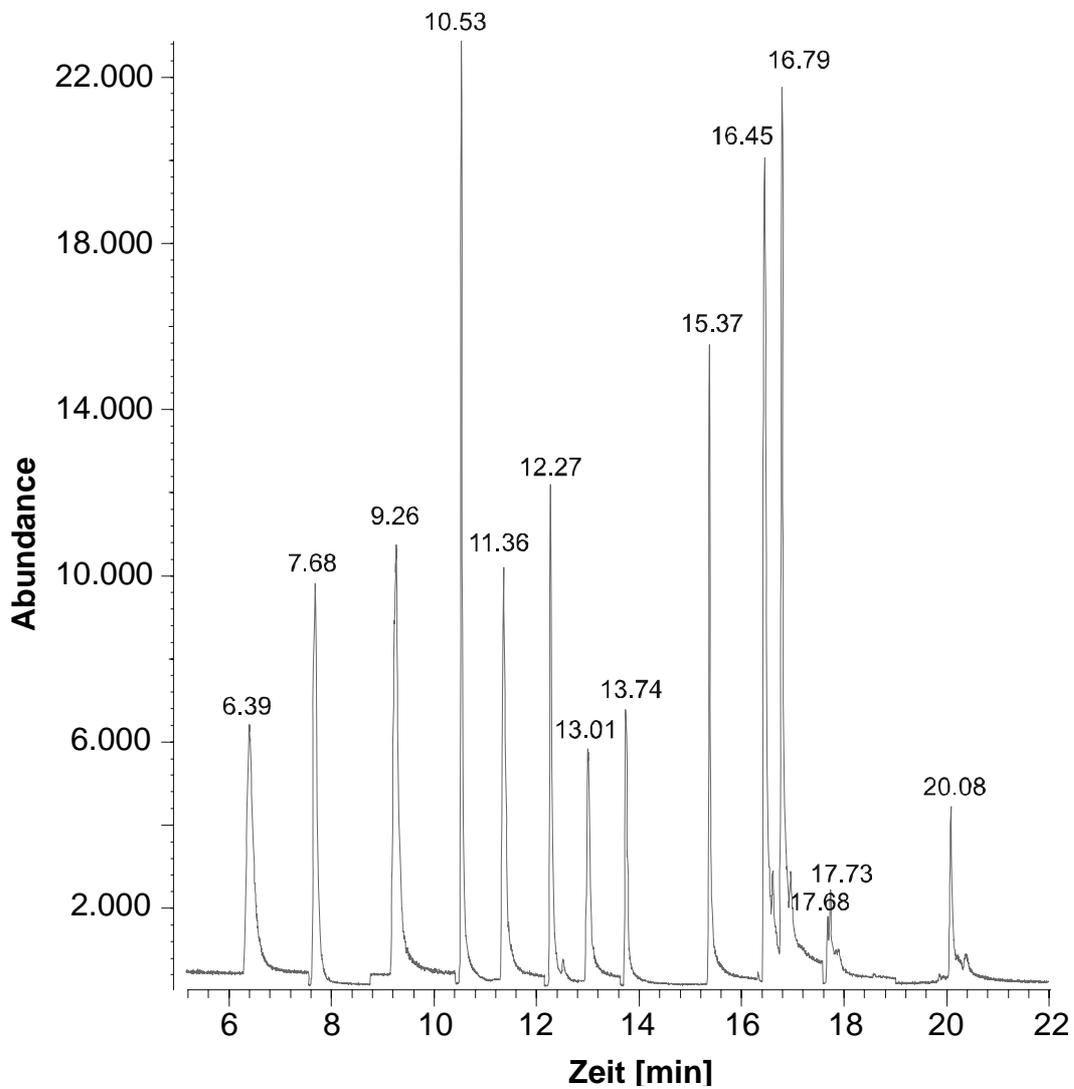
Gerät/ Material	Beschreibung	Firma
Instrumentelle Analytik		
GC-MS	GC System 6890N Network, Mass Selective Detector 5973 Network	Agilent Technologies
Varian CP7615	GC-Säule, CP-Wax 57CB, Länge 25 m, ID 0,25 mm, Filmdicke 0,2 µm	Varian
HP-INNOWAX	GC-Säule, HP-INNOWAX, Länge 25 m, ID 0,25 mm, Filmdicke 0,25 µm	Agilent Technologies
Sonstiges		
Mikroliterspritzen	Nennvolumen 100 µL, 250 µL, 500 µL, 1000 µL, 2000 µL	Hamilton
Transferpettor Digital	Nennvolumen 2,5-10 µL	Brand
Pasteurpipetten	aus Glas	Brand
Reinstwasseranlage	Milli-Q Plus 185, Elix	Millipore
Waage	AE 163	Mettler
Verschiedene Glasgefäße	Bechergläser, Kolben etc.	Schott, Brand
Crimp Top Vials	Mess-Vials 0,3 mL, Deckel mit PP- Septum	Chromacol
Multi-Reaktionsgefäße	aus PP, 1,5 mL	Roth
Schraubdeckelglasvials	7 mL aus Braunglas, Deckel mit Aludichtung	Supelco

A-1.7 Verwendete Software.

Name	Firma
MSD ChemStation D.01.02.16	Agilent Technologies
Excel 2000 SR1	Microsoft
Word 2000 SR1	Microsoft
EndNote 5.0	ISI ResearchSoft
ISIS TM /Draw 2.4	MDL Information Systems, Inc.
CorelDRAW 11.0	Corel Corporation
Corel PHOTO-PAINT 11.0	Corel Corporation

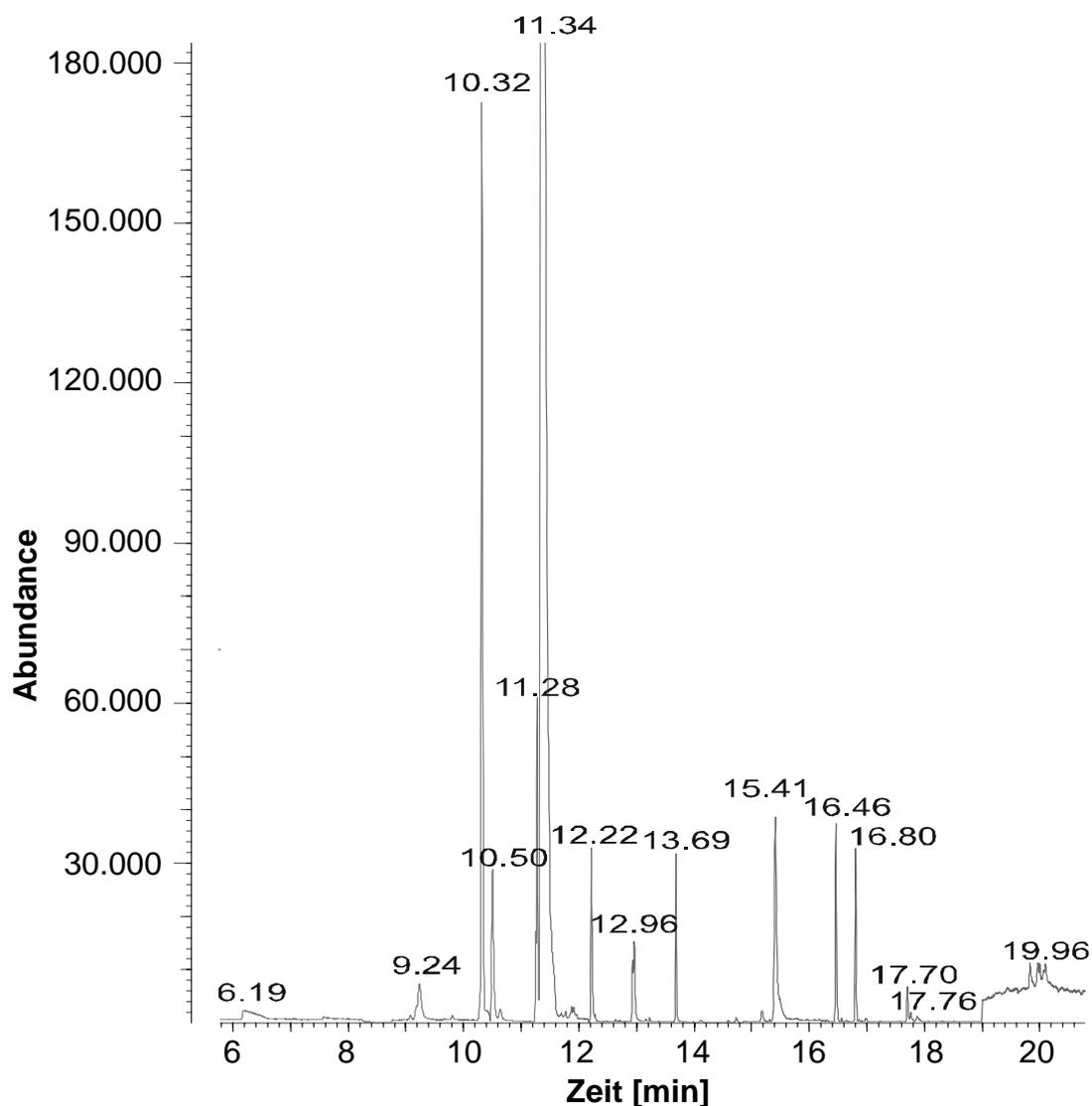
Anhang 2 Chromatogramme

A-2.1 Chromatogramm eines PFAS-Standardmix mit 9 ISs (c = 200 pg/ μ L)
gemessen mittels GC/PCI-MS im SIM-Modus.



Retentionszeit [min]	Verbindung	Retentionszeit [min]	Verbindung
6.39	4:2 FTOH	13.74	11:1 FA (WSTD)
7.68	6:2 PFOAc	15.37	8:1 FTOHH
9.26	6:2 FTOH, 6:2 FTOH, M+4 (ISTD)	16.45	NMeFOSA, d-NMeFOSA, M+3 (ISTD)
10.53	7:1 FA (WSTD)	16.79	NEtFOSA, d-NEtFOSA, M+5 (ISTD)
11.36	8:2 FTOH, 8:2 FTOH, M+4 (ISTD)	17.68	NMeFOSE
12.27	9:1 FA	17.73	NEtFOSE
13.01	10:2 FTOH, 10:2 FTOH, M+4 (ISTD)	20.08	FOSA

A-2.2 Chromatogramm einer Realprobe aus Hamburg in der Gasphase vom 02.05.-05.05.2005 (AJ 15, 1035 m³) gemessen mittels GC/PCI-MS im SIM-Modus.



Retentionszeit [min]	Verbindung	Retentionszeit [min]	Verbindung
6.19	4:2 FTOH	13.69	11:1 FA (WSTD)
9.24	6:2 FTOH, 6:2 FTOH, M+4 (ISTD)	15.41	8:1 FTOHH
10.32	unbekannt	16.46	NMeFOSA, d-NMeFOSA, M+3 (ISTD)
10.50	7:1 FA (WSTD)	16.80	NEtFOSA, d-NEtFOSA, M+5 (ISTD)
11.28	8:2 FTOH, 8:2 FTOH, M+4 (ISTD)	17.70	NMeFOSE
11.34	unbekannt	17.76	NEtFOSE
12.22	9:1 FA	19.96	unbekannt
12.96	10:2 FTOH, 10:2 FTOH, M+4 (ISTD)		

Anhang 3 Fotos während der Probennahmekampagne und Extraktion der Proben aus Hamburg und Waldhof



Probennahme Hamburg

Max-Planck-Institut für Meteorologie
Bundesstr. 55
D-20146 Hamburg

Probennahme Waldhof

Umweltbundesamt
Messstelle Waldhof
D-29394 Lüder-Langenbrügge



**Extraktion der
Probennahmesäulen**



Extraktion der Glasfaserfilter

Anhang 4 Überblick der Ergebnisse aus der Probennahmekampagne in Hamburg und Waldhof

A-4.1 Umweltkonzentration der gasförmigen PFAS in der Umgebungsluft von Hamburg [pg/m³].

Zeitraum	25/04/-28/04/2005				28/04/-2/05/2005				
	AJ 1 (1307 m ³)		AJ 2 (926 m ³)		AJ 20 (1416 m ³)		AJ 21 (1103 m ³)		
ISTDs	Analyte	pg/µL	Wdf. ISTDs in %	pg/µL	Wdf. ISTDs in %	pg/µL	Wdf. ISTDs in %	pg/µL	Wdf. ISTDs in %
	4:2 FTOH	32,1 ± 1,22	n.n.	29,4 ± 0,03	n.n.	80,5 ± 0,09	n.n.	59,6 ± 0,75	n.n.
6:2 FTOH, M+4	6:2 PFOAc	n.n.	57	n.n.	55	n.n.	n.v.	n.n.	51
	6:2 FTOH	54,9 ± 1,59		55,8 ± 0,49		93,7 ± 0,84		93,5 ± 1,44	
8:2 FTOH, M+4	8:2 FTOH	106,3 ± 1,20	91	109,7 ± 1,55	86	n.a.	n.v.	274,5 ± 1,94	n.v.
10:2 FTOH, M+4	10:2 FTOH	28,9 ± 0,35	141	28,1 ± 0,22	154	n.a.	n.v.	93,2 ± 1,17	n.v.
d-NEtFOSA, M+5	NEtFOSA	2,5 ± 0,04	84	2,6 ± 0,01	84	5,9 ± 0,05	n.v.	5,9 ± 0,03	71
	NMeFOSA	6,8 ± 0,18		7,2 ± 0,08		18,5 ± 0,21		20,1 ± 0,09	
d-NMeFOSE, M+3	NMeFOSE	22,2 ± 1,30	63	14,3 ± 0,14	62	89,4 ± 0,23	n.v.	88,4 ± 2,02	46
	NEtFOSE	4,5 ± 0,18		2,6 ± 0,27		27,3 ± 1,44		25,3 ± 0,26	
	FOSA	n.n.		n.n.		n.n.		n.n.	

n.n., nicht nachweisbar

n.v., nicht verfügbar

Fortsetzung A-4.1.

Probenbezeichnung (Volumen)	02/05/-05/05/2005				05/05/-09/05/2005				
	AJ 14 (1340 m ³)		AJ 15 (1035 m ³)		AJ 5 (1496 m ³)		AJ 7 (1075 m ³)		
ISTDs	Analyte	pg/ μ L	Wdf. ISTDs in %	pg/ μ L	Wdf. ISTDs in %	pg/ μ L	Wdf. ISTDs in %	pg/ μ L	Wdf. ISTDs in %
	4:2 FTOH	114,6 \pm 3,51	n.n.	116,8 \pm 0,45	n.n.	22,4 \pm 0,07	n.n.	27,7 \pm 0,21	n.n.
6:2 FTOH, M+4	6:2 PFOAc	n.n.	17	n.n.	19	n.n.	56	n.n.	41
	6:2 FTOH	144,7 \pm 1,38		149,3 \pm 0,02		34,7 \pm 0,38		42,2 \pm 3,9	
8:2 FTOH, M+4	8:2 FTOH	204,3 \pm 3,89	59	207,0 \pm 2,94	67	73,4 \pm 1,85	75	82,2 \pm 0,37	53
10:2 FTOH, M+4	10:2 FTOH	54,7 \pm 0,02	104	56,5 \pm 0,15	106	20,1 \pm 0,24	98	26,2 \pm 0,35	58
d-NEtFOSA, M+5	NEtFOSA	4,8 \pm 0,03	75	5,0 \pm 0,18	85	(1,5 \pm 0,08)	82	(1,6 \pm 0,01)	83
	NMeFOSA	15,3 \pm 0,15		15,4 \pm 0,71		4,5 \pm 0,05		4,1 \pm 0,04	
	NMeFOSE	71,2 \pm 0,22	52	75,0 \pm 2,57	64	7,5 \pm 0,05	84	6,6 \pm 0,15	70
d-NMeFOSA, M+3	NEtFOSE	14,7 \pm 0,30		14,7 \pm 1,22		1,6 \pm 0,01		(1,2 \pm 0,22)	
	FOSA	n.n.		n.n.		n.n.		n.n.	

n.n., nicht nachweisbar

(), kleiner als der niedrigste Standard (10 pg/ μ L)

Fortsetzung A-4.1.

Zeitraum	09/05/-12/05/2005				12/05/-16/05/2005			
	AJ 10 (1162 m ³)		AJ 11 (880 m ³)		AJ 17 (1434 m ³)		AJ 18 (1126 m ³)	
Probenbezeichnung (Volumen)	pg/ μ L	Wdf. ISTDs in %	pg/ μ L	Wdf. ISTDs in %	pg/ μ L	Wdf. ISTDs in %	pg/ μ L	Wdf. ISTDs in %
ISTDs								
4:2 FTOH	32,9 \pm 0,41	n.n.	40,1 \pm 0,49	n.n.	56,5 \pm 0,38	n.n.	50,4 \pm 0,61	n.n.
6:2 FTOH, M+4	n.n.	54	n.n.	53	n.n.	39	n.n.	61
6:2 FTOH	33,4 \pm 0,01		36,4 \pm 0,45		50,3 \pm 0,09		46,0 \pm 0,39	
8:2 FTOH, M+4	61,5 \pm 0,06	88	73,4 \pm 0,28	72	92,5 \pm 0,16	83	109,5 \pm 0,12	82
10:2 FTOH, M+4	18,8 \pm 0,03	123	22,6 \pm 0,08	84	28,0 \pm 0,08	125	35,2 \pm 0,05	113
d-NEtFOSA, M+5	4,1 \pm 0,01	107	(2,0 \pm 0,02)	96	2,5 \pm 0,02	101	2,3 \pm 0,03	95
NMeFOSA	7,3 \pm 0,16		4,1 \pm 0,11		7,4 \pm 0,06		6,3 \pm 0,15	
NMeFOSE	4,9 \pm 0,05	89	5,5 \pm 0,25	78	16,7 \pm 0,37	75	12,6 \pm 0,10	72
NEtFOSE	(1,1 \pm 0,002)		(1,2 \pm 0,10)		3,4 \pm 0,06		n.n.	
FOSA	n.n.		n.n.		n.n.		n.n.	

n.n., nicht nachweisbar

(), kleiner als der niedrigste Standard (10 pg/ μ L)

Fortsetzung A-4.1.

Zeitraum		16/05/-19/05/2005			
Probenbezeichnung (Volumen)		AJ 8 (1061 m ³)		AJ 13 (973 m ³)	
ISTDs	Analyte	pg/ μ L	Wdf. ISTDs in %	pg/ μ L	Wdf. ISTDs in %
	4:2 FTOH	46,6 \pm 0,03		40,0 \pm 0,09	
6:2 FTOH, M+4	6:2 PFOAc	n.n.	46	n.n.	43
	6:2 FTOH	42,3 \pm 0,02		42,4 \pm 0,39	
8:2 FTOH, M+4	8:2 FTOH	84,1 \pm 0,51	49	63,9 \pm 0,15	70
10:2 FTOH, M+4	10:2 FTOH	23,5 \pm 0,06	76	16,0 \pm 0,05	117
d-NEtFOSA, M+5	NEtFOSA	(2,0 \pm 0,05)	66	(1,3 \pm 0,03)	87
	NMeFOSA	5,0 \pm 0,06		3,4 \pm 0,05	
	NMeFOSE	6,1 \pm 0,10	48	3,0 \pm 0,05	71
d-NMeFOSA, M+3	NEtFOSE	(1,3 \pm 0,10)		(0,5 \pm 0,01)	
	FOSA	n.n.		n.n.	

n.n., nicht nachweisbar

(), kleiner als der niedrigste Standard (10 pg/ μ L)

A-4.2 Umweltkonzentration der gasförmigen PFAS in der Umgebungsluft von Waldhof [pg/m³].

Probenbezeichnung (Volumen)	19/05/-23/05/2005				23/05/-26/05/2005				
	AJ 1 (1257 m ³)	AJ 2 (1421 m ³)	AJ 21 (846 m ³)	AJ 22 (972 m ³)	pg/µL	Wdf. ISTDs in %	pg/µL	Wdf. ISTDs in %	
ISTDs	Analyte	pg/µL	Wdf. ISTDs in %	pg/µL	Wdf. ISTDs in %	pg/µL	Wdf. ISTDs in %	pg/µL	Wdf. ISTDs in %
6:2 FTOH, M+4	4:2 FTOH	17,8 ± 0,26	n.n.	23,9 ± 0,08	n.n.	7,2 ± 0,41	n.n.	10,6 ± 0,27	n.n.
	6:2 PFOAc	n.n.	16	n.n.	12	n.n.	52	n.n.	42
	6:2 FTOH	95,4 ± 0,04		86,3 ± 1,46		29,0 ± 1,26		29,0 ± 1,21	
8:2 FTOH, M+4	8:2 FTOH	76,3 ± 0,39	76	66,1 ± 0,68	80	80,9 ± 3,36	77	88,1 ± 0,39	54
10:2 FTOH, M+4	10:2 FTOH	24,7 ± 0,42	130	22,3 ± 0,33	140	26,9 ± 0,30	128	29,2 ± 0,15	80
d-NEtFOSA, M+5	NEtFOSA	2,8 ± 0,01	83	2,6 ± 0,01	80	(2,6 ± 0,04)	86	3,2 ± 0,02	59
d-NMeFOSA, M+3	NMeFOSA	6,0 ± 0,04		6,5 ± 0,06		5,1 ± 0,01		9,7 ± 0,21	
	NMeFOSE	8,0 ± 0,17	70	9,0 ± 0,12	66	4,2 ± 0,15	69	7,8 ± 0,36	32
	NEtFOSE	8,0 ± 0,52		8,2 ± 0,27		5,8 ± 0,07		10,7 ± 0,07	
	FOSA	n.n.		n.n.		n.n.		n.n.	

n.n., nicht nachweisbar

(), kleiner als der niedrigste Standard (10 pg/µL)

Fortsetzung A-4.2.

Zeitraum	26/05/-30/05/2005				30/05/-02/06/2005							
	AJ 14 (1205 m ³)	pg/ μ L	Wdf. ISTDs in %	AJ 15 (1573 m ³)	pg/ μ L	Wdf. ISTDs in %	AJ 12 (903 m ³)	pg/ μ L	Wdf. ISTDs in %	AJ 18 (1142 m ³)	pg/ μ L	Wdf. ISTDs in %
Probenbezeichnung (Volumen)												
ISTDs	Analyte											
	4:2 FTOH	40,2 \pm 0,59	n.n.	7	45,2 \pm 0,39	n.n.	6	3,3 \pm 0,06	n.n.	47	3,6 \pm 0,01	n.n.
6:2 FTOH, M+4	6:2 PFOAc	124,5 \pm 2,27			113,5 \pm 0,41			17,5 \pm 0,13			17,1 \pm 0,004	45
	6:2 FTOH											
8:2 FTOH, M+4	8:2 FTOH	111,9 \pm 1,64		42	107,5 \pm 0,12		37	36,9 \pm 0,27		96	32,9 \pm 1,15	96
10:2 FTOH, M+4	10:2 FTOH	32,4 \pm 0,16		98	26,4 \pm 0,38		105	12,0 \pm 0,01		141	10,1 \pm 0,04	147
d-NEtFOSA, M+5	NEtFOSA	3,4 \pm 0,01		63	3,1 \pm 0,03		59	(1,8 \pm 0,03)		84	(1,5 \pm 0,01)	82
	NMeFOSA	9,9 \pm 0,17			10,7 \pm 0,29			3,8 \pm 0,02			3,9 \pm 0,10	
	NMeFOSE	10,5 \pm 0,04			11,2 \pm 0,63			(0,5 \pm 0,09)			(0,6 \pm 0,03)	
d-NMeFOSA, M+3	NEtFOSE	22,8 \pm 1,02		48	21,4 \pm 0,26		43	(0,2 \pm 0,02)		65	(0,5 \pm 0,01)	65
	FOSA	n.n.			n.n.			n.n.			n.n.	

n.n., nicht nachweisbar

(), kleiner als der niedrigste Standard (10 pg/ μ L)

A-4.3 Umweltkonzentration der Partikel-gebundenen PFAS in der Umgebungsluft von Hamburg [pg/m³].

Probenbezeichnung (Volumen)	25/04/-28/04/2005				28/04/-2/05/2005				
	AJ 1 (1307 m ³)	AJ 2 (926 m ³)	AJ 20 (1416 m ³)	AJ 21 (1103 m ³)	pg/ μ L	Wdf. ISTDs in %	pg/ μ L	Wdf. ISTDs in %	
ISTDs	Analyte	pg/μL	Wdf. ISTDs in %	pg/μL	Wdf. ISTDs in %	pg/μL	Wdf. ISTDs in %	pg/μL	Wdf. ISTDs in %
6:2 FTOH, M+4	4:2 FTOH	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
	6:2 PFOAc	n.n.	40	n.n.	48	n.n.	19	n.n.	51
	6:2 FTOH	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
8:2 FTOH, M+4	8:2 FTOH	< LOQ	56	< LOQ	63	< LOQ	42	< LOQ	79
10:2 FTOH, M+4	10:2 FTOH	< LOQ	62	(0,80 \pm 0,05)	67	< LOQ	48	< LOQ	72
d-NEtFOSA, M+5	NEtFOSA	n.n.	113	n.n.	120	n.n.	115	n.n.	127
d-NMeFOSA, M+3	NMeFOSA	(0,02 \pm 0,01)		(0,08 \pm 0,004)		(0,06 \pm 0,01)		(0,08 \pm 0,01)	
	NMeFOSE	7,56 \pm 0,07	116	15,42 \pm 0,06	126	5,60 \pm 0,04	124	5,95 \pm 0,13	138
	NEtFOSE	4,79 \pm 0,11		8,51 \pm 0,09		3,36 \pm 0,07		3,38 \pm 0,05	
	FOSA	n.n.		n.n.		n.n.		n.n.	

n.n., nicht nachweisbar

(), kleiner als der niedrigste Standard (10 pg/ μ L)

< LOQ, S/N < 10

Fortsetzung A-4.3.

Probenbezeichnung (Volumen)	02/05/-05/05/2005				05/05/-09/05/2005				
	AJ 14 (1340 m ³)	AJ 15 (1035 m ³)	AJ 5 (1496 m ³)	AJ 7 (1075 m ³)	pg/ μ L	Wdf. ISTDs in %	pg/ μ L	Wdf. ISTDs in %	
ISTDs	Analyte	pg/μL	Wdf. ISTDs in %	pg/μL	Wdf. ISTDs in %	pg/μL	Wdf. ISTDs in %	pg/μL	Wdf. ISTDs in %
6:2 FTOH, M+4	4:2 FTOH	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
	6:2 PFOAC	n.n.	40	n.n.	37	n.n.	32	n.n.	45
	6:2 FTOH	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
8:2 FTOH, M+4	8:2 FTOH	< LOQ	69	< LOQ	66	< LOQ	57	< LOQ	82
10:2 FTOH, M+4	10:2 FTOH	< LOQ	60	< LOQ	56	(0,31 \pm 0,004)	52	(0,43 \pm 0,03)	76
d-NEtFOSA, M+5	NEtFOSA	n.n.	96	n.n.	80	n.n.	70	n.n.	101
d-NMeFOSA, M+3	NMeFOSA	(0,13 \pm 0,02)		(0,06 \pm 0,01)		(0,06 \pm 0,004)		(0,08 \pm 0,01)	
	NMeFOSE	2,31 \pm 0,04	102	3,70 \pm 0,01	86	9,88 \pm 0,04	72	9,88 \pm 0,04	104
	NEtFOSE	2,41 \pm 0,02		8,57 \pm 0,06		6,26 \pm 0,03		5,57 \pm 0,06	
	FOSA	n.n.		n.n.		n.n.		n.n.	

n.n., nicht nachweisbar

(), kleiner als der niedrigste Standard (10 pg/ μ L)

< LOQ, S/N < 10

Fortsetzung A-4.3.

Probenbezeichnung (Volumen)	09/05/-12/05/2005				12/05/-16/05/2005			
	AJ 10 (1162 m ³)	AJ 11 (880 m ³)	AJ 17 (1434 m ³)	AJ 18 (1126 m ³)	pg/µL	Wdf. ISTDs in %	pg/µL	Wdf. ISTDs in %
ISTDs	pg/µL	Wdf. ISTDs in %	pg/µL	Wdf. ISTDs in %	pg/µL	Wdf. ISTDs in %	pg/µL	Wdf. ISTDs in %
4:2 FTOH	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
6:2 FTOH, M+4	n.n.	n.n.	n.n.	56	n.n.	49	n.n.	55
6:2 FTOH	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
8:2 FTOH, M+4	< LOQ	< LOQ	< LOQ	81	< LOQ	73	< LOQ	78
10:2 FTOH, M+4	(0,44 ± 0,005)	78	(0,58 ± 0,02)	84	< LOQ	71	< LOQ	79
d-NEtFOSA, M+5	n.n.	102	n.n.	126	n.n.	125	n.n.	117
NMeFOSA	(0,08 ± 0,0004)		(0,08 ± 0,01)		(0,03 ± 0,004)		(0,04 ± 0,001)	
NMeFOSE	9,84 ± 0,004	106	15,08 ± 0,09	135	15,54 ± 0,04	133	17,49 ± 0,04	126
NEtFOSE	4,92 ± 0,03		7,46 ± 0,06		11,18 ± 0,04		11,59 ± 0,04	
FOSA	n.n.		n.n.		n.n.		n.n.	

n.n., nicht nachweisbar

(), kleiner als der niedrigste Standard (10 pg/µL)

< LOQ, S/N < 10

Fortsetzung A-4.3.

Zeitraum		16/05/-19/05/2005			
Probenbezeichnung (Volumen)		AJ 8 (1061 m ³)		AJ 13 (973 m ³)	
ISTDs	Analyte	pg/ μ L	Wdf. ISTDs in %	pg/ μ L	Wdf. ISTDs in %
	4:2 FTOH	n.n.		n.n.	
6:2 FTOH, M+4	6:2 PFOAc	n.n.	47	n.n.	50
	6:2 FTOH	n.n.		n.n.	
8:2 FTOH, M+4	8:2 FTOH	< LOQ	80	< LOQ	82
10:2 FTOH, M+4	10:2 FTOH	(0,46 \pm 0,01)	76	(0,55 \pm 0,04)	79
d-NEtFOSA, M+5	NEtFOSA	n.n.	96	n.n.	105
	NMeFOSA	(0,15 \pm 0,01)		(0,20 \pm 0,001)	
d-NMeFOSA, M+3	NMeFOSE	17,64 \pm 0,07	100	17,40 \pm 0,15	107
	NEtFOSE	7,13 \pm 0,02		8,25 \pm 0,01	
	FOSA	n.n.		n.n.	

n.n., nicht nachweisbar

(), kleiner als der niedrigste Standard (10 pg/ μ L)

< LOQ, S/N < 10

A-4.4 Umweltkonzentration der Partikel-gebundenen PFAS in der Umgebungsluft von Waldhof [pg/m³].

Probenbezeichnung (Volumen)	19/05/-23/05/2005				23/05/-26/05/2005				
	AJ 1 (1257 m ³)		AJ 2 (1421 m ³)		AJ 21 (846 m ³)		AJ 22 (972 m ³)		
ISTDs	Analyte	pg/ μ L	Wdf. ISTDs in %	pg/ μ L	Wdf. ISTDs in %	pg/ μ L	Wdf. ISTDs in %	pg/ μ L	Wdf. ISTDs in %
	4:2 FTOH	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
6:2 FTOH, M+4	6:2 PFOAc	n.n.	61	n.n.	57	n.n.	71	n.n.	71
	6:2 FTOH	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
8:2 FTOH, M+4	8:2 FTOH	< LOQ	102	< LOQ	102	< LOQ	108	< LOQ	108
10:2 FTOH, M+4	10:2 FTOH	< LOQ	91	< LOQ	98	< LOQ	110	< LOQ	112
d-NEtFOSA, M+5	NEtFOSA	n.n.	137	n.n.	133	n.n.	139	n.n.	132
	NMeFOSA	(0,054 \pm 0,10)		(0,001 \pm 0,001)		(0,036 \pm 0,003)		(0,008 \pm 0,004)	
d-NMeFOSA, M+3	NMeFOSE	1,25 \pm 0,26	149	0,94 \pm 0,03	146	4,66 \pm 0,11	150	3,47 \pm 0,13	144
	NEtFOSE	1,94 \pm 0,18		1,21 \pm 0,02		15,24 \pm 0,05		12,72 \pm 0,03	
	FOSA	n.n.		n.n.		n.n.		n.n.	

n.n., nicht nachweisbar

(), kleiner als der niedrigste Standard (10 pg/ μ L)

< LOQ, S/N < 10

Fortsetzung A-4.4.

Probenbezeichnung (Volumen)	26/05/-30/05/2005				30/05/-02/06/2005				
	AJ 14 (1205 m ³)		AJ 15 (1573 m ³)		AJ 12 (903 m ³)		AJ 18 (1142 m ³)		
ISTDs	Analyte	pg/ μ L	Wdf. ISTDs in %	pg/ μ L	Wdf. ISTDs in %	pg/ μ L	Wdf. ISTDs in %	pg/ μ L	Wdf. ISTDs in %
	4:2 FTOH	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
6:2 FTOH, M+4	6:2 PFOAc	n.n.	57	n.n.	57	n.n.	51	n.n.	47
	6:2 FTOH	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
8:2 FTOH, M+4	8:2 FTOH	< LOQ	104	< LOQ	104	< LOQ	78	< LOQ	77
10:2 FTOH, M+4	10:2 FTOH	n.n.	110	n.n.	106	n.n.	86	n.n.	84
d-NEtFOSA, M+5	NEtFOSA	n.n.	138	n.n.	134	n.n.	112	n.n.	112
	NMeFOSA	(0,009 \pm 0,001)		(0,004 \pm 0,003)		n.n.		n.n.	
	NMeFOSE	1,38 \pm 0,06		1,52 \pm 0,01		3,29 \pm 0,02		2,49 \pm 0,04	
d-NMeFOSA, M+3	NEtFOSE	3,00 \pm 0,01	150	4,44 \pm 0,02	148	5,57 \pm 0,02	122	3,33 \pm 0,02	120
	FOSA	n.n.		n.n.		n.n.		n.n.	

n.n., nicht nachweisbar

(), kleiner als der niedrigste Standard (10 pg/ μ L)

< LOQ, S/N < 10

Danksagung

Die vorliegende Arbeit wurde am Institut für Küstenforschung in der Abteilung Umweltchemie am GKSS-Forschungszentrum Geesthacht GmbH durchgeführt.

An erster Stelle möchte ich mich bei Annika Jahnke und Christian Temme für die hervorragende Betreuung bedanken. Die großen gewährten Freiräume bei der Bearbeitung der Aufgaben sowie stete Diskussionsbereitschaft und die sehr guten Arbeitsbedingungen waren die Grundsteine dieser Diplomarbeit.

Herrn Prof. Dr. Ralf Ebinghaus und Herrn Dr. Wolf-Ulrich Palm danke ich sehr für die Überlassung der interessanten Fragestellung dieser Diplomarbeit, für die Betreuung der Arbeit und für die kontinuierliche Unterstützung in allen Bereichen meiner Tätigkeit.

Andreas Schwerin vom Umweltbundesamt und Friedhelm Jansen vom Max-Planck-Institut für Meteorologie möchte ich mich für die Unterstützung bei der Aufstellung der Probennahmegeräte und der zur Verfügung gestellten Wetterdaten während der Probennahmekampagne in Waldhof und Hamburg bedanken.

Danke an allen Mitarbeitern der Abteilung Umweltchemie für das gute Arbeitsklima, Hilfsbereitschaft und nette Gesellschaft in den Mittagspausen. Insbesondere möchte ich mich bei Amando Caba für die tatkräftige Unterstützung im Labor und bei Sarah Velten und Matthias Sörgel für ihre gute Hilfe im Rahmen ihres Praktikums bedanken.

Ein ganz herzlicher Dank gilt außerdem meiner Familie und Freunden, die alle auf ihre Weise zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.