

# Aerosol-basierte Eliminierung von per- und polyfluorierten Tensiden aus wässrigen Lösungen

Vom Fachbereich C (Mathematik und Naturwissenschaften)

der Bergischen Universität Wuppertal

genehmigte Dissertation zur Erlangung der Doktorwürde

– Doktor der Naturwissenschaften –

(Dr. rer. nat.)



vorgelegt von

**Ina Ebersbach (M.Sc.)**

aus Lüdenscheid

Wuppertal, April 2015

Die Dissertation kann wie folgt zitiert werden:

urn:nbn:de:hbz:468-20150811-112217-2

[<http://nbn-resolving.de/urn/resolver.pl?urn=urn%3Anbn%3Ade%3Ahbz%3A468-20150811-112217-2>]

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von Dezember 2011 bis April 2015

auf Anregung von

**Herrn Prof. Dr. Joachim M. Marzinkowski**

und unter der Leitung von

**Herrn Prof. Dr. Hans-Willi Kling**

Die Arbeit wurde finanziell gefördert durch die Deutsche Bundesstiftung Umwelt.

Gefördert durch das  
Stipendienprogramm der



Deutsche  
Bundesstiftung Umwelt

[www.dbu.de](http://www.dbu.de)



Ich versichere, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Hilfsmittel und Quellen verwendet habe.

Wuppertal, April 2015

---

( Ina Ebersbach )



## **DANKSAGUNG**

Mein großer Dank gilt HERRN PROF. DR. HANS-WILLI KLING für die Möglichkeit, meine Promotion in seinem Arbeitskreis durchführen zu können, sowie für seine Unterstützung dieser Arbeit in Form von interessanten Diskussionen und zahlreichen Anregungen und Ratschlägen.

Bei HERRN PROF. DR. JOACHIM M. MARZINKOWSKI bedanke ich mich ganz herzlich für seine große Unterstützung und sein hohes Engagement – besonders in schwierigen Phasen der Promotion – sowie für die vielen nützlichen Hilfestellungen.

Mein besonderer Dank gilt auch HERRN PROF. DR. OLIVER J. SCHMITZ für die freundliche Aufnahme in seinen Arbeitskreis, seine Unterstützung zu Beginn meiner wissenschaftlichen Tätigkeit an der Bergischen Universität Wuppertal und bei der Antragstellung meines Stipendiums.

Zudem gilt mein großer Dank der DEUTSCHEN BUNDESSTIFTUNG UMWELT für die finanzielle Förderung dieser Arbeit sowie für die Möglichkeit, an interessanten und lehrreichen Seminaren mit Naturwissenschaftlern anderer Fachrichtungen teilnehmen zu können.

Ganz besonders bedanken möchte ich mich bei HERRN DR. MARC CONSTAPEL für das Korrekturlesen dieser Arbeit sowie für die zahlreichen Hilfestellungen, Anregungen und die stetige Diskussionsbereitschaft.

Mein großer Dank gilt HERRN DR. NILS WIENAND für die Beantwortung zahlreicher fachlicher Fragen, interessante Diskussionen, diverse Ratschläge – und für viele humorvolle Kaffeepausen.

Herrn ANDREAS DUDZINSKI, FRAU M.SC. SVENJA M. LUDWIG und FRAU B.SC. ANNA HAJDUK danke ich herzlich für ihre hervorragende und engagierte Unterstützung in Form von wissenschaftlichen Abschlussarbeiten.

Bei HERRN DIPL. ING. FELIX SCHRÖTER bedanke ich mich ganz herzlich für die von ihm durchgeführten REM-EDX-Messungen sowie sein großes Engagement bei der Auswertung und Aufbereitung der entsprechenden Daten.

Ich bedanke mich außerdem bei HERRN DIPL. ING. THOMAS MAURER für das Ausleihen der Hochgeschwindigkeitskamera.

Außerdem möchte ich mich bei HERRN DETLEF BINGEN für das Bereitstellen von Proben sowie die fachlichen Hilfestellungen und Diskussionen bedanken.

Mein Dank gilt auch den Mitarbeitern der mechanischen Werkstatt sowie der Glasbläserwerkstatt für das Anfertigen von Apparaturen für das Labor.

Zudem möchte ich den ehemaligen Mitarbeitern der Umweltchemie – FRAU MARTINA HENSELEIT, HERRN DIPL. ING. PHILIPP HAGEMANN sowie HERRN ADRIAN SCHULD – für organisatorische Hilfe sowie die sehr schöne interdisziplinäre Zusammenarbeit danken.

Bei meinen Kolleginnen und Kollegen bedanke ich mich herzlich für die gute Arbeitsatmosphäre. Außerdem möchte ich mich bei meinen „Schreibtisch-Nachbarn“ für die vielen humorvollen und schönen Stunden im Büro L.11.04 bedanken.

Schlussendlich danke ich ganz besonders meiner Familie – Jens, meinen Eltern und meinem Bruder – sowie meinen Freunden, die mir auf dem Weg zur Promotion immer zur Seite standen und auf deren Unterstützung ich mich immer verlassen kann.



## Abkürzungsverzeichnis

6:2 FTSAS	6:2 Fluortelomer Mercaptoalkylamid-sulfonat
6:2 FTS	6:2 Fluortelomersulfonat
AOF	Adsorbierbares organisch gebundenes Fluor
AOP	Erweiterte Oxidationsverfahren (engl.: advanced oxidation processes)
AOX	Adsorbierbare organisch gebundene Halogene
BCF	Biokonzentrationsfaktor (engl.: bio concentration factor)
BDD	Bor-dotiertes Diamant
CMC	Kritische Micellenbildungskonzentration (engl.: critical micelle concentration)
CRM	Modell des geladenen Rückstands (engl.: charge-residue-model)
DIN	Deutsches Institut für Normung
ECF	Elektrochemische Fluorierung
EDX	Energie Dispersive Röntgenspektroskopie
EPA	Umweltbehörde der Vereinigten Staaten von Amerika (engl.: environmental protection agency)
ESI	Elektrospray-Ionisation
FTCA	Fluortelomercarbonsäuren
FTOH	Fluortelomeralkohole
GAC	Aktivkohlegranulat (engl.: granular activated carbon)
GC	Gaschromatographie
HLB	Hydrophil-lipophile Mischphase (engl.: hydrophilic-lipophilic-balanced)
ICP	Induktiv gekoppeltes Plasma (engl.: inductive coupled plasma)
IEM	Ionenemissionsmodell (engl.: ion evaporation model)
IT	Ionenfalle (engl.: ion trap)
LC	Flüssigkeitschromatographie (engl.: liquid chromatography)
LD	Letale Dosis
LLE	Flüssig-Flüssig-Extraktion
LW	Leitwert
MRM	Multiple reaction monitoring
MS	Massenspektrometrie
MTBE	Methyl-tert-Butylether
N-Et-FBSA	N-Ethyl-Perfluorbutansulfonamid

N-Et-FOSE	N-Ethyl-Perfluorooctansulfon-Amidoethanol
N-Me-FBSE	N-Methyl-Perfluorbutansulfon-Amidoethanol
NOEC	No Observed Effect Concentration
OECD	Organisation für wirtschaftliche Zusammenarbeit und Entwicklung (engl.: organisation for economic cooperation and development)
OES	Optische Emissions Spektroskopie
PAC	Pulverförmige Aktivkohle (engl.: powdered activated carbon)
PAP	Polyfluoralkyl Phosphatester
PBT	Persistent, Bioakkumulierend, Toxisch
PFBA	Perfluorbutancarbonsäure
PFBS	Perfluorbutansulfonsäure
PFCA	Perfluorierte Carbonsäuren
PFDA	Perfluordecancarbonsäure
PFHpA	Perfluorheptancarbonsäure
PFHxA	Perfluorhexancarbonsäure
PFHxS	Perfluorhexansulfonsäure
PFNA	Perfluoronancarbonsäure
PFOA	Perfluorooctancarbonsäure
PFOAF	Perfluorooctanocarbonylfluorid
PFOS	Perfluorooctansulfonsäure
PFOSA	Perfluorooctansulfonamid
PFOSF	Perfluorooctansulfonylfluorid
PFP	Pentafluorphenyl
PFPrA	Perfluorpropancarbonsäure
PFSA	Perfluorierte Sulfonsäuren
PFT	Per- und polyfluorierte Tenside
POP	Persistente organische Schadstoffe (engl.: persistent organic pollutants)
PPAR	Peroxisom-Proliferator-aktivierte Rezeptoren
PTFE	Polytetrafluorethylen
PVDF	Polyvinylidenfluorid
QqQ	Triple-Quadrupol-Massenspektrometer
QSAR	Quantitative Struktur-Wirkungs-Beziehung (engl.: quantitative structure-activity relationship)
REM	Rasterelektronenmikroskopie
RP	Umkehrphase (engl.: reversed phase)

S/N	Signal-zu-Rauschverhältnis (engl.: signal-to-noise ratio)
SPE	Festphasenextraktion (engl.: solid phase extraction)
TBA	Tetrabutylammonium
TDI	Täglich duldbare Aufnahme (engl.: tolerable daily intake)
TISAB	Gesamtionenstärke-Einstellpuffer (engl.: total ionic strength adjusting buffer)
TFA	Trifluoressigsäure
ToF	Flugzeitmassenspektrometer (engl.: time-of-flight)
UPLC	Ultra-Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (engl.: ultra high performance liquid chromatography)
WAX	Schwacher Anionenaustauscher (engl.: weak anion exchange)



# Inhaltsverzeichnis

<b>Einleitung</b> .....	<b>1</b>
<b>1 Theoretische Grundlagen</b> .....	<b>3</b>
1.1 Per- und polyfluorierte Tenside (PFT): Beschreibung der Stoffklasse .....	3
1.1.1 Chemische und physikalische Eigenschaften von PFT .....	4
1.1.2 Toxizität von PFT .....	6
1.2 Verwendung und Produktion von PFT .....	7
1.2.1 Herstellungsverfahren.....	7
1.2.2 Verwendung von PFT in galvanischen Betrieben .....	8
1.3 Analytik von PFT .....	10
1.3.1 Probenvorbereitung .....	10
1.3.2 Kopplung von LC-MS mittels Electrospray-Ionisation (ESI).....	12
1.3.3 Analytik von PFT mittels HPLC-ESI-MS/MS.....	13
1.4 Umweltmonitoring von PFT .....	15
1.4.1 Oberflächengewässer .....	15
1.4.2 Ozeane, Grund- und Trinkwasser .....	18
1.4.3 Luft .....	19
1.4.4 Böden und Sedimente.....	20
1.4.5 Biota und der Mensch.....	21
1.4.6 Transformationsreaktionen.....	22
1.4.7 6:2 FTS in der Umwelt .....	24
1.4.8 Zeitliche Trends von PFT-Profilen in der Umwelt.....	26
1.5 Leit- und Orientierungswerte sowie Verwendungsbeschränkungen von PFT.....	28
1.6 Substitution von PFOS und PFOA .....	29
1.6.1 Alternativprodukte für PFOS in galvanischen Betrieben.....	30
1.7 Reinigungsverfahren für PFT-haltige Wässer.....	30
1.7.1 Abbauende Verfahren.....	31
1.7.2 Reinigungsverfahren für 6:2 FTS belastete Wässer.....	34
1.7.3 Reinigungsverfahren für PFT in galvanischen Betrieben.....	35
<b>2 Aufgabenstellung und Zielsetzung</b> .....	<b>36</b>
<b>3 Ergebnisse und Diskussion</b> .....	<b>37</b>
3.1 Analytik von PFT in chromathaltigen Wässern .....	37
3.1.1 HPLC-MS/MS Methodenoptimierung.....	38

3.1.2	Probenvorbereitung zur Analyse von PFT aus chromathaltiger Lösung.....	41
3.1.3	Bestimmung von PFT-Gehalten in galvanischen Abwässern .....	44
3.2	PFCA-Bildung beim elektrolytischen 6:2 FTS Abbau .....	46
3.2.1	Elektrolyse von 6:2 FTS in 0,2 M Schwefelsäure .....	46
3.2.2	Einflussgrößen auf den elektrolytischen 6:2 FTS-Abbau.....	48
3.3	Eliminierung von PFT mittels Elektrolyse .....	50
3.3.1	Eliminierung von 6:2 FTS bei der Elektrolyse in verdünnter Schwefelsäure.....	51
3.3.2	6:2 FTS Eliminierung aus Abwasser durch Elektrolyse .....	53
3.3.3	Untersuchungen zu möglichen Ursachen der 6:2 FTS Eliminierung.....	54
3.3.3.1	Untersuchungen zur Elektrosorption .....	58
3.3.3.2	Explorative Studien zur 6:2 FTS-Eliminierung mittels Aerosol-Austrag.....	64
3.4	PFT Eliminierung mittels Aerosol-Austrag.....	66
3.4.1	Glasapparatur zur Generierung von Aerosolen.....	66
3.4.2	Kinetik der PFT Eliminierung mittels Aerosol Austrag.....	70
3.4.3	Reproduzierbarkeit der 6:2 FTS-Eliminierung.....	74
3.4.4	Einflussparameter auf die Eliminierung.....	76
3.4.4.1	Einfluss der Matrix .....	76
3.4.4.2	Einfluss der Porosität der Fritten.....	78
3.4.4.3	Einfluss der Gasflüsse .....	82
3.4.4.4	Einfluss der 6:2 FTS Startkonzentration .....	83
3.4.5	6:2 FTS Eliminierung durch Aerosol-Austrag in galvanischen Abwässern.....	89
3.4.6	Eliminierung der perfluorierten Tenside PFOS, PFOA und PFBS .....	91
3.4.7	Aerosol-basierte Eliminierung von Tensiden im Chromelektrolyten.....	92
3.4.8	Sammeln der gebildeten Aerosole.....	94
3.4.8.1	Entwicklung einer Glasapparatur zum Sammeln der Aerosole .....	94
3.4.8.2	Analyse der gesammelten Aerosole.....	97
3.4.9	Aufnahmen mit einer Hochgeschwindigkeitskamera .....	98
<b>4</b>	<b>Zusammenfassung .....</b>	<b>103</b>
<b>5</b>	<b>Ausblick.....</b>	<b>105</b>
<b>6</b>	<b>Experimenteller Teil .....</b>	<b>106</b>
6.1	Geräte und Materialien .....	106
6.2	Chemikalien .....	107
6.3	Analytische Methoden .....	108
6.3.1	PFT Messungen.....	108

6.3.1.1	HPLC-MS/MS-Methoden.....	108
6.3.1.2	Quantifizierung der PFT.....	112
6.3.2	ICP-OES Messungen.....	112
6.3.3	Fluorid-Messungen.....	112
6.3.4	REM-EDX-Messungen.....	113
6.4	Probenvorbereitung.....	113
6.4.1	Flüssig-Flüssig-Extraktion (LLE) .....	113
6.4.2	Festphasenextraktion (SPE) .....	113
6.5	Versuchsdurchführungen.....	114
6.5.1	Elektrolyseversuche .....	114
6.5.1.1	Elektrolyseversuche zum 6:2 FTS-Abbau.....	114
6.5.1.2	PFT Eliminierung mittels Elektrolyse .....	115
6.5.1.3	Auffangen der gebildeten Aerosole mit Sorbentien .....	117
6.5.2	Eliminierungsversuche zur Aerosolbildung mittels Gaseintrag .....	117
6.5.2.1	Aerosolbildung durch Gaseintrag mittels Fritten.....	117
6.5.2.2	Optimierter Versuchsaufbau zur Aerosolgenerierung mit Glasapparaturen	118
6.5.2.3	Sammeln der Aerosole .....	119
6.5.3	Aufnahmen mit der Hochgeschwindigkeitskamera .....	119
<b>7</b>	<b>Anhang .....</b>	<b>120</b>
7.1	Ergänzende Abbildungen.....	120
7.2	Abbildungsverzeichnis .....	124
7.3	Tabellenverzeichnis .....	129
<b>8</b>	<b>Literaturverzeichnis .....</b>	<b>131</b>





## Abstract

Fluorinated surfactants are used in manifold industrial applications and consumer goods due to their outstanding and unique physical-chemical properties. However, they are also under discussion due to their persistence, possible toxicity to humans as well as bioaccumulation of long-chain representatives. Fluorinated surfactants are used amongst others in electroplating manufacturing. Nowadays, 6:2 fluorotelomeric sulfonate (6:2 FTSA) is applied in many companies as a substitute for perfluorooctanoic sulfonate (PFOS), which formerly was almost exclusively used for that purpose. So far, satisfying methods for the treatment of fluorosurfactant-containing electroplating wastewater are still missing.

For the trace-analysis of perfluorinated alkylated acids (PFAA) as potential transformation products of 6:2 FTSA in chromium-containing matrix a solid phase extraction (SPE) was established. Therefor a hydrophilic lipophilic balanced SPE material was used and recovery rates of the different PFAA ranged from 75 to 120 %. Applying this SPE-method, perfluorinated carboxylic acids (PFCA) with chain length of C5, C6 und C7 were found in wastewater of an electroplating company. Experiments in a laboratory scale confirmed the electrolytic degradation of 6:2 FTSA to PFCA with a chain length  $\leq$  C7. However, the amount of those transformation products was relatively low ( $< 0.1$  % within 900 minutes of electrolysis).

In this work a new treatment method to remove fluorosurfactants from aqueous solutions has been established, especially from electroplating wastewater. The elimination technique is based on the generation of gas bubbles in solution by passing gas through fritted glass, which leads to an enrichment and scavenging of fluorosurfactants by rising gas bubbles and subsequent transport of the gas bubbles to the water surface. Finally the bubbles collapse and release an aerosol which is enriched with fluorosurfactants. These processes are also the reason for an elimination of fluorosurfactants during electrolysis when aerosol-formation takes place due to gas evolution.

Fluorinated surfactants are powerful in their surface activity. Therefore this method, which is based on surface effects, is selective for this class of compounds. This stands in contrast to other treatment options like adsorption or membrane processes.

By experiments that used aqueous solutions with defined matrix an elimination rate of  $> 99$  % within 60 minutes could be achieved for 6:2 FTSA. The 6:2 FTSA concentration decreased exponentially with a half-life of approximately 2 minutes under optimum conditions. When using fritted glass with a low pore diameter a faster elimination was observed. In respect to the gas flow rates no significant influence on the surfactant elimination was found between 3 and

30 ml·min<sup>-1</sup>·cm<sup>-2</sup>. However, if the surfactant content exceeds the characteristic concentration resulting in the formation of a foam layer, the elimination is hindered. Additionally, a high ionic strength is advantageous to achieve a reproducible, effective and fast elimination. In this respect, this method differs from other techniques like adsorption and membrane treatments, which usually suffer from a decrease in effectiveness in presence of high amounts of salts. Additionally, by applying the established method it is possible to reduce the fluorosurfactant concentration to < 0.3 µg·l<sup>-1</sup>. Other surfactants like PFOS and perfluorooctanoate (PFOA) could also be removed from aqueous solutions with elimination rates of 99.9 and 99.8 % within 60 minutes. The concentration of perfluorobutanoic sulfonate (PFBS) could only be decreased by 70 % due to its lower surface activity.

The investigated method was further applied successfully to different electroplating wastewater samples, whereas no sample pre-treatment was carried out. By collection of the released aerosols and drawing a corresponding mass balance, it was shown that the surfactants, which were removed from the solution, were contained in the aerosol phase. When comparing the surfactant concentrations in the released aerosols with those previously in solution, enrichment factors between 50 and 2000 were determined. Thus, there is the possibility of achieving a closed loop for the surfactants, especially due to the fact that only the surfactants but no other matrix components are enriched by the described procedure.

In respect to the aerosol formation process, visual examination by a high-speed camera confirmed the release of jet drops as a result of the gas bubble collapse at the solution surface.

## Einleitung

Per- und polyfluorierte Tenside (PFT) besitzen hervorragende und zum Teil einzigartige Eigenschaften für industrielle Prozesse und Haushaltsprodukte. Sie weisen jedoch ein problematisches Verhalten in Bezug auf Mensch und Umwelt auf wie Persistenz, potentielle Toxizität und Bioakkumulation der länger-kettigen PFT. Zudem sind PFT mittlerweile in der Umwelt weit verbreitet. Aus diesen Gründen stehen PFT seit Jahren im Blickpunkt der Öffentlichkeit und waren bzw. sind Gegenstand zahlreicher wissenschaftlicher Studien.

Bei der galvanischen Verchromung aus wässrigen Chrom(VI)-Elektrolyten werden auf Grund der elektrolytischen Wasserspaltung Wasserstoff- und Sauerstoffgasbläschen in der Lösung gebildet. Ohne entsprechende Gegenmaßnahmen würden diese Gasbläschen an der Oberfläche der Lösung kollabieren und in der Folge einen Sprühnebel bilden. Aus Arbeitsschutzgründen muss die Bildung dieses Sprühnebels weitestgehend reduziert werden. Dies kann durch die Zugabe von Tensiden und Ausbildung einer Schaumschicht erzielt werden kann. Auf Grund der hohen chemischen Beständigkeit der PFT sind diese für den Einsatz in den stark chromsäure-haltigen Lösungen hervorragend geeignet. Bis vor wenigen Jahren wurde zu diesem Zweck Perfluorooctansulfonsäure (PFOS) eingesetzt. Mittlerweile ist die Verwendung von PFOS jedoch eingeschränkt, sodass viele Betriebe auf alternative Produkte ausgewichen sind, z.B. auf das polyfluorierte Tensid 6:2 Fluortelomersulfonat (6:2 FTS). 6:2 FTS muss jedoch höher dosiert werden, um denselben Aerosolrückhalt wie PFOS zu erzielen. Zudem besteht die Möglichkeit, dass 6:2 FTS bei der galvanischen Verchromung elektrolytisch abgebaut wird. Inwieweit es dadurch zur Bildung bzw. Freisetzung von perfluorierten Abbauprodukten kommt, ist nicht bekannt.

Bisher gibt es nur verhältnismäßig wenige Informationen bezüglich der Toxikologie und des Umweltverhaltens von 6:2 FTS. Die Verbindung trägt jedoch schon jetzt erheblich zur PFT-Fracht in kommunalen Kläranlagen bei, wenn der Anteil des industriellen Abwassers hoch ist. Da Kläranlagen nicht in der Lage sind PFT aus dem Wasser zu entfernen, kommt es zur Freisetzung in die Oberflächengewässer und somit zu einer weitreichenden Verteilung.

Auf Grund der sehr hohen chemischen Stabilität sind abbauende Verfahren als Eliminierungsmethode für PFT-haltige Abwässer ungeeignet. Deswegen werden oft rückhaltende Techniken verwendet. Da PFT bei den gewöhnlich vorliegenden pH-Werten als dissoziierte Anionen vorliegen, bietet sich die Reinigung mit Ionenaustauschern an. Im Abwasser von galvanischen Betrieben befinden sich jedoch oft hohe Gehalte anderer Anionen, sodass eine Konkurrenz um die vorhandenen Adsorptions- und Austauscherplätze eintritt. Die verringerte Effektivität dieses Verfahrens zeigt sich anhand von verhältnismäßig kurzen Standzeiten der Adsorber bzw. an den

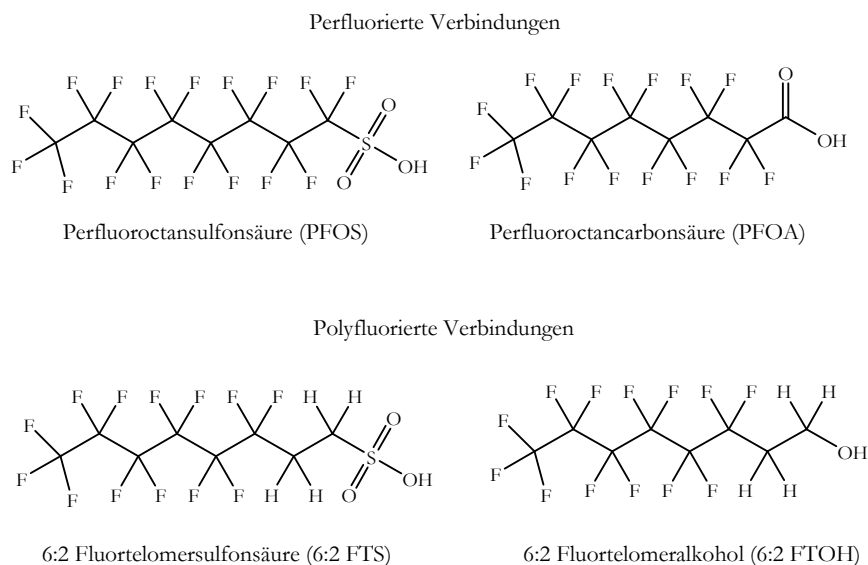
relativ hohen 6:2 FTS-Gehalten im innerbetrieblich gereinigten Abwasser ( $1-10 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$  6:2 FTS). Die Regenerierung der Adsorber mit wässrigen Lösungen ist zudem weder für PFOS noch für 6:2 FTS möglich. Um eine sichere Entsorgung zu gewährleisten, müssten die mit PFT beladenen Sorbentien einer Hochtemperaturverbrennung zugeführt werden. Bisher ist jedoch nicht bekannt, welche Temperaturen unter diesen Bedingungen benötigt werden, um eine Mineralisierung der PFT zu erreichen. Nachteilig ist zudem, dass die Verbrennung kostenintensiv und mit dem Verlust wertvoller Ressourcen verbunden ist.

Auf Grund der oben genannten Situation ergibt sich die Notwendigkeit, die bestehenden Verfahren der innerbetrieblichen Abwasserbehandlung zu optimieren, um den Eintrag von PFT in die Umwelt weitestgehend zu reduzieren.

# 1 Theoretische Grundlagen

## 1.1 Per- und polyfluorierte Tenside (PFT): Beschreibung der Stoffklasse

Unter dem Begriff per- und polyfluorierte Tenside (PFT) werden oberflächenaktive Substanzen zusammengefasst, die aus einer hydrophoben per- oder polyfluorierten Kohlenstoffkette und einer hydrophilen Kopfgruppe bestehen. Diese hydrophile Gruppe kann aus einer Carbonsäure oder einer Sulfonsäure bestehen, sodass die Stoffgruppe der PFT weiter in per- und polyfluorierte Carbonsäuren (PFCA) bzw. Alkylsulfonate (PFSA) eingeteilt wird [1]. Von großem Interesse sind hier jeweils die Verbindungen der Kettenlänge C8, die Perfluorooctansäure (PFOA) und Perfluorooctansulfonsäure (PFOS), da diese fast überall in der Umwelt nachgewiesen werden und meist in vergleichsweise hohen Konzentrationen vorkommen [2]. Da jedoch die Verwendung von kürzerkettigen PFT, Polyethern sowie polyfluorierten Verbindungen ansteigt, werden diese Verbindungen zunehmend diskutiert (vgl. Kap. 1.6.1). Das polyfluorierte Tensid 6:2 Fluortelomersulfonat (6:2 FTS)<sup>1</sup> besitzt ebenfalls acht Kohlenstoffatome. Dabei bezieht sich das Zahlenverhältnis 6:2 auf die Anzahl der fluorierten zu den nicht fluorierten Kohlenstoffatomen. Somit unterscheidet sich das Molekül von PFOS nur durch die Anwesenheit der 4 Wasserstoffatome. Aus diesem Grund wird 6:2 FTS auch als H<sub>4</sub>PFOS bezeichnet. Des Weiteren werden auch die polyfluorierten Telomeralkohole (FTOH) zur Stoffgruppe der PFT gezählt [1], wobei die Bezeichnung analog zum 6:2 FTS erfolgt. In Abbildung 1 sind die Strukturformeln der oben genannten Verbindungen dargestellt.



**Abbildung 1: Strukturformeln verschiedener PFT**

<sup>1</sup> Anstelle von 6:2 FTS wird im Englischen auch die Abkürzung 6:2 FTSA (6:2 Fluorotelomer sulfonic acid) verwendet.

### 1.1.1 Chemische und physikalische Eigenschaften von PFT

Die vielseitigen Einsatzgebiete von PFT sowohl in Industrieanwendungen als auch in Haushaltsprodukten resultieren aus den einzigartigen Eigenschaften dieser Stoffklasse [3]. Dazu zählen unter anderem die Oberflächenaktivität in wässrigen aber auch organischen Medien sowie die hohe thermische, chemische und biologische Stabilität [4]. Die hohe Elektronegativität des Elements Fluor, die drei nicht-bindenden Elektronenpaare sowie die gute Überlappung der 2s- und 2p-Orbitale mit denen des Kohlenstoffs tragen zu der hohen Bindungsstärke der C-F-Bindung bei [5]. Zudem ist der Van-der-Waals-Radius von Fluor mit 147 pm [6] genau so groß, dass die Kohlenstoffatome der Alkylkette von den umliegenden Fluoratomen sterisch abgeschirmt werden [2]. So ergeben sich hohe Bindungsenergien für die C-F-Bindung, die von 448 kJ/mol in  $\text{CH}_3\text{F}$  bis 486 kJ/mol für  $\text{CF}_4$  reichen [5]. Auf Grund der hohen Stabilität der Perfluoralkylkette hängt die Stabilität der perfluorierten Tenside von der funktionellen Gruppe sowie den Gegenionen ab [7]. Dazu ist in Tabelle 1 die thermische Beständigkeit verschiedener PFCA- und PFSA-Salze mit unterschiedlicher Kettenlänge bzw. verschiedener Gegenionen dargestellt. Für die untersuchten Salze ist die Stabilität der Sulfonsäuren höher als die der Carbonsäuren. Ein signifikanter Einfluss der Kettenlänge anhand der Daten kann nicht abgeleitet werden [7].

**Tabelle 1: Zersetzungstemperaturen von PFT verschiedener Kettenlänge [7]**

Zersetzungstemperatur <sup>a</sup> / °C						
Gegenion	PFCA				PFSA	
	C4	C7	C8	C9	C6	C8
Ammonium			215	218		386
Natrium		299	284	304	501	480
Kalium					507	514
Calcium	361	371	347	349	532	

a) Temperatur, bei der 50 % Massenverlust eintritt

Das Verhalten von Fluortensiden in der Umwelt und in industriellen Prozessen wird unter anderem beeinflusst von Parametern wie Wasserlöslichkeit, Dampfdruck und  $\text{pK}_s$ -Wert. In Tabelle 2 ist die Wasserlöslichkeit von PFOA, PFOS, 8:2 FTOH sowie die der kürzerkettigen Perfluorbutansulfonsäure (PFBS) angegeben, welche deutlich besser wasserlöslich ist als PFOS.

**Tabelle 2: Wasserlöslichkeit einiger PFT [2]**

Verbindung	Wasserlöslichkeit / $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$
PFOA	$3,40\cdot 10^3$
PFOS-K	$4,98\cdot 10^2$
PFBS-K	$4,62\cdot 10^4$
8:2 FTOH	$1,94\cdot 10^{-1}$

Die Dampfdrücke von PFT in der deprotonierten Form sind gering [2]. So wurde für das Kalium-Salz von PFOS ein Dampfdruck von  $3,31\cdot 10^{-4}$  Pa bestimmt [8]. Für die freie Säure wurde mittels Quantitativer Struktur-Wirkungs-Beziehung (QSAR) ein deutlich höherer Dampfdruck von  $3,2\cdot 10^{-1}$  Pa berechnet. Nach Barton et al. [9] ist der Dampfdruck der freien Säure von PFOA (5,2 Pa) ebenfalls etwa drei Größenordnungen höher als der des Ammonium-Salzes ( $3\cdot 10^{-3}$  Pa). Perfluorierte Säuren (Carbon- und Sulfonsäuren) sind auf Grund der starken Polarisierung der C-F-Bindung immer acider als die entsprechenden, nicht-fluorierten Alkylsäuren [1]. Die PFAS sind starke Säuren, die unter Umweltbedingungen stets deprotoniert vorliegen [2]. Für PFOS wurde von Cheng et al. ein  $\text{pK}_s$ -Wert von  $<1$  ermittelt [10]. Die in der Literatur angegebenen  $\text{pK}_s$ -Werte von PFOA weichen deutlich voneinander ab und reichen von  $\text{pK}_s < 1$  bis 3,8 [2]. Angeblich erschweren die hohe Oberflächenaktivität sowie Micellenbildung von PFOA die experimentelle  $\text{pK}_s$ -Wert-Bestimmung [11].

PFT besitzen hervorragende tensidische Eigenschaften. Eine Verbindung wird als Tensid bezeichnet, wenn sie in der Lage ist, die Oberflächenspannung eines Mediums effektiv zu senken. Diese Eigenschaft beruht auf der Orientierung des Tensids an der Grenzfläche [5]. Nicht-fluorierte Tenside sind amphiphil, das heißt, sie besitzen einen hydrophilen und einen lipophilen Molekülteil. PFT hingegen unterscheiden sich in dieser Hinsicht von gewöhnlichen Tensiden, da die Perfluoralkylkette sowohl hydrophob als auch lipophob ist. Der Grund hierfür ist die geringe Polarisierbarkeit des Fluors, die sterische Abschirmung der Kohlenstoffatome und folglich schwache inter- und intramolekulare Wechselwirkungen [2]. Somit erhalten perfluorierte Verbindungen die Fähigkeit, sowohl wasser- als auch öl-, schmutz- und fettabweisend zu sein. Zudem sind sie – im Gegensatz zu herkömmlichen Tensiden – auch in organischen Medien aktiv [4]. PFT besitzen eine höhere Oberflächenaktivität als ihre strukturgleichen, nicht-fluorierten Analoga und sind somit schon bei sehr geringen Konzentrationen aktiv [5]. Die Oberflächenspannung von Wasser kann durch die Zugabe von PFT bis auf  $10\text{-}15 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$  gesenkt werden [4].

### 1.1.2 Toxizität von PFT

Die toxischen Wirkungen von PFT sind bisher nicht zweifelsfrei geklärt. Sowohl PFOS als auch PFOA wurden jedoch bezüglich ihrer Kanzerogenität in die Kategorie 3 eingestuft, sie gelten somit als möglicherweise krebserregend für den Menschen [12]. Die Kombination aus ihrer langen Verweildauer im menschlichen Körper mit der nachgewiesenen toxischen Wirkung in Tierversuchen gilt als besorgniserregend [12]. Für PFT wird kein genotoxisches Wirkungspotenzial vermutet [13, 14] und die akute Toxizität gilt als mäßig. So beträgt beispielsweise die Lethale Dosis  $LD_{50}$  bei Ratten für PFOA 500 mg/kg Körpergewicht [15]. Vom 6:2 FTS-Hersteller DuPont wurde für die freie Säure des 6:2 FTS in Studien mit Ratten ein  $LD_{50}$ -Werte von 1871 mg/kg ermittelt. 6:2 FTS gilt somit nicht als akut toxisch [16]. In Tierversuchen konnte gezeigt werden, dass PFOA und PFOS gut vom Körper aufgenommen aber schlecht wieder abgegeben werden [17]. Versuche mit Affen führten bei erhöhter PFOS-Exposition zu Gewichtsabnahmen, Lebervergrößerungen sowie einem veränderten Cholesterolgehalt [18]. Bei Ratten wurde nachgewiesen, dass PFOA Lebertumore verursacht [13] und dass verschiedene PFCA als Agonisten für sogenannte Peroxisom-Proliferator-aktivierte Rezeptoren (PPAR) in der Leber wirken [19]. Diese PPAR beeinflussen die Genexpression und somit morphologische und biochemische Prozesse [15]. Zudem wurde in Versuchen mit Mäusen ein immunotoxisches Potential für PFOA nachgewiesen [17]. Bezüglich der Reproduktionstoxizität von 6:2 FTS bei Regenwürmern wurde eine No Observed Effect Concentration (NOEC) von 150 mg/kg ermittelt. Die Reproduktionstoxizität von 6:2 FTS ist somit geringer als die von PFOS (NOEC von 40 mg/kg) [20].

PFT werden im Körper nicht metabolisiert und sind hauptsächlich im Blutplasma sowie in Niere und Leber zu finden [17]. Im Blutplasma liegt PFOA hauptsächlich gebunden an das Protein Albumin vor, welches eine bedeutende Rolle für den Transport von Fettsäuren spielt [21]. Die Halbwertszeiten, die von Olsen et al. [22] bestimmt wurden, betragen im Blutserum des Menschen für PFOS 4,8 und für PFOA 3,8 Jahre. Daten zur Humantoxikologie sind rar und oft sind die Ergebnisse nicht eindeutig: So wurde zwar im Jahr 1993 ein signifikanter Zusammenhang zwischen Prostatakrebsmortalität und Beschäftigungsdauer in der PFOA-Produktion bei der Firma 3M festgestellt, doch eine Folgestudie im Jahr 2001 konnte diesen Zusammenhang nicht bestätigen [23]. Alexander et al. konnten einen statistisch signifikanten Zusammenhang zwischen Blasenkrebs und PFOS-Exposition aufgrund der begrenzten Anzahl an Daten nur vermuten [24]. Weitere humantoxikologische Studien assoziierten eine erhöhte PFT-Exposition mit einer verringerten Immunantwort [25] sowie Asthma bei Kindern [26]. Zudem gibt es Hinweise auf einen Zusammenhang zwischen der PFOS- und PFOA-



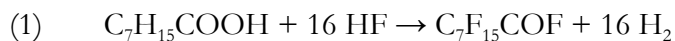
Konzentration im Blutplasma und Gesamtcholesterol im Blut von Erwachsenen [27]. Es besteht zudem die Möglichkeit, dass zusätzliche Wechselwirkungen mehrerer Umweltschadstoffe auftreten: So konnte mit Hilfe von Zelltests gezeigt werden, dass PFOS die Genotoxizität von Cyclophosphamid deutlich erhöht [28].

## 1.2 Verwendung und Produktion von PFT

Auf Grund ihrer einzigartigen Eigenschaften (vgl. Kap. 1.1.1) werden PFT vielfältig eingesetzt [1, 5, 29, 30]. PFOS findet unter anderem Verwendung in der Papierveredelung, Spezialchemie, Foto- und Halbleiterindustrie, Medizintechnik, Oberflächenmodifikation und in der metallverarbeitenden Industrie [1]. Zudem ist PFOS in vielen Produkten wie Textilien, Teppichen, Ledermöbeln, Papier und Verpackung, Farben, Feuerlöschern und hydraulischen Flüssigkeiten enthalten [1]. PFOA wird überwiegend als Emulgator in der Produktion von Fluorpolymeren wie Polytetrafluorethylen (PTFE) und Polyvinylidenfluorid (PVDF) sowie bei der Textilveredelung eingesetzt. Zudem sind diverse PFCA auch in zahlreichen Produkten wie beispielsweise Tonern, Halbleitern, Reinigungsformulierungen und Poliermitteln enthalten [29].

### 1.2.1 Herstellungsverfahren

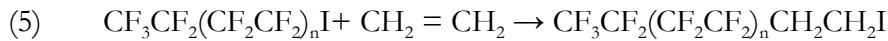
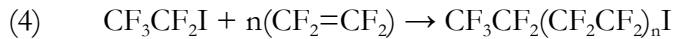
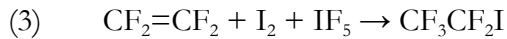
Die Firma 3M begann bereits Ende der 40er Jahre mit der Produktion von fluororganischen Verbindungen mittels elektrochemischer Fluorierung (ECF) [31], welche im Folgenden am Beispiel von PFOA und PFOS beschrieben ist: Bei dem ECF-Prozess wird das zu fluorierende Tensid in Fluorwasserstoff bei ca. 4,5 bis 7 V elektrolysiert. Dabei entsteht Perfluorocarbononylfluorid (PFOAF) (1) bzw. Perfluorocarbonosulfonylfluorid (PFOSF) (2) [1, 32].



Bei dem Prozess werden auch verschiedene Nebenprodukte wie z.B. Homologe höherer und niedriger Kettenlänge, verzweigte, cyclische sowie hochmolekulare fluororganische Verbindungen gebildet [32]. PFOSF und PFOAF sind wichtige Ausgangsstoffe für eine Vielzahl fluororganischer Verbindungen. So wird durch Hydrolyse von PFOSF PFOS hergestellt.

Als ein weiteres Verfahren zur Produktion von PFT wird die Fluortelomerisierung eingesetzt [33, 34]. Dabei wird zunächst Iodpentafluorid mit Iod und Tetrafluorethylen zu Pentafluoriodethan umgesetzt (3). Dieses wird anschließend mit Tetrafluorethylen telomerisiert (4), sodass lineare Homologe mit einer geraden Anzahl an Kohlenstoffatomen gebildet werden. Nach Reaktion mit

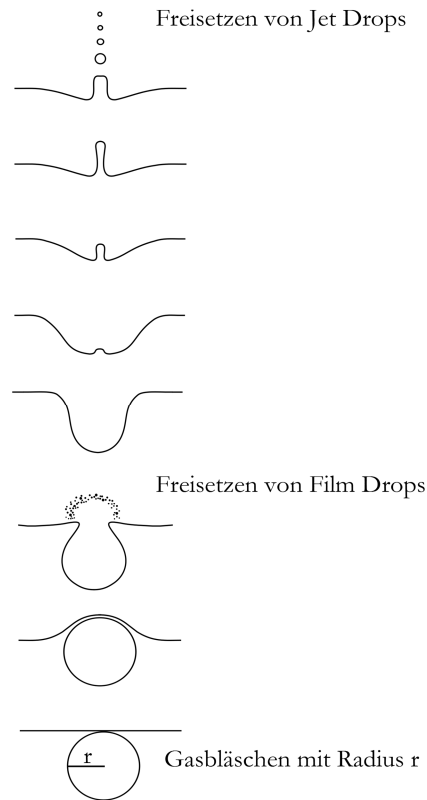
Ethylen entsteht schließlich Perfluoralkylethyliodid (5), welches dann zu den gewünschten Produkten wie Alkoholen, Sulfonaten oder Carboxylaten weiter umgesetzt wird [34].



Nach Angaben, die der U.S. EPA (Environmental Protection Agency) vorliegen, war die Firma 3M der größte Produzent von PFOSF. Gemäß 3M betrug die Produktion im Jahr 1997 1848 t. Bezüglich der gesamten Produktionsmenge von PFOSF wurden jedoch keine Angaben gemacht [8]. Paul et al. [35] schätzten die gesamte globale PFOSF Produktion von 1970 bis 2002 auf 122.500 t. Im Mai 2000 kündigte das Unternehmen 3M an, die Herstellung von Produkten, die auf PFOSF basieren, also auch PFOS, einzustellen [8]. In China stieg daraufhin die PFOS-Produktion von ca. 30 t im Jahr 2002 auf ungefähr 247 t im Jahr 2006 an [36]. Bezüglich der Perfluorcarbonsäuren veröffentlichten Prevedouros et al. Daten zur Emission und zum Transport [29]. Demnach wurden im Jahr 1999 weltweit 260 Tonnen PFOA als Ammoniumsalz produziert. 5-10 % dieser Menge wurden als direkte Emissionen hauptsächlich ins Wasser, aber auch in die Luft abgegeben. Zwischen 1951 und 2004 beliefen sich die geschätzten Emissionen dieses Salzes auf 400-700 t.

### 1.2.2 Verwendung von PFT in galvanischen Betrieben

Bei der galvanischen Verchromung aus wässrigen Chrom(VI)-Elektrolyten werden auf Grund der elektrolytischen Wasserspaltung Wasserstoff- und Sauerstoffgasbläschen in der Lösung gebildet [37]. Ohne entsprechende Gegenmaßnahmen würden diese Gasbläschen an der Oberfläche der Lösung kollabieren und in der Folge einen Sprühnebel bilden [38]. Eine an der Oberfläche kollabierende Gasblase kann dabei durch zwei verschiedene Mechanismen Aerosole freisetzen, wie in Abbildung 2 schematisch gezeigt ist [39]: Beim Aufsteigen der Gasblase bildet sich zunächst an der Oberfläche der Lösung eine Flüssigkeitslamelle aus, welche beim Zerreißen eine große Anzahl sogenannter Film Drops freisetzt [40]. Auf Grund der Beschleunigung der oberflächlichen Flüssigkeitsschichten entlang der entstandenen Aushöhlung kommt es zu Scherströmen, die in der Mitte aufeinandertreffen, sodass es zu gegenläufigen Flüssigkeitsjets kommt. Der aufwärts gerichtete Jet wird instabil und zerfällt in Folge dessen in sogenannte Jet Drops [41].



**Abbildung 2: Entstehung von Film und Jet-Drops in Folge von kollabierenden Gasbläschen an der Flüssigkeitsoberfläche [37]**

Der gebildete chromsäure-haltige Sprühnebel wirkt stark korrosiv [38]. Zudem ist Chrom(VI) der Klasse I der krebserzeugenden Stoffe zugeordnet [42]. Dies bedeutet, dass aus Arbeitsschutzgründen der Sprühnebel weitestgehend vermieden werden muss. Durch die Zugabe von Tensiden kann dies erreicht werden [43]. Dafür sind zwei verschiedene Effekte verantwortlich, die beide auf einer Senkung der Oberflächenspannung der Lösung basieren: Zum einen wird die Größe der gebildeten Gasbläschen reduziert, so dass diese mit einer verringerten Geschwindigkeit an die Oberfläche aufsteigen und somit auch mit einer reduzierten Energie zerplatzen. Zum anderen wird durch die herabgesetzte Oberflächenspannung die Energie, mit der die Tröpfchen die Lösung verlassen, erniedrigt [38]. Dabei wird jedoch vermutet, dass nicht primär die Oberflächenspannung sondern die Oberflächendehnungsviskosität beim Kollabieren der Gasbläschen einen entscheidenden Einfluss besitzt [44]. Bezüglich der Bildung von Jet Drops reduziert die Zugabe von Tensiden die Geschwindigkeit des aufsteigenden Jets, sodass die Anzahl der freigesetzten Jet Drops reduziert wird [44]. Die Wirkung, dass eine niedrigere Oberflächenspannung zu einer deutlichen Verminderung des Sprühnebels führt (mehr als 98 %), ist in zahlreichen Publikationen beschrieben [38, 45-48]. Die Schaumbildung ist dabei unter anderem von der Elektrolytlösung abhängig [37]. Es wird zudem vermutet, dass die Schaumdecke keinen großen Einfluss auf die Reduzierung des Sprühnebels besitzt [37, 42].

Auf Grund der hohen chemischen Beständigkeit der PFT sind diese für den Einsatz in den stark chromsäure-haltigen Lösungen hervorragend geeignet. Bis vor einigen Jahren wurde PFOS bevorzugt in galvanischen Betrieben eingesetzt [46]. Die Verwendung von PFOS wurde jedoch beschränkt und viele Betriebe stellten deswegen auf das polyfluorierte Tensid 6:2 FTS um [45, 49]. Weltweit wurden laut Angaben eines Herstellers bereits im Jahre 2011 polyfluorierte Tenside in großen Mengen als Nachfolgeprodukte für PFOS und PFOA eingesetzt [50].

### 1.3 Analytik von PFT

Eine frühe Methode von Wickbold aus dem Jahr 1954 basiert auf einer quantitativen Verbrennung fluororganischer Verbindungen mit anschließender Fluoridbestimmung [51]. Anionische fluorierte Tenside können ebenfalls mittels methylenblauaktiver Substanzanalyse gemessen werden [52]. Diese Methoden erfassen jedoch auch andere Substanzklassen und sind daher nicht selektiv für PFT. Bezüglich der Analyse mit chromatographischen Verfahren erwiesen sich PFT lange als problematisch: Auf Grund der Dampfdrücke können mit der schon relativ früh zur Verfügung stehenden Gaschromatographie (GC) nur Fluortelomeralkohole analysiert werden [53]. Die Bestimmung verschiedener PFT ist nach Derivatisierung als Alkylester [54, 55] und als Anilide [56] mittels GC möglich. Flüssigchromatographische (LC)-Methoden basieren oft auf UV-VIS- oder Fluoreszenzdetektion. Da die PFT bei diesen Detektionsarten aber keine Absorption zeigen, ist eine Derivatisierung erforderlich [57]. Hori et al. nutzen HPLC mit Leitfähigkeitsdetektion für die Analyse von verschiedenen PFT. Auf Grund der hohen Nachweisgrenzen ist diese Methode für die Umweltanalytik jedoch nicht ausreichend [58]. Erst mit der Einführung der Elektrospray-Ionisation (ESI) wurde die Analytik von PFT routinemäßig mit genügend hoher Sensitivität und Selektivität mittels Flüssigchromatographie-Massenspektrometrie (LC-MS) möglich [53].

#### 1.3.1 Probenvorbereitung

In der Literatur sind zahlreiche Methoden für die Aufarbeitung von Proben, Analytanreicherung, die Extraktion aus der Matrix sowie Aufreinigung von Extrakten in Abhängigkeit der Matrix beschrieben [59]. Für wässrige Proben wird dazu meist eine Festphasenextraktion (SPE) oder Flüssig-Flüssig-Extraktion (LLE) verwendet. In Tabelle 3 sind einige entsprechende Methoden aufgelistet.

**Tabelle 3: Methoden der Probenaufarbeitung für die Analyse von PFT**

<b>Analyten</b>	<b>Probenvorbereitung mit SPE</b>	<b>Ref.</b>
PFAS (C6, C8) PFCA (C8)	C18 Material Supelclean ENVI-18	[60]
PFAS (C4, C6, C8) PFCA (C4-C12)	C18 Material Strata X	[61]
PFAS (C4, C6, C8) PFCA (C8, C9)	C18 Material Sep-pak tC18, Hydrophilic-Lipophilic-Balanced (HLB) Material	[62]
PFAS (C6, C8) PFCA (C7-C14)	Hydrophilic-Lipophilic-Balanced (HLB) Material	[63]
PFAS (C4, C6, C8) PFCA (C4-C18) 6:2 FTS	Weak Anion Exchange (WAX) Material	[64]
PFAS (C8) PFCA (C8)	Funktionalisierte Carbon-Nanotubes	[65]
<b>Probenvorbereitung mit LLE</b>		
PFCA (C6-C10)	Ethylacetat/Hexan 1:1 mit Tetrabutylammonium (TBA) als Ionenpaarreagenz	[57]
PFSA (C6, C8) PFCA (C8)	Methyl-tert-Butylether (MTBE), Zugabe von TBA	[66]
PFAS (C8)	Diethylether, Zugabe von TBA	[67]

Bezüglich der SPE Kartuschen wurden bei HLB Materialien geringere Blindwerte als bei C18-Materialien beobachtet [62], wohingegen WAX-Materialien besonders für die Extraktion von kürzerkettigen PFT (<C6) geeignet sind [59]. Prinzipiell soll die Verwendung einer LLE verglichen mit einer SPE zu saubereren Extrakten und somit zu einer geringeren Ionensuppression führen [68], wobei jedoch bei Flüssig-Flüssig-Extraktionen in Abhängigkeit der Kettenlänge und des Extraktionsmittels geringere Wiederfindungsraten auftraten [59]. Auf Grund des hohen zeitlichen Aufwands dieser manuellen Methoden werden zunehmend auch automatisierte Methoden genutzt. So werden verschiedene PFT vor der HPLC-Trennung auf einer kurzen chromatographischen Säule angereichert und mit Hilfe einer entsprechenden Säulenschaltung direkt auf die Trennsäule eluiert [69].

Die Analytik von PFT aus Proben der galvanischen Industrie stellt eine besondere Herausforderung dar, da diese Proben sehr hohe Konzentrationen an Chromat bzw. Dichromat

enthalten können (bis zu  $400 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ ). Viele Phasenmaterialien der SPE-Kartuschen sind unter diesen Bedingungen nicht mehr stabil. Für die Analyten PFOS, PFBS sowie 6:2 FTS wurde für diese Matrix eine Probenvorbereitung auf Basis der LLE mit Ethylacetat entwickelt, wobei Bestimmungsgrenzen von ca.  $0,5$  bis  $1 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$  erzielt wurden [70].

### 1.3.2 Kopplung von LC-MS mittels Electrospray-Ionisation (ESI)

Obwohl die GC-MS Kopplung schon in den 1960er Jahren realisiert wurde [71], stellte die Kombination von LC mit MS lange Zeit eine große Herausforderung dar [72]. Das LC-MS Interphase muss zum einen in der Lage sein, die verhältnismäßig großen Mengen an Lösemittel und daraus resultierenden hohen Gasflüsse abzuleiten. Zudem müssen die Analyten, die einen geringen Dampfdruck besitzen, in die Gasphase überführt werden [72]. Mit der Einführung der Electrospray-Ionisation (ESI) durch John B. Fenn in den 1980-er Jahre wurde dieses Problem gelöst [73]. Das ESI-Prinzip beruht darauf, dass die Probenlösung durch eine Kapillare, an der eine Hochspannung anliegt, in die ESI-Quelle gelangt (siehe Abbildung 3) [73].

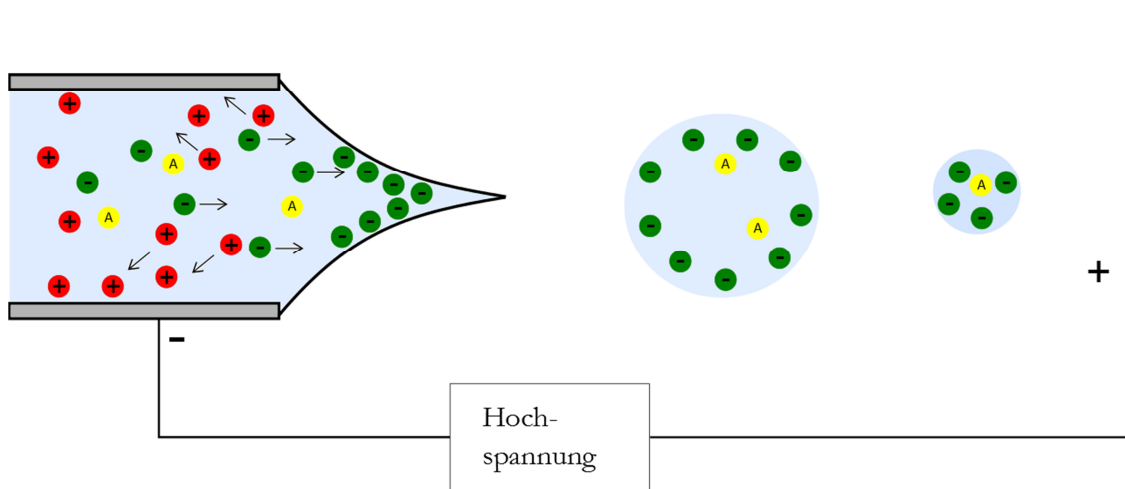


Abbildung 3: Schematische Darstellung der Elektro-Spray-Ionisation [74]

Auf Grund des elektrischen Felds kommt es zur elektrophoretischen Wanderung der Ionen an der Spitze der Kapillaren [75]. Angenommen, es liegt eine negative Spannung an der Kapillare an, führt dies dazu, dass Anionen von der Gegenelektrode angezogen werden, während Kationen zur Kapillarwand migrieren [76]. Dem elektrischen Feld steht die Oberflächenspannung der Lösung entgegen und nur wenn das angelegte Feld hoch genug ist, kommt es zur Ausbildung eines dynamischen Flüssigkeitkegels (Taylor Konus), der mit Anionen angereichert ist [75]. Wenn in Folge der Anreicherung der gleichgeladenen Ionen die Coulomb-Kräfte größer sind als die

Oberflächenspannung kommt es zur Freisetzung von Tröpfchen [77]. Durch Verdampfung des Lösungsmittels durch einen geheizten Gasstrom verringert sich der Durchmesser der Tröpfchen, bis das sogenannte Rayleigh-Limit erreicht ist, an dem die elektrostatische Abstoßung die Oberflächenspannung ausgleicht [75]. Unterhalb dieses Wertes kommt es zur sogenannten Coulomb-Explosion, also der Teilung des Tropfens in mehrere kleinere Tröpfchen [73]. Die anschließende Bildung der gasförmigen Ionen kann durch zwei Modelle beschrieben werden [74]: Das Charge-Residue-Model (CRM) geht davon aus, dass sich die zuvor genannten Prozesse solange wiederholen, bis das komplette Lösungsmittel verdampft ist und Ionen in der Gasphase zurückbleiben [74]. Das Ion Evaporation Model (IEM) postuliert jedoch, dass ab einem bestimmten Tröpfchenradius die direkte Emission von kleinen Ionen in die Gasphase eintritt [78]. Die Entwicklung der HPLC-ESI-MS-Kopplung führte zu einer erheblichen Verbesserung der Analytik von PFT und wird heutzutage als Routinemethode eingesetzt [53]. Dabei findet häufig die Tandem-Massenspektrometrie Anwendung. Damit werden verschiedene Techniken bezeichnet, die mindestens zwei Stufen der massenspektrometrischen Analyse beinhalten [79]. Ist eine Quantifizierung der Analyten gewünscht, werden dafür häufig Triple-Quadrupol-Massenspektrometer (QqQ) eingesetzt. Die im Quadrupol 1 massenselektierten Ionen gelangen in die Kollisionszelle q, in der die Fragmentierung der Ionen stattfindet. Daraufhin werden die Fragment-Ionen im Quadrupol 3 analysiert. Die Tandem MS bringt im Vergleich zur MS einen zusätzlichen Selektivitätsgewinn [79].

### 1.3.3 Analytik von PFT mittels HPLC-ESI-MS/MS

Die flüssigchromatographische Trennung von PFT erfolgt hauptsächlich an Umkehrphasen [80]. Wie die Übersicht von stationären und mobilen Phasen in Tabelle 4 zeigt, werden dabei hauptsächlich C18 und C8- Materialien, aber auch fluoridierte und Mischphasen eingesetzt [61, 81]. Als Eluent dient meist eine Mischung aus Wasser und Methanol bzw. Acetonitril. Es hat sich gezeigt, dass sich Ammoniumacetat als Additiv der mobilen Phase vorteilhaft auf die Peakbreite, das Signal-to-Noise Verhältnis (S/N) sowie die Reproduzierbarkeit der Retentionszeit auswirkt [82]. Zudem erhöht Ammoniumacetat den Responsefaktor von PFOS und PFOA [83].

Auch die Ultra-Performance-Flüssigchromatographie (UPLC) wurde für die PFT-Analytik eingesetzt. Sie ermöglicht beispielsweise die Trennung von 9 PFT in 7 Minuten [84].

**Tabelle 4: HPLC Methoden für die Analytik von per- und polyfluorierten Verbindungen**

Analyten	Stationäre Phase	Mobile Phase	Ref.
PFOS, PFOSA, Et-PFOSA, t-Bu-PFOSA	Luna C18	Methanol/Wasser, 0,1 mM Ammoniumacetat	[85]
PFCA (C6-C10) PFSA (C6-C10), PFOSA 6:2 FTS	Betasil C18	Methanol/Wasser, 2 mM Ammoniumacetat	[86]
PFOS, PFOA	Zorbax C18	Acetonitril/Wasser, 10 mM Ammoniumacetat	[87]
PFCA (C6-C14)	Zorbax C8	Acetonitril/Wasser, 0,15 Vol % Essigsäure	[88]
PFCA (C4-C18), PFSA (C4-C8), PFOSA, 6:2 FTS, FTOH, Fluortelomercarbonsäuren (FTCA)	Betasil C8	Methanol/Wasser, 2 mM Ammoniumacetat	[64]
PFOS-Isomere	Pentafluorphenyl (PFP)	Methanol/Wasser, 4 mM Ammoniumacetat	[81]
PFCA (C4-12), PFSA (C4-C8)	Nucleodur Sphinx (Propylphenyl, C18)	Acetonitril/Methanol/Wasser, 10 mM Ammoniumacetat	[61]

Berger et al. untersuchten den Einfluss verschiedener Massenanalytoren auf die Detektion von verschiedenen PFT [82]. Es wurden ein Time-of-Flight (ToF), eine Ionenfalle (IT) sowie ein triple-Quadrupol (QqQ) verglichen. Im negativen ESI-Modus werden PFT gewöhnlich als dissoziierte Säuren  $[M-H]^-$  beobachtet [53]. Die ToF-Messungen der PFCA zeigten in Abhängigkeit der Cone-Spannung hauptsächlich decarboxylierte  $[M-CO_2-H]^-$  oder deprotonierte  $[M-H]^-$  Ionen [82]. Zudem wurde die Fragmentierung sowohl im MS<sup>2</sup>-Modus der Ionenfalle als auch bei MS/MS-Experimenten des triple-Quadrupol untersucht: In beiden Fällen waren bei PFOS die Ausbeuten der Produktionen sehr gering [82]. Mit ToF-MS und QqQ-MS konnte für alle untersuchten Verbindungen eine bessere Nachweisgrenze als mit IT-MS erzielt werden. Die Ionenfalle ist jedoch gut geeignet, um Informationen zu Strukturen der Isomere zu erhalten [82]. Llorca et al. kamen bei einem Vergleich verschiedener Analysatoren zu dem Ergebnis, dass die Kombination von Quadrupol mit einer Ionenfalle eine höhere Sensitivität bietet als ein QqQ-System [89].

Obwohl die Messung von PFT mittels HPLC-ESI-MS/MS sensitiv und selektiv möglich ist, bringt die quantitative Bestimmung von PFT einige Probleme bzw. Fehlerquellen mit sich. Dies zeigte sich in einer Vergleichsstudie unterschiedlicher Laboratorien aus dem Jahr 2004/2005. Es wurden Variationskoeffizienten von beispielsweise 95 % für PFOS in wässrigen Proben beobachtet. Die Ergebnisse für andere PFT wichen noch stärker voneinander ab [90]. Die



Gründe dafür können vielfältig sein: Speziell bei der PFT-Analytik treten häufig Kontaminationsprobleme auf: Fluorpolymere wie PTFE können PFT-Rückstände (besonders PFOA) enthalten und sollten somit nicht in Kontakt mit Proben kommen [80, 91]. Zudem können auch Minderbefunde als Folge von Adsorptionsprozessen auftreten [92]. Bezüglich der Probenahme sollte der oberflächenaktive Charakter der Analyten beachtet werden, der zu einem Konzentrationsgradienten in wässrigen Proben führen kann [53].

Auch bei der analytischen Messung mittels LC-MS gibt es Fehlerquellen: In Umweltproben können verschiedene Strukturisomere der PFT existieren, welche eine Folge des Produktionsprozesses sind [53]. Diese werden oft mit den vorhandenen chromatographischen Verfahren nicht vollständig getrennt, können jedoch unterschiedlich fragmentieren und so verschiedene Response-Faktoren verursachen [55, 81]. Da oft über die gesamte Peakfläche integriert wird, können sich so systematische Fehler ergeben, falls die Isomerenzusammensetzung in der Probe nicht der des Standards entspricht [92]. Auch Matrixeffekte, welche bei ESI-Quellen verstärkt auftreten, können die Quantifizierung erschweren [68].

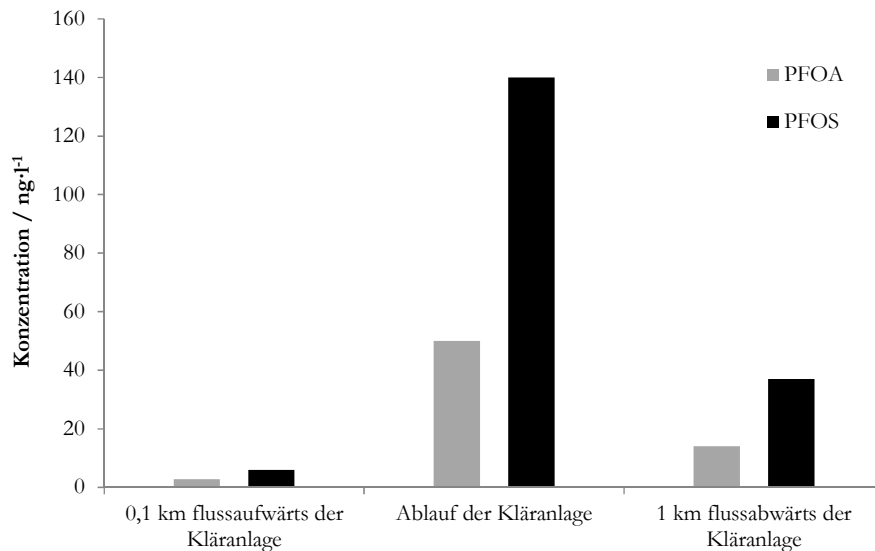
## 1.4 Umweltmonitoring von PFT

Bereits im Jahr 1968 berichtete Taves, dass im menschlichen Blut abgesehen vom anorganischen Fluorid Fluor in Form von organischen Molekülen vorhanden sein müsste und vermutete die Anwesenheit eines großen, stabilen Moleküls – vermutlich eines Fluorcarbons [93]. Mit der Verbesserung der analytischen Möglichkeiten konnten Hansen et al. aber erst im Jahr 2001 selektiv perfluorierte, organische Verbindungen bestimmen und seine Vermutung bestätigen [66]. Die Erkenntnis von der globalen Verbreitung von PFOS in Wildtieren im selben Jahr [94] führte daraufhin zu zahlreichen Studien über PFT-Gehalte in der Umwelt [17]. Diese Untersuchungen umfassen sowohl Umweltmatrizes wie Wasser [62, 64, 95], Böden und Sedimente [96-98], Luft [99] sowie Polareis [100] als auch biotische Proben wie Gewebe bzw. Blut zahlreicher Tierarten [94, 101-104] und des Menschen [59, 105-107]. Dabei wurden nahezu sämtliche geographische Regionen der Erde erfasst [94, 108].

### 1.4.1 Oberflächengewässer

PFT sind heutzutage in Flüssen und Oberflächengewässern [61, 109-112] sowie in Ozeanen [62, 108, 113, 114], Regenwasser sowie in Grund- und Trinkwasser bestimmbar. Eine wichtige Quelle für den Eintrag von PFT in die Umwelt stellen Betriebe dar, die diese Chemikalien produzieren oder verwenden [29]. Über Indirekteinleiter gelangen die verwendeten PFT dann in die

Kläranlagen. Kläranlagen sind jedoch nicht in der Lage, die PFT-Gehalte effektiv zu senken und stellen somit eine wichtige Quelle für den PFT-Eintrag in Oberflächengewässer dar [115-118]. Becker et al. untersuchten dazu gereinigte Abwässer aus verschiedenen Kläranlagen und deren Einfluss auf die PFOA und PFOS-Gehalte im Roten Main (siehe Abbildung 4) [116].



**Abbildung 4: Einfluss vom Kläranlagenablauf auf die PFOA- und PFOS-Konzentrationen im Roten Main [116]**

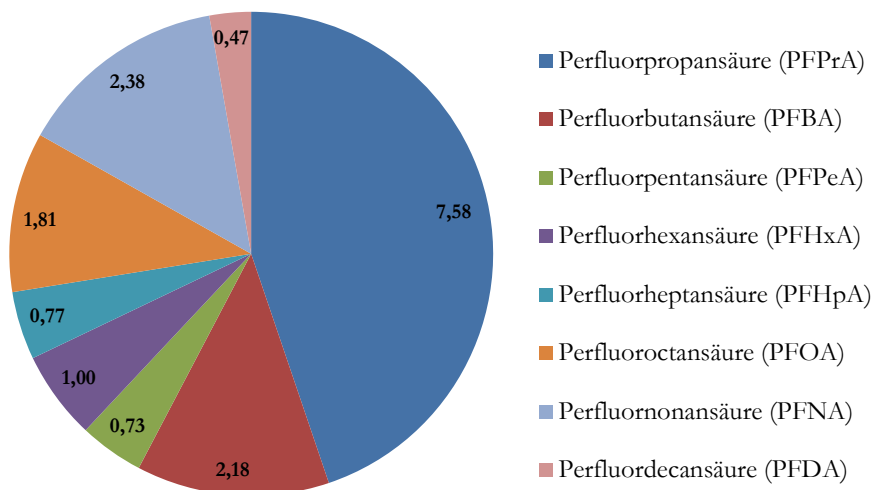
Im Jahr 2001 untersuchten Moody et al. Oberflächenwasser, nachdem PFT-haltige Löschmittel versehentlich in die Umwelt freigesetzt wurden. PFOS war für den Großteil der PFT-Fracht verantwortlich und die Konzentrationen reichten von  $< 17 \text{ ng}\cdot\text{l}^{-1}$  bis  $2210 \text{ ng}\cdot\text{l}^{-1}$ . Auffällig war schon in dieser Studie, dass PFOA auch flussaufwärts der Löschmittelfreisetzung quantifiziert werden konnte [60]. Der Tennessee River wurde von Hansen et al. an 40 Stellen über eine Länge von ca. 80 km beprobt und auf PFOS und PFOA hin untersucht. PFOS wurde überall nachgewiesen ( $27,8 \text{ ng}\cdot\text{l}^{-1}$  bis  $133 \text{ ng}\cdot\text{l}^{-1}$ ) während PFOA erst flussabwärts eines Zuflusses einer Fluorpolymerfabrik quantifiziert werden konnte. In dem entsprechenden Abschnitt stieg die PFOA-Konzentration von  $< 25 \text{ ng}\cdot\text{l}^{-1}$  auf ca.  $400 \text{ ng}\cdot\text{l}^{-1}$  an [119]. Tabelle 5 zeigt PFCA-Konzentrationen einiger Flüsse in Europa [120]: Auffällig sind die im Vergleich geringen PFCA-Gehalte der schwedischen Flüsse, welche durch die niedrige Bevölkerungsdichte sowie geringe Anzahl an Industriebetrieben erklärt werden können. Im Gegensatz dazu stehen die hohen PFOA-Gehalte des Po: Im Einzugsgebiet dieses Flusses liegen einige Fluorpolymerhersteller, sodass dieser hohe Wert erklärt werden kann [120].

Tabelle 5: Durchschnittliche PFCA-Konzentrationen in europäischen Flüssen in  $\text{ng}\cdot\text{l}^{-1}$  [120]

Fluss	PFHxA <sup>a</sup>	PFHpA <sup>b</sup>	PFOA	PFNA <sup>c</sup>
Vindelälven (Schweden)	<0,58	0,20	<0,65	0,22
Kalixälven (Schweden)	<0,58	0,26	<0,85	<0,14
Elbe (Deutschland)	15,4	2,7	7,6	0,27
Rhein (Deutschland)	18,2	1,8	11,6	0,55
Po (Italien)	19	6,6	200	1,46
Themse (England)	32	4,1	23	0,79

a) Perfluorhexansäure (PFHxA)  
b) Perfluorheptansäure (PFHpA)  
c) Perfluornonansäure (PFNA)

Der große Einfluss der Industrie auf die PFT-Gehalte in der Umwelt konnte auch in einer Untersuchung bestätigt werden, in der die Umgebung einer Fluorchemikalienfabrik in China beprobt wurde. Mit zunehmendem Abstand zur Fabrik sanken die Konzentrationen von PFOS, PFOA und Perfluorhexancarbonsäure (PFHxA) im Oberflächenwasser und im Boden [121]. Auch Regenwasser kann PFT enthalten [122-125]. Darin sind die PFCA-Gehalte deutlich größer als die der PFSA [123]. Wie Abbildung 5 zeigt, war jedoch nicht PFOA mit der höchsten Konzentration vertreten, sondern die kürzerkettigen Verbindungen Perfluorpropansäure (PFPrA) und Perfluorbutansäure (PFBA).

Abbildung 5: Durchschnittliche PFCA-Konzentrationen in Regenwasser in  $\text{ng}\cdot\text{l}^{-1}$  bei Tsukuba, Japan [123]

### 1.4.2 Ozeane, Grund- und Trinkwasser

Durch eine kontinuierliche Senkung der Bestimmungsgrenzen von PFT in wässriger Matrix können diese mittlerweile im unteren  $\text{pg}\cdot\text{l}^{-1}$ -Bereich gemessen werden. Im Pazifik, ca. 500 km südöstlich von Japan, wurden PFOS, PFHxA und PFOA mit Konzentrationen von  $1,1 \text{ pg}\cdot\text{l}^{-1}$ ,  $0,6 \text{ pg}\cdot\text{l}^{-1}$  und  $17 \text{ pg}\cdot\text{l}^{-1}$  bestimmt [62], wohingegen in der Bucht von Tokyo die Gehalte mit  $25,1 \text{ ng}\cdot\text{l}^{-1}$ ,  $4,3 \text{ ng}\cdot\text{l}^{-1}$  und  $154,3 \text{ ng}\cdot\text{l}^{-1}$  um ein Vielfaches höher waren. Weiterhin konnte gezeigt werden, dass die PFT-Gehalte mit zunehmender Wassertiefe sinken [62]. Auch in Grundwässern konnten PFT nachgewiesen werden [126-128]. Im Großraum von Tokyo wurden in allen beprobten Grundwässern und Quellen PFT nachgewiesen, wobei Höchstkonzentrationen von  $133 \text{ ng}\cdot\text{l}^{-1}$  für PFOS gefunden wurden [127]. Grundwasser in der Nähe von Toronto war mit Höchstwerten von ca.  $4,5 \text{ ng}\cdot\text{l}^{-1}$  PFHxA geringer belastet [128].

Die ubiquitäre Verbreitung von PFT in wässrigen Medien wirkt sich auch auf die Trinkwasserqualität aus. Das Rohwasser zur Trinkwassergewinnung wird überwiegend aus Grund- und Oberflächenwasser gewonnen. Einige Studien zeigten in diesem Zusammenhang, dass PFT während der Trinkwasseraufbereitung nicht eliminiert werden, sodass die Gehalte im Rohwasser denen im Trinkwasser entsprechen [129, 130]. Daher werden geringe Konzentrationen an PFT auch im Trinkwasser gefunden, ohne dass diese durch einen Schadensfall in die Rohwässer gelangen [111, 131].

Im Jahr 2006 publizierten Skutlarek et al. Daten zu PFT-Gehalten im Rhein und in der Ruhr [61]. Im Rhein betrug die Konzentration der Summe von 12 PFT (9 Carbonsäuren (C4-C12) und 3 Sulfonsäuren (C4, C6 und C8)) in Neuhausen (Schweiz) nur  $\sum 2 \text{ ng}\cdot\text{l}^{-1}$  und stieg bis auf  $\sum 57 \text{ ng}\cdot\text{l}^{-1}$  bei Duisburg an. In der Ruhr bei Schwerte wurde ein erstaunlich hoher Wert von  $\sum 446 \text{ ng}\cdot\text{l}^{-1}$  ermittelt. Grund hierfür war eine mit PFT kontaminierte Ackerfläche bei Brilon-Scharfenberg. Dadurch wurden zwei Bäche stark mit PFT belastet (Höchstkonzentration:  $\sum 34,5 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ ). Die Ursache hierfür war ein als Bodenverbesserer deklariertes, PFT-haltiges Abfallgemisch [132]. Über die Bäche gelangten die PFT zunächst in die Möhne und dann in die Ruhr, wobei hauptsächlich PFOA (ca. 80 %) für die PFT-Fracht verantwortlich war [61]. Auch das Trinkwasser im Ruhrgebiet wurde beprobt. In Neheim wurde mit  $\sum 598 \text{ ng}\cdot\text{l}^{-1}$  die höchste Konzentration gemessen, davon  $519 \text{ ng}\cdot\text{l}^{-1}$  PFOA.

### 1.4.3 Luft

Bezüglich der globalen Transportwege von PFT gibt es unterschiedliche Vermutungen. Prevedouros et al. postulierten, dass die Ozeanströmungen die Ursache für die PFT-Gehalte in entlegenen Gebieten sind [29]. Die Anwesenheit von PFT in Eis- und Schneekernen des Himalaya lässt sich so jedoch nicht erklären [133]. Ein atmosphärischer Transport dieser Verbindungen gilt jedoch als unwahrscheinlich, sowohl aufgrund der niedrigen Flüchtigkeit als auch auf Grund der Annahme, dass ein Großteil der Emission in Form von Abwässern in die Umwelt gelangt [99]. Trotzdem können PFT in Luft nachgewiesen werden [99, 134-136]. In Tabelle 6 sind einige PFT-Gehalt in Luftproben zusammengestellt. Besonders auffällig ist der hohe PFOA-Gehalt mit fast  $1 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  in der Nähe einer Fluorpolymerfabrik [134].

**Tabelle 6: PFOS und PFOA-Konzentrationen von Luftproben in  $\text{pg}\cdot\text{m}^{-3}$**

Ort der Probennahme	PFOS	PFOA
Direkte Umgebung einer Fluorpolymerfabrik [134]		$8\cdot 10^4\text{-}9\cdot 10^5$
Nordsee nahe Bremerhafen [135]	2,5 & 2,4 <sup>b</sup>	1,5 & 2,0 <sup>b</sup>
Atlantik nahe Kapstadt [135]	0,05 & 0,24 <sup>b</sup>	n.d.
Hazelrigg, Großbritannien [99]	1,6 <sup>a,b</sup>	101 <sup>a,b</sup>
Mace Head, Irland [99]	<1,8 <sup>a,b</sup>	8,9 <sup>a,b</sup>

a: durchschnittliche Werte  
b: in partikulärer Phase  
n.d.: nicht detektiert

Es gibt verschiedene Thesen, mit denen die Anwesenheit von PFT in der Luft begründet wird: Nach der „Vorläufer“-Hypothese werden flüchtige polyfluorierte Verbindungen wie FTOH in der Atmosphäre zu PFT umgesetzt [100, 137, 138]. Andere Untersuchungen deuten darauf hin, dass PFOA und PFOS partikelgebunden verbreitet werden [139, 140]. Boulanger et al. [141] konnten bei Luftuntersuchungen PFOS in der partikulären Phase aber nicht in der Gasphase nachweisen. Auch in Werkstätten, in denen Fluorwaxse verarbeitet werden, wurden Luftproben untersucht. Dabei war der Gehalt der partikelgebundenen PFCA höher (z.B. PFHxA:  $87 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ) als die Gasphasen-Konzentration (z.B. PFHxA:  $3,9 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ) [142]. Zudem wurde die Verbreitung über Meeresaerosole in Betracht gezogen [29, 143]. McMurdo et al. zeigten diesbezüglich die Anwesenheit von PFOA in Aerosolen unter Laborbedingungen [144]. Den Beitrag des PFOA-Transports über lange Strecken mittels Meeresaerosolen stuften Webster et al. auf Grund der bestehenden Datenlage zu PFT-Gehalten jedoch als gering ein [145]. Unstrittig ist jedoch, dass insbesondere anionische Tenside in atmosphärischen Aerosolen gefunden werden [146] und dass sich diese in Meeresaerosolen anreichern [147].

#### 1.4.4 Böden und Sedimente

Die Verbreitung von PFT in der Umwelt wird unter anderem vom Sorptionsverhalten an Böden und Sedimenten beeinflusst. Dieses kann durch den Verteilungskoeffizienten  $K_d$  beschrieben werden, wobei  $C_s$  den sorbierten PFT-Gehalt an der festen Phase in  $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$  und  $C_w$  die PFT-Konzentration der flüssigen Phase in  $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$  angibt. Dann gilt für  $K_d$  [148]:

$$(6) \quad K_d = C_s/C_w$$

Da die Sorption an Böden abhängig ist vom Anteil des organischen Kohlenstoffs, wird auch der  $K_{OC}$ -Wert als Parameter angegeben. Damit erfolgt eine Normierung des Verteilungskoeffizienten  $K_d$  auf den Anteil des organischen Kohlenstoffs ( $f_{OC}$ ) des Sorptionsmaterials [149], so dass gilt:

$$(7) \quad K_{OC} = K_d/f_{OC}$$

Die von Ahrens et al. bestimmten  $K_{OC}$ -Werte betragen für PFOA, PFOS und Perfluor-octansulfonamid (PFOSA)  $\text{Log } K_{OC}$  2,5 (PFOA), 3,7 (PFOS) und 4,3 (PFOSA) für verschiedene Küstensedimente. Dabei zeigte sich ein großer Einfluss der funktionellen Gruppe auf die Sorption [150]. Zudem steigen die  $K_{OC}$ -Werte mit der Kettenlänge an, wie weitere Studien von Ahrens et al. zeigten [151]. Dabei waren kürzerkettige PFCA ( $C < 7$ ) ausschließlich in der wässrigen Phase zu finden und längerkettige PFCA ( $C > 11$ ) sowie Perfluorhexansulfonsäure (PFHxS), PFOS und PFOSA ausschließlich in den Sedimenten. Weiterhin scheint der Anteil des organischen Kohlenstoffs des Sorbents einen erheblichen Einfluss auf die Sorptionsfähigkeit zu haben [98, 152]. Die Analyse von Klärschlämmen und Flusssedimenten zeigte zudem den hohen Einfluss der PFOS-Derivate PFOSA und N-Alkyl-Perfluor-octansulfonamide [153]. In einigen der untersuchten Proben waren die Gehalte der PFOS-Derivate höher als die PFOS-Konzentrationen. PFOS-Derivate können biologisch/chemisch zu PFOS abgebaut werden und somit auch zur PFOS-Belastung beitragen [153]. Über einen Zeitraum von 2 Jahren simulierten Gellrich et al. die Mobilität und die Perkolation (Versickerung) von verschiedenen PFT in Böden mit Hilfe von Säulenversuchen im Lysimeter. Dabei korrelierte die Perkulationsgeschwindigkeit mit der Kettenlänge [154]. PFBA und PFBS eluierten zeitgleich mit dem mobilen Tracer Chlorid bereits nach ca. 4 Wochen, wohingegen PFOS und PFCA mit einer Kettenlänge  $> 8$  nach 2 Jahren noch nicht im Eluat gemessen werden konnten. Außerdem wurde beobachtet, dass längerkettige PFT kürzerkettige von deren Adsorptionsplätzen verdrängen können [154]. Sedimente und Böden gelten in der Regel als Senke für organische Umweltschadstoffe. Für PFT trifft dies jedoch nicht allgemein zu [155].

### 1.4.5 Biota und der Mensch

Giesy und Kannan berichteten erstmalig im Jahr 2001 von PFOS im Gewebe von aquatischen Wildtieren [94]. Es wurden verschiedene aquatische Säugetiere, Fischarten sowie Meeresvögel untersucht. Die höchste PFOS-Konzentration wurde in der Leber ( $3,68 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  Feuchtgewicht) von Nerzen an der Ostküste der USA gefunden. Die Tatsache, dass auch in Seelöwen der Arktis PFOS nachgewiesen werden konnte, zeigte bereits im Jahr 2001 die globale Verteilung von PFOS [94]. PFOS-Konzentrationen in der Leber von Wölfen in Kanada waren mit  $1,55 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$  Feuchtgewicht deutlich geringer als die der maritimen Tiere [156]. Ahrens et al. verglichen aquatische und terrestrische Vögel bezüglich ihrer PFOS-Gehalte in den Eiern und konnten keine Unterschiede feststellen. Die Untersuchungen basierten jedoch auf einer geringen Datenlage (nur vier untersuchte terrestrische Arten) [157]. Werden verschiedene PFT in Blut und Leber von Tieren miteinander verglichen, so ist in der Regel die PFOS-Konzentration am höchsten, unabhängig von geographischer Lage und untersuchter Spezies [17, 104, 158-161]. Erwartungsgemäß sind die PFT-Gehalte von Tieren in industrialisierten Gebieten höher als in entlegenen Gebieten [103, 162]. Beispielsweise wurden Mäuse aus einem Naturreservat in unmittelbarer Nähe eines Produktionsstandorts von Fluorchemikalien untersucht. Dabei wurde eine maximale PFOS-Konzentration von  $178,55 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  Feuchtgewicht im Lebergewebe gemessen [163]. Zeitliche Konzentrationsänderungen von PFOS wurden von Hölmström et al. anhand von Eiern der Trottellumme zwischen 1968 bis 2003 untersucht [164]. Über diesen Zeitraum nahm die Konzentration von  $25 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$  Feuchtgewicht ca. um den Faktor 25 auf  $614 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$  zu. Höchstwerte wurden im Jahr 1999 gemessen ( $1023 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ ). Die Tatsache, dass PFT-Gehalte in Tieren, die am Ende der Nahrungskette stehen, am höchsten sind, deutet darauf hin, dass diese Verbindungen bioakkumulativ sind [164]. Die Bioakkumulation steigt zudem mit der Anzahl der perfluorierten Kohlenstoffatome an. Außerdem werden Sulfonsäuren stärker akkumuliert als die analogen Carbonsäuren mit derselben perfluorierten Kettenlänge [164]. Das hohe Bioakkumulationspotential von PFOS ist unstrittig [165]. Bezüglich der Abhängigkeit der Isomerie zeigten Fang et al [165], dass n-PFOS stärker bioakkumuliert wird als die verzweigten Isomere. Die Bioakkumulation von PFOA jedoch wird kontrovers diskutiert [166, 167]. Gemäß Anhang XIII der REACH-Verordnung gilt eine Substanz als bioakkumulierend, wenn sie einen Biokonzentrationsfaktor (BCF) von  $> 2000$  aufweist, wobei aquatische Spezies für die Bewertung hinzugezogen werden sollen. Der BCF gibt das Verhältnis von Konzentration einer Chemikalie im Organismus zur Konzentration im umgebenden Medium an [168]. Conder et al. leiteten somit ab, dass PFOA als nicht bioakkumulierend gilt, da BCF Werte nur  $2-570 \text{ l}\cdot\text{kg}^{-1}$  betragen [166]. Diese Bewertung lässt jedoch folgende Überlegung unbeachtet: Auf Grund der hohen Wasserlöslichkeit von PFOA kann dieses bei Fischen über die Kiemen effektiv ausgeschieden werden [167]. Diese

Möglichkeit ergibt sich jedoch nicht bei luft-atmenden Tieren. Die Aussage, dass PFOA nicht bioakkumulierend ist, sollte somit nicht uneingeschränkt auf alle Lebewesen übertragen werden [167]. Bezüglich der Bioakkumulation von 6:2 FTS gibt es in der Literatur unterschiedliche Angaben. Gemäß Angaben der Firma DuPont wird 6:2 FTS nicht bioakkumuliert. Allerdings gibt es keine Informationen bezüglich der ermittelten Werte und der Testorganismen [169]. Die norwegische Umweltbehörde ermittelte Bioakkumulationsfaktoren für Regenwürmer in Schadensfällen, in denen eine Freisetzung mit 6:2 FTS-haltigen Löschschäumen erfolgte. Dabei unterschied sich die Bioakkumulation von PFOS und 6:2 FTS nur wenig ( $< 10\%$ ) [170].

Bezogen auf die Bevölkerung in Deutschland liegen typische Konzentrationen von PFOA bzw. PFOS im Blutserum bei ca. 5 bzw.  $10 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$  [171]. Dieser Wert kann jedoch bei erhöhter Exposition um mehrere Größenordnungen ansteigen, wie beispielsweise Zhou et al. durch eine Studie in China belegten [172]. Das Blutserum von Arbeitern eines Fischereibetriebs am Tangxun See wies hohe PFOS-Konzentration auf (Höchstwert:  $10,4 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ ). Dieser hohe Gehalt wurde auf den Verzehr von Fischen mit hoher PFT-Belastung zurückgeführt, welche wiederum aus den hohen PFT-Gehalten des Seewassers resultierte [172].

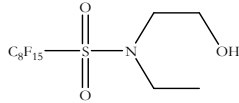
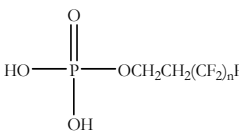
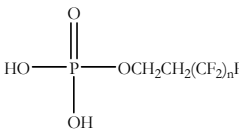
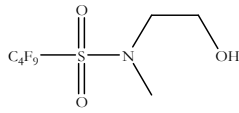
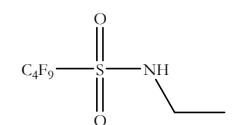
### 1.4.6 Transformationsreaktionen

Ellis et al. postulierten im Jahr 2004, dass ein Abbau von flüchtigen, polyfluorierten Verbindungen eine signifikante Quelle für PFT in der Umwelt darstellen kann. Dazu wurde in einer Smogkammer der Abbau von FTOH zu PFCA verschiedener Kettenlängen nachgewiesen [137]. Berechnungen zufolge beträgt die atmosphärische Lebensdauer der FTOH 20 Tage, sodass eine weitreichende Verbreitung möglich ist (7000 km bei durchschnittlicher Windgeschwindigkeit) [173]. Zudem erfolgt ein biologischer Abbau von FTOH zu PFCA, sowohl mit Bakterien-Reinkulturen [174] als auch mit Klärschlamm [175, 176]. FTOH werden in großen Mengen für die Polymerproduktion sowie für die Oberflächenbehandlung verwendet (11.000 – 13.000 t im Jahr 2004) [30]. Sie sind in der nordamerikanischen Troposphäre allgegenwärtig [177, 178].

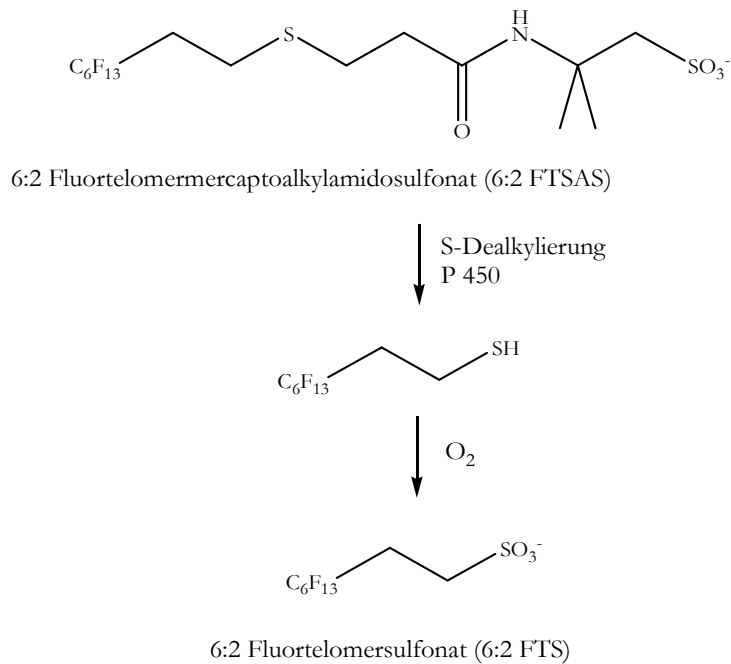
Auch für andere Substanzklassen sind Transformationsreaktionen in der Literatur beschrieben, die zu einer PFT-Belastung beitragen können (siehe Tabelle 7). Meistens werden PFCA unterschiedlicher Kettenlängen als Transformationsprodukte beobachtet [179-182].



Tabelle 7: Transformationen von Vorläuferverbindungen zu PFT

Ausgangsverbindung	Verwendungszweck [183]	Transformationsprodukt	Transformationsreaktion	Ref.
 N-Ethyl Perfluorooctansulfon-Amidoethanol (N-EtFOSE)	Ausgangsstoff für Tenside und Produkte zum Oberflächenschutz	PFOS	Biotransformation in Klärschlamm	[184]
 Polyfluoralkyl Phosphatester (mono PAP)	Tenside und Produkte zum Oberflächenschutz	PFCA	Biotransformation in Klärschlamm	[179]
 Polyfluoralkyl Phosphatester (mono PAP)	Tenside und Produkte zum Oberflächenschutz	PFCA	Biotransformation in Ratten	[180]
 N-Methyl Perfluorbutansulfon-Amidoethanol (N-MeFBSE)	Ausgangsstoff für Tenside und Produkte zum Oberflächenschutz	PFBS, PFCA	Atmosphärische Transformation	[181]
 N-Ethyl-Perfluorbutan sulfonamid (N-Et-FBSA)	Ausgangsstoff für Tenside und Produkte zum Oberflächenschutz	PFCA	Atmosphärische Transformation	[182]

Weiner et al. identifizierten 6:2 FTS als Abbauprodukt von polyfluorierten Verbindungen in Feuerlöschmitteln und postulierten einen aeroben Reaktionsmechanismus (siehe Abbildung 6) [185]. Zudem wurden auch PFPeA sowie PFHxA als weitere stabile Abbauprodukte nachgewiesen [185].



**Abbildung 6: Postulierter Abbauweg von 6:2 FTSAS zu 6:2 FTS [185]**

#### 1.4.7 6:2 FTS in der Umwelt

Bezüglich des Umweltverhaltens von 6:2 FTS in der Umwelt ist noch nicht sehr viel bekannt. Es gibt jedoch einige Studien von Schadensfällen, die durch Kontaminationen mit Löschmittel entstanden sind [170, 186-188]. In den USA wurden im Grundwasser mit  $14,6 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$  sehr hohe 6:2 FTS-Gehalte gefunden [189], während die Konzentration in Norwegen aus einer Studie in der Umgebung eines Feuerlöschübungsplatzes durchschnittlich  $3,2 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$  für 6:2 FTS ergaben [170]. Dort wurden zudem auch Boden- und Sedimentproben analysiert und mit den durchschnittlichen Gehalten in belasteten Böden (ca.  $1 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) wurde so ein  $K_d$ -Wert von  $317 \text{ l}\cdot\text{kg}^{-1}$  ermittelt (zum Vergleich: PFOS:  $K_d$ :  $210 \text{ l}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) [170]. Nach einem Schadensfall in Kanada, bei dem ein Bach mit fluorhaltigen Löschmitteln kontaminiert wurde, konnten in der Leber von Fischen die Tenside 6:2 FTS sowie 8:2 FTS nachgewiesen werden. Die Konzentrationen waren mit  $0,1\text{-}0,21 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$  (6:2 FTS) und  $0,45\text{--}2,0 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$  (8:2 FTS) relativ gering [188]. Bei der Untersuchung von Barschen zeigte sich, dass 6:2 FTS nicht vorwiegend im Blut oder der Leber, sondern in den Keimdrüsen der Fische gefunden wurde [186]. Eine umfassende Studie aus dem Jahr 2011 beschäftigte sich sowohl mit wässrigen Proben, als auch mit Böden und Sedimenten in der Umgebung eines Feuerlöschübungsplatzes [187]. Die zusammengefassten Werte sind in Tabelle 8 dargestellt und als Vergleich sind auch noch einige andere PFT genannt.

**Tabelle 8: Konzentration von ausgewählten PFT in der Umgebung eines Feuerlöschübungsplatzes (Norwegen) [187]**

Matrix	6:2 FTS	PFOS	PFBS
Boden / ng·g <sup>-1</sup> Trockengewicht	0,84 - 2100	1,6 - 1905	<0,11 - 1,8
Sediment / ng·g <sup>-1</sup> Trockengewicht	1,5 - 9,1	35 - 88	<0,1 - 0,17
Sickerwasser / ng·l <sup>-1</sup>	3900 - 6700	1200 - 2000	52 - 148

Die Werte zeigen, dass die Anreicherung von 6:2 FTS in Sedimenten kaum stattfindet. Dies wurde auch in einer anderen Studie von Ahrens et al. [190] bestätigt, in der Sedimente auf verschiedene PFT hin untersucht wurden. 6:2 FTS konnte im Porenwasser, jedoch nicht im Sediment gefunden werden. Zu einem anderen Ergebnis kamen Nguyen et al. [191], die in Sedimenten 6:2 FTS quantifizierten (605-1271 ng·kg<sup>-1</sup> Trockengewicht) und feststellten, dass 6:2 FTS mit 15,5 % deutlich zur Gesamtfracht der untersuchten PFT beitrug. Der bestimmte  $K_d$ -Wert war mit 630 l·kg<sup>-1</sup> sogar höher als der von PFOS mit 316 l·kg<sup>-1</sup> [191].

Studien aus Kanada belegen zudem, dass Kläranlagen 6:2 FTS nicht effektiv zurückhalten; das Tensid verhält sich in dieser Hinsicht ähnlich wie PFOS und PFOA [86]. Eine relativ konstante 6:2 FTS-Fracht während der gesamten Abwasserbehandlung wurde in einer weiteren Studie bestätigt [118]. Durch den Eintrag über Kläranlagen kann es somit zu einem Eintrag von 6:2 FTS in die Umwelt kommen. In einem Oberflächengewässer im Großraum Singapur wurde 6:2 FTS in Konzentrationen von <0,7 ng·l<sup>-1</sup> bis 35,9 ng·l<sup>-1</sup> gefunden [192], während der Gehalt in der Bucht von Tomakomai 50 ng·l<sup>-1</sup> betrug [108].

Huset et al. untersuchten in Kanada Deponiesickerwässer von städtischen Mülldeponien auf den 6:2 FTS Gehalt hin. Die ermittelten Werte lagen zwischen 39 und 280 ng·l<sup>-1</sup> [193]. In einer deutschen Studie war 6:2 FTS zwar eines der dominierenden PFT in Deponiesickerwässern, die Gehalte waren jedoch etwas niedriger als die der kanadischen Studie (Höchstwerte von 82 ng·l<sup>-1</sup>) [194]. 6:2 FTS wurde in den letzten Jahren auch in den Abläufen von Kläranlagen entlang der Elbe gefunden (siehe Abbildung 7). Hier ist deutlich zu sehen, dass 6:2 FTS schon einen hohen prozentualen Anteil an der Summe der untersuchten PFT ausmachen kann, wenn der Anteil des industriellen Abwassers hoch ist. Eine Bilanzierung von allen untersuchten Kläranlagen über ein Jahr ergab, dass nur PFOA (ca. 47%) mehr zum PFT-Eintrag in die Elbe beitrug als 6:2 FTS (ca. 20 %) [115].

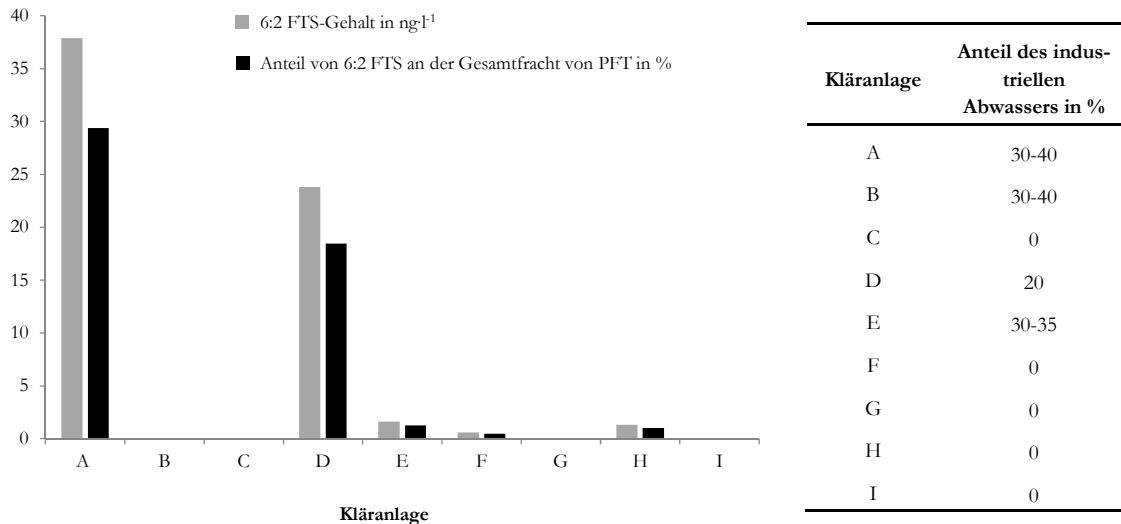


Abbildung 7: Gehalte und Anteile von 6:2 FTS in den Abläufen von Kläranlagen an der Elbe [115]

### 1.4.8 Zeitliche Trends von PFT-Profilen in der Umwelt

Aktuelle Publikationen zu PFT-Gehalten lassen einige zeitliche Trends erkennen, die wahrscheinlich darauf beruhen, dass die Firma 3M die Produktion von PFOS-basierten Produkten zwischen dem Jahr 2000 und 2002 in Nordamerika und Europa einstellte [30]. Ungefähr seit dem Jahr 2000 sinkt die PFOS-Konzentration im Blutserum der menschlichen Bevölkerung von Nordamerika und Europa. Über denselben Zeitraum stiegen jedoch die Gehalte der PFCA mit der Kettenlänge C9 und C10 [195]. Auch Umweltproben aus neueren Studien zeigen zunehmend PFT anderer Kettenlänge anstelle von PFOA bzw. PFOS (siehe Tabelle 9).

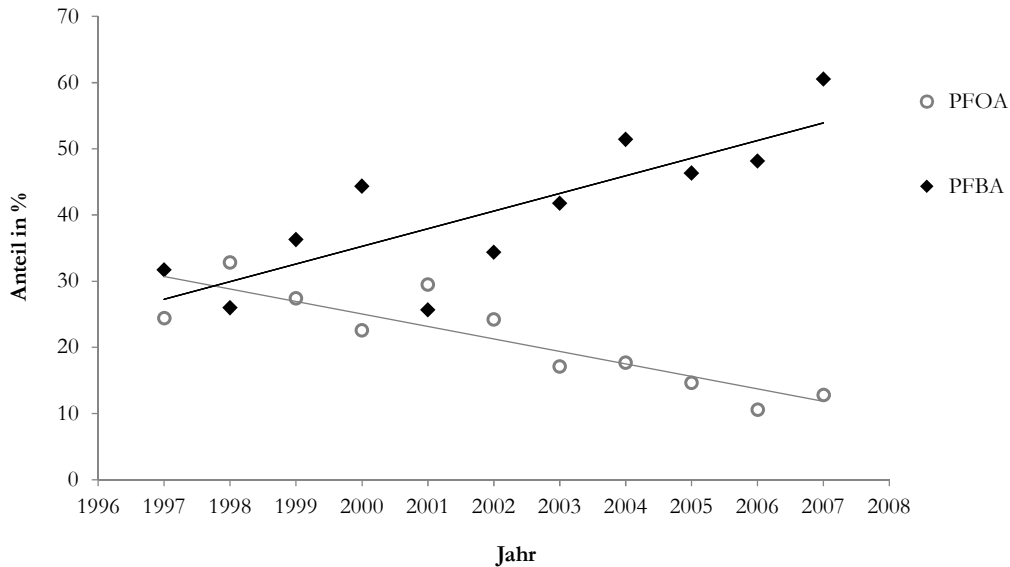
Tabelle 9: Zeitliche Trends verschiedener PFT in Eiern von Wildtieren

Analysierte Probe	Zeitraum der Studie	PFOS	PFOA	∑PFCA	Ref.
Waldkauz (Eier)	1986-2009	↓	n.d.	↑ (C10-C13)	[157]
Silbermöwe (Eier)	1997-2010	↓	↓	↑ (C9-C15)	[196]
Trottellumme (Eier)	1968-2003	↓ (seit 1997)	n.d.	n.a.	[197]

↓ :sinkende Gehalte, ↑: steigende Gehalte, n.d.: nicht detektiert, n.a.: nicht analysiert

Meyer et al. beobachteten, dass in einem Fluss eines stark industriell genutzten Gebiets PFHxA in der höchsten Konzentrationen im Vergleich zu anderen PFT gemessen wurde, was durch den Ersatz von C8-Produkten mit kürzerkettigen C6-Produkten zu erklären ist [128]. In Deponie-sickerwasser verschiedener Mülldeponien in Vietnam waren die Gehalte der PFCA mit der

Kettenlänge C5, C6, C7 sowie C9 fast genauso hoch wie die von PFOA [198]. Aus der Studie von Wang aus dem Jahr 2010 geht hervor, dass in Schneeproben des Himalaya PFBA das dominierende PFT war [133]. Dies wurde von Kirchgeorg et al. für Schneeproben der Alpen bestätigt, wie in Abbildung 8 dargestellt ist: Während im Zeitraum von 1997 bis 2007 der Anteil von PFOA an der Gesamtfracht von PFT signifikant sank, stieg der PFBA-Anteil im selben Zeitraum auf ca. 60 % im Jahr 2007 an [199].



**Abbildung 8: Anteil von PFOA und PFBA an der PFT-Gesamtfracht für den Zeitraum von 1997 bis 2007 in Schneeproben der Alpen [199]**

Zudem wurden auch Verpackungsmaterialien von Lebensmitteln auf ihren PFT-Gehalt hin untersucht. Es wurde weder PFOS noch PFOA nachgewiesen, dafür aber PFCA der Kettenlänge C4-C7 (Höchstgehalt:  $680 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$  PFHxA in Popcorn Tüten) [200]. Auch in Körperpflegemitteln wurde PFHxA mit der höchsten Konzentration bestimmt ( $6,5 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  in Sonnenmilch), gefolgt von PFOA und Perfluordecansäure (PFDA) ( $5,7$  bzw.  $2,9 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ) [201].

Laut Angaben der US EPA waren im Jahr 2010 mehr als 100 Ersatzstoffe für PFOS und PFOA bekannt [202]. Für zahlreiche neue, polyfluorierte Verbindungen gibt es bisher wenige Informationen bezüglich Umweltverhalten und Toxizität [30]. Kritisch zu bemerken ist auch, dass mit der verwendeten Target-Analytik viele fluororganische Verbindungen anderer Substanzklassen, unbekannte Vorläuferverbindungen, andere Homologe und Isomere sowie Transformationsprodukte unerkannt bleiben [203]. Loi et al. vermuten in diesem Zusammenhang, dass in höheren Organismen viele unbekannte organische Fluorverbindungen als Zwischenprodukte oder Metaboliten angereichert werden [204]. Auch eine humanmedizinische Studie in China deutet auf die Anwesenheit weiterer, unbekannter fluorierter, organischer Verbindungen im

menschlichen Blut hin [205]. Aus diesem Grund werden Untersuchungen zur Entwicklung eines Gruppenparameters vorgenommen, mit dem verschiedene fluororganische Verbindungen erfasst werden können. Analog zum Summenparameter adsorbierbare organisch gebundene Halogene (AOX) soll ein AOF (adsorbierbares, organisch gebundenes Fluor) etabliert werden [203].

## 1.5 Leit- und Orientierungswerte sowie Verwendungsbeschränkungen von PFT

Sowohl für PFOS als auch für PFOA wurde eine duldbare tägliche Aufnahmerate (tolerable daily intake TDI) von  $0,1 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$  und Tag ermittelt [206]. Einen gesetzlich vorgeschriebenen Grenzwert für Trinkwasser gibt es jedoch nicht. Nachdem im Jahre 2006 in NRW hohe PFOA-Gehalte im Trinkwasser nachgewiesen wurden, veröffentlichte die Trinkwasserkommission des Bundes toxikologische Bewertungsmaßstäbe für PFOS und PFOA [132]. Demnach gilt als allgemeiner Vorsorgewert (Zielvorgabe für Rohwasser, Trinkwasser und Gewässer) für  $\Sigma$  (PFOA+PFOS) ein Wert von  $\leq 0,1 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$  sowie ein gesundheitlich lebenslang duldbarer Trinkwasserleitwert (LW) von  $0,3 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ , der toxikologisch abgeleitet wurde. Dieser LW wird aus Vorsorgegründen auch für die Bewertung von Abwassereinleitung verwendet [207]. Für polyfluorierte Verbindungen wie 6:2 FTS sind bisher keine Bewertungskriterien verfügbar [207].

PFOS wurde von der Organisation für wirtschaftliche Zusammenarbeit und Entwicklung (OECD) als sogenannter PBT-Stoff klassifiziert, das heißt, die Verbindung gilt als persistent, bioakkumulierend und toxisch [8]. Zudem wurde PFOS im Jahr 2010 in die EU Verordnung 757/2010 über persistente organische Schadstoffe (POP) der Stockholmer Konvention aufgenommen [208]. Das Inverkehrbringen und die Verwendung von PFOS in der EU sind damit im Allgemeinen verboten. Ausnahmen gelten unter anderem für Netzmittel in überwachten Galvaniksystemen, jedoch nur unter der Voraussetzung, dass die beste verfügbare Technologie eingesetzt wird, um die Emission von PFOS so weit wie möglich zu reduzieren [208]. Für PFOA gibt es bisher keine rechtlichen Beschränkungen, aber nach Vierke et al. erfüllt auch PFOA die PBT-Kriterien und sollte in die REACH-Verordnung aufgenommen werden [167]. Im Jahr 2006 wurde ein globales PFOA Stewardship Programm der US EPA mit führenden Unternehmen im Bereich der Fluorpolymer- und Telomerproduktion initiiert. Darin verpflichteten sich die Betriebe, die Emissionen von PFOA und PFOA-Vorläuferverbindungen zu senken [209].

## 1.6 Substitution von PFOS und PFOA

Mit dem Bekanntwerden der schädlichen Eigenschaften von PFOS und PFOA und den Einsatzbeschränkungen (siehe Kap. 1.5) ist die Verwendung dieser Verbindungen in den letzten Jahren in Europa und Nordamerika deutlich zurück gegangen [210]. Als Alternative wurden unter anderem kürzerkettige PFT, polyfluorierte Verbindungen sowie perfluorierte Polyether verwendet [211]. PFBS als Alternativprodukt weist zwar eine geringere Bioakkumulation und Toxizität auf als PFOS [212-214], ist aber wie PFOS und PFOA auch persistent [211]. Tabelle 10 zeigt PFOS-Alternativen für verschiedene Anwendungen.

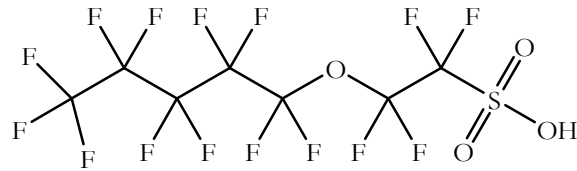
**Tabelle 10: Alternativprodukte für PFOS**

Anwendung	Alternative zu PFOS	Kategorie	Perfluoralkylkettenlänge
Feuerlöschmittel [215]	diverse, z.B. Fluortelomer-mercaptoalkylamidodisulfonat (FTSAS)	polyfluoriert; anionisch, kationisch, zwitterionisch	C4-C12
Galvanische Betriebe	6:2 FTS [49] perfluorierte Etherverbindung [216]	poly- und perfluoriert; anionisch	C6

Am Beispiel der Feuerlöschmittel zeigt sich eine Problematik, die aus der PFOS Substitution resultiert: Durch die Vielzahl an funktionellen Gruppen in Kombination mit verschiedenen Kettenlängen ergeben sich viele Einzelverbindungen [187]. D'Agostino et al. identifizierten in Feuerlöschmitteln 22 verschiedene Verbindungsklassen [217]. Das Umweltverhalten sowie die Toxizität dieser Verbindungen sind bisher größtenteils ungeklärt [215]. Erste Untersuchungen aus dem Jahr 2011 und 2014 zeigen zudem, dass auch polyfluorierte Ersatzstoffe negative Folgen bezüglich Toxizität und Bioakkumulation haben können [218, 219]. Die Exposition von Fischen gegenüber Feuerlöschmitteln zeigte in diesem Zusammenhang, dass verschiedene fluorierte Verbindungen in den Fischen angereichert wurden [219]. Zudem wurden Immunsuppressionen sowie ein verändertes Leukozyten-Profil als Folge der Exposition beobachtet [218]. In Regenbogenforellen konnten auch fluorierte Verbindungen nachgewiesen werden, die im Produkt selbst nicht enthalten waren, was durch Biotransformationsreaktionen erklärt werden kann [219].

### 1.6.1 Alternativprodukte für PFOS in galvanischen Betrieben

In China wird seit Jahrzehnten in galvanischen Prozessen eine perfluorierte Etherverbindungen eingesetzt (siehe Abbildung 9) [216].



perfluoriertes Alkylethersulfat

**Abbildung 9: Perfluoriertes Alkylethersulfat als Alternativprodukt für PFOS in galvanischen Betrieben**

Bezüglich akuter Fischtoxizität sowie Persistenz weist diese Verbindung jedoch ähnliche Werte wie PFOS auf, sodass eine Substitution von PFOS mit dieser Verbindung nicht sinnvoll ist [216]. In Deutschland verwenden viele galvanische Betriebe inzwischen 6:2 FTS. Dieses Tensid muss jedoch in einer höheren Konzentration verwendet werden, um denselben Aerosolrückhalt zu erzielen [220]. Eine weitere Alternative sind fluor-freie Verbindungen wie z.B. ethoxylierte Oleylamine, die bereits in Betrieben auf ihre Tauglichkeit als Netzmittel in Chromelektrolyten untersucht wurden. Dabei zeigte sich jedoch, dass diese Verbindungen kontinuierlich abgebaut werden, so dass sie ständig nachdosiert werden müssen und sich entsprechende Abbauprodukte im Elektrolyten anreichern [221].

### 1.7 Reinigungsverfahren für PFT-haltige Wässer

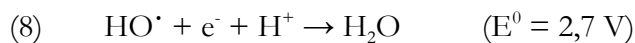
Behandlungsverfahren für PFT-haltige Wässer werden grundsätzlich in rückhaltende Verfahren wie Membran- und Sorptionsverfahren sowie abbauende Verfahren unterteilt [222]. Mit Umkehrosiose- und Nanofiltrationsverfahren konnte PFOS zu mehr als 99 % bzw. 90-99 % zurückgehalten werden [223, 224]. Nachteilig ist hier jedoch, dass wiederum PFOS-haltige Konzentrate anfallen [225]. Die Adsorption von PFT an Aktivkohle und Ionenaustauschern wurde zahlreich in der Literatur beschrieben [226-230] und besitzt heute einen hohen Stellenwert für die Behandlung kontaminierter Wässer [3]. Sowohl für pulverförmige Aktivkohle (PAC) als auch für Aktivkohlegranulat (GAC) zeigte sich, dass kürzerkettige PFT wie PFBA, PFBS, PFPeA, PFHxA und PFHpA schlechter entfernt werden können als längerkettige (PFOS, PFOA und PFNA [225, 227, 228]. Zudem kann in Anwesenheit anderer organischer Verbindungen eine



Konkurrenz um die vorhandenen Adsorptionsplätze eintreten [3]. Aufgrund des niedrigen  $pK_s$ -Werts liegen PFT anionisch vor und können somit mit Hilfe von Ionenaustauschern eliminiert werden [226]. Für PFBS und PFOS wurde gezeigt, dass die Bindung an einem stark basischen Ionenaustauscher auf Basis von quarternären Aminen sowohl auf hydrophoben als auch auf ionischen Wechselwirkungen beruht und dass beide Verbindungen irreversibel gebunden werden, wenn wässrige NaCl und NaOH-Lösungen zum Regenerieren verwendet werden [230]. Ein weiterer Nachteil in diesem Zusammenhang ist die Entsorgung der Sorbentien, die mit PFT beladen sind: Diese müssen einer Sondermüllverbrennung unterzogen werden, da die PFT bei der Verbrennung mineralisiert werden sollen. Unter Laborbedingungen wurde gezeigt, dass PFOS bei 600 °C zu 99 % abgebaut wird [222], aber unter realen Bedingungen wurde bisher keine Bilanzierung durchgeführt, die belegt, dass PFT zu 100 % unter den Bedingungen der Verbrennung mineralisiert werden. Die Vorgänge während der Verbrennung sind äußerst komplex und zudem ergeben sich in Abhängigkeit der Ausgangsstoffe verschiedene chemische und physikalische Bedingungen [231].

### 1.7.1 Abbauende Verfahren

Auf Grund ihrer hohen Beständigkeit sind Abbauprozesse, die gewöhnlich in der Wasseraufbereitung eingesetzt werden, für PFT nicht erfolgreich. Auch Hydroxylradikale, die in der Lage sind viele organische Verbindungen abzubauen, führen nicht zu einer Transformation der PFT [222, 232]. Hydroxylradikale können durch Wasserstoffabstraktion oder durch direkten Elektronentransfer mit der Verbindung reagieren. Die Wasserstoffabstraktion ist dabei thermodynamisch begünstigt [222].



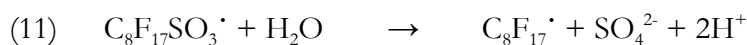
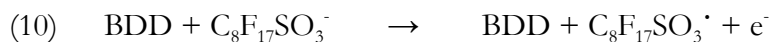
Da die anionisch vorliegenden perfluorierten Tenside kein Wasserstoffatom besitzen, kann die thermodynamisch günstige Reaktion mit Hydroxylradikalen nicht ablaufen [222].

Ein Verfahren, mit dem ein PFOS- und PFOA-Abbau erzielt werden konnte, ist die Sonolyse. Dabei erreichten Vecitis et al. eine fast vollständige Mineralisierung der PFT [233]. Moriwaki et al. beobachteten jedoch kürzerkettige PFCA als Abbauprodukte [234]. Die Anwesenheit anderer, besonders flüchtiger, organischer Verbindungen als Matrixbestandteile kann zu geringeren Abbauraten führen [235]. Auch ein photochemischer Abbau von PFOA unter Zugabe von Fe(III) [236] bzw. photokatalytisch mit  $\text{TiO}_2$  [237] und  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  [238] wurde untersucht. Mit diesen Methoden konnte aber auch keine vollständige Mineralisierung erzielt werden (48 % bis

38 %). Der Abbau von PFOS konnte zudem mit Hilfe von subkritischem Wasser und Zugabe von elementarem Eisen bei 350 °C erreicht werden. Mit dieser Methode wurden Abbauraten von > 98 % und Fluoridausbeuten von ca. 50 % erreicht [239]. Auch die reduktive Defluorierung wurde als Abbaumethode untersucht. Mit Vitamin B12 und Titan(III)citrat konnte dies für verzweigte PFOS-Isomere gezeigt werden [240]. Verschiedene PFCA sowie PFSA (jeweils C4, C6 und C8) konnten durch solvatisierte Elektronen<sup>2</sup> reduziert werden, welche durch Photolyse von Iodid gebildet wurden [242, 243]. Die Defluorierung verlief jedoch nicht vollständig und es konnten zahlreiche flüchtige Abbauprodukte nachgewiesen werden [242].

Die Kombination verschiedener Verfahren, wie ein ultraschallunterstützter, photokatalytischer Abbau mit TiO<sub>2</sub>, führte zu einem 65-70 %igem Abbau von PFOA nach 7 Stunden Behandlungsdauer [244]. In der Literatur wird auch ein elektrochemischer Abbau von PFOA [245, 246], PFOS [247] sowie diverser anderer PFCA [248-250] und PFSA [250] beschrieben. Dabei wurden Bor-dotierte Diamantelektroden (BDD-Elektroden), Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb-Bi sowie Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb-Ce verwendet. Andere Elektrodenmaterialien wie Pt, Ti/IrO<sub>2</sub>, Ti/RuO<sub>2</sub> sowie Ti/IrO-RuO<sub>2</sub> hingegen haben sich bezüglich des PFOA-Abbaus als ineffizient erwiesen [245]. Übereinstimmend wird von der Bildung kürzerkettiger PFCA berichtet. Zhuo et al. postulierten in diesem Zusammenhang einen oxidativen Abbau mit direktem Elektronentransfer (siehe Abbildung 10).

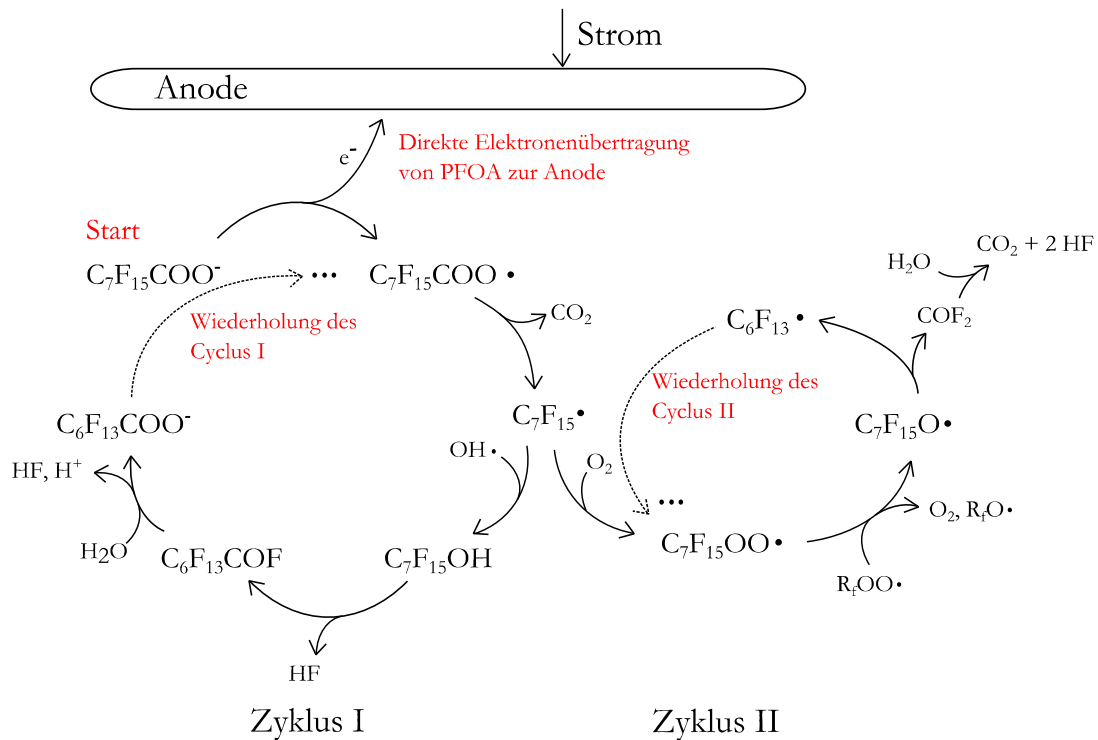
Der Primärabbau von PFAS – hier am Beispiel von PFOS – erfolgt dabei zunächst über einen direkten Elektronentransfer (10). In der darauffolgenden Reaktion mit H<sub>2</sub>O wird das Perfluoralkylradikal gebildet (11) [250]. Dieses kann dann analog zu den PFCA weiter reagieren, wie bereits oben zusammengefasst ist.



In Hinblick auf einen elektrochemischen Abbau von PFT in Abwässer vermindern andere organische sowie anorganische Wasserinhaltsstoffe vermutlich die Oxidationsrate der PFCA [245].

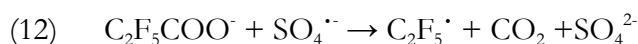
---

<sup>2</sup> Solvatisierte Elektronen: Elektronen in flüssigen Systemen, die sich mit einer Solvathülle umgeben und elektrochemischen oder strahlenchemischen Prozessen entstammen [241].



**Abbildung 10: Elektrochemischer, oxidativer Abbau von PFOA durch schrittweise CF<sub>2</sub>-Kettenverkürzung [245]**

Eine weitere Möglichkeit zum Abbau von PFT sind Sulfatradikale [251-255]. Das Sulfatradikal reagiert durch direkten Elektronentransfer mit einem Reduktionspotential von 2,3 V zu Sulfat. Damit stellt es ein stärkeres Oxidationsmittel für den direkten Elektronentransfer dar als das Hydroxylradikal (1,9 V). Für PFHpA konnte durch Oxidation mit Sulfatradikalen in Reinstwasser nach 4 Stunden eine Abbaurrate von 67 % und eine Mineralisierung von 23 % ermittelt werden [251]. Für die Anwendung des Verfahrens auf Abwässer unter Realbedingungen sind jedoch geringere Abbauraten zu erwarten, da z.B. die Geschwindigkeitskonstante für die Reaktion zweiter Ordnung von SO<sub>4</sub><sup>•-</sup> mit HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> mit 9·10<sup>6</sup>·M<sup>-1</sup>·s<sup>-1</sup> deutlich höher ist als die von SO<sub>4</sub><sup>•-</sup> mit PFOA (10<sup>4</sup>·M<sup>-1</sup>·s<sup>-1</sup>) [256]. Übereinstimmend wurde von kürzerkettigen PFCA als Abbauprodukten berichtet [251-255]. Die Reaktion von PFCA mit Sulfatradikalen wird auch durch einen direkten Elektronentransfer initiiert, sodass im ersten Schritt ein Perfluoralkylradikal gebildet wird, wie in (12) für PFPrA gezeigt ist [257].



Das Perfluoralkylradikal kann dann gemäß des Reaktionsschemas in Abbildung 10 reagieren und durch Eliminierung von CO<sub>2</sub> und HF zu kürzerkettigen PFCA abgebaut werden [253, 257].

### 1.7.2      **Reinigungsverfahren für 6:2 FTS belastete Wässer**

Bezüglich des mikrobiellen Abbaus von 6:2 FTS finden sich in der Literatur verschiedene Aussagen. So berichten Key et al. von einem teilweisen Abbau des 6:2 FTS von Pseudomonaden unter aeroben, schwefelarmen Bedingungen, wobei 1-2 mol Fluorid/mol 6:2 FTS freigesetzt wurden [258]. Auch unter Anwesenheit von *Bacillus subtilis* sowie *Escherichia coli* konnte die Biotransformation von 6:2 FTS nachgewiesen werden [6]. Van Hamme et al. untersuchten den Abbau von 6:2 FTS mit Hilfe von Actinomyceten-Reinkulturen genauer und konnten einen Abbau bis zur 5:2 Fluortelomercarbonsäure (5:2 FTCA) postulieren [259]. Wang et al. berichteten von einer aeroben Biotransformation von 6:2 FTS, wobei als Produkt jedoch nicht hauptsächlich 5:2 FTCA gefunden wurde, sondern PFCA der Kettenlänge C5 und C6 [260]. Bei diesen Untersuchungen wurde jedoch keine Bakterien-Reinkultur sondern Klärschlamm verwendet. Wang et al. zeigten, dass die Biotransformation relativ langsam ablief. Nach 90 Tagen waren noch fast 60 % der Anfangskonzentration des 6:2 FTS vorhanden [260]. In einer weiteren Studie mit Klärschlamm wurde in Closed-Bottle Tests keine Biotransformation von 6:2 FTS beobachtet [261].

In Hinblick auf einen chemischen Abbau von 6:2 FTS wurde die Beständigkeit unter advanced oxidation processes (AOP) getestet [262]. Dabei stellte sich heraus, dass sich die eingesetzten Verfahren UV, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Fenton (Fe<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) sowie O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> als ineffizient erwiesen, während mit UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sowie O<sub>3</sub> bei pH 11 ein deutlicher Abbau von 6:2 FTS stattfand [262]. Die Transformation beginnt über einen Bindungsbruch zwischen der Sulfatgruppe und dem  $\alpha$ -C-Atom, gefolgt von einer Carboxylierung und sequentiellen Verkürzung der Kohlenstoffkette um eine CF<sub>2</sub>-Einheit (vgl. Kap. 1.7.1). Mit Hilfe des UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Verfahrens konnte so nach 120 Minuten 6:2 FTS vollständig abgebaut werden und es wurde mit 97 % eine hohe Fluorid-Ausbeute erzielt [262]. Im Gegensatz zum 6:2 FTS ist das perfluorierte Tensid PFOS unter diesen Bedingungen stabil und unterliegt keinem Abbau [232]. Auch der elektrochemische Abbau von 6:2 FTS mit Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Anoden wurde untersucht [263]. Dabei betrug die höchste Abbaurate ca. 10 % innerhalb von 60 Minuten Elektrolyse bei 5 V. In Übereinstimmung mit dem elektrolytischen Abbau von perfluorierten Tensiden (vgl. Kapitel 1.7.1) wurden PFCA der Kettenlänge  $\leq$  C6 beobachtet. Eine Fluoridbilanzierung wurde leider nicht vorgenommen. Beim Vergleich der Tenside 6:2 FTS und PFOS zeigte sich, dass PFOS unter den Elektrolysebedingungen stabil war [263].

### 1.7.3      **Reinigungsverfahren für PFT in galvanischen Betrieben**

Zur Eliminierung von PFOS aus den betrieblichen Abwässern von verchromenden Betrieben haben sich Ionenaustauscher bewährt [70, 226]. Die zu behandelnden Wässer enthalten jedoch hohe Konzentrationen von Chromat sowie Sulfat, sodass diese Ionen in Konkurrenz mit den PFT um die vorhandenen Ionenaustauscherplätze stehen [70, 226]. Zudem ist die Affinität der Ionenaustauscher in Anwesenheit von Chromat zum 6:2 FTS geringer als die von PFOS [70]. Beladene Ionenaustauschermaterialien werden oft mit NaCl oder NaOH-Lösungen regeneriert. Für PFOS konnte dies jedoch weder mit NaCl noch mit NaOH erzielt werden [230] und auch 6:2 FTS konnte mit wässrigen Lösungen nicht vom Ionenaustauscher desorbiert werden [70].

## 2 Aufgabenstellung und Zielsetzung

Die Eliminierung von per- und polyfluorierten Tensiden (PFT) aus galvanischen Abwässern ist eine große Herausforderung. Oft werden zu diesem Zweck Anionenaustauscher eingesetzt. Auf Grund der hohen Ionenstärke der Abwässer wird die Effektivität der PFT-Adsorption reduziert. PFT werden somit nicht vollständig aus dem Abwasser entfernt und gelangen so in die kommunalen Kläranlagen und schließlich in die Umwelt.

In dieser Arbeit soll zunächst untersucht werden, ob – und inwieweit – perfluorierte Abbauprodukte aus 6:2 FTS im Chromelektrolyten bei der Elektrolyse entstehen und ob diese Verbindungen im Abwasser von galvanischen Betrieben vorhanden sind. Da die Konzentrationen der Abbauprodukte voraussichtlich sehr gering sind, soll eine Optimierung der bestehenden analytischen Methoden sowie der Probenvorbereitung vorgenommen werden, um PFT im Spurenbereich in chromathaltiger Matrix nachzuweisen bzw. zu quantifizieren. Der elektrolytische 6:2 FTS Abbau soll durch entsprechende Versuche im Labormaßstab verifiziert werden.

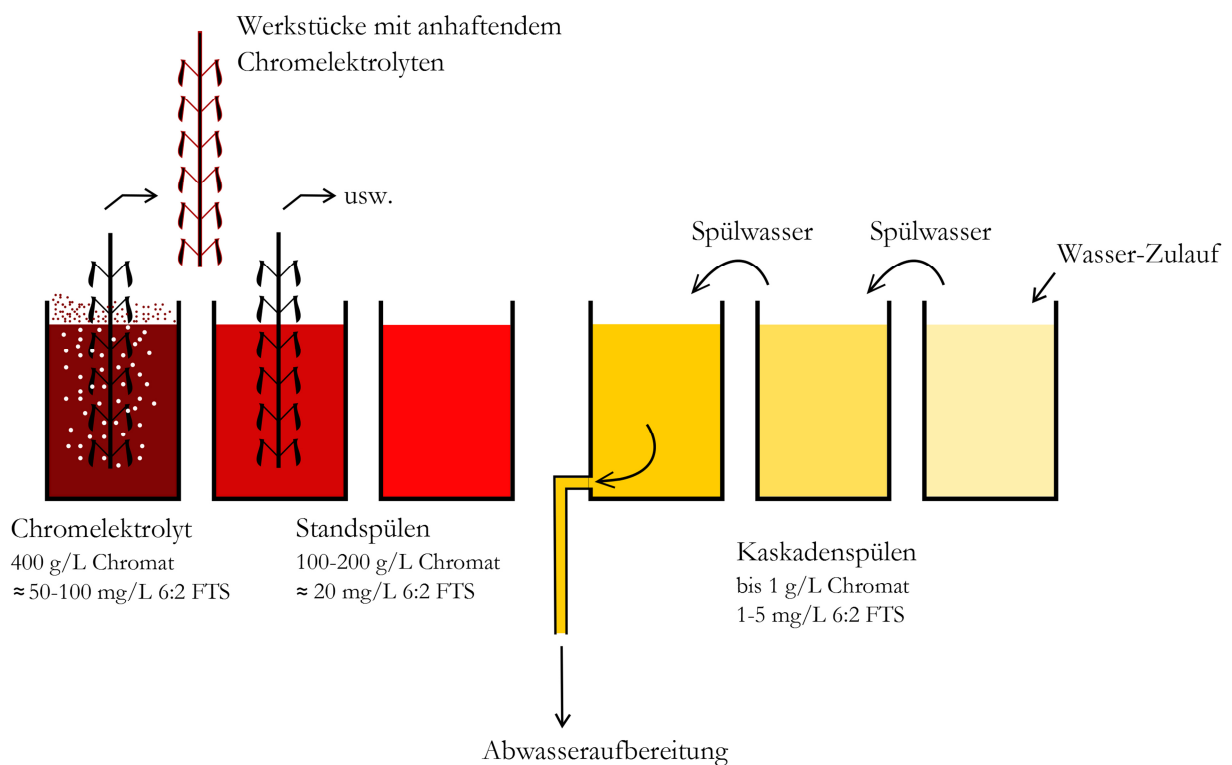
Ziel dieser Arbeit ist es zudem, ein Verfahren zu entwickeln, mit dem PFT – insbesondere das häufig verwendete 6:2 FTS – aus Abwässern der galvanischen Industrie entfernt werden können. Grundlage dabei ist die Beobachtung, dass die Tensidkonzentration während der Elektrolyse einer 6:2 FTS-haltigen Lösung stark abnimmt. Die Ursache der beobachteten 6:2 FTS-Eliminierung soll systematisch untersucht werden.

Ausgehend auf den gewonnenen Erkenntnissen soll eine neue Behandlungsmethode entwickelt und im Hinblick auf die zugrundeliegenden Mechanismen der Eliminierung optimiert werden. Ziele der Optimierung sollen hohe Eliminierungsraten sowie kurze Behandlungszeiten sein. Darüber hinaus soll die Möglichkeit zum Recycling der eingesetzten Tenside bestehen. Das optimierte Verfahren soll abschließend auf seine Praxistauglichkeit geprüft werden, indem verschiedene Abwasserproben mit der Methode behandelt werden.

### 3 Ergebnisse und Diskussion

#### 3.1 Analytik von PFT in chromathaltigen Wässern

Das polyfluorierte Tensid 6:2 FTS ist möglicherweise unter den Bedingungen der Elektrolyse im Chromelektrolyten nicht stabil und wird elektrolytisch zu kürzerkettigen perfluorierten Carbonsäuren (PFCA) abgebaut [263]. Bisher gibt es jedoch keine Erkenntnisse darüber, ob und in welchem Ausmaß entsprechende Abbauprodukte in galvanischen Abwässern enthalten sind. In galvanischen Betrieben wird 6:2 FTS im Chromelektrolyten zur Verminderung des Sprühnebels eingesetzt (vgl. Kap. 1.2.2). Es erfolgt jedoch eine Verschleppung der Elektrolytlösung, da die Werkstücke nach Aufbringung der Chromschicht von der anhaftenden Lösung gereinigt werden müssen. Dies geschieht mit Hilfe von Standspülen sowie Kaskadenspülen (siehe Abbildung 11). Die anfallenden Spülwässer werden der innerbetrieblichen Abwasserreinigung zugeführt.



**Abbildung 11: Schematische Darstellung des Chromelektrolyten und anschließender Spülbäder mit entsprechenden Konzentrationen an Chromat und 6:2 FTS**

Da die Konzentrationen der Abbauprodukte gegebenenfalls sehr gering sind, ist ein empfindliches und selektives Messverfahren erforderlich. Zusätzlich zu 6:2 FTS und den PFCA verschiedener Kettenlänge sind auch PFOS sowie PFBS in den galvanischen Proben zu erwarten, auch wenn diese inzwischen nicht mehr eingesetzt werden. Der Grund hierfür ist wahrscheinlich, dass

sich Restgehalte dieser Verbindungen noch innerhalb des Rohrleitungssystems befinden und von dort langsam mobilisiert werden.

Für die Methodenentwicklung wurde ein kommerzieller Multi-Analyt-Standard bestehend aus 7 PFCA und 3 PFSA verwendet, um die PFCA und PFSA verschiedener Kettenlänge mit der analytischen Methode zu erfassen (siehe Kap. 6.2). Zu diesem PFT-Mix wurde außerdem 6:2 FTS zugegeben, sodass alle 11 Analyten in derselben Massenkonzentration vorhanden waren.

### 3.1.1 HPLC-MS/MS Methodenoptimierung

Für die Methodenoptimierung wurden zunächst HPLC-Bedingungen getestet, die in der DIN 38407-42 [264] für die Analyse von PFT in Wasser vorgeschlagen werden. Daher wurde eine Synergi Fusion Trennsäule – eine Umkehrphase (RP) mit eingebetteten polaren Gruppen – mit einem Gradienten aus Methanol und Wasser unter Zugabe von Ammoniumacetat verwendet. Dabei zeigte sich zunächst, dass die massenspektrometrische Detektion im MS/MS Modus notwendig ist, da ohne Multiple Reaction Monitoring (MRM) für einige Massenspuren eine hohe Basislinie und somit schlechte Signal-Rausch-Verhältnisse (S/N) erhalten wurden (siehe Abbildung 12).

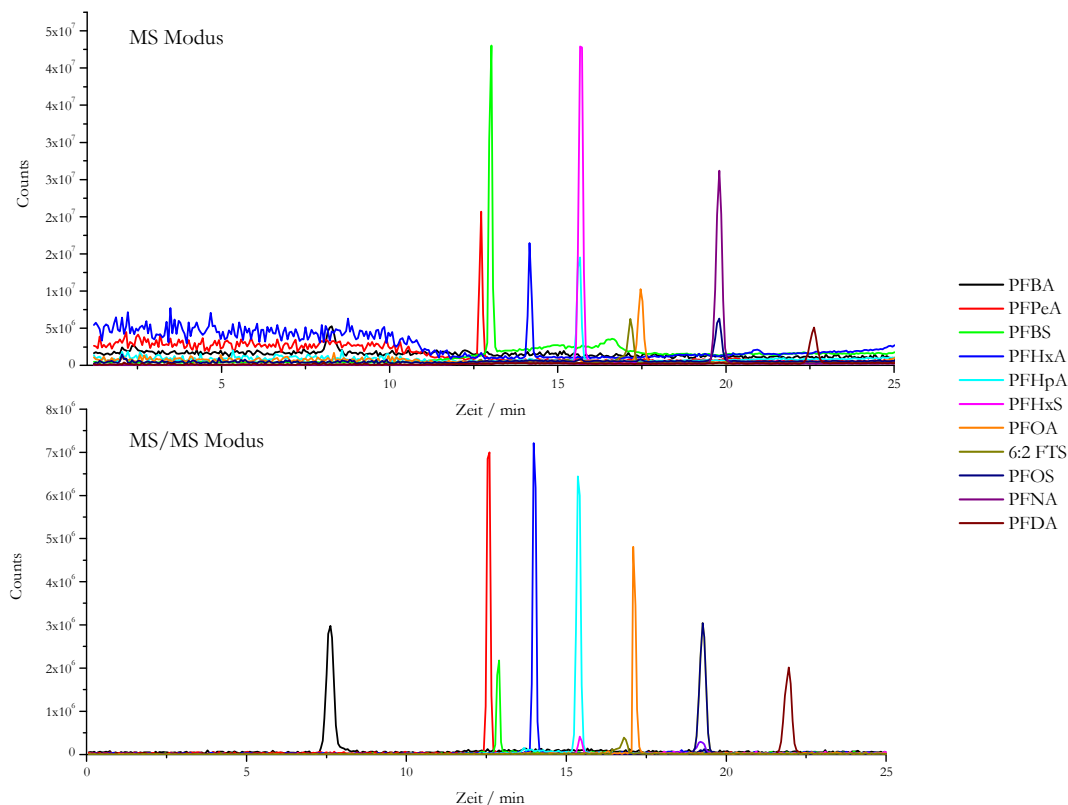
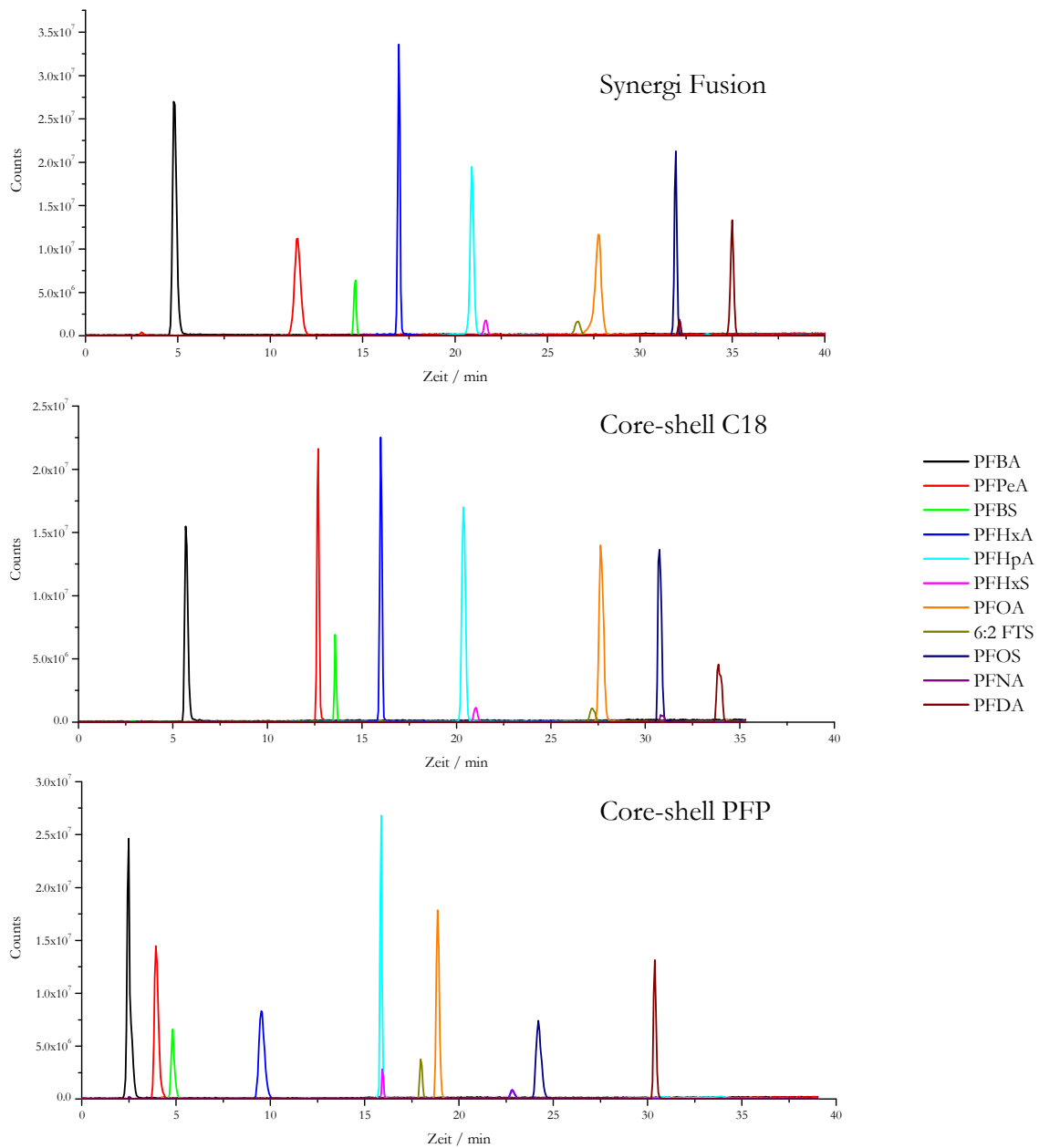


Abbildung 12: Vergleich der massenspektrometrischen Detektion im MS (oben) sowie MS/MS Modus (unten), Synergi Fusion Phase, PFT-Standard-Mix:  $25 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ , Messparameter: siehe Kap. 6.3.1



Die Kollisionsenergien für die Fragmentierungen der Analyten wurden der Literatur entnommen [265]. Es zeigte sich, dass diese für PFHxS, PFOS und besonders für 6:2 FTS nicht optimal sind. Für diese Analyten sind die S/N-Verhältnisse im MS/MS Chromatogramm sehr gering, sodass die Fragmentierungsbedingungen optimiert und die besten Massenübergänge ausgewählt wurden. Das S/N-Verhältnis konnte so um den Faktor 10 verbessert werden.

Bezüglich der chromatographischen Trennung zeigt das MS/MS-Chromatogramm in Abbildung 12, dass einige Analyten (Peakpaar PFPeA/PFBS, PFHxS/PFHpA sowie PFOS/PFNA) gar nicht voneinander getrennt bzw. nur angetrennt sind. Auch der geringe Unterschied der Retentionszeit von PFHpA und 6:2 FTS (Retentionszeiten von 15,5 und 16,5 Minuten) ist unvorteilhaft, da 6:2 FTS in den Proben in verhältnismäßig großer Konzentration zu erwarten ist. Bei einem Peak-Fronting von 6:2 FTS kann es zu verstärkter Ionensuppression in der Quelle und somit zu einer Beeinflussung des PFHpA-Signals kommen. Daher wurde der Gradient der HPLC-Messung optimiert (Abbildung 13, oberes Chromatogramm). Die Peakpaare PFPeA/PFBS sowie PFHpA/PFHxS konnten so basisliniengetrennt werden. Zudem konnte die Differenz der Retentionszeiten von PFHpA und 6:2 FTS auf ungefähr 6 Minuten erhöht werden. Abschließend wurde der optimierte Gradient auch in Kombination mit core-shell-Materialien verwendet, um schmalere Peaks und somit ein gesteigertes S/N-Verhältnis zu erzielen (siehe Abbildung 13). Es ist jedoch keine erhebliche Verbesserung zu sehen. Auf Grund des größeren Partikeldurchmessers des Phasenmaterials der Synergi Fusion Säule (4  $\mu\text{m}$ ) und der höheren zu erwartenden Lebensdauer wurde diese für die folgenden Messungen gewählt. Die Coelution von PFNA/PFOS ist als unproblematisch anzusehen, da PFNA nicht in galvanischen Betrieben eingesetzt wird und als Abbauprodukt des 6:2 FTS nicht in Frage kommt.



**Abbildung 13: Vergleich verschiedener HPLC Phasen bei Verwendung des optimierten Gradienten (siehe Kap. 6.3.1), Synergi Fusion: C18-Phase mit polaren Gruppen, 4  $\mu\text{m}$ , Core-shell C18-Phase: 2,6  $\mu\text{m}$ , Core-shell Pentafluorphenyl-Phase (PFP) 2,6  $\mu\text{m}$ , PFT-Standard-Mix: 25  $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$**

Für die Konzentrationsbestimmung der PFT wurde mit einer externen Kalibrierung gearbeitet, zu der die entsprechenden Kenndaten in Tabelle 11 aufgelistet sind. Jeder Standard wurde dreimal gemessen. Die jeweiligen Kalibrierungen sind im Anhang zu sehen (siehe Kap. 7.3). Für die Bestimmung der Nachweisgrenze wurde das Verhältnis vom Analytsignal zum Basislinienrauschen verwendet. Näherungsweise gilt dann für die Nachweisgrenze folgende Abhängigkeit von der Standardabweichung des Rauschens der Basislinie  $\sigma$  [266]:

$$(13) \quad \text{Nachweisgrenze} = 3 \cdot \sigma$$

Für alle untersuchten Analyten wurde eine Nachweisgrenze  $< 1 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$  erzielt. Zur Probenvorbereitung wurde eine Flüssig-Flüssig-Extraktion (LLE) durchgeführt, bei der keine Anreicherung der Analyten stattfindet (siehe Kap. 6.4.1). Eine Analyse von galvanischen Abwässern zeigte jedoch, dass für die erwarteten PFCA keine Signale über der Nachweisgrenze erhalten wurden. Um jedoch auch kleinere PFCA-Konzentrationen bestimmen zu können, sollte mit der Probenvorbereitung eine Analytanreicherung erfolgen (siehe nächstes Kapitel).

**Tabelle 11: Kenndaten der Kalibrierungen und Nachweisgrenzen**

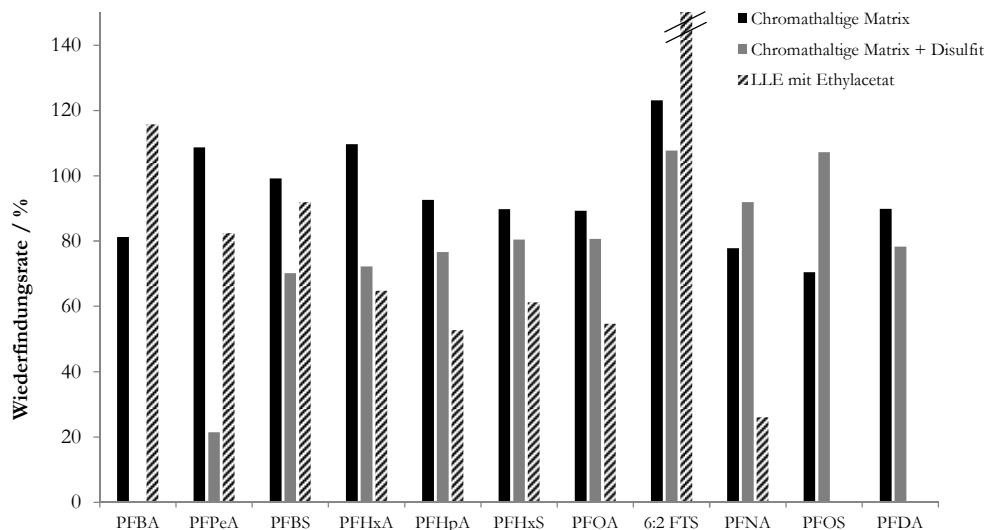
Analyt	Steigung m	Y-Achsenabschnitt b	Bestimmtheitsmaß $R^2$	Rel. Verfahrensstandardabweichung $V_{x0}$	Nachweisgrenze / $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$
PFBA	0,257	0,106	0,9989	3,7	0,30
PFPeA	0,100	0,172	0,9976	5,3	0,30
PFBS	0,182	0,292	0,9945	8,2	0,23
PFHxA	0,140	0,118	0,9992	3,2	0,24
PFHpA	0,067	0,099	0,9952	7,6	0,47
PFHxS	0,044	0,081	0,9939	8,6	0,38
PFOA	0,083	0,085	0,9993	2,9	0,30
6:2 FTS	0,046	0,081	0,9945	8,1	0,50
PFNA	0,076	0,062	0,9962	6,8	0,24
PFOS	0,020	-0,008	0,9982	4,7	0,63
PFDA	0,068	-0,119	0,9999	1,1	0,64

### 3.1.2 Probenvorbereitung zur Analyse von PFT aus chromathaltiger Lösung

Zur Probenanreicherung von PFT in sehr kleinen Konzentrationen bietet sich die Festphasenextraktion (SPE) an (siehe Kap. 1.3.1). Für kürzerkettige PFCA ( $\leq C6$ ) haben sich dafür SPE-Kartuschen basierend auf WAX-Materialien (Weak Anion Exchange) bewährt [59]. Bei diesen Materialien ergibt sich bei Proben aus der Galvanik jedoch das Problem, dass das Chromat mit den anionisch vorliegenden Analyten in Konkurrenz um die Adsorptionsplätze tritt, besonders da die Konzentration des Chromats deutlich größer als die der Analyten ist (ungefähr Faktor 1000).

Andere SPE Materialien basieren auf C18 Phasen. Da die Wiederfindungsraten für kürzerkettige, polare Analyten bei unpolaren Phasen oft gering sind [59], wurden diese für die Probenvorbereitung nicht gewählt. Weitere SPE-Materialien sind Umkehrphasenmaterialien mit hydrophiler-lipophiler Balance (HLB), die auch polare Verbindungen retardieren und sich somit für diese Fragestellung anbieten. Um die oxidative Wirkung des Chromats auf die SPE-Phase zu vermeiden, wurde in einer parallelen Versuchsreihe vor der Probenaufgabe ein Reduktionsmittel (Natriumdisulfit) zugegeben, so dass  $\text{Cr}^{3+}$  gebildet wurde. Des Weiteren wurde auch die Flüssig-Flüssig-Extraktion (LLE) mit einer Analytanreicherung untersucht. Dabei wurde mehrmals ein größeres Volumen an wässriger Probe mit einem geringeren Volumen an Ethylacetat ausgeschüttelt. Zur Bewertung der jeweiligen Methode dienten die ermittelten Wiederfindungsraten der einzelnen Analyten. Dazu wurde eine Matrixlösung bestehend aus  $1 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$  Chromat verwendet, was ungefähr der Probenmatrix entspricht. Die nach der SPE bzw. LLE erhaltenen Proben wurden mit wässrigen Referenzlösungen unter Berücksichtigung des Anreicherungsfaktors verglichen.

Bezüglich der WAX-Materialien zeigte sich, dass diese nicht geeignet sind, um Chromat von den Analyten abzutrennen, da sich Chromat und Analyten während der SPE gleich verhielten (Beladung des Phasenmaterials zu Beginn der SPE sowie Elution vom Phasenmaterial). Auf Grund der hohen Chromatgehalte in den erhaltenen Extrakten konnten für die WAX-Materialien somit keine Wiederfindungsraten ermittelt werden. Für die HLB-Kartuschen fand jedoch bei der Beladung mit der Matrix-Lösung keine Adsorption der entsprechenden Chrom-Spezies statt, sodass Matrix und Analyten zu Beginn der SPE voneinander getrennt werden konnten. Somit enthielten die gewonnenen Eluate keine störende Matrix mehr und konnten mittels LC-MS/MS gemessen werden. Die Wiederfindungsraten wurden dann wie oben beschrieben bestimmt (siehe Abbildung 14). Dabei zeigte sich zum einen, dass die Wiederfindungsraten der SPE insgesamt besser sind als die der LLE. Zum anderen ist zu erkennen, dass sich die Zugabe von Disulfit zur Probelösung negativ auf die Wiederfindungen auswirkt – insbesondere auf PFBA und PFPeA. Ein Grund für die geringeren Wiederfindungsraten bei Zugabe von Natriumdisulfit könnte die erhöhte Ionenstärke oder der durch die Reduktion von Chromat zu  $\text{Cr}^{3+}$  erhöhte pH-Wert sein.



**Abbildung 14: Wiederfindungsraten der SPE mit HLB Kartuschen (mit und ohne Zugabe von Disulfit) im Vergleich zur LLE mit Ethylacetat; Matrix:  $1 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$  Chromat, Anreicherungsfaktor: 50**

Beim Vergleich der drei untersuchten Methoden stellte sich heraus, dass mit den HLB Kartuschen die besten Ergebnisse erzielt werden können, wenn die chromathaltige Lösung nicht reduziert wird. Damit ergeben sich für alle untersuchten Analyten Wiederfindungsraten zwischen 75 und 120 %. Mit dieser Methode wurde daraufhin die Probenvorbereitung dreimal durchgeführt, um auch die Reproduzierbarkeit des Verfahrens bewerten zu können. Abbildung 15 zeigt dazu die Mittelwerte sowie die Standardabweichungen. Wiederfindungsraten im Bereich von 80 – 115 % mit Standardabweichungen von maximal 20 % zeigen, dass das Verfahren zum Abtrennen der Chromatmatrix sowie zur Analytanreicherung geeignet ist. Die in der Literatur beschriebenen niedrigen Wiederfindungsraten für PFCA niedriger Kettenlänge [59] wurden hier nicht beobachtet.

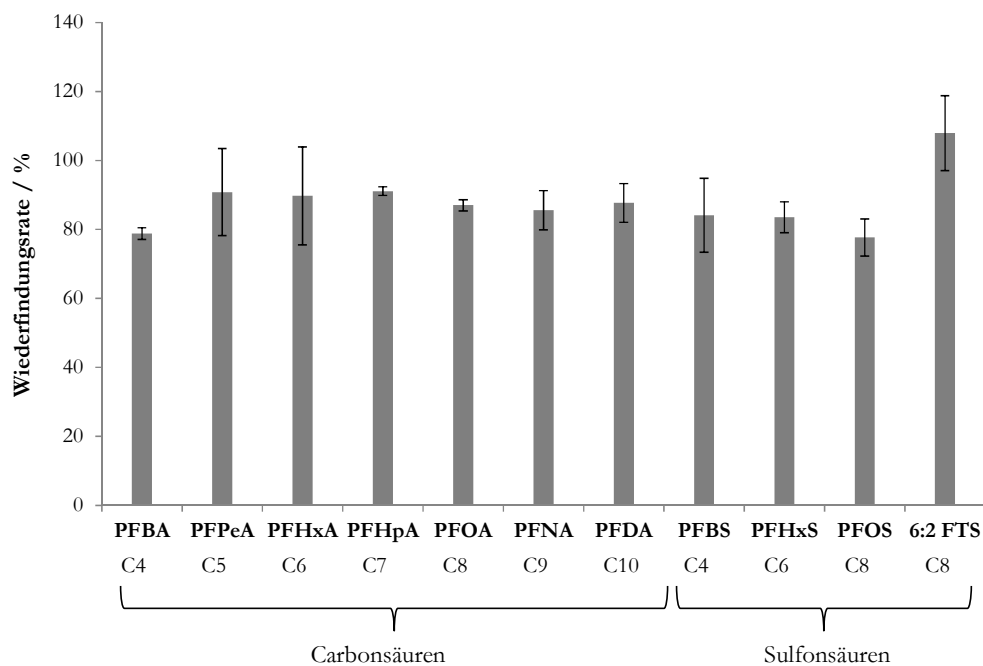


Abbildung 15: Wiederfindungsraten mit Standardabweichungen der SPE mit HLB-Kartuschen,  $n = 3$ , Matrix:  $1 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$  Chromat, Anreicherungsfaktor = 50

### 3.1.3 Bestimmung von PFT-Gehalten in galvanischen Abwässern

Nach der Optimierung der Probenvorbereitung wurde ein chromathaltiges Abwasser eines galvanischen Betriebs mit der Methode auf den Gehalt an PFCA hin untersucht. Dazu wurden Proben eines kunststoffverchromenden Betriebs untersucht, welcher ca. 3 Jahre vor der Beprobung PFOS im Chromelektrolyten durch 6:2 FTS substituierte. Die Probe wurde aus dem Abwassersammelbehälter entnommen, in dem alle chromathaltigen Spülwässer gesammelt werden, bevor sie der innerbetrieblichen Abwasserbehandlung zugeführt werden (siehe Abbildung 57, Kap. 6.5.1.2). Der Chromatgehalt der Probe betrug  $< 1 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$ , so dass der Chromatgehalt nicht über dem der synthetischen Proben lag (vgl. Kap. 3.1.2). In der Probe konnten drei PFCA quantifiziert werden (siehe Tabelle 12). Die Konzentrationen der PFCA lagen im mittleren bis hohen  $\text{ng} \cdot \text{l}^{-1}$ -Bereich, wobei die Gehalte mit zunehmender Kettenlänge ansteigen. PFBA wurde nicht detektiert.

**Tabelle 12: PFT-Gehalte in chromathaltigen Abwässern eines kunststoffverchromenden Betriebs**

<b>Analyt</b>	<b>Konzentration<sup>a</sup></b>
PFPeA	$39 \pm 9 \text{ ng}\cdot\text{l}^{-1}$
PFHxA	$548 \pm 115 \text{ ng}\cdot\text{l}^{-1}$
PFHpA	$771 \pm 154 \text{ ng}\cdot\text{l}^{-1}$
PFBS	$51 \pm 8 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$
PFOS	$41 \pm 4 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$
6:2 FTS	$883 \pm 160 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$

a: angegeben mit 95 %-Prognoseintervall

Die verschiedenen Konzentrationen der PFCA können durch die schrittweise Kettenverkürzung erklärt werden, welche in zahlreichen Studien zum oxidativen Abbau von PFT beschrieben ist (siehe Kap. 1.7.1). Auffällig ist zudem, dass sowohl PFOS als auch PFBS mit Konzentrationen von ca.  $40 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$  bzw.  $50 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$  gemessen wurden. PFOS-Handelsprodukte, die bis vor einigen Jahren eingesetzt wurden, enthielten meist auch geringe Mengen PFBS (7-10 % bezogen auf PFOS). Es ist somit wahrscheinlich, dass noch Restgehalte des PFOS-Handelsprodukts im Abwassersystem vorhanden sind und PFOS sowie PFBS ständig mobilisiert werden. Beim Vergleich des 6:2 FTS-Gehalts mit den Konzentrationen der PFCA ergibt sich ein Verhältnis von ungefähr 1000:1. Dies zeigt, dass PFCA bezüglich der Massenströme in Galvaniken eine geringere Bedeutung zukommt. Das 6:2 FTS-haltige Netzmittel wurde auch auf Spuren anderer PFT hin untersucht. Somit sollte ausgeschlossen werden, dass das eingesetzte Produkt für die im Abwasser gefundenen PFCA verantwortlich ist. Die Analyse lieferte jedoch keine Hinweise auf kürzerkettige PFCA. Es zeigten sich lediglich zwei Peaks im Bereich der Nachweisgrenze, welche auf Grund ihrer m/z-Verhältnisse als 4:2 FTS sowie 8:2 FTS identifiziert werden konnten. Diese Fluortelomersulfonate sind wahrscheinlich Synthese-Nebenprodukte des 6:2 FTS, da sich bei der Telomerisierung mit Tetrafluorethylen entsprechende Homologe bilden können. Somit ist ein Eintrag von PFCA über das verwendete Netzmittel auszuschließen und die Vermutung, dass die gefundenen PFCA Abbauprodukte des 6:2 FTS sind, wird bestärkt. Zur Bestätigung dieser Ergebnisse wurde 6:2 FTS im Labormaßstab elektrolysiert und auf die entsprechenden PFCA hin untersucht.

### 3.2 PFCA-Bildung beim elektrolytischen 6:2 FTS Abbau

Die Elektrolyse von 6:2 FTS im Labormaßstab wurde in Becherglasversuchen nachgestellt. Der verwendete experimentelle Aufbau ist in Kap. 6.5.1.1 gezeigt. Als Anodenmaterial, an dem die Oxidation des 6:2 FTS stattfindet, wurde zunächst Blei verwendet. Blei wird auch im Chromelektrolyten von kunststoffverchromenden Betrieben verwendet. Analog zum technischen Prozess wurde die Elektrolyse auch bei 6 V durchgeführt.

#### 3.2.1 Elektrolyse von 6:2 FTS in 0,2 M Schwefelsäure

In einem ersten Versuch wurden ca.  $300 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$  6:2 FTS in  $0,2 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$  Schwefelsäure elektrolysiert. Es wurde bewusst eine hohe Konzentration an 6:2 FTS gewählt. Dafür gab es zwei Gründe. Zum einen sollten mögliche Abbauprodukte sicher quantifiziert werden können und zum anderen entsprechen diese Gehalte denen des Chromelektrolyten in der Praxis. Vor dem Anschalten der Spannung sowie nach 250 Minuten Elektrolyse wurde die Lösung beprobt und auf PFCA hin untersucht. Die entsprechenden Ergebnisse sind in Tabelle 13 gezeigt. Wie erwartet konnten vor der Elektrolyse keine PFCA in der Lösung nachgewiesen werden. Nach 250 Minuten Elektrolyse wurden die PFCA der Kettenlänge C5, C6 und C7 gefunden.

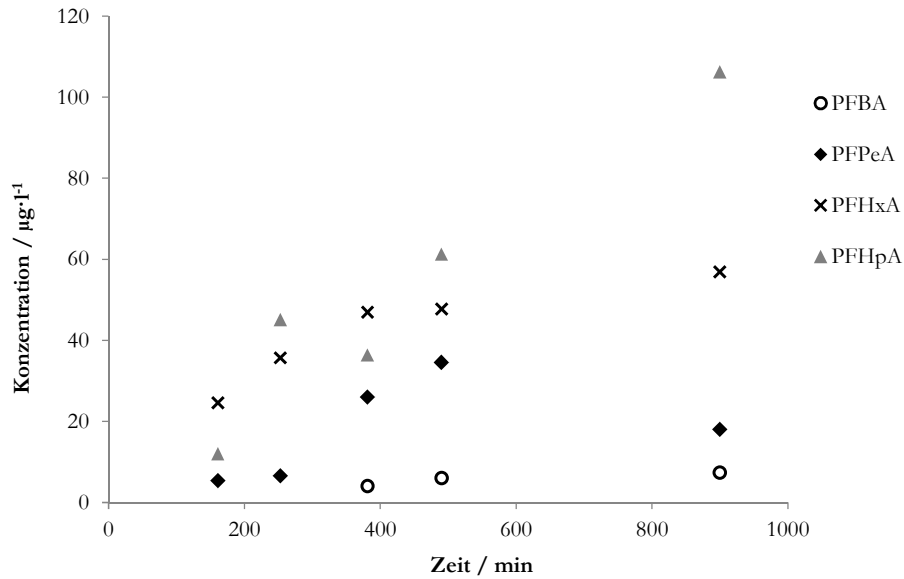
**Tabelle 13: PFCA-Konzentrationen vor und nach der Elektrolyse von 6:2 FTS in  $0,2 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$  Schwefelsäure**

Analyt	Konzentration vor der Elektrolyse	Konzentration nach 250 Minuten Elektrolyse <sup>a</sup>
PFBA	nicht detektiert	nicht detektiert
PFPeA	nicht detektiert	$9,5 \pm 2,9 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$
PFHxA	nicht detektiert	$36,6 \pm 5,0 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$
PFHpA	nicht detektiert	$45,4 \pm 5,7 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$

a: angegeben mit 95 %-Prognoseintervall

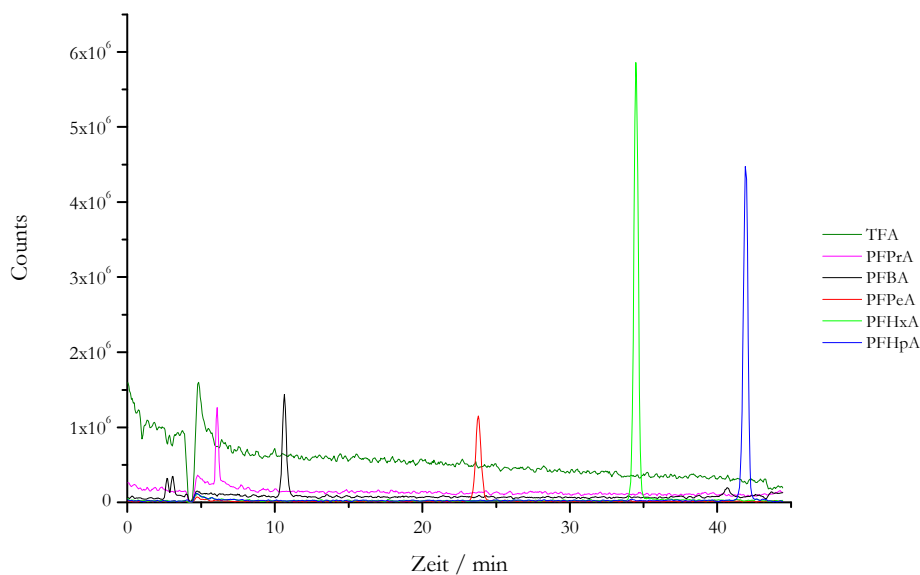
PFBA wurde nach 250 Minuten nicht detektiert. Eine Erklärung dafür könnte sein, dass die schrittweise Kettenverkürzung verhältnismäßig langsam abläuft, so dass nach 250 Minuten noch kein bzw. ein sehr geringer Abbau bis zum PFBA hin stattfand. Aus diesem Grund wurde die Dauer der Elektrolyse erhöht (siehe Abbildung 16). Wie erwartet steigen die Konzentrationen der Abbauprodukte mit zunehmender Behandlungsdauer und auch PFBA konnte ab 380 Minuten Elektrolyse nachgewiesen werden.





**Abbildung 16: Bildung von PFCA durch den elektrolytischen 6:2 FTS Abbau in 0,2 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, C<sub>0</sub> (6:2 FTS): 300 mg·l<sup>-1</sup>, Spannung: 6 V, Anode: Blei, Kathode: Messing**

Zudem wurde untersucht, ob auch die PFCA Perfluorpropansäure (PFPrA) und Trifluoressigsäure (TFA) gebildet wurden. Dies entspricht einer weiteren Kettenverkürzung der Carbonsäuren. Da die analytische Methode sowie Probenaufarbeitung jedoch nicht für diese Analyten evaluiert wurde, konnte diese Analyse nur halbquantitativ durchgeführt werden. Dazu ist in Abbildung 17 das Chromatogramm mit den zusätzlichen Massenspuren von PFPrA und TFA gezeigt.



**Abbildung 17: LC-MS/MS Messung der PFCA-Abbauprodukte von 6:2 FTS nach 900 Minuten Elektrolyse, Synergi-Fusion Phase, HPLC-Gradient: siehe Kap. 6.3.1**

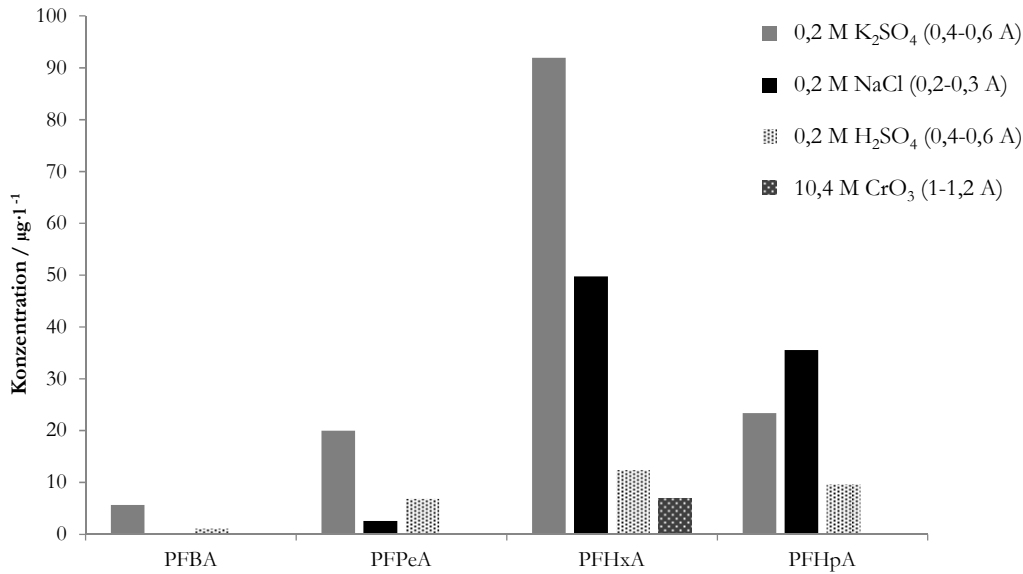
Beprobt wurde dazu die Lösung, die am längsten der Elektrolyse unterzogen wurde (900 Minuten). Die chromatographische Messung wurde mit einem höheren Wasseranteil im Eluenten durchgeführt, um TFA und PFPrA retardieren zu können. Für TFA konnte kein eindeutiger Peak erhalten werden, aber PFPrA zeigte einen deutlichen Peak bei der erwarteten kurzen Retentionszeit von 6 Minuten.

### 3.2.2 Einflussgrößen auf den elektrolytischen 6:2 FTS-Abbau

Die bisher durchgeführten Elektrolyseversuche wurden in  $0,2 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$  Schwefelsäure als Elektrolyt durchgeführt. Um den 6:2 FTS-Abbau unter praxisnahen Bedingungen zu realisieren, wurde eine entsprechende chromathaltige Matrix als Elektrolyt eingesetzt. Dazu wurde eine Chromat-Konzentration von  $100 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$  sowie  $1 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$  Schwefelsäure verwendet. Die elektrolysierte Lösung wurde mit der SPE-Methode mit HLB-Kartuschen aufgearbeitet (siehe Kap. 3.1.2). Dazu wurde die Lösung vor der Extraktion um den Faktor 100 verdünnt. Die Chromat-Konzentration war somit genauso hoch wie die der synthetischen Matrix, die zur Bestimmung der Wiederfindungsraten verwendet wurde.

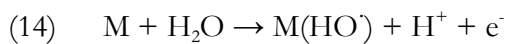
Die Messung der SPE Extrakte der Elektrolyseproben zeigte jedoch keine Peaks für PFBA, PFPeA und PFHpA. Nur für PFHxA konnte eine Konzentration von ca.  $6 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$  ermittelt werden. Das Experiment in chromathaltiger Matrix musste jedoch zwischenzeitlich unterbrochen werden, da eine zu starke Schaumentwicklung stattfand. Bei den Versuchen in  $0,2 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$  Schwefelsäure bildete sich zwar auch eine Schaumdecke aus (ca. 2-3 cm), diese blieb jedoch über die Dauer des Versuchs stabil.

Um das Ausmaß des elektrolytischen Abbaus in Abhängigkeit von den Randbedingungen zu untersuchen, wurde der pH-Wert, die Matrixlösung sowie das Elektrodenmaterial variiert. Dazu wurden zunächst Elektrolyseversuche in jeweils  $0,2 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$  Natriumsulfat und Natriumchloridlösung anstelle von  $0,2 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$  Schwefelsäure durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 18 zusammengefasst. Dabei sind die Gehalte der PFCA normiert auf 100 Minuten Elektrolysedauer gezeigt. Es ist gut erkennbar, dass die Bildung der PFCA nicht nur in Anwesenheit von Schwefelsäure stattfindet, sondern bei allen untersuchten Elektrolyten, auch im neutralen pH-Bereich. Trotz der zusätzlichen hohen Oxidationskraft der Chromsäure ist der 6:2 FTS-Abbau zu PFCA in Kaliumsulfat- und Natriumchloridlösung deutlich höher. Eine Korrelation zwischen Stromstärke und der Menge der Abbauprodukte liegt jedoch auch nicht vor.

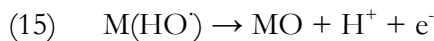


**Abbildung 18: Bildung von PFCA durch elektrolytischen 6:2 FTS-Abbau in verschiedenen Matrices, normiert auf 100 Minuten Elektrolysedauer; C<sub>0</sub> (6:2 FTS): 300 mg·l<sup>-1</sup>, Spannung: 6 V, Anode: Blei, Kathode: Messing**

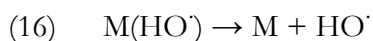
Ein weiterer Parameter, der wahrscheinlich einen großen Einfluss auf das Ausmaß des 6:2 FTS-Abbaus hat, ist das Elektrodenmaterial. Die Art der Anode wirkt sich bekanntermaßen sowohl auf die Selektivität als auch die Effizienz von Redoxreaktionen aus. Unterschieden wird generell zwischen aktiven und inaktiven Elektroden [267]. Für beide Fälle findet zunächst eine Oxidation von Wasser statt, sodass adsorbierte Hydroxylradikale gebildet werden [268].



An einer aktiven Elektrode reagieren die adsorbierten Hydroxylradikale mit dem Metall der Anode und bilden sogenannte höhere Metalloxide, welche dann die Oxidation bewirken [268].



An einer inaktiven Elektrode besteht nur eine geringe Wechselwirkung zwischen den Hydroxylradikalen und der Elektrodenoberfläche. Somit kann es dann zu einem elektrochemischen Abbau von Substraten durch Hydroxylradikale kommen.



Inaktive Elektroden nehmen somit nicht an der anodischen Reaktion teil, sondern dienen nur dem Elektronentransfer [268]. Um den Einfluss des Anodenmaterials bewerten zu können, wurden sowohl andere Metalle – Zinn und Silber – als auch Graphit als Nichtmetall getestet. Die

Ergebnisse sind in Tabelle 14 dargestellt. Da die Elektroden in ihrer Form und Fläche variierten, wird lediglich eine qualitative Aussage getroffen.

**Tabelle 14: Einfluss des Anodenmaterials auf den elektrolytischen 6:2 FTS-Abbau**

Anodenmaterial	Abbau von 6:2 FTS zu PFCA
Blei	ja
Zinn	ja
Silber	ja
Graphit	nein

Die Ergebnisse zeigen, dass bei allen verwendeten Metallen als Anodenmaterial Abbauprodukte entstanden sind, während beim Nichtmetall Graphit keine PFCA beobachtet werden konnten. Dies deutet darauf hin, dass die erwähnten höheren Oxide an der Oxidation beteiligt sein könnten. Theoretisch wäre auch eine Adsorption der PFCA am Graphit denkbar.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass der 6:2 FTS-Abbau zu perfluorierten Carbon-säuren in 0,2 M Schwefelsäure mit ca. 0,07 % nach 900 Minuten Elektrolysedauer verhältnismäßig gering ist. Dieses Verhältnis PFCA/6:2 FTS stimmt gut mit den Messwerten der chromathaltigen Spülwässer überein (vgl. Kap. 3.1.3). Die Summe der PFCA betrug dort  $1,3 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$  bei einer 6:2 FTS-Konzentration von ca.  $1 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ , was ca. 0,1 % entspricht. Da eine Freisetzung von großen Mengen an PFCA mit dem Abwasserstrom der Galvanik somit nicht zu erwarten ist, werden PFCA nicht bei den folgenden Experimenten zur Eliminierung von PFT in Abwässern der Galvanik berücksichtigt. Die erhaltenen Ergebnisse zeigen aber auch, dass der Einsatz eines polyfluorierten Tensids in galvanischen Betrieben zur Freisetzung von perfluorierten Verbindungen führen kann.

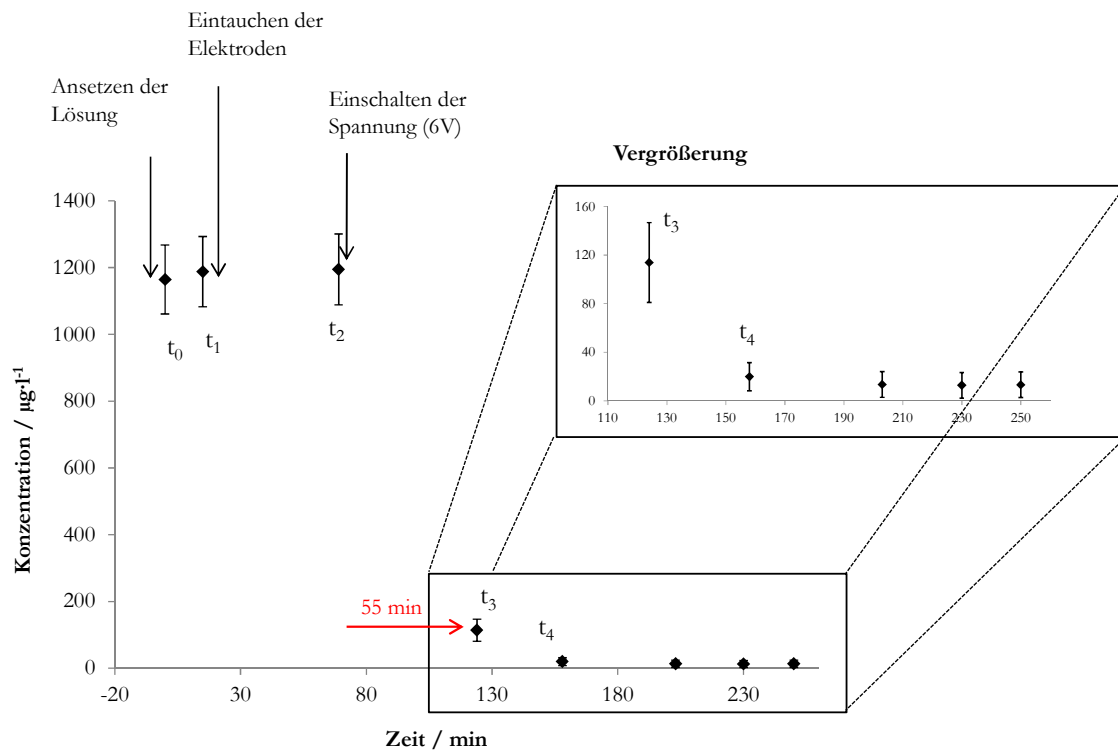
### 3.3 Eliminierung von PFT mittels Elektrolyse

Viele galvanische Betriebe verwenden seit einigen Jahren 6:2 FTS als Netzmittel in den chromathaltigen Prozesslösungen. Da die innerbetriebliche Reinigung jedoch nicht in der Lage ist, diese Verbindung effektiv aus den Abwässern zu entfernen, sind die 6:2 FTS-Konzentrationen im gereinigten Abwasser z.T. relativ hoch (ca.  $1\text{-}10 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ ). Eine verbesserte Methode zur Abwasseraufbereitung soll eine effiziente Eliminierung von 6:2 FTS aus den anfallenden galvanischen Abwässern erzielen. Optimal wäre dabei, wenn das eingesetzte Tensid recycelt werden kann.

Die Idee zu einer neuen Behandlungsmethode entstand auf Grund der Beobachtung, dass während der Elektrolyse von wässriger 6:2 FTS-Lösung die 6:2 FTS-Konzentration abnimmt. Im Unterschied zu den Elektrolyse-Abbauversuchen (siehe Kap. 3.2) sind jedoch bei diesen Versuchen die 6:2 FTS-Gehalte deutlich niedriger, sodass sich keine Schaumschicht über der Lösung bildet.

### 3.3.1 Eliminierung von 6:2 FTS bei der Elektrolyse in verdünnter Schwefelsäure

Als erstes Experiment wurde eine Elektrolyse bei 6 V in 0,2 M Schwefelsäure bei einer Anfangskonzentration von ca.  $1 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$  durchgeführt (vgl. Kap. 6.5.1.2). Um sicherzustellen, dass eine Eliminierung das Resultat der angelegten Spannung ist, sollen zunächst Adsorptionseffekte ausgeschlossen werden: PFT besitzen eine hohe Oberflächenaktivität und durch Adsorption an Gefäßwandungen könnte eine Eliminierung vorgetäuscht werden. Für das Durchmischen der Lösung wurde ein glasummantelter Magnetrührer anstelle eines herkömmlichen PTFE-Magnetrührers verwendet, um Adsorptions- und Kontaminationseffekte am Rührer zu vermeiden. Die angesetzte Lösung wurde nach Zugabe aller Lösungen sofort beprobt, um einen Bezugswert von 6:2 FTS (Probe  $t_0$ ) zu erhalten (siehe Abbildung 19). Um eine Adsorption des 6:2 FTS an Glasgefäß und Magnetrührer ausschließen zu können, wurde nach 15 Minuten eine weitere Probe genommen (Probe  $t_1$ ). Erst dann wurden die Elektroden in die Lösung eingetaucht, wobei jedoch noch keine Spannung angelegt wurde. Nach weiteren 45 Minuten erfolgte die Probenahme zum Zeitpunkt  $t_2$ , diesmal, um eine Adsorption an der Elektrodenoberfläche ohne angelegte Spannung erkennen zu können. Erst nach der Probenahme  $t_2$  wurde die Spannung auf 6 V eingestellt. Alle weiteren Probenahmen ab Probe  $t_3$  erfolgten bei eingeschalteter Spannung und fortlaufender Elektrolyse.



**Abbildung 19: 6:2 FTS Eliminierung durch Elektrolyse wässriger Lösung, Matrix: 0,2 M Schwefelsäure, Spannung: 6 V, Anode: Blei, Kathode: Messing**

Abbildung 19 zeigt, dass Adsorptionseffekte sowohl an Becherglas und Rührfisch als auch an den Elektroden nicht erkennbar sind. Die Konzentrationen zum Zeitpunkt der Probenahmen  $t_0$  bis  $t_2$  weichen nicht signifikant voneinander ab. Hingegen wurde eine deutliche Konzentrationsabnahme des 6:2 FTS von  $1.200 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$  auf  $110 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$  von  $t_2$  nach  $t_3$  ( $\Delta t=55 \text{ min}$ , roter Pfeil in der Abbildung) bei 6 V angelegter Spannung beobachtet. Nach insgesamt 90 Minuten Elektrolysedauer sank die Analytkonzentration auf ca.  $20 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$  ( $t_4$ ). Dies entspricht, bezogen auf die Anfangskonzentration  $C_0$ , einer Abnahme auf nur noch 1,5 %. Somit konnte eindeutig gezeigt werden, dass die Abnahme der 6:2 FTS-Konzentration dieses Versuchs eine Folge der stattfindenden Elektrolyse ist und dass eine hohe Eliminierungsrate bei verhältnismäßig kurzer Behandlungsdauer vorliegt (98,5 %).

Ausgehend von diesem Experiment werden folgende grundlegende Untersuchungen durchgeführt: Zunächst wird getestet, ob die erhaltenen Ergebnisse auch auf Abwässer aus galvanischen Betrieben übertragbar sind. Des Weiteren wird die Ursache der Konzentrationsabnahme weiter untersucht.

### 3.3.2 6:2 FTS Eliminierung aus Abwasser durch Elektrolyse

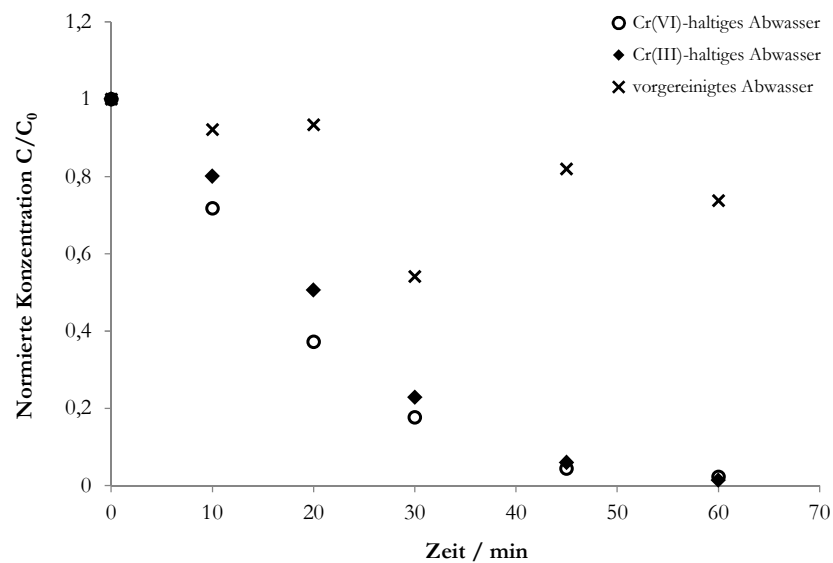
Bei einem galvanischen Unternehmen wurden an drei verschiedenen Stellen der betrieblichen Abwasserreinigung Proben entnommen. Eine schematische Zeichnung der Abwasserreinigung befindet sich in Kap. 6.5.1.2. Die Abwasserproben wurden ohne Vorbehandlungen einer Elektrolyse bei 6 V unterzogen. Charakteristische Parameter der Proben sind in Tabelle 15 aufgelistet.

**Tabelle 15: Parameter und Beschreibung der untersuchten galvanischen Abwässer**

Probenbezeichnung	pH	Leitfähigkeit $\sigma$ / $\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$	Cr / $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$	6:2 FTS / $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$
Cr(VI)-haltiges Abwasser	1,9	9,2	548 <sup>a</sup> /773 <sup>b</sup>	2,9
Cr(III)-haltiges Abwasser	2,1	14,0	6,7 <sup>a</sup> /433 <sup>b</sup>	4,8
vorgereinigtes Abwasser	8,6	22,3	<0,1 <sup>a</sup> / $<0,03^b$	8,5

a: als Cr(VI)  
b: Cr gesamt

Die Leitfähigkeit der 0,2 M Schwefelsäure betrug  $80 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$  bei einem pH von  $< 1$  und lag damit über der Leitfähigkeit der untersuchten Abwässer. Auch die 6:2 FTS-Gehalte weichen von der Startkonzentration des Experiments in 0,2 M Schwefelsäure ab, befinden sich aber in derselben Größenordnung (jeweils im unteren  $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ -Bereich). In Abbildung 20 sind die Tensidkonzentrationen mit zunehmender Elektrolysedauer dargestellt. Zur besseren Vergleichbarkeit sind die 6:2 FTS-Gehalte auf den jeweiligen Anfangsgehalt normiert.



**Abbildung 20: Eliminierung von 6:2 FTS in verschiedenen galvanischen Abwässern durch Elektrolyse bei 6 V, Anode: Blei, Kathode: Messing,  $C_0$  (6:2 FTS): siehe Tabelle 15**

Für die chromhaltigen Abwässer wurde eine gute Eliminierung erzielt. Die Eliminierungsrate innerhalb von 60 Minuten betrug dabei 97,5 % im Cr(VI)-haltigen Abwasser und 98,5 % im Cr(III)-haltigen Abwasser. Im vorgereinigten Abwasser war jedoch nur eine sehr geringe Konzentrationsabnahme zu beobachten. Der Wert nach 30 Minuten Elektrolysedauer ist wahrscheinlich ein Ausreißer. Während der Elektrolyse im vorgereinigten Abwasser wurde im Gegensatz zu den Versuchen im chromhaltigen Abwasser verstärkt die Bildung unlöslicher Flocken beobachtet, die sich auf der Oberfläche der Lösung ansammelten. In dem vorgereinigten Wasser in verchromenden Betrieben befindet sich immer eine Vielzahl organischer Verbindungen, die als Flockungshilfsmittel während der Wasseraufbereitung zugegeben werden. Die Anwesenheit der organischen Matrix könnte ein Grund für die verringerte Effektivität des Verfahrens in dem vorgereinigten Abwasser sein.

In den zwei chromhaltigen Abwässern sind die Eliminierungsraten vergleichbar mit denen, die in verdünnter Schwefelsäure erhalten wurden (98,5 %). Dies zeigt, dass 6:2 FTS durch Elektrolyse aus diesen Abwässern entfernt werden kann. Auf Grund der guten Eliminierungsraten innerhalb von 60 Minuten bietet diese Methode ein hohes Potential als effektive Behandlungsmethode. Zu beachten ist, dass die gezeigten Ergebnisse ohne jegliche Optimierung erzielt wurden, sodass eine Erhöhung der Effektivität wahrscheinlich ist. Angesichts dieser vielversprechenden Ergebnisse wurden weitere Untersuchungen bezüglich der Eliminierungs-Ursache durchgeführt.

### 3.3.3 Untersuchungen zu möglichen Ursachen der 6:2 FTS Eliminierung

Für die Abnahme der Tensid-Konzentration in der Lösung kann es mehrere Möglichkeiten geben. Grundsätzlich wird zwischen einem elektrochemischen Abbau und dem Entfernen von 6:2 FTS aus der Lösung unterschieden. Insgesamt kommen somit folgende Gründe für die 6:2 FTS Eliminierung in Frage:

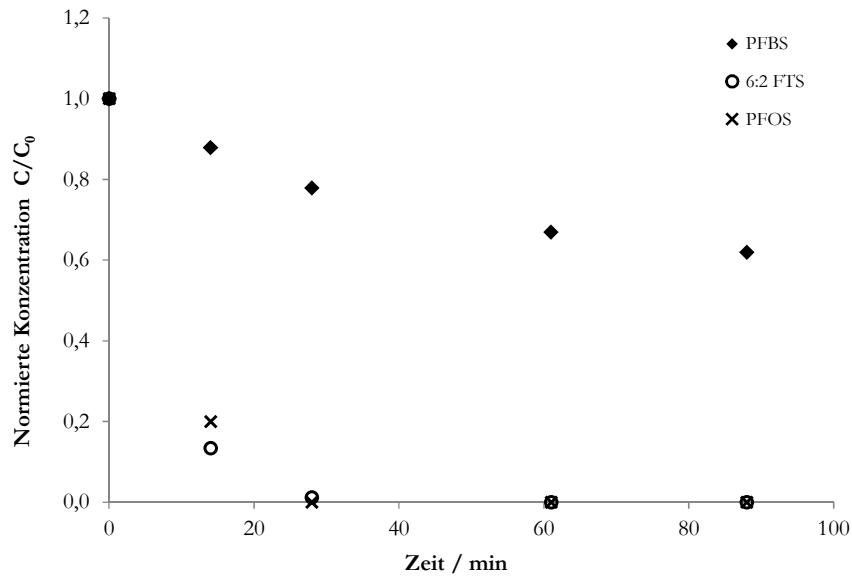
- Elektrochemischer Abbau
  - Mineralisierung
  - Abbau zu stabilen Transformationsprodukten
- Reaktionen mit der Elektrode
- Austrag aus der flüssigen Phase
  - Übergang in die Luft
  - Adsorptionsprozesse
    - Adsorption an Oberflächen
    - Elektrosorption



Der elektrochemische Abbau von PFCAs und speziell von 6:2 FTS wurde in zahlreichen Studien untersucht (vgl. Kap. 1.7.1 und 1.7.2). Alle Publikationen stimmen dahingehend überein, dass von einer schrittweisen Kettenverkürzung der Perfluoralkylkette berichtet wird. Zudem wird Fluorid und  $\text{CO}_2$  gebildet. Die verwendeten Elektrodenmaterialien bestehen dabei aus speziell dotierten Materialien (z.B. Bor- oder Cer-dotiert), um hohe Sauerstoffüberspannungen zu gewährleisten [249, 250]. In dieser Arbeit wurde jedoch Blei als Anodenmaterial verwendet. PFCA als Abbauprodukte wurden jedoch nur in sehr geringen Mengen gefunden (vgl. Kap. 3.2) und auch Fluorid konnte nicht nachgewiesen werden. Zudem erscheint ein elektrochemischer Abbau mit Bleielektroden auch aus dem Grund unwahrscheinlich, da 6:2 FTS unter realen Bedingungen im Chromelektrolyten nur sehr langsam abgebaut wird. Da abgesehen von kürzerkettigen PFCA keine weiteren Abbauprodukte literaturbekannt sind, ist es unwahrscheinlich, dass andere Transformationsprodukte in großen Mengen gebildet werden.

In diesem Zusammenhang wurde ein weiterer Versuch durchgeführt, in dem jedoch nicht nur 6:2 FTS, sondern zusätzlich auch PFOS und PFBS einer Elektrolyse unterzogen wurden. PFOS und PFBS sind unter den extrem oxidativen Bedingungen von AOP-Verfahren stabil, während 6:2 FTS diesbezüglich einem Abbau unterliegt (vgl. Kap. 1.7). Der elektrochemische Abbau von PFOS und PFBS sollte somit im Vergleich zu 6:2 FTS nur sehr langsam stattfinden. Abbildung 21 zeigt die Abnahmekurven der drei genannten Tenside während der Elektrolyse. Dabei wird deutlich, dass sich PFBS bezüglich der Konzentrationsabnahme deutlich von PFOS und 6:2 FTS unterscheidet: Nach 60 Minuten Elektrolysedauer wurden noch ca. 70 % der Anfangskonzentration von PFBS gemessen, während 6:2 FTS und PFOS zu diesem Zeitpunkt nicht mehr nachgewiesen werden konnten.

Diese Ergebnisse lassen sich nicht durch einen elektrochemischen Abbau erklären, da sich in diesem Fall PFBS und PFOS ähnlich verhalten sollten. Zhou et al. [250] zeigten in diesem Zusammenhang, dass sowohl PFBS, PFHxS als auch PFOS an BDD-Elektroden abgebaut wurden. Die kinetischen Konstanten unterschieden sich dabei nur leicht. Zudem wurde gezeigt, dass der elektrochemische Abbau des teilfluorierten 6:2 FTS deutlich schneller als der von PFOS ist [263]. Hier war die Konzentrationsabnahme von 6:2 FTS und PFOS jedoch ähnlich.



**Abbildung 21: Eliminierung von PFBS, 6:2 FTS und PFOS in wässriger Lösung während der Elektrolyse bei 6 V,  $C_0$ :  $0,5 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$  je Analyt, Matrix:  $0,2 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ , Anode: Blei, Kathode: Messing**

Eine Erklärung dafür, warum unter den elektrolytischen Bedingungen in dieser Arbeit kein Abbau der Tenside stattfindet und somit ein anderer Eliminierungsmechanismus vorliegt, kann in den verschiedenen Elektrodenmaterialien liegen. Im Gegensatz zu den speziell auf einen elektrochemischen Abbau ausgerichteten Elektrodenmaterialien wie BDD wurde hier Blei als Anodenmaterial verwendet.

Die in Abbildung 21 gezeigten Ergebnisse stimmen auch mit den Beobachtungen aus einer Studie von A. Fath überein [269]. In dieser wurden ebenfalls Elektrolyse-Versuche mit Blei-Anoden durchgeführt und die Tensid-Eliminierung von PFBS, 6:2 FTS und PFOS untersucht. Fath berichtet dazu von einer 99 %-igen Eliminierung innerhalb von 2-3 Stunden für 6:2 FTS und einem vergleichbaren Ergebnis für PFOS, wohingegen der Abbau für PFBS jedoch nicht effektiv sei. Eine Erklärung für den nicht stattfindenden Abbau von PFBS wird nicht genannt.

Bezüglich der Möglichkeit eines elektrochemischen Abbaus können somit folgende Ergebnisse zusammengefasst werden:

- Die Menge der gefundenen, literaturbekannten Abbauprodukte ist deutlich zu niedrig, um die Ursache der Eliminierung von 6:2 FTS zu sein.
- Ergebnisse aus vergleichenden Versuchen zur Eliminierung mit 6:2 FTS, PFOS und PFBS lassen sich nicht durch einen elektrochemischen Abbau erklären, stimmen aber mit den Beobachtungen von A. Fath überein [269].

- Beobachtungen in der Praxis (Stabilität des 6:2 FTS-Schaums im Elektrolyten von Galvanik-Betrieben) deuten nicht auf einen schnellen elektrochemischen Abbau unter Elektrolyse-Bedingungen hin.

Daher ist ein elektrochemischer Abbau als Ursache der 6:2 FTS-Eliminierung unter Elektrolyse-Bedingungen sehr unwahrscheinlich, sodass die Möglichkeit eines Austrags des Tensids näher untersucht wurde. Dazu sind Adsorptionseffekte sowie ein Übergang in die Gasphase in Betracht zu ziehen.

Auf Grund des geringen Dampfdrucks der PFT (vgl. Kap. 1.1.1) ist ein Übergang in die Gasphase als Ursache der Eliminierung unwahrscheinlich, besonders da PFT meist anionisch vorliegen. Für 6:2 FTS sind in der Literatur keine Dampfdrücke beschrieben. Es ist jedoch davon auszugehen, dass sich 6:2 FTS ähnlich wie andere PFT verhält. M. Albers [70] bestimmte mit Hilfe einer Säure-Base-Titration einen  $pK_s$ -Wert von  $<1$  für 6:2 FTS. Die experimentelle Bestimmung der  $pK_s$ -Werte von PFT kann jedoch auf Grund von Adsorptionseffekten sowie der Bildung von Pre-Micellen fehlerbehaftet sein. In Anwesenheit einer 0,2 M Schwefelsäure ist somit unklar, inwieweit 6:2 FTS deprotoniert vorliegt. Für verschiedene PFAS wurde gezeigt, dass der Dampfdruck der protonierten Spezies um den Faktor 1000 über dem des Dampfdrucks des deprotonierten Anions liegt [9]:

Trotzdem ist es unwahrscheinlich, dass ein Übergang in die Gasphase des 6:2 FTS als protonierte Säure die Ursache für die Eliminierung ist, da PFOS besser als 6:2 FTS eliminiert wurde (siehe Abbildung 21). Perfluorierte Tenside (hier PFOS) besitzen einen geringeren  $pK_s$ -Wert als polyfluorierte Tenside (hier 6:2 FTS) (vgl. Kap. 1.1.1). Somit dissoziiert PFOS stärker als 6:2 FTS und müsste somit schlechter aus der Lösung eliminiert werden (vorausgesetzt die Dampfdrücke von 6:2 FTS und PFOS sind vergleichbar). Die experimentellen Beobachtungen sind jedoch genau gegensätzlich.

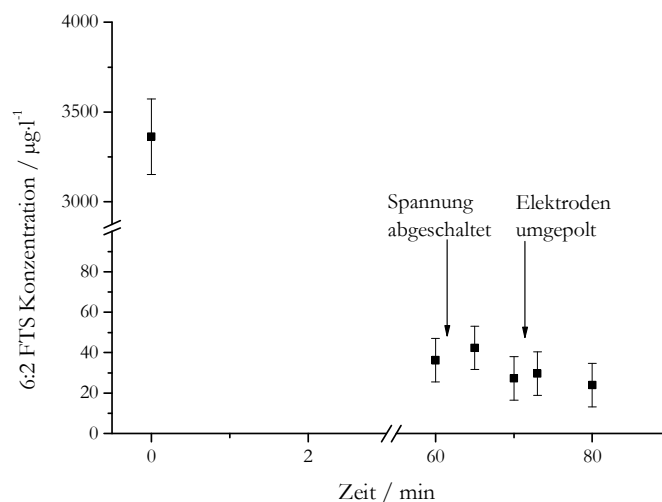
Eine plausible Erklärung der Eliminierung könnten Adsorptionsprozesse an den Elektroden sein. Dieses Phänomen ist unter dem Namen Elektrosorption bekannt und bezeichnet einen Sorptionsprozess an der Phasengrenze Elektronenleiter und Elektrolyt, der auf den Einfluss des elektrischen Feldes zurückzuführen ist [270]. Elektrosorption ist bereits in der Literatur beschrieben, um Schadstoffe aus Abwässern zu entfernen [271, 272]. Auch die Elektrosorption von anionischen Tensiden ist literaturbekannt, wobei Carbon Cloth Materialien als Elektroden dienten [273]. Die Möglichkeit, dass es zur Elektrosorption von 6:2 FTS an den Elektrodenoberflächen kommt, wurde aus diesem Grund näher untersucht.

### 3.3.3.1 Untersuchungen zur Elektrosorption

Im Gegensatz zur Gehaltsbestimmung von 6:2 FTS in der wässrigen Lösung lässt sich das Tensid an der Phasengrenze Metall/Lösung schwer analysieren bzw. quantifizieren. Aus diesem Grund wurden verschiedene Experimente durchgeführt, um indirekt zu untersuchen, ob Elektrosorption zur Eliminierung beiträgt oder ob eine Reaktion mit der Elektrode stattfindet. In Hinblick darauf wurden folgende fünf Annahmen formuliert und entsprechende Experimente durchgeführt, um die jeweilige Annahme zu bestätigen bzw. zu widerlegen.

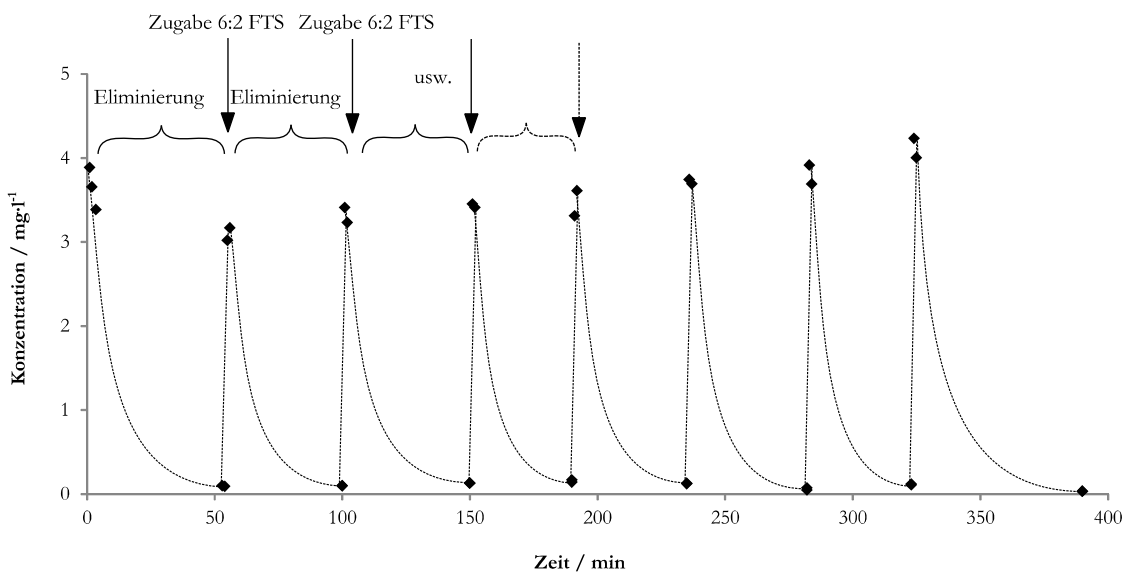
- 1) Bei einer Umpolung der Spannung müssten die adsorbierten Tenside kurzzeitig wieder in die Lösung übergehen, bevor sie an der Gegenelektrode adsorbieren.
- 2) Die begrenzte Anzahl der Adsorptionsplätze müsste bei wiederholter Eliminierung zu einer verringerten Konzentrationsabnahme führen (Sättigung der Oberfläche).
- 3) Bei Anlegen einer Wechselspannung dürfte keine Eliminierung stattfinden.
- 4) Nach der Adsorption müssten die Tenside von der Oberfläche wieder zurückgewonnen werden können bzw. auf der Oberfläche nachweisbar sein.
- 5) Bei einer möglichen Reaktion mit der Elektrode müssten die Tenside auch auf der Oberfläche nachweisbar sein.

Bezüglich der ersten Annahme (Umpolung der Spannung) wurde nach erfolgreicher Eliminierung von 6:2 FTS die Spannung umgepolt und die Konzentration von 6:2 FTS in der Lösung verfolgt (siehe Abbildung 22). Weder nach dem Abschalten der Spannung noch nach dem Umpolen kam es zu einem Anstieg der Tensidkonzentration, die auf eine Desorption der Tenside von der Elektrodenoberfläche zurückzuführen wäre.



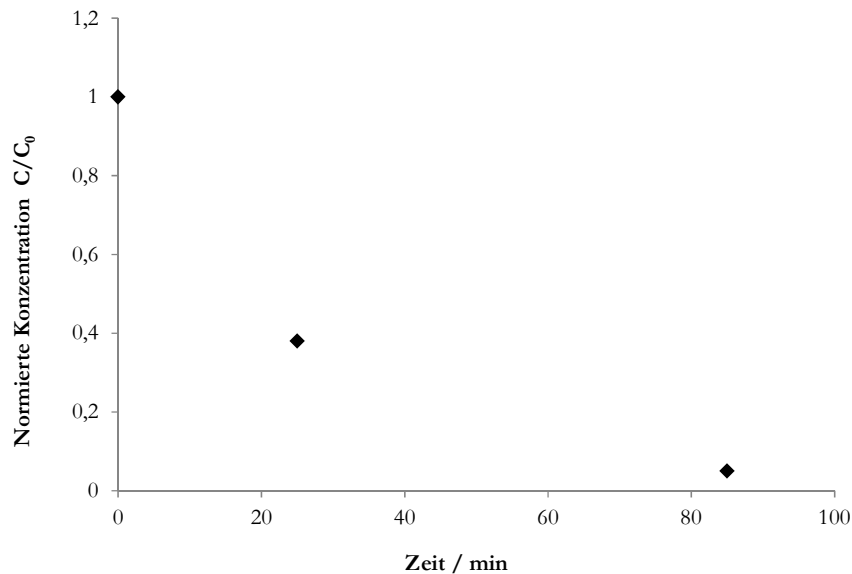
**Abbildung 22: Konzentrationsänderung von 6:2 FTS nach Abschalten und Umpolung der Spannung; zu beachten sind die geteilten Achsen**

Zur Untersuchung der zweiten Annahme (begrenzte Adsorptionsplätze und somit verringerte Eliminierung) wurde der Prozess der elektrochemischen Eliminierung mehrmals mit derselben Anode wiederholt. Nach der Eliminierung von 6:2 FTS wurde zur Lösung erneut 6:2 FTS zugegeben, sodass ungefähr die gleiche Anfangskonzentration erreicht wurde. Dieser Zyklus von Eliminierung auf Grund der Elektrolyse und Zugabe des Tensids wurde mehrfach wiederholt. Unter der Annahme der Elektrosorption wird erwartet, dass die Eliminierung bei steigender Anzahl an Wiederholungen sinkt. Abbildung 23 zeigt den Konzentrationsverlauf von 6:2 FTS während des Versuchs. Der gezeigte Kurvenverlauf (gepunktete Linie) basiert nicht auf Berechnungen oder Messwerten, sondern dient der Veranschaulichung des Konzentrationsverlaufs, der aus Zugabe von 6:2 FTS und Eliminierung resultiert. Es ist eindeutig zu erkennen, dass die Eliminierung bei den letzten Zyklen genauso hoch ist wie zu Beginn des Versuchs. Eine theoretische Sättigung der Oberfläche stellte sich daher auch nach weiteren Tensidzugaben nicht ein.



**Abbildung 23: Eliminierung von 6:2 FTS während der Elektrolyse bei wiederholter Zugabe von 6:2 FTS, ♦: Messdaten, ..... : Kurvenverlauf (basiert nicht auf Berechnungen bzw. Messdaten sondern dient nur der Veranschaulichung des Konzentrationsverlaufs)**

Bezüglich der dritten Annahme – der Durchführung der Eliminierung unter Wechselspannung – wurde die 6:2 FTS Konzentrationsänderung bei 5 V und Wechselspannung (50 Hz) beobachtet (siehe Abbildung 24). Auch unter diesen Bedingungen fand eine deutliche Abnahme (> 90 %) des 6:2 FTS-Gehalts bei zunehmender Versuchsdauer statt.

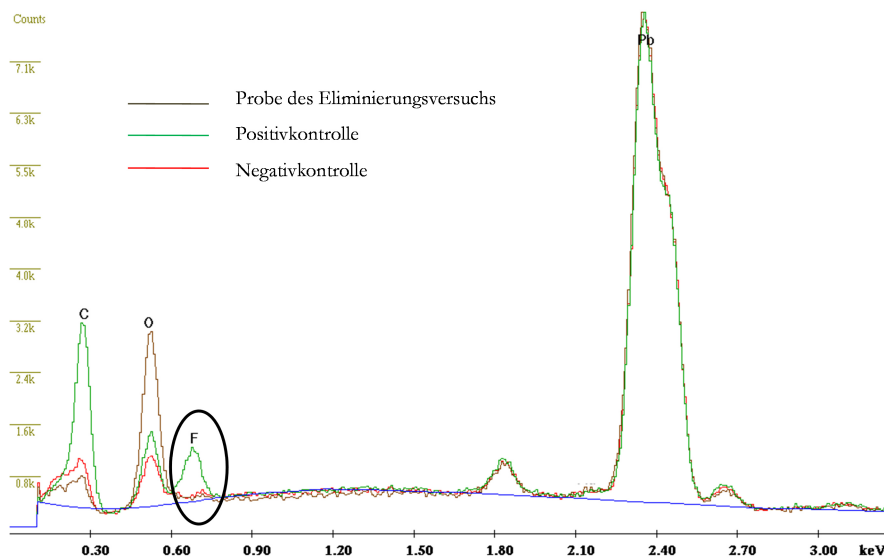


**Abbildung 24: 6:2 FTS Eliminierung während der Elektrolyse unter Wechselfeldspannung bei 5 V und 50 Hz,  $C_0$  (6:2 FTS):  $10 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ , Anode: Blei, Kathode: Blei, Matrix:  $0,2 \text{ M H}_2\text{SO}_4$**

Zur Prüfung der vierten Annahme (Analyse der möglicherweise adsorbierten Tenside) wurde zunächst untersucht, ob 6:2 FTS von der Elektrodenoberfläche extrahiert werden kann. Dazu wurde folgendermaßen vorgegangen: Nach mehreren Zyklen bestehend aus Eliminierung und Zugabe des Tensids wurde die Oberfläche der Elektrode mit Methanol abgespült. Danach wurden die Elektroden in Salpetersäure aufgelöst. Beide Lösungen wurden auf den 6:2 FTS-Gehalt hin untersucht. Es wurde jedoch weder in der Methanol-Lösung noch in der Salpetersäure 6:2 FTS in nennenswerten Mengen gefunden.

Zur Absicherung der vierten und fünften Annahme wurde die Oberfläche der Elektroden zusätzlich mit Rasterelektronenmikroskopie (REM) in Kombination mit Energie Dispersiver Röntgenspektroskopie (EDX) auf die Anwesenheit von fluorhaltigen Verbindungen hin analysiert. Dadurch kann auch auf eine mögliche Reaktion der Tenside mit der Elektrode geschlossen werden. Während der REM Analyse erfolgt eine Abrasterung der untersuchten Oberfläche mit einem fokussierten Elektronenstrahl. Durch den Beschuss mit energiereichen Elektronen werden Auger-Elektronen, Sekundärelektronen und zurückgestreute Elektronen beobachtet. Für die Bildgebung sind hauptsächlich die zwei letztgenannten Elektronenarten verantwortlich [274]. Aus dem Beschuss mit energiereichen Elektronen folgt auch die Emission von charakteristischer Röntgenstrahlung durch Elektronenübergänge in den innersten Atomorbitalen [275]. REM-EDX-Analysen erlauben eine Aussage über die vorhandenen Elemente der untersuchten Oberfläche [276]. Zur Überprüfung, ob sich fluoridierte Verbindungen auf der Blei-Elektrodenoberfläche befinden, wurde diese mittels REM-EDX untersucht. Dazu

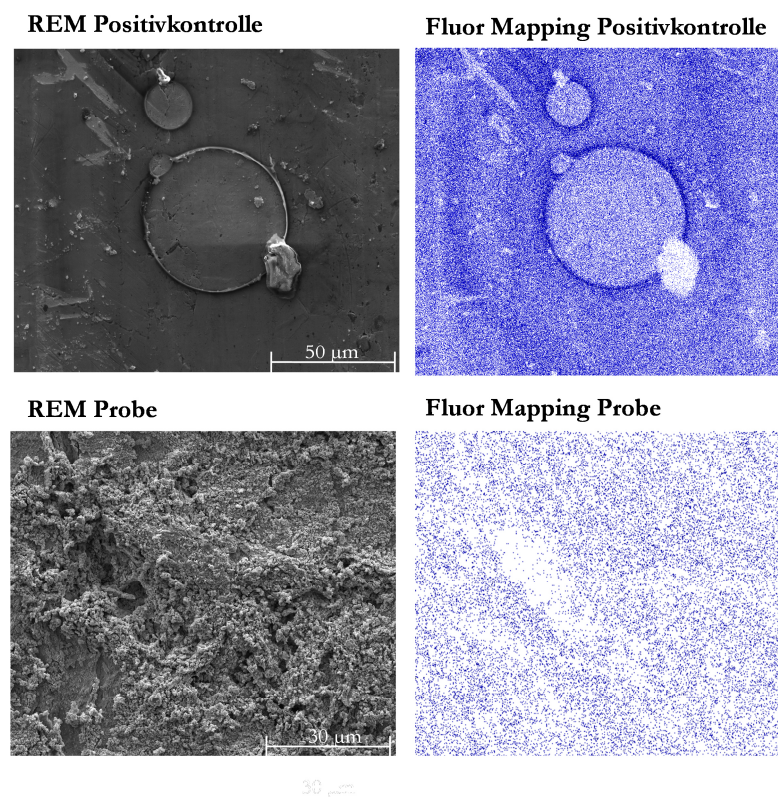
wurde wiederum mehrfach 6:2 FTS zur Lösung gegeben und darauffolgend eliminiert (vgl. Abbildung 23). Da 6:2 FTS die einzige bei diesem Versuch verwendete Chemikalie ist, die das Element Fluor enthält, würde die Anwesenheit von Fluor auf der Elektrode auf die Elektro-sorption bzw. Adsorption von 6:2 FTS hindeuten. Zusätzlich zu der Elektrode des Eliminierungsversuchs wurden eine Positiv- und eine Negativkontrolle vermessen. Als Negativkontrolle diente eine gereinigte Bleielektrode. Für die Positivkontrolle wurde eine gereinigte Bleielektrode mit einem handelsüblichen, fluorcarbonhaltigen Imprägnierspray eingesprüht (genauere Angaben z. B. zur Konzentration konnten dem Produkt nicht entnommen werden). Abbildung 25 zeigt den Vergleich der EDX Spektren der drei untersuchten Proben. Es ist deutlich zu erkennen, dass nur für die Positivkontrolle ein charakteristisches Signal für Fluor erhalten wurde. Die drei untersuchten Proben unterschieden sich ansonsten bezüglich der Elemente Kohlenstoff und Sauerstoff. Das Sauerstoffsignal ist für die Elektrode aus dem Eliminierungsversuch am höchsten. Dies erklärt sich durch die anodische Bildung von Bleioxiden. Das Kohlenstoffsignal der Positivkontrolle entspricht aufgrund der Verwendung des Fluorcarbonharzes auch den Erwartungen.



**Abbildung 25: REM-EDX-Messungen der Oberflächen einer Bleielektrode nach mehrmaliger Eliminierung von 6:2 FTS durch Elektrolyse (Probe des Eliminierungsversuchs) und Vergleich mit Positiv- und Negativkontrolle, Ausschnitte der EDX Spektren (vollständige Spektren: siehe Anhang)**

Für die Aufnahme der Spektren in Abbildung 25 wurde jeweils nur eine begrenzte Fläche mit dem Elektronenstrahl beschossen und auf die emittierte Röntgenstrahlung untersucht. Im Falle einer inhomogenen Verteilung von adsorbierten, fluorierten Verbindungen könnte sich somit eine fehlerhafte Aussage bezüglich der Anwesenheit von 6:2 FTS ergeben. Aus diesem Grund

wurde zusätzlich ein sogenanntes Mapping erstellt: Dieses beinhaltet eine REM Aufnahme bei gleichzeitiger EDX Analyse über einen größeren Oberflächenbereich (ca. 100 x 100  $\mu\text{m}$ ). Damit kann die Verteilung der untersuchten Elemente orts aufgelöst dargestellt und ein EDX Spektrum erstellt werden, das über die gesamte Fläche gemittelt ist. Abbildung 26 zeigt jeweils ein Mapping des Elements Fluor und die dazugehörige REM Aufnahme des untersuchten Oberflächenbereichs der Probe des Eliminierungsversuchs (mit „Probe“ bezeichnet) sowie der Positivkontrolle. Das Fluor-Mapping der Positivkontrolle zeigt durch die starke Färbung die Anwesenheit von Fluor, während die leichte Blaufärbung der Probe nur dem Hintergrundsignal der EDX-Messung entspricht.



**Abbildung 26: REM Aufnahmen mit jeweiligem Fluor Mapping durch EDX-Analyse der Probe im Vergleich zur Positivkontrolle; die Intensität der Blaufärbung zeigt die Intensität des Fluorsignals**

Abschließend zeigt Tabelle 16 eine quantitative Auswertung der über die abgerasterte Fläche gemittelten EDX Spektren. Diese standardlose Auswertung gibt den prozentualen Anteil der Elemente an. Ein Element gilt als eindeutig identifiziert, sobald ein Peak/Background-Verhältnis von 1 überschritten ist. Dieses Verhältnis beträgt jedoch für Fluor bei der Versuchsprobe nur 0,18, sodass die Anwesenheit von 6:2 FTS oder anderer, fluororganischer Verbindungen auf der Oberfläche nicht bestätigt wird. Somit kann auch die Möglichkeit ausgeschlossen werden, dass



eine Reaktion des 6:2 FTS mit der Elektrodenoberfläche stattfindet. In Hinblick auf Elektrosorption untersuchten auch Lin et al. [248] die Oberfläche von SnO<sub>2</sub> Elektroden auf Grund von unvollständigen Massenbilanzierungen bei der elektrochemischen Mineralisierung verschiedener PFAS mit REM EDX. Elektrosorption wurde als eine Erklärung für die unvollständige Bilanzierung genannt. Dabei fanden sich jedoch keine Hinweise für die Anwesenheit von fluorhaltigen, organischen Verbindungen auf der Elektrodenoberfläche [248]. Die in dieser Arbeit erhaltenen Ergebnisse der REM EDX Messungen stimmen somit mit denen von Lin et al. überein.

**Tabelle 16: Quantitative Auswertung zur elementaren Zusammensetzung der untersuchten Elektrodenoberflächen durch REM-EDX-Analyse**

Element	Gewichtsprozent			Peak/Background		
	Positivkontrolle	Negativkontrolle	Probe	Positivkontrolle	Negativkontrolle	Probe
C	22,41	6,25	3,38	12,08	2,42	1,57
O	3,78	3,60	10,20	2,07	1,61	7,39
F	2,12	0,16	0,26	1,36	0,08	0,18

Die Versuche der REM-EDX-Messungen zusammen mit den Experimenten zur Kapazität der Elektrode, Umpolung der Spannung sowie der Eliminierung beim Anlegen einer Wechselspannung stimmen alle darin überein, dass Elektrosorption von 6:2 FTS während der Elektrolyse nicht die Ursache der Eliminierung sein kann. Da jedoch zuvor schon ein elektrochemischer Abbau von 6:2 FTS als Grund für die Konzentrationsabnahme ausgeschlossen wurde, und Adsorptionseffekte an den Grenzflächen Flüssigkeit/Behälteroberflächen sowie Flüssigkeit/Elektrodenoberfläche auch nicht beobachtet wurden, wurde ein Austrag des Tensids in den Gasraum über der Lösung in Betracht gezogen. Bei den Elektrolyseversuchen lag eine Spannung oberhalb der Zersetzungsspannung von Wasser an. Es kam somit zur Bildung eines Sprühnebels über der Lösung. Sollte eine Anreicherung der Tenside in den freigesetzten Aerosolen stattfinden, kann so eine Abreicherung in der Ausgangslösung erfolgen. Der Effekt, dass oberflächenaktive Verbindungen in erhöhter Konzentration in Tröpfchen vorkommen, wenn diese beim Kollabieren von Gasbläschen in Lösung gebildet werden, ist auch in der Literatur für die Entstehung von Meeresaerosolen beschrieben [277, 278]. In Hinblick auf PFT berichten McMurdo et al. von einer Anreicherung von PFOA in Meeresaerosolen verglichen mit der Flüssigkeits-Phase [144]. Ahrens et al. untersuchten PFT-Profile in Kläranlagen und fanden dabei erhöhte Konzentrationen in der Umgebung der Belebungsbecken, in denen ein Gaseintrag erfolgt [279].

Sie vermuten als Ursache eine erhöhte Flüchtigkeit bzw. einen Aerosol-unterstützten Transport der PFT.

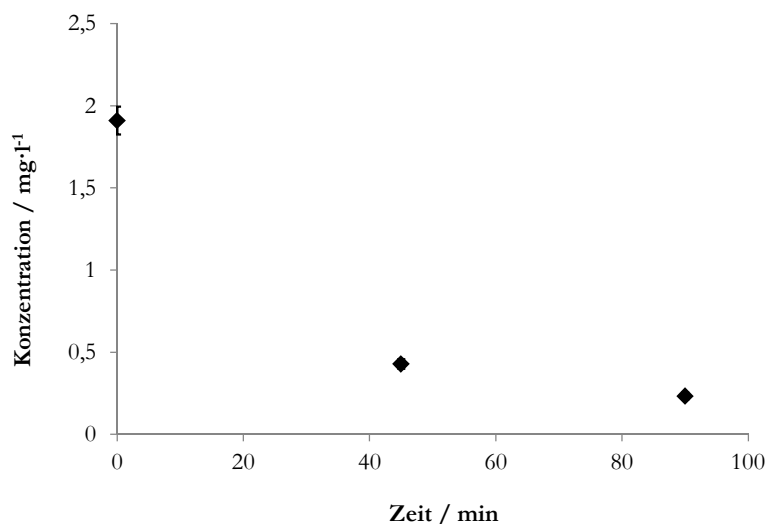
Oberflächenaktive Verbindungen reichern sich an der Phasengrenze Luft/Wasser an, so auch an Gasbläschen, die in Lösung vorliegen. Sobald die Gasbläschen in der Lösung aufsteigen, werden die Tenside zur Oberfläche transportiert und dort angereichert [278]. Ju et al. verglichen die Konzentrationen von PFOA und PFOS im marinen Oberflächenfilm mit denen in tieferen Wasserschichten (> 30 cm) und konnten Anreicherungsfaktoren von 1,2 bis 1,8 für PFOA sowie 2,0 bis 109 für PFOS bestimmen [280].

### **3.3.3.2 Explorative Studien zur 6:2 FTS-Eliminierung mittels Aerosol-Austrag**

Eine Eliminierung von 6:2 FTS durch einen Austrag über Aerosole wäre nur eine indirekte Folge der Elektrolyse, da nur der Gaseintrag von entscheidender Bedeutung ist und nicht eine elektrochemische Reaktion bzw. Migration. Unter der Annahme, dass mit dem Aerosol-Austrag die Tenside eliminiert werden, können folgende zwei Annahmen formuliert werden:

- Eine 6:2 FTS-Eliminierung findet auch statt, wenn mit Hilfe einer anderen Technik Gasbläschen in Lösung erzeugt werden (keine elektrochemischen Vorgänge).
- Die 6:2 FTS-Menge, die während des Versuchs aus der Lösung entfernt wird, findet sich in den freigesetzten Aerosolen wieder.

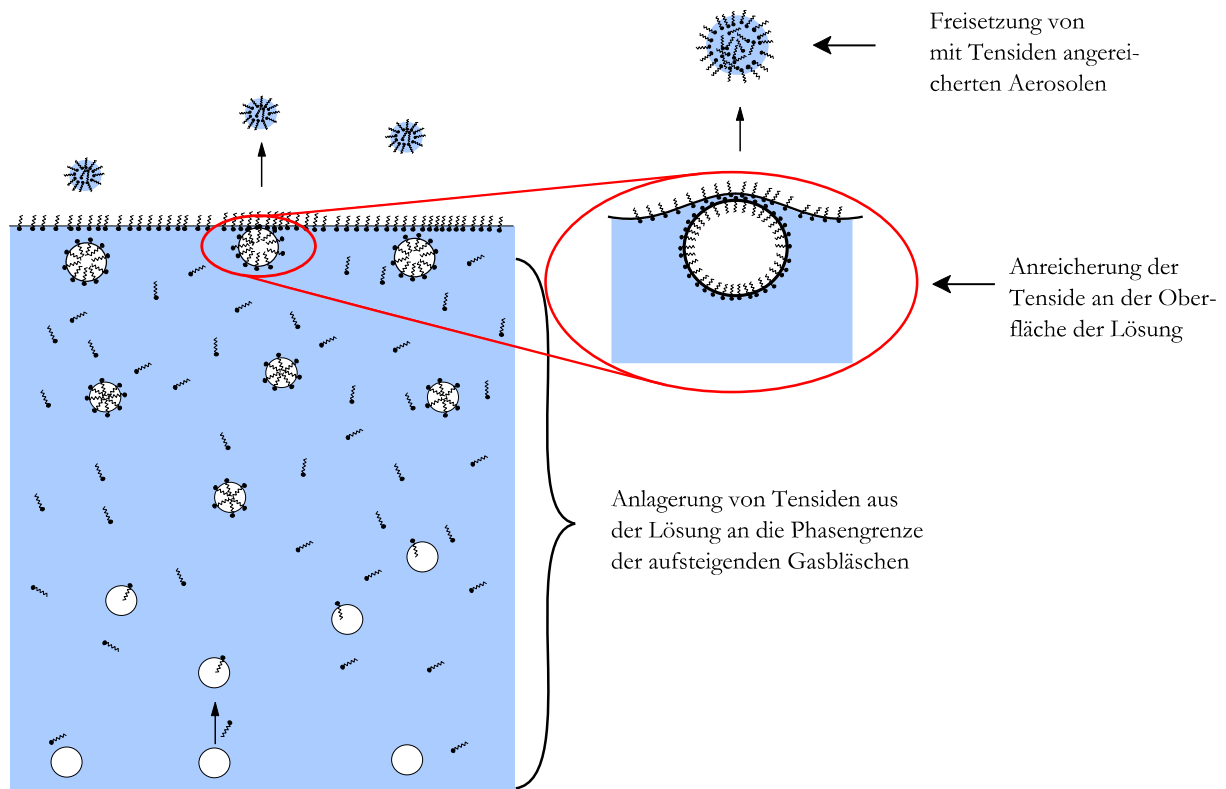
Diese zwei Annahmen wurden zunächst mit Hilfe von Handversuchen überprüft. Die Aerosolbildung durch Gaseintrag wurde mit Hilfe einer Metallfritte realisiert, die in ein Becherglas mit 6:2 FTS-haltiger Lösung getaucht wurde. Durch die Fritte wurde Stickstoffgas in die Lösung geleitet (vgl. Kap. 6.5.2.1). Dabei zeigte sich, dass lediglich durch den Gaseintrag in die Lösung eine Konzentrationsabnahme des 6:2 FTS von ca.  $2 \text{ mg l}^{-1}$  auf  $0,3 \text{ mg l}^{-1}$  innerhalb von 90 Minuten erzielt wurde (siehe Abbildung 27). Adsorptionseffekte konnten durch entsprechende Negativkontrollen ausgeschlossen werden. Dies zeigt, dass es möglich ist, nur durch das Erzeugen von Gasbläschen in Lösung bzw. Ausbilden eines Aerosols eine Abreicherung der Tenside in wässriger Lösung zu erzielen.



**Abbildung 27: Eliminierung von 6:2 FTS durch Gaseintrag mittels Metallfritte im Becherglasversuch, Matrix: 0,2 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, n=3**

Zur Bestätigung der zweiten Annahme wurden die Aerosole mit einem Polyamidgewebe aufgefangen, welches während des Versuchs auf das Becherglas gelegt wurde (vgl. Kap. 6.5.1.3). Nach dem Versuch wurde das Polyamidmaterial mit Methanol gespült und eine Bilanzierung des 6:2 FTS vorgenommen. Dabei zeigte sich, dass 78 % der Tenside nach dem Versuch wiedergefunden wurde. Die Eliminierungsrate betrug über die Dauer von 120 Minuten 85 %. Diese erste Bilanzierung bestätigt, dass sich die aus der Lösung ausgetragenen Tenside in den freigesetzten Aerosolen befinden.

Beide Annahmen bezüglich eines Austrags der Tenside durch die Freisetzung von Aerosolen können somit bestätigt werden. Abbildung 28 zeigt schematisch das zugrundeliegende Prinzip, welches zur Eliminierung der Tenside in wässriger Lösung führt. Zunächst werden die PFT an der Phasengrenze Gas/Flüssigkeit der Gasbläschen angelagert. Durch das Aufsteigen der Gasbläschen kommt es zum Transport der Tenside an die Oberfläche der Lösung, an der die Tenside dann angereichert vorliegen. Schließlich wird die mit Tensiden angereicherte Flüssigkeit der Oberfläche als Aerosol freigesetzt.



**Abbildung 28: Prinzip des Eliminierungsmechanismus beim Eintrag von Gasbläschen in wässrige PFT-haltige Lösung**

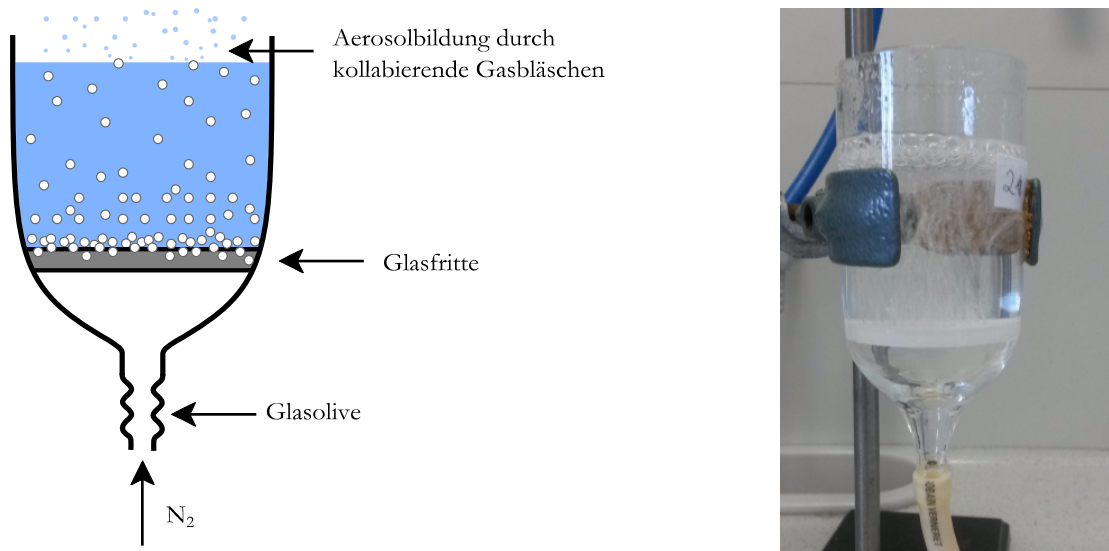
Auf Grundlage dieser neuen Erkenntnis wurde zunächst eine optimierte Apparatur konstruiert, um weitere Untersuchungen und Optimierungen vorzunehmen.

### 3.4 PFT Eliminierung mittels Aerosol-Austrag

#### 3.4.1 Glasapparatur zur Generierung von Aerosolen

Die zur Generierung von Aerosolen entwickelte Glasapparatur besteht aus einer zylindrischen Anordnung, in die von unten Gas eingeleitet wird. Dieses wird mit Hilfe von Glasfritten verschiedener Porosität in die darüber befindliche Lösung verteilt, so dass das Gas in Form von Gasbläschen in der Lösung aufsteigt. Der Gasraum über der Lösung ist somit frei, so dass sich die entstehenden Aerosole nicht an weiteren Geräteoberflächen absetzen können und eine ungehinderte Aerosolfreisetzung erfolgen kann.

Abbildung 29 zeigt sowohl die schematische Zeichnung als auch ein Foto der entwickelten Glasapparatur.

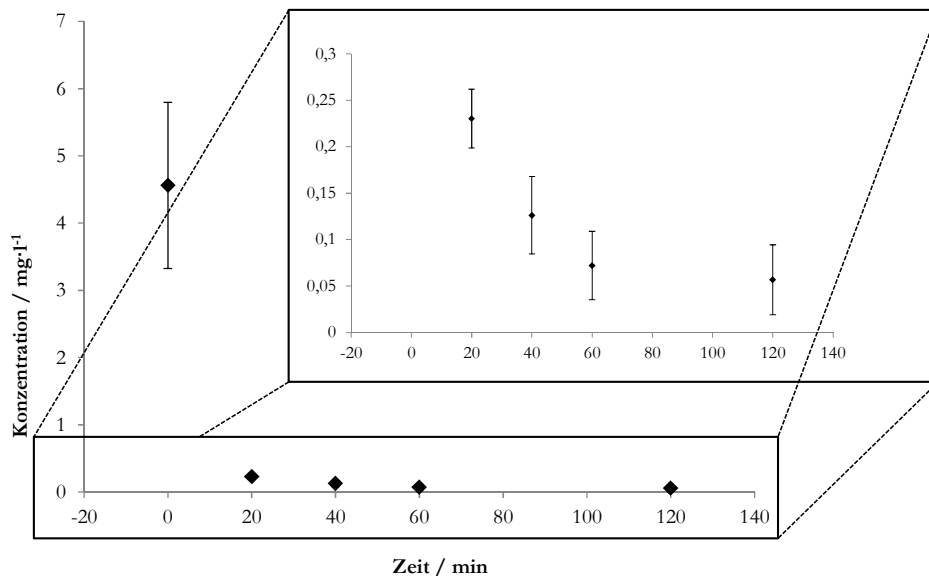


**Abbildung 29: Schematische Zeichnung (links) und Foto (rechts) der Glasapparatur zur Generierung von Gasbläschen bzw. eines Aerosols**

Es wurden drei baugleiche Glasapparaturen mit Glasfritten verschiedener Porengröße gefertigt. Der Porendurchmesser beträgt dabei 40 - 100  $\mu\text{m}$ , 16 - 40  $\mu\text{m}$  sowie 10 - 16  $\mu\text{m}$ . Eine vergleichbare Apparatur wurde auch von Tseng et al. [281] verwendet, um die Bildung von marinen Aerosolen durch kollabierende Gasbläschen zu untersuchen. McMurdo et al. [144] setzten eine Ultraschallapparatur bei Studien zum Transport von PFOA von der flüssigen in die Gasphase über Aerosole ein. In dieser Arbeit wurde jedoch bewusst auf eine Ultraschallbehandlung verzichtet, um insbesondere Abbaureaktionen auszuschließen (vgl. den in der Literatur beschriebenen Abbau von PFAS über Sonolyse [282]). Zudem bietet die Anordnung mit Glasfritten auch den Vorteil einer einfachen Handhabung und wenig Nebeneffekten. Im Vergleich zu der *in situ* Gaserzeugung bei der Elektrolyse bietet die verwendete Apparatur folgende Vorteile: Die anodische Reaktion führt zu gelösten Metallionen, deren Konzentration sich während der Elektrolyse ändert. Zudem finden durch die hohe angelegte Spannung zahlreiche chemische Reaktionen statt. Dadurch kommt es zu Matrixänderungen während des Versuchs. Diese Nachteile treten bei der Einleitung von Stickstoffgas mit Hilfe einer Fritte nicht auf.

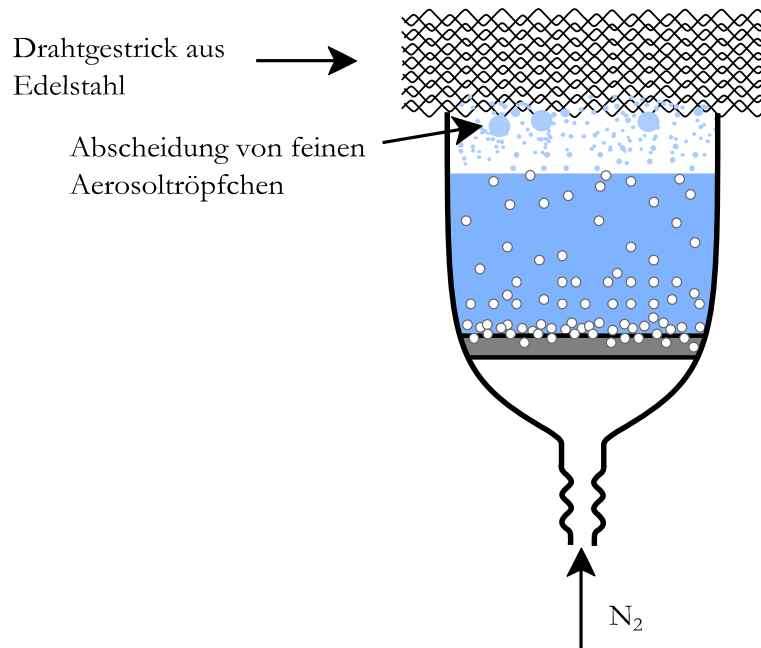
Zunächst wurden die Glasapparaturen unter den Matrixbedingungen der Elektrolyse getestet, um einen Vergleich der beiden Verfahren vornehmen zu können. Daher wurde 6:2 FTS mit einer Startkonzentration von etwa  $5 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$  in 0,2 M Schwefelsäure verwendet. Dabei wurde zunächst die Fritte mit mittlerer Porosität (Porendurchmesser von 16 – 40  $\mu\text{m}$ ) sowie ein Gasfluss von  $4 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$  eingesetzt. Der Konzentrationsverlauf bei fortlaufender Behandlungsdauer ist in Abbildung 30 dargestellt. Innerhalb von 60 Minuten konnte die Tensid-Konzentration von

anfänglichen  $4,3 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$  auf  $70 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$  gesenkt werden. Dies entspricht einer Eliminierungsrate von  $98,3 \%$ .



**Abbildung 30: Aerosol-basierte Eliminierung von 6:2 FTS mit der Glasapparatur, Porendurchmesser: 16 - 40  $\mu\text{m}$ ,  $C_0$  (6:2 FTS):  $4,3 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ , Matrix: 0,2 M Schwefelsäure,  $n=3$**

Um abschließend den Nachweis zu erbringen, dass sich die aus der Lösung entfernten Tenside in den freigesetzten Aerosolen befinden, müssen diese aufgefangen werden und die Tenside in etwa gleicher Menge in den Aerosolen wiedergefunden werden. In Hinblick auf einen industriellen Einsatz ist auch der Anreicherungsfaktor des Tensids wichtig. Um die Aerosole aus dem Gasstrom abzutrennen, wurde ein Drahtgestrick verwendet. Drahtgestrick-Tropfenabscheider werden in vielen industriellen Anwendungen eingesetzt. Die Aerosol-Abscheidung aus dem Gasstrom an der Drahtoberfläche erfolgt dabei durch folgende Mechanismen [283]: Direktes Abfangen wenn der Abstand zwischen zwei Draht-Filamenten geringer ist als der Aerosol-Durchmesser, Impaktion auf Grund von Trägheitseffekten sowie Brownsche Molekularbewegung von kleinen Aerosolen, wenn diese ausreichend nah an die Drahtgeflecht-Oberfläche gelangen [283]. Abbildung 31 zeigt schematisch den hier verwendeten Versuchsaufbau.



**Abbildung 31: Abscheidung der gebildeten Aerosole an einem Drahtgestrück aus Edelstahl zur Bilanzierung von 6:2 FTS**

Während des Versuchs konnte beobachtet werden, dass sich am unteren Rand des Drahtgeflechts als Folge der Agglomeration der kleinen Aerosoltröpfchen größere Tropfen bildeten. Diese wurden in regelmäßigen Abständen in einem kleinen Becherglas gesammelt, so dass nach dem Versuch die Konzentration des abgeschiedenen Aerosols bestimmt werden konnte. Der 6:2 FTS-Gehalt in der aufgefangenen Lösung war mit  $\approx 240 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$  22-mal so hoch wie die Konzentration der Ausgangslösung zu Beginn des Versuchs. Nach dem Versuch wurde das Drahtgeflecht gespült. Mit Hilfe der Volumina und der Konzentration der Ausgangslösung sowie der aufgefangenen Lösung wurde eine Bilanz erstellt. In Tabelle 17 sind die entsprechenden Verhältnisse der Volumina und Konzentrationen zusammengefasst. Es zeigt sich, dass ungefähr die gleiche 6:2 FTS-Menge, die aus der Lösung in der Fritte eliminiert wurde, in den aufgefangenen Aerosolen enthalten war. Dabei konnte eine Anreicherung um den Faktor 22 erzielt werden. Dieser Wert bezieht sich allerdings auf die über die gesamte Versuchsdauer gesammelten Aerosole. Möglicherweise vorliegende, zeitlich abhängige Konzentrationsunterschiede der freigesetzten Aerosole konnten somit nicht berücksichtigt werden. Der Anreicherungsfaktor ist vor allem in Hinblick auf eine Wiederverwendung des Tensids in Galvanik-Betrieben wichtig: Gelingt es, die Tenside aus dem Abwasser in einem sehr kleinen Volumen zu konzentrieren, kann z.B. mit Hilfe eines Verdampfers eine weitere Anreicherung erfolgen, so dass ein erneuter Einsatz der Tenside im Verchromungsprozess möglich ist. Inwieweit die Behandlung des Konzentrates zur Rückführung der Tenside wirtschaftlich ist, muss in weiterführenden Untersuchungen geklärt werden. Der Kreislaufschließung der eingesetzten PFT kommt jedoch auch aus rechtlicher Sicht

eine hohe Bedeutung zu. So darf PFOS gemäß der POP-Verordnung in hartverchromenden<sup>3</sup> Betrieben nur dann eingesetzt werden, wenn ein geschlossener Kreislauf erzielt wird [208].

**Tabelle 17: Volumina und Konzentrationen von 6:2 FTS während der Aerosol-basierten Eliminierung**

	Probenvolumen / ml	6:2 FTS-Gehalt / mg·l <sup>-1</sup>
<b>Zu Beginn des Versuchs (t<sub>0</sub>)</b>	120	10,8
<b>Nach dem Versuch im abgeschiedenen Aerosol (Ae)</b>	5,03	240
<b>Verhältnis t<sub>0</sub>/Ae</b>	24/1	1/22

Insgesamt ergibt sich bei der 6:2 FTS-Bilanzierung eine Wiederfindungsrate von 115 %. Ein Grund für die Überschreitung von 100 % kann in der fehlerbehafteten Bestimmung der Tensid-Konzentration liegen. Es muss aber auch die Wiederfindungsrate der Probenvorbereitung von  $110 \pm 18 \%$  beachtet werden. Somit liegt der Wert von 115 % noch innerhalb dieser Fehlergrenzen. Der in Abbildung 31 gezeigte Versuchsaufbau stellt zunächst einen Handversuch zur Bilanzierung der Tenside in den gebildeten Aerosolen dar. Zur Abscheidung der Aerosole und genauen Bestimmung von Anreicherungs-faktoren wird auf Kap. 3.4.8 verwiesen.

Das oben beschriebene Verfahren stellt eine neue Möglichkeit zur Reinigung von PFT-belasteten Wässern dar. Mit einer Eliminierungsrate von  $> 98 \%$  innerhalb von einer Stunde ist es für einen Einsatz in der Praxis geeignet. Die gute Wiederfindungsrate zeigt, dass das über Aerosole ausgetragene Tensid wieder zurückgewonnen werden kann, wobei eine Anreicherung um den Faktor 25 erzielt werden konnte. Dies kann Grundlage für eine Wiederverwendung des Tensids in der Praxis sein. Weitere Vorteile des Verfahrens sind eine einfache technische Umsetzbarkeit und die Tatsache, dass keine weiteren Chemikalien eingesetzt werden müssen. Aus diesen Gründen wird die Aerosol-basierte Eliminierung als ein Verfahren mit hohem Potential angesehen und systematisch auf diverse Einflussvariablen untersucht.

### 3.4.2 Kinetik der PFT Eliminierung mittels Aerosol Austrag

Um eine Optimierung der Aerosol-basierten Eliminierung vornehmen sowie Einflussparameter bestimmen zu können, müssen zunächst Bewertungskriterien gefunden werden. Hierbei bieten sich die Eliminierungsrate innerhalb einer festgelegten Zeit sowie die Geschwindigkeit der

<sup>3</sup> Beim Hartverchromen wird eine dickere Chromschicht auf die Werkstücke aufgebracht als beim dekorativen Verchromen



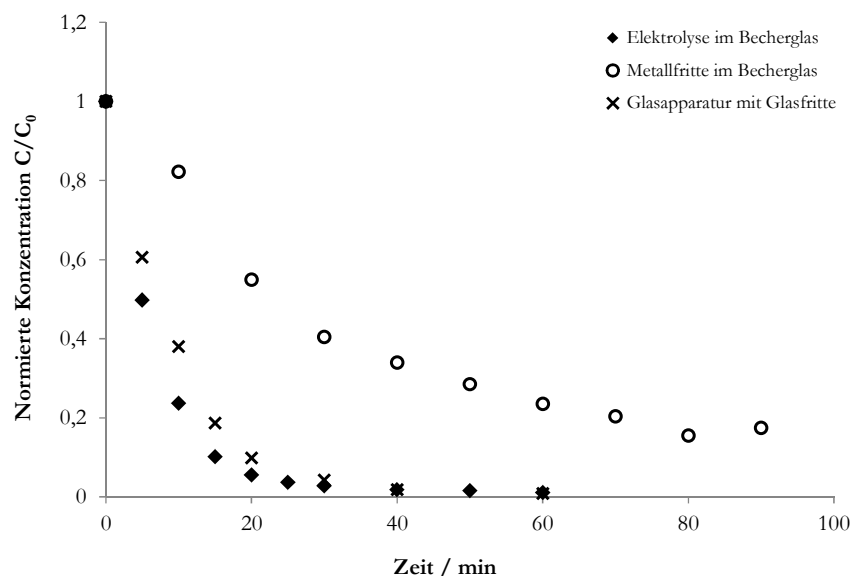
Konzentrationsabnahme an. Der Austrag der Tenside aus der Lösung basiert darauf, dass eine Adsorption der gelösten Tenside an der Oberfläche der Gasblasen stattfindet. Dabei gilt für die Tensidkonzentration an der Oberfläche  $\Gamma$ , die Tensidkonzentration in der Lösung  $c$  und die Gleichgewichtskonstante  $K$  folgende Beziehung, wenn eine geringe Tensidkonzentration  $c$  vorliegt [284]:

$$(17) \quad \Gamma = K \cdot c$$

Unter der Annahme, dass die adsorbierten Tenside an die Oberfläche der Lösung transportiert werden und eine Freisetzung in Form von Aerosolen stattfindet, würden diese dem Gleichgewicht somit kontinuierlich entzogen werden. Es ist also eine exponentielle Abhängigkeit zwischen Konzentration  $c$  und Dauer der Eliminierung  $t$  zu erwarten.

Bei höheren Tensid-Konzentrationen können die Tenside jedoch nicht nur monomer vorliegen, sondern auch in Form von Micellen [285]. Im Bereich der kritischen Micellenbildungskonzentration (CMC) erfolgt dabei die Assoziation der monomeren Tenside zu Micellen. Leider ist für 6:2 FTS kein CMC-Wert in der Literatur angegeben. Auf Grund folgender Überlegungen ist es aber wahrscheinlich, dass der CMC-Wert in den hier durchgeführten Konzentrationen unterschritten wird: Für die Natrium-Salze von PFOS und PFOA sind CMC-Werte von 8,5 sowie 36,32  $\text{mmol}\cdot\text{l}^{-1}$  angegeben [5]. Die 6:2 FTS-Konzentration der hier durchgeführten Versuche beträgt ca. 5  $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$  ( $\approx 0,01 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ ). Zudem gibt es beim Vergleich von perfluorierten und polyfluorierten Tensiden folgende Anomalie: Die gemessenen CMC-Daten polyfluorierter Tenside sind höher als durch den Vergleich von nichtfluorierten und perfluorierten Tensiden zu erwarten wäre [5]. Allerdings führt eine hohe Ionenstärke zu einer Verringerung der CMC von ionischen Tensiden [5, 285, 286], da die elektrostatischen Abstoßungskräfte der hydrophilen Kopfgruppen der Tenside verringert werden und somit die Micellenbildung begünstigt wird [5, 285]. Durch diesen Effekt zeigten Palladino et al. [286] eine Reduktion der CMC um den Faktor 10. Unter Berücksichtigung, dass der vorliegende 6:2 FTS-Gehalt um den Faktor 1000 unter der tabellierten CMC von PFOS und PFOA liegt, ist somit zu erwarten, dass die Tenside hauptsächlich in Form von Monomeren in Lösung vorliegen.

Ein exponentieller Kurvenverlauf wurde bei der Eliminierung der Tenside mittels Elektrolyse, bei der Eliminierung mittels Gaseintrag über Metallfritten und bei Verwendung der Glasapparatur beobachtet. Abbildung 32 zeigt die 6:2 FTS-Eliminierung mit den drei genannten Methoden. Die Verfahren unterscheiden sich jedoch im Versuchsaufbau sowie hinsichtlich der produzierten Gasbläschen in Lösung voneinander.



**Abbildung 32: Vergleich der 6:2 FTS-Eliminierung mittels Elektrolyse, Gaseintrag mit einer Metallfritte und mit der Glasapparatur (Porendurchmesser: 16 - 40  $\mu\text{m}$ ),  $C_0$  (6:2 FTS): 3  $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ , Matrix: 0,2 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$**

Für einen exponentiellen Kurvenverlauf kann die Abhängigkeit der Konzentration zum Zeitpunkt  $t$  ( $C_t$ ) von der Startkonzentration  $C_0$  mit Hilfe der Geschwindigkeitskonstanten  $k$  folgendermaßen beschrieben werden [148]:

$$(18) \quad C_t = C_0 \cdot e^{-kt}$$

Durch Logarithmieren ergibt sich dann folgende lineare Beziehung, wobei die Konstante  $k$  der Steigung entspricht:

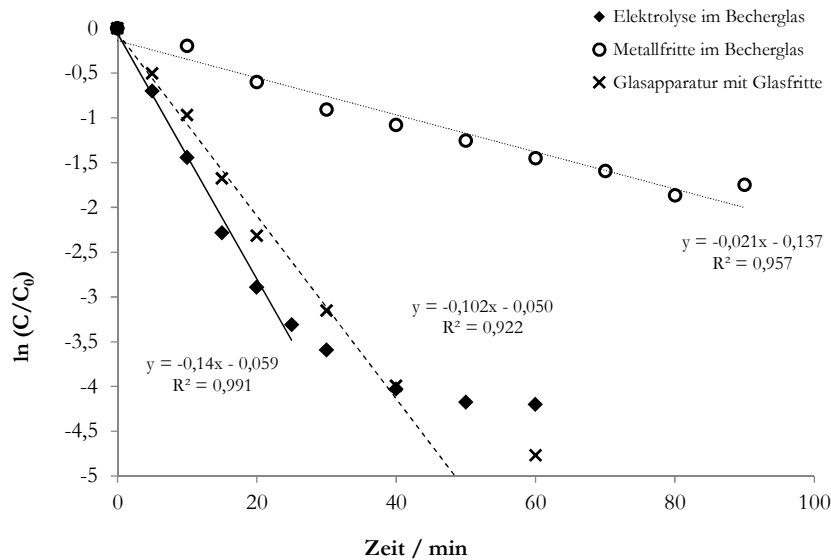
$$(19) \quad \ln\left(\frac{C_t}{C_0}\right) = -kt$$

Für die Halbwertszeit  $t_{1/2}$ , die direkt die Reaktionsgeschwindigkeit widerspiegelt, gilt dann:

$$(20) \quad t_{1/2} = \frac{\ln(2)}{k}$$

Die Werte aus Abbildung 32 wurden für die drei genannten Verfahren entsprechend Gleichung 19 aufgetragen (siehe Abbildung 33). Dabei zeigt sich der erwartete lineare Zusammenhang und somit die Bestätigung des exponentiellen Kurvenverlaufs. Bei dem Elektrolyseversuch im Becherglas lag jedoch nur während der ersten 20 Minuten eine exponentielle Konzentrationsabnahme vor. Danach verlief die Eliminierung langsamer. Für diesen Effekt kann es verschiedene Ursachen geben: Zum einen ist es möglich, dass es im Laufe des Versuchs zu einer Agglomeration von freigesetzten Aerosolen am Rand des Becherglases sowie an der Elektrodenbefestigung oberhalb der Lösung kommt. Durch Zurückfließen dieser Tröpfchen mit den bereits angereicherten Tensiden würden diese wieder in die Lösung eingetragen werden, sodass die Eliminierung

verringert wird. Eine andere Erklärung ist, dass sich im Laufe des Versuchs die Anzahl oder Größe der elektrolytisch gebildeten Gasbläschen änderte. Dies kann wiederum mit dem Tensid-Gehalt zusammenhängen, der sich während des Versuchs ändert, da eine reduzierte Oberflächenspannung zu kleineren Gasbläschen in Lösung führt.

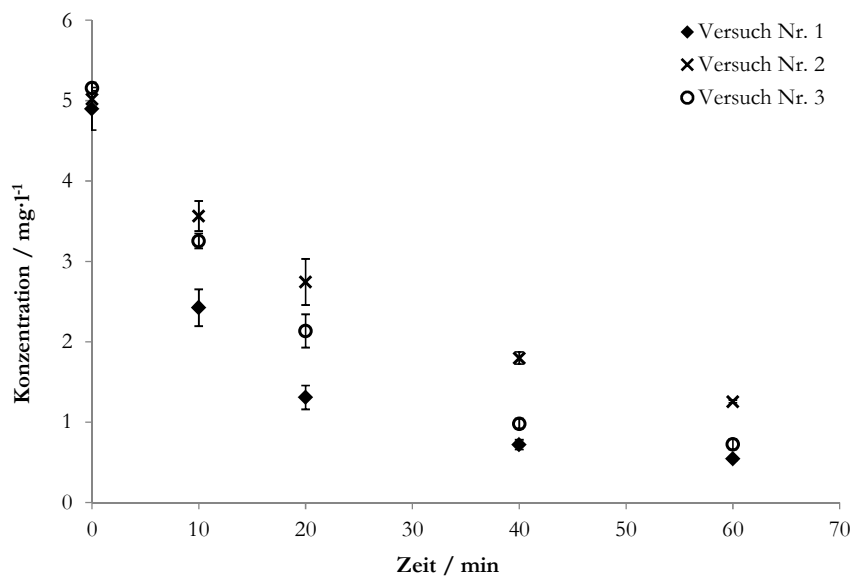


**Abbildung 33: Linearisierte Darstellung der 6:2 FTS-Eliminierung mittels Elektrolyse, Gaseintrag mit einer Metallfritte und mit der Glasapparatur (Porendurchmesser der Glasfritte: 16-40  $\mu\text{m}$ ),  $C_0$  (6:2 FTS):  $3 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ , Matrix:  $0,2 \text{ M H}_2\text{SO}_4$**

Mit der Geschwindigkeitskonstanten  $k$  bzw. der Halbwertszeit  $t_{1/2}$  sowie der Eliminierungsrate innerhalb einer bestimmten Zeit kann ein Vergleich unterschiedlicher Versuche sowie eine Optimierung des Verfahrens erfolgen. Die Halbwertszeit  $t_{1/2}$  beträgt für die Eliminierung, die mit der Metallfritte im Becherglas erzielt wurde, 33 Minuten, während die Eliminierung mittels Elektrolyse sowie mit der Glasapparatur deutlich schneller erzielt wurde ( $t_{1/2}$ : 5 bzw. 7 Minuten). Dies kann z.B. daran liegen, dass insgesamt weniger Gasbläschen in Lösung generiert wurden oder dass diese eine für die Eliminierung ungünstige Größe aufweisen. Der Einfluss der Größe der Gasbläschen in Lösung auf die Geschwindigkeit der Konzentrationsabnahme wird in Kap. 3.4.4.2 näher verfolgt. Bereits im Jahr 1962 untersuchten Baylor et al. [287] die Adsorption von anorganisch vorliegendem Phosphat an Gasbläschen in Salzwasser und die Phosphat-Abreicherung. Dabei wurde ebenfalls ein exponentieller Konzentrationsabfall beobachtet. Die Halbwertszeit betrug jedoch in diesen Versuchen ungefähr 4 Stunden und unterscheidet sich somit deutlich von den hier erzielten Ergebnissen.

### 3.4.3 Reproduzierbarkeit der 6:2 FTS-Eliminierung

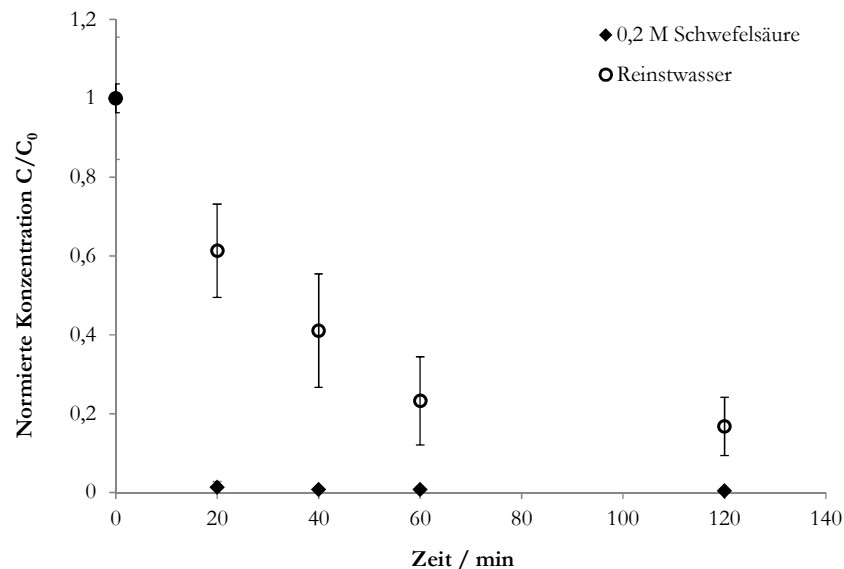
Um eine Bewertung von Versuchen bei verschiedenen Bedingungen sowie eine Optimierung des Verfahrens vornehmen zu können, muss jedoch zunächst die Reproduzierbarkeit der Versuche untersucht werden. Dabei müssen auch Fehler der Probennahme, der Probenvorbereitung und der instrumentellen Analyse berücksichtigt werden. Aus diesem Grund wurde ein Versuch dreimal wiederholt. Bei jedem einzelnen Versuch wurden nach der jeweiligen Behandlungsdauer drei Proben genommen. Somit konnte sowohl die Reproduzierbarkeit der Probennahme und Analyse als auch die Reproduzierbarkeit von verschiedenen Versuchen untersucht werden. Die bisher beschriebenen Versuche (vgl. Kap. 3.4.1) zur Aerosol-basierten Eliminierung wurden in 0,2 M Schwefelsäure durchgeführt, um einen Vergleich zu den Elektrolyseversuchen vornehmen zu können. Da Schwefelsäure als Elektrolyt bei diesen Versuchen jedoch nicht erforderlich ist, wurden die Versuche in Reinstwasser durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 34 gezeigt. Die Standardabweichung der drei Probennahmen ist zu jeder Behandlungsdauer als Fehlerbalken angegeben.



**Abbildung 34:** Versuche zur Reproduzierbarkeit der 6:2 FTS Eliminierung in Reinstwasser,  $C_0$  (6:2 FTS):  $5 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ ; Porendurchmesser der Glasfritte:  $10 - 16 \mu\text{m}$ ,  $n=3$  Probenahmen je Versuch

Es ist zu erkennen, dass die Probennahme sowie die Gehaltsbestimmung von 6:2 FTS zu keinen großen Abweichungen führte, die drei Versuche jedoch deutlich voneinander abweichen. Zudem ist die Eliminierungsrate von ungefähr 80 % innerhalb von 60 Minuten geringer als bei den Versuchen mit 0,2 M Schwefelsäure. Dabei betrug die Eliminierungsrate 98,3 %. Bei den Versuchen gab es jedoch geringe Abweichungen der Versuchsbedingungen (Tensid-Konzentra-

tionen zu Beginn des Versuchs, Porendurchmesser der verwendeten Fritte sowie Zeitpunkt der Probenahme). Aus diesem Grund wurden die Versuche in 0,2 M Schwefelsäure unter den Bedingungen wiederholt, unter denen die Versuche in Reinstwasser durchgeführt wurden. Der Vergleich der Eliminierungen ist in Abbildung 35 gezeigt.



**Abbildung 35: Vergleich der 6:2 FTS-Eliminierung in 0,2 M Schwefelsäure und in Reinstwasser,  $C_0$  (6:2 FTS):  $4,5 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ ; Porendurchmesser der Glasfritte:  $10 - 16 \text{ }\mu\text{m}$ ,  $n=3$**

Der Vergleich der 6:2 FTS-Eliminierungen zeigt deutlich, dass in verdünnter Schwefelsäure eine schnellere Eliminierung stattfindet als in Reinstwasser. Dies zeigen auch die kinetischen Parameter in Tabelle 18. Offensichtlich gibt es einen großen Einfluss der Schwefelsäure auf die 6:2 FTS-Eliminierung. Inwieweit der pH-Wert, die Ionenstärke oder Sulfat als Kondensationskeim in der Gasphase für die bessere Abreicherung verantwortlich ist, muss in weiteren Untersuchungen gezeigt werden. Auch Baylor et al beobachteten, dass eine Phosphat-Eliminierung durch Gasbläschen in Salzwasser erzielt werden kann, jedoch nicht in destilliertem Wasser [287].

**Tabelle 18: Eliminierungsraten (innerhalb von 120 Minuten) und kinetische Parameter der 6:2 FTS-Eliminierung in 0,2 M Schwefelsäure und in Reinstwasser**

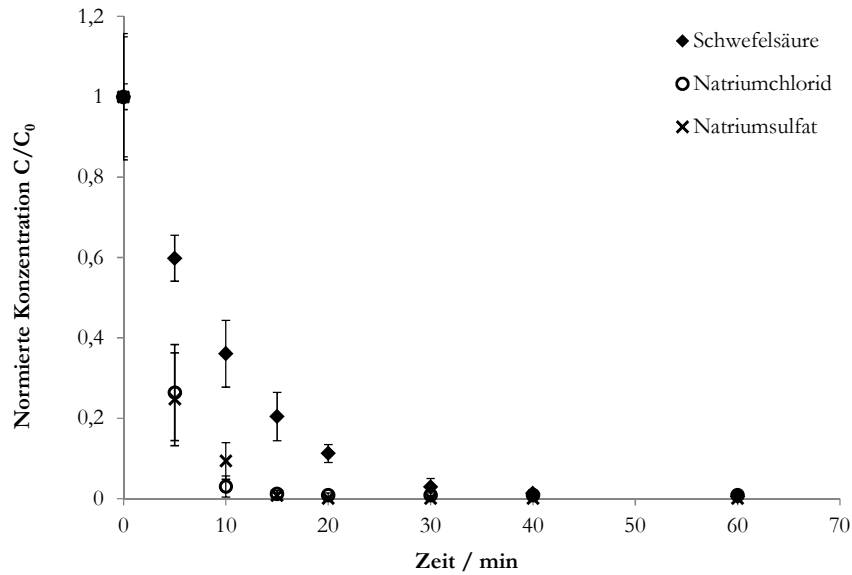
Matrix	Eliminierungsrate / %	Geschwindigkeitskonstante $k / \text{min}^{-1}$	Halbwertszeit $t_{1/2} / \text{min}$
Reinstwasser	80	0,03	23,1
0,2 M Schwefelsäure	98,3	0,122	5,7

### 3.4.4 Einflussparameter auf die Eliminierung

Bezüglich eines Einsatzes des Verfahrens in der Praxis muss untersucht werden, welche Faktoren sich vor- oder nachteilig auf eine Eliminierung auswirken. Aus diesem Grund wurden verschiedene Parameter untersucht, für die ein wesentlicher Einfluss vermutet wurde. Deutliche Unterschiede in der Reproduzierbarkeit und Eliminierung in verdünnter Schwefelsäure und Reinstwasser deuten auf einen großen Einfluss der Matrix hin (vgl. Abbildung 35 und Tabelle 18).

#### 3.4.4.1 Einfluss der Matrix

Um Gewissheit darüber zu erlangen, ob der niedrige pH, die Anwesenheit von Sulfat oder lediglich eine hohe Ionenstärke der Grund dafür ist, dass die Eliminierung in verdünnter Schwefelsäure deutlich besser funktioniert als in Reinstwasser, wurden Versuche mit Natriumsulfat- und mit Natriumchlorid-Lösung durchgeführt. Dabei wurde die Glasfritte mit mittlerer Porengröße (Porendurchmesser: 16 - 40  $\mu\text{m}$ ) verwendet. Abbildung 36 zeigt die normierten Konzentrationen bei Verwendung der jeweiligen Matrix. Es stellte sich heraus, dass die Eliminierung in Natriumchlorid und in Natriumsulfat-Lösung sogar etwas schneller ablief als in verdünnter Schwefelsäure. Ein niedriger pH-Wert ist somit nicht nötig, sondern könnte im Gegenteil zu einer verringerten Eliminierung führen. Auch Al Shakarji et al. [288] haben beobachtet, dass aus Lösungen mit einer höheren Acidität weniger Aerosolbildung erfolgt als aus Lösungen mit einer niedrigeren Acidität. Allerdings wurden diese Versuche unter anderen Bedingungen durchgeführt (sehr hohe Säurekonzentrationen, hohe Metallgehalte, erhöhte Temperatur), sodass ein Vergleich zu den hier durchgeführten Experimenten nur schwer herzustellen ist. Es ergibt sich außerdem folgende Überlegung: In den Versuchen in 0,2 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ergibt sich ein  $\text{pH} < 1$  und deswegen ist es fraglich, ob 6:2 FTS unter diesen Bedingungen noch deprotoniert vorliegt. Dies wurde bereits in Kap. 3.3.3 diskutiert.



**Abbildung 36: Vergleich der 6:2 FTS-Eliminierung in verschiedenen Matrices (jeweils 0,2 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NaCl}$  und  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ), Porendurchmesser: 16 - 40  $\mu\text{m}$ , Gasfluss: 7  $\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$ ,  $n=3$**

Stattdessen ist vermutlich die Ionenstärke ein Parameter mit großem Einfluss auf die Effizienz des Tensid-Austrags. In Tabelle 19 ist der Einfluss der Matrix auf die Halbwertszeiten und die Eliminierungsraten zusammengefasst. In allen drei Matrices wurden Eliminierungsraten von über 98 % beobachtet und eine Halbwertszeit von < 10 Minuten. Diese Ergebnisse unterscheiden sich somit sehr von denen, die in Reinstwasser erhalten wurden (vgl. Tabelle 18). Für die bessere Eliminierung in Lösungen mit höherer Ionenstärke kann es mehrere Erklärungen geben. Eine basiert darauf, dass sich die Ionen auf die Größenverteilung der vorhandenen Gasbläschen auswirken [278]. Slauenwhite et al. [289] beobachteten, dass die Anzahl von Gasbläschen in Lösung signifikant anstieg wenn die  $\text{MgSO}_4$  Konzentration erhöht wurde. Ein Grund dafür könnte sein, dass die enthaltenen Ionen das Verschmelzen von kleineren Gasbläschen zu größeren verhindern [289]. Eine größere Anzahl von kleineren Gasbläschen führt zu einem größeren Tensidaustrag über Aerosolfreisetzung als eine kleinere Anzahl größerer Gasbläschen. Dieser Zusammenhang wird im nächsten Kapitel genauer untersucht.

Auch Skop et al. zeigten, dass der Tensid-Transport zur Oberfläche der Flüssigkeit in entionisiertem Wasser geringer ist als in 35  $\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$   $\text{NaCl}$ -Lösung [290]. Dabei vermuteten sie, dass der höhere Salzgehalt zu einer Reduzierung der Löslichkeit führt und somit zu einer höheren Affinität der Tenside an die Grenzfläche Gas/Flüssigkeit. Eine geringere Löslichkeit von PFT in salzhaltiger Lösung ist für PFOS in der Literatur beschrieben. In reinem Wasser lösen sich 570  $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$  des Kalium-Salzes von PFOS, in gefiltertem Meerwasser jedoch nur 25  $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$  [291].

**Tabelle 19: Einfluss der Matrix auf die 6:2 FTS-Eliminierung**

Matrix	Konzentration	pH-Wert	Ionenstärke	Leitfähigkeit / mS·cm <sup>-1</sup>	Halbwertszeit / min	Eliminierungsrate <sup>a</sup> / %
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,2 M	< 1	0,288	129	7,5	98,3
NaCl	0,2 M	7	0,2	27	2,2	99,1
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,2 M	7	0,6	28	2,0	99,95

a: innerhalb von 60 Minuten

Der Einfluss der Ionenstärke kann besonders in Hinblick auf einen Einsatz in der Praxis von Bedeutung sein: Abwässer der galvanischen Industrie enthalten eine hohe Salzfracht, die die Anwendung vieler Behandlungsmethoden erschwert. Bei der 6:2 FTS-Eliminierung durch Aerosol-Austrag ist jedoch gerade eine hohe Ionenstärke für die Effizienz des Verfahrens vorteilhaft.

Da in den drei untersuchten Matrices eine gute und reproduzierbare Eliminierung erfolgte, wurden diese Bedingungen für die folgenden Experimente gewählt, in denen weitere Einflussparameter untersucht wurden.

#### 3.4.4.2 Einfluss der Porosität der Fritten

Der Austrag von 6:2 FTS aus der Lösung kann in zwei Prozesse unterteilt werden. Zunächst werden die Tenside durch Adsorption an den Gasbläschen von der flüssigen Phase zur Oberfläche der Lösung transportiert. Dieser Vorgang wurde von Skop et al. als „Oberflächen-Transport“ bezeichnet [290]. Der zweite Prozess beinhaltet die Aerosolbildung und somit die Freisetzung der angereicherten Aerosole in die Luft („Luft-Transport“). Beide Prozesse werden stark von der Größe der Gasbläschen in der Lösung beeinflusst [290].

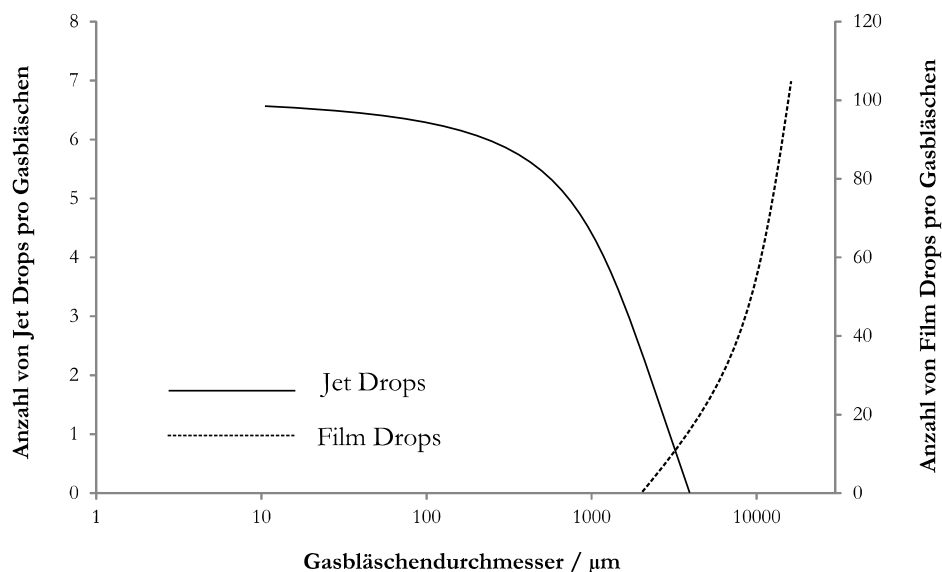
Bezüglich des Oberflächen-Transports besteht dann folgende, annähernd inverse Proportionalität zwischen dem Durchmesser der Gasbläschen  $d_1$  und  $d_2$  und der zur Oberfläche transportierten Menge der Tenside  $M_1$  und  $M_2$  [281]. Der Faktor  $\alpha$  ist dabei abhängig vom Gasfluss und tensidspezifisch.

$$(21) \quad \frac{M_2}{M_1} \approx \left(\frac{d_1}{d_2}\right)^\alpha$$

Kleinere Gasbläschen besitzen auch eine geringere Aufstiegs geschwindigkeit und somit eine längere Kontaktzeit [292].



Bezüglich des Luft-Transports beeinflusst die Größe der Gasbläschen auch den Aerosolbildungsprozess, allerdings sind diese Effekte deutlich komplexer [281]. Die Freisetzung der Aerosole kann dabei in Form von Film Drops oder Jet Drops erfolgen (vgl. Kap. 1.2.2). Für die Bildung von Film Drops gibt es einen kritischen Durchmesser der Gasbläschen, unter dem nur sehr wenige oder gar keine Film Drops gebildet werden [293]. Dieser kritische Durchmesser liegt ungefähr bei 1-2 mm [41, 293]. Während die Anzahl der Film Drops mit steigendem Durchmesser der Gasbläschen ansteigt, sinkt die Anzahl der Jet Drops [44]. Der Zusammenhang zwischen Durchmesser der Gasbläschen und der Anzahl der gebildeten Jet und Film Drops ist in Abbildung 37 gezeigt. Die in der Abbildung dargestellten Zusammenhänge beziehen sich dabei jedoch auf Salzwasser. Ein möglicher Einfluss durch die Zugabe von Tensiden wurde nicht untersucht. Im Allgemeinen gilt zudem, dass die Größe von Film Drops kleiner ist als die der Jet Drops [294]. Tseng et al. haben beobachtet, dass kleine Aerosole, die durch das Kollabieren von kleineren Gasbläschen entstehen, organisches Material effektiver von der Oberfläche der Lösung entfernen können als größere Gasbläschen [281].



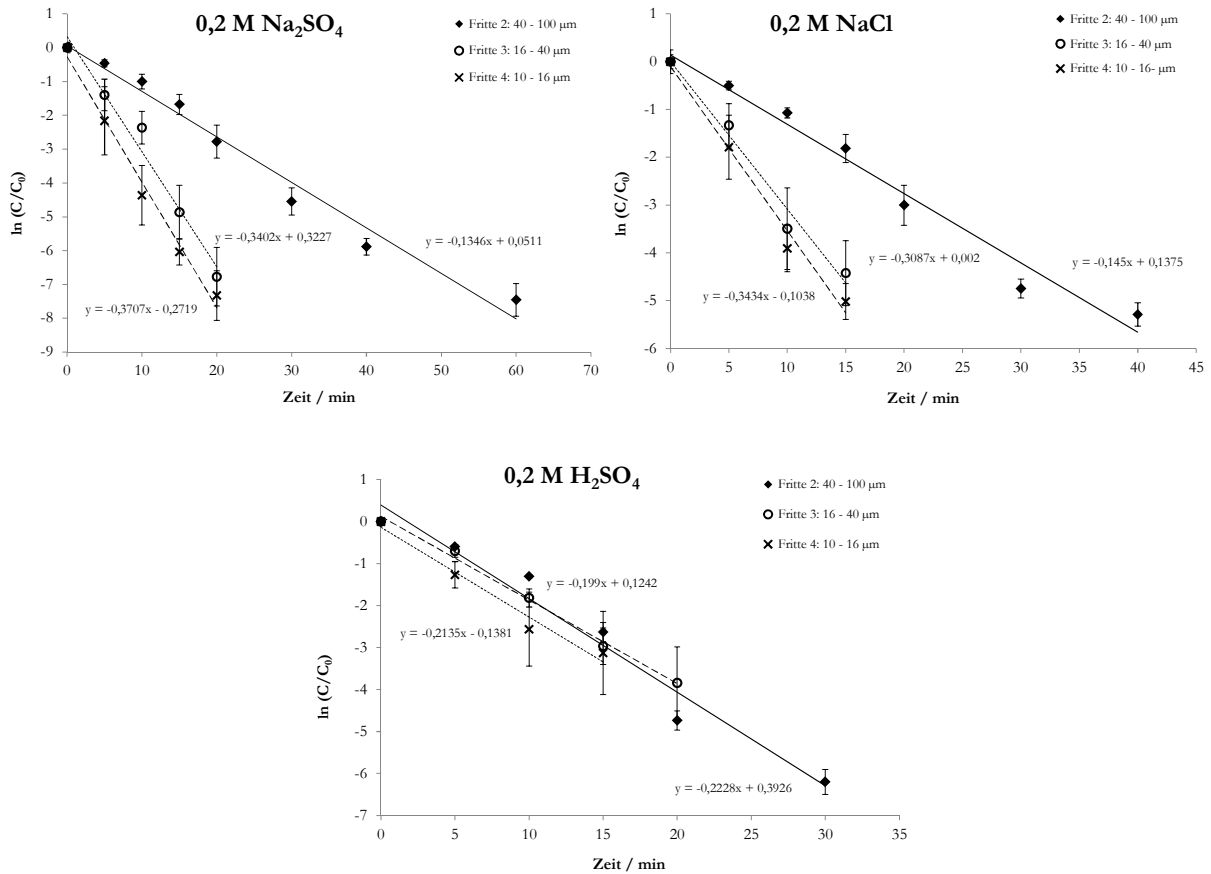
**Abbildung 37: Einfluss des Durchmessers der kollabierenden Gasbläschen auf die Anzahl der gebildeten Jet und Film Drops in Salzwasser [44]**

Zusammengefasst bedeutet das, dass der Durchmesser der gebildeten Gasbläschen in Lösung die Anzahl und Größe der freigesetzten Aerosole und somit die Tensid-Eliminierung stark beeinflusst [281]. Zudem zeigte sich in diesem Zusammenhang, dass durch eine veränderte Porosität der Glasfritten der Durchmesser der Gasbläschen variiert werden kann und die Tensid-Abreicherung verändert wird. Der Durchmesser der generierten Gasbläschen reichte dabei von 200-750 µm. Leider wurden die entsprechenden Porendurchmesser der Glasfritten nicht

genannt [281]. Mögliche Einflüsse beim Ablösen der Gasbläschen von der Oberfläche der Glasfritte sind nicht berücksichtigt.

Aus diesem Grund wurden drei verschiedene Glasfritten mit unterschiedlichen Porositäten verwendet, um so die Größe der Gasbläschen zu variieren. In Anlehnung an die angegebenen Porositäten werden diese als Fritte 4 (Porendurchmesser: 10-16  $\mu\text{m}$ ), Fritte 3 (16-40  $\mu\text{m}$ ) sowie Fritte 2 (40-100  $\mu\text{m}$ ) bezeichnet. Die Versuche wurden sowohl mit verdünnter Schwefelsäure, als auch mit Natriumsulfat und Natriumchlorid-Lösung durchgeführt, da sich diese Matrices in Hinblick auf Reproduzierbarkeit sowie Eliminierungsrate als geeignet herausgestellt haben. Abbildung 38 zeigt die linearisierten und auf die Startkonzentration normierten Konzentrationsverläufe bei der Verwendung der drei unterschiedlichen Glasfritten.

Insgesamt zeigte sich, dass mit allen Glasfritten eine reproduzierbare und gute Eliminierung erzielt wurde. Die erwartete Abhängigkeit der 6:2 FTS-Eliminierung vom Porendurchmesser ist jedoch nur in Natriumsulfat- und Natriumchloridlösung zu beobachten. Hier zeigte sich beim größeren Porendurchmesser (40 – 100  $\mu\text{m}$ ) eine langsamere Eliminierung als bei den kleineren Poren. Die zwei Fritten mit kleinerem Durchmesser unterscheiden sich untereinander kaum. Bei Schwefelsäure hingegen ist kein Einfluss des Durchmessers der Poren auf die Geschwindigkeitskonstante zu erkennen. Möglicherweise kompensiert der geringe pH den Einfluss der Porengröße.



**Abbildung 38: Eliminierung von 6:2 FTS bei der Verwendung von Glasfritten mit unterschiedlichem Porendurchmesser in verschiedenen Matrices (jeweils 0,2 M), Gasfluss:  $7 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ ,  $C_0$  (6:2 FTS):  $5 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ ,  $n=3$**

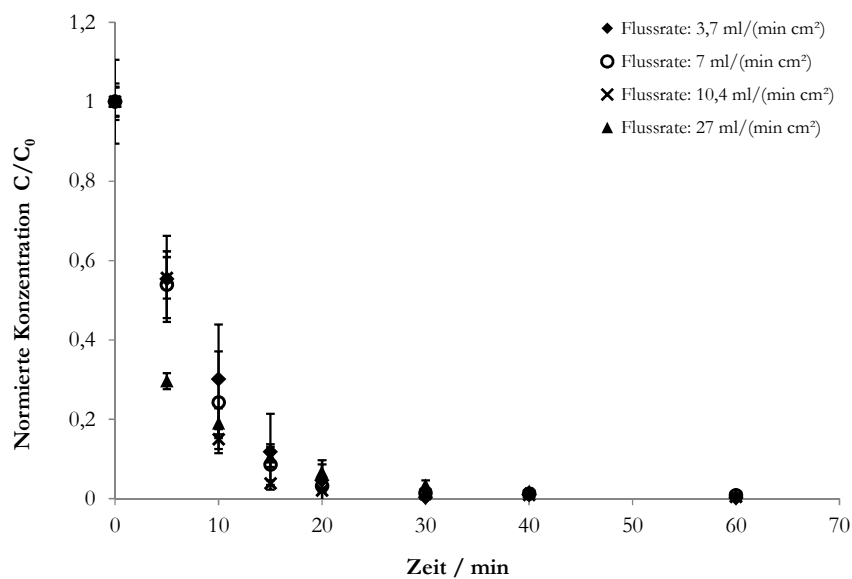
In Tabelle 20 sind die ermittelten Halbwertszeiten sowie die Eliminierungsraten innerhalb von 60 Minuten zusammengefasst. In Natriumchlorid- und Natriumsulfatlösung konnten für alle Glasfritten Eliminierungsraten von  $> 99 \%$  erzielt werden, in verdünnter Schwefelsäure waren die Werte geringfügig niedriger (knapp unter  $99 \%$  für die Fritten mit Porendurchmessern von  $10 - 16 \mu\text{m}$  und  $16 - 40 \mu\text{m}$ ). Zusammenfassend ist die 6:2 FTS-Eliminierung in allen Matrices und mit allen Fritten ausreichend und unterscheidet sich deutlich von der schlechten Eliminierung in Reinstwasser (Eliminierung in 120 Minuten:  $80 \%$ , Halbwertszeit: 23 Minuten, vgl. Tabelle 18).

**Tabelle 20: Eliminierungsrate (innerhalb von 60 Minuten) und Halbwertszeit in Abhängigkeit der Matrix und des Porendurchmessers der Glasfritten**

Matrix	Porendurchmesser / $\mu\text{m}$	Eliminierungsrate / %	Halbwertszeit / min
0,2 M $\text{H}_2\text{SO}_4$	10 - 16	$98,89 \pm 0,87$	$4,0 \pm 0,6$
0,2 M $\text{H}_2\text{SO}_4$	16 - 40	$98,37 \pm 2,10$	$3,5 \pm 0,2$
0,2 M $\text{H}_2\text{SO}_4$	40 - 100	$99,96 \pm 0,03$	$4,8 \pm 0,7$
0,2 M NaCl	10 - 16	$99,65 \pm 0,10$	$2,0 \pm 0,2$
0,2 M NaCl	16 - 40	$99,10 \pm 0,53$	$2,2 \pm 0,2$
0,2 M NaCl	40 - 100	$99,56 \pm 0,04$	$4,8 \pm 0,3$
0,2 M $\text{Na}_2\text{SO}_4$	10 - 16	$99,96 \pm 0,02$	$1,9 \pm 0,1$
0,2 M $\text{Na}_2\text{SO}_4$	16 - 40	$99,98 \pm 0,01$	$2,0 \pm 0,2$
0,2 M $\text{Na}_2\text{SO}_4$	40 - 100	$99,94 \pm 0,03$	$5,2 \pm 0,3$

### 3.4.4.3 Einfluss der Gasflüsse

Es ist zu erwarten, dass eine Erhöhung des Gasflusses zu mehr Gasbläschen in der Lösung führt und somit zu einer erhöhten Bildung von Aerosolen [281]. Diese Abhängigkeit besteht jedoch nur unter der Voraussetzung, dass der Durchmesser der gebildeten Gasbläschen bei den verschiedenen Gasflüssen konstant ist. Abbildung 39 zeigt die Eliminierung von 6:2 FTS bei vier verschiedenen Gasflüssen.



**Abbildung 39: 6:2 FTS-Eliminierung bei verschiedenen Flussraten,  $C_0$  (6:2 FTS):  $5 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ , Matrix: 0,2 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , Porendurchmesser: 16-40  $\mu\text{m}$ ,  $n=3$**

Bei allen untersuchten Flussraten ist eine effektive Konzentrationsabnahme des Tensids zu beobachten. Dabei ist jedoch keine Abhängigkeit zwischen Flussrate und der Konzentrationsabnahme zu erkennen.

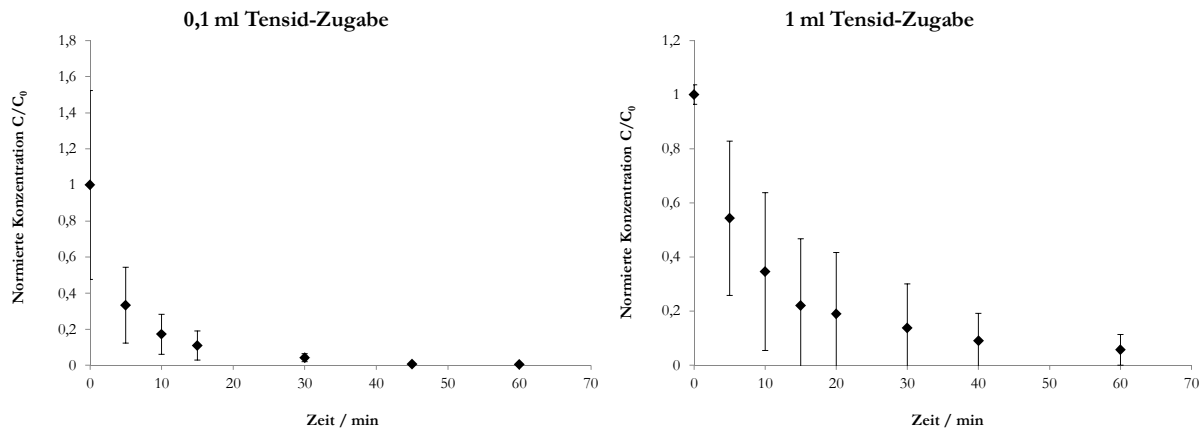
Auch die Eliminierungsraten und Halbwertszeiten (siehe Tabelle 20) zeigen nicht, dass ein höherer Gasfluss eine schnellere oder effizientere Eliminierung bewirkt. Eine Optimierung in Hinblick auf kürzere Halbwertszeiten oder höhere Eliminierungsraten war somit nicht möglich. Vorteilhaft ist jedoch, dass es nicht zu einer Beeinträchtigung des Verfahrens bei geringen Gasflüssen kommt. Gegenteilig zu der Annahme ist die Halbwertszeit bei dem höchsten Gasfluss mit  $\approx 7,4$  Minuten am größten. Bei dem Versuch mit der höchsten Flussrate ( $27 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$ ) wurde zeitweise eine geringe Schaumbildung auf der Oberfläche der Lösung beobachtet. Dadurch könnte es zu einem verminderten Aerosolaustrag gekommen sein. Die Ausbildung eines Schaums und ein möglicher Einfluss auf die Eliminierung werden im nächsten Kapitel diskutiert.

**Tabelle 21: Parameter zur 6:2 FTS-Eliminierung bei verschiedenen Gasflüssen**

Gasfluss / $\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$	Eliminierungsrate / %	Halbwertszeit / min
3,7	$99,78 \pm 0,08$	$4,5 \pm 0,30$
7,0	$99,16 \pm 0,24$	$4,0 \pm 0,23$
10,4	$99,55 \pm 0,17$	$3,3 \pm 0,27$
27,0	$99,12 \pm 0,42$	$7,4 \pm 0,83$

#### 3.4.4.4 Einfluss der 6:2 FTS Startkonzentration

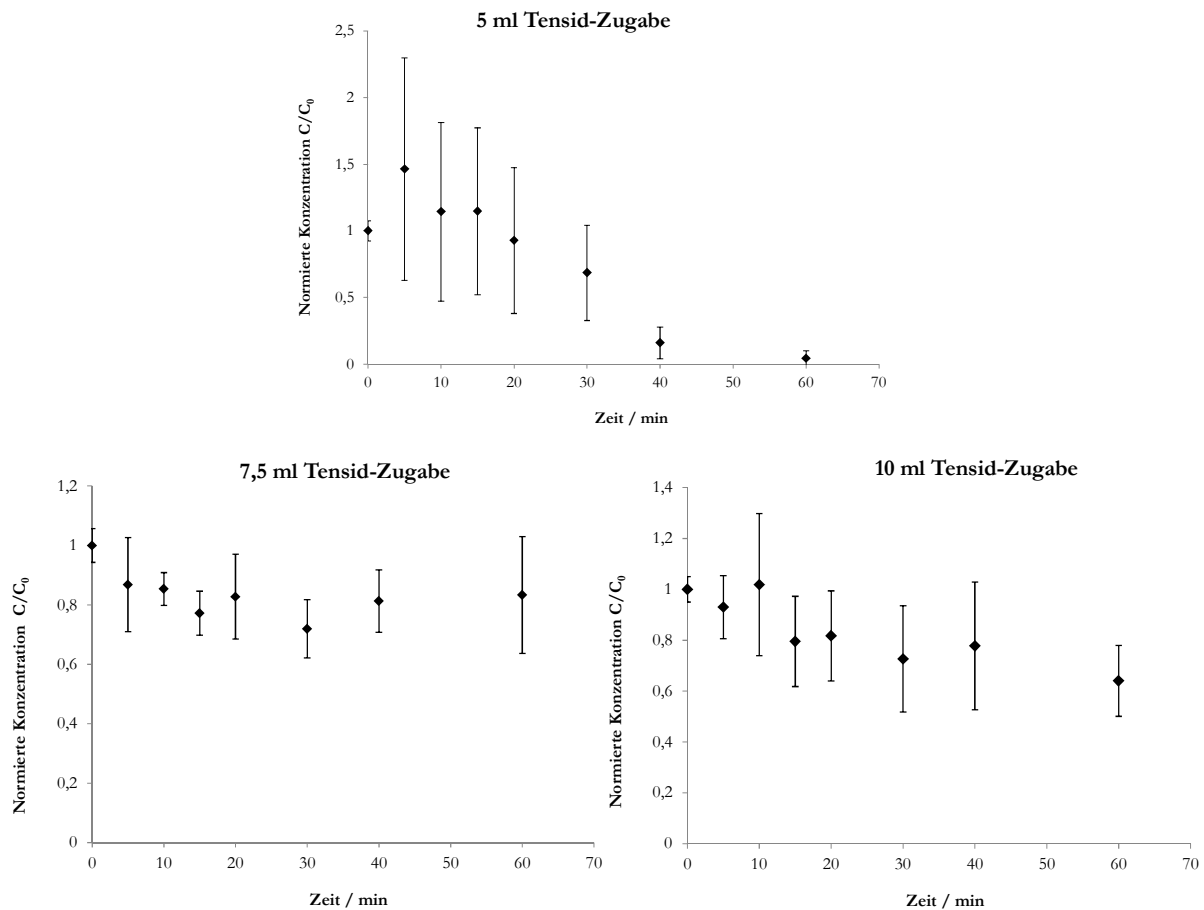
Der Einfluss der Startkonzentration ist besonders wichtig in Hinblick auf einen möglichen Einsatz des Verfahrens in der Praxis. Um eine mögliche Abhängigkeit zu untersuchen, wurde die 6:2 FTS-Startkonzentration variiert, indem verschiedene Volumina – 0,05 bis 10 ml – der Tensid-Lösung (6:2 FTS-Gehalt:  $200 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ ) verwendet wurden, um Startkonzentrationen zwischen 0,1 und  $20 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$  einzustellen (siehe Tabelle 22). Die bisherigen Versuche wurden bei einer Tensidzugabe von 2,5 ml durchgeführt, was einer Startkonzentration von  $5 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$  entspricht. Abbildung 40 zeigt die 6:2 FTS Eliminierung bei niedrigen Tensidzugaben. Dabei ist zu erkennen, dass eine Eliminierung auch im niedrigen Konzentrationsbereich problemlos möglich ist. Allerdings zeigte sich bei der Tensidzugabe von 1 ml ( $C_0 = 2,2 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ ), dass einer der drei Parallel-Versuche von den anderen beiden hinsichtlich des Kurvenverlaufs abwich. Aus diesem Grund sind die Standardabweichungen deutlich höher als bei der Tensidzugabe von 0,1 ml.



**Abbildung 40: 6:2 FTS-Eliminierung bei geringen Tensidzugaben,  $C_0$  (6:2 FTS):  $0,2 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$  (0,1 ml Tensidzugabe) und  $2,2 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$  (1 ml Tensid-Zugabe), Gasfluss:  $7 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$ , Porendurchmesser: 16-40  $\mu\text{m}$ ), Matrix: 0,2 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $n=3$**

Auch für den Versuch mit der niedrigsten 6:2 FTS-Startkonzentration ( $C_0$ :  $0,1 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ ) wurde eine Eliminierung  $> 99 \%$  beobachtet (vgl. Tabelle 22). Der Restgehalt an 6:2 FTS nach 60 Minuten Behandlungsdauer war  $< 1 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ . Dies zeigt, dass diese Methode auch bei geringeren PFT-Konzentrationen effektiv ist.

Abbildung 41 zeigt die Eliminierung bei höheren ( $> 5 \text{ mg}$ ) 6:2 FTS-Konzentrationen zu Beginn des Versuchs. Dabei fällt folgendes auf: Bei der Zugabe von 5 ml der Tensidlösung waren die gemessenen Werte bei den ersten Probennahmen ( $t_1 - t_3$ ) größer als die ermittelten Gehalte zum Zeitpunkt  $t_0$ . Auf Grund der Dosierung wurde außerdem eine Startkonzentration von ca.  $10 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$  erwartet, aber es wurden nur  $5,6 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$  zu Beginn des Versuchs gemessen. Der zum Zeitpunkt  $t_0$  ermittelte Wert könnte somit fehlerbehaftet sein. Zudem wichen die Versuche untereinander stark voneinander ab, was die großen Fehlerbalken zeigen. Eine Konzentrationsabnahme konnte jedoch trotzdem beobachtet werden.



**Abbildung 41: 6:2 FTS-Eliminierung bei höheren Tensidzugaben,  $C_0$  (6:2 FTS):  $5,6 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$  (5 ml Tensidzugabe),  $16,6 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$  (7,5 ml Tensidzugabe) und  $19,2 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$  (10 ml Tensidzugabe), Gasfluss:  $7 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$ , Porendurchmesser:  $16\text{-}40 \mu\text{m}$ , Matrix:  $0,2 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ ,  $n=3$**

Eine weitere Erhöhung der Konzentration (7,5 und 10 ml Tensidzugabe) führte dazu, dass fast keine 6:2 FTS-Eliminierung mehr beobachtet wurde (Eliminierungsraten innerhalb von 60 Minuten: 16 und 36 %). Dafür kann es mehrere Gründe geben: Eine mögliche Erklärung hängt mit der Oberflächenspannung der Lösung zusammen, welche durch die Zugabe von Tensiden gesenkt wird. Dabei beeinflusst die Oberflächenspannung nicht nur die Größe der Gasbläschen in Lösung, sondern auch den Aerosolbildungsprozess [295]. Die Anwesenheit von Tensiden führt zu einer Verringerung der Geschwindigkeit der Flüssigkeitssjets, welche zur Bildung von Jet Drops führen [44]. Allerdings sind die hier eingesetzten 6:2 FTS-Konzentrationen nicht so hoch, dass sie zu einer erheblichen Senkung der Oberflächenspannung führen. Bei der höchsten hier verwendeten Konzentration ( $20 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ ) beträgt die Oberflächenspannung immer noch  $> 70 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ . Auch ein Einfluss von möglicherweise vorliegenden Micellen ist unwahrscheinlich, da die in diesen Versuchen vorliegende Konzentration vermutlich geringer ist als die CMC (vgl. Kap. 3.4.2).

Eine andere Erklärung für die schlechte Tensideliminierung ist die Bildung einer dünnen Schaumschicht auf der Lösung, welche nur bei den beiden Versuchen mit der höchsten Tensidkonzentration beobachtet wurde. Vermutlich ist eine Eliminierung dann nur noch schwer möglich, da auf Grund der gebildeten Schaumdecke die Freisetzung von Aerosolen erschwert ist.

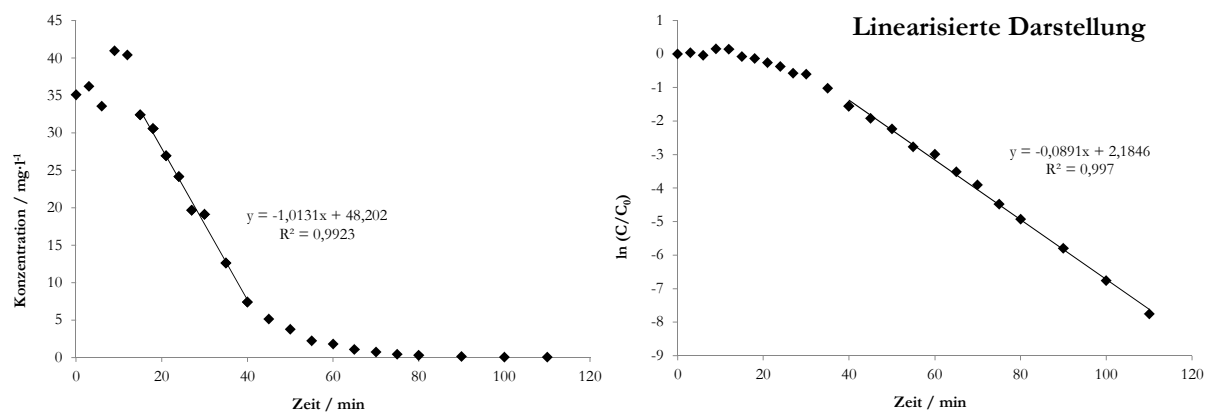
**Tabelle 22: 6:2 FTS-Eliminierung bei verschiedenen Startkonzentrationen**

Tensid-Zugabe / ml	6:2 FTS Startkonzentration / mg·l <sup>-1</sup>	Eliminierungsrate / %	Halbwertszeit / min	Schaumbildung
0,05	0,13	99,5 ± 0,25	7,0 ± 1,1	Nein
1	2,2	94 ± 5,4	8,2 ± 0,9	Nein
5	5,6	96 ± 5,5	n.b. <sup>a</sup>	Nein
7,5	16,6	16 ± 3,3	n.b. <sup>a</sup>	Ja (gering)
10	19,2	36 ± 5,0	n.b. <sup>a</sup>	Ja (gering)

a) n.b.: nicht bestimmbar (keine einheitliche Konzentrationsabnahme)

Vermutlich ist die Schaumbildung auch abhängig vom Gaseintrag. Dies haben bereits die Versuche in Kap. 3.4.4.3 gezeigt, bei denen bei gleicher Startkonzentration eine Schaumdecke beobachtet wurde, wenn der Gasfluss erhöht wurde. Aus diesem Grund wurde zusätzlich ein Versuch durchgeführt, in dem nicht die Glasapparatur mit den Glasfritten, sondern der Elektrolyseaufbau verwendet wurde. Diese Ergebnisse sind in Abbildung 42 gezeigt. Die Konzentration von 6:2 FTS betrug dabei zu Beginn des Versuchs 35 mg·l<sup>-1</sup> und war somit höher als bei den Versuchen mit der Glasapparatur. Die Bildung eines Schaums wurde hier nicht beobachtet. Dies kann möglicherweise daran liegen, dass der Gasfluss bei der Elektrolyse geringer war als bei den Versuchen mit der Glasapparatur.

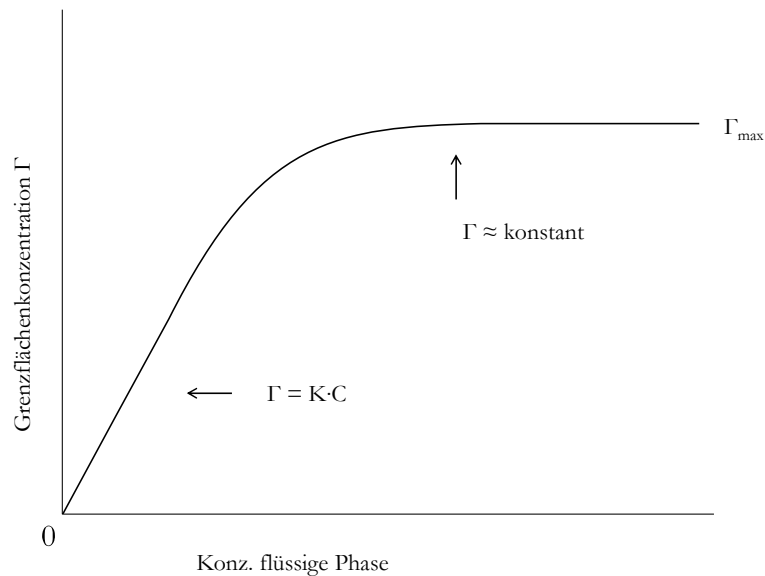




**Abbildung 42: 6:2 FTS-Eliminierung mittels Elektrolyse, Matrix: 0,2 M Schwefelsäure, links: Rohdaten, rechts: linearisierte Darstellung normiert auf  $C_0$ ; 6 V, Anode: Blei, Kathode: Messing**

Die Ergebnisse, die mittels Elektrolyse der Lösung gewonnen wurden, zeigen zwei interessante Aspekte. Zum einen kann, im Gegensatz zu den Versuchen mit Glasfritten, eine Eliminierung des Tensids erzielt werden. Es ist zudem zu erwähnen, dass trotz der höheren Startkonzentrationen keine Schaumdecke über der Lösung beobachtet wurde. Somit kommt es nicht zur Unterdrückung der Freisetzung von Aerosolen. Zum anderen unterscheidet sich aber auch die Kinetik in diesem Versuch von der bisher beobachteten Kinetik, da bei diesem Versuch keine exponentielle Konzentrationsabnahme über die gesamte Versuchsdauer stattfand. Stattdessen blieb die Konzentration zunächst relativ konstant (Schwankungen bzw. Konzentrationen  $> C_0$  sind vermutlich auf eine nicht homogene Verteilung der Tenside in der Lösung zurückzuführen) und nahm dann nach ungefähr 15 Minuten Behandlungsdauer linear ab. Nach 40 Minuten Behandlungsdauer erfolgte dann die auch bisher beobachtete, exponentielle Abnahme des 6:2 FTS-Gehalts. Die während eines Versuchs beobachtete Änderung der Kinetik kann folgende Ursache haben: Möglicherweise wurde die maximale Tensidmenge, die an der Oberfläche der Gasbläschen adsorbiert werden kann, erreicht bzw. überschritten. Dazu ist in Abbildung 43 die Abhängigkeit der Grenzflächenkonzentration des Tensids von der Konzentration in der flüssigen Phase dargestellt [284]. Demnach nähert sich die Grenzflächenkonzentration  $\Gamma$  bei hohen Konzentrationen in der flüssigen Phase einem maximalen Wert an ( $\Gamma_{\max}$ ), der unabhängig von der Tensid-Konzentration in der Lösung ist. Unter der Annahme, dass die Tenside der Grenzfläche als Aerosole ausgetragen werden, würde es somit zu einer linearen Abnahme des Tensid-Gehalts in der Lösung kommen, bis der Tensid-Gehalt in der Lösung soweit reduziert ist, dass es zu einer Gleichgewichtseinstellung zwischen Konzentration in flüssiger Phase und Grenzflächenkonzentration kommt (linearer Anstieg der Kurve in Abbildung 43). Erst dann würde die 6:2 FTS-Konzentration in der Lösung exponentiell abnehmen. Alternativ könnte es

auch sein, dass zur Ausbildung einer monomolekularen Tensidschicht an der Oberfläche der Lösung gekommen ist. In diesem Fall ist der Austrag von 6:2 FTS auch unabhängig von der Konzentration in der flüssigen Phase, sodass sich eine lineare Abhängigkeit zwischen Behandlungsdauer und Konzentration ergibt. Zudem müssen auch Elektromigrationseffekte in Betracht gezogen werden. Diese könnten auch dafür verantwortlich sein, dass eine Konzentrationsabnahme in der Lösung zeitverzögert einsetzte.



**Abbildung 43: Abhängigkeit der Tensidkonzentration an der Grenzfläche der Gasbläschen von der Konzentration in der flüssigen Phase**

Prinzipiell ist es aber auch möglich, dass Tensid-haltige Aerosole freigesetzt werden, wenn eine Schaumschicht über der Lösung vorhanden ist [44]. Durch Kollabieren der Lamellen des Schaums können sogenannte Foam Droplets freigesetzt werden. Die Schaumlamellen sind jedoch verglichen mit den Lamellen, die an der Oberfläche der Lösung gebildet werden, deutlich dünner. Zudem führt schon eine geringe Tensidkonzentration in den Lamellen zu einer deutlich längeren Lebensdauer und somit zu einer reduzierten Aerosolfreisetzung [44]. Eine geringe Konzentrationsabnahme auf Grund dieses genannten Effekts (Austrag über Foam Droplets) bei den Versuchen mit den Glasfritten kann nicht ausgeschlossen werden. Auf Grund der hohen Fehlerbalken bliebe diese jedoch unerkant (vgl. Abbildung 41). Des Weiteren ist es möglich, dass die flüssige Phase der Schaumlamellen im Vergleich zur Lösung mit Tensiden angereichert ist.

In Tabelle 23 sind abschließend die Ergebnisse aller untersuchten Parameter zusammengefasst. Großen Einfluss auf die 6:2 FTS-Eliminierung besitzt dabei die Matrix sowie die Tensidkonzentration der zu behandelnden Lösung. In Hinblick auf die Matrix ist eine hohe Ionenstärke

vorteilhaft. Zudem ist der Aerosol-basierte Austrag in Form von Aerosolen ineffektiv, sobald es zur Ausbildung einer Schaumdecke über der Lösung kommt. Ab welcher Grenzkonzentration eine Schaumdecke gebildet wird ist abhängig von der Art der Erzeugung der Gasblasen sowie vom Gasfluss. Für die Apparatur mit Glasfritten liegt die Konzentration zwischen 5 und 16 mg·l<sup>-1</sup>. Wird das Gas elektrolytisch erzeugt, beträgt die Konzentration > 30 mg·l<sup>-1</sup>. Da die Tensid-Gehalte in galvanischen Abwässern meist < 10 mg·l<sup>-1</sup> sind, ist eine effektive Eliminierung zu erwarten. Auch die hohen Salzfrachten in galvanischen Abwässern sollten nicht zu einer Beeinträchtigung des Verfahrens führen, sondern sich vorteilhaft auswirken.

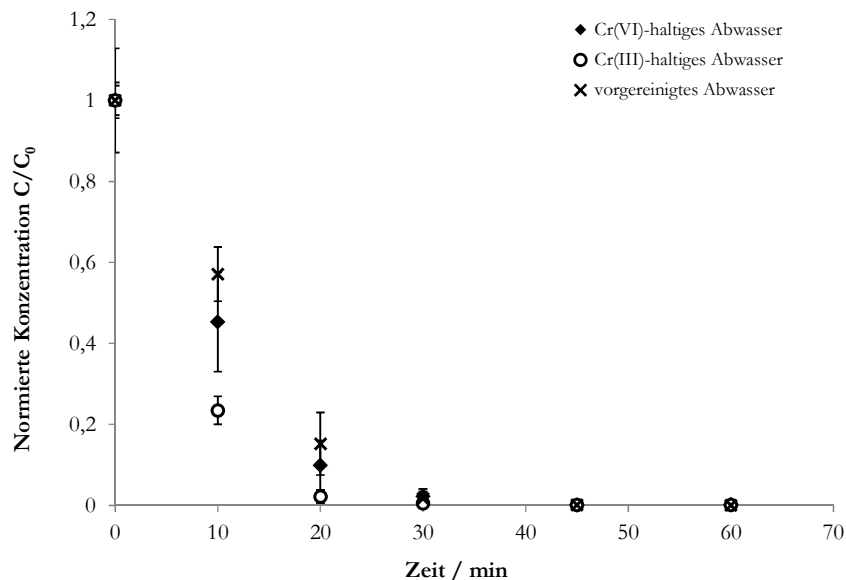
**Tabelle 23: Zusammenfassung zum Einfluss der untersuchten Parameter auf die Eliminierung von 6:2 FTS mittels der entwickelten Glasfritten**

Parameter	Einfluss auf Eliminierung	Vorteilhaft für Eliminierung
Matrix	Ja	Hohe Ionenstärke vorteilhaft
Porengröße	Ja, aber gering	Niedrige Porengröße vorteilhaft
Gasfluss	nein	/
Startkonzentration	ja	Konz < Schaumbildungskonz.

### 3.4.5 6:2 FTS Eliminierung durch Aerosol-Austrag in galvanischen Abwässern

In den vorigen Kapiteln wurden ausschließlich Ergebnisse gezeigt, die durch Versuche mit wässrigen Lösungen einer definierten Matrix gewonnen wurden. Nun soll eine Übertragung der Versuche auf Abwässer der galvanischen Industrie vorgenommen werden. Dafür wurden drei verschiedene Abwasserproben verwendet. Dieselben Proben wurden bereits bei den Elektrolyseversuchen eingesetzt (siehe Kap. 3.3.2). Für die Versuche mit chromathaltigem Abwasser wurde der Versuchsaufbau jedoch aus folgendem Grund leicht modifiziert: Bei den Experimenten sollte die Freisetzung der giftigen Cr(VI)-haltigen Aerosole möglichst verhindert werden. Deshalb wurde ein gewöhnlicher Papierfilter auf die Glasapparatur gelegt. Visuelle Beobachtungen bestätigten, dass durch diese einfache Maßnahme ein Großteil der gebildeten Aerosole am Filtermaterial abgeschieden werden konnten. Um sicher zu stellen, dass der aufgelegte Filter keinen Einfluss auf die Eliminierung hat, wurde folgender Kontrollversuch durchgeführt: Ein bereits durchgeführter Versuch in 0,2 M Schwefelsäure, in dem eine gute 6:2 FTS-Eliminierung erzielt werden konnte, wurde mit dem Filterpapier auf der Glasapparatur wiederholte. Da sich die Ergebnisse nicht unterschieden, führte das Filterpapier auf der Apparatur nicht zu einer Beeinträchtigung der Tensid-Eliminierung und konnte somit für die Experimente mit chromathaltigen Proben verwendet werden. Abbildung 44 zeigt die 6:2 FTS-Eliminierung für die

Behandlung der Abwässer. Dabei konnten gute Eliminierungen für das enthaltene 6:2 FTS in allen drei untersuchten galvanischen Abwässern erzielt werden. Die Proben wurden ohne zusätzliche Vorbehandlung eingesetzt.



**Abbildung 44: Eliminierung von 6:2 FTS in galvanischen Abwässern, Porendurchmesser: 16 - 40  $\mu\text{m}$ , Gasfluss:  $7 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$ ,  $n=3$**

Für alle drei untersuchten Abwässer konnte eine Eliminierungsrate von  $> 99 \%$  erzielt werden (siehe Tabelle 24). Mit Halbwertszeiten von 4-5 Minuten verläuft die Eliminierung ungefähr so schnell wie in den Wässern mit definierter Matrix. Die schnelle und effektive Eliminierung ist besonders in Hinblick auf einen Einsatz des Verfahrens in der Praxis vorteilhaft. Auch für das bereits vorgereinigte Wasser, das eine verhältnismäßig hohe 6:2 FTS-Konzentration enthielt ( $8,5 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ ), konnte eine Eliminierung erzielt werden. Diese Probe enthält vermutlich auch noch eine Vielzahl weiterer organischer Verbindungen, da während der Wasseraufbereitung Flockungshilfsmittel eingesetzt werden (vgl. Schema der Wasseraufbereitung, Kap. 6.5.1.2).

**Tabelle 24: Parameter zur 6:2 FTS-Eliminierung in Abwässern der galvanischen Industrie**

Abwasser	pH-Wert	Leitfähigkeit / $\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$	$C_0$ (6:2 FTS) / $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$	Eliminierungsrate <sup>a</sup> / %	Halbwertszeit / min
Cr(III)-haltig	1,9	9,2	2,9	$99,79 \pm 0,28$	$4,48 \pm 0,39$
Cr(VI)-haltig	2,1	14,2	4,8	$99,94 \pm 0,01$	$4,09 \pm 0,24$
vorgereinigt	8,6	22,3	8,5	$99,95 \pm 0,02$	$4,15 \pm 0,50$

a: innerhalb von 60 Minuten

### 3.4.6 Eliminierung der perfluorierten Tenside PFOS, PFOA und PFBS

Viele dekorativ-verchromende Betriebe nutzen zurzeit das teilfluorierte Tensid 6:2 FTS [296]. Beim Hartverchromen jedoch, bei dem eine deutlich dickere Chromschicht auf die Werkstücke aufgetragen wird, verwenden Unternehmen immer noch PFOS als Netzmittel. Herstellungsbedingt enthalten die technischen Produkte zusätzlich 7-10 % PFBS (bezogen auf PFOS-Massenteile). Somit kann das Abwasser hartverchromender Betriebe PFOS und PFBS enthalten. Aus diesem Grund ist es wichtig zu untersuchen, ob ein Aerosol-basierter Austrag als Behandlungsmethode auch für diese Tenside möglich ist. Somit könnte das Verfahren nicht nur für dekorativ-verchromende Betriebe, sondern auch für Hartverchromer interessant sein. PFOA wird zwar nicht in galvanischen Betrieben eingesetzt, besitzt jedoch wie PFOS immer noch eine hohe Umweltrelevanz (vgl. Kap. 1.4). Aus diesem Grund wurden diese drei Tenside zusätzlich zum 6:2 FTS untersucht. Abbildung 45 zeigt dazu die Eliminierung von 6:2 FTS im Vergleich zu PFOS, PFBS und PFOA. Anhand der Kurvenverläufe ist bereits zu erkennen, dass für PFOS und PFOA eine deutliche Eliminierung erzielt werden konnte. Bereits nach 20 Minuten konnte eine deutliche ( $> 99\%$ ) Reduktion des Gehalts dieser beiden Tenside beobachtet werden. PFBS hingegen unterscheidet sich von den anderen Tensiden. Nach 60 Minuten Behandlungsdauer waren immer noch 30 % PFBS bezogen auf die Startkonzentration vorhanden. Durch eine deutliche Verlängerung der Behandlungsdauer von 60 auf 190 Minuten konnte jedoch auch für PFBS eine Eliminierung von 99,2 % erzielt werden. Dabei wurde über die gesamte Versuchsdauer eine exponentielle Abhängigkeit beobachtet.

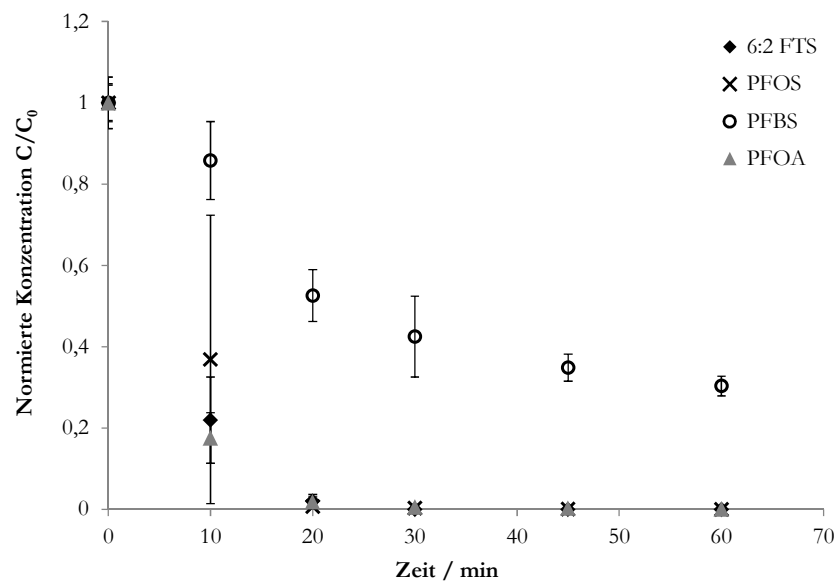


Abbildung 45: Eliminierung verschiedener PFT,  $C_0$ : jeweils  $5 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ , Matrix:  $0,2 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ , Porendurchmesser:  $16\text{-}40 \text{ }\mu\text{m}$ ,  $n=3$

Die beobachteten Unterschiede bezüglich der Eliminierung der vier verschiedenen Tenside entsprechen den Erwartungen, da die Eliminierung durch Aerosolfreisetzung im Wesentlichen auf den tensidischen Eigenschaften der Verbindungen und der Anreicherung an der Grenzfläche Wasser/Gas beruht. Im Gegensatz zu PFOS, PFOA und 6:2 FTS ist die Perfluoralkylkette von PFBS deutlich kürzer und der tensidische Charakter von PFBS ist somit vergleichsweise wenig ausgeprägt. PFBS ist daher diesem Verfahren weniger zugänglich. Auch adsorptive Verfahren wie der Einsatz von Ionenaustauschern und Aktivkohle sind für PFBS deutlich weniger effektiv als für PFOS und 6:2 FTS [70].

**Tabelle 25: Parameter der Aerosol-basierten Eliminierung von PFBS, PFOS und PFOA**

<b>Tensid</b>	<b>Eliminierungsrate <sup>a</sup> / %</b>	<b>Halbwertszeit / min</b>
PFBS	70 ± 2,3	27,6 ± 3,8
PFOS	99,98 ± 0,01	5,07 ± 0,90
PFOA	99,82 ± 0,17	3,85 ± 0,68

a: innerhalb von 60 Minuten

### 3.4.7 Aerosol-basierte Eliminierung von Tensiden im Chromelektrolyten

Die bisher gewonnenen Erkenntnisse, dass die eingesetzten Tenside in den gebildeten Aerosolen im Vergleich zur wässrigen Phase angereichert sind, können nicht nur in Bezug auf die Abwasseraufbereitung genutzt werden. Auch in Hinblick auf den Einsatz der Tenside im Chromelektrolyten ergibt sich eine interessante Überlegung. Bisher war in diesem Zusammenhang hauptsächlich die Eigenschaft des Tensids wichtig, die Cr(VI)-haltigen Aerosole soweit wie möglich zu reduzieren. Die Freisetzung der eingesetzten Tenside durch die Aerosole wurde bisher wenig berücksichtigt. In Anbetracht der bisher gewonnenen Ergebnisse scheint es wahrscheinlich, dass PFT über Aerosole stärker als bisher angenommen ausgetragen werden. Um dies zu untersuchen, wurden entsprechende Proben einer glanzverchromenden Galvanik genommen und auf ihren 6:2 FTS- und Chromgehalt hin untersucht. In den Betrieben wird der über dem Chromelektrolyten gebildete Sprühnebel abgesaugt und die Luft wird in einem Venturiwäscher von den Aerosolen gereinigt. Bei diesem Verfahren wird Wasser als Waschflüssigkeit in den beschleunigten Gasstrom eingedüst und es kommt zur Agglomeration der feinstverteilten Wassertröpfchen mit den abgesaugten Aerosolen. Im anschließenden Prallabscheider kommt es zur Abscheidung der Agglomerate. Die Waschflüssigkeit wird aus einer Vorlage im Kreis gepumpt und wöchentlich gewechselt. Diese Lösung wird im Folgenden als Luftwäscher bezeichnet.

Um zu untersuchen, ob es auch bei der Aerosolbildung im Chromelektrolyten zu Fraktionierungseffekten kommt, wurde sowohl die Lösung des Elektrolyten als auch die des Luftwäschers beprobt. Zur Bewertung der Fraktionierungseffekte wurde der 6:2 FTS-Gehalt im Verhältnis zum Chrom-Gehalt betrachtet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 26 gezeigt. Dabei zeigt sich, dass das Verhältnis Chrom/Tensid im Chromelektrolyten deutlich größer ist als im Luftwäscher. Es kommt somit beim Prozess der Aerosolbildung zu Fraktionierungseffekten, sodass das Tensid im Vergleich zur Ausgangslösung (Chromelektrolyt) angereichert im Aerosol vorliegt. Das Verhältnis Chrom/6:2 FTS im Elektrolyten und im Luftwäscher unterscheidet sich ungefähr um den Faktor 100, sodass es zu einer hohen Fraktionierung der Tenside beim Aerosolbildungsprozess kommen muss. Dies entspricht den Erwartungen aus den bisherigen Erkenntnissen. Zudem kann damit erklärt werden, dass die Tensid-Konzentration im Chromelektrolyten meist deutlich niedriger ist, als durch Zugabe und Verschleppung zu erwarten ist.

**Tabelle 26: Chrom- und 6:2 FTS-Gehalte im Chromelektrolyten und im Luftwäscher eines glanzverchromenden Betriebs**

Probe	Chrom Konzentration / $\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$	6:2 FTS Konzentration / $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$	Verhältnis Chrom /6:2 FTS
Chromelektrolyt	200	30	6666
Luftwäscher	0,35	4,3	81

Die abgesaugten Aerosole agglomerieren im Venturi-Wäscher mit der Waschflüssigkeit. Dabei findet eine Verdünnung der flüssigen Aerosolphase statt, sodass die ursprüngliche Konzentration der Tenside in den Cr(VI)-haltigen Aerosolen deutlich höher als  $4,3 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$  sein muss. Aus diesem Grund könnte es daher sinnvoll sein, die gebildeten Aerosole mit einem anderen Verfahren aus der Luft zu entfernen, welches nicht zu einer Verdünnung der flüssigen Phase führt. So könnte ein Agglomerat erhalten werden, welches eine sehr hohe Tensidkonzentration enthält und somit wieder dem Prozess zugegeben werden könnte. Bisher wird die Lösung des Luftwäschers wöchentlich zu den anderen anfallenden Chrom(VI)-Abwässern gegeben und fällt daher als Abwasser an. Um diese Betrachtung näher untersuchen und bewerten zu können, sind jedoch genaue Kenntnisse über die Tensid-Gehalte in den gebildeten Aerosolen notwendig. Diese sind vermutlich abhängig von der Konzentration im Elektrolyten, sodass eine größere Messreihe mit Beprobung des Elektrolyten, Auffangen der Aerosole sowie Angaben zur Dosierung der Tenside in den Elektrolyten notwendig sind, die in dieser Arbeit nicht vorgenommen wurde.

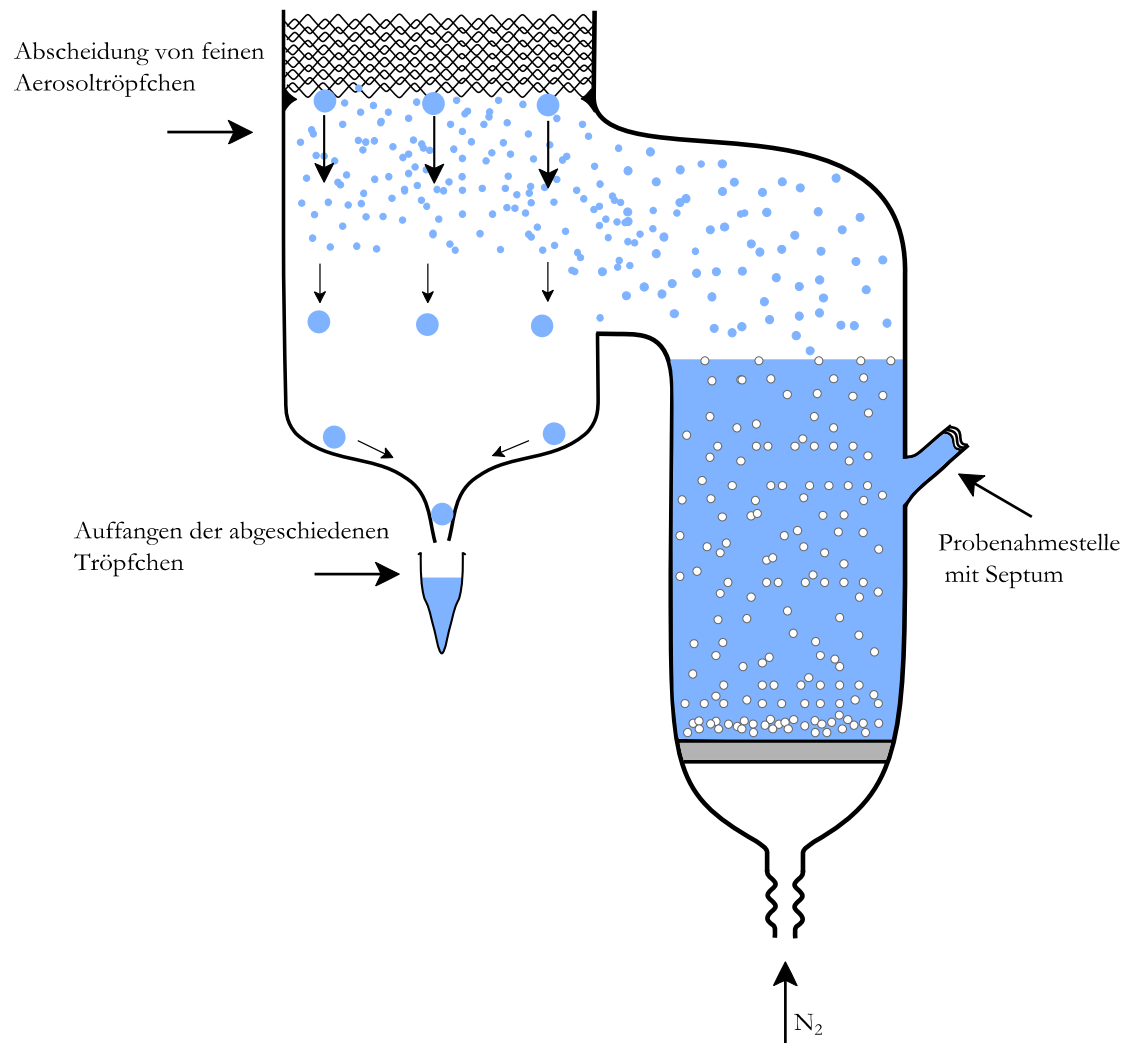
### **3.4.8 Sammeln der gebildeten Aerosole**

Das Sammeln der gebildeten Aerosole ist aus mehreren Gründen wichtig. Zum einen kann so die Zusammensetzung der Aerosolphase – also auch die 6:2 FTS-Konzentration in den Aerosoltröpfchen – bestimmt werden. Diese wiederum ist essentiell, um bewerten zu können, ob eine Rückführung der Tenside möglich ist. Zudem kann mit Hilfe der gesammelten Aerosole eine Bilanzierung vorgenommen werden. Die gebildeten Aerosole umfassen dabei wahrscheinlich einen bestimmten Größenbereich. Werden hauptsächlich sehr kleine Aerosole gebildet, könnte sich folgende Problematik ergeben: Bei vollständiger Verdunstung des Wassers könnte 6:2 FTS in die Gasphase übergehen und somit mit den Methoden, die zum Sammeln der Aerosole verwendet werden, nicht mehr erfasst werden. Dies kann mit Hilfe einer entsprechenden Bilanzierung untersucht werden.

#### **3.4.8.1 Entwicklung einer Glasapparatur zum Sammeln der Aerosole**

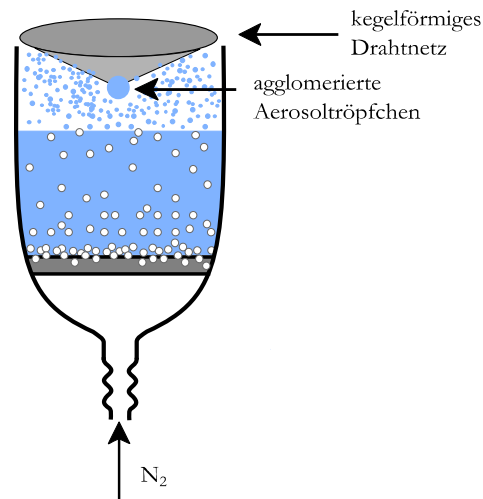
Zum Sammeln der Aerosole wurde zunächst auf eine in der technischen Gasreinigung eingesetzte Methode zurückgegriffen, bei der ein Drahtgestrick eingesetzt wird. Dabei wird das Gestrick von der Aerosol-haltigen Luft durchströmt und die Trägheitskräfte der Aerosolpartikel zur Abscheidung genutzt. Der Kontakt mit der Oberfläche des Drahtgestricks führt zum Koaleszieren bzw. Agglomerieren der Tröpfchen zu großen Tropfen, die dann gesammelt werden können. Da jedoch die agglomerierten Aerosole nicht in die Lösung zurückgeführt werden sollen, wurde zunächst eine T-Stück-Anordnung gewählt. In Abbildung 46 ist die entwickelte Glasapparatur gezeigt.





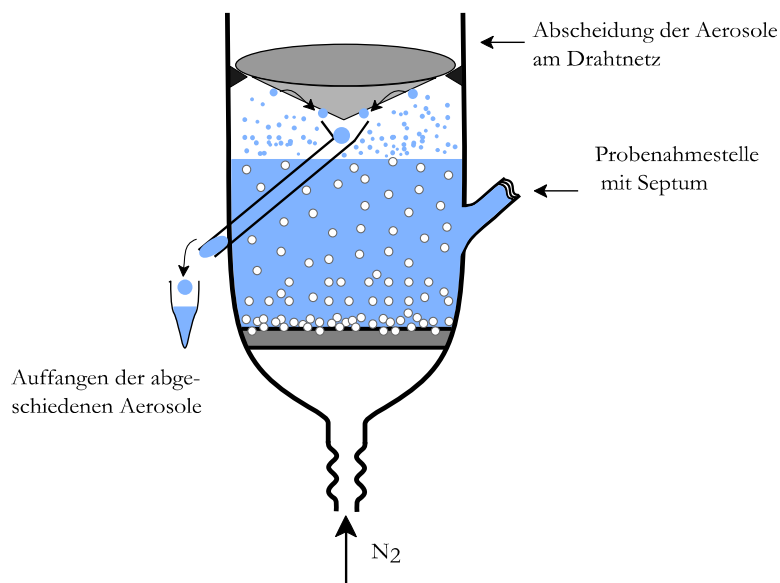
**Abbildung 46: Glasapparatur zum Sammeln der gebildeten Aerosole**

Die Agglomeration der gebildeten Aerosole erfolgte leider nicht wie erhofft. Der Grund hierfür war, dass sich die Aerosole bereits an der Glasfläche oberhalb der Lösung absetzten und somit an der Glaswand wieder in die Lösung zurückflossen. Die Aerosolmenge, die das Drahtgestrick erreichte, war somit nicht ausreichend, um aufgefangen werden zu können. Eine Agglomeration von Aerosoltröpfchen wurde aber beobachtet, wenn sich das Drahtgestrick direkt über der Oberfläche der Lösung befand (vgl. Kap. 3.4.1). Diese Anordnung ist jedoch für ein kontinuierliches Auffangen der Aerosole nicht geeignet, da diese wieder in die Lösung zurücktropfen. Als alternative Möglichkeit wurde deshalb folgender Versuchsaufbau getestet: Ein Drahtgitter mit einer ebenen Oberfläche wurde zu einem Kegel geformt und über der Wasseroberfläche angeordnet (siehe Abbildung 47). Durch die Neigung des Materials soll es dabei zu einer effizienteren Abscheidung von agglomerierten Aerosolen kommen, da sich diese an der Spitze des Kegels sammeln.



**Abbildung 47: Glasapparatur zum Abscheiden der gebildeten Aerosole mit einem kegelförmigen Drahtnetz**

Im praktischen Versuch konnte die angestrebte Abscheidung der Aerosole beobachtet werden. Mit der in Abbildung 47 gezeigten Anordnung ist jedoch auch kein kontinuierliches Sammeln der gebildeten Aerosole möglich. Da die Aerosol-Abscheidung aber erzielt werden konnte, wurde eine modifizierte Glasapparatur entworfen, die auf der Anordnung eines zulaufenden Materials direkt über der Oberfläche der Flüssigkeit basiert (siehe Abbildung 48). Dabei befindet sich zusätzlich ein kleiner Glastrichter innerhalb der Glasapparatur. Die Agglomerate, die sich an der Spitze des Drahtnetzes bilden, tropfen in den Trichter und können außerhalb der Glasapparatur aufgefangen werden. Somit können kontinuierliche Aerosolfractionen gesammelt werden.



**Abbildung 48: Optimierte Glasapparatur mit einem Drahtnetz zum Sammeln der gebildeten Aerosole**

### 3.4.8.2 Analyse der gesammelten Aerosole

Nachdem eine Apparatur zum Sammeln der Aerosole entwickelt wurde, wurden diese auf ihren 6:2 FTS-Gehalt hin untersucht. Dabei wurden über die gesamte Versuchsdauer von 45 Minuten insgesamt 9 Fraktionen der agglomerierten Aerosole gesammelt und auf den Tensid-Gehalt hin analysiert. Zudem wurde die Lösung in bestimmten Zeitabständen beprobt. Abbildung 49 zeigt die 6:2 FTS-Konzentrationen in der Lösung, aus der 6:2 FTS eliminiert wird (Lösung in Glasapparatur), und in den gesammelten Aerosolfractionen, die mit Hilfe des Drahtnetzes über der Lösung gewonnen werden konnten.

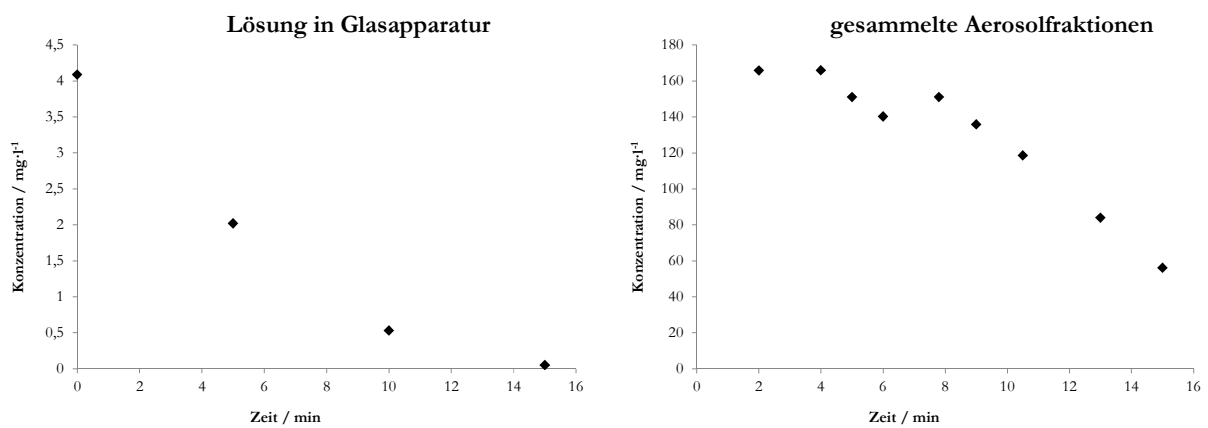


Abbildung 49: 6:2 FTS-Konzentration der Lösung in der Fritte (links) und in den gesammelten Aerosolfractionen (rechts)

Mit Hilfe der zwei bestimmten Tensidgehalte (Konzentration in der Aerosolphase und Konzentration in der Ausgangslösung) kann nun der Anreicherungsfaktor  $E$  berechnet werden, für den gilt:

$$(22) \quad E = C_{\text{Aerosol}} / C_{\text{Ausgangslösung}}$$

Da mehr Fraktionen von gesammelten Aerosolen genommen wurden als Probennahmen aus der Ausgangslösung erfolgten, wurden die fehlenden Werte von  $C_{\text{Ausgangslösung}}$  extrapoliert. Abbildung 50 zeigt die berechneten Anreicherungsfaktoren. Dabei ist eindeutig zu erkennen, dass diese mit der Versuchsdauer ansteigen und eine Anreicherung um einen Faktor  $> 1000$  möglich ist.

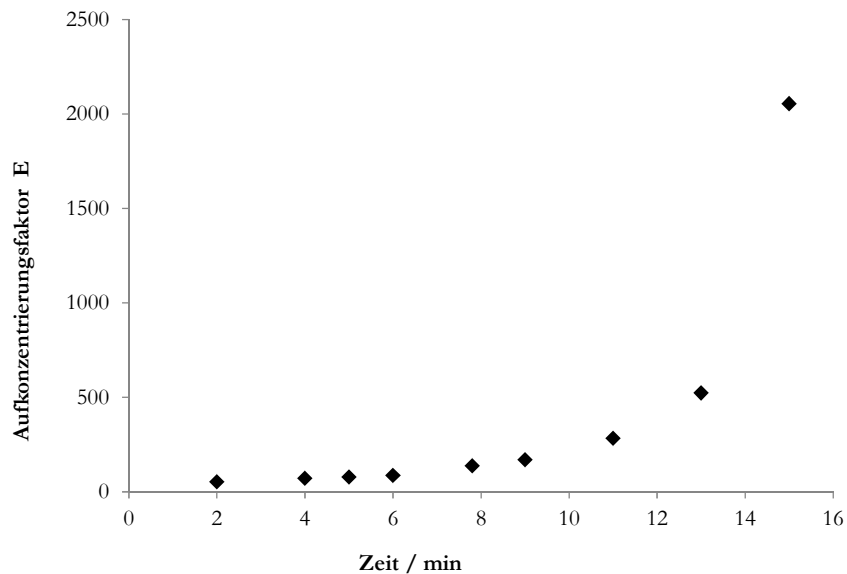


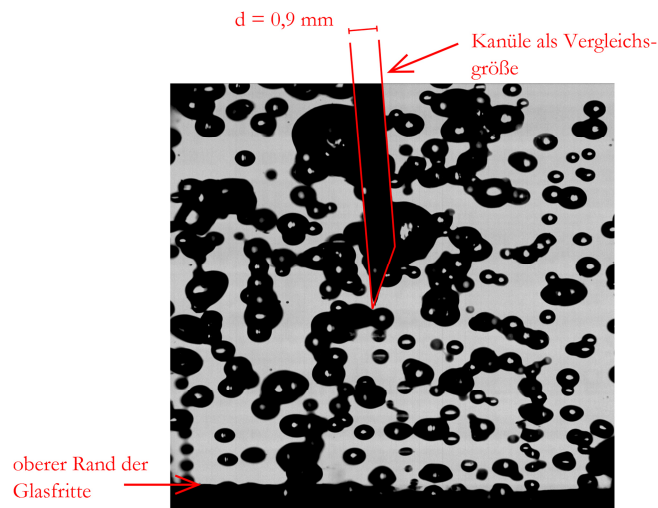
Abbildung 50: Anreicherungsfaktoren von 6:2 FTS in den Aerosolfractionen

### 3.4.9 Aufnahmen mit einer Hochgeschwindigkeitskamera

Bei der in dieser Arbeit entwickelten Behandlungsmethode werden die enthaltenen Tenside nur aus der Lösung entfernt. Der anschließende Verbleib der Aerosole muss somit weiter untersucht werden. Aerosole besitzen eine hohe Mobilität, sodass die Gefahr einer Freisetzung über die Luft und somit in die Atmosphäre besteht. Aus diesem Grund kommt der Sammlung bzw. Abscheidung der Aerosole mit entsprechender Bilanzierung eine hohe Bedeutung zu. Dabei ist der Durchmesser der Aerosole der ausschlaggebende Parameter. Die Größe der Aerosole wiederum wird von sehr vielen Faktoren beeinflusst, unter anderem von der Größe der Gasbläschen in Lösung, die durch Kollabieren zur Freisetzung der Aerosole führen. Zudem nimmt die Größe der Gasbläschen Einfluss darauf, ob hauptsächlich Film Drops oder Jet Drops gebildet werden. Diese unterscheiden sich wesentlich in ihrer Anzahl und Größe (siehe Kap. 3.4.4.2). Aus diesem Grund wurden Aufnahmen mit einer Hochgeschwindigkeitskamera durchgeführt, um nähere Kenntnisse bezüglich der Größe der Gasbläschen in Lösung, der Größe der gebildeten Aerosole sowie des Mechanismus der Aerosolbildung zu gewinnen. Um einen Anhaltspunkt bezüglich der Größenverhältnisse zu haben, wurde eine Metallkanüle mit definiertem Durchmesser von 0,9 mm in die Lösung bzw. über die Lösung gehalten. Die Größe der Gasblasen und Aerosole konnte somit mit dieser Methode lediglich abgeschätzt werden. Abbildung 51 zeigt dazu die Aufnahme der Lösung mit Gasbläschen während des Versuchs und die Größenreferenz. Dabei ist zum einen zu erkennen, dass Gasbläschen in Lösung eine hohe

Varianz aufweisen. Des Weiteren ist zu sehen, dass – bis auf einige Ausnahmen – die Größe der Gasbläschen etwas geringer ist als die Referenz, also  $< 0,9$  mm. Die Aufnahme aus Abbildung 51 zeigt direkt die Lösung oberhalb der Glasfritte. Zusätzlich wurde auch die Lösung im oberen Bereich der Glasapparatur beobachtet. Es konnten jedoch keine Unterschiede in Hinblick auf die Größe der Gasbläschen festgestellt werden.

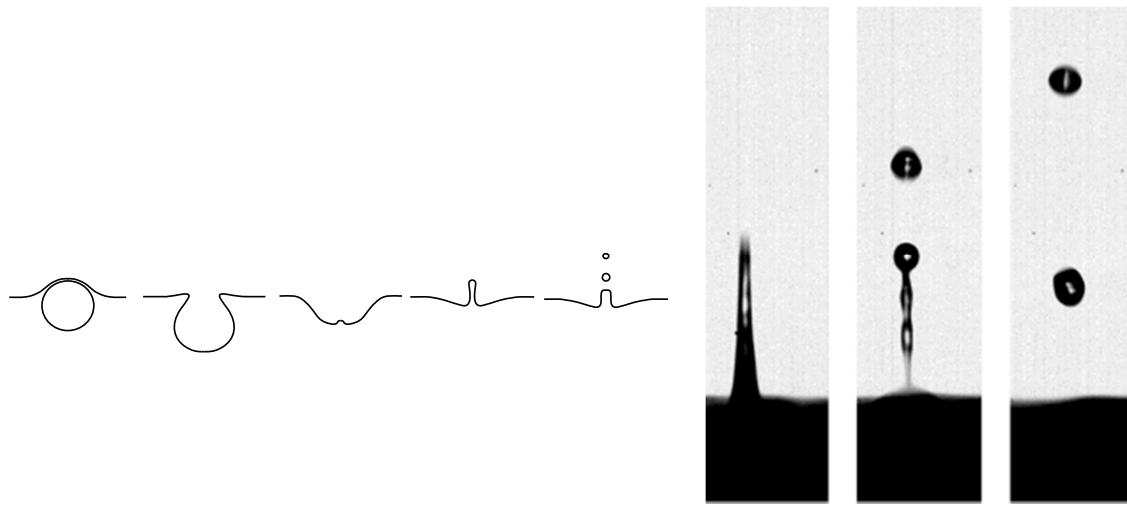
Des Weiteren wurde untersucht, ob eine unterschiedliche Größe der Gasbläschen beobachtet werden kann, wenn Glasfritten verschiedener Porosität verwendet werden. Dabei zeigte sich bereits im Verlauf dieser Arbeit, dass die Tensid-Eliminierung schneller abläuft, wenn der Porendurchmesser der Fritten klein ist. Dies lässt sich durch kleine Gasbläschen erklären. Leider konnten die Aufnahmen mit der Kamera jedoch nicht bestätigen, dass eine Korrelation zwischen Porosität der Fritte, Durchmesser der Gasbläschen und Eliminierungsgeschwindigkeit besteht.



**Abbildung 51: Fotografische Aufnahme von Gasbläschen in Lösung, 5 mg·l<sup>-1</sup> 6:2 FTS, 0,2 M Schwefelsäure**

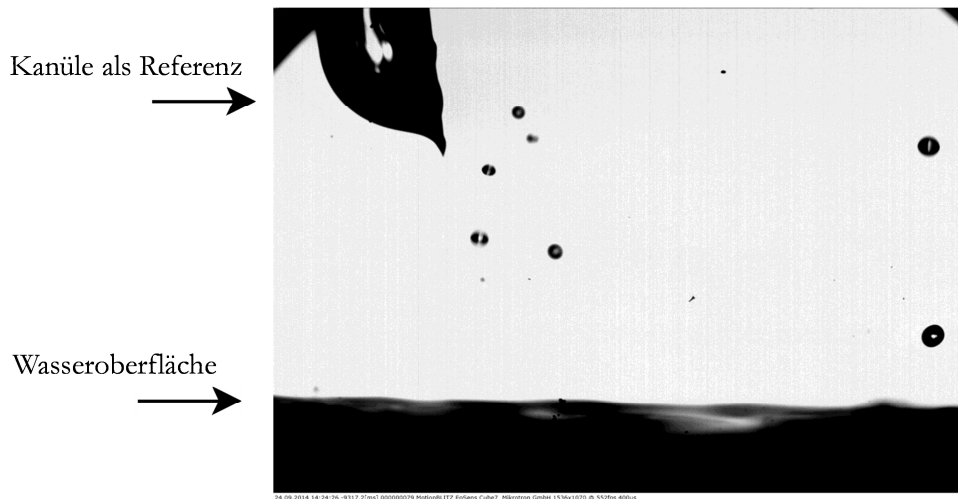
Der Durchmesser der Gasbläschen von  $< 0,9$  mm lässt vermuten, dass es hauptsächlich zur Freisetzung von Jet Drops kommt (vgl. Kap. 3.4.4.3). Die Bildung von Jet Drops konnte auch mit Hilfe der Kamera bestätigt werden. Abbildung 52 (rechts) zeigt dies durch drei hintereinander aufgenommene Bilder. Dabei ist deutlich der aufsteigende Wasserjet zu sehen und das Kollabieren des Jets mit darauffolgender Freisetzung von zwei Jet Drops. Leider waren bei dieser Aufnahme nicht gleichzeitig die Gasbläschen in Lösung sichtbar. Somit war ein direkter Größenvergleich zwischen Gasbläschen und gebildeten Jet Drops nicht möglich. Film Drops konnten durch die Aufnahmen nicht beobachtet werden. Die Anwesenheit von Film Drops kann jedoch nicht ausgeschlossen werden, da diese sehr klein sein können. Für Gasblasen mit einem Durchmesser von 1,7 mm bestimmten Blanchard et al. die Größe der gebildeten Film Drops mit

$< 2 \mu\text{m}$  bis über  $30 \mu\text{m}$  [297]. Es ist möglich, dass Aerosole dieser geringen Größe mit der Kamera nicht sichtbar sind.



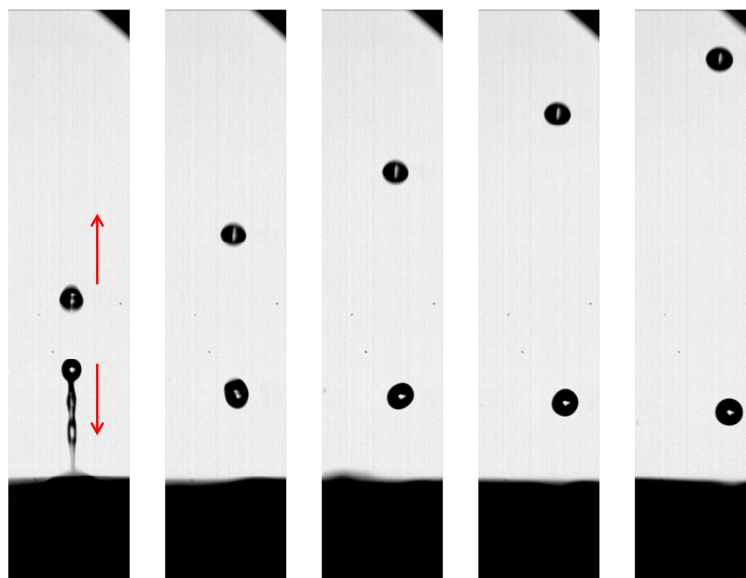
**Abbildung 52: Bildung von Jet Drops, links: schematisch, rechts: Bilder mit der Hochgeschwindigkeitskamera**

Zudem wurde versucht, die Größe der gebildeten Aerosole abzuschätzen. Dazu wurde in ähnlicher Weise vorgegangen wie bei den Untersuchungen zur Größe der Gasbläschen, indem eine Metallkanüle mit definiertem Durchmesser direkt über die Lösung gehalten wurde (siehe Abbildung 53). Leider kam es auf Grund der gebildeten Aerosole sofort zu einer Belegung der Kapillaren mit Aerosoltröpfchen, sodass die Kapillare nicht mehr eindeutig erkennbar war. Die Größe der gebildeten Aerosole (Jet Drops) konnte somit nur grob auf ca.  $50 - 250 \mu\text{m}$  abgeschätzt werden. Wird diese Größe der Aerosole mit der Größe der Gasbläschen in Lösung verglichen (ca.  $0,9 \text{ mm}$ ), so ergibt sich ein Faktor von  $4 - 18$ . Dies stimmt mit Angaben aus der Literatur überein, wonach der Durchmesser des obersten Jet Drops ungefähr  $1/10$  von dem des Gasbläschens entspricht [39].



**Abbildung 53: Aerosole über der Wasseroberfläche und Kanüle als Referenz**

Bei visuellen Untersuchungen zur Aerosolbildung wurden noch zwei weitere interessante Beobachtungen gemacht. Nach der Bildung der Jet Drops können diese in der Luft zu größeren Aerosolen agglomerieren. Des Weiteren kann es aber auch dazu kommen, dass gebildete Aerosole wieder zurück in die Lösung fallen. Dieser Effekt ist für größere und somit schwere Jet Drops ausgeprägter als für kleine Film Drops, welche eine lange luftgetragene Verweildauer besitzen. Abbildung 54 zeigt die Bildung von zwei Jet Drops, wobei der untere Jet Drop wieder zurück in die Lösung fällt und der obere senkrecht nach oben steigt, bis er den gefilmten Bereich verlässt.



**Abbildung 54: Verbleib von gebildeten Jet Drops**

Die maximale Höhe, die Jet Drops erreichen, bevor sie auf Grund ihrer Gravitation wieder zurück in die Lösung fallen, ist abhängig vom Durchmesser der Gasbläschen, aber auch von der Temperatur und der Matrix [298]. Für einen Gasbläschendurchmesser von 0,9 mm wurde für den obersten Jet Drop eine Aufstiegshöhe von 9 – 11 cm bestimmt [298].

Sowohl die Größe der Gasbläschen als auch die der Aerosole konnte durch die Aufnahmen mit der Kamera nur abgeschätzt werden. Um eine genaue Größenbestimmung der freigesetzten Aerosole vornehmen zu können, bietet sich die Laserbeugung an, mit der die Partikelgrößenverteilung in einem Bereich von 1-2000  $\mu\text{m}$  bestimmt werden kann [299].



## 4 Zusammenfassung

Per- und polyfluorierte Tenside (PFT) besitzen hervorragende und zum Teil einzigartige Eigenschaften für industrielle Prozesse und Haushaltsprodukte. Sie zeigen jedoch ein problematisches Verhalten in Bezug auf Mensch und Umwelt wie Persistenz, potentielle Toxizität und Bioakkumulation der längerkettigen PFT. Zurzeit verwenden galvanische Betriebe häufig 6:2 Fluortelomersulfonat (6:2 FTS) als Ersatzprodukt für das früher fast ausschließlich eingesetzte Perfluorooctansulfonat (PFOS). Bisher gibt es jedoch keine zufriedenstellende Behandlungsmethode für das anfallende PFT-haltige Abwasser.

Für die Spurenanalytik von perfluorierten Tensiden und deren Abbauprodukten in chromathaltiger Matrix wurde eine SPE-Methode entwickelt. Dazu wurde ein HLB (hydrophilic lipophilic balanced) Phasenmaterial verwendet. Die Wiederfindungsraten lagen etwa zwischen 75 und 120 %. Mit der SPE-Methode konnten einige perfluorierte Abbauprodukte von 6:2 FTS in galvanischen Abwässern bestimmt werden. Dabei wurden die perfluorierten Carbonsäuren (PFCA) mit der Kettenlänge C5, C6 und C7 gefunden. Versuche im Labormaßstab bestätigten den elektrolytischen 6:2 FTS-Abbau zu PFCA der Kettenlänge  $\leq C7$ . Die beobachtete Menge der Abbauprodukte war jedoch relativ gering ( $< 0,1$  % während 900 Minuten Elektrolyse).

Weiterhin wurde in dieser Arbeit eine neue Behandlungsmethode entwickelt, um 6:2 FTS aus wässriger Lösung, speziell aus galvanischen Abwässern, zu entfernen. Diese basiert darauf, dass mit Hilfe von Glasfritten zunächst Gasbläschen in Lösung generiert werden und sich Tenside an der Phasengrenze Gas/Flüssigkeit anreichern. Durch Aufsteigen der Gasbläschen werden die Tenside an der Oberfläche angereichert. Schließlich entstehen beim Kollabieren der Gasbläschen Aerosole, die stark mit Tensiden angereichert sind. Diese Vorgänge sind auch für die 6:2 FTS Eliminierung während der Elektrolyse verantwortlich, bei der es infolge der elektrolytischen Gasentwicklung zur Aerosol-Bildung kommt.

Besonders fluorierte Tenside besitzen eine sehr hohe Oberflächenaktivität, sodass die auf Oberflächeneffekten beruhende Methode im Gegensatz zu Adsorptions- und Membranverfahren selektiv für Tenside ist.

In Versuchen mit synthetischen Wässern konnten für 6:2 FTS Eliminierungsraten von  $> 99$  % erzielt werden. Der Konzentrationsabfall erfolgte exponentiell mit Halbwertszeiten von ungefähr 2 Minuten unter optimierten Bedingungen. Die Verwendung von Fritten mit einer geringen Porengröße führte dabei zu einer schnelleren Eliminierung. Bezüglich des Gasflusses hat sich für Flussraten zwischen 3 und 30  $\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$  kein signifikanter Einfluss auf die Tensid-Konzentrationsabnahme ergeben. Sobald die Tensidkonzentration der Lösung so hoch ist, dass sich eine

Schaumdecke bildet, findet keine nennenswerte Tensideliminierung statt. Zudem ist eine hohe Ionenstärke für eine reproduzierbare, effektive und schnelle Eliminierung vorteilhaft. Die Methode unterscheidet sich somit von anderen Technologien wie Membran- und Adsorptionsverfahren, da diese Methoden meist eine geringere Effizienz in Anwesenheit einer hohen Ionenstärke zeigen. Mit dem neuen Verfahren konnten Restgehalte  $< 0,3 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$  erzielt werden. Auch PFOS und PFOA können aus wässriger Lösung entfernt werden (Eliminierungsraten von 99,9 sowie 99,8 % innerhalb von 60 Minuten). Für PFBS hingegen war das Verfahren jedoch auf Grund des geringeren tensidischen Charakters weniger effektiv (Eliminierungsrate: 70 %).

Die entwickelte Behandlungsmethode konnte erfolgreich auf verschiedene galvanische Abwässer übertragen werden, ohne dass die Abwasserproben vorbehandelt wurden. Durch Sammeln der freigesetzten Aerosole und Aufstellen der entsprechenden Massenbilanz wurde gezeigt, dass sich die aus der Lösung entfernten Tenside in den freigesetzten Aerosolen befanden. Beim Vergleich der Aerosolphase mit der Ausgangslösung wurden dabei Anreicherungsfaktoren von 50 – 2000 bestimmt. Somit ergibt sich prinzipiell die Möglichkeit einer Kreislaufschließung, besonders da die Tensidanreicherung nicht mit einer Aufsalzung der Matrix verbunden ist. Eine visuelle Verfolgung des Aerosolbildungsprozesses mit einer Hochgeschwindigkeitskamera zeigte, dass Jet Drops als Folge der kollabierenden Gasbläschen gebildet werden.

## 5 Ausblick

Die in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen zeigen, dass eine schnelle und effektive Eliminierung von PFT mit der entwickelten Methode möglich ist. Das Verfahren bietet ein hohes Potential als Behandlungsmethode für industrielle Abwässer. Die gewonnenen Erkenntnisse sollen daher in nachfolgenden Arbeiten für die Konstruktion einer Anlage im kleintechnischen Maßstab genutzt werden.

Weitere Optimierungen der Eliminierungsraten können durch eine Verlängerung der Wassersäule sowie in der Erzeugung von kleineren Gasbläschen liegen. Zudem sollte untersucht werden, ob Druckluft anstelle von Stickstoffgas zur Erzeugung von Gasbläschen in Lösung verwendet werden kann. In Hinblick auf einen Einsatz des Verfahrens in der Praxis wäre dies vorteilhaft.

Für eine zukünftige technische Aerosolabscheidung sollte die Aerosolbildung genauer untersucht werden. Von besonderem Interesse ist dabei die Größenverteilung der Aerosole sowie die Abhängigkeit zwischen Größe der Gasbläschen und Größe der gebildeten Aerosole. Dafür sollen geeignete Messverfahren wie beispielsweise die Laserbeugung etabliert werden. Zur Bilanzierung und Bestimmung von Anreicherungs-faktoren wurden in dieser Arbeit zunächst erste, grundlegende Versuche durchgeführt. Weiterführend soll die Änderung der Verhältnisse von Tensid/Salz in der behandelten Lösung und in der Aerosolphase untersucht werden. Dies ist für die Wiederverwendung der abgeschiedenen Aerosole von großem Interesse. Die Rückführung der Tensidkonzentration ist auch aus folgendem Grund wichtig: Hartverchromende Betriebe dürfen PFOS unter der Voraussetzung einsetzen, dass ein geschlossener Kreislauf der Tenside im Betrieb besteht.

In dieser Arbeit wurde gezeigt, dass eine Verringerung der PFT-Konzentration auf  $< 1 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$  möglich ist. Aus diesem Grund ist dieses Verfahren eventuell geeignet, um verhältnismäßig gering belastetes Wasser (z.B. Grundwasser) zu reinigen.

## 6 Experimenteller Teil

### 6.1 Geräte und Materialien

- **Massenspektrometer**
  - 320-MS Triple Quadrupole, Varian (jetzt: Agilent Technologies Deutschland GmbH & Co. KG, Waldbronn, Deutschland)
    - Software: Varian MS Workstation 6.9, SP 1
  - q-ToF 6530 MS, Agilent Technologies Deutschland GmbH & Co. KG, Waldbronn, Deutschland
    - Software: MassHunter Workstation
  
- **HPLC-Geräte**
  - Alliance 2690, Waters GmbH, Eschborn, Deutschland
  - 1290 Infinity, Agilent Technologies Deutschland GmbH & Co. KG, Waldbronn, Deutschland
  
- **Sonstige Geräte**
  - ICP-OES 720-ES, Varian (jetzt: Agilent Technologies Deutschland GmbH & Co. KG, Waldbronn, Deutschland)
  - Fluoridselektive Elektrode 120/S7, Mettler-Toledo, Gießen, Deutschland
  - Reinstwasseranlage GenPure 08.2207 UV-TOC/UF, TKA Wasseraufbereitungssysteme, Niederelbert, Deutschland
  - Feinwaage Sartorius BP 221 S, Sartorius AG, Göttingen, Deutschland
  - Netzteil Laboratory Supply EA-PS 3032-10 B, EA Elektro-Automatik GmbH & Co. KG, Viersen, Deutschland
  - pH-Meter VWR pH100, VWR International GmbH, Darmstadt, Deutschland
  - Transferpipetten: 10-100 µl, 100-1000 µl, 1000-5000 µl, Transferpipetten, Brand GmbH & Co. KG, Wertheim, Deutschland
  - Leitfähigkeitsmesselektrode LF 92, WTW Wissenschaftlich-Technische Werkstätten GmbH, Weilheim, Deutschland
  - Magnetrührplatte Mini MR standard, IKA-Werke GmbH & Co. KG, Staufen, Deutschland
  - Heizplatte IKAMAG RCT, IKA-Werke GmbH & Co. KG, Staufen, Deutschland
  - SPE-Kammer VISIPREP SUPELCO, Sigma-Aldrich Chemie GmbH, Steinheim, Deutschland
  
- **HPLC-Trennsäulen**
  - Synergi-Fusion (100 mm x 2,1 mm, 4 µm), Phenomenex Inc., Torrance, USA
  - Kinetex C18 (75 mm x 3 mm, 2,6 µm), Phenomenex Inc., Torrance, USA
  - Kinetex PFP (50 mm x 3 mm, 2,6 µm), Phenomenex Inc., Torrance, USA
  - Onyx Monolithic C18 (100 mm x 3 mm), Phenomenex Inc., Torrance, USA

- **Materialien**

- SPE Weak Anion Exchange (WAX) Strata X 60 mg, Phenomenex Inc., Torrance, USA
- SPE Oasis Hydrophilic Lipophilic Balanced (HLB) 60 mg, Waters GmbH, Eschborn, Deutschland
- Reaktionsgefäße: Schraubröhren aus Polypropylen, Sarstedt AG & Co. KG, Nümbrecht, Deutschland
- Rotilabo-Glas-Magnetstäbchen (PTFE-frei), Carl-Roth GmbH & CO. KG, Karlsruhe, Deutschland
- Metallstreifen Elektroden
- Pipettenspitzen, Brand GmbH & Co. KG, Wertheim, Deutschland
- HPLC-Schraubdeckel Sil-PE (PTFE-frei)
- Kommerziell erhältliches Imprägnierspray (Fluorcarbonharz-haltig), Handelsname Aquastop, Kiwi Polish Co., London, Großbritannien
- Aktivkohlevlies, Filteron GmbH, Solingen, Deutschland
- Drahtgestrick aus Edelstahl 4301, DHD Technology, Spalt, Deutschland

## 6.2 Chemikalien

- **PFT-Standards**

- PFT-Standard-Mix PFAC-MXA (7 PFCA der Kettenlänge C4-C10, PFSA der Kettenlänge C4, C6, C8, je  $5 \mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$  in Methanol), Wellington Laboratories Inc., Guelph, Kanada
- 6:2 Fluortelomersulfonsäure (6:2 FTS), 98 %, ABCR GmbH & Co. KG, Karlsruhe, Deutschland
- Kalium-Perfluorooctansulfonat (K-PFOS),  $\geq 98 \%$ , Sigma-Aldrich Chemie GmbH, Steinheim, Deutschland
- Kalium-Perfluorbutansulfonat (K-PFBS), 98 %, Sigma-Aldrich Chemie GmbH, Steinheim, Deutschland
- Perfluorbutansäure (PFBA), Fluorochem Ltd., Hadfield, Großbritannien
- Perfluorpentansäure (PFPeA), 97 %, Sigma-Aldrich Chemie GmbH, Steinheim, Deutschland
- Perfluorhexansäure (PFHxA), Fluorochem Ltd., Hadfield, Großbritannien
- Perfluorheptansäure (PFHpA), 99 %, Sigma-Aldrich Chemie GmbH, Steinheim, Deutschland
- Perfluorooctansäure (PFOA),  $> 98 \%$ , Sigma-Aldrich Chemie GmbH, Steinheim, Deutschland

- **Technische Produkte**

- Optiwet ECO+ (PFOS-freies Netzmittel), HSO Herbert Schmidt GmbH & Co. KG, Solingen, Deutschland

- **Sonstige Chemikalien**

- Methanol, HPLC gradient grade, VWR International, Leuven, Belgien
- Ethylacetat, HPLC grade, VWR International, Leuven, Belgien
- 2-Propanol, HPLC grade, VWR International, Leuven, Belgien
- Ammoniaklösung 25 %, pro analysi, Merck KGaA, Darmstadt, Deutschland
- Essigsäure 100 %, p.a., Carl Roth GmbH & CO. KG, Karlsruhe, Deutschland
- Schwefelsäure  $\geq 95$  %, p.a., Carl Roth GmbH & CO. KG, Karlsruhe, Deutschland
- Salpetersäure  $\geq 65$  %, p.a., Carl Roth GmbH & CO. KG, Karlsruhe, Deutschland
- Natriumhydroxid  $> 99$  %, p.a., Carl Roth GmbH & CO. KG, Karlsruhe, Deutschland
- ICP-Mehrelementstandardlösung IV, CertiPUR, Merck KGaA, Darmstadt, Deutschland
- Ammoniumacetat, LC-MS ultra, Sigma-Aldrich Chemie GmbH, Steinheim, Deutschland
- Natriumsulfat, p.a., Merck KGaA, Darmstadt, Deutschland
- Natriumchlorid,  $> 99,5$  %, p.a., Carl Roth GmbH & CO. KG, Karlsruhe, Deutschland
- Natriumdisulfit, pro analysi, Merck KGaA, Darmstadt, Deutschland
- Natriumfluorid, Riedel-de Haën AG, Seelze, Deutschland
- Chrom(VI)oxid,  $\geq 99$  %, Merck Schuchardt OHG, Hohenbrunn, Deutschland
- Tetrabutylammoniumbromid, 98 %, ACROS Organics, Geel, Belgien

## **6.3 Analytische Methoden**

### **6.3.1 PFT Messungen**

#### **6.3.1.1 HPLC-MS/MS-Methoden**

Für die PFT-Messungen mittels LC-MS wurde die Waters Alliance 2690 mit dem Varian 320 MS Triple Quadrupol gekoppelt. Tabelle 27 zeigt die ESI-Parameter der LC-MS Messungen.

**Tabelle 27: ESI-Parameter bei den PFT-Messungen mit dem Varian 320 MS/MS System**

Parameter	Einstellung
Needle Voltage	-4500 V
Shield Voltage	-600 V
Drying Gas Pressure	26 psi
Drying Gas Temperatur	300°C
Nebulizer Gas Pressure	50 psi
Housing Temperature	65°C

In Tabelle 28 sind die Fragmentierungsbedingungen für PFT-Messungen im Multiple Reaction Monitoring (MRM) zusammengefasst.

**Tabelle 28: MS/MS-Fragmentierungsparameter für die PFT-Messungen mit dem Varian MS 320 System**

Analyt	m/z Quadrupol 1	m/z Quadrupol 2	Kollisionsenergie /eV
Trifluoressigsäure	113	69	7
Perfluorpropionsäure	169	119	7
Perfluorbutansäure	213	169	8
Perfluorpentansäure	263	219	7
Perfluorbutansulfonsäure	299	80	20,5
Perfluorhexansäure	313	269	7,5
Perfluorheptansäure	363	319	8
Perfluorhexansulfonsäure	399	80	35
6:2 Fluortelomersulfonat	427	407	20
Perfluoroctansäure	413	369	8,5
Perfluornonansäure	463	419	10
Perfluoroctansulfonsäure	499	80	38
Perfluordecansäure	513	469	9

Zeitweise wurden PFT-Messungen mit dem Agilent q-ToF 6530 durchgeführt. Tabelle 29 zeigt die entsprechenden MS-Einstellungen.

**Tabelle 29: MS-Parameter bei den PFT-Messungen mit dem Agilent q-ToF 6530**

<b>Parameter</b>	<b>Einstellung</b>
Mode of Operation	Dual ESI, negativ Mode
Drying Gas Temperature	300°C
Drying Gas Pressure	8 l·min <sup>-1</sup>
Nebulizer Pressure	35 psig
Needle Voltage	-3500 V
Fragmentor Voltage	150 V
Skimmer Voltage	65
Acquisition Rate	1 spectra/sec
MS Mode	100 m/z – 600 m/z

Für die LC-MS-Analysen wurde ein Eluent aus Wasser und Methanol verwendet (siehe Tabelle 30).

**Tabelle 30: Chromatographische Bedingungen der PFT-Messungen**

<b>Parameter</b>	<b>Einstellung</b>
Flussrate	0,2 ml·min <sup>-1</sup>
Injektionsvolumen	20 µl
Wässriger Eluent	10 mmol·l <sup>-1</sup> Ammoniumacetat in Wasser
Organischer Eluent	Methanol
Säulentemperatur	20°C

Für LC-MS-Analysen von Proben, die die drei PFT 6:2 FTS, PFOS und PFBS oder PFOA enthielten, wurde eine isokratische Messung unter Verwendung einer monolithischen C18 Säule durchgeführt. Die entsprechenden Elutionsbedingungen sind in Tabelle 31 zusammengefasst.



**Tabelle 31: Parameter der isokratischen Messungen**

<b>Zeit / min</b>	<b>Anteil wässriger Eluent / vol %</b>	<b>Anteil organischer Eluent vol %</b>
0	30	70
10	30	70

Für LC-MS-Analysen von Proben, die verschiedene PFAS und PFCA der Kettenlänge C4-C7 enthielten, wurde eine Gradientenelution und die Synergi-Fusion Trennsäule verwendet. Die Parameter des verwendeten Gradienten sind in Tabelle 32 gezeigt.

**Tabelle 32: Parameter der Gradientenelution (Proben mit PFCA der Kettenlänge C4-C7)**

<b>Zeit / min</b>	<b>Anteil wässriger Eluent / vol %</b>	<b>Anteil organischer Eluent / vol %</b>
0	41	59
35	41	59
45	7	93
60	7	93

Für Proben, die zusätzlich zu den PFCA der Kettenlänge C4-C7 auch Trifluoressigsäure (TFA) und Perfluorpropansäure (PFPrA) enthielten, wurde die Trennsäule Synergi Fusion und die Gradientenelution gemäß Tabelle 33 verwendet.

**Tabelle 33: Parameter der Gradientenelution (Proben mit PFCA der Kettenlänge C4-C7 sowie TFA und PFPrA)**

<b>Zeit / min</b>	<b>Anteil wässriger Eluent / vol %</b>	<b>Anteil organischer Eluent / vol %</b>
0	68	32
5	68	32
30	41	59
60	41	59
65	7	93
80	7	93

### **6.3.1.2 Quantifizierung der PFT**

Für die Quantifizierung der 6:2 FTS-Abbauprodukte (4 PFCAs der Kettenlänge C<sub>4</sub>-C<sub>7</sub>) aus den Elektrolyseversuche wurde eine Kalibrierung mit Hilfe von 4 Standards über einen Konzentrationsbereich von 5 µg·l<sup>-1</sup> bis 50 µg·l<sup>-1</sup> durchgeführt. Die Korrelationskoeffizienten lagen zwischen R<sup>2</sup> = 0,9967 und 0,9996. Es wurde eine Gradientenelution gemäß Tabelle 30 und Tabelle 32 verwendet.

Die Kalibrierung der Proben, die nur 6:2 FTS, PFBS, PFOS oder PFOA enthielten, wurde mit einer isokratischen Messung vorgenommen (vgl. Tabelle 30 und Tabelle 31). Es wurden 8 Standards mit Konzentrationen zwischen 1 µg·l<sup>-1</sup> bis 400 µg·l<sup>-1</sup> gemessen. Die Korrelationen für PFBA, 6:2 FTS, PFOS und PFOA betragen R<sup>2</sup> = 0,9964; 0,9983; 0,9909 und 0,9967.

### **6.3.2 ICP-OES Messungen**

Die Bestimmung der Chromgehalte erfolgte mittels externer Kalibration unter Verwendung eines kommerziell erhältlichen Multi-Element-Standards. Dazu wurden sechs Standards mit Chromkonzentrationen von 30, 240, 480, 720, 960 sowie 1200 µg·l<sup>-1</sup> verwendet. Es wurde bei drei verschiedenen Wellenlängen ( 205,560 nm, 206,158 nm sowie 267,716 nm) gemessen. Jeder Standard und jede Probe wurde dreimal gemessen. Gegebenfalls wurden die Proben durch Verdünnung mit Wasser in den Bereich der externen Kalibrierung gebracht.

### **6.3.3 Fluorid-Messungen**

Fluorid wurde mittels Fluorid-selektiver Elektrode (120/S7 von Mettler-Toledo GmbH) gegen eine externe Kalibrierung bestimmt. Proben und Standards wurden mit TISAB Puffer versetzt (Total Ionic Strength Adjusting Buffer) um eine konstante Ionenstärke zu gewährleisten. TISAB Lösung wurde folgendermaßen angesetzt: 57 ml Eisessig, 58 g Natriumchlorid und 0,3 g Natriumcitrat wurden in 500 ml Wasser gelöst und unter Kühlung und Rühren wurde der pH mit 170 ml einer 5 M Natronlauge auf einen Wert zwischen 5,0 und 5,5 eingestellt. Anschließend wurde mit Wasser auf 1 l aufgefüllt.

### 6.3.4 REM-EDX-Messungen

REM-EDX Messungen wurden mit einem Quanta FEG 450 Gerät der Firma Fei (Hillsboro, Oregon, USA) durchgeführt. Die Elektroden wurden im Hochvakuum vermessen (Spot Größe: 4 nm, Beschleunigungsspannung: 10 kV).

## 6.4 Probenvorbereitung

### 6.4.1 Flüssig-Flüssig-Extraktion (LLE)

Die Proben wurden vor der Analyse einer Flüssig-Flüssig-Extraktion unterzogen, um die stark salzhaltige Matrix abzutrennen. Dazu wurde zu 1 ml Probe 1 ml Ethylacetat mit  $1 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1}$  Tetrabutylammoniumbromid zugegeben. Es wurde geschüttelt und nach der Phasentrennung wurden 0,5 ml Ethylacetat in ein HPLC-Vial überführt. Das Lösemittel wurde dann unter einem leichten Stickstoffstrom bei ca.  $40^\circ\text{C}$  abgedampft und der Rückstand in 0,5 ml aufgenommen. Bei chromathaltigen Proben wurde zur Probe zunächst Natriumdithionit als Reduktionsmittel zugegeben.

Da die Konzentrationen der Tenside in vielen Proben den Kalibrierbereich überschritten, wurden diese Proben vor der Extraktion verdünnt, sodass die Konzentrationen der Messproben im Bereich der Kalibrierung lagen. Für alle Analyten wurde die Peakflächenbestimmung über die extrahierten Massenspuren durchgeführt.

### 6.4.2 Festphasenextraktion (SPE)

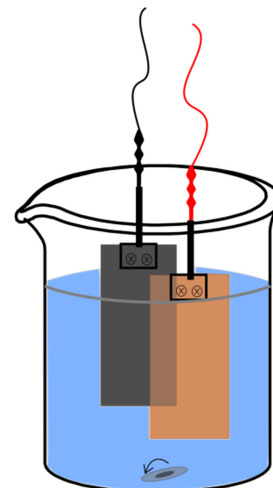
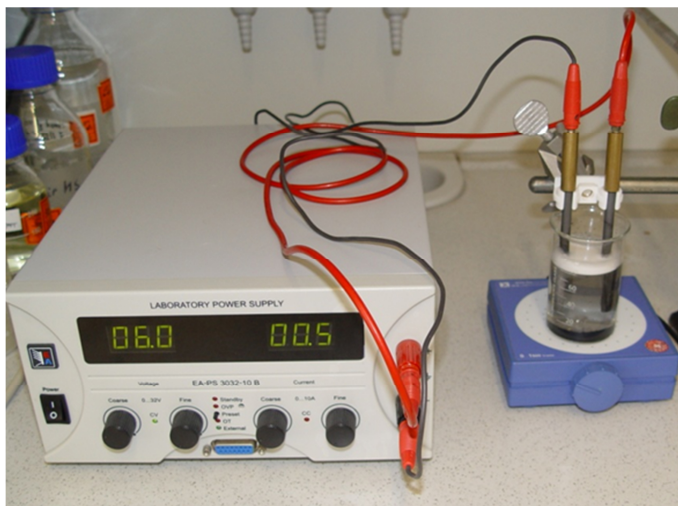
Die Probenvorbereitung der Festphasenextraktion (SPE) erfolgte mit zwei verschiedenen Kartuschen, mit Weak Anion Exchange (WAX) Materialien (Strata X, Phenomenex), 60 mg Phasenmaterial und mit Oasis Hydrophilic Lipophilic Balanced (HLB) Materialien, 60 mg Phasenmaterial. Die verschiedenen Schritte der SPE (Konditionieren, Equilibrieren, Beladen, Elution) wurde so durchgeführt wie vom jeweiligen Hersteller beschrieben. Das Eluat wurde in beiden Fällen unter Stickstoff verdampft und der Rückstand wurde in 90 % Wasser und 10 % Methanol aufgenommen.

## 6.5 Versuchsdurchführungen

### 6.5.1 Elektrolyseversuche

#### 6.5.1.1 Elektrolyseversuche zum 6:2 FTS-Abbau

Der Versuchsaufbau der Elektrolyseversuche ist in Abbildung 55 exemplarisch für die Elektrolyse mit Graphitelektroden (links) und schematisch mit Streifenelektroden (rechts) dargestellt. Die Elektroden wurden kontaktiert und an eine Gleichspannungsquelle (Laboratory Power Supply EA-PS 3032-10 B) angeschlossen. Der Elektrodenabstand betrug ca. 1,5 cm und die Eintauchtiefe der Elektroden ca. 3,5 cm. Falls nicht anders angegeben, wurde ein Elektrolyt von  $0,2 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$  Schwefelsäure und eine Stromstärke von 6 V verwendet. Die Lösung wurde ständig mit Hilfe eines glasummantelten Magnetrührers auf Stufe 2 gerührt, wobei das Volumen zu Beginn der Versuche 80 ml betrug. Es wurde 6:2 FTS in Form des technischen Produkts Optiwet zugegeben. Der 6:2 FTS-Gehalt zu Beginn des Versuchs betrug ca.  $300 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ .



**Abbildung 55: Versuchsaufbau der Elektrolyseversuche zum elektrolytischen 6:2 FTS Abbau, links: Foto des Versuchs mit Graphit-Stabelektroden, rechts: schematische (Versuch mit Metall-Streifenelektroden)**

Für die Elektrolyseversuche wurden folgende Elektroden verwendet:

Streifenelektroden:

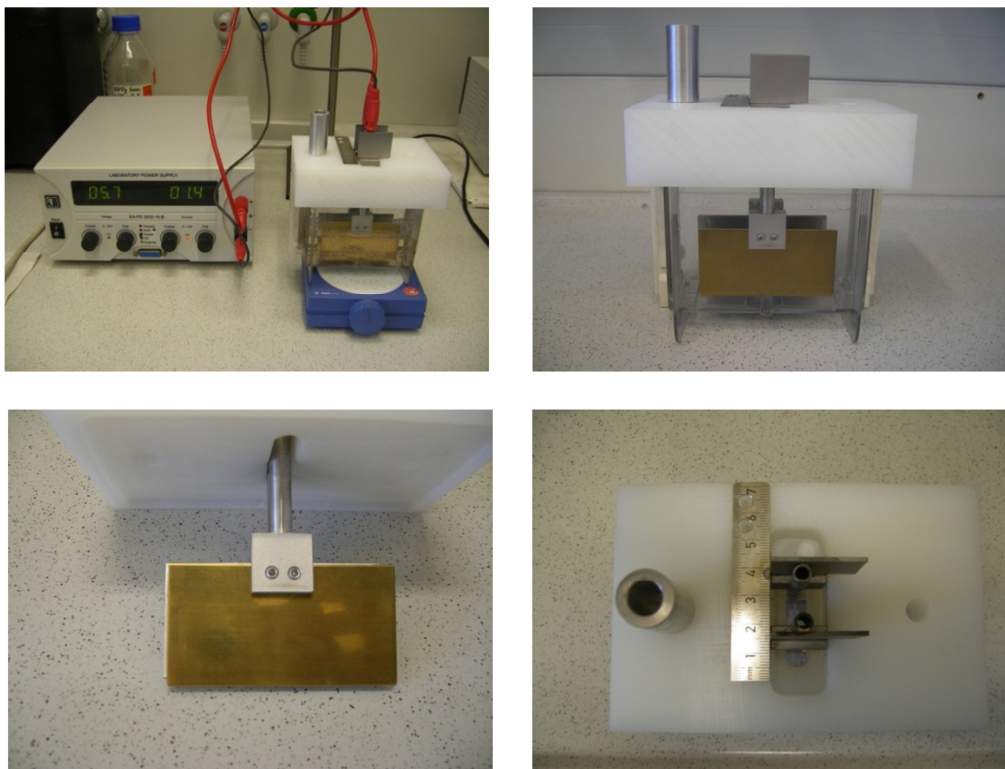
Messingkathode	7,5 x 0,7 x 0,5 cm
Bleianode	7,5 x 0,7 x 0,1 cm
Silberanode	7,5 x 0,7 x 0,1 cm

Stabelektroden:

Graphit (Anode und Kathode)	12 x 0,8 cm
Zinn (Anode und Kathode)	12 x 0,8 cm

### 6.5.1.2 PFT Eliminierung mittels Elektrolyse

Die Versuche zur PFT Eliminierung mittels Elektrolyse wurden mit Hilfe einer Elektrolyse-Zelle durchgeführt, die für diesen Zweck von der Werkstatt der Bergischen Universität Wuppertal konstruiert wurde. Damit konnte ein reproduzierbarer und definierter Abstand der jeweiligen Elektroden sowie eine reproduzierte Probennahme gewährleistet werden. Anode und Kathode wurden im Abstand von 3 cm angeordnet. Als Material der Zelle wurde Plexiglas verwendet. Der Deckel, in dem die Elektrodenhalterungen befestigt wurden, bestand aus Polypropylen. Zur Bestimmung der PFT Konzentration wurde 1 ml Probe je Probennahme entnommen. Das Gesamtvolumen der flüssigen Phase in der Zelle betrug zu Beginn des Versuchs 200 ml. Die Versuche wurden bei 6 V durchgeführt.



**Abbildung 56:** Elektrolysezelle für PFT Eliminierungsversuche durch Elektrolyse, oben links: gesamter Versuchsaufbau, oben rechts: Frontansicht der Elektrolyse-Zelle, unten links: Edelstahlbefestigung der Plattenelektroden, unten rechts: Deckelaufsicht mit Elektrodensteckkontakten, Skala zur Abstandsregulierung sowie Metallaufsatz zur Probenentnahme

Es wurden folgende Plattenelektroden verwendet:

Messingkathode	8 x 2,4 x 0,1 cm
Bleianode	8 x 2,4 x 0,1 cm

Für Versuche mit synthetischer Matrix wurde eine 0,2 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ - Lösung verwendet. Bei den Versuchen, die mit Abwässern der galvanischen Industrie durchgeführt wurden, wurden die Proben ohne jegliche Probenvorbereitung der Elektrolyse unterzogen. Es wurden drei Proben innerhalb der betrieblichen Abwasseraufbereitung genommen. Dazu sind in Abbildung 57 die wichtigsten Schritte der innerbetrieblichen Abwasserbehandlung und die Probennahmestellen dargestellt.

Für die Versuche, die mit Wechselspannung durchgeführt wurden, wurde ein Trafo verwendet und eine Wechselspannung von 5 V und 50 Hz. Als Matrix diente 0,2 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und die Startkonzentration von 6:2 FTS betrug  $10 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ . Als Anode und Kathode wurde Blei verwendet.

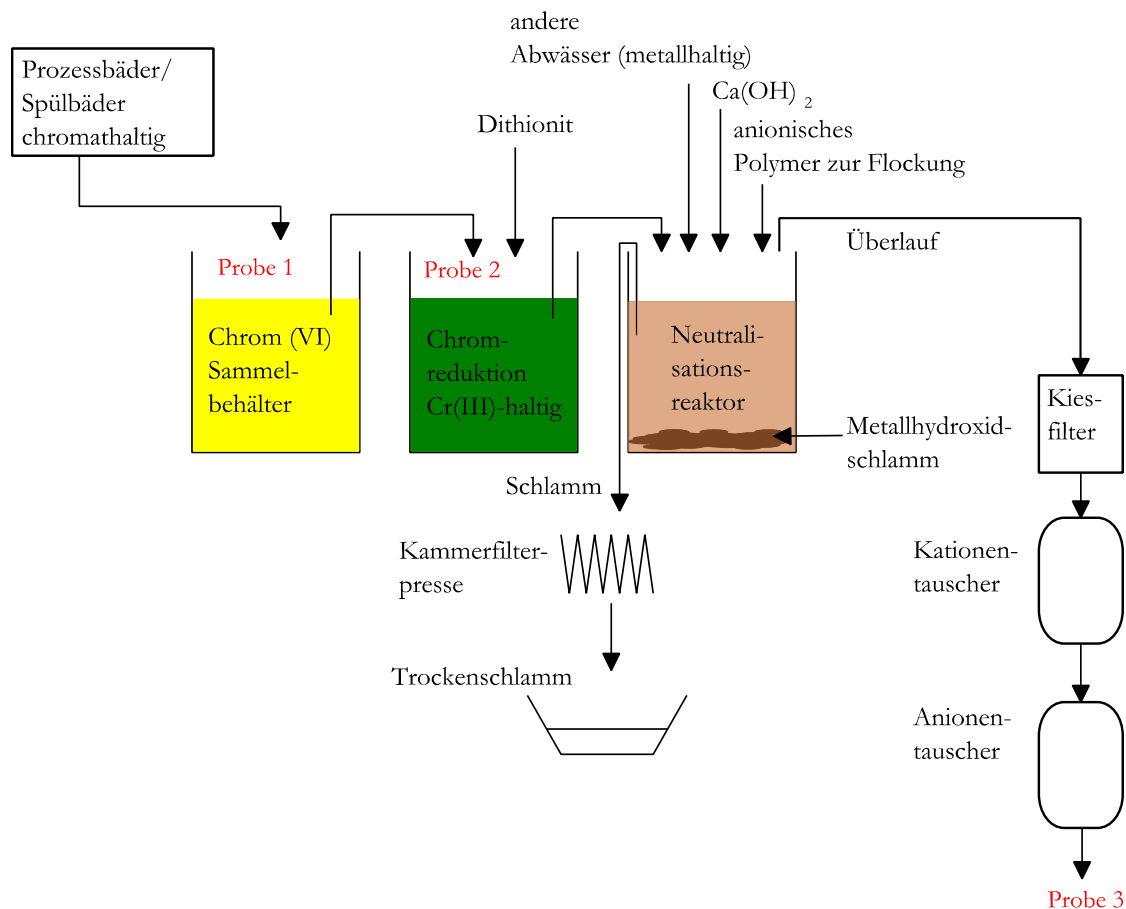


Abbildung 57: Schematische Darstellung der innerbetrieblichen Abwasserbehandlung von chromathaltigen Abwässern mit Probennahmestellen

### 6.5.1.3 Auffangen der gebildeten Aerosole mit Sorbentien

Zum Auffangen von Aerosolen, die bei der Elektrolyse gebildet werden, wurde über das Becherglas ein Aktivkohle-Vlies (Filteron GmbH) gelegt. Dieses enthielt zwei kleine Öffnungen für die Steckkontakte der Elektroden. Nach dem Versuch wurde das Vlies mit Methanol extrahiert und auf ein definiertes Volumen aufgefüllt, um eine Bilanzierung vornehmen zu können. Abbildung 58 zeigt den Versuchsaufbau schematisch. Die Versuchsparameter entsprachen denen von Kap. 6.5.2.

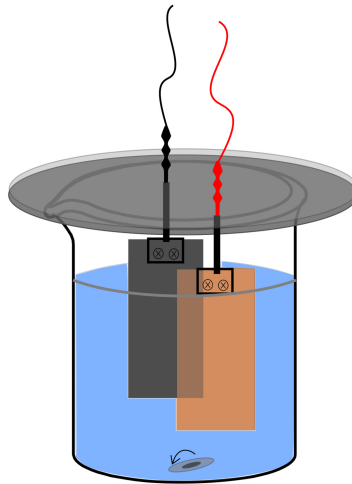


Abbildung 58: Versuchsausrüstung mit Aktivkohle-Vlies zum Auffangen der gebildeten Aerosole

## 6.5.2 Eliminierungsversuche zur Aerosolbildung mittels Gaseintrag

### 6.5.2.1 Aerosolbildung durch Gaseintrag mittels Fritten

Die Versuche zur Aerosolbildung durch Gaseintrag mittels Metallfritten wurden im Becherglas durchgeführt (siehe Abbildung 59). Es wurden  $120 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$  Stickstoffgas in die Lösung eingeleitet. Als Matrix diente  $0,2 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ . Die Startkonzentration von 6:2 FTS betrug  $2 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ . Der gesamte Versuch wurde dreimal durchgeführt.

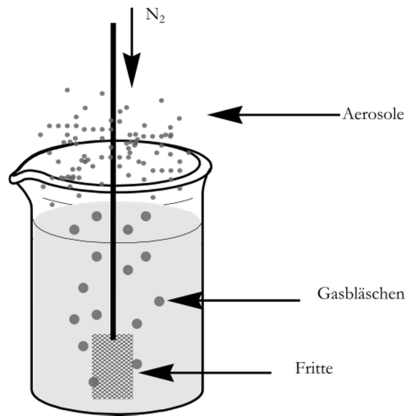


Abbildung 59: Versuchsapparatur zur Aerosolgenerierung durch Metallfritten

### 6.5.2.2 Optimierter Versuchsaufbau zur Aerosolgenerierung mit Glasapparaturen

Die zylindrische Glasapparatur (siehe Abbildung 60) wurde von der Glasbläserwerkstatt der Bergischen Universität Wuppertal hergestellt. Dabei wurden drei gleiche Glasapparaturen mit Glasfritten verschiedener Porositäten gefertigt. Das gesamte Fassungsvermögen der Apparatur beträgt ungefähr 120 ml.

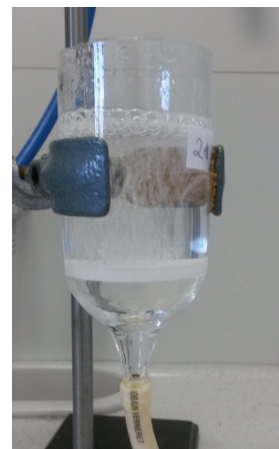
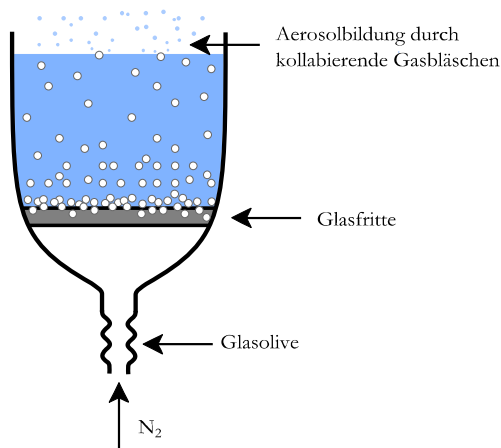


Abbildung 60: Zylindrische Glasapparaturen zur Generierung von Aerosolen

Die Versuche zur Eliminierung von PFT mit der Glasapparatur wurden folgendermaßen durchgeführt: Vor dem Versuch wurde die Glasapparatur gründlich mit Methanol/Wasser sowie anschließend mit Wasser gespült. Die zu behandelnde Lösung wurde im Becherglas vorbereitet und gut gerührt und bei eingeschaltetem Gasfluss in die Glasapparatur gefüllt. Es wurde sofort eine Referenzprobe genommen ( $t_0$ -Probe). Die Probenahme erfolgte möglichst reproduzierbar in der Mitte der runden Glasapparatur, ca. 2 cm unterhalb der Wasseroberfläche (Volumenentnahme: 1 ml). Danach wurde sofort der Gasfluss mit Hilfe des Flow-Controllers auf den gewünschten



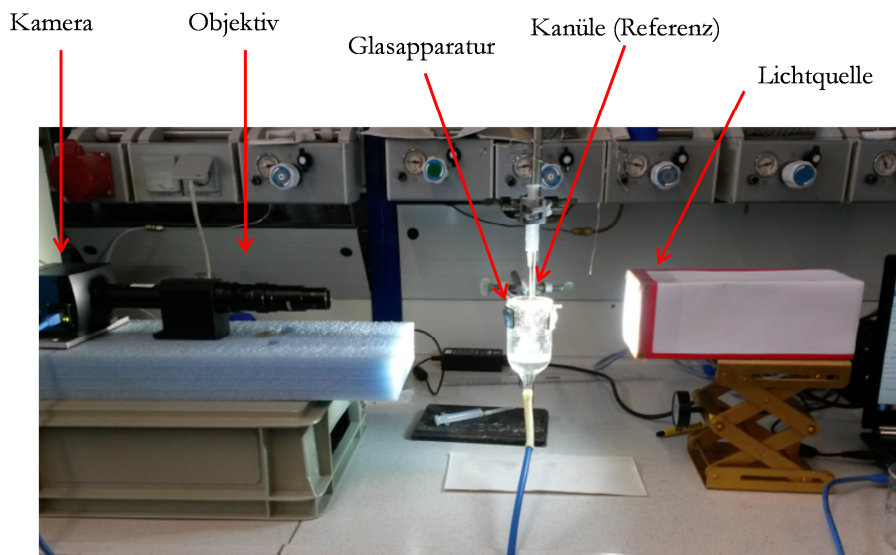
Wert eingestellt. Dann folgten in den gewünschten Zeitabständen weitere Probennahmen wie oben beschrieben. Falls nicht anders angegeben, wurde jeder Versuch dreimal durchgeführt. Die in den Diagrammen dargestellten Fehlerbalken stellen den Schätzer der Standardabweichung dar.

### 6.5.2.3 Sammeln der Aerosole

Zum Sammeln der Aerosole wurde ein Drahtgestrick (Firma DHD Technology, Höhe: 5 cm, Durchmesser: 7 cm, Edelstahl 4301) sowie ein Drahtnetz (Werkstatt der Bergischen Universität Wuppertal, Edelstahl, Maschenweite: 0,2 mm, Drahtdicke: 0,1 mm) verwendet. Die Materialien wurden so nah wie möglich über der Wasseroberfläche positioniert. An der Materialoberfläche gebildete Agglomerate wurden in bestimmten Zeitabständen in kleinen Probengefäßen aus Polypropylen gesammelt. Die Proben wurden auf den 6:2 FTS-Gehalt hin analysiert.

### 6.5.3 Aufnahmen mit der Hochgeschwindigkeitskamera

Visuelle Aufnahmen wurden mit der Hochgeschwindigkeitskamera MotionBLITZ EoSens Cube 7 der Firma Mikrotron GmbH aufgenommen. Der Versuchsaufbau ist in Abbildung 61 zu sehen. Als Größen-Referenz wurde eine Metallkanüle mit dem Durchmesser von 0,9 mm in die Lösung bzw. über die Lösung gehalten.



**Abbildung 61:** Versuchsaufbau zu visuellen Aufnahmen der Aerosolbildung sowie der Gasbläschen in Lösung mittels Hochgeschwindigkeitskamera MotionBLITZ EoSens Cube 7

## 7 Anhang

## 7.1 Ergänzende Abbildungen

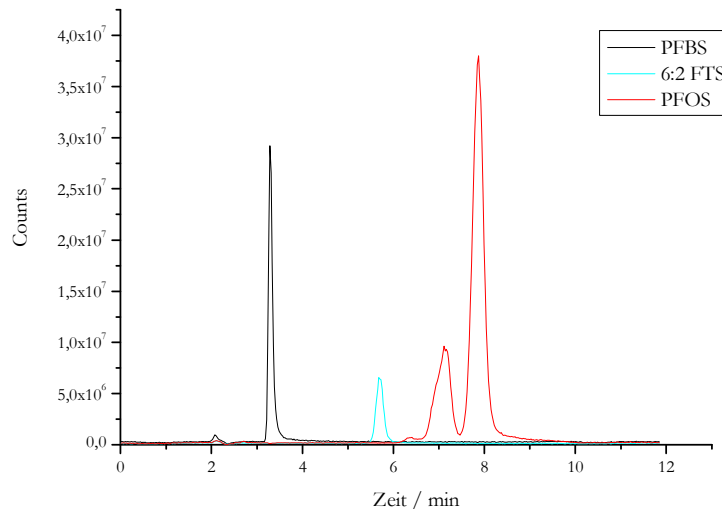


Abbildung 62: LC-MS Chromatogramm eines PFT Standards mit 25  $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$  je PFT, isokratische Messung mit 70 % Me-OH, 30 % 10 mM  $\text{NH}_4\text{OAc}$  in  $\text{H}_2\text{O}$

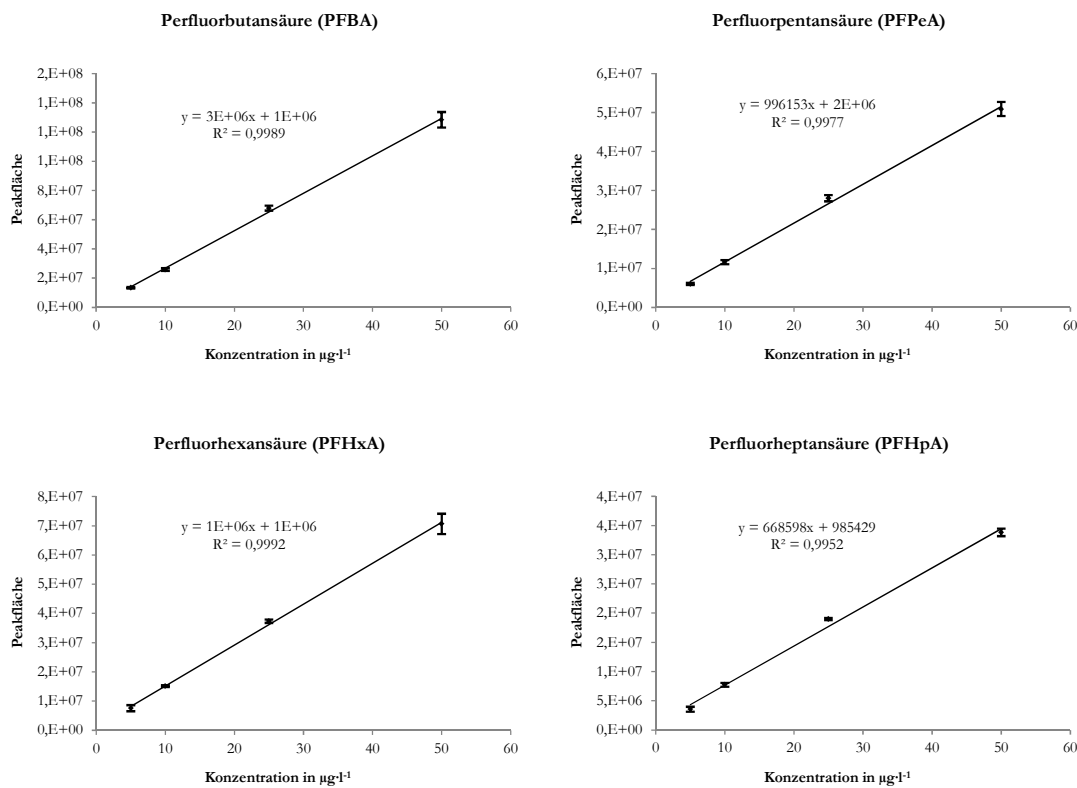


Abbildung 63: Kalibrierfunktionen der PFCA (C4-C7) zur Bestimmung der elektrolytischen Abbauprodukte, n=3 Messungen je Standard

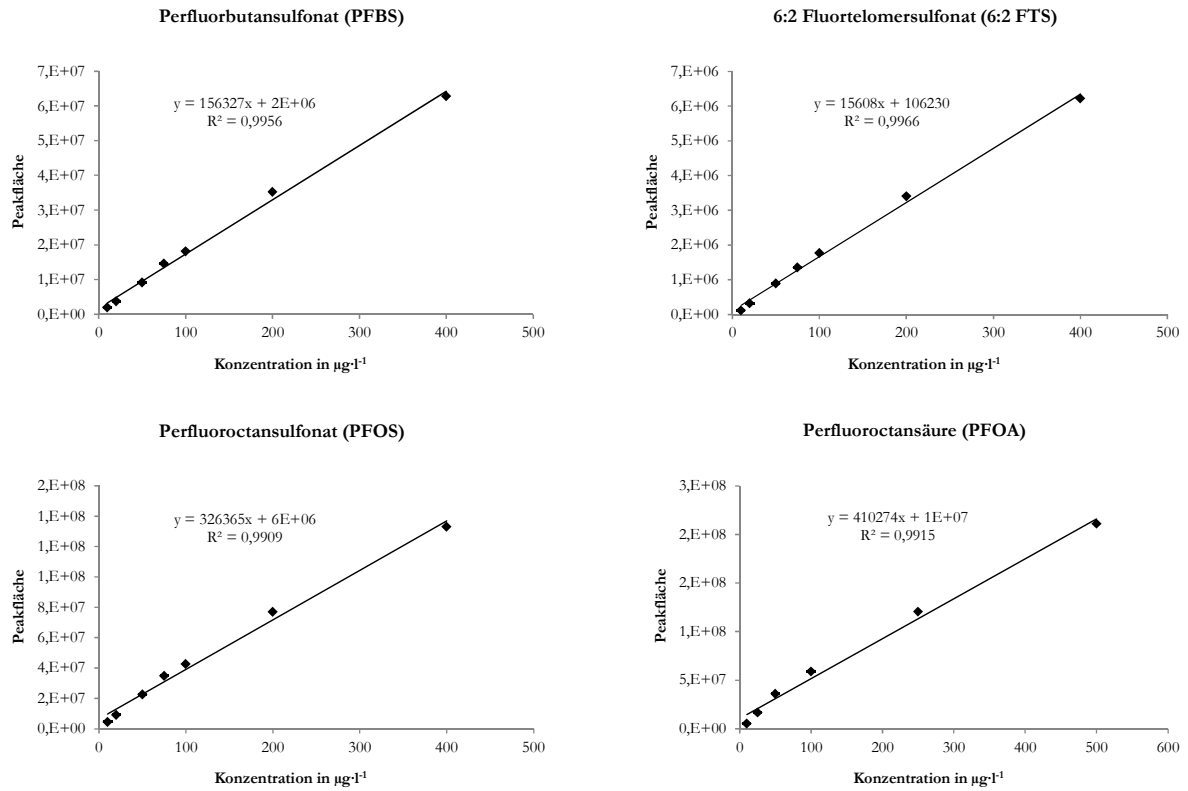


Abbildung 64: Kalibrierfunktionen der Tenside PFBS, 6:2 FTS, PFOS und PFOA zur Tensid-Quantifizierung der Eliminierungsversuche

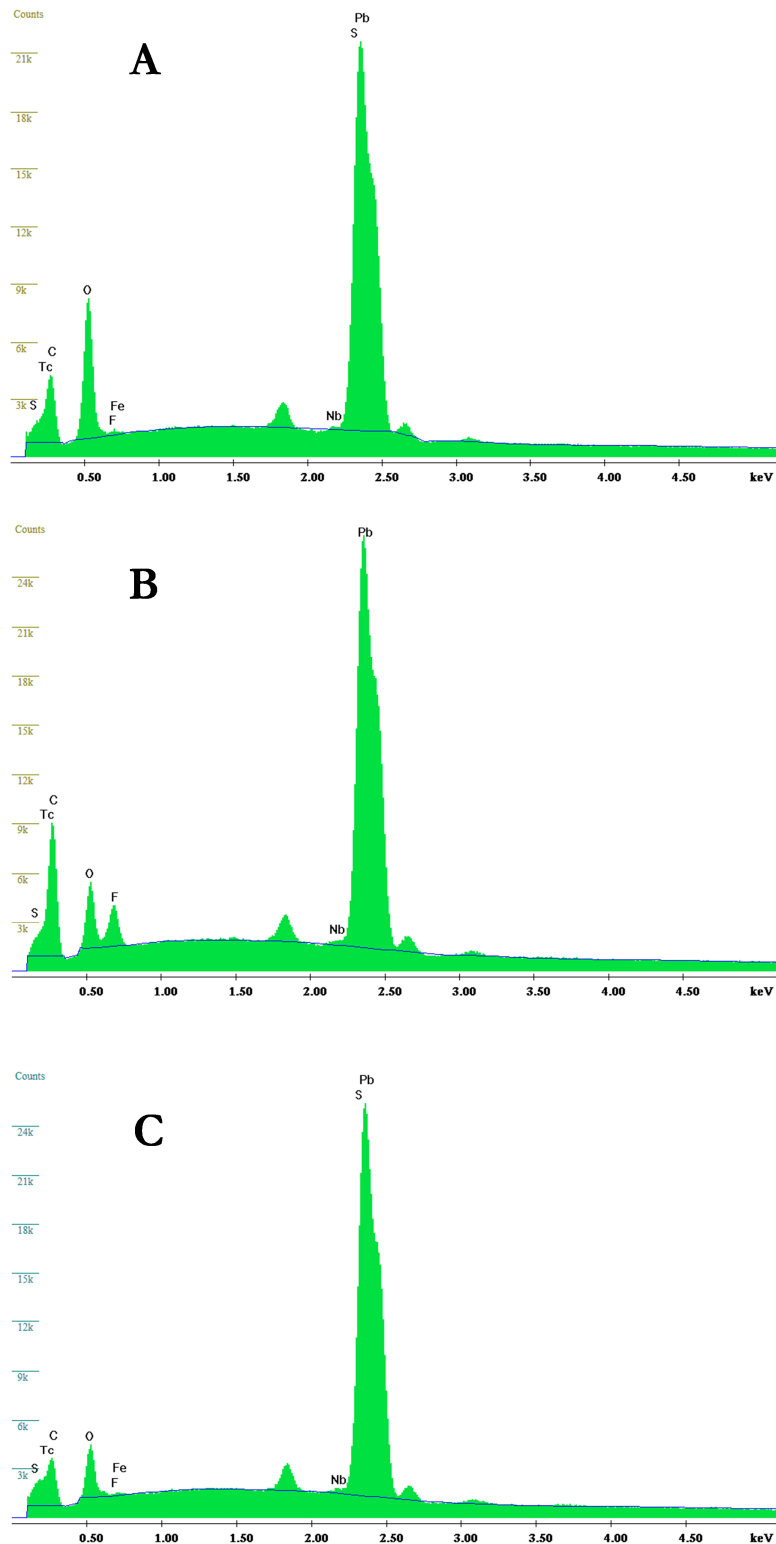


Abbildung 65: EDX-Spektren der Blei-Oberflächen zum Nachweis der Elektrosorption, A: Probe nach wiederholter Eliminierung von 6:2 FTS, B: Positivkontrolle, C: Negativkontrolle

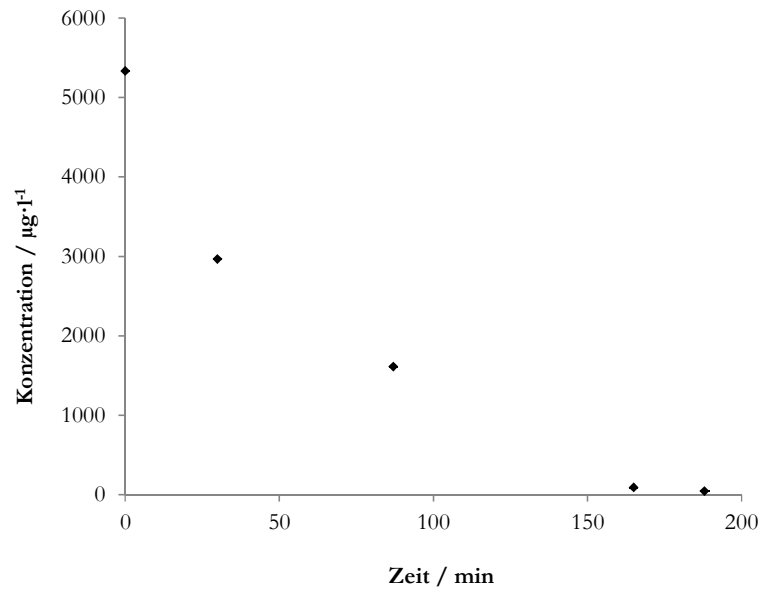


Abbildung 66: Eliminierung von PFBS mit Hilfe der Glasapparaturen bei längerer Versuchsdauer,  $C_0$  (PFBS):  $5,3 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ , Matrix:  $0,2 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ , Porendurchmesser:  $16\text{-}40 \mu\text{m}$ ,

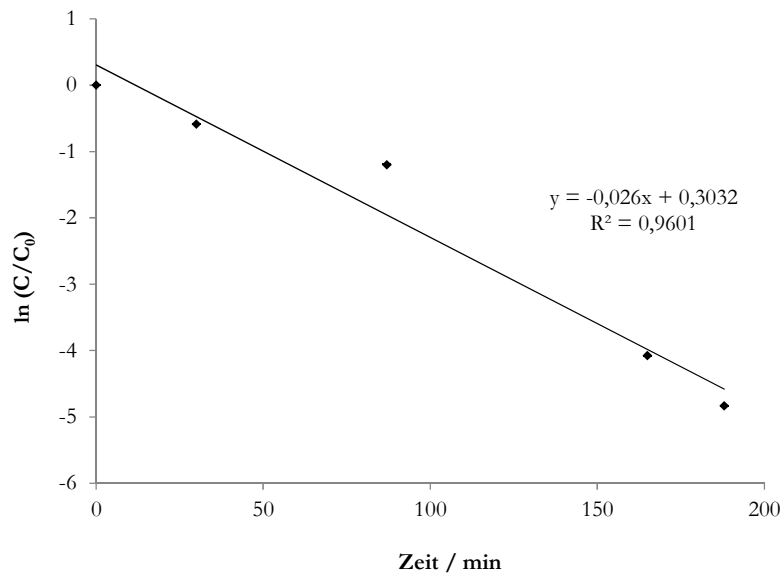


Abbildung 67: Linearisierte Darstellung der PFBS-Eliminierung mit Hilfe der Glasapparatur bei längerer Versuchsdauer,  $C_0$  (PFBS):  $5,3 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ , Matrix:  $0,2 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ , Porendurchmesser:  $16\text{-}40 \mu\text{m}$

## 7.2 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Strukturformeln verschiedener PFT	3
Abbildung 2: Entstehung von Film und Jet-Drops in Folge von kollabierenden Gasbläschen an der Flüssigkeitsoberfläche [37]	9
Abbildung 3: Schematische Darstellung der Elektro-Spray-Ionisation [74]	12
Abbildung 4: Einfluss vom Kläranlagenablauf auf die PFOA- und PFOS-Konzentrationen im Roten Main [116]	16
Abbildung 5: Durchschnittliche PFCA-Konzentrationen in Regenwasser in $\text{ng}\cdot\text{l}^{-1}$ bei Tsukuba, Japan [123]	17
Abbildung 6: Postulierter Abbauweg von 6:2 FTSAS zu 6:2 FTS [185]	24
Abbildung 7: Gehalte und Anteile von 6:2 FTS in den Abläufen von Kläranlagen an der Elbe [115]	26
Abbildung 8: Anteil von PFOA und PFBA an der PFT-Gesamtfracht für den Zeitraum von 1997 bis 2007 in Schneeproben der Alpen [199]	27
Abbildung 9: Perfluoriertes Alkylethersulfat als Alternativprodukt für PFOS in galvanischen Betrieben	30
Abbildung 10: Elektrochemischer, oxidativer Abbau von PFOA durch schrittweise $\text{CF}_2$ -Kettenverkürzung [245]	33
Abbildung 11: Schematische Darstellung des Chromelektrolyten und anschließender Spülbäder mit entsprechenden Konzentrationen an Chromat und 6:2 FTS	37
Abbildung 12: Vergleich der massenspektrometrischen Detektion im MS (oben) sowie MS/MS Modus (unten), Synergi Fusion Phase, PFT-Standard-Mix: $25 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ , Messparameter: siehe Kap. 6.3.1	38
Abbildung 13: Vergleich verschiedener HPLC Phasen bei Verwendung des optimierten Gradienten (siehe Kap. 6.3.1), Synergi Fusion: C18-Phase mit polaren Gruppen, $4 \mu\text{m}$ , Core-shell C18-Phase: $2,6 \mu\text{m}$ , Core-shell Pentafluorphenyl-Phase (PFP) $2,6 \mu\text{m}$ , PFT-Standard-Mix: $25 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$	40
Abbildung 14: Wiederfindungsraten der SPE mit HLB Kartuschen (mit und ohne Zugabe von Disulfit) im Vergleich zur LLE mit Ethylacetat; Matrix: $1 \text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ Chromat, Anreicherungsfaktor: 50	43
Abbildung 15: Wiederfindungsraten mit Standardabweichungen der SPE mit HLB-Kartuschen, $n = 3$ , Matrix: $1 \text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ Chromat, Anreicherungsfaktor = 50	44

Abbildung 16: Bildung von PFCA durch den elektrolytischen 6:2 FTS Abbau in 0,2 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , C <sub>0</sub> (6:2 FTS): 300 mg·l <sup>-1</sup> , Spannung: 6 V, Anode: Blei, Kathode: Messing.....	47
Abbildung 17: LC-MS/MS Messung der PFCA-Abbauprodukte von 6:2 FTS nach 900 Minuten Elektrolyse, Synergi-Fusion Phase, HPLC-Gradient: siehe Kap. 6.3.1 .....	47
Abbildung 18: Bildung von PFCA durch elektrolytischen 6:2 FTS-Abbau in verschiedenen Matrices, normiert auf 100 Minuten Elektrolysedauer; C <sub>0</sub> (6:2 FTS): 300 mg·l <sup>-1</sup> , Spannung: 6 V, Anode: Blei, Kathode: Messing.....	49
Abbildung 19: 6:2 FTS Eliminierung durch Elektrolyse wässriger Lösung, Matrix: 0,2 M Schwefelsäure, Spannung: 6 V, Anode: Blei, Kathode: Messing.....	52
Abbildung 20: Eliminierung von 6:2 FTS in verschiedenen galvanischen Abwässern durch Elektrolyse bei 6 V, Anode: Blei, Kathode: Messing, C <sub>0</sub> (6:2 FTS): siehe Tabelle 15 .....	53
Abbildung 21: Eliminierung von PFBS, 6:2 FTS und PFOS in wässriger Lösung während der Elektrolyse bei 6 V, C <sub>0</sub> : 0,5 mg·l <sup>-1</sup> je Analyt, Matrix: 0,2 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , Anode: Blei, Kathode: Messing.....	56
Abbildung 22: Konzentrationsänderung von 6:2 FTS nach Abschalten und Umpolung der Spannung; zu beachten sind die geteilten Achsen.....	58
Abbildung 23: Eliminierung von 6:2 FTS während der Elektrolyse bei wiederholter Zugabe von 6:2 FTS, ♦: Messdaten, ..... : Kurvenverlauf (basiert nicht auf Berechnungen bzw. Messdaten sondern dient nur der Veranschaulichung des Konzentrationsverlaufs) .....	59
Abbildung 24: 6:2 FTS Eliminierung während der Elektrolyse unter Wechselfrequenz bei 5 V und 50 Hz, C <sub>0</sub> (6:2 FTS): 10 mg·l <sup>-1</sup> , Anode: Blei, Kathode: Blei, Matrix: 0,2 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	60
Abbildung 25: REM-EDX-Messungen der Oberflächen einer Bleielektrode nach mehrmaliger Eliminierung von 6:2 FTS durch Elektrolyse (Probe des Eliminierungsversuchs) und Vergleich mit Positiv- und Negativkontrolle, Ausschnitte der EDX Spektren (vollständige Spektren: siehe Anhang).....	61
Abbildung 26: REM Aufnahmen mit jeweiligem Fluor Mapping durch EDX-Analyse der Probe im Vergleich zur Positivkontrolle; die Intensität der Blaufärbung zeigt die Intensität des Fluorsignals.....	62
Abbildung 27: Eliminierung von 6:2 FTS durch Gaseintrag mittels Metallfritte im Becherglasversuch, Matrix: 0,2 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , n=3.....	65
Abbildung 28: Prinzip des Eliminierungsmechanismus beim Eintrag von Gasbläschen in wässrige PFT-haltige Lösung.....	66

Abbildung 29: Schematische Zeichnung (links) und Foto (rechts) der Glasapparatur zur Generierung von Gasbläschen bzw. eines Aerosols .....	67
Abbildung 30: Aerosol-basierte Eliminierung von 6:2 FTS mit der Glasapparatur, Porendurchmesser: 16-40 $\mu\text{m}$ , $C_0$ (6:2 FTS): $4,3 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ , Matrix: 0,2 M Schwefelsäure, $n=3$ .....	68
Abbildung 31: Abscheidung der gebildeten Aerosole an einem Drahtgestrick aus Edelstahl zur Bilanzierung von 6:2 FTS.....	69
Abbildung 32: Vergleich der 6:2 FTS-Eliminierung mittels Elektrolyse, Gaseintrag mit einer Metallfritte und mit der Glasapparatur (Porendurchmesser: 16-40 $\mu\text{m}$ ), $C_0$ (6:2 FTS): $3 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ , Matrix: 0,2 M $\text{H}_2\text{SO}_4$ .....	72
Abbildung 33: Linearisierte Darstellung der 6:2 FTS-Eliminierung mittels Elektrolyse, Gaseintrag mit einer Metallfritte und mit der Glasapparatur (Porendurchmesser der Glasfritte: 16-40 $\mu\text{m}$ ), $C_0$ (6:2 FTS): $3 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ , Matrix: 0,2 M $\text{H}_2\text{SO}_4$ .....	73
Abbildung 34: Versuche zur Reproduzierbarkeit der 6:2 FTS Eliminierung in Reinstwasser, $C_0$ (6:2 FTS): $5 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ ; Porendurchmesser der Glasfritte: 10 – 16 $\mu\text{m}$ , $n=3$ Probennahmen je Versuch.....	74
Abbildung 35: Vergleich der 6:2 FTS-Eliminierung in 0,2 M Schwefelsäure und in Reinstwasser, $C_0$ (6:2 FTS): $4,5 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ ; Porendurchmesser der Glasfritte: 10 – 16 $\mu\text{m}$ , $n=3$ .....	75
Abbildung 36: Vergleich der 6:2 FTS-Eliminierung in verschiedenen Matrices (jeweils 0,2 M $\text{H}_2\text{SO}_4$ , $\text{NaCl}$ und $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ), Porendurchmesser: 16 - 40 $\mu\text{m}$ , Gasfluss: $7 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$ , $n=3$ .....	77
Abbildung 37: Einfluss des Durchmessers der kollabierenden Gasbläschen auf die Anzahl der gebildeten Jet und Film Drops in Salzwasser, [44] .....	79
Abbildung 38: Eliminierung von 6:2 FTS bei der Verwendung von Glasfritten mit unterschiedlichem Porendurchmesser in verschiedenen Matrices (jeweils 0,2 M), Gasfluss: $7 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$ , $C_0$ (6:2 FTS): $5 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ , $n=3$ .....	81
Abbildung 39: 6:2 FTS-Eliminierung bei verschiedenen Flussraten, $C_0$ (6:2 FTS): $5 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ , Matrix: 0,2 M $\text{H}_2\text{SO}_4$ , Porendurchmesser: 16-40 $\mu\text{m}$ , $n=3$ .....	82
Abbildung 40: 6:2 FTS-Eliminierung bei geringen Tensidzugaben, $C_0$ (6:2 FTS): $0,2 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ (0,1 ml Tensidzugabe) und $2,2 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ (1 ml Tensid-Zugabe), Gasfluss: $7 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$ , Porendurchmesser: 16-40 $\mu\text{m}$ , Matrix: 0,2 M $\text{H}_2\text{SO}_4$ , $n=3$ .....	84
Abbildung 41: 6:2 FTS-Eliminierung bei höheren Tensidzugaben, $C_0$ (6:2 FTS): $5,6 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ (5 ml Tensidzugabe), $16,6 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ (7,5 ml Tensidzugabe) und $19,2 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ (10 ml Tensidzugabe), Gasfluss: $7 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$ , Porendurchmesser: 16-40 $\mu\text{m}$ , Matrix: 0,2 M $\text{H}_2\text{SO}_4$ , $n=3$ .....	85



Abbildung 42: 6:2 FTS-Eliminierung mittels Elektrolyse, Matrix: 0,2 M Schwefelsäure, links: Rohdaten, rechts: linearisierte Darstellung normiert auf $C_0$ ; 6 V, Anode: Blei, Kathode: Messing.....	87
Abbildung 43: Abhängigkeit der Tensidkonzentration an der Grenzfläche der Gasbläschen von der Konzentration in der flüssigen Phase.....	88
Abbildung 44: Eliminierung von 6:2 FTS in galvanischen Abwässern, Porendurchmesser: 16-40 $\mu\text{m}$ , Gasfluss: $7 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$ , $n=3$ .....	90
Abbildung 45: Eliminierung verschiedener PFT, $C_0$ : jeweils $5 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ , Matrix: 0,2 M $\text{H}_2\text{SO}_4$ , Porendurchmesser: 16-40 $\mu\text{m}$ , $n=3$ .....	91
Abbildung 46: Glasapparatur zum Sammeln der gebildeten Aerosole.....	95
Abbildung 47: Glasapparatur zum Abscheiden der gebildeten Aerosole mit einem kegelförmigen Drahtnetz.....	96
Abbildung 48: Optimierte Glasapparatur mit einem Drahtnetz zum Sammeln der gebildeten Aerosole.....	96
Abbildung 49: 6:2 FTS-Konzentration der Lösung in der Fritte (links) und in den gesammelten Aerosolfractionen (rechts).....	97
Abbildung 50: Anreicherungs-faktoren von 6:2 FTS in den Aerosolfractionen.....	98
Abbildung 51: Fotografische Aufnahme von Glasbläschen in Lösung, $5 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ 6:2 FTS, 0,2 M Schwefelsäure.....	99
Abbildung 52: Bildung von Jet Drops, links: schematisch, rechts: Bilder mit der Hochgeschwindigkeitskamera.....	100
Abbildung 53: Aerosole über der Wasseroberfläche und Kanüle als Referenz.....	101
Abbildung 54: Verbleib von gebildeten Jet Drops.....	101
Abbildung 55: Versuchsaufbau der Elektrolyseversuche zum elektrolytischen 6:2 FTS Abbau, links: Foto des Versuchs mit Graphit-Stabelektroden, rechts: schematische (Versuch mit Metall-Streifenelektroden.....	114
Abbildung 56: Elektrolysezelle für PFT Eliminierungsversuche durch Elektrolyse, oben links: gesamter Versuchsaufbau, oben rechts: Frontansicht der Elektrolyse-Zelle, unten links: Edelstahlbefestigung der Plattenelektroden, unten rechts: Deckelaufsicht mit Elektrodensteckkontakten, Skala zur Abstandsregulierung sowie Metallaufsatz zur Probenentnahme.....	115
Abbildung 57: Schematische Darstellung der innerbetrieblichen Abwasserbehandlung von chromhaltigen Abwässern mit Probennahmestellen.....	116
Abbildung 58: Versuchsaapparatur mit Aktivkohle-Vlies zum Auffangen der gebildeten Aerosole.....	117

Abbildung 59: Versuchsapparatur zur Aerosolgenerierung durch Metallfritten.....	118
Abbildung 60: Zylindrische Glasapparaturen zur Generierung von Aerosolen .....	118
Abbildung 61: Versuchsaufbau zu visuellen Aufnahmen der Aerosolbildung sowie der Gasbläschen in Lösung mittels Hochgeschwindigkeitskamera MotionBLITZ EoSens Cube 7 .....	119
Abbildung 62: LC-MS Chromatogramm eines PFT Standards mit $25 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ je PFT, isokratische Messung mit 70 % Me-OH, 30 % 10 mM $\text{NH}_4\text{OAc}$ in $\text{H}_2\text{O}$ .....	120
Abbildung 63: Kalibrierfunktionen der PFCA (C4-C7) zur Bestimmung der elektrolytischen Abbauprodukte, n=3 Messungen je Standard.....	120
Abbildung 64: Kalibrierfunktionen der Tenside PFBS, 6:2 FTS, PFOS und PFOA zur Tensid-Quantifizierung der Eliminierungsversuche.....	121
Abbildung 65: EDX-Spektren der Blei-Oberflächen zum Nachweis der Elektrosorption, A: Probe nach wiederholter Eliminierung von 6:2 FTS, B: Positivkontrolle, C: Negativkontrolle .....	122
Abbildung 66: Eliminierung von PFBS mit Hilfe der Glasapparaturen bei längerer Versuchsdauer, $C_0$ (PFBS): $5,3 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ , Matrix: 0,2 M $\text{H}_2\text{SO}_4$ , Porendurchmesser: 16-40 $\mu\text{m}$ ,.....	123
Abbildung 67: Linearisierte Darstellung der PFBS-Eliminierung mit Hilfe der Glasapparatur bei längerer Versuchsdauer, $C_0$ (PFBS): $5,3 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ , Matrix: 0,2 M $\text{H}_2\text{SO}_4$ , Porendurchmesser: 16-40 $\mu\text{m}$ .....	123

### 7.3 Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Zersetzungstemperaturen von PFT verschiedener Kettenlänge [7] .....	4
Tabelle 2: Wasserlöslichkeit einiger PFT [2].....	5
Tabelle 3: Methoden der Probenaufarbeitung für die Analyse von PFT.....	11
Tabelle 4: HPLC Methoden für die Analytik von per- und polyfluorierten Verbindungen .....	14
Tabelle 5: Durchschnittliche PFCA-Konzentrationen in europäischen Flüssen in $\text{ng}\cdot\text{l}^{-1}$ [120].....	17
Tabelle 6: PFOS und PFOA-Konzentrationen von Luftproben in $\text{pg}\cdot\text{m}^{-3}$ .....	19
Tabelle 7: Transformationen von Vorläuferverbindungen zu PFT.....	23
Tabelle 8: Konzentration von ausgewählten PFT in der Umgebung eines Feuerlöschübungsplatzes (Norwegen) [187].....	25
Tabelle 9: Zeitliche Trends verschiedener PFT in Eiern von Wildtieren .....	26
Tabelle 10: Alternativprodukte für PFOS .....	29
Tabelle 11: Kenndaten der Kalibrierungen und Nachweisgrenzen .....	41
Tabelle 12: PFT-Gehalte in chromathaltigen Abwässern eines kunststoffverchromenden Betriebs .....	45
Tabelle 13: PFCA-Konzentrationen vor und nach der Elektrolyse von 6:2 FTS in $0,2\text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ Schwefelsäure .....	46
Tabelle 14: Einfluss des Anodenmaterials auf den elektrolytischen 6:2 FTS-Abbau.....	50
Tabelle 15: Parameter und Beschreibung der untersuchten galvanischen Abwässer.....	53
Tabelle 16: Quantitative Auswertung zur elementaren Zusammensetzung der untersuchten Elektrodenoberflächen durch REM-EDX-Analyse .....	63
Tabelle 17: Volumina und Konzentrationen von 6:2 FTS während der Aerosol-basierten Eliminierung.....	70
Tabelle 18: Eliminierungsraten (innerhalb von 120 Minuten) und kinetische Parameter der 6:2 FTS-Eliminierung in 0,2 M Schwefelsäure und in Reinstwasser.....	75
Tabelle 19: Einfluss der Matrix auf die 6:2 FTS-Eliminierung.....	78
Tabelle 20: Eliminierungsrate (innerhalb von 60 Minuten) und Halbwertszeit in Abhängigkeit der Matrix und des Porendurchmessers der Glasfritten .....	82
Tabelle 21: Parameter zur 6:2 FTS-Eliminierung bei verschiedenen Gasflüssen .....	83
Tabelle 22: 6:2 FTS-Eliminierung bei verschiedenen Startkonzentrationen .....	86
Tabelle 23: Zusammenfassung zum Einfluss der untersuchten Parameter auf die Eliminierung von 6:2 FTS mittels der entwickelten Glasfritten .....	89
Tabelle 24: Parameter zur 6:2 FTS-Eliminierung in Abwässern der galvanischen Industrie.....	90
Tabelle 25: Parameter der Aerosol-basierten Eliminierung von PFBS, PFOS und PFOA .....	92

Tabelle 26: Chrom- und 6:2 FTS-Gehalte im Chromelektrolyten und im Luftwäscher eines glanzverchromenden Betriebs.....	93
Tabelle 27: ESI-Parameter bei den PFT-Messungen mit dem Varian 320 MS/MS System.....	109
Tabelle 28: MS/MS-Fragmentierungsparameter für die PFT-Messungen mit dem Varian MS 320 System.....	109
Tabelle 29: MS-Parameter bei den PFT-Messungen mit dem Agilent q-ToF 6530.....	110
Tabelle 30: Chromatographische Bedingungen der PFT-Messungen .....	110
Tabelle 31: Parameter der isokratischen Messungen.....	111
Tabelle 32: Parameter der Gradientenelution (Proben mit PFCA der Kettenlänge C4-C7).....	111
Tabelle 33: Parameter der Gradientenelution (Proben mit PFCA der Kettenlänge C4-C7 sowie TFA und PFPrA ).....	111

## 8 Literaturverzeichnis

- [1] M. Fricke, U. Lahl, Risikobewertung von Perfluortensiden als Beitrag zur aktuellen Diskussion zum REACH-Dossier der EU-Kommission, **Zeitschrift für Umweltchemie und Ökotoxikologie** **2005**, 36 - 49
- [2] G. H. Ding, W. J. G. M. Peijnenburg, Physicochemical Properties and Aquatic Toxicity of Poly- and Perfluorinated Compounds, **Critical Reviews in Environmental Science and Technology** **2013**, 43, 598 - 678
- [3] T. P. Knepper, F. T. Lange, Polyfluorinated Chemicals and Transformation Products, **2012**, Springer-Verlag Berlin
- [4] R. Gritzky, Fluorine Chemicals and Their Application As Wetting Agents, **Fette Seifen Anstrichmittel** **1969**, 71, 971 - 975
- [5] E. Kissa, Fluorinated surfactants and repellents, **2001**, Marcel Dekker Verlag
- [6] B. D. Key, R. D. Howell, C. S. Criddle, Fluorinated organics in the biosphere, **Environmental Science & Technology** **1997**, 31, 2445 - 2454
- [7] V. Glöckner, K. Lunkwitz, D. Prescher, The chemical and thermal stability of fluorosurfactants, **Tenside, Surfactants, Detergents** **1989**, 26, 376 - 380
- [8] OECD, Hazard Assessment of Perfluorooctane Sulfonate (PFOS) and its Salts, **2002**, OECD
- [9] C. A. Barton, M. A. Botelho, M. A. Kaiser, Solid Vapor Pressure and Enthalpy of Sublimation for Ammonium Perfluorooctanoate, **Journal of Chemical and Engineering Data** **2009**, 54, 752 - 755
- [10] J. Cheng, E. Psillakis, M. R. Hoffmann, A. J. Colussi, Acid Dissociation versus Molecular Association of Perfluoroalkyl Oxoacids: Environmental Implications, **Journal of Physical Chemistry A** **2009**, 113, 8152 - 8156
- [11] L. Vierke, U. Berger, I. T. Cousins, Estimation of the Acid Dissociation Constant of Perfluoroalkyl Carboxylic Acids through an Experimental Investigation of their Water-to-Air Transport, **Environmental Science & Technology** **2013**, 47, 11032 - 11039
- [12] U. Pabel, D. Wölfe, M. Lahrssen-Wiederholt, A. Lampen, Toxicology of perfluorooctanoic acid (PFOA) and perfluorooctane sulfonate (PFOS), **Journal für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit** **2008**, 3, 252 - 258
- [13] M. E. Andersen, J. L. Butenhoff, S. C. Chang, D. G. Farrar, G. L. Kennedy, Jr., C. Lau, G. W. Olsen, J. Seed, K. B. Wallace, Perfluoroalkyl Acids and Related Chemistries-Toxicokinetics and Modes of Action, **Toxicological Sciences** **2008**, 102, 3 - 14
- [14] H. H. Dieter, Humantoxikologische Bewertung Perfluorierter Tenside (PFT) am Beispiel der Perfluorooctansäure (PFOA) und der Perfluorooctansulfonsäure (PFOS), **Umweltmedizin in Forschung und Praxis** **2007**, 12, 95 - 104
- [15] G. L. Kennedy, Jr., J. L. Butenhoff, G. W. Olsen, J. C. O'Connor, A. M. Seacat, R. G. Perkins, L. B. Biegel, S. R. Murphy, D. G. Farrar, The Toxicology of Perfluorooctanoate, **Critical Reviews in Toxicology** **2004**, 34, 351 - 384
- [16] DuPont Haskell Global Centers, Substantial Risk Report (8EHQ-0609-17562A), **2009**

- [17] C. Lau, K. Anitole, C. Hodes, D. Lai, A. Pfahles-Hutchens, J. Seed, Perfluoroalkyl acids: A review of monitoring and toxicological findings, **Toxicological Sciences** **2007**, 99, 366 - 394
- [18] A. M. Seacat, P. J. Thomford, K. J. Hansen, G. W. Olsen, M. T. Case, J. L. Butenhoff, Subchronic toxicity studies on perfluorooctanesulfonate potassium salt in cynomolgus monkeys, **Toxicological Sciences** **2002**, 68, 249 - 264
- [19] T. Ikeda, K. Aiba, K. Fukuda, M. Tanaka, The induction of peroxisome proliferation in rat liver by perfluorinated fatty acids, metabolically inert derivatives of fatty acids, **Journal of Biochemistry** **1985**, 98, 475 - 482
- [20] Danish Ministry of the environment, Environmental Project No.1406 2012, Risk evaluation of five groups of persistent organic contaminants in sewage sludge, **2012**
- [21] X. Han, T. A. Snow, R. A. Kemper, G. W. Jepson, Binding of Perfluorooctanoic Acid to Rat and Human Plasma Proteins, **Chemical Research in Toxicology** **2003**, 16, 775 - 781
- [22] G. W. Olsen, J. M. Burris, D. J. Ehresman, J. W. Froehlich, A. M. Seacat, J. L. Butenhoff, L. R. Zobel, Half-life of serum elimination of perfluorooctanesulfonate, perfluorohexanesulfonate, and perfluorooctanoate in retired fluorochemical production workers, **Environmental health perspectives** **2007**, 115, 1298 - 1305
- [23] U.S.EPA, Preliminary Risk Assessment of the Developmental Toxicity Associated with the Exposure to Perfluorooctanoic Acid and its Salts, **2003**
- [24] B. H. Alexander, G. W. Olsen, Bladder cancer in perfluorooctanesulfonyl fluoride manufacturing workers, **Annals of Epidemiology** **2007**, 17, 471 - 478
- [25] P. Grandjean, E. W. Andersen, E. Budtz-Jorgensen, F. Nielsen, K. Molbak, P. Weihe, C. Heilmann, Serum Vaccine Antibody Concentrations in Children Exposed to Perfluorinated Compounds, **Jama-Journal of the American Medical Association** **2012**, 307, 391 - 397
- [26] G. H. Dong, K. Y. Tung, C. H. Tsai, M. M. Liu, D. Wang, W. Liu, Y. H. Jin, W. S. Hsieh, Y. L. Lee, P. C. Chen, Serum polyfluoroalkyl concentrations, asthma outcomes, and immunological markers in a case-control study of Taiwanese children, **Environmental health perspectives** **2013**, 121, 507 - 513
- [27] K. T. Eriksen, O. Raaschou-Nielsen, J. K. McLaughlin, L. Lipworth, A. Tjonneland, K. Overvad, M. Sorensen, Association between Plasma PFOA and PFOS Levels and Total Cholesterol in a Middle-Aged Danish Population, **Plos One** **2013**, 8
- [28] S. Jernbro, P. S. Rocha, S. Keiter, D. Skutlarek, H. Faerber, P. D. Jones, J. P. Giesy, H. Hollert, M. Engwall, Perfluorooctane sulfonate increases the genotoxicity of cyclophosphamide in the micronucleus assay with V79 cells - Further proof of alterations in cell membrane properties caused by PFOS, **Environmental Science and Pollution Research** **2007**, 14, 85 - 87
- [29] K. Prevedouros, I. T. Cousins, R. C. Buck, S. H. Korzeniowski, Sources, fate and transport of perfluorocarboxylates, **Environmental Science & Technology** **2006**, 40, 32 - 44
- [30] A. B. Lindstrom, M. J. Strynar, E. L. Libelo, Polyfluorinated Compounds: Past, Present, and Future, **Environmental Science & Technology** **2011**, 45, 7954 - 7961
- [31] 3M Company, Fluorochemical use, distribution and release overview, **1999**, 3M Company, St. Paul MN
- [32] 3M Company, The Science of Organic Fluorochemistry, **1999**, 3M Company, St. Paul MN

- [33] R. Renner, Growing Concern Over Perfluorinated Chemicals, **Environmental Science & Technology** **2001**, 35, 155A - 160A
- [34] H. J. Lehmler, Synthesis of environmentally relevant fluorinated surfactants - a review, **Chemosphere** **2005**, 58, 1471 - 1496
- [35] A. G. Paul, K. C. Jones, A. J. Sweetman, A First Global Production, Emission, And Environmental Inventory For Perfluorooctane Sulfonate, **Environmental Science & Technology** **2009**, 43, 386 - 392
- [36] J. A. Conesa, R. Font, Polytetrafluoroethylene decomposition in air and nitrogen, **Polymer Engineering and Science** **2001**, 41, 2137 - 2147
- [37] G. A. Lausmann, J. N. Unruh, Die galvanische Verchromung, **2006**, Eugen G. Leuze Verlag
- [38] G. Barlowe, Non-PFOS, Permanent Mist Suppressants for Hard Chromium Plating, Decorative Chromium Plating and Chromic Etch Applications, URL: <http://www.pfonline.com/articles/non-pfos-permanent-mist-suppressants-for-hard-chromium-plating-decorative-chromium-plating-and-chromic-etch-applications>, Zugriff am 06.05.2014
- [39] D. C. Blanchard, The ejection of drops from the sea and their enrichment with bacteria and other materials: a review, **Estuaries** **1989**, 12, 127 - 137
- [40] H. Lhuissier, E. Villermaux, Bursting bubble aerosols, **Journal of Fluid Mechanics** **2012**, 696, 5 - 44
- [41] D. E. Spiel, The number and size of jet drops produced by air bubbles bursting on a fresh water surface, **Journal of Geophysical Research: Oceans** **1994**, 99, 10289 - 10296
- [42] K. Szameitat, D. Schümann, Kontrollierter Umgang mit perfluorierten Tensiden beim Verchromen, **Galvanotechnik** **2009**, 9, 1980 - 1982
- [43] B. Bresselschmidt, Neue Alternativen zu PFOS-haltigen Netzmitteln in galvanischen Chromelektrolyten, **Galvanotechnik** **2009**, 9, 1970 - 1974
- [44] J. J. McGinnity, M. J. Nicol, Sulfuric Acid Mist: Generation, Suppression, Health Aspects, and Analysis, **Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review** **2014**, 35, 149 - 192
- [45] L. Silverman, R. M. Thomson, Mist control with addition agents in chrome plating, **Journal of Industrial Hygiene and Toxicology** **1948**, 30, 303 - 306
- [46] S. Dams, Szameitat K., Vermeidung von Chrom(VI)- und PFT-Emissionen beim galvanischen Verchromen, **Galvanotechnik** **2009**, 10, 2218 - 2224
- [47] J. T. Bender, Evaluation of mist suppression agents for use in copper electrowinning, **Copper 2010 ,Proceedings, Germany 2010**, 4, 1271 - 1280
- [48] H. G. Klein, J. N. Meußdoerffer, H. Niederprüm, Fluortenside auf Basis der elektrochemischen Fluorierung und ihre Einsatzmöglichkeiten in der Oberflächentechnik, **Metalloberfläche** **1975**, 29, 559 - 567
- [49] E. P. A. Danish Ministry of the Environment, Substitution of PFOS for use in non-decorative hard chrome plating, **2011**
- [50] Information zu Proquel OF der Firma Metallchemie GmbH, Aurolzmünster, URL: <http://metallchemie.at/aktuelles/70-24-11-2011-proquel-of-mit-grossem-erfolg.html>, Zugriff am 08.05.2014

- [51] R. Wickbold, Die Quantitative Verbrennung Fluor-Haltiger Organischer Substanzen, **Angewandte Chemie** **1954**, 66, 173 - 174
- [52] A. D. Levine, E. L. Libelo, T. Shelley, H. Mayfield, T. B. Stauffer, Biogeochemical assessment of the natural attenuation of JP-4-contaminated ground water in the presence of fluorinated surfactants, **Science of the Total Environment** **1997**, 208, 179 - 195
- [53] P. de Voogt, M. Saez, Analytical chemistry of perfluoroalkylated substances, **Trac-Trends in Analytical Chemistry** **2006**, 25, 326 - 342
- [54] V. Dufkova, R. Cabala, D. Maradova, M. Sticha, A fast derivatization procedure for gas chromatographic analysis of perfluorinated organic acids, **Journal of Chromatography A** **2009**, 1216, 8659 - 8664
- [55] I. Langlois, U. Berger, Z. Zencak, M. Oehme, Mass spectral studies of perfluorooctane sulfonate derivatives separated by high-resolution gas chromatography, **Rapid Communications in Mass Spectrometry** **2007**, 21, 3547 - 3553
- [56] B. F. Scott, C. A. Moody, C. Spencer, J. M. Small, D. C. G. Muir, S. A. Mabury, Analysis for perfluorocarboxylic acids/anions in surface waters and precipitation using GC-MS and analysis of PFOA from large-volume samples, **Environmental Science & Technology** **2006**, 40, 6405 - 6410
- [57] T. Ohya, N. Kudo, E. Suzuki, Y. Kawashima, Determination of perfluorinated carboxylic acids in biological samples by high-performance liquid chromatography, **Journal of Chromatography B** **1998**, 720, 1 - 7
- [58] H. Hori, E. Hayakawa, N. Yamashita, S. Taniyasu, F. Nakata, Y. Kobayashi, High-performance liquid chromatography with conductimetric detection of perfluorocarboxylic acids and perfluorosulfonates, **Chemosphere** **2004**, 57, 273 - 282
- [59] S. P. J. van Leeuwen, J. de Boer, Extraction and clean-up strategies for the analysis of poly- and perfluoroalkyl substances in environmental and human matrices, **Journal of Chromatography A** **2007**, 1153, 172 - 185
- [60] C. A. Moody, W. C. Kwan, J. W. Martin, D. C. G. Muir, S. A. Mabury, Determination of perfluorinated surfactants in surface water samples by two independent analytical techniques: Liquid chromatography/tandem mass spectrometry and F-19 NMR, **Analytical Chemistry** **2001**, 73, 2200 - 2206
- [61] D. Skutlarek, M. Exner, H. Farber, Perfluorinated surfactants in surface and drinking water, **Environmental Science and Pollution Research** **2006**, 13, 299 - 307
- [62] N. Yamashita, K. Kannan, S. Taniyasu, Y. Horii, T. Okazawa, G. Petrick, T. Gamo, Analysis of perfluorinated acids at parts-per-quadrillion levels in seawater using liquid chromatography-tandem mass spectrometry, **Environmental Science & Technology** **2004**, 38, 5522 - 5528
- [63] J. P. Benskin, M. Bataineh, J. W. Martin, Simultaneous characterization of perfluoroalkyl carboxylate, sulfonate, and sulfonamide isomers by liquid chromatography-tandem mass spectrometry, **Analytical Chemistry** **2007**, 79, 6455 - 6464
- [64] S. Taniyasu, K. Kannan, M. K. So, A. Gulkowska, E. Sinclair, T. Okazawa, N. Yamashita, Analysis of fluorotelomer alcohols, fluorotelomer acids, and short- and long-chain perfluorinated acids in water and biota, **Journal of Chromatography A** **2005**, 1093, 89 - 97
- [65] A. Speltini, M. Maiocchi, L. Cucca, D. Merli, A. Profumo, Solid-phase extraction of PFOA and PFOS from surface waters on functionalized multiwalled carbon nanotubes followed by UPLC-ESI-MS, **Analytical and Bioanalytical Chemistry** **2014**, 3657 - 3665



- [66] K. J. Hansen, L. A. Clemen, M. E. Ellefson, H. O. Johnson, Compound-specific, quantitative characterization of organic: Fluorochemicals in biological matrices, **Environmental Science & Technology** **2001**, 35, 766 - 770
- [67] W. A. Gebbink, R. J. Letcher, Linear and Branched Perfluorooctane Sulfonate Isomer Patterns in Herring Gull Eggs from Colonial Sites Across the Laurentian Great Lakes, **Environmental Science & Technology** **2010**, 44, 3739 - 3745
- [68] L. L. Jessome, D. A. Volmer, Ion suppression: A major concern in mass spectrometry, **Lc Gc North America** **2006**, 83 - 89
- [69] M. Llorca, M. Farre, Y. Pico, J. Mueller, T. P. Knepper, D. Barcelo, Analysis of perfluoroalkyl substances in waters from Germany and Spain, **Science of the Total Environment** **2012**, 431, 139 - 150
- [70] M. Albers, Analytik und Elimination von perfluorierten Tensiden aus Prozesswässern der Galvanik, Dissertation, Bergische Universität Wuppertal 2011
- [71] R. S. Gohlke, F. W. McLafferty, Early gas chromatography/mass spectrometry, **Journal of the American Society for Mass Spectrometry** **1993**, 4, 367 - 371
- [72] D. E. Games, Combined High-Performance Liquid-Chromatography Mass-Spectrometry, **Biomedical Mass Spectrometry** **1981**, 8, 454 - 462
- [73] J. B. Fenn, M. Mann, C. K. Meng, S. F. Wong, C. M. Whitehouse, Electrospray Ionization for Mass-Spectrometry of Large Biomolecules, **Science** **1989**, 246, 64 - 71
- [74] P. Kebarle, A brief overview of the present status of the mechanisms involved in electrospray mass spectrometry, **Journal of Mass Spectrometry** **2000**, 35, 804 - 817
- [75] R. B. Cole, Some tenets pertaining to electrospray ionization mass spectrometry, **Journal of Mass Spectrometry** **2000**, 35, 763 - 772
- [76] S. J. Gaskell, Electrospray: Principles and practice, **Journal of Mass Spectrometry** **1997**, 32, 677 - 688
- [77] J. F. de la Mora, G. J. Van Berkel, C. G. Enke, R. B. Cole, M. Martinez-Sanchez, J. B. Fenn, Electrochemical processes in electrospray ionization mass spectrometry - Discussion, **Journal of Mass Spectrometry** **2000**, 35, 939 - 952
- [78] J. V. Iribarne, B. A. Thomson, On the evaporation of small ions from charged droplets, **Journal of Chemical Physics** **1976**, 64, 2287 - 2294
- [79] J. H. Gross, Massenspektrometrie, **2013**, Springer Spektrum, Berlin Heidelberg
- [80] M. Villagrasa, M. L. de Alda, D. Barcelo, Environmental analysis of fluorinated alkyl substances by liquid chromatography-(tandem) mass spectrometry: a review, **Analytical and Bioanalytical Chemistry** **2006**, 386, 953 - 972
- [81] I. Langlois, M. Oehme, Structural identification of isomers present in technical perfluorooctane sulfonate by tandem mass spectrometry, **Rapid Communications in Mass Spectrometry** **2006**, 20, 844 - 850
- [82] U. Berger, I. Langlois, M. Oehme, R. Kallenborn, Comparison of three types of mass spectrometers for HPLC/MS analysis of perfluoroalkylated substances and fluorotelomer alcohols, **European Journal of Mass Spectrometry** **2004**, 10, 579 - 588

- [83] K. Inoue, F. Okada, R. Ito, M. Kawaguchi, N. Okanouchi, H. Nakazawa, Determination of perfluorooctane sulfonate, perfluorooctanoate and perfluorooctane sulfonylamide in human plasma by column-switching liquid chromatography-electrospray mass spectrometry coupled with solid-phase extraction, **Journal of Chromatography B: Analytical Technologies in the Biomedical and Life Sciences** **2004**, 810, 49 - 56
- [84] F. Gosetti, U. Chiuminatto, D. Zampieri, E. Mazzucco, E. Robotti, G. Calabrese, M. C. Gennaro, E. Marengo, Determination of perfluorochemicals in biological, environmental and food samples by an automated on-line solid phase extraction ultra high performance liquid chromatography tandem mass spectrometry method, **Journal of Chromatography A** **2010**, 1217, 7864 - 7872
- [85] D. W. Kuehl, B. Rozynov, Chromatographic and mass spectral studies of perfluorooctanesulfonate and three perfluorooctanesulfonamides, **Rapid Communications in Mass Spectrometry** **2003**, 17, 2364 - 2369
- [86] M. M. Schultz, D. F. Barofsky, J. A. Field, Quantitative Determination of Fluorinated Alkyl Substances by Large-Volume-Injection Liquid Chromatography Tandem Mass Spectrometry-Characterization of Municipal Wastewaters, **Environmental Science & Technology** **2006**, 40, 289 - 295
- [87] N. Saito, K. Harada, K. Inoue, K. Sasaki, T. Yoshinaga, A. Koizumi, Perfluorooctanoate and perfluorooctane sulfonate concentrations in surface water in Japan, **Journal of Occupational Health** **2004**, 46, 49 - 59
- [88] C. R. Powley, S. W. George, T. W. Ryan, R. C. Buck, Matrix effect-free analytical methods for determination of perfluorinated carboxylic acids in environmental matrixes, **Analytical Chemistry** **2005**, 77, 6353 - 6358
- [89] M. Llorca, M. Farre, Y. Pico, D. Barcelo, Study of the performance of three LC-MS/MS platforms for analysis of perfluorinated compounds, **Analytical and Bioanalytical Chemistry** **2010**, 398, 1145 - 1159
- [90] S. Van Leeuwen, K. Swart, I. van der Veen, J. de Boer, Significant improvements in analysis of perfluorinated compounds in water and fish: results from an interlaboratory method evaluation study, **Organohalogen Compounds** **2008**, 70, 634 - 637
- [91] M. M. Schultz, D. F. Barofsky, J. A. Field, Fluorinated alkyl surfactants, **Environmental Engineering Science** **2003**, 20, 487 - 501
- [92] J. W. Martin, K. Kannan, U. Berger, P. De Voogt, J. Field, J. Franklin, J. P. Giesy, T. Harner, D. C. G. Muir, B. Scott, M. Kaiser, U. Jaernberg, K. C. Jones, S. A. Mabury, H. Schroeder, M. Simcik, C. Sottani, B. Van Bavel, A. Kaerрман, G. Lindstroem, S. Van Leeuwen, Analytical challenges hamper perfluoroalkyl research, **Environmental Science & Technology** **2004**, 38, 248A - 255A
- [93] D. R. Taves, Evidence that there are two forms of fluoride in human serum, **Nature** **1968**, 217, 1050 - 1051
- [94] J. P. Giesy, K. Kannan, Global distribution of perfluorooctane sulfonate in wildlife, **Environmental Science & Technology** **2001**, 35, 1339 - 1342
- [95] C. A. Moody, J. A. Field, Determination of perfluorocarboxylates in groundwater impacted by fire-fighting activity, **Environmental Science & Technology** **1999**, 33, 2800 - 2806
- [96] R. Enevoldsen, R. K. Juhler, Perfluorinated compounds (PFCs) in groundwater and aqueous soil extracts: using inline SPE-LC-MS/MS for screening and sorption characterisation of perfluorooctane sulphonate and related compounds, **Analytical and Bioanalytical Chemistry** **2010**, 398, 1161 - 1172

- [97] P. Wang, T. Y. Wang, J. P. Giesy, Y. L. Lu, Perfluorinated compounds in soils from Liaodong Bay with concentrated fluorine industry parks in China, **Chemosphere** **2013**, 91, 751 - 757
- [98] P. Zareitalabad, J. Siemens, M. Hamer, W. Amelung, Perfluorooctanoic acid (PFOA) and perfluorooctanesulfonic acid (PFOS) in surface waters, sediments, soils and wastewater - A review on concentrations and distribution coefficients, **Chemosphere** **2013**, 91, 725 - 732
- [99] J. L. Barber, U. Berger, C. Chaemfa, S. Huber, A. Jahnke, C. Temme, K. C. Jones, Analysis of per- and polyfluorinated alkyl substances in air samples from Northwest Europe, **Journal of Environmental Monitoring** **2007**, 9, 530 - 541
- [100] C. J. Young, V. I. Furdai, J. Franklin, R. M. Koerner, D. C. G. Muir, S. A. Mabury, Perfluorinated acids in arctic snow: New evidence for atmospheric formation, **Environmental Science & Technology** **2007**, 41, 3455 - 3461
- [101] J. M. Armitage, U. Schenker, M. Scheringer, J. W. Martin, M. MacLeod, I. T. Cousins, Modeling the Global Fate and Transport of Perfluorooctane Sulfonate (PFOS) and Precursor Compounds in Relation to Temporal Trends in Wildlife Exposure, **Environmental Science & Technology** **2009**, 43, 9274 - 9280
- [102] K. Senthilkumar, E. Ohi, K. Sajwan, T. Takasuga, K. Kannan, Perfluorinated compounds in river water, river sediment, market fish, and wildlife samples from Japan, **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology** **2007**, 79, 427 - 431
- [103] M. Fernandez-Sanjuan, J. Meyer, J. Damasio, M. Faria, C. Barata, S. Lacorte, Screening of perfluorinated chemicals (PFCs) in various aquatic organisms, **Analytical and Bioanalytical Chemistry** **2010**, 398, 1447 - 1456
- [104] J. E. Yordy, S. Rossman, P. H. Ostrom, J. L. Reiner, K. Bargnesi, S. Hughes, J. D. Elliot, Levels of Chlorinated, Brominated, and Perfluorinated Contaminants in Birds of Prey Spanning Multiple Trophic Levels, **Journal of Wildlife Diseases** **2013**, 49, 347 - 354
- [105] K. S. Guruge, S. Taniyasu, N. Yamashita, S. Wijeratna, K. M. Mohotti, H. R. Seneviratne, K. Kannan, N. Yamanaka, S. Miyazaki, Perfluorinated organic compounds in human blood serum and seminal plasma: a study of urban and rural tea worker populations in Sri Lanka, **Journal of Environmental Monitoring** **2005**, 7, 371 - 377
- [106] K. Kannan, S. Corsolini, J. Falandysz, G. Fillmann, K. S. Kumar, B. G. Loganathan, M. A. Mohd, J. Olivero, N. Van Wouwe, J. H. Yang, K. M. Aldous, Perfluorooctanesulfonate and related fluorochemicals in human blood from several countries, **Environmental Science & Technology** **2004**, 38, 4489 - 4495
- [107] G. W. Olsen, K. J. Hansen, L. A. Stevenson, J. M. Burris, J. H. Mandel, Human donor liver and serum concentrations of perfluorooctanesulfonate and other perfluorochemicals, **Environmental Science & Technology** **2003**, 37, 888 - 891
- [108] N. Yamashita, K. Kannan, S. Taniyasu, Y. Horii, G. Petrick, T. Gamo, A global survey of perfluorinated acids in oceans, **Marine Pollution Bulletin** **2005**, 51, 658 - 668
- [109] P. C. Rumsby, C. L. McLaughlin, T. Hall, Perfluorooctane sulphonate and perfluorooctanoic acid in drinking and environmental waters, **Philosophical Transactions of the Royal Society, A: Mathematical, Physical & Engineering Sciences** **2009**, 367, 4119 - 4136
- [110] A. Möller, L. Ahrens, R. Surm, J. Westerveld, F. van der Wielen, R. Ebinghaus, P. de Voogt, Distribution and sources of polyfluoroalkyl substances (PFAS) in the River Rhine watershed, **Environmental Pollution** **2010**, 158, 3243 - 3250

- [111] I. Ericson, J. L. Domingo, M. Nadal, E. Bigas, X. Llebaria, B. van Bavel, G. Lindstrom, Levels of Perfluorinated Chemicals in Municipal Drinking Water from Catalonia, Spain: Public Health Implications, **Archives of Environmental Contamination and Toxicology** **2009**, 57, 631 - 638
- [112] S. F. Nakayama, M. J. Strynar, J. L. Reiner, A. D. Delinsky, A. B. Lindstrom, Determination of Perfluorinated Compounds in the Upper Mississippi River Basin, **Environmental Science & Technology** **2010**, 44, 4103 - 4109
- [113] L. Ahrens, Z. Y. Xie, R. Ebinghaus, Distribution of perfluoroalkyl compounds in seawater from Northern Europe, Atlantic Ocean, and Southern Ocean, **Chemosphere** **2010**, 78, 1011 - 1016
- [114] M. K. So, S. Taniyasu, N. Yamashita, J. P. Giesy, J. Zheng, Z. Fang, S. H. Im, P. K. S. Lam, Perfluorinated compounds in coastal waters of Hong Kong, South China, and Korea, **Environmental Science & Technology** **2004**, 38, 4056 - 4063
- [115] L. Ahrens, S. Felizeter, R. Sturm, Z. Y. Xie, R. Ebinghaus, Polyfluorinated compounds in waste water treatment plant effluents and surface waters along the River Elbe, Germany, **Marine Pollution Bulletin** **2009**, 58, 1326 - 1333
- [116] A. M. Becker, S. Gerstmann, H. Frank, Perfluorooctane surfactants in waste waters, the major source of river pollution, **Chemosphere** **2008**, 72, 115 - 121
- [117] L. M. Russell, E. G. Singh, Submicron salt particle production in bubble bursting, **Aerosol Science and Technology** **2006**, 40, 664 - 671
- [118] M. M. Schultz, C. P. Higgins, C. A. Huset, R. G. Luthy, D. F. Barofsky, J. A. Field, Fluorochemical Mass Flows in a Municipal Wastewater Treatment Facility, **Environmental Science & Technology** **2006**, 40, 7350 - 7357
- [119] K. J. Hansen, H. O. Johnson, J. S. Eldridge, J. L. Butenhoff, L. A. Dick, Quantitative characterization of trace levels of PFOS and PFOA in the Tennessee River, **Environmental Science & Technology** **2002**, 36, 1681 - 1685
- [120] M. S. McLachlan, K. E. Holmstroem, M. Reth, U. Berger, Riverine Discharge of Perfluorinated Carboxylates from the European Continent, **Environmental Science & Technology** **2007**, 41, 7260 - 7265
- [121] Y. Wang, J. Fu, T. Wang, Y. Liang, Y. Pan, Y. Cai, G. Jiang, Distribution of Perfluorooctane Sulfonate and Other Perfluorochemicals in the Ambient Environment around a Manufacturing Facility in China, **Environmental Science & Technology** **2010**, 44, 8062 - 8067
- [122] S. Taniyasu, K. Kannan, L. W. Y. Yeung, K. Y. Kwok, P. K. S. Lam, N. Yamashita, Analysis of trifluoroacetic acid and other short-chain perfluorinated acids (C2-C4) in precipitation by liquid chromatography-tandem mass spectrometry: Comparison to patterns of long-chain perfluorinated acids (C5-C18), **Analytica Chimica Acta** **2008**, 619, 221 - 230
- [123] K. Y. Kwok, S. Taniyasu, L. W. Y. Yeung, M. B. Murphy, P. K. S. Lam, Y. Horii, K. Kannan, G. Petrick, R. K. Sinha, N. Yamashita, Flux of Perfluorinated Chemicals through Wet Deposition in Japan, the United States, And Several Other Countries, **Environmental Science & Technology** **2010**, 44, 7043 - 7049
- [124] L. Zhao, M. Zhou, T. Zhang, H. Sun, Polyfluorinated and Perfluorinated Chemicals in Precipitation and Runoff from Cities Across Eastern and Central China, **Archives of Environmental Contamination and Toxicology** **2013**, 64, 198 - 207
- [125] B. F. Scott, C. Spencer, S. A. Mabury, D. C. G. Muir, Poly and Perfluorinated Carboxylates in North American Precipitation, **Environmental Science & Technology** **2006**, 40, 7167 - 7174

- [126] M. Reinhardt, J. Tremp, O. Zoller, H. Rupp, E. Hoehn, Perfluorated compounds (PFC) in Swiss groundwater, **GWA (Zürich, Switz.)** **2010**, 90, 967 - 978
- [127] M. Murakami, K. Kuroda, N. Sato, T. Fukushi, S. Takizawa, H. Takada, Groundwater Pollution by Perfluorinated Surfactants in Tokyo, **Environmental Science & Technology** **2009**, 43, 3480 - 3486
- [128] T. Meyer, A. O. De Silva, C. Spencer, F. Wania, Fate of Perfluorinated Carboxylates and Sulfonates During Snowmelt Within an Urban Watershed, **Environmental Science & Technology** **2011**, 45, 8113 - 8119
- [129] R. Loos, J. Wollgast, T. Huber, G. Hanke, Polar herbicides, pharmaceutical products, perfluorooctanesulfonate (PFOS), perfluorooctanoate (PFOA), and nonylphenol and its carboxylates and ethoxylates in surface and tap waters around Lake Maggiore in Northern Italy, **Analytical and Bioanalytical Chemistry** **2007**, 387, 1469 - 1478
- [130] O. Quinones, S. A. Snyder, Occurrence of Perfluoroalkyl Carboxylates and Sulfonates in Drinking Water Utilities and Related Waters from the United States, **Environmental Science & Technology** **2009**, 43, 9089 - 9095
- [131] V. Gellrich, H. Brunn, T. Stahl, Perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances (PFASs) in mineral water and tap water, **Journal of Environmental Science and Health, Part A: Toxic/Hazardous Substances & Environmental Engineering** **2013**, 48, 129 - 135
- [132] M. Kraft, T. Bernsmann, J. Hölzer, P. Just, C. Krüger, G. Quabeck, K. Rauchfuss, M. Wilhelm, Der PFT-Fall im Sauerland aus umweltmedizinischer Sicht - Bewertung und Maßnahmen, **Umweltmedizin in Forschung und Praxis** **2012**, 12, 79 - 86
- [133] X. Wang, C. Halsall, G. Codling, Z. Xie, B. Xu, Z. Zhao, Y. Xue, R. Ebinghaus, K. C. Jones, Accumulation of Perfluoroalkyl Compounds in Tibetan Mountain Snow: Temporal Patterns from 1980 to 2010, **Environmental Science & Technology** **2014**, 48, 173 - 181
- [134] C. A. Barton, L. E. Butler, C. J. Zarzecki, J. Flaherty, M. Kaiser, Characterizing perfluorooctanoate in ambient air near the fence line of a manufacturing facility: comparing modeled and monitored values, **Journal of the Air & Waste Management Association** **2006**, 56, 48 - 55
- [135] A. Jahnke, U. Berger, R. Ebinghaus, C. Temme, Latitudinal gradient of airborne polyfluorinated alkyl substances in the marine atmosphere between Germany and South Africa (53 degrees N-33 degrees S), **Environmental Science & Technology** **2007**, 41, 3055 - 3061
- [136] H. Moriwaki, Y. Takata, R. Arakawa, Concentrations of perfluorooctane sulfonate (PFOS) and perfluorooctanoic acid (PFOA) in vacuum cleaner dust collected in Japanese homes, **Journal of Environmental Monitoring** **2003**, 5, 753 - 757
- [137] D. A. Ellis, J. W. Martin, A. O. De Silva, S. A. Mabury, M. D. Hurley, M. P. S. Andersen, T. J. Wallington, Degradation of fluorotelomer alcohols: A likely atmospheric source of perfluorinated carboxylic acids, **Environmental Science & Technology** **2004**, 38, 3316 - 3321
- [138] T. J. Wallington, M. D. Hurley, J. Xia, D. J. Wuebbles, S. Sillman, A. Ito, J. E. Penner, D. A. Ellis, J. Martin, S. A. Mabury, O. J. Nielsen, M. P. S. Andersen, Formation of C7F15COOH (PFOA) and Other Perfluorocarboxylic Acids during the Atmospheric Oxidation of 8:2 Fluorotelomer Alcohol, **Environmental Science & Technology** **2006**, 40, 924 - 930
- [139] M. F. Simcik, Aquatic processes and systems in perspective. Global transport and fate of perfluorochemicals, **Journal of Environmental Monitoring** **2005**, 7, 759 - 763

- [140] K. Harada, S. Nakanishi, N. Saito, T. Tsutsui, A. Koizumi, Airborne perfluorooctanoate may be a substantial source contamination in Kyoto area, Japan, **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology** **2005**, 74, 64 - 69
- [141] B. Boulanger, A. M. Peck, J. L. Schnoor, K. C. Hornbuckle, Mass budget of perfluorooctane surfactant in Lake Ontario, **Environmental Science & Technology** **2005**, 39, 74 - 79
- [142] H. Nilsson, A. Kaerremann, A. Rotander, B. van, G. Lindstroem, H. Westberg, Professional ski waxers' exposure to PFAS and aerosol concentrations in gas phase and different particle size fractions, **Environmental Science: Processes & Impacts** **2013**, 15, 814 - 822
- [143] M. A. Kaiser, C. A. Barton, M. Botelho, R. C. Buck, L. W. Buxton, J. Gannon, C.-P. C. Kao, B. S. Larsen, M. H. Russell, N. Wang, R. L. Waterland, Understanding the transport of anthropogenic fluorinated compounds in the environment, **Organohalogen Compounds** **2006**, 68, 675 - 678
- [144] C. J. McMurdo, D. A. Ellis, E. Webster, J. Butler, R. D. Christensen, L. K. Reid, Aerosol enrichment of the surfactant PFO and mediation of the water - Air transport of gaseous PFOA, **Environmental Science & Technology** **2008**, 42, 3969 - 3974
- [145] E. Webster, D. A. Ellis, Potential role of sea spray generation in the atmospheric transport of perfluorocarboxylic acids, **Environmental Toxicology and Chemistry** **2010**, 29, 1703 - 1708
- [146] M. T. Latif, P. Brimblecombe, Surfactants in Atmospheric Aerosols, **Environmental Science & Technology** **2004**, 38, 6501 - 6506
- [147] G. Giovannelli, P. Bonasoni, G. Loglio, C. Ricci, U. Tessei, R. Cini, Evidence of anionic-surfactant enrichment in marine aerosol, **Marine Pollution Bulletin** **1988**, 19, 274 - 277
- [148] R. P. Schwarzenbach, P. M. Gschwend, D. M. Imboden, Environmental organic chemistry, **2003**, Wiley-VCH Verlag, Weinheim
- [149] A. Delle Site, Factors Affecting Sorption of Organic Compounds in Natural Sorbent/Water Systems and Sorption Coefficients for Selected Pollutants. A Review, **Journal of Physical and Chemical Reference Data** **2001**, 30, 187 - 439
- [150] L. Ahrens, L. W. Y. Yeung, S. Taniyasu, P. K. S. Lam, N. Yamashita, Partitioning of perfluorooctanoate (PFOA), perfluorooctane sulfonate (PFOS) and perfluorooctane sulfonamide (PFOSA) between water and sediment, **Chemosphere** **2011**, 85, 731 - 737
- [151] L. Ahrens, S. Taniyasu, L. W. Y. Yeung, N. Yamashita, P. K. S. Lam, R. Ebinghaus, Distribution of polyfluoroalkyl compounds in water, suspended particulate matter and sediment from Tokyo Bay, Japan, **Chemosphere** **2010**, 79, 266 - 272
- [152] C. P. Higgins, R. G. Luthy, Sorption of perfluorinated surfactants on sediments, **Environmental Science & Technology** **2006**, 40, 7251 - 7256
- [153] C. P. Higgins, J. A. Field, C. S. Criddle, R. G. Luthy, Quantitative determination of perfluorochemicals in sediments and domestic sludge, **Environmental Science & Technology** **2005**, 39, 3946 - 3956
- [154] V. Gellrich, T. Stahl, T. P. Knepper, Behavior of perfluorinated compounds in soils during leaching experiments, **Chemosphere** **2012**, 87, 1052 - 1056
- [155] H. Nakata, K. Kannan, T. Nasu, H. S. Cho, E. Sinclair, A. Takemura, Perfluorinated contaminants in sediments and aquatic organisms collected from shallow water and tidal flat areas of the Ariake Sea, Japan: Environmental fate of perfluorooctane sulfonate in aquatic ecosystems, **Environmental Science & Technology** **2006**, 40, 4916 - 4921

- [156] C. E. Müller, S. A. De, J. Small, M. Williamson, X. Wang, A. Morris, S. Katz, M. Gamberg, D. C. G. Muir, Biomagnification of perfluorinated compounds in a remote terrestrial food chain: Lichen-Caribou-wolf, **Environmental Science & Technology** **2011**, 45, 8665 - 8673
- [157] L. Ahrens, D. Herzke, S. Huber, J. O. Bustnes, G. Bangjord, R. Ebinghaus, Temporal trends and pattern of polyfluoroalkyl compounds in Tawny Owl (*Strix aluco*) eggs from Norway, 1986-2009, **Environmental Science & Technology** **2011**, 45, 8090 - 8097
- [158] K. Kannan, S. Corsolini, J. Falandysz, G. Oehme, S. Focardi, J. P. Giesy, Perfluorooctanesulfonate and related fluorinated hydrocarbons in marine mammals, fishes, and birds from coasts of the Baltic and the Mediterranean Seas, **Environmental Science & Technology** **2002**, 36, 3210 - 3216
- [159] L. Tao, K. Kannan, N. Kajiwara, M. M. Costa, G. Fillmann, S. Takahashi, S. Tanabe, Perfluorooctanesulfonate and Related Fluorochemicals in Albatrosses, Elephant Seals, Penguins, and Polar Skuas from the Southern Ocean, **Environmental Science & Technology** **2006**, 40, 7642 - 7648
- [160] K. I. van de Vijver, P. T. Hoff, K. Das, W. Van Dongen, E. L. Esmans, T. Jauniaux, J.-M. Bouqueneau, R. Blust, W. de Coen, Perfluorinated Chemicals Infiltrate Ocean Waters: Link between Exposure Levels and Stable Isotope Ratios in Marine Mammals, **Environmental Science & Technology** **2003**, 37, 5545 - 5550
- [161] M. Houde, R. S. Wells, P. A. Fair, G. D. Bossart, A. A. Hohn, T. K. Rowles, J. C. Sweeney, K. R. Solomon, D. C. G. Muir, Polyfluoroalkyl compounds in free-ranging bottlenose Dolphins (*Tursiops truncatus*) from the Gulf of Mexico and the Atlantic Ocean, **Environmental Science & Technology** **2005**, 39, 6591 - 6598
- [162] A. D. Delinsky, M. J. Strynar, P. J. Mccann, J. L. Varns, L. McMillan, S. F. Nakayama, A. B. Lindstrom, Geographical Distribution of Perfluorinated Compounds in Fish from Minnesota Lakes and Rivers, **Environmental Science & Technology** **2010**, 44, 2549 - 2554
- [163] P. T. Hoff, J. Scheirs, K. van de Vijver, W. van Dongen, E. L. Esmans, R. Blust, W. de Coen, Biochemical effect evaluation of perfluorooctane sulfonic acid-contaminated wood mice (*Apodemus sylvaticus*), **Environmental health perspectives** **2004**, 112, 681 - 686
- [164] J. W. Martin, S. A. Mabury, K. R. Solomon, D. C. G. Muir, Bioconcentration and tissue distribution of perfluorinated acids in rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*), **Environmental Toxicology and Chemistry** **2003**, 22, 196 - 204
- [165] S. Fang, X. Chen, S. Zhao, Y. Zhang, W. Jiang, L. Yang, L. Zhu, Trophic Magnification and Isomer Fractionation of Perfluoroalkyl Substances in the Food Web of Taihu Lake, China, **Environmental Science & Technology** **2014**, 48, 2173 - 2182
- [166] J. M. Conder, R. A. Hoke, W. de Wolf, M. H. Russell, R. C. Buck, Are PFCA's Bioaccumulative? A Critical Review and Comparison with Regulatory Criteria and Persistent Lipophilic Compounds, **Environmental Science & Technology** **2008**, 42, 995 - 1003
- [167] L. Vierke, C. Staude, A. Biegel-Engler, W. Drost, C. Schulte, Perfluorooctanoic acid (PFOA) - main concerns and regulatory developments in Europe from an environmental point of view, **Environmental Sciences Europe** **2012**, 24, 1 - 11
- [168] Eintrag zu Bioakkumulation, Zugriff am 10.12.2014, Thieme Römpf Online
- [169] Product Stewardship Detail "DuPont Capstone repellents and surfactants" K-20614-3, **2012**
- [170] Norwegian Pollution Control Authority, Screening of polyfluorinated organic compounds at four fire training facilities in Norway (TA-2444/2008), **2008**

- [171] A. A. Jensen, H. Leffers, Emerging endocrine disruptors: perfluoroalkylated substances, **International Journal of Andrology** **2008**, 31, 161 - 169
- [172] Z. Zhou, Y. Shi, R. Vestergren, T. Wang, Y. Liang, Y. Cai, Highly Elevated Serum Concentrations of Perfluoroalkyl Substances in Fishery Employees from Tangxun Lake, China, **Environmental Science & Technology** **2014**, 48, 3864 - 3874
- [173] D. A. Ellis, J. W. Martin, S. A. Mabury, M. D. Hurley, M. P. S. Andersen, T. J. Wallington, Atmospheric lifetime of fluorotelomer alcohols, **Environmental Science & Technology** **2003**, 37, 3816 - 3820
- [174] M. H. Kim, N. Wang, T. McDonald, K. H. Chu, Biodefluorination and biotransformation of fluorotelomer alcohols by two alkane-degrading *Pseudomonas* strains, **Biotechnology and Bioengineering** **2012**, 109, 3041 - 3048
- [175] J. Keränen, H. Ahkola, J. Knuutinen, S. Herve, M. Reinikainen, J. Koistinen, Formation of PFOA from 8:2 FTOH in closed-bottle experiments with brackish water, **Environmental Science and Pollution Research** **2013**, 20, 8001 - 8012
- [176] N. Wang, B. Szostek, R. C. Buck, P. W. Folsom, L. M. Sulecki, V. Capka, W. R. Berti, J. T. Gannon, Fluorotelomer alcohol biodegradation - Direct evidence that perfluorinated carbon chains breakdown, **Environmental Science & Technology** **2005**, 39, 7516 - 7528
- [177] N. L. Stock, F. K. Lau, D. A. Ellis, J. W. Martin, D. C. G. Muir, S. A. Mabury, Polyfluorinated Telomer Alcohols and Sulfonamides in the North American Troposphere, **Environmental Science & Technology** **2004**, 38, 991 - 996
- [178] J. W. Martin, D. C. G. Muir, C. A. Moody, D. A. Ellis, W. C. Kwan, K. R. Solomon, S. A. Mabury, Collection of Airborne Fluorinated Organics and Analysis by Gas Chromatography/Chemical Ionization Mass Spectrometry, **Analytical Chemistry** **2002**, 74, 584 - 590
- [179] H. Lee, J. D'eon, S. A. Mabury, Biodegradation of Polyfluoroalkyl Phosphates as a Source of Perfluorinated Acids to the Environment, **Environmental Science & Technology** **2010**, 44, 3305 - 3310
- [180] J. C. D'eon, S. A. Mabury, Production of Perfluorinated Carboxylic Acids (PFCAs) from the Biotransformation of Polyfluoroalkyl Phosphate Surfactants (PAPS): Exploring Routes of Human Contamination, **Environmental Science & Technology** **2007**, 41, 4799 - 4805
- [181] J. C. D'Eon, M. D. Hurley, T. J. Wallington, S. A. Mabury, Atmospheric chemistry of N-methyl perfluorobutane sulfonamidoethanol, C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>SO<sub>2</sub>N(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH: Kinetics and mechanism of reaction with OH, **Environmental Science & Technology** **2006**, 40, 1862 - 1868
- [182] J. W. Martin, D. A. Ellis, S. A. Mabury, M. D. Hurley, T. J. Wallington, Atmospheric chemistry of perfluoroalkanesulfonamides: Kinetic and product studies of the OH radical and Cl atom initiated oxidation of N-ethyl perfluorobutanesulfonamide, **Environmental Science & Technology** **2006**, 40, 864 - 872
- [183] R. C. Buck, J. Franklin, U. Berger, J. M. Conder, I. T. Cousins, P. De Voogt, A. A. Jensen, K. Kannan, S. A. Mabury, S. P. J. van Leeuwen, Perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances in the environment: Terminology, classification, and origins, **Integrated Environmental Assessment and Management** **2011**, 7, 513 - 541
- [184] K. R. Rhoads, E. M. L. Janssen, R. G. Luthy, C. S. Criddle, Aerobic Biotransformation and Fate of N-Ethyl Perfluorooctane Sulfonamidoethanol (N-EtFOSE) in Activated Sludge, **Environmental Science & Technology** **2008**, 42, 2873 - 2878



- [185] B. Weiner, L. W. Y. Yeung, E. B. Marchington, L. A. D'Agostino, S. A. Mabury, Organic fluorine content in aqueous film forming foams (AFFFs) and biodegradation of the foam component 6:2 fluorotelomermercaptoalkylamido sulfonate (6:2 FTSAS), **Environmental Chemistry** **2013**, 10, 486 - 493
- [186] L. Ahrens, K. Norstrom, T. Viktor, A. P. Cousins, S. Josefsson, Stockholm Arlanda Airport as a source of per- and polyfluoroalkyl substances to water, sediment and fish, **Chemosphere** **2014**, 33 - 38
- [187] A. Kärrman, K. Elgh-Dalgren, C. Lafossas, T. Moskeland, Environmental levels and distribution of structural isomers of perfluoroalkyl acids after aqueous fire-fighting foam (AFFF) contamination, **Environmental Chemistry** **2011**, 8, 372 - 380
- [188] K. D. Oakes, J. P. Benskin, J. W. Martin, J. S. Ings, J. Y. Heinrichs, D. G. Dixon, M. R. Servos, Biomonitoring of perfluorochemicals and toxicity to the downstream fish community of Etobicoke Creek following deployment of aqueous film-forming foam, **Aquatic Toxicology** **2010**, 98, 120 - 129
- [189] M. M. Schultz, D. F. Barofsky, J. A. Field, Quantitative determination of fluorotelomer sulfonates in groundwater by LC MS/MS, **Environmental Science & Technology** **2004**, 38, 1828 - 1835
- [190] L. Ahrens, N. Yamashita, L. W. Y. Yeung, S. Taniyasu, Y. Horii, P. K. S. Lam, R. Ebinghaus, Partitioning Behavior of Per- and Polyfluoroalkyl Compounds between Pore Water and Sediment in Two Sediment Cores from Tokyo Bay, Japan, **Environmental Science & Technology** **2009**, 43, 6969 - 6975
- [191] V. T. Nguyen, K. Y. H. Gin, M. Reinhard, C. H. Liu, Occurrence, fate, and fluxes of perfluorochemicals (PFCs) in an urban catchment: Marina Reservoir, Singapore, **Water Science and Technology** **2012**, 66, 2439 - 2446
- [192] V. T. Nguyen, M. Reinhard, G. Y.-H. Karina, Occurrence and source characterization of perfluorochemicals in an urban watershed, **Chemosphere** **2011**, 82, 1277 - 1285
- [193] C. A. Huset, M. A. Barlaz, D. F. Barofsky, J. A. Field, Quantitative determination of fluorochemicals in municipal landfill leachates, **Chemosphere** **2011**, 82, 1380 - 1386
- [194] J. Busch, L. Ahrens, R. Sturm, R. Ebinghaus, Polyfluoroalkyl compounds in landfill leachates, **Environmental Pollution** **2010**, 158, 1467 - 1471
- [195] J. C. D'eon, S. A. Mabury, Is Indirect Exposure a Significant Contributor to the Burden of Perfluorinated Acids Observed in Humans?, **Environmental Science & Technology** **2011**, 45, 7974 - 7984
- [196] W. A. Gebbink, R. J. Letcher, C. E. Hebert, W. D. V. Chip, Twenty years of temporal change in perfluoroalkyl sulfonate and carboxylate contaminants in herring gull eggs from the Laurentian Great Lakes, **Journal of Environmental Monitoring** **2011**, 13, 3365 - 3372
- [197] K. E. Holmstroem, U. Jaernberg, A. Bignert, Temporal Trends of PFOS and PFOA in Guillemot Eggs from the Baltic Sea, 1968-2003, **Environmental Science & Technology** **2005**, 39, 80 - 84
- [198] J. W. Kim, N. M. Tue, T. Isobe, K. Misaki, S. Takahashi, P. H. Viet, S. Tanabe, Contamination by perfluorinated compounds in water near waste recycling and disposal sites in Vietnam, **Environmental Monitoring and Assessment** **2013**, 185, 2909 - 2919
- [199] T. Kirchgeorg, A. Dreyer, J. Gabrieli, N. Kehrwald, M. Sigl, M. Schwikowski, C. Boutron, A. Gambaro, C. Barbante, R. Ebinghaus, Temporal variations of perfluoroalkyl substances and polybrominated diphenyl ethers in alpine snow, **Environmental Pollution** **2013**, 178, 367 - 374

- [200] E. Zafeiraki, D. Costopoulou, I. Vassiliadou, E. Bakeas, L. Leondiadis, Determination of perfluorinated compounds (PFCs) in various foodstuff packaging materials used in the Greek market, **Chemosphere** **2014**, 94, 169 - 176
- [201] Y. Fujii, K. H. Harada, A. Koizumi, Occurrence of perfluorinated carboxylic acids (PFCAs) in personal care products and compounding agents, **Chemosphere** **2013**, 93, 538 - 544
- [202] S. K. Ritter, Fluorochemicals Go Short, **Chemical & Engineering News** **2010**, 88, 12 - 17
- [203] A. Wagner, B. Raue, H. J. Brauch, E. Worch, F. T. Lange, Determination of adsorbable organic fluorine from aqueous environmental samples by adsorption to polystyrene-divinylbenzene based activated carbon and combustion ion chromatography, **Journal of Chromatography A** **2013**, 1295, 82 - 89
- [204] E. I. H. Loi, L. W. Y. Yeung, S. Taniyasu, P. K. S. Lam, K. Kannan, N. Yamashita, Trophic Magnification of Poly- and Perfluorinated Compounds in a Subtropical Food Web, **Environmental Science & Technology** **2011**, 45, 5506 - 5513
- [205] L. W. Y. Yeung, Y. Miyake, S. Taniyasu, Y. Wang, H. Yu, M. K. So, G. Jiang, Y. Wu, J. Li, J. P. Giesy, N. Yamashita, P. K. S. Lam, Perfluorinated Compounds and Total and Extractable Organic Fluorine in Human Blood Samples from China, **Environmental Science & Technology** **2008**, 42, 8140 - 8145
- [206] Vorläufige Bewertung von perfluorierten Tensiden (PFT) im Trinkwasser am Beispiel ihrer Leitsubstanzen Perfluorooctansäure (PFOA) und Perfluorooctansulfonsäure (PFOS), Stellungnahme der Trinkwasserkommission des Bundesministeriums für Gesundheit (BMG) beim Bundesumweltamt vom 21.06.2006, überarbeitet am 13.07.2006, **2006**
- [207] LANUV NRW: Bewertungsmaßstäbe für PFT-Konzentrationen in NRW, **2006**, URL: <http://www.lanuv.nrw.de/pft/pft-bewertung.htm>, Zugriff 16.04.2014
- [208] Commission Regulation (EU) 757/2010 of 24 August 2010 amending Regulation (EC) No 850/2004 of the European Parliament and of the Council on persistent organic pollutants as regards Annexes I and III, **2010**
- [209] U.S. EPA, 2010/2015 PFOA Stewardship Program, <http://www.epa.gov/oppt/pfoa/pubs/stewardship/index.html>, Zugriff am 10.12.2014, **2006**
- [210] J. P. Benskin, V. Phillips, V. L. St.Louis, J. W. Martin, Source Elucidation of Perfluorinated Carboxylic Acids in Remote Alpine Lake Sediment Cores, **Environmental Science & Technology** **2011**, 45, 7188 - 7194
- [211] N. Quinete, F. Orata, A. Maes, M. Gehron, K. H. Bauer, I. Moreira, R. D. Wilken, Degradation Studies of New Substitutes for Perfluorinated Surfactants, **Archives of Environmental Contamination and Toxicology** **2010**, 59, 20 - 30
- [212] J. Kowalczyk, S. Ehlers, A. Oberhausen, M. Tischer, P. Fuerst, H. Schafft, M. Lahrssen-Wiederholt, Absorption, Distribution, and Milk Secretion of the Perfluoroalkyl Acids PFBS, PFHxS, PFOS, and PFOA by Dairy Cows Fed Naturally Contaminated Feed, **Journal of Agricultural and Food Chemistry** **2013**, 61, 2903 - 2912
- [213] P. H. Lieder, S. C. Chang, R. G. York, J. L. Butenhoff, Toxicological evaluation of potassium perfluorobutanesulfonate in a 90-day oral gavage study with Sprague-Dawley rats, **Toxicology** **2009**, 255, 45 - 52
- [214] G. W. Olsen, S. C. Chang, P. E. Noker, G. S. Gorman, D. J. Ehresman, P. H. Lieder, J. L. Butenhoff, A comparison of the pharmacokinetics of perfluorobutanesulfonate (PFBS) in rats, monkeys, and humans, **Toxicology** **2009**, 256, 65 - 74

- [215] B. J. Place, J. A. Field, Identification of Novel Fluorochemicals in Aqueous Film-Forming Foams Used by the US Military, **Environmental Science & Technology** **2012**, 46, 7120 - 7127
- [216] S. Wang, J. Huang, Y. Yang, Y. Hui, Y. Ge, T. Larssen, G. Yu, S. Deng, B. Wang, C. Harman, First report of a Chinese perfluorooctane sulfonate alternative overlooked for 30 Years: its toxicity, persistence, and presence in the environment, **Environmental Science & Technology** **2013**, 47, 10163 - 10170
- [217] L. A. D'Agostino, S. A. Mabury, Identification of Novel Fluorinated Surfactants in Aqueous Film Forming Foams and Commercial Surfactant Concentrates, **Environmental Science & Technology** **2014**, 48, 121 - 129
- [218] A. Hagenaars, I. J. Meyer, D. Herzke, B. G. Pardo, P. Martinez, M. Pabon, W. De Coen, D. Knapen, The search for alternative aqueous film forming foams (AFFF) with a low environmental impact: Physiological and transcriptomic effects of two Forafac fluorosurfactants in turbot, **Aquatic Toxicology** **2011**, 104, 168 - 176
- [219] L. W. Y. Yeung, S. A. Mabury, Bioconcentration of Aqueous Film-Forming Foam (AFFF) in Juvenile Rainbow Trout (*Oncorhynchus mykiss*), **Environmental Science & Technology** **2013**, 47, 12505 - 12513
- [220] R. Schwarz, A. Schiffer, K. Fischwasser, F. T. Lange, M. Süß, Perfluorierte Tenside in der Oberflächenveredelung - Vermeidung von Emissionen oder Substitution?, **Galvanotechnik** **2010**, 1, 194 - 199
- [221] N. Wienand, M. Constapel, K. Budde, J. M. Marzinkowski, S. Gaeb, O. J. Schmitz, Degradation of a Fluorine-Free Perfluorooctane Sulfonate Substitute in Chromium Plating Solutions, **Chemical Engineering & Technology** **2013**, 36, 390 - 397
- [222] C. D. Vecitis, H. Park, J. Cheng, B. T. Mader, M. R. Hoffmann, Treatment technologies for aqueous perfluorooctanesulfonate (PFOS) and perfluorooctanoate (PFOA), **Frontiers of Environmental Science & Engineering in China** **2009**, 3, 129 - 151
- [223] C. Y. Y. Tang, Q. S. Fu, A. P. Robertson, C. S. Criddle, J. O. Leckie, Use of reverse osmosis membranes to remove perfluorooctane sulfonate (PFOS) from semiconductor wastewater, **Environmental Science & Technology** **2006**, 40, 7343 - 7349
- [224] C. Y. Tang, Q. S. Fu, C. S. Criddle, J. O. Leckie, Effect of flux (transmembrane pressure) and membrane properties on fouling and rejection of reverse osmosis and nanofiltration membranes treating perfluorooctane sulfonate containing wastewater, **Environmental Science & Technology** **2007**, 41, 2008 - 2014
- [225] M. F. Rahman, S. Peldszus, W. B. Anderson, Behaviour and fate of perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances (PFASs) in drinking water treatment: A review, **Water Research** **2014**, 50, 318 - 340
- [226] S. B. Deng, Q. A. Yu, J. Huang, G. Yu, Removal of perfluorooctane sulfonate from wastewater by anion exchange resins: Effects of resin properties and solution chemistry, **Water Research** **2010**, 44, 5188 - 5195
- [227] V. Ochoa-Herrera, R. Sierra-Alvarez, Removal of perfluorinated surfactants by sorption onto granular activated carbon, zeolite and sludge, **Chemosphere** **2008**, 72, 1588 - 1593
- [228] M. C. Hansen, M. H. Borresen, M. Schlabach, G. Cornelissen, Sorption of perfluorinated compounds from contaminated water to activated carbon, **Journal of Soils and Sediments** **2010**, 10, 179 - 185

- [229] Y. Qu, C. J. Zhang, F. Li, X. W. Bo, G. F. Liu, Q. Zhou, Equilibrium and kinetics study on the adsorption of perfluorooctanoic acid from aqueous solution onto powdered activated carbon, **Journal of Hazardous Materials** **2009**, 169, 146 - 152
- [230] K. E. Carter, J. Farrell, Removal of Perfluorooctane and Perfluorobutane Sulfonate from Water via Carbon Adsorption and Ion Exchange, **Separation Science and Technology** **2010**, 45, 762 - 767
- [231] W. Tsang, D. R. Burgess, Jr., V. Babushok, On the incinerability of highly fluorinated organic compounds, **Combustion Science and Technology** **1998**, 139, 385 - 402
- [232] H. F. Schröder, R. J. W. Meesters, Stability of fluorinated surfactants in advanced oxidation processes - A follow up of degradation products using flow injection-mass spectrometry, liquid chromatography-mass spectrometry and liquid chromatography-multiple stage mass spectrometry, **Journal of Chromatography A** **2005**, 1082, 110 - 119
- [233] C. D. Vecitis, Y. J. Wang, J. Cheng, H. Park, B. T. Mader, M. R. Hoffmann, Sonochemical Degradation of Perfluorooctanesulfonate in Aqueous Film-Forming Foams, **Environmental Science & Technology** **2010**, 44, 432 - 438
- [234] H. Moriwaki, Y. Takagi, M. Tanaka, K. Tsuruho, K. Okitsu, Y. Maeda, Sonochemical decomposition of perfluorooctane sulfonate and perfluorooctanoic acid, **Environmental Science & Technology** **2005**, 39, 3388 - 3392
- [235] J. Cheng, C. D. Vecitis, H. Park, B. T. Mader, M. R. Hoffmann, Sonochemical Degradation of Perfluorooctane Sulfonate (PFOS) and Perfluorooctanoate (PFOA) in Landfill Groundwater: Environmental Matrix Effects, **Environmental Science & Technology** **2008**, 42, 8057 - 8063
- [236] Y. Wang, P. Y. Zhang, G. Pan, H. Chen, Ferric ion mediated photochemical decomposition of perfluorooctanoic acid (PFOA) by 254 nm UV light, **Journal of Hazardous Materials** **2008**, 160, 181 - 186
- [237] S. C. Panchangam, A. Y. C. Lin, K. L. Shaik, C. F. Lin, Decomposition of perfluorocarboxylic acids (PFCAs) by heterogeneous photocatalysis in acidic aqueous medium, **Chemosphere** **2009**, 77, 242 - 248
- [238] B. X. Zhao, P. Y. Zhang, Photocatalytic decomposition of perfluorooctanoic acid with beta-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> wide bandgap photocatalyst, **Catalysis Communications** **2009**, 10, 1184 - 1187
- [239] H. Hori, Y. Nagaoka, A. Yamamoto, T. Sano, N. Yamashita, S. Taniyasu, S. Kutsuna, I. Osaka, R. Arakawa, Efficient decomposition of environmentally persistent perfluorooctanesulfonate and related fluorochemicals using zerovalent iron in subcritical water, **Environmental Science & Technology** **2006**, 40, 1049 - 1054
- [240] V. Ochoa-Herrera, R. Sierra-Alvarez, A. Somogyi, N. E. Jacobsen, V. H. Wysocki, J. A. Field, Reductive defluorination of perfluorooctane sulfonate, **Environmental Science & Technology** **2008**, 42, 3260 - 3264
- [241] Eintrag zu Hydratisiertes Elektron, Zugriff 26.05.2014, Thieme Römpp Online
- [242] H. Park, C. D. Vecitis, J. Cheng, W. Choi, B. T. Mader, M. R. Hoffmann, Reductive Defluorination of Aqueous Perfluorinated Alkyl Surfactants: Effects of Ionic Headgroup and Chain Length, **Journal of Physical Chemistry A** **2009**, 113, 690 - 696
- [243] C. Zhang, Y. Qu, X. Zhao, Q. Zhou, Photoinduced Reductive Decomposition of Perfluorooctanoic Acid in Water: Effect of Temperature and Ionic Strength, **Clean: Soil, Air, Water** **2014**, 223 - 228

- [244] S. C. Panchangam, A. Y. C. Lin, J. H. Tsai, C. F. Lin, Sonication-assisted photocatalytic decomposition of perfluorooctanoic acid, **Chemosphere** **2009**, 75, 654 - 660
- [245] Q. F. Zhuo, S. B. Deng, B. Yang, J. Huang, G. Yu, Efficient Electrochemical Oxidation of Perfluorooctanoate Using a Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb-Bi Anode, **Environmental Science & Technology** **2011**, 45, 2973 - 2979
- [246] H. Lin, J. F. Niu, S. Y. Ding, L. L. Zhang, Electrochemical degradation of perfluorooctanoic acid (PFOA) by Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb, Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb/PbO<sub>2</sub> and Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb/MnO<sub>2</sub> anodes, **Water Research** **2012**, 46, 2281 - 2289
- [247] K. E. Carter, J. Farrell, Oxidative destruction of perfluorooctane sulfonate using boron-doped diamond film electrodes, **Environmental Science & Technology** **2008**, 42, 6111 - 6115
- [248] H. Lin, J. Niu, J. Xu, H. Huang, D. Li, Z. Yue, C. Feng, Highly Efficient and Mild Electrochemical Mineralization of Long-Chain Perfluorocarboxylic Acids (C<sub>9</sub>–C<sub>10</sub>) by Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb-Ce, Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb/Ce-PbO<sub>2</sub>, and Ti/BDD Electrodes, **Environmental Science & Technology** **2013**, 47, 13039 - 13046
- [249] J. F. Niu, H. Lin, J. L. Xu, H. Wu, Y. Y. Li, Electrochemical Mineralization of Perfluorocarboxylic Acids (PFCAs) by Ce-Doped Modified Porous Nanocrystalline PbO<sub>2</sub> Film Electrode, **Environmental Science & Technology** **2012**, 46, 10191 - 10198
- [250] Q. F. Zhuo, S. B. Deng, B. Yang, J. Huang, B. Wang, T. T. Zhang, G. Yu, Degradation of perfluorinated compounds on a boron-doped diamond electrode, **Electrochimica Acta** **2012**, 77, 17 - 22
- [251] Y. C. Lee, S. L. Lo, P. T. Chiueh, D. G. Chang, Efficient decomposition of perfluorocarboxylic acids in aqueous solution using microwave-induced persulfate, **Water Research** **2009**, 43, 2811 - 2816
- [252] Y. C. Lee, S. L. Lo, P. T. Chiueh, Y. H. Liou, M. L. Chen, Microwave-hydrothermal decomposition of perfluorooctanoic acid in water by iron-activated persulfate oxidation, **Water Research** **2010**, 44, 886 - 892
- [253] H. Hori, A. Yamamoto, E. Hayakawa, S. Taniyasu, N. Yamashita, S. Kutsuna, Efficient decomposition of environmentally persistent perfluorocarboxylic acids by use of persulfate as a photochemical oxidant, **Environmental Science & Technology** **2005**, 39, 2383 - 2388
- [254] H. Hori, Y. Nagaoka, M. Murayama, S. Kutsuna, Efficient decomposition of perfluorocarboxylic acids and alternative fluorochemical surfactants in hot water, **Environmental Science & Technology** **2008**, 42, 7438 - 7443
- [255] Y. C. Lee, S. L. Lo, J. Kuo, C. P. Huang, Promoted degradation of perfluorooctanoic acid by persulfate when adding activated carbon, **Journal of Hazardous Materials** **2013**, 261C, 463 - 469
- [256] J. Cheng, C. D. Vecitis, H. Park, B. T. Mader, M. R. Hoffmann, Sonochemical Degradation of Perfluorooctane Sulfonate (PFOS) and Perfluorooctanoate (PFOA) in Groundwater: Kinetic Effects of Matrix Inorganics, **Environmental Science & Technology** **2010**, 44, 445 - 450
- [257] S. Kutsuna, H. Hori, Rate constants for aqueous-phase reactions of SO<sub>4</sub><sup>-</sup> with C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>C(O)O<sup>-</sup> and C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>C(O)O<sup>-</sup> at 298 K, **International Journal of Chemical Kinetics** **2007**, 39, 276 - 288
- [258] B. D. Key, R. D. Howell, C. S. Criddle, Defluorination of organofluorine sulfur compounds by *Pseudomonas* sp. strain D2, **Environmental Science & Technology** **1998**, 32, 2283 - 2287

- [259] H. Van, E. M. Bottos, N. J. Bilbey, S. E. Brewer, Genomic and proteomic characterization of *Gordonia* sp. NB4-1Y in relation to 6 : 2 fluorotelomer sulfonate biodegradation, **Microbiology** **2013**, 159, 1618 - 1628
- [260] N. Wang, J. X. Liu, R. C. Buck, S. H. Korzeniowski, B. W. Wolstenholme, P. W. Folsom, L. M. Sulecki, 6:2 Fluorotelomer sulfonate aerobic biotransformation in activated sludge of waste water treatment plants, **Chemosphere** **2011**, 82, 853 - 858
- [261] M. Saez, P. de Voogt, J. R. Parsons, Persistence of perfluoroalkylated substances in closed bottle tests with municipal sewage sludge, **Environmental Science and Pollution Research** **2008**, 15, 472 - 477
- [262] X. Yang, J. Huang, K. Zhang, G. Yu, S. Deng, B. Wang, Stability of 6:2 fluorotelomer sulfonate in advanced oxidation processes: degradation kinetics and pathway, **Environmental science and pollution research international** **2014**, 21, 4634 - 4642
- [263] Q. Zhuo, X. Li, F. Yan, S. Deng, J. Huang, B. Yang, G. Yu, Electrochemical oxidation of 1H,1H,2H,2H-perfluorooctane sulfonic acid (6:2 FTS) on DSA electrode: operating parameters and mechanism, **Journal of environmental sciences (China)** **2014**, 26, 1733 - 1739
- [264] DIN 38407-42, März 2011, Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung - Gemeinsam erfassbare Stoffgruppen (Gruppe F) - Teil 42: Bestimmung ausgewählter polyfluorierter Verbindungen (PFC) in Wasser - Verfahren mittels Hochleistungs-Flüssigkeitschromatographie und massenspektrometrischer Detektion (HPLC-MS/MS) nach Fest- Flüssig-Extraktion (F 42), **2011**
- [265] Varian Application Note 01692 für die MS/MS Detektion von perfluorierten Verbindungen, **2007**
- [266] H. Kaiser, Zum Problem der Nachweisgrenze, **Z.Anal.Chem.** **1965**, 209, 1 - 18
- [267] O. Simond, V. Schaller, C. Cominellis, Theoretical model for the anodic oxidation of organics on metal oxide electrodes, **Electrochimica Acta** **1997**, 42, 2009 - 2012
- [268] C. A. Martinez-Huitle, S. Ferro, Electrochemical oxidation of organic pollutants for the wastewater treatment: direct and indirect processes, **Chemical Society Reviews** **2006**, 35, 1324 - 1340
- [269] A. Fath, Elektrochemischer Abbau von fluorierten Tensiden, **Jahrbuch Oberflächentechnik** **2011**, 293 - 301
- [270] Eintrag zu Elektrosorption, Zugriff am 01.09.2014, Thieme Römpf Online
- [271] E. Ayranci, B. E. Conway, Removal of phenol, phenoxide and chlorophenols from waste-waters by adsorption and electrosorption at high-area carbon felt electrodes, **Journal of Electroanalytical Chemistry** **2001**, 513, 100 - 110
- [272] A. Ban, A. Schäfer, H. Wendt, Fundamentals of electrosorption on activated carbon for wastewater treatment of industrial effluents, **Journal of Applied Electrochemistry** **1998**, 28, 227 - 236
- [273] E. Ayranci, O. Duman, Removal of anionic surfactants from aqueous solutions by adsorption onto high area activated carbon cloth studied by in situ UV spectroscopy, **Journal of Hazardous Materials** **2007**, 148, 75 - 82
- [274] D. A. Skoog, F. J. Holler, S. R. Crouch, Instrumentelle Analytik, 6. Auflage, **2013**, Springer Spektrum

- [275] D. C. Bell, A. J. Garratt-Reed, Energy Dispersive X-ray Analysis in the Electron Microscope, **2003**, BIOS Scientific Publisher
- [276] J. Goldstein, D. E. Newbury, D. C. Joy, C. E. Lyman, P. Echlin, E. Lifshin, L. C. Sawyer, J. R. Michael, Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis, Third Edition, **2003**, Kluwer Verlag
- [277] F. Cavalli, M. C. Facchini, S. Decesari, M. Mircea, L. Emblico, S. Fuzzi, D. Ceburnis, Y. J. Yoon, C. D. O'Dowd, J. P. Putaud, A. Dell'Acqua, Advances in characterization of size-resolved organic matter in marine aerosol over the North Atlantic, **Journal of Geophysical Research: Atmospheres** **2004**, 109, D24215/1 - D24215/14
- [278] E. R. Lewis, S. E. Schwartz, Sea Salt Aerosol Production, **2004**, American Geophysical Union, Washington, DC
- [279] L. Ahrens, M. Shoeib, T. Harner, S. C. Lee, R. Guo, E. J. Reiner, Wastewater Treatment Plant and Landfills as Sources of Polyfluoroalkyl Compounds to the Atmosphere, **Environmental Science & Technology** **2011**, 45, 8098 - 8105
- [280] X. Ju, Y. Jin, K. Sasaki, N. Saito, Perfluorinated Surfactants in Surface, Subsurface Water and Microlayer from Dalian Coastal Waters in China, **Environmental Science & Technology** **2008**, 42, 3538 - 3542
- [281] R. S. Tseng, J. T. Viechnicki, R. A. Skop, J. W. Brown, Sea-to-air transfer of surface-active organic compounds by bursting bubbles, **Journal of Geophysical Research: Oceans** **1992**, 97, 5201 - 5206
- [282] C. D. Vecitis, H. Park, J. Cheng, B. T. Mader, M. R. Hoffmann, Kinetics and mechanism of the sonolytic conversion of the aqueous perfluorinated surfactants, perfluorooctanoate (PFOA), and perfluorooctane sulfonate (PFOS) into inorganic products, **Journal of Physical Chemistry A** **2008**, 112, 4261 - 4270
- [283] D. B. Purchas, K. Sutherland, Handbook of Filter Media. - 2nd ed., **2002**, Elsevier Science Ltd.
- [284] R. Lemlich, Adsorptive bubble separation methods. Foam fractionation and allied techniques, **Industrial and Engineering Chemistry** **1968**, 60, 16 - 29
- [285] M. R. Portar, Handbook of Surfactants, Second Edition, **1994**, Blackie Academic & Professional
- [286] P. Palladino, R. Ragone, Ionic Strength Effects on the Critical Micellar Concentration of Ionic and Nonionic Surfactants: The Binding Model, **Langmuir** **2011**, 27, 14065 - 14070
- [287] E. R. Baylor, W. H. Sutcliffe, D. S. Hirschfeld, Adsorption of Phosphates Onto Bubbles, **Deep-Sea Research** **1962**, 9, 120 - 124
- [288] R. A. Shakarji, Y. He, S. Gregory, Statistical analysis of the effect of operating parameters on acid mist generation in copper electrowinning, **Hydrometallurgy** **2011**, 106, 113 - 118
- [289] D. E. Slauenwhite, B. D. Johnson, Bubble shattering: Differences in bubble formation in fresh water and seawater, **Journal of Geophysical Research-Oceans** **1999**, 104, 3265 - 3275
- [290] R. A. Skop, R. S. Tseng, J. W. Brown, Effects of salinity and surface tension on microbubble-mediated sea-to-air transfer of surfactants, **Journal of Geophysical Research: Oceans** **1993**, 98, 8489 - 8494
- [291] 3M Company, Sulfonated Perfluorochemicals in the Environment: Sources, Dispersion, Fate and Effects, **2000**

- [292] R. A. Skop, J. T. Viechnicki, J. W. Brown, A model for microbubble scavenging of surface-active lipid molecules from seawater, **Journal of Geophysical Research: Oceans** **1994**, 99, 16395 - 16402
- [293] D. C. Blanchard, L. D. Syzdek, Film Drop Production as a Function of Bubble Size, **Journal of Geophysical Research-Oceans** **1988**, 93, 3649 - 3654
- [294] N. Reinke, A. Vossnacke, W. Schuetz, M. K. Koch, H. Unger, Aerosol generation by bubble collapse at ocean surfaces, **Water, Air, & Soil Pollution: Focus** **2001**, 1, 333 - 340
- [295] R. Al Shakarji, Mechanism of acid mist formation in electrowinning, Dissertation, James Cook Universität, Australien, **2012**
- [296] Z. Wang, I. T. Cousins, M. Scheringer, K. Hungerbuhler, Fluorinated alternatives to long-chain perfluoroalkyl carboxylic acids (PFCAs), perfluoroalkane sulfonic acids (PFSA) and their potential precursors, **Environment International** **2013**, 60, 242 - 248
- [297] D. C. Blanchard, L. D. Syzdek, Water-to-Air Transfer and Enrichment of Bacteria in Drops from Bursting Bubbles, **Applied and environmental microbiology** **1982**, 43, 1001 - 1005
- [298] D. C. Blanchard, The size and height to which jet drops are ejected from bursting bubbles in seawater, **Journal of Geophysical Research: Oceans** **1989**, 94, 10999 - 11002
- [299] Eintrag zu Laserbeugung, Zugriff am 19.02.2015, Thieme Römpp Online