
Bachelor-Arbeit

Frau
Maite Beckmann

**Bestimmung von PFAS in
Pflanzenkohle – Entwicklung
einer Extraktionsmethodik**

Mittweida, 2024

Fakultät für Angewandte Computer- und
Biowissenschaften

Bachelor - Arbeit

Bestimmung von PFAS in Pflanzenkohle – Entwicklung einer Extraktionsmethodik

Autor:
Frau

Maite Beckmann

Studiengang:
Biotechnologie

Seminargruppe:
BT20wU-B

Hochschulbetreuer/Erstprüfer:
Prof. Dr. rer. nat. Iris Herrmann-Geppert

Praxispartner:
EUROFINS Umwelt Ost GmbH Freiberg

Praxis Betreuer:
Dipl. Ing. (BA) Stefanie Morgenstern
Dr. rer. nat. Robert Thoran
Dipl.-Chem. René Schmidt

Einreichung:
Mittweida, 26.08.2024

Bibliographische Beschreibung:

Beckmann, Maite: Bestimmung von PFAS in Pflanzenkohle – Entwicklung einer Extraktionsmethodik. - 2024. - 6, 50, 8 S. Mittweida, Hochschule Mittweida, Fakultät für Angewandte Computer- und Biowissenschaften, Bachelorarbeit, 2024

Englischer Titel

Determination of PFAS in biochar - Development of an extraction method

Kurzbeschreibung:

Per- und polyfluorierte Alkylsubstanzen sind Schadstoffe, die durch industrielle Prozesse in die Umwelt gelangen und sich in der Nahrungskette anreichern können. Aufgrund ihrer chemischen Struktur sind sie sehr persistent. Diese Arbeit untersucht die Entwicklung einer Methode zur Extraktion von PFAS aus Pflanzenkohle, einem potenziellen Adsorptionsmittel. Verschiedene Lösemittel und Extraktionsmethoden wurden getestet, um die Effizienz und Präzision der PFAS-Analyse zu optimieren. Die Ergebnisse zeigen, dass die Wahl des Lösemittels entscheidend für die Wiederfindungsraten ist. Die Effizienz der Methode wurde durch die Bewertung von Linearität, Genauigkeit sowie Nachweis- und Bestimmungsgrenzen überprüft.

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei denjenigen bedanken, die mich während der Erstellung dieser Bachelorarbeit unterstützt und begleitet haben.

Mein besonderer Dank gilt meiner Familie und meinem Lebenspartner, die mir durch ihre kontinuierliche Unterstützung und ihr Verständnis den nötigen Rückhalt gegeben haben, um diese Arbeit erfolgreich abzuschließen.

Des Weiteren möchte ich Robert Thoran, René Schmidt und Stefanie Morgenstern danken, die mir mit ihrem fachlichen Rat und ihrer geduldigen Betreuung entscheidend geholfen haben. Ihre konstruktiven Anmerkungen und ihr Engagement waren für den Fortschritt meiner Arbeit von großem Wert.

Ein herzlicher Dank geht auch an Axel Ulbricht und Eurofins für die Bereitstellung der notwendigen Ressourcen und die Unterstützung, die mir, während meiner Forschungsarbeiten zugutekam.

Vielen Dank an alle, die zu dieser Arbeit beigetragen haben.

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis	I
Abbildungsverzeichnis.....	III
Tabellenverzeichnis	IV
Abkürzungsverzeichnis	V
1 Einleitung.....	1
2 Zielstellung	3
3 Theoretische Grundlagen.....	4
3.1 Grundlagen zu per- und polyfluorierten Alkylsubstanzen.....	4
3.2 Herstellung von PFAS	6
3.3 Grundlagen zu Pflanzenkohle	7
3.4 Grundlagen zu Extraktionsmethoden.....	8
3.5 Einführung in die Festphasenextraktion	9
3.6 Flüssigchromatographie, Elektronenspray-Ionisation und Tandem-Massen- Spektrometrie.....	11
4 Materialien	13
4.1 Chemikalien	13
4.2 Material.....	13
4.3 Geräte.....	14
4.4 Laufmittel.....	14
5 Methoden	15
5.1 Kaltextraktion (Ultraschallbad)	16
5.1.1 Lösemittelvariationen	16
5.1.2 Spritzenfilter	17
5.2 Heißextraktion	17
5.3 Verfahrenskenndaten	18
6 Ergebnisse.....	20
6.1 Kaltextraktion (Ultraschallbad)	21
6.1.1 Lösemittelvariationen	21
6. 1.2 Spritzenfilter	25
6.3 Heißextraktion	26
6.4 Verfahrenskenndaten	28

7 Diskussion	30
8 Ausblick	38
9 Zusammenfassung	39
Literaturverzeichnis	43
Anhang	51
Selbstständigkeitserklärung.....	59

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Chemische Struktur von Perfluorooctansäure.	2
Abbildung 2: Chemische Struktur von Perfluorooctansulfonsäure.	2
Abbildung 3: Klassifikation von Per- und Polyfluorierten Alkylsubstanzen.	5
Abbildung 4: Amphiphiler Charakter von Perfluorbutansäure.....	5
Abbildung 5: Elektrochemische Fluorierung (links), Fluortelomerisierung (rechts).	6
Abbildung 6: Ausschnitt der chemischen Struktur eines Kohle-Moleküls.....	7
Abbildung 7: Extraktionssäule für die SPE.	10
Abbildung 8: Schematischer Aufbau einer SPE-LC-ESI-MS/MS Kopplung.	12
Abbildung 9: Soxtherm-Apparat	18
Abbildung 10: Chromatogramm der Probe Schlamm mit MeOH+KOH und MeOH+NH ₃ mit den zugehörigen Blindwerten.....	23
Abbildung 11: Chromatogramm der Probe Stroh mit MeOH+KOH und MeOH+NH ₃ mit den zugehörigen Blindwerten.....	24
Abbildung 12: Wiederfindungsraten der PFAS aus Blindwerten nach Abfüllung mit Spritzenfiltern.	25
Abbildung 13: Wiederfindungsraten der PFAS verschiedener Proben sowie eines Blindwertes nach Heißextraktion.....	26
Abbildung 14: Chromatogramme der Proben Kuhmist, Pfirsichkerne, Whisky Treber sowie eines Blindwertes nach Heißextraktion.	27

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1:Ausgangsmaterialien der Kohlenproben für die jeweiligen Versuche. 15

Tabelle 2: Analysemöglichkeiten der einzelnen Proben mit den verschiedenen
Lösemitteln. 21

Tabelle 3: Wiederfindungsraten von Methanol mit Ammoniak und Methanol mit
Kaliumhydroxid. 22

Tabelle 4: Ergebnisse der Verfahrenskenndaten. 28

Tabelle 5: Wiederfindung der PFAS bei den hinzugegebenen Konzentrationen in
Prozent. 29

Abkürzungsverzeichnis

¹³ C2-PFHxA.....	Perfluorhexansäure (mit ¹³ C-Markierung)
¹³ C2-PFUnDA.....	Perfluorundecansäure (mit ¹³ C-Markierung)
¹³ C4-PFBA.....	Perfluorbutansäure (mit ¹³ C-Markierung)
¹³ C4-PFOA.....	Perfluoroctansäure (mit ¹³ C-Markierung)
¹³ C4-PFOS.....	Perfluoroktansulfonat (mit ¹³ C-Markierung)
¹³ C5-PFNA.....	Perfluornonansäure (mit ¹³ C-Markierung)
¹⁸ O2-PFHxS.....	Perfluorhexansulfonat (mit ¹⁸ O-Markierung)
4:2-FTS.....	4:2-Fluortelomer-Sulfonsäure
6:2-FTS.....	6:2-Fluortelomer-Sulfonsäure
8:2-FTS.....	8:2-Fluortelomer-Sulfonsäure
BG.....	Bestimmungsgrenze
CDPOS.....	Capstone B (Cyclo-Dodecylphosphonsäure)
DPOSA.....	Capstone A (Dodecylphosphonsäure)
EG.....	Erfassungsgrenze
ESI.....	Elektronenspray-Ionisation
H4PFUnA.....	Hydroperfluorundecansäure
HPFHpA.....	Hydroperfluorheptansäure
LC.....	Flüssigchromatographie
LC-ESI-MS/MS.....	Flüssigchromatographie Elektronenspray-Ionisation Tandem-Massenspektrometrie
MS/MS.....	Tandem-Massenspektrometrie
NG.....	Nachweisgrenze
PF-3,7-DMOA.....	Perfluor-3,7-dimethyl-octansäure
PFAS.....	Per- und polyfluorierte Alkylsubstanzen
PFBA.....	Perfluorbutansäure
PFBS.....	Perfluorbutansulfonsäure
PFDeA.....	Perfluordecansäure
PFDeS.....	Perfluordecansulfonsäure
PFDODA.....	Perfluordodecansäure
PFDoS.....	Perfluordodecansulfonsäure

PFHpA	Perfluorheptansäure
PFHpS	Perfluorheptansulfonsäure
PFHxA	Perfluorhexansäure
PFHxS	Perfluorhexansulfonsäure
PFNA	Perfluorononansäure
PFNS	Perfluorononansulfonsäure
PFOA	Perfluorooctansäure
PFOS	Perfluorooctansulfonsäure
PFOSA	Perfluorooctansulfonamid
PFPeA	Perfluorpentansäure
PFPeS	Perfluorpentansulfonsäure
PFTeDA	Perfluortetradecansäure
PFTrDA	Perfluortridecansäure
PFTrS	Perfluortridecansulfonsäure
PFUnDA	Perfluorundecansäure
PFUnS	Perfluorundecansulfonsäure
r	Korrelationskoeffizient
SPE	Festphasenextraktion
sx0	Verfahrensstandardabweichung
sy	Reststandardabweichung
Vx0	Relative Verfahrensstandardabweichung

1 Einleitung

Per- und polyfluorierte Alkylsubstanzen (PFAS) sind anthropogene organische Schadstoffe mit einer fluorhaltigen Kohlenstoffkette, die an eine funktionelle Gruppe gebunden ist. PFAS wurden bereits in Umweltmatrices wie Böden, Sedimenten, biologischen Proben sowie in Regenwasser, Süßwasser, Meerwasser und Grundwasser nachgewiesen [Prevedouros 2006]. Die außergewöhnliche Stabilität von PFAS resultiert aus ihrer einzigartigen chemischen Struktur, bei der Wasserstoffatome in organischen Verbindungen durch Fluoratome substituiert sind. Diese Fluorierung führt zu äußerst stabilen Kohlenstoff–Fluor-Bindungen, die zu den widerstandsfähigsten Verbindungen in der organischen Chemie zählen. Aufgrund der hohen Elektronegativität und der geringen Atomgröße von Fluor weisen Moleküle mit der Perfluoralkylkomponente besondere Eigenschaften auf. Darunter eine erhöhte Widerstandsfähigkeit gegenüber unterschiedlichen Abbau- und Zersetzungsprozessen, sei es durch chemische, thermische oder biologische Einflüsse. Zusätzlich zeigen PFAS eine erhöhte Oberflächenaktivität und eine reduzierte chemische Reaktivität durch minimierte Wechselwirkungen mit anderen Molekülen. Dies führt zu einer verbesserten Wasser- und Ölabweisung, wodurch PFAS in wässrigen Umgebungen präsent bleiben und nicht leicht ausgewaschen oder abgebaut werden. [Wang 2017; Buck 2011]. PFAS gelangen auf unterschiedliche Weise in die Umwelt. Industrielle Prozesse spielen eine maßgebliche Rolle, da PFAS in verschiedenen Branchen wie Textilproduktion, Papierherstellung, Lebensmittelverpackungen, Teppichherstellung und bei feuerfesten Schaumstoffen verwendet werden. Neben den industriellen Prozessen machen Feuerlöschmittel den Großteil der Belastung aus [UNEP 2024]. Aufgrund der potenziellen Gesundheits- und Umweltrisiken, die mit diesen persistenten Chemikalien einhergehen, ist die Bestimmung von PFAS von großer Bedeutung. PFAS, insbesondere Verbindungen wie Perfluorooctansäure (PFOA) und Perfluorooctansulfonsäure (PFOS), welche in Abbildung 1 und Abbildung 2 dargestellt sind, werden mit gesundheitlichen Problemen wie Nierenproblemen, Leberschäden und Immunstörungen in Verbindung gebracht [Post 2017; Gomis 2018]. Durch ihre Persistenz und ihrer Fähigkeit zur Bioakkumulation, können sie durch die Umwelt in Organismen gelangen, was zu Störungen in aquatischen Ökosystemen und zur Beeinträchtigung der Gesundheit von Tieren und Pflanzen führen kann [Wang 2021; Buck 2011].

Als potenzieller Aufnahmefaktor für PFAS könnten Pflanzenkohlen, als nachhaltiges Substrat mit landwirtschaftlichen Anwendungen, dienen. Pflanzenkohle ist das organische Endprodukt eines Pyrolyseprozesses (bei dem die thermische Zersetzung des Ausgangsprodukts in einer sauerstoffarmen Atmosphäre erfolgt) und ist unter anderem für die Bodenverbesserung vorgesehen [Roobroeck 2019]. Es existieren verschiedene Arten von Pflanzenkohlen, die durch unterschiedliche Herstellungsverfahren und Rohstoffquellen erzeugt werden. Einige gängige Ausgangsmaterialien von Pflanzenkohlen umfassen Holz, Stroh, Grünschnitt, tierische Ausscheidungen und Bambus. Die Qualität und Eigenschaften der Pflanzenkohlen variieren stark in Abhängigkeit von den spezifischen Herstellungsbedingungen, wie Temperatur, Pyrolysedauer und Art des Ausgangsmaterials [Lehmann 2006].

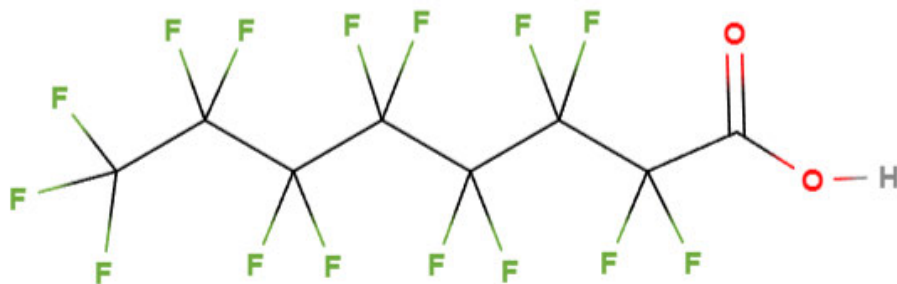


Abbildung 1: Chemische Struktur von Perfluorooctansäure. (Erstellt mit MolView)

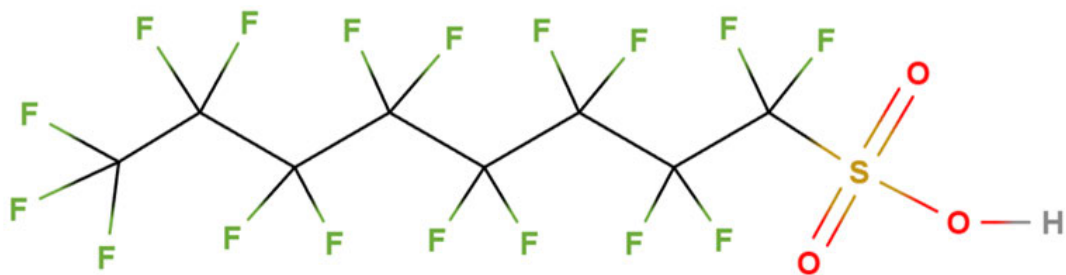


Abbildung 2: Chemische Struktur von Perfluorooctansulfonsäure. (Erstellt mit MolView)

2 Zielstellung

Ziel dieser Arbeit ist die Entwicklung einer effektiven Extraktionsmethodik zur Bestimmung von per- und polyfluorierten Alkylsubstanzen aus Pflanzenkohle. Dabei werden potenzielle Herausforderungen identifiziert, um eine zuverlässige Analyse zu gewährleisten. Es ist darauf zu achten, dass das Verfahren für Pflanzenkohlen aus verschiedenen Ausgangsmaterialien geeignet ist. Da PFAS als potenziell gesundheitsgefährdend gelten, ist es wichtig Verfahren zu entwickeln um diese aus verschiedenen Matrices extrahieren und messen zu können. Da für die Matrix Pflanzenkohle ein solches Verfahren noch nicht existiert, ist es von besonderer Bedeutung eine geeignete Extraktionsmethodik zu entwickeln.

3 Theoretische Grundlagen

3.1 Grundlagen zu per- und polyfluorierten Alkylsubstanzen

PFAS zählen zu den stabilsten chemischen Verbindungen, die bekannt sind, mit einer Bindungsenergie von etwa 450 kJ/mol. Diese Stabilität ist auf die hohe Elektronegativität der Fluoratome, sowie auf das hohe Ionisationspotential und der sehr geringen Polarisierbarkeit zurückzuführen. Durch die Anordnung der Fluoratome als eine Hülle um die Kohlenstoffkette, wird diese vor äußeren Einflüssen abgeschirmt. Die starke Bindung verleiht den perfluorierten Verbindungen zusätzlich ihre thermische, chemische, photolytische und biologische Stabilität [Abercron 2020]. Durch die stabile und unpolare C–F-Bindung sind PFAS sowohl hydrophob (wasserabstoßend) als auch lipophil (fettanziehend) [Fent 2013].

Die ausschließlich anthropogen hergestellten PFAS umfassen Non-Polymere und Polymere. Non-Polymere PFAS unterscheiden sich hauptsächlich in perfluorierte Verbindungen, bei denen alle Wasserstoffatome durch Fluoratome substituiert sind, und polyfluorierte Verbindungen, bei denen nur einige Wasserstoffatome durch Fluoratome ersetzt sind [Engelmeier, 2019]. PFAS mit polyfluorierten Verbindungen, bei denen nicht jedes Wasserstoffatom durch ein Fluoratom ersetzt wurde, nennt man auch Vorläuferverbindungen oder Precursor, da diese mikrobiell zu den sehr persistenten perfluorierten Verbindungen biotransformiert werden können [Held 2020]. Eine weitere Kategorisierung von PFAS erfolgt nach der Länge ihrer Kohlenstoffkette. PFAS mit weniger als sechs Kohlenstoffatomen gelten als kurzkettig, während PFAS mit sechs oder mehr Kohlenstoffatomen als langkettig betrachtet werden [Abercron, 2020].

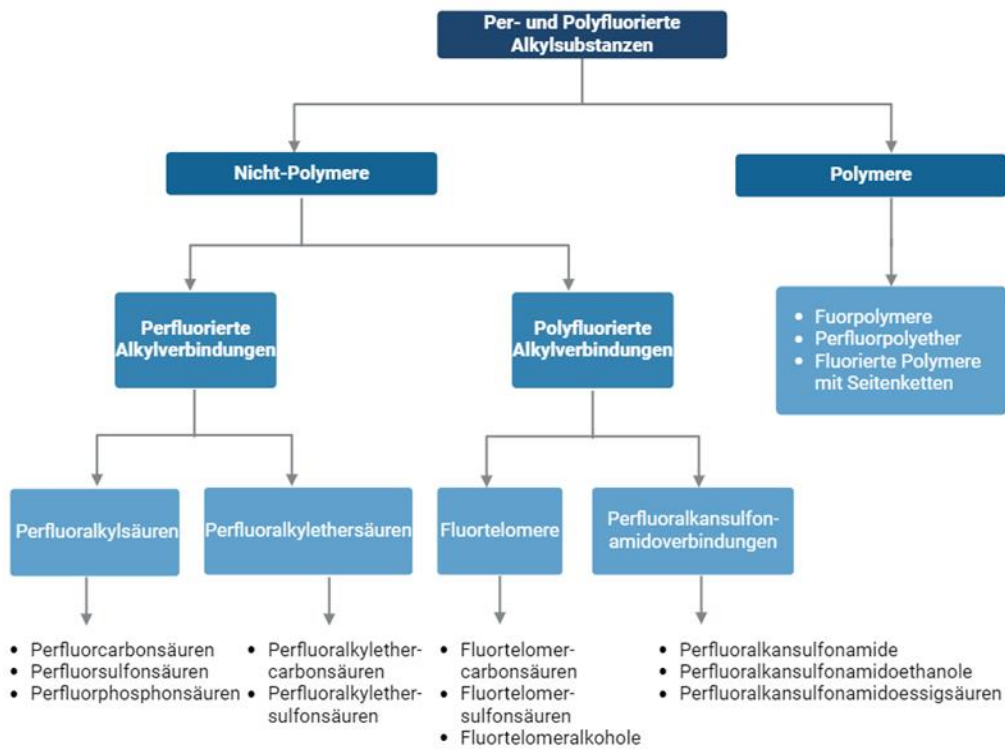


Abbildung 3: Klassifikation von Per- und Polyfluorierten Alkylsubstanzen. (Erstellt mit Biorender)

Viele PFAS bestehen aus einer hydrophoben Kohlenstoffkette und einer hydrophilen Kopfgruppe, was ihnen einen amphiphilen Charakter verleiht und für die Verwendung als Tenside geeignet macht. Zudem haben PFAS einen lipophoben Charakter. Sie weisen somit neben Wasser auch Öl, Fette und andere unpolare Verbindungen sowie Schmutzpartikel ab. Diese Eigenschaften, zusammen mit ihrer hohen Oberflächenaktivität im Vergleich zu herkömmlichen Tensiden, machen sie für eine Vielzahl von industriellen Anwendungen attraktiv [Held, 2020].

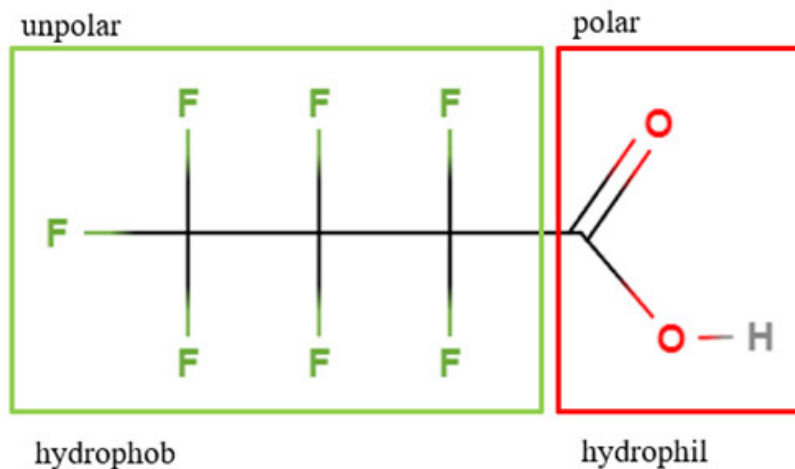


Abbildung 4: Amphiphiler Charakter von Perfluorbutansäure. (Erstellt mit MolView)

3.2 Herstellung von PFAS

In der industriellen Produktion von poly- und perfluorierten Verbindungen werden zwei gängige Verfahren angewendet: die elektrochemische Fluorierung und die Fluortelomerisierung. Die elektrochemische Fluorierung ist eine Methode, bei der die Umsetzung eines Ausgangssubstrats in einem wasserfreien Umfeld durch das Anlegen einer Spannung an einer Elektrolysezelle und unter Einsatz von Fluorwasserstoff erfolgt. Dabei wird jedes Wasserstoffatom durch ein Fluoratom ersetzt. Als moderneres Verfahren wird überwiegend die Telomerisierung eingesetzt, da dieses Verfahren eine höhere Produktausbeute bietet und die Bildung von Nebenprodukten geringer ist. Bei der Telomerisierung wird zunächst Tetrafluorethen mit Iod und Iodpentafluorid zu Pentafluoriodethan umgesetzt. Auf dieser Grundlage kann die Zielsubstanz schrittweise aufgebaut werden. Jede weitere Reaktion mit Tetrafluorethen erweitert das Grundgerüst um zwei weitere Kohlenstoffatome. Der Aufbau der Kette kann durch eine Reaktion mit Ethen beendet werden, was zu den Perfluoralkylethylidiodiden führt, wie in Abbildung 5 zu sehen ist [Held 2020].

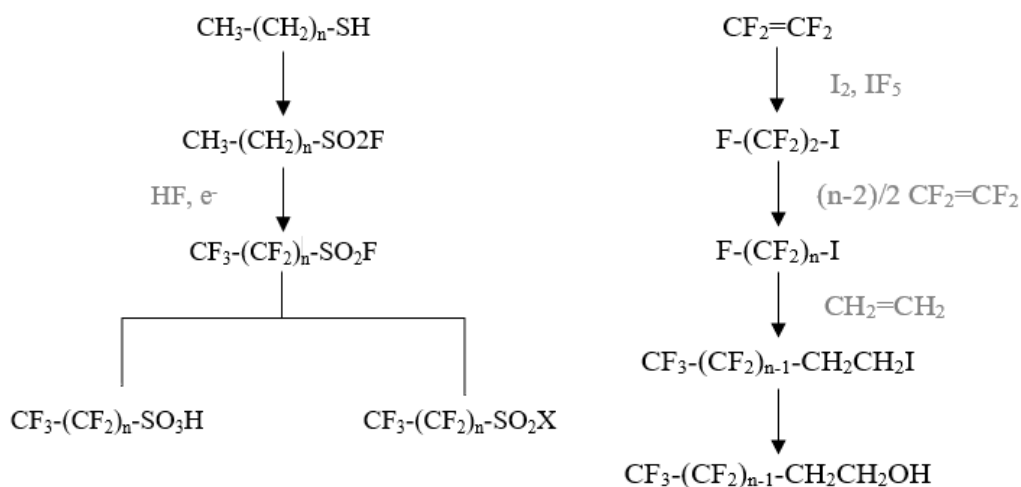


Abbildung 5: Elektrochemische Fluorierung (links), Fluortelomerisierung (rechts).

Um aus Perfluoralkylethylidiodiden PFAS herzustellen, reagieren zuerst die Perfluoralkylethylidiodide mit nukleophilen Verbindungen wie Alkoholen oder Aminen. Dabei ersetzt der nukleophile Angriff das Iodid. Nach der Bildung der PFAS-Kette, können weitere chemische Modifikationen durchgeführt werden, um bestimmte funktionelle Gruppen hinzuzufügen oder die Eigenschaften der Verbindung anzupassen [Corbin 2021].

3.3 Grundlagen zu Pflanzenkohle

Pflanzenkohle ist ein poröses, kohlenstoffhaltiges Material, das mittels Pyrolyse aus klar definierten, pflanzlichen Biomassen hergestellt wird. Pyrolyse ist die thermochemische Konversion von Biomassen bei stark reduziertem Sauerstoffgehalt und bei Temperaturen zwischen 350 °C und 1000 °C [EBC 2012-2023]. Dieser Prozess führt zur Bildung von Kohlenstoff und anderen flüchtigen Verbindungen, wobei diese als Gase entweichen und der Kohlenstoff in Form von Kohlenstoffstrukturen, die typischerweise porös sind, zurückbleibt. Die Kohlenstoffstrukturen weisen eine große Oberfläche auf und sind daher in der Lage, Nährstoffe und Wasser zu speichern [Sohi 2010; Lehmann 2006]. Aufgrund dieser Eigenschaft besitzt Pflanzenkohle eine hohe Effektivität bei der Adsorption unterschiedlicher Schadstoffe aus der Umwelt. Dies umfasst organische Verbindungen, Schwermetalle und bestimmte Gase. Gleichzeitig erhöht Pflanzenkohle die Bodenfruchtbarkeit und fördert das Bodenmikrobenleben. Darüber hinaus trägt Pflanzenkohle zur Reduzierung von Treibhausgasen bei, indem sie Kohlenstoff, der sonst als CO₂ in die Atmosphäre gelangen würde, langfristig gebunden wird. Diese Eigenschaften machen Pflanzenkohle zu einem wertvollen Instrument für die Landwirtschaft und den Klimaschutz [Jeffrey 2011]. Die komplexe chemische Struktur von Pflanzenkohle besteht hauptsächlich aus stabilen, hexagonalen, aromatischen Kohlenstoffringen, die polyzyklische Netzwerke bilden (siehe Abbildung 6). Dieses Netzwerk enthält zudem funktionelle Gruppen wie Hydroxyl-, Carboxyl- und Phenolgruppen, welche die Bindung von Nähr- und Schadstoffen fördern.

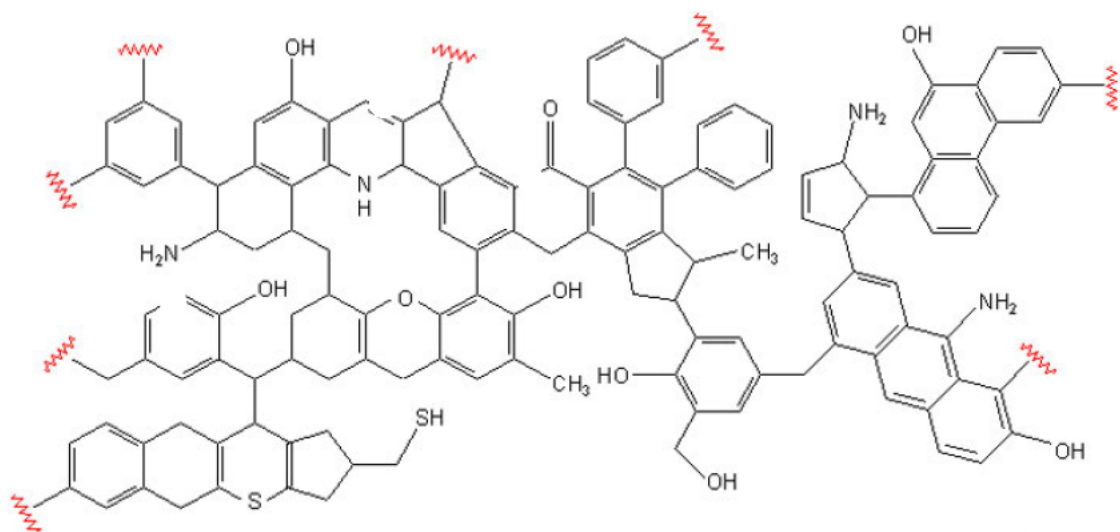


Abbildung 6: Ausschnitt der chemischen Struktur eines Kohle-Moleküls. [Blumes 2014]

Darüber hinaus tragen Mineralische Bestandteile wie Silikate und Metalloxide zur Nährstoffverfügbarkeit und pH-Pufferung bei [Leng 2021].

Die Absorption von PFAS in Pflanzenkohle ist auf verschiedene Wechselwirkungen zurückzuführen. Die hydrophoben Eigenschaften der PFAS begünstigen die Wechselwirkungen mit der unpolaren Oberfläche von Pflanzenkohle. Somit können PFAS-Moleküle in die Poren der Pflanzenkohlen eindringen und dort durch hydrophobe Anziehungskräfte gebunden werden. PFAS können auch durch Wasserstoffbrückenbindungen mit den funktionellen Gruppen auf der Oberfläche der Pflanzenkohlen adsorbiert werden. Dies kann insbesondere bei PFAS mit hydrophilen Gruppen wie Carboxyl- oder Hydroxylgruppen der Fall sein. Einige PFAS können ionische Wechselwirkungen mit geladenen Gruppen auf der Oberfläche der Pflanzenkohle eingehen, was ebenfalls zu einer starken Bindung führt [Dong 2023; Bao 2014].

3.4 Grundlagen zu Extraktionsmethoden

Die Extraktion ist ein Verfahren zur Trennung von Substanzen aus einer Mischung, das auf der unterschiedlichen Löslichkeit der Komponenten in verschiedenen Lösungsmitteln basiert. Die Theorie der Extraktion beruht auf dem Prinzip, dass eine Substanz in einem Lösungsmittel besser löslich sein kann, als in einem Anderen, was es ermöglicht, Substanzen selektiv aus der Mischung herauszulösen [Othmer 2000]. Es gibt verschiedene Arten von Extraktionsmethoden, darunter die Fest-Flüssig-Extraktion, die Flüssig-Flüssig-Extraktion und die Dampfdestillation. Bei der Fest-Flüssig-Extraktion wird eine feste Phase, wie beispielsweise Pflanzenmaterial, mit einem Extraktionsmittel behandelt, um die darin enthaltenen Substanzen herauszulösen. Diese Methode findet breite Anwendung in der Pharmazie und Lebensmittelindustrie. Bei der Flüssig-Flüssig-Extraktion werden zwei nicht mischbare Flüssigkeiten verwendet, um eine Substanz basierend auf ihrer unterschiedlichen Löslichkeit zwischen den beiden Phasen zu trennen. Ein gängiges Beispiel ist die Trennung von organischen Verbindungen aus Wasser. Die Dampfdestillation hingegen nutzt die Tatsache, dass dank der unterschiedlichen Kondensationspunkte von Wasser und der gewünschten Verbindung die Komponenten getrennt werden können. Diese Methode ist häufig bei der Gewinnung ätherischer Öle aus Pflanzen zu finden [Kent 2017, Kaushik 2023].

Wichtige Aspekte der Extraktion sind die Wahl des Lösungsmittels sowie die Extraktionszeit und -temperatur. Die Auswahl des richtigen Lösungsmittels ist entscheidend für die Effizienz der Extraktion und hängt von Faktoren wie Polarität, Viskosität und den chemischen Eigenschaften des Lösungsmittels ab. Höhere Temperaturen können die Extraktionsrate erhöhen, beeinträchtigen in der Regel jedoch auch die Qualität der Extraktion [Kent 2017]. Zu den häufig angewandten Extraktionsmethoden gehören die Ultraschallbadextraktion, die Schüttelextraktion und die Soxhlet-Extraktion (Heißextraktion). Die Ultraschallbadextraktion nutzt Ultraschallwellen, um die Extraktionsrate zu erhöhen. Diese erzeugen Kavitationseffekte, bei denen kleine Bläschen in der Lösung platzen und intensive lokale Druck- und Temperaturänderungen erzeugen. Diese Effekte fördern das Lösen der Zielsubstanzen aus der festen Phase in das Lösungsmittel. Die Ultraschallbadextraktion ist besonders nützlich für die schnelle und effiziente Extraktion von bioaktiven Verbindungen aus Pflanzen und anderen festen Materialien. Die Schüttelextraktion ist eine Methode, bei der das Lösungsmittel kontinuierlich durch das zu extrahierende Material zirkuliert. Das Material wird in einem Behälter gehalten, und das Lösungsmittel wird wiederholt darüber geleitet. Diese Methode ist besonders geeignet für die Extraktion von festen Stoffen, die eine hohe Menge an Zielsubstanzen enthalten. Bei der Soxhlet-Extraktion wird das Extraktionsmittel in einem speziellen Apparatur Behälter kontinuierlich durch das zu extrahierende Material zirkuliert. Das Material wird in einem Extraktionsrohr platziert, und das Lösungsmittel durch Destillation und Kondensation immer wieder über das Material geleitet. Diese Methode ist besonders effektiv für die Extraktion von Fetten und Ölen aus pflanzlichen oder tierischen Proben und bietet eine hohe Effizienz und Reinheit der extrahierten Substanzen [Smith 2018].

3.5 Einführung in die Festphasenextraktion

Die Festphasenextraktion (SPE) ist eine weit verbreitete Methode zur Aufreinigung und Konzentrierung von Analyten aus komplexen Proben. Durch die Verwendung einer festen Phase, typischerweise eines sorbierenden Materials wie Silikagel, ermöglicht die SPE eine selektive Extraktion von Zielverbindungen aus einer Matrix, während unerwünschte Bestandteile zurückgehalten werden [Mitra 2013]. Die Extraktionsröhrchen bestehen aus Polypropylen oder Glas und enthalten die stationäre Phase, die ober- und unterhalb mit Filterfritten abgedeckt ist. Bei der SPE wird zunächst die

Elutionssäule konditioniert, um das Gleichgewicht zwischen der stationären und der mobilen Phase herzustellen. Anschließend wird die Probe aufgebracht. Während der SPE-Probenreinigung werden etwa ein bis drei Milliliter Probenvolumen verwendet, die durch die Extraktionssäule geleitet werden. Innerhalb der stationären Phase werden die Analyten sowie potenzielle Verunreinigungen bzw. unerwünschte Begleitstoffe durch verschiedene Wechselwirkungen wie Adsorption, Desorption, Ionenaustausch oder Größenausschluss auf der festen Phase zurückgehalten und somit angereichert, während Matrixkomponenten durchgespült werden. Durch schonendes Waschen der Säulen mit Lösungsmitteln, die keine Desorption der Analyten auslösen, können Großteile der Verunreinigungen entfernt werden. Anschließend erfolgt das Trocknen der Säule mit Stickstoff. Erst bei der Verwendung entsprechender Lösungsmittel erfolgt eine selektive Desorption der Analyten. In der Regel sind nur wenige hundert Mikroliter Flüssigkeit erforderlich, was neben dem Reinigungseffekt auch eine deutliche Konzentrierung der Probe ermöglicht [Gey 2021; Snyder 2010]. Bei einer Online-SPE wird die Extraktion direkt mit der Analytik gekoppelt, wodurch eine kontinuierliche Probenverarbeitung ermöglicht wird, ohne dass manuelle Schritte wie das Trocknen der Säule erforderlich sind. In einer Online-SPE wird die Probe durch eine Vorbehandlungssäule geleitet, in der die Extraktion stattfindet, und dann direkt in das Analysengerät überführt. Der Rest des Prozesses, einschließlich der Elution der Analyten und der Konzentrierung der Probe, erfolgt im Rahmen des Analyseverfahrens.

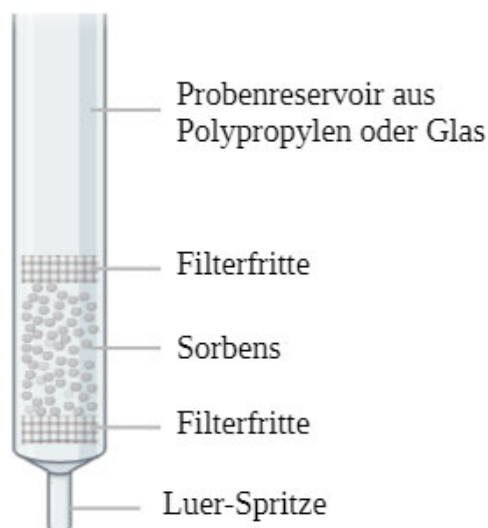


Abbildung 7: Extraktionssäule für die SPE. [Modifiziert nach Gey 2020], (Erstellt mit Biorender)

3.6 Flüssigchromatographie, Elektronenspray-Ionisation und Tandem-Massenspektrometrie

Die Kopplung von Flüssigchromatographie, Elektronenspray-Ionisation und Tandem-Massenspektrometrie (LC-ESI-MS/MS) kombiniert die Trennungsfähigkeit der LC mit der Empfindlichkeit und Selektivität der ESI und der strukturellen Information von MS/MS. Die LC trennt die Analyten zunächst basierend auf ihren Eigenschaften wie Polarität, Größe und Wechselwirkungen mit der stationären Phase, während die ESI die Ionenbildung für die Massenspektrometrie ermöglicht. Die MS/MS identifiziert und charakterisiert die Analyten auf molekularer Ebene [Buszewski 2012]. Die LC-Komponente beginnt mit einem Extrakt, welches in eine Spritze gefüllt wird. Dies wird dann in eine Säule injiziert, deren Länge zwischen 10 und 300 mm variieren kann. Die Säule ist mit einer stationären Phase wie z.B. Silikagel gefüllt. Die Analyten in der Probe interagieren während des Injektionsvorgangs mit der stationären Phase in der Säule. Moleküle, die eine stärkere Affinität für die stationäre Phase aufweisen, verbleiben länger in der Säule, während andere Moleküle, die von der mobilen Phase getragen werden, zuerst austreten [Garza 2020]. Bei der ESI werden dann die aus der Säule austretenden Verbindungen durch eine feine Kapillare oder Nadel geleitet, die unter Hochspannung steht. Diese Hochspannung erzeugt Ladungen in der Lösung, wodurch sich kleine Tröpfchen bilden, die eine stark erhöhte Oberflächenspannung aufweisen. Ein heißer Stickstoffstrom hilft, die Lösungsmittel, die die Probe enthalten, zu verdampfen. Durch das elektrische Feld werden diese Tröpfchen kontinuierlich kleiner, wobei die Analytmoleküle in den entstehenden Ionen verbleiben. Dieser Prozess der Desolvatisierung führt schließlich zur Bildung von Gasphasen-Ionen der Analytmoleküle. Dieser Nebel tritt wie ein Spray aus der Nadel in Form eines Kegels aus und wird anschließend durch ein kleines Vakuum in das Massenspektrometer geleitet [Kerbale 2009]. Im MS/MS durchläuft die Probe dann den Quadrupol, der aus vier Stäben mit einem alternierenden elektrischen Feld besteht. Dieses elektrische Feld sorgt dafür, dass nur Ionen mit einer spezifischen Masse in einer bestimmten Zeit hindurchgelassen werden, während andere Ionen abgelenkt werden. So können die Ionen nach ihrer Masse getrennt und nacheinander analysiert werden. Die Ionen passieren daraufhin eine Kollisionskammer, in der Vorläuferionen zu Fragmentionen zerfallen, wenn sie mit neutralen Gasatomen kollidieren. Die so erzeugten Fragmentionen werden in einem zweiten

Quadrupol anhand ihres Masse-zu-Ladungs-Verhältnisses weiter gefiltert. Schließlich werden die Ionen von einem Elektronenvervielfacher erfasst, der ein Massenspektrum erzeugt, das als gesamtes Ionenchromatogramm bekannt ist. Diese Methode ist äußerst vielseitig, da das Muster, in dem Ionen in den Quadrupolen und in der Kollisionszelle analysiert werden, entsprechend den Anforderungen der Probe modifiziert werden kann [Garza 2020]. Der Ablauf dieser Messmethode ist in Abbildung 8 dargestellt.

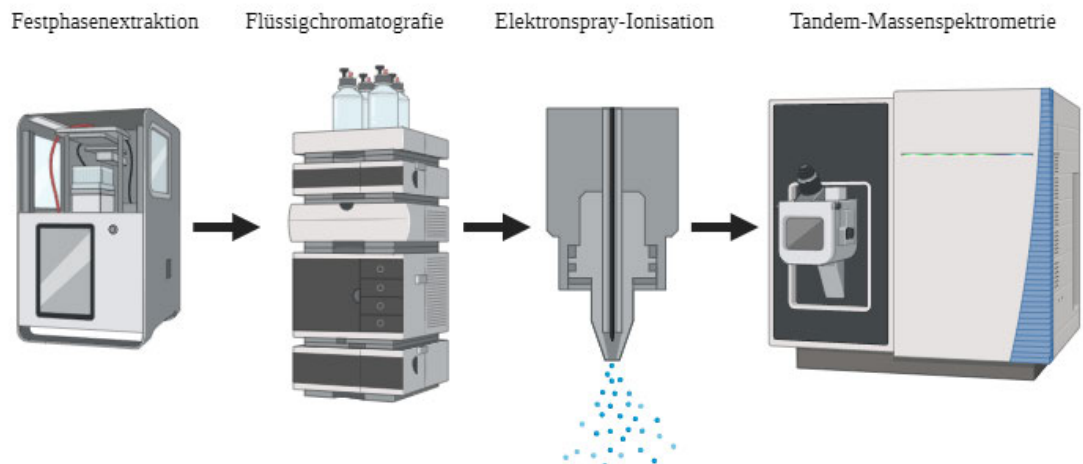


Abbildung 8: Schematischer Aufbau einer SPE-LC-ESI-MS/MS Kopplung. (Erstellt mit Biorender)

4 Materialien

Als Pflanzenkohle-Proben wurden Rückstellungen von Eurofins zur Verfügung gestellt.

4.1 Chemikalien

- Methanol (LC-MS grade) (Supelco, LiChrosolv, Merck KGaA)
- MPFAC-MXA 2000 ng/L (Wellington Laboratories)
- Aceton (Supelco, LiChrosolv, Merck KGaA)
- Acetonitril (Supelco, LiChrosolv, Merck KGaA)
- Tetrahydrofuran (VWR, BDH Chemicals)
- Ammoniak (w = 25 %, Supelco, LiChrosolv, Merck KGaA)
- Kaliumhydroxid (VWR, BDH Chemicals)
- Natriumhydroxid (Supelco, Emsure, Merck KGaA)
- Wasser (LC-MS grade) (Supelco, LiChrosolv, Merck KGaA)
- Ameisensäure (Supelco, LiChrosolv, Merck KGaA)
- Isopropanol (Supelco, LiChrosolv, Merck KGaA)
- Natriumchlorid (VWR, BDH Chemicals)
- PFT Mix-30 (Neochema)

4.2 Material

- Vials (Clean Pack 11,6 mm)
- Glaspipette (Labsolute, Th. Geyer GmbH & Co. KG)
- 50 mL PP Gefäß (Anton Paar)
- PE Cap für 50 mL Vial (Anton Paar)
- Einmalspritze 10 mL (Norm-Ject, Henke Sass Wolf)
- Einmal-Injektions-Kanüle (Sterican)
- Spritzenvorsatzfilter, Membran (Regenerierte Cellulose) 13 mm, Porengröße 0.2 µm (Chromafil)
- Extraktionsbecher Glas (Gerhardt)
- Halter für Extraktionshülsen (Gerhardt)
- Extraktionshülsen (superraffinierte Zellulose) (Hahnemühle Life Science)

- Siedeperlen
- Glaswolle
- Einsatzgestell 6-fach aus Edelstahl (Gerhardt)

4.3 Geräte

- Ultraschallbad (VWR Ultrasonic Cleaner USC-T)
- Zentrifuge (Eppendorf centrifuge 5702)
- SPEXos (Gerstel)
- Flüssigchromatograph (Agilent 1260 Infinity II)
- Massenspektrometer (Agilent 6495 LC/TQ)
- Multi-Purpose Sampler (Gerstel robotic pro smart series)
- Säule (InfinityLab Poroshell 120 EC-C18, 4.6 x 100 mm, 2.7 µm)
- Soxtherm (Gerhardt)

4.4 Laufmittel

- 990 mL Methanol, 10 mL Ammoniak 25 %
- 1000 mL Wasser, 500 µL Ameisensäure
- 990 mL Methanol, 10 mL Ammoniak 25 %, 500 µL Ameisensäure

5 Methoden

Um die Extraktionsmethode zur Gewinnung von PFAS aus Pflanzenkohle umfassend zu testen, wurden verschiedene Proben von Pflanzenkohlen aus unterschiedlichen Ausgangsmaterialien für die Versuche ausgewählt. Diese breite Auswahl ermöglichte es, die Methode gezielt auf ihre Effizienz, Robustheit und Anwendbarkeit bei unterschiedlichen Zusammensetzungen von Pflanzenkohlen zu evaluieren. Dabei wurde untersucht, wie effektiv die einzelnen Methoden PFAS aus den komplexen Strukturen der Pflanzenkohlen extrahieren können, unabhängig von der spezifischen chemischen Zusammensetzung oder den physikalischen Eigenschaften der einzelnen Proben. Folgende Proben wurden in den jeweiligen Versuchen verwendet:

Tabelle 1: Ausgangsmaterialien der Kohlenproben für die jeweiligen Versuche.

Versuch 1: Lösemittelvariationen	Versuch 3: Heißextraktion	Versuch 4: Verfahrenskenndaten
Biorückstände von Torfcoal		
Klärschlamm-Karbonisat		
Vollholz		
Schlamm		
Stammholz		Stammholz
Fichtenhackschnitzel		
Kuhmist	Kuhmist	
Pflanzen		
Lignin Biomasse		
Pfirsichkerne	Pfirsichkerne	
Whisky Treber	Whisky Treber	
Stroh		

Im zweiten Versuch wurden nur Blindwerte verwendet.

Für die Versuche wurde MPFAC-MXA als interner Standard verwendet. Dies ist eine vorgefertigte Lösung aus 9 verschiedenen ^{13}C -markierten bzw. ^{18}O -markierten PFAS. Ein interner Standard ist eine bekannte Substanz, die einer Probe zugesetzt wird, um die Analyseergebnisse zu verbessern und zu standardisieren. Der interne Standard besitzt ähnliche chemische Eigenschaften wie die Zielsubstanzen der Analyse, ist jedoch in einem kontrollierten und bekannten Verhältnis zur Probe vorhanden. Er wird verwendet,

um die Menge der Zielsubstanzen in der Probe zu berechnen, indem das Verhältnis der Signalintensitäten des internen Standards zur Signalintensität der Zielsubstanzen gemessen wird. Zusätzlich kam für den Versuch zu den Verfahrensparametern der PFT-Mix-30 als Kalibrierstandard zum Einsatz. Dabei handelt es sich um eine Mischung aus 30 verschiedenen PFAS, die mit Hilfe der 9 ^{13}C -markierten PFAS identifiziert werden können. Ein Kalibrierstandard ist eine Lösung mit genau bekanntem Gehalt, die verwendet wird, um die Instrumente und Methoden in der Analytik zu kalibrieren. Der Kalibrierstandard hilft dabei, die Genauigkeit und Präzision der analytischen Methode zu bestätigen.

5.1 Kaltextraktion (Ultraschallbad)

5.1.1 Lösemittelvariationen

Als Erstes wurde eine Lösung aus 500 mL Lösemittel und 250 μL MPFAC-MXA hergestellt. Von dieser Lösung wurden anschließend 10 mL zu jeweils 2 g der ausgewählten Proben hinzugefügt. Nach einstündiger Behandlung im Ultraschallbad wurde die Probe nachfolgend für 2 Minuten bei 3400 g zentrifugiert. Der Extrakt wurde dann mit einer Glaspipette in ein 11,6 mm Vial umgefüllt und mittels LC-ESI-MS/MS gekoppelt mit Online-SPE gemessen. Folgende Lösemittel wurden verwendet: Aceton, Acetonitril, Aceton-Acetonitril, Tetrahydrofuran (THF), Ethanol, Methanol, Methanol mit Ammoniak, Methanol mit Kaliumhydroxid, Methanol mit Natriumhydroxid.

Davon wurden die Lösemittel Aceton, Acetonitril, Aceton-Acetonitril, Tetrahydrofuran, Ethanol und Methanol in der vorherigen Praxisarbeit untersucht und Methanol mit Ammoniak, Methanol mit Kaliumhydroxid, Methanol mit Natriumhydroxid in dieser Arbeit. Die Lösemittel wurden aufgrund verschiedener Kriterien ausgewählt. PFAS-Moleküle sind polar, daher sollten geeignete Lösemittel eine ausreichende Polarität aufweisen, um eine effiziente Extraktion zu ermöglichen. Die Lösemittel sollten chemisch stabil sein und nicht mit den PFAS oder anderen Bestandteilen der Probe reagieren, um die Integrität der extrahierten Verbindungen zu gewährleisten und unerwünschte Reaktionen während des Extraktionsprozesses zu vermeiden. Die Lösemittel sollten außerdem mit den nachfolgenden analytischen Methoden kompatibel sein, die zur Analyse der extrahierten PFAS verwendet werden.

5.1.2 Spritzenfilter

Im zweiten Versuch wurden Blindwerte mithilfe von Einmalspritzen und Spritzenfiltern abgefüllt, um potenzielle Trübungen der Extrakte zu entfernen. Dafür wurden die Blindwerte mit der Einmalspritze aufgenommen und anschließend durch den Spritzenfilter in ein 11,6 mm Vial gefüllt und mittels LC-ESI-MS/MS gekoppelt mit Online-SPE gemessen. Für die Filtration von PFAS ist die Auswahl des geeigneten Filtermaterials entscheidend. In diesem Versuch wurden regenerierte Cellulosemembranen verwendet. Diese zeichnen sich durch ihre chemische Beständigkeit gegenüber vielen organischen Lösungsmitteln aus, einschließlich solcher, die bei der Extraktion von PFAS verwendet werden. Dadurch bleiben sie während des Filtrationsprozesses stabil und intakt. Die Porengröße dieser Membranen kann präzise eingestellt werden, um Verunreinigungen zurückzuhalten, während gleichzeitig PFAS-Moleküle passieren können, was eine effiziente Filtration ermöglicht. Darüber hinaus weisen regenerierte Cellulosemembranen geringe Hintergrundinterferenzen auf, was bedeutet, dass sie nur minimale Mengen an Verunreinigungen in die extrahierten Proben abgeben [Ide 2021].

5.2 Heißextraktion

Für die Heißextraktion wurden 2 g der Proben in eine Extraktionshülse eingewogen. Anschließend wurden 5 µL des internen Standards hinzugefügt und gut vermischt. Ein Löffel Natriumchlorid wurde ebenfalls hinzugefügt. In einen Extraktionsbecher wurden 100 mL Methanol sowie 3-5 Siedeperlen gegeben. Danach wurden ein Hülsengestell und die Extraktionshülse mit der Probe in den Becher eingesetzt. Schließlich wurde etwas Glaswolle in die Hülse gegeben. Die vorbereiteten Extraktionsbecher wurden anschließend in den Soxtherm eingesetzt. Die Extraktion wurde bei einer Temperatur von 200 °C über einen Zeitraum von zwei Stunden durchgeführt. Der Extrakt wurde dann, wie in den ersten Versuchen, mit einer Glaspipette in ein 11,6 mm Vial umgefüllt und mittels LC-ESI-MS/MS gekoppelt mit Online-SPE gemessen. Ein Abbild des verwendeten Soxtherms ist in Abbildung 9 zu sehen.



Abbildung 9: Soxtherm-Apparat. [Gerhardt]

5.3 Verfahrenskenndaten

Verfahrenskenndaten sind spezifische Parameter und Messwerte, die den Verlauf und die Leistung eines technischen oder industriellen Prozesses beschreiben. Diese Parameter sind wichtig, um die Effizienz, Qualität und Zuverlässigkeit des Prozesses zu überwachen und zu optimieren. Zu ihnen zählen Linearität, Richtigkeit, Präzision, Nachweis- und Bestimmungsgrenze, Selektivität und Robustheit. In dieser Arbeit werden nur die Punkte Linearität, Richtigkeit, Nachweis- und Bestimmungsgrenze behandelt. Die Linearität bezieht sich auf die Fähigkeit eines analytischen Verfahrens, Ergebnisse zu liefern, die direkt proportional zur Konzentration des Analyten innerhalb eines bestimmten Bereichs sind. Ein linearer Zusammenhang gewährleistet, dass die Ergebnisse über den gesamten Bereich der zu erwartenden Konzentrationen genau und präzise sind. Die Linearität ist notwendig, um die Konzentration des Analyten zuverlässig quantifizieren zu können. Die Richtigkeit eines Verfahrens beschreibt, wie nahe die Messergebnisse am tatsächlichen oder wahren Wert liegen. In analytischen Verfahren ist eine hohe Richtigkeit unerlässlich, um präzise und fundierte Entscheidungen treffen zu können. Das kann in wissenschaftlichen, industriellen oder regulatorischen Kontexten bedeuten, dass man basierend auf den Messergebnissen entscheidet, ob ein Produkt den Qualitätsstandards entspricht, ob bestimmte Umweltvorschriften eingehalten werden, oder ob weitergehende Untersuchungen erforderlich sind. Je höher die Richtigkeit, desto konsistenter und vergleichbarer sind die Resultate. Die Nachweisgrenze definiert die niedrigste Konzentration eines Analyten, die vom Verfahren noch zuverlässig erkannt werden kann, während die Bestimmungsgrenze die niedrigste Konzentration bezeichnet, die mit

akzeptabler Präzision und Richtigkeit gemessen werden kann. Diese Parameter geben Aufschluss über die Empfindlichkeit einer Methode. Je niedriger die Nachweis- und Bestimmungsgrenze, desto besser eignet sich die Methode, um geringe Konzentrationen einer Substanz zu erkennen und zu quantifizieren. Dies ist besonders wichtig für Substanzen, die gesetzlichen Grenzwerten unterliegen, wie etwa Schadstoffe in Lebensmitteln oder der Umwelt. Eine Methode mit niedrigen Nachweis- und Bestimmungsgrenzen ist leistungsfähig und ermöglicht die präzise Bestimmung selbst sehr geringer Substanzmengen.

Zur Ermittlung der Verfahrenskenndaten wurden 20 Proben zu je 1 g abgewogen und mit jeweils 5 µl des internen Standards versetzt. Anschließend erfolgte die Dotierung der Proben. Hierfür wurden festgelegte Konzentrationen des Kalibrierstandards (0,1; 1; 2,5; 3; 5; 20; 40; 60; 80; und 100 µg/kg) den einzelnen Proben hinzugefügt, wobei jede Konzentration in Doppelbestimmung getestet wurde. Nachdem die Proben mit den Standards versetzt wurden, wurden 10 mL Methanol mit 0,0570 mol/L KOH dazugegeben. Die Proben wurden für eine Stunde in ein Ultraschallbad gestellt und danach 2 Minuten bei 3400 g zentrifugiert. Der Extrakt wurde dann mit einer Glaspipette in ein 11,6 mm Vial umgefüllt und ebenfalls mittels LC-ESI-MS/MS gekoppelt mit Online-SPE gemessen.

6 Ergebnisse

Die Kohlenproben wurden mittels LC-ESI-MS/MS analysiert, um das Vorhandensein und die Konzentration von PFAS zu bestimmen. In dieser Arbeit wurden keine Kohlenproben mit vorab bekannten PFAS-Konzentrationen verwendet. Stattdessen wurde ein interner Standardmix, der verschiedene ^{13}C - bzw. ^{18}O -markierte PFAS enthielt, oder ein Kalibrierstandard der 30 PFAS mit bekannten Konzentrationen beinhaltet, den Kohlenproben zugesetzt. Die Analyse konzentrierte sich daher auf die Wiederfindung der zugesetzten PFAS in den Kohlenproben. Diese Vorgehensweise ermöglicht es, Rückschlüsse daraus zu ziehen, ob die Kohlen die PFAS trotz der angewandten Extraktionsmethode gebunden haben oder ob die PFAS nach der Extraktion noch nachweisbar sind. Die Balkendiagramme stellen die gemessenen Konzentrationen verschiedener PFAS in den untersuchten Kohlenproben dar. Die Chromatogramme wurden unter Verwendung der LC-ESI-MS/MS für die Untersuchung von PFAS in Pflanzenkohle erstellt. Die chromatographischen Bedingungen umfassten eine EC-C18, 4,6 x 100 mm, 2,7 μm Säule, folgende Laufmittel: A: Wasser mit 0,05% Ameisensäure, B: Methanol mit 0,25% Ammoniak und 0,05% Ameisensäure, C: Methanol mit 0,25% Ammoniak bei einer Flussrate von 1 mL/min. Die Proben wurden mit einem Injektionsvolumen von 50 μL injiziert.

6.1 Kaltextraktion (Ultraschallbad)

6.1.1 Lösemittelvariationen

Tabelle 2: Analysemöglichkeiten der einzelnen Proben mit den verschiedenen Lösemitteln.

Probe	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Biortückstände							x	x	x
Klärschlamm	x	x				x	x		x
Vollholz	x	x		x	x		x	x	x
Schlamm	x	x	x	x	x	x		x	x
Stammholz	x	x			x		x	x	x
Fichtenhackschnitzel							x	x	
Kuhmist	x	x	x		x		x	x	x
Pflanzen	x	x	x	x	x		x	x	x
Lignin Biomasse							x	x	
Pfirsichkerne							x	x	x
Whisky Treber							x	x	
Stroh	x	x		x	x		x	x	x

In Tabelle 2 sind die Analysemöglichkeiten der Proben mit verschiedenen Lösemitteln dargestellt. Die Lösemittel wurden mit Zahlen wie folgt abgekürzt: 1 = Methanol, 2 = Ethanol, 3 = Aceton, 4 = Acetonitril, 5 = Aceton-Acetonitril, 6 = THF, 7 = Methanol mit Natriumhydroxid, 8 = Methanol mit Kaliumhydroxid, 9 = Methanol mit Ammoniak. Auffällig ist, dass mit bestimmten Lösemitteln wie Tetrahydrofuran (6) deutlich weniger Proben analysiert werden können als mit Lösemitteln wie Methanol in Kombination mit Kaliumhydroxid (8) oder Natriumhydroxid (7), da diese Proben aufgrund von Trübungen zu unklar sind, um gemessen zu werden. Die Proben Pflanzen und Schlamm können mit acht der getesteten Lösemittel analysiert werden, wohingegen die Analyse von Lignin Biomasse und Whisky Treber nur mit zwei Lösemitteln möglich war. Die meisten Proben konnten mit Methanol in Verbindung mit Kaliumhydroxid oder Natriumhydroxid gemessen werden. Die Daten für Aceton, Acetonitril, das Aceton-Acetonitril-Gemisch, THF und Methanol wurden aus der Praxismodularbeit übernommen.

Tabelle 3: Wiederfindungsraten von Methanol mit Ammoniak und Methanol mit Kaliumhydroxid.

	¹³ C4- PFBA	¹³ C2- PFHxA	¹⁸ O2- PFHxS	¹³ C4- PFOA	¹³ C4- PFOS	¹³ C5- PFNA	¹³ C2- PFUnDA	¹³ C2- PFDODA	¹³ C2- PFDA
Biorückstände KOH	71%	81%	99%	99%	103%	98%	104%	105%	107%
Biorückstände NH ₃	127%	118%	108%	109%	104%	107%	104%	99%	104%
Vollholz KOH	61%	75%	89%	86%	96%	90%	87%	89%	93%
Vollholz NH ₃	60%	103%	106%	107%	100%	105%	105%	103%	107%
Schlamm KOH	59%	45%	72%	57%	77%	59%	55%	54%	37%
Schlamm NH ₃	58%	39%	71%	57%	73%	60%	50%	37%	64%
Stammholz KOH	84%	88%	96%	95%	96%	97%	95%	98%	97%
Stammholz NH ₃	79%	106%	104%	109%	102%	107%	103%	99%	102%
Kuhmist KOH	66%	16%	44%	26%	30%	27%	24%	21%	16%
Kuhmist NH ₃	59%	10%	39%	17%	45%	20%	16%	11%	17%
Pflanzen KOH	58%	81%	89%	84%	97%	90%	98%	95%	98%
Pflanzen NH ₃	43%	93%	105%	105%	103%	107%	102%	102%	107%
Pfirsichkerne KOH	71%	85%	90%	89%	100%	94%	100%	100%	104%
Pfirsichkerne NH ₃	83%	115%	105%	107%	101%	104%	100%	103%	101%
Stroh KOH	65%	86%	90%	89%	99%	94%	98%	104%	108%
Stroh NH ₃	46%	99%	101%	102%	99%	104%	99%	96%	100%

Tabelle 3 zeigt die Wiederfindungsraten der PFAS mit Methanol in Kombination mit Ammoniak und Methanol in Kombination mit Kaliumhydroxid. Abgebildet sind ausschließlich Proben, die mit beiden Lösemitteln gemessen werden konnten. Die Probe Klärschlamm konnte nur mit Methanol mit Ammoniak analysiert werden und die Proben Fichtenhackschnitzel, Lignin Biomasse und Whisky Treber konnten nur mit Methanol mit Kaliumhydroxid analysiert werden. Diese Proben sind daher nicht in der Tabelle dargestellt. Es ist erkennbar, dass die Wiederfindungsraten der einzelnen PFAS bei beiden Lösemitteln ähnliche Muster aufweisen. Jedoch ist zu sehen, dass viele Werte bei der Verwendung von Methanol mit Ammoniak höher ausfallen. Die Proben Schlamm und Kuhmist zeigen bei beiden Lösemitteln die niedrigsten Wiederfindungsraten. Zudem variieren die Werte der einzelnen PFAS innerhalb dieser Proben stärker als bei anderen Proben. Häufig sind die Wiederfindungsraten von ¹³C4-PFBA in den Proben niedriger als die anderer PFAS, jedoch ist dieser Wert speziell in den Proben Schlamm und Kuhmist höher.

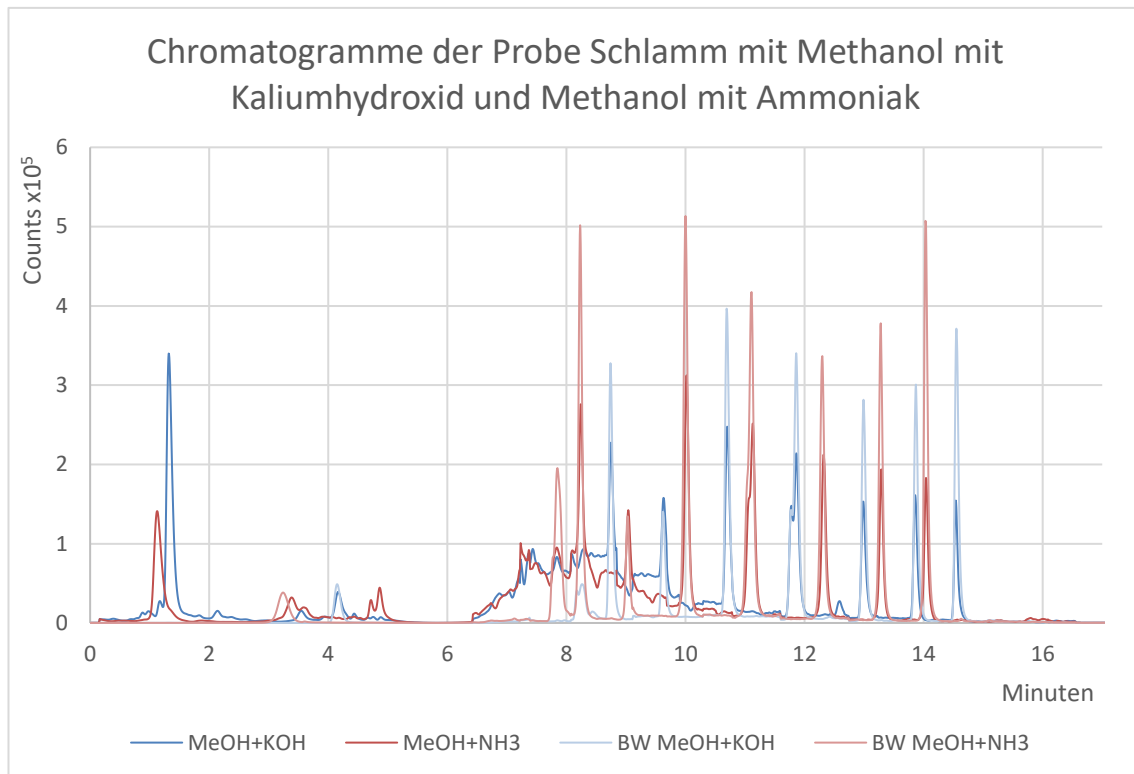


Abbildung 10: Chromatogramm der Probe Schlamm mit MeOH+KOH und MeOH+NH₃ mit den zugehörigen Blindwerten.

Abbildung 10 zeigt die Chromatogramme der Schlammprobe, die mit den Lösemitteln Methanol in Kombination mit Kaliumhydroxid und Methanol in Kombination mit Ammoniak extrahiert wurden. Die Blindwerte der Lösemittel sind in einer helleren Farbvariante dargestellt. Dies ermöglicht die Erkennung eines erhöhten Hintergrundrauschens nach der Extraktion mit beiden Lösemitteln. Zusätzlich sind bei beiden Lösemitteln zusätzliche Peaks sichtbar. Bei der Verwendung von Methanol mit Kaliumhydroxid weisen nicht alle Peaks eine optimale Form auf.

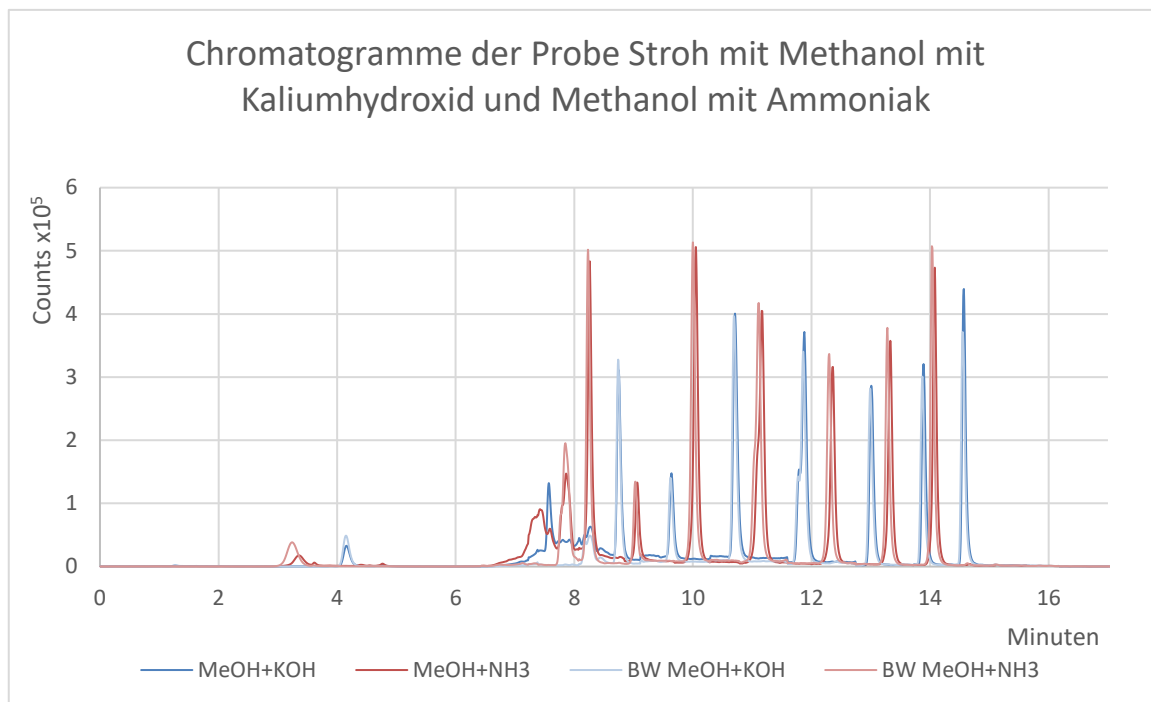


Abbildung 11: Chromatogramm der Probe Stroh mit MeOH+KOH und MeOH+NH₃ mit den zugehörigen Blindwerten.

In Abbildung 11 sind die Chromatogramme der Strohprobe dargestellt, die mit Methanol mit Kaliumhydroxid sowie Methanol mit Ammoniak extrahiert wurden, sowie die jeweils dazugehörigen Blindwerte. Im Vergleich zu den Chromatogrammen der Schlammprobe sind hier weniger Matrixeffekte erkennbar. Ein leichtes Hintergrundrauschen ist jedoch auch hier zu erkennen. Zusätzliche Peaks sind bei dieser Probe nicht zu erkennen. Bei der Verwendung von Methanol mit Kaliumhydroxid weisen wie bei der Schlammprobe nicht alle Peaks eine optimale Form auf.

6. 1.2 Spritzenfilter

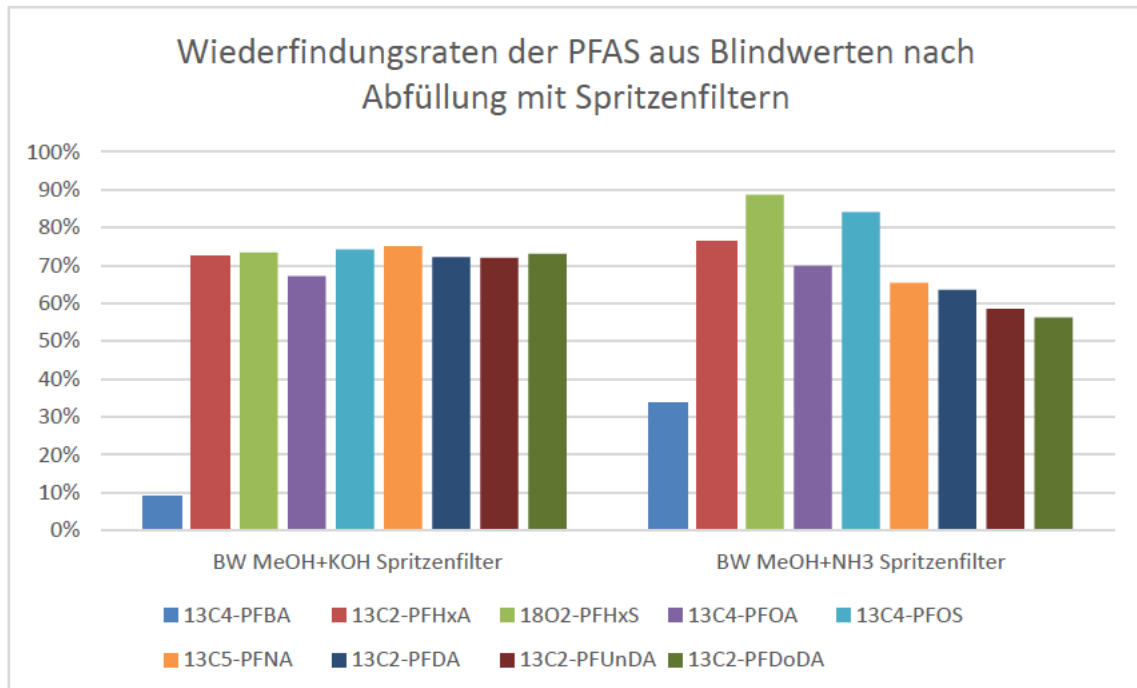


Abbildung 12: Wiederfindungsraten der PFAS aus Blindwerten nach Abfüllung mit Spritzenfiltern.

In Abbildung 12 sind die Wiederfindungsraten der PFAS von Blindwerten von Methanol versetzt mit Kaliumhydroxid (links) und Methanol versetzt mit Ammoniak (rechts) dargestellt, die mit Spritzenfiltern abgefüllt wurden. Die 100 % basieren auf einem Blindwert des jeweiligen Lösemittels ohne Extraktion, abgefüllt mit Glaspipetten. Es zeigt sich deutlich, dass die Wiederfindungsraten der Blindwerte bei Verwendung von Spritzenfiltern niedriger sind. Besonders auffällig sind die Werte von $^{13}\text{C}_4\text{-PFBA}$, die sehr gering ausfallen.

6.3 Heißextraktion

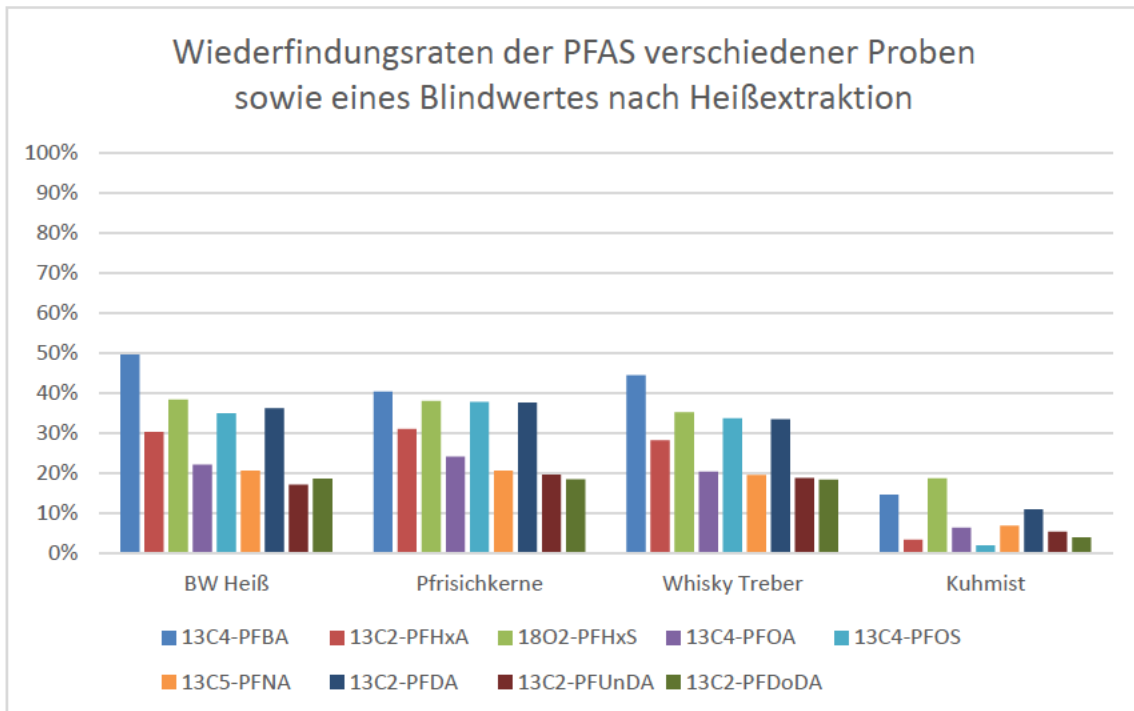


Abbildung 13: Wiederfindungsraten der PFAS verschiedener Proben sowie eines Blindwertes nach Heißextraktion.

Abbildung 13 zeigt die Wiederfindungsraten der PFAS verschiedener Proben sowie eines Blindwertes nach Heißextraktion. Die 100 % basieren auf einem Blindwert aus Methanol mit internem Standard ohne Extraktion. Es wird deutlich, dass die Wiederfindungsraten nach der Heißextraktion geringer ausfallen. Die Proben Pfrsichkerne und Whisky Treber zeigen sehr ähnliche Wiederfindungsraten, welche auch dicht bei den Werten des Blindwertes liegen. Die Kuhmistprobe hingegen zeigt die niedrigsten Werte.

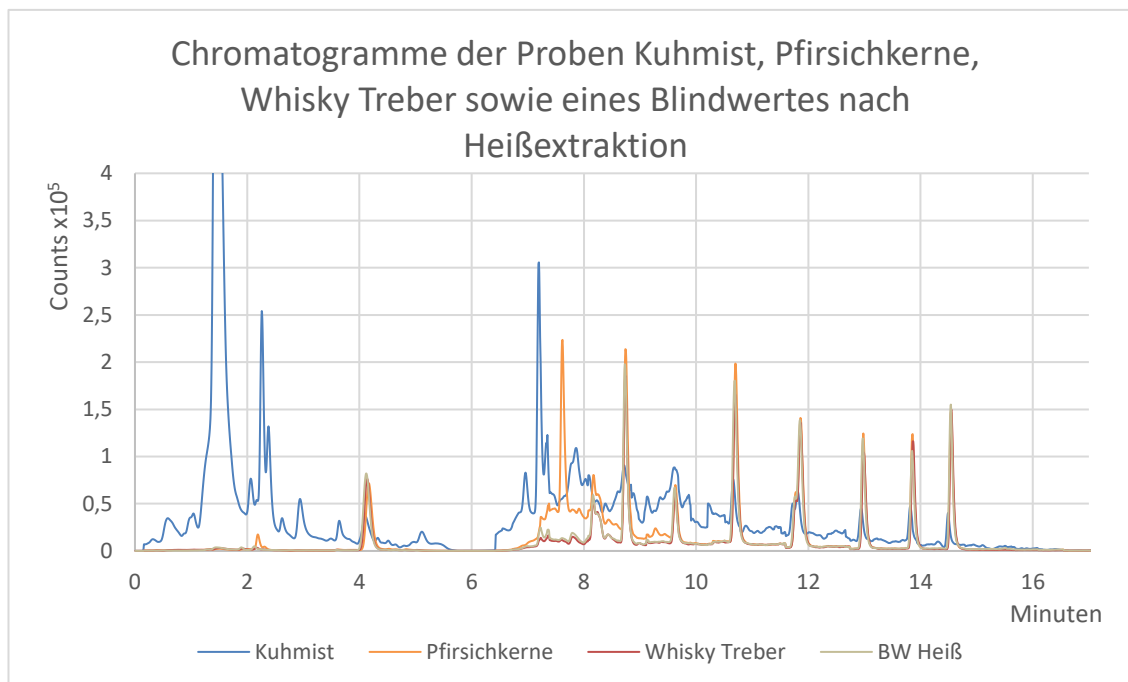


Abbildung 14: Chromatogramme der Proben Kuhmist, Pfirsichkerne, Whisky Treber sowie eines Blindwertes nach Heißextraktion.

In Abbildung 14 sind die Chromatogramme der Proben Kuhmist, Pfirsichkerne und Whisky Treber sowie eines Blindwertes nach Heißextraktion dargestellt. Das Chromatogramm der Probe Whisky Treber zeigt kaum Matrixeffekte auf. Im Gegensatz dazu ist bei den Proben Kuhmist und Pfirsichkerne ein erhöhtes Hintergrundrauschen zu sehen. Zusätzlich sind bei der Kuhmistprobe viele Peaks nicht mehr erkennbar. Vor Minute zwei ist ein mit ca. 8×10^5 Counts sehr hoher, undefinierter Peak zu sehen und wird in dieser Abbildung abgeschnitten, um die Chromatogramme der anderen Proben sichtbar darzustellen.

6.4 Verfahrenskenndaten

Um die Ergebnisse auszuwerten und die Parameter der untersuchten Verfahrenskenndaten zu bestimmen wurde ein von Eurofins verwendetes Programm genutzt. Die Berechnung der Bestimmungsgrenze wurde gemäß DIN 32 645 durchgeführt.

In folgender Tabelle sind die Ergebnisse zusammengefasst.

Tabelle 4: Ergebnisse der Verfahrenskenndaten.

	r	sy [norm. FE]	sx0 [µg/kg]	Vx0 [%]	NG [µg/kg]	EG [µg/kg]	BG [µg/kg]
PFBA	0,999	0,087	0,883	2,832	1,352	2,704	6,559
PFPeA	0,999	0,066	0,971	3,116	1,487	2,974	7,200
PFBS	0,999	0,021	1,210	1,210	0,578	1,156	2,837
HPFH _p A	0,999	0,299	1,472	4,877	3,036	6,072	14,80
4:2-FTS	0,999	0,089	0,921	2,955	1,410	2,821	6,836
PFH _x A	0,999	0,105	0,884	2,838	1,355	2,710	6,572
PFPeS	0,999	0,033	0,583	1,870	0,893	1,786	4,361
PFH _x S	0,999	0,116	0,967	3,105	1,482	2,964	7,176
PFH _p A	0,999	0,353	0,927	2,973	1,871	3,741	9,123
PFH _p S	0,999	0,030	0,940	3,016	1,897	3,795	9,252
PFOA	0,999	0,095	0,812	2,690	1,675	3,349	8,236
6:2-FTS	0,999	0,047	0,606	1,944	1,223	2,446	5,996
CDPOS	0,999	0,001	1,474	4,885	3,041	6,082	14,826
PFOS	0,999	0,017	0,201	0,646	0,308	0,616	1,520
PFNA	0,999	0,101	0,869	2,790	1,755	3,510	8,566
PFOSA	0,999	0,113	1,530	5,07	3,156	6,311	15,375
PF-3,7-DMOA	0,999	0,086	0,816	2,618	1,647	3,294	8,046
PFNS	0,999	0,038	0,982	3,150	1,982	3,964	9,657
PFD _e A	0,999	0,034	0,299	0,960	0,458	0,917	2,255
8:2-FTS	0,999	0,127	1,732	5,982	3,685	7,370	18,062
DPOSA	0,999	0,005	1,208	4,323	2,487	4,973	12,166
H4PFUnA	0,998	0,026	1,878	6,222	3,873	7,747	18,810
PFD _e S	0,999	0,033	0,954	3,162	1,969	3,937	9,661
PFUnDA	0,999	0,091	0,856	2,748	1,729	3,458	8,441
PFUnS	0,999	0,018	0,784	2,516	1,583	3,166	7,737
PFD _o DA	0,999	0,116	1,008	3,234	2,035	4,069	9,911
PFD _o S	0,999	0,013	0,771	2,474	1,181	2,362	5,744
PFT _r DA	0,999	0,090	0,981	3,149	1,503	3,006	7,275
PFT _r S	0,999	0,007	0,675	2,414	1,389	2,777	6,845
PFT _e DA	0,999	0,042	0,828	2,657	1,269	2,537	6,161

Legende: r: Korrelationskoeffizient, sy: Reststandardabweichung, sx0: Verfahrensstandardabweichung, Vx0: Relative Verfahrensstandardabweichung, NG: Nachweisgrenze, EG: Erfassungsgrenze, BG: Bestimmungsgrenze.

Tabelle 5: Wiederfindung der PFAS bei den hinzugegebenen Konzentrationen in Prozent.

Konz. [µg/kg]	0,1	1	2,5	3	5	20	40	60	80	100
PFBA	0	14,18	38,90	43,43	49,26	56,85	58,58	59,33	62,29	61,39
PFPeA	35,76	35,39	38,67	38,21	39,19	36,53	40,96	41,49	42,58	42,31
PFBS	101,9	66,09	69,46	71,50	71,25	68,53	70,94	70,93	71,68	70,77
HPFHpA	22,03	45,39	53,65	52,54	58,20	55,67	59,45	65,12	70,20	72,14
4:2-FTS	52,81	50,18	53,71	53,63	54,42	52,56	54,18	53,89	54,35	52,31
PFHxA	0	5,11	42,03	47,11	53,23	58,12	60,69	62,79	64,00	65,15
PFPeS	54,03	78,45	87,54	88,42	90,61	88,29	88,90	89,88	92,30	91,47
PFHxS	35,47	49,43	57,14	58,41	58,67	57,36	59,97	61,08	63,64	62,70
PFHpA	30,12	47,82	53,58	54,12	55,87	58,58	55,15	55,56	59,85	59,94
PFHpS	32,59	54,72	60,85	63,00	61,75	59,53	63,17	65,35	61,86	59,50
PFOA	58,99	54,99	60,88	61,78	59,95	59,11	60,24	62,83	66,92	66,73
6:2-FTS	26,97	43,72	49,24	50,35	50,31	48,04	45,47	46,87	46,70	44,75
CDPOS	0	30,36	31,47	44,05	40,65	43,14	42,98	48,90	53,02	54,55
PFOS	44,05	47,86	51,35	51,30	53,17	53,36	53,51	53,33	53,06	53,53
PFNA	17,84	51,15	59,11	58,30	60,08	60,26	59,03	63,66	64,19	65,82
PFOSA	78,50	80,05	86,59	83,01	85,54	98,76	95,86	92,74	80,29	82,89
PF-3,7- DMOA	35,31	48,88	54,30	54,14	57,12	55,70	55,53	59,21	61,16	62,16
PFNS	32,95	46,23	53,77	51,18	49,94	50,83	53,89	55,71	54,43	52,54
PFDeA	22,86	48,65	56,18	54,10	53,31	59,57	59,43	60,26	59,48	59,53
8:2-FTS	26,30	41,46	43,62	43,30	42,51	41,40	40,68	39,40	36,10	33,94
DPOSA	15,09	21,97	44,14	44,79	42,88	42,81	43,53	41,59	38,76	36,22
H4PFUnA	70,75	49,13	52,24	50,75	54,20	58,60	58,64	64,51	69,80	70,92
PFDeS	44,75	43,56	51,81	51,78	56,04	55,76	53,70	57,84	60,80	59,04
PFUnDA	32,38	46,27	57,64	54,09	63,62	55,32	57,05	59,72	60,05	61,47
PFUnS	69,00	49,78	56,41	59,02	59,27	56,95	56,33	59,03	57,08	55,68
PFDoDA	40,32	46,14	50,44	58,47	54,39	55,99	54,76	60,15	60,16	64,09
PFDoS	48,49	46,88	55,93	57,35	57,06	56,13	57,21	59,83	57,95	57,61
PFTTrDA	14,22	41,91	47,95	51,52	49,33	49,51	51,94	50,44	53,39	52,39
PFTTrS	111,66	47,10	51,88	53,07	51,76	48,73	50,76	52,24	50,00	48,88
PFTeDA	29,84	42,04	48,20	48,76	47,88	48,89	52,71	52,93	51,81	51,07

In Tabelle 5 sind die Wiederfindungsraten der einzelnen PFAS bei den jeweiligen hinzugefügten Konzentrationen zu sehen. Bei den Verbindungen PFBA, PFHxA und CDPOS ist bei der Konzentration 0,1 µg/kg eine Wiederfindung von null Prozent zu sehen. Auch bei vielen anderen Verbindungen ist die Wiederfindung bei dieser Konzentration meist am geringsten. Die Verbindungen PFBS, H4PFUnA, PFUnS und PFTTrS weisen jedoch bei dieser geringen Konzentration die höchsten Werte auf.

7 Diskussion

Die unterschiedlichen Analysemöglichkeiten der Proben mit verschiedenen Lösemitteln, wie in Tabelle 2 dargestellt, zeigen, dass die Wahl des Lösemittels entscheidend für die Effizienz und Genauigkeit der Analyse ist. Mit Tetrahydrofuran konnten deutlich weniger Proben analysiert werden als mit Lösemitteln wie Methanol in Kombination mit Kaliumhydroxid oder Natriumhydroxid. THF ist ein aprotisches, mittelpolares Lösemittel mit einem breiten Löslichkeitsspektrum für organische Verbindungen. Jedoch ist es weniger effektiv für die Extraktion polarer PFAS, da diese Moleküle ionische Charakteristika aufweisen und eine höhere Affinität zu polaren Lösemitteln haben [Dickman 2023]. Zusätzlich gelangt THF aufgrund seiner größeren Molekülgröße weniger in die Mikroporen der Pflanzenkohle. Methanol ist ein polares, protisches Lösemittel, das durch Zugabe von Basen wie KOH oder NaOH eine hohe Löslichkeit für PFAS erreicht. Polare Lösemittel wie Methanol können besser mit den polaren Kopfgruppen der PFAS interagieren, was die Extraktionseffizienz erhöht [EPA 2022]. Da die Kombinationen aus Methanol mit Kaliumhydroxid sowie Methanol mit Ammoniak die vielversprechendsten Ergebnisse lieferten, wurden weiterführende Analysen auf diese Lösungsmittel beschränkt.

Tabelle 3 zeigt die Wiederfindungsraten von PFAS die mit Methanol in Kombination mit Ammoniak und Methanol in Kombination mit Kaliumhydroxid extrahiert wurden. Die Analyse der Proben mit beiden Lösemittelkombinationen weist ähnliche Muster in den Wiederfindungsraten der einzelnen PFAS auf. Jedoch sind viele Werte bei der Verwendung von Methanol mit Ammoniak höher. Ammoniak erhöht die Löslichkeit der PFAS durch Bildung von Ammonium-PFAS-Komplexen. Diese Komplexe sind in Methanol gut löslich, was die Extraktionsausbeute verbessert [Liu 2020]. Obwohl Kaliumhydroxid die Ionisierung der PFAS unterstützt, kann die Extraktionsausbeute niedriger sein als bei Ammoniak, da die gebildeten Kaliumsalze der PFAS weniger löslich in Methanol sind als die Ammoniumsalze. Im Gegensatz dazu konnten mehr Proben mit Methanol mit KOH analysiert werden. Methanol mit KOH könnte eine bessere Löslichkeit der Probenbestandteile gewährleisten, und somit zu klareren Lösungen führen. Andererseits könnte Ammoniak in Methanol dazu führen, dass bestimmte Bestandteile ausfallen oder sich kolloidale Partikel bilden, die die Lösung

trüben [EPA 2022]. Die Schlamm- und Kuhmistproben zeigen beide die niedrigsten Wiederfindungsraten bei beiden Lösemittelkombinationen auf. Dies kann auf die komplexe Matrix dieser Proben zurückgeführt werden. Schlamm enthält hohe Mengen an organischem Material und möglicherweise Metallionen, die die PFAS binden und deren Extraktion erschweren. Kuhmist weist eine heterogene Zusammensetzung auf und enthält lipophile Substanzen, die ebenfalls PFAS binden können. Dies führt zu stärkeren Variationen der Werte der einzelnen PFAS innerhalb der Proben. [Dickman 2023]. Häufig sind die Wiederfindungsraten von $^{13}\text{C}_4$ -PFBA in den Proben niedriger als die anderer Verbindungen. Dies liegt an der geringeren Kettenlänge und damit an der unterschiedlichen Löslichkeit und chemischen Interaktion von $^{13}\text{C}_4$ -PFBA mit den Probenmatrices [Lui 2020]. Die kürzere Kettenlänge von $^{13}\text{C}_4$ -PFBA (siehe Anhang 2.6 S. 58) im Vergleich zu langkettigen PFAS führt dazu, dass diese leichter eine Matrix durchdringen und eine stärkere Bindungsaffinität zu bestimmten Matrixbestandteilen aufweisen, besonders wenn die Matrix polare Gruppen enthält. [Kjølholt 2015]. In den Proben Schlamm und Kuhmist ist der Wert für $^{13}\text{C}_4$ -PFBA höher, was auf spezifische Wechselwirkungen zwischen $^{13}\text{C}_4$ -PFBA und den Bestandteilen dieser Proben hinweist, die die Extraktion erleichtern. Die Metallionen in Schlamm können Komplexe mit $^{13}\text{C}_4$ -PFBA bilden und dessen Extraktion erleichtern. In Kuhmist könnten organische Säuren oder andere polare Substanzen die Löslichkeit von $^{13}\text{C}_4$ -PFBA erhöhen [Dickman 2023; Keršňáková 2024].

Abbildung 10 zeigt die Chromatogramme der Schlammprobe, die mit den Lösemitteln Methanol in Kombination mit Kaliumhydroxid und Methanol in Kombination mit Ammoniak extrahiert wurden. Das erhöhte Hintergrundrauschen nach der Extraktion ist auf Matrixeffekte zurückzuführen. Die zusätzlichen Peaks, die nach der Extraktion sichtbar sind, können von Co-Eluenten stammen, dabei handelt es sich um Substanzen, die zusammen mit den Zielanalyten extrahiert und detektiert werden. Diese Co-Eluenten können aus der Probe selbst oder aus den Reagenzien stammen [EPA 2022]. Beispielsweise kann die Reaktion von Kaliumhydroxid oder Ammoniak mit bestimmten Bestandteilen der Schlammprobe neue Verbindungen bilden, die in den Chromatogrammen erscheinen. Die suboptimale Form einiger Peaks bei der Verwendung von Methanol mit Kaliumhydroxid kann auf unzureichende Löslichkeit bestimmter Analyten oder ihrer Reaktionsprodukte in dieser Lösemittelkombination hinweisen.

Kaliumhydroxid ist eine starke Base und kann zu einer starken Ionisierung der PFAS führen, was die Detektion und die chromatographische Trennung beeinflussen kann. Dies führt zu breiteren oder unsymmetrischen Peaks [Zeidabadi 2023].

Abbildung 11 zeigt die Chromatogramme der Strohprobe, die mit Methanol mit Kaliumhydroxid sowie Methanol mit Ammoniak extrahiert wurden. Im Vergleich zu den Chromatogrammen der Schlammprobe sind hier weniger Matrixeffekte erkennbar. Im Vergleich zu Schlamm weist Stroh eine einfachere Matrix auf, die weniger organisches Material und potenziell störende Ionen enthält. Dies führt zu weniger ausgeprägten Matrixeffekten und einem insgesamt saubereren Chromatogramm. Das leichte Hintergrundrauschen in den Chromatogrammen der Strohprobe kann auf ähnliche Gründe wie bei der Schlammprobe zurückgeführt werden, jedoch in geringerem Ausmaß. Selbst bei einfacheren Matrices können kleine Mengen an Verunreinigungen oder ungelösten Bestandteilen der Probe das Rauschen erhöhen [Hu 2023]. Auch bei der Strohprobe zeigen einige Peaks bei der Verwendung von Methanol mit Kaliumhydroxid eine suboptimale Form. Dies bestätigt, dass die Kombination von Methanol mit Kaliumhydroxid nicht ideal für alle Analyten ist, da die starke Basizität des Kaliumhydroxids die chromatographische Trennung beeinträchtigen kann [Zeidabadi 2023].

Abbildung 12 zeigt die Wiederfindungsraten der Blindwerte von Methanol versetzt mit Kaliumhydroxid und Methanol versetzt mit Ammoniak, die mit Spritzenfiltern aus regenerativer Cellulose abgefüllt wurden. Die niedrigeren Wiederfindungsraten bei Verwendung von Spritzenfiltern im Vergleich zu Glaspipetten weisen auf die Adsorption der Analyten am Filtermaterial hin. Regenerative Cellulose hat eine höhere Polarität der Oberfläche im Vergleich zu Glaspipetten, was zu einer stärkeren Wechselwirkung mit polaren oder ionischen Substanzen wie PFAS führen kann. Regenerative Cellulose kann auch mechanische Retentionseffekte haben, bei denen die Porenstruktur des Filters bestimmte Analyten zurückhält. Dies ist besonders relevant für kleinere und polarere Moleküle, die stärker an der Oberfläche des Filters haften bleiben können [Lewandowski 2023]. $^{13}\text{C}_4\text{-PFBA}$ zeigt besonders niedrige Wiederfindungsraten. Dies könnte auf die spezifischen physikochemischen Eigenschaften dieses Analyten zurückzuführen sein. Diese könnten die Interaktion mit der regenerativen Cellulose verstärken, was zu höheren Verlusten durch Adsorption führt. Kurzkettige PFAS sind

tendenziell anfälliger für Verluste durch Oberflächenadsorption aufgrund ihrer höheren Mobilität und ihres höheren Diffusionsvermögens [EPA 2022; Calore 2023].

Abbildung 13 zeigt die Wiederfindungsraten der Proben Kuhmist, Pfirsichkerne und Whisky Treber sowie einen Blindwert nach Heißextraktion. Als Lösemittel wurde Methanol ausgewählt, da für dieses bereits ein entsprechendes Programm im Soxtherm-System verfügbar ist. Die 100 Prozent beziehen sich auf einen Methanol-Blindwert ohne Extraktion. Es ist deutlich zu erkennen, dass die Wiederfindungsraten nach der Heißextraktion sehr niedrig sind und signifikante Schwankungen bei den einzelnen Werten auftreten. Diese Unterschiede sind auf die variierenden Zusammensetzungen und spezifischen chemischen Eigenschaften der PFAS zurückzuführen. Entgegen den Erwartungen sind die Werte für PFBA höher im Vergleich zu anderen PFAS. Dies ist darauf zurückzuführen, dass kurzkettige PFAS eine geringere Affinität zur Oberflächenadsorption im Soxtherm aufweisen. Im Gegensatz dazu neigen langkettige PFAS stärker zur Ablagerung und Adsorption innerhalb des Soxtherms, was deren Extraktion erschwert und zu niedrigeren Wiederfindungsraten führt [Du 2014].

Abbildung 14 zeigt die Chromatogramme der Proben Kuhmist, Pfirsichkerne und Whisky Treber sowie eines Blindwertes nach Heißextraktion. Es ist zu beobachten, dass die Chromatogramme des Blindwertes und der Whisky Treber relativ geringe Matrixeffekte aufweisen. Dies deutet darauf hin, dass die Matrix der Proben wenig interferierend ist. Im Gegensatz dazu zeigen die Chromatogramme der Proben Kuhmist und Pfirsichkerne signifikant erhöhtes Hintergrundrauschen. Dies wird durch eine hohe Konzentration von Störstoffen in diesen Proben verursacht, welche das analytische Signal beeinflussen [Williams 2023]. Besonders auffällig ist die Kuhmistprobe, die ein hohes Hintergrundrauschen aufweist, sodass viele Peaks nicht erkennbar sind. Kuhmist enthält eine Vielzahl organischer und anorganischer Verbindungen. Die Komplexität der Matrix kann zu einem hohen Hintergrundrauschen führen und das Signal der spezifischen Verbindungen überlagern [Konieczka 2010]. Der sehr hohe, undefinierte Peak, der vor Minute zwei auftritt, deutet darauf hin, dass eine hohe Konzentration von Störsubstanzen vorhanden ist, die die Detektion der Zielanalyten beeinträchtigen [Miller 2010].

Die Tabelle 4 liefert eine Übersicht über die einzelnen Parameter der untersuchten Verfahrenskenndaten, die entscheidend für die Beurteilung der Leistungsfähigkeit der analytischen Methode sind. Der Korrelationskoeffizient ist bei allen PFAS sehr hoch, also

nahe eins, was auf eine sehr gute Übereinstimmung zwischen den gemessenen und den theoretischen Werten hinweist. Dies deutet auf eine sehr gute Genauigkeit der Messmethoden hin. Dies ist wichtig, da es bedeutet, dass die Methode zuverlässig ist, unabhängig davon, ob die Konzentrationen niedrig oder hoch sind. Der Grund für diese hohe Linearität könnte in der sorgfältigen Auswahl und Vorbereitung der Standards sowie in der robusten Methodik der LC-ESI-MS/MS-Analyse liegen, die in der Lage ist, selbst in komplexen Matrizes konsistente Signale zu liefern. Die Reststandardabweichung zeigt, wie stark die Messwerte von der theoretischen Kalibriergerade abweichen. Die Analyten PFOS, PFDoS und CDPOS zeigen sehr niedrige s_y -Werte, was auf eine hohe Präzision der Methode hinweist. Ein möglicher Grund könnte sein, dass diese Verbindungen in der Probe besonders stabil sind und daher wenig Schwankungen in den Messergebnissen auftreten. Zudem könnte die Ionisierungseffizienz dieser Verbindungen besonders hoch und konstant sein, was zu geringeren Abweichungen führt. HPFHpA, PFHpA und 8:2-FTS haben höhere s_y -Werte, was auf eine größere Streuung in den Messungen hinweist. Das könnte auf eine variablere Ionisierung, mögliche Matrixeffekte oder unterschiedliche Extraktions- und Stabilitätseigenschaften dieser Analyten zurückzuführen sein. Beispielsweise könnte HPFHpA aufgrund seiner spezifischen molekularen Struktur (z.B. Größe und Polarität) weniger konsistent ionisiert oder in der Matrix stabil sein, was zu diesen höheren Abweichungen führt. Die relative Verfahrensstandardabweichung spiegelt die Konsistenz der Messungen im Verhältnis zur Konzentration wider und ist ein direkter Indikator für die Präzision der Methode. Niedrige s_x -Werte deuten darauf hin, dass die Methode für diese Analyten besonders präzise ist. PFOS, als eine der am häufigsten untersuchten PFAS, ist bekannt für seine stabile und gut dokumentierte analytische Verhaltensweise, was zu diesen niedrigen Werten führen könnte. Die stabile und gut reproduzierbare Ionisierung sowie die einfache Detektierbarkeit aufgrund ihrer molekularen Eigenschaften tragen dazu bei. Höhere Werte könnten auf Schwierigkeiten bei der Messgenauigkeit zurückzuführen sein. Dies könnte durch unterschiedliche Faktoren beeinflusst werden, wie z.B. die komplexere Struktur der Verbindungen, die das Ionisierungsverhalten und die Fragmentierung während der Massenspektrometrie beeinflusst. Beispielsweise könnten die längere Kettenlänge oder die funktionellen Gruppen bei 8:2-FTS zu einer variableren Reaktion in der Detektion führen, was eine höhere Streuung in den Ergebnissen verursacht. Es ist zu beobachten, dass ein höherer

V_{x0}-Wert mit einer höheren Bestimmungsgrenze korreliert, da größere Unsicherheiten in den Messungen ausgeglichen werden müssen. Um präzise Ergebnisse zu gewährleisten, ist es notwendig, die Bestimmungsgrenze zu erhöhen, um die Verlässlichkeit der Analysen zu sichern. Ein Richtwert für die relative Verfahrensstandardabweichung liegt daher bei 3,3 %, der nicht überschritten werden sollte. Werte, die diesen Richtwert überschreiten, sind in Tabelle 3 rot markiert. Für diese Verbindungen sollte der Versuch erneut durchgeführt werden. Die Nachweisgrenze, Erfassungsgrenze und Bestimmungsgrenze sind entscheidende Kenndaten für die Empfindlichkeit der Methode. PFOS zeigt eine besonders niedrige Nachweisgrenze, was darauf hindeutet, dass die Methode sehr empfindlich gegenüber diesem Analyten ist. Das ist ebenfalls auf die gute Ionisierbarkeit, die geringen Matrixeffekte und die hohe Stabilität von PFOS in der Analytik zurückzuführen. Die Analyten H4PFUnA und 8:2-FTS weisen die höchsten Nachweis- und Bestimmungsgrenzen auf, was auf eine geringere Empfindlichkeit der Methode hindeutet. Der Grund könnte in der Struktur und der Größe dieser Moleküle liegen, die möglicherweise schwerer zu ionisieren oder zu fragmentieren sind. Für H4PFUnA könnte die lange Kettenlänge und die erhöhte Polarität dazu führen, dass die Verbindung in der Matrix weniger stabil ist und schwerer detektiert wird. Ähnlich könnte 8:2-FTS aufgrund seiner funktionellen Gruppen schwerer zu extrahieren oder zu detektieren sein, was die Nachweisgrenze erhöht [Prevedouros 2006; Wang 2023]. Die Kettenlänge und der Fluorierungsgrad der PFAS können die Ergebnisse stark beeinflussen. Längere Kettenlängen wie bei H4PFUnA oder PFDoDA könnten zu einer höheren Nachweisgrenze führen, weil diese Moleküle weniger flüchtig und schwerer zu ionisieren sind. Kurze Ketten wie bei PFBA könnten leichter zu detektieren sein, da sie eine bessere Ionisierbarkeit aufweisen. Die Anwesenheit von Sulfonaten (z.B. PFOS, PFBS) oder Carboxylaten (z.B. PFOA) beeinflusst ebenfalls die Ionisierbarkeit. Sulfonate sind oft besser ionisierbar als Carboxylate, was zu einer besseren Empfindlichkeit und niedrigeren Nachweisgrenzen führt. Die Matrix, in der die PFAS analysiert werden, kann ebenfalls einen Einfluss haben. Starke Matrixeffekte könnten die Ionisierung unterdrücken oder verstärken, was zu einer Variabilität in den Messungen führen kann. Für Analyten mit höheren Reststandardabweichungen und Verfahrensstandardabweichungen könnten Matrixeffekte eine größere Rolle spielen [Wang 2023; Fenton 2020]. Die ermittelte Bestimmungsgrenze ist jedoch ein berechneter

Wert, der durch praktische Versuche noch weiter validiert und gegebenenfalls angepasst werden muss.

In Tabelle 5 sind die Wiederfindungsraten von den verschiedenen PFAS bei unterschiedlichen Konzentrationen dargestellt. Diese zeigen, wie effektiv und zuverlässig die analytische Methode ist, um die jeweiligen Verbindungen aus der Probe zu extrahieren und zu quantifizieren. Diese Werte geben Aufschluss über die Effizienz des analytischen Verfahrens bei unterschiedlichen Konzentrationen und helfen dabei, die Robustheit und Genauigkeit der Methode zu bewerten. Sie variieren stark zwischen den verschiedenen PFAS und über die unterschiedlichen Konzentrationen hinweg. Während einige Verbindungen eine konsistente und hohe Wiederfindung über alle Konzentrationen zeigen, weisen andere eine starke Variabilität oder sogar eine abnehmende Tendenz mit steigender Konzentration auf. Bei einigen Verbindungen steigt die Wiederfindungsrate mit zunehmender Konzentration an, während bei anderen Verbindungen eine Abnahme zu beobachten ist. Dies kann auf unterschiedliche physikochemische Eigenschaften der PFAS-Moleküle und ihre Interaktionen mit der Matrix und den analytischen Reagenzien zurückzuführen sein. PFBA und PFHxA zeigen bei der niedrigsten Konzentration (0,1 µg/kg) eine Wiederfindungsrate von 0 %, was darauf hinweist, dass diese beiden PFAS-Moleküle bei dieser Konzentration nicht detektiert werden konnten. PFBA und PFHxA sind kurzkettige PFAS, die aufgrund ihrer geringeren Molekülmasse und ihrer physikochemischen Eigenschaften (z.B. höhere Flüchtigkeit und geringere Polarität) möglicherweise schwerer zu extrahieren und zu ionisieren sind, insbesondere bei niedrigen Konzentrationen. Bei niedrigen Konzentrationen könnte die Probenmatrix die Detektion dieser Verbindungen stärker beeinträchtigen, indem diese die Ionisierung unterdrückt oder zu einer geringeren Extraktionseffizienz führt. Die Wiederfindungsrate von 0 % ist jedoch nicht darauf zurückzuführen, dass bei dieser Konzentration keine messbaren Mengen vorhanden sind, sondern darauf, dass das Signal-Rausch-Verhältnis niedrig ist. Ein solches niedriges Verhältnis führt zu einer erheblichen Überlagerung des Signals durch das Rauschen, wodurch die Detektion und präzise Quantifizierung der Analyten bei dieser Konzentration erschwert wird [Ahrens 2011; Fenton 2020]. PFOS zeigt konsistente Wiederfindungsraten zwischen 44,05 % und 53,53 % über alle Konzentrationen hinweg. PFPeS hat besonders hohe Wiederfindungsraten, die bis zu 92,30 % erreichen. PFOS und PFPeS sind sulfonatbasierte PFAS mit stabilen und gut

ionisierbaren Strukturen, was zu einer besseren Detektierbarkeit führt. Die Sulfonatgruppe erhöht die Polarität und erleichtert die Ionisierung in der LC-ESI-MS/MS-Analyse. Diese Verbindungen könnten auch weniger anfällig für Matrixeffekte sein, was zu einer konsistenteren Extraktion und Detektion führt [Tolaymat 2023]. PFOSA zeigt besonders hohe Wiederfindungsraten, die bei mittleren Konzentrationen (20 und 40 µg/kg) über 90 % liegen. Dies könnte auf eine besonders effiziente Extraktion und die stabile Struktur von PFOSA zurückzuführen sein, die eine zuverlässige Detektion ermöglicht. Zudem weist PFOSA eine strukturierte molekulare Zusammensetzung auf, die für die Ionisierung in der Massenspektrometrie günstig ist, was die hohen Wiederfindungsraten erklären könnte. PFTrS zeigt eine außergewöhnlich hohe Wiederfindungsrate von 111,66 % bei der niedrigsten Konzentration von 0,1 µg/kg. Eine Wiederfindungsrate von über 100 % könnte auf analytische Artefakte oder Kalibrierungsfehler hindeuten, die zu einer Überschätzung der Konzentration geführt haben. Möglicherweise könnte eine Verunreinigung oder eine fehlerhafte Verdünnung der Standards zu diesem Ergebnis beigetragen haben. Es könnte auch sein, dass Matrixeffekte bei dieser niedrigen Konzentration eine Rolle gespielt haben und die Signalstärke fälschlicherweise erhöht haben. 8:2-FTS zeigt eine abnehmende Wiederfindungsrate bei steigender Konzentration, die bei 100 µg/kg nur noch 33,94 % beträgt. DPOSA zeigt einen ähnlichen Trend. Bei hohen Konzentrationen könnten Sättigungseffekte auftreten, die die Extraktionseffizienz verringern. Außerdem könnte die Methode bei hohen Konzentrationen an ihre Grenzen stoßen, was zu einem Verlust und daher zu niedrigeren Wiederfindungsraten führt. Diese Verbindungen könnten auch schwerer zu ionisieren sein, insbesondere bei höheren Konzentrationen, wo die Ionisierungskonkurrenz mit anderen Molekülen zunimmt [Prevedouros 2006].

8 Ausblick

Der nächste Schritt besteht darin, die weiteren Verfahrenskenndaten zu bestimmen und diese umfassend mit zusätzlichen Proben zu validieren. Eine naheliegende Richtung für zukünftige Studien wäre dann die Erweiterung des Testspektrums auf weitere Lösemittel. Dabei könnten Kombinationen verschiedener Lösemittel und deren Einfluss auf die Extraktionseffizienz untersucht werden. Des Weiteren könnten andere Extraktionsmethoden, wie die Schüttelextraktion, auf ihre Eignung hin überprüft werden. Ein weiteres offenes Feld betrifft die Charakterisierung der Ausgangsmaterialien der Pflanzenkohlen. In der vorliegenden Arbeit konnten keine spezifischen Aussagen darüber getroffen werden, für welche Arten von Ausgangsstoffen der Kohlen die entwickelte Methodik optimal geeignet ist. Um diese Lücke zu schließen, sollten zukünftige Untersuchungen detaillierte Analysen der Inhaltsstoffe der Pflanzenkohle und der Ausgangsmaterialien beinhalten. Diese Informationen könnten helfen, die Methodik zu verfeinern und ihre Anwendbarkeit auf unterschiedliche Probenarten zu bewerten. Schließlich sollte die entwickelte Extraktionsmethode in die Routineanalytik integriert werden, während gleichzeitig fortlaufend Daten über die Ausgangsmaterialien der Pflanzenkohlen gesammelt werden. Durch die zeitgleiche Aufnahme der Methodik in die Routineanalytik und die Analyse der Ausgangsmaterialien könnten weitere Erkenntnisse gewonnen werden, die zur Verbesserung und Anpassung der Methodik beitragen. Dies könnte zu einer robusteren und allgemeineren Methode zur Bestimmung von PFAS aus Pflanzenkohle führen. Insgesamt bietet die vorliegende Arbeit eine solide Grundlage für die weitere Erforschung und Optimierung der PFAS-Extraktion aus Pflanzenkohle.

9 Zusammenfassung

Per- und polyfluorierte Alkylsubstanzen sind anthropogene organische Schadstoffe, die aufgrund ihrer einzigartigen chemischen Struktur und außergewöhnlichen Stabilität in verschiedenen Umweltmatrices nachgewiesen wurden. PFAS weisen eine hohe Resistenz gegenüber Abbau- und Zersetzungsprozessen aufgrund ihrer starken Kohlenstoff-Fluor-Bindungen auf. Industrielle Prozesse sind eine Hauptquelle für PFAS in der Umwelt. Durch ihre Persistenz und Bioakkumulation können PFAS in die Nahrungskette gelangen und aquatische Ökosysteme sowie die Gesundheit von Tieren und Pflanzen beeinträchtigen. Pflanzenkohle, ein nachhaltiges Substrat mit landwirtschaftlichen Anwendungen, könnte PFAS aus der Umwelt aufnehmen. Pflanzenkohle hat eine komplexe chemische Struktur mit stabilen, hexagonalen Kohlenstoffringen, die polyzyklische Netzwerke bilden. Sie enthält funktionelle Gruppen wie Hydroxyl-, Carboxyl- und Phenolgruppen, die die Bindung von Nährstoffen und Schadstoffen unterstützen. Pflanzenkohle ist effektiv bei der Adsorption von Schadstoffen wie organischen Verbindungen, Schwermetallen und bestimmten Gasen. Zudem trägt sie zur Reduzierung von Treibhausgasen bei, indem sie Kohlenstoff langfristig bindet, der sonst als CO₂ in die Atmosphäre gelangen würde. Da PFAS als potenzielle Gesundheitsrisiken gelten, ist es entscheidend, Methoden zu entwickeln, um diese aus verschiedenen Materialien zu extrahieren und zu messen. Da bisher keine spezifische Methode für die Extraktion von PFAS aus Pflanzenkohle vorhanden ist, ist die Entwicklung einer geeigneten Extraktionsmethodik besonders wichtig.

Um die Extraktionsmethode für PFAS aus Pflanzenkohle zu evaluieren, wurden Proben verschiedener Ausgangsmaterialien von Pflanzenkohle verwendet. MPFAC-MXA, eine Mischung aus 9 ¹³C- bzw. ¹⁸O-markierten PFAS, diente als interner Standard und PFT-Mix-30, eine Kombination aus 30 PFAS, diente als Kalibrierstandard. Die Proben wurden mit unterschiedlichen Lösemitteln behandelt, anschließend in einem Ultraschallbad und durch Zentrifugation aufbereitet. Zusätzlich wurde die Filtration der Extrakte mit regenerierten Cellulosemembranen durchgeführt, um Verunreinigungen zu minimieren. Anschließend wurde die Heißextraktion als zusätzliche Extraktionsmethode getestet. Dafür wurden die Proben mit Methanol und dem internen Standard gemischt und im Soxtherm bei 200 °C extrahiert. Die Methodeneffizienz wurde durch Überprüfung von

Linearität, Richtigkeit und Nachweis- sowie Bestimmungsgrenze bewertet. Proben wurden dafür mit Kalibrierstandards dotiert und die Ergebnisse analysiert, um die Leistung der Methode zu bestätigen. Die Extrakte der jeweiligen Versuche wurden mittels LC-ESI-MS/MS gekoppelt mit Online-SPE analysiert.

Die Wahl des Lösemittels ist entscheidend für die Effizienz und Genauigkeit bei der Analyse von Proben. Tetrahydrofuran erwies sich als weniger effektiv für die Analyse, da PFAS ionische Eigenschaften haben und eine höhere Affinität zu polaren Lösemitteln wie Methanol aufweisen. Methanol, besonders in Kombination mit Kaliumhydroxid oder Ammoniak, zeigte eine höhere Effizienz bei der Extraktion, da diese besser mit den polaren Kopfgruppen der PFAS interagieren. Aufgrund dieser Vorteile wurden weitere Analysen auf Methanol mit KOH und Methanol mit Ammoniak konzentriert. Methanol mit Ammoniak zeigt höhere Wiederfindungsraten, da Ammoniak die Löslichkeit der PFAS durch Bildung von gut löslichen Ammonium-PFAS-Komplexen erhöht. Methanol mit KOH führt zu niedrigeren Wiederfindungsraten, da die gebildeten Kaliumsalze der PFAS weniger löslich sind. Allerdings können mehr Proben mit Methanol und KOH analysiert werden, da diese Kombination klarere Lösungen erzeugt, während Ammoniak trübende Kolloide verursachen kann. In komplexen Matrices wie Schlamm und Kuhmist sind die Wiederfindungsraten generell niedriger, was auf die Bindung der PFAS an organischem Material und Metallionen zurückzuführen ist. Insbesondere das $^{13}\text{C}_4$ -PFBA zeigt niedrigere Wiederfindungsraten aufgrund seiner kürzeren Kettenlänge, die eine stärkere Bindung an die Probenmatrix begünstigt. Die Chromatogramme zeigen nach der Extraktion mit beiden Lösemitteln zusätzliche Peaks und erhöhtes Hintergrundrauschen, verursacht durch Matrixeffekte und Co-Eluenten. Bei der Extraktion mit Methanol und KOH treten häufig breitere oder unsymmetrische Peaks auf, was auf die starke Basizität des KOH zurückzuführen ist, die die chromatographische Trennung beeinträchtigen kann. In weniger komplexen Matrices wie Stroh treten diese Effekte weniger stark auf.

Die Verwendung von Spritzenfiltern aus regenerativer Cellulose im Vergleich zu Glaspipetten führt zu niedrigeren Wiederfindungsraten. Dies deutet darauf hin, dass PFAS-Moleküle an das Filtermaterial adsorbieren. Regenerative Cellulose hat eine polarere Oberfläche als Glas und kann daher stärker mit polaren oder ionischen Substanzen wie PFAS interagieren. Darüber hinaus können die Poren des Filters kleinere und polarere Moleküle mechanisch zurückhalten. Besonders bei $^{13}\text{C}_4$ -PFBA sind die

Wiederfindungsraten niedriger, was auf eine stärkere Adsorption aufgrund seiner spezifischen physikochemischen Eigenschaften zurückzuführen ist. Die Wiederfindungsraten nach der Heißextraktion sind sehr niedrig. Dies liegt an den unterschiedlichen Zusammensetzungen der Proben und den spezifischen Eigenschaften der PFAS. Interessanterweise zeigt PFBA höhere Wiederfindungsraten, da es weniger zur Oberflächenadsorption im Soxtherm neigt, während langkettige PFAS stärker zur Ablagerung und Adsorption im Soxtherm neigen, was ihre Extraktion erschwert. Die Chromatogramme der Kuhmist- und Pfirsichkernproben zeigen zusätzlich ein erhöhtes Hintergrundrauschen, bedingt durch eine hohe Konzentration an Störstoffen. Besonders bei der Kuhmistprobe sind viele Peaks kaum noch erkennbar, was auf die komplexe Zusammensetzung dieser Probe zurückzuführen ist. Ein besonders hoher, undefinierter Peak vor Minute zwei deutet auf eine starke Präsenz von Störsubstanzen hin, die die Detektion der Zielanalyten behindern. Die Tabelle 4 gibt einen Überblick über die Leistungsfähigkeit der analytischen Methode zur Bestimmung von PFAS, anhand verschiedener Verfahrensparameter. Der Korrelationskoeffizient ist bei allen PFAS sehr hoch, was auf eine hohe Genauigkeit der Methode hinweist. Die niedrigen Reststandardabweichungen bei Analyten wie PFOS, PFDoS und CDPOS zeigen eine hohe Präzision, möglicherweise bedingt durch ihre Stabilität und konsistente Ionisierung. Allerdings weisen HPFHpA, PFHpA und 8:2-FTS höhere s_y -Werte auf, was auf größere Schwankungen in den Messungen hindeutet. Die relative Verfahrensstandardabweichung zeigt die Präzision der Methode im Verhältnis zur Konzentration der Analyten. Niedrige Werte deuten auf eine hohe Präzision hin, insbesondere bei PFOS, während höhere Werte auf Herausforderungen bei der Messgenauigkeit hinweisen, möglicherweise durch komplexe Molekülstrukturen, die das Ionisierungsverhalten beeinflussen. Die Nachweisgrenzen, Erfassungsgrenzen und Bestimmungsgrenzen der Methode sind ebenfalls entscheidend für deren Empfindlichkeit. PFOS zeigt besonders niedrige Nachweisgrenzen, was auf eine hohe Empfindlichkeit der Methode gegenüber diesem Analyten hindeutet. Im Gegensatz dazu haben Analyten wie H4PFUnA und 8:2-FTS höhere Nachweis- und Bestimmungsgrenzen, was auf eine geringere Empfindlichkeit hinweist. Die Kettenlänge und der Fluorierungsgrad der PFAS beeinflussen die Empfindlichkeit der Methode, wobei längere Ketten und spezifische funktionelle Gruppen zu höheren Nachweisgrenzen führen können. Die Wiederfindungsraten der

verschiedenen PFAS bei unterschiedlichen Konzentrationen, gibt Aufschluss über die Effizienz und Zuverlässigkeit der angewandten analytischen Methode. Einige Verbindungen, wie PFBA und PFHxA, zeigen bei der niedrigsten Konzentration (0,1 µg/kg) eine Wiederfindungsrate von 0 %, was auf Schwierigkeiten bei der Detektion und Ionisierung dieser kurzkettigen PFAS bei niedrigen Konzentrationen hinweist. Diese geringe Wiederfindungsrate ist auf ein niedriges Signal-Rausch-Verhältnis zurückzuführen, das die präzise Detektion erschwert. Andere PFAS wie PFOS und PFPeS zeigen konsistente und hohe Wiederfindungsraten, die auf ihre stabilen, gut ionisierbaren Strukturen und eine geringere Anfälligkeit für Matrixeffekte zurückzuführen sind. Besonders hervorzuheben ist PFOSA, welches bei mittleren Konzentrationen sehr hohe Wiederfindungsraten von über 90 % erreicht, was auf eine effiziente Extraktion und stabile Struktur hindeutet. 8:2-FTS und DPOSA zeigen bei steigender Konzentration abnehmende Wiederfindungsraten, was auf Sättigungseffekte und mögliche methodische Grenzen bei höheren Konzentrationen hinweist. Diese Verbindungen könnten auch schwerer zu ionisieren sein, besonders bei höheren Konzentrationen, was zu einer verringerten Extraktionseffizienz führt.

Literaturverzeichnis

[Abercron 2020]

Eleonora Abercron (2020): *Bestimmung von summarisch erfassbaren organisch gebundenen Halogenen in wässrigen Umweltproben mittels Hochtemperaturverbrennung und ionenchromatographischer Analyse (CIC) Vergleich mit der LC-MS/MS-Einzelstoffanalytik unter Berücksichtigung von per- und polyfluorierten Alkylsubstanzen (PFAS)* (08.03.2024)

[Ahrens 2011]

Lutz Ahrens (2011): *Polyfluoroalkyl compounds in the aquatic environment: A review of their occurrence and fate* (09.08.2024)

[Bao 2014]

Yueping Bao, Junfeng Niu, Zesheng Xu, Ding Gao (2014): *Removal of perfluorooctane sulfonate (PFOS) and perfluorooctanoate (PFOA) from water by coagulation: Mechanisms and influencing factors* (20.03.2024)

[Buck 2011]

Robert C Buck, James Franklin, Urs Berger, Jason M Conder, Ian T Cousins, Pim de Voogt, Allan Astrup Jensen, Kurunthachalam Kannan, Scott A Mabury, Stefan P J van Leeuwen (2011): *Perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances in the environment: terminology, classification, and origins* (24.02.2024)

[Buszewski 2012]

Bogusław Buszewski, Sylwia Noga (2012): *Hydrophilic interaction liquid chromatography (HILIC)—a powerful separation technique* (04.04.2024)

[Calore 2023]

Francesco Calore, Elena Badetti, Alessandro Bonetto, Anna Pozzobon, Antonio Marcomini (2023): *non-conventional sorption materials for the removal of legacy and emerging PFAS from water: A review* (16.07.2024)

[Corbin 2021]

Daniel A. Corbin and Garret M. Miyake (2021): *Photoinduced Organocatalyzed Atom Transfer Radical Polymerization (O-ATRP): Precision Polymer Synthesis Using Organic Photoredox Catalysis* (18.04.2024)

[Dickman 2023]

R. Dickman, S. Pu, N. Sayre-Smith, J. McCord, J. Sobus (2023): *Matrix Effects and Solubilities of PFAS in Environmental Matrices* (15.07.2024)

[Dong 2023]

Mingying Dong, Lizhi He, Mengyuan Jiang, Yi Zhu, Jie Wang, Williamson Gustave, Shuo Wang, Yun Deng, Xiaokai Zhang, Zhenyu Wang (2023): *Biochar for the Removal of Emerging Pollutants from Aquatic Systems: A Review* (20.03.2024)

[Du 2014]

Ziwen Du, Shubo Deng, Yue Bei, Qian Huang, Bin Wang, Jun Huang, Gang Yu (2014): *Adsorption behavior and mechanism of perfluorinated compounds on various adsorbents--a review* (06.08.2024)

[EBC 2012-2023]

EBC (2012-2023): *European Biochar Certificate – Richtlinien für die Zertifizierung von Pflanzkohle*, Ithaka Institute, Arbaz, Switzerland (07.03.2024)

[Engelmeier 2020]

Sofia Engelmeier (2020): *Entwicklung eines Bestimmungsverfahrens zur summarischen Erfassung von Organofluorverbindungen* (07.03.2024)

[EPA 2022]

Verfasser Unbekannt (2022): *Analysis of Per- and Polyfluoroalkyl Substances (PFAS) in Aqueous, Solid, Biosolids, and Tissue Samples by LC-MS/MS* (15.07.2024)

[Fent 2013]

Karl Fent (2013): *Ökotoxikologie* 4. Auflage, Georg Thieme Verlag (07.03.2024)

[Fenton 2020]

Suzanne E. Fenton, Alan Ducatman, Alan Boobis, Jamie C. DeWitt, Christopher Lau, Carla Ng, James S. Smith, and Stephen M. Robertsh (2020): *Per- and Polyfluoroalkyl Substance Toxicity and Human Health Review: Current State of Knowledge and Strategies for Informing Future Research* (09.08.2024)

[Gey 2021]

Manfred H. Gey (2021): *Instrumentelle Analytik und Bioanalytik* (09.04.2024)

[Gomis 2018]

Melissa I. Gomis, Robin Vestergren, Daniel Borg, Ian T. Cousins (2018): *Comparing the toxic potency in vivo of long-chain perfluoroalkyl acids and fluorinated alternatives* (24.02.2024)

[Held 2020]: Dr. Thomas Held, Dr. Michael Reinhard (2020): *Sanierungsmanagement für lokale und flächenhafte PFAS-Kontaminationen* (07.03.2024)

[Hu 2023]

Hongfei Hu, Xiang Zeng, Keyang Zheng, Zhijun Zeng, Chenxu Dai, Xia Hu (2023): *Risk assessment and partitioning behavior of PFASs in environmental matrices from an e-waste recycling area* (16.07.2024)

[Ide 2021]

Shoichi Ide (2021): *Filter made of cuprammonium regenerated cellulose for virus removal: a mini-review* (14.05.2024)

[Jeffrey 2011]

S. Jeffery, F.G.A. Verheijen, M. van der Velde, A.C. Bastos (2011): *A quantitative review of the effects of biochar application to soils on crop productivity using meta-analysis* (20.03.2024)

[Kaushik 2023]

Shikha Kaushik, Banty Kumar (2023): *Analytical Methods in Chemical Analysis* (15.08.2024)

[Kent 2017]

James A. Kent, Tilak V. Bommaraju, Scott D. Barnicki (2017): *Handbook of Industrial Chemistry and Biotechnology* (15.08.2024)

[Kerbale 2009]

Paul Kerbale, Udo H. Verkerk (2009): *Electrospray: From ions in solution to ions in the gas phase, what we know now* (09.04.2024)

[Keršňáková 2024]

Zuzana Keršňáková, Ivana Lemak, Peter Bajtoš, Jana Vabcová & Svetlana Hrouzková (2024): *Occurrence and Consequences of Matrix Effects in Simultaneous Multi-class LC-MS/MS Determination of Pesticides, Pharmaceuticals and Perfluoroalkylsubstances in Different Types of Groundwater* (15.07.2024)

[Kjølholt 2015]

Jesper Kjølholt, Allan Astrup Jensen, Marlies Warming (2015): *Short-chain Polyfluoroalkyl Substances (PFAS)* (15.07.2024)

[Konieczka 2010]

Piotr Konieczka, Lidia Wolska, Jacek Namieśnik (2010): *Quality problems in determination of organic compounds in environmental samples, such as PAHs and PCBs* (19.07.2024)

[Lehmann 2006]

Johannes Lehmann, John Gaunt, Marco Rondon (2006): *Biochar sequestration in terrestrial ecosystems – a review* (24.02.2024)

[Leng 2021]

Lijian Leng, Qin Xiong, Lihong Yang, Hui Li, Yaoyu Zhou, Weijin Zhang, Shaojian Jiang, Hailong Li, Huajun Huang (2021): *An overview on engineering the surface area and porosity of biochar* (16.07.2024)

[Liu 2020]

Yang Liu, Jia Bao, Xiao-Min Hu, Gui-Lin Lu, Wen-Jing Yu, Zhen-Hao Meng (2020): *Optimization of extraction methods for the analysis of PFOA and PFOS in the salty matrices during the wastewater treatment* (15.07.2024)

[Miller 2010]:

James N Miller, Jane C Miller (2010): *Statistics and Chemometrics for Analytical Chemistry, Sixth edition* (17.07.2024)

[Mitra 2013]

Somenath Mitra (2013): *Sample Preparation Techniques in Analytical Chemistry* (09.04.2024?)

[Othmer 2000]

Kirk Othmer (2000): *Encyclopedia of Chemical Technology* (15.08.2024)

[Post 2017]

Gloria B. Post, Jessie A. Gleason, Keith R. Cooper (2017): *Key scientific issues in developing drinking water guidelines for perfluoroalkyl acids: Contaminants of emerging concern* (24.02.2024)

[Prevedouros et al. 2006]

Konstantinos Prevedouros, Ian T. Cousins, Robert C. Buck, and Stephen H. Korzeniowski (2006): *Sources, Fate and Transport of Perfluorocarboxylates* (09.02.2024)

[Roobroeck 2019]

Dries Roobroeck, Rebecca Hood-Nowotny, Dianah Nakubulwa, John-Baptist Tumuhairwe, Majaliwa Jackson Gilbert Mwanjalolo, Isaac Ndawula, Bernard Vanlauwe (2019): *Biophysical potential of crop residues for biochar carbon sequestration, and co-benefits, in Uganda* (09.02.2024)

[Sohi 2010]

S.P. Sohi, E. Krull, E. Lopez-Capel, R. Bol (2010): *Chapter 2 - A Review of Biochar and Its Use and Function in Soil* (20.03.2024)

[Smith 2018]

J. M. Smith, H. C. Van Ness, M. M. Abbott, M. T. Swihart (2018): *Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics* (15.08.2024)

[Snyder 2010]

L. R. Snyder, J. J. Kirkland (2010): *Introduction to Modern Liquid Chromatography* (09.04.2024)

[Tolaymat 2023]

Thabet Tolaymat, Nicole Robey, Max Krause, Judd Larson, Keith Weitz, Sameer Parvathikar, Lara Phelps, William Linak, Susan Burden, Tom Speth, Jonathan Krug (2023): *A critical review of perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances (PFAS) landfill disposal in the United States* (09.08.2024)

[Wang 2017]

Zhanyun Wang, Jamie C. DeWitt, Christopher P. Higgins, Ian T. Cousins (2017): *A Never-Ending Story of Per- and Polyfluoroalkyl Substances (PFASs)?* (24.02.2024)

[Wang 2023]

Yifei Wang, Umar Munir, Qingguo Huang (2023): *Occurrence of per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) in soil: Sources, fate, and remediation* (09.08.2024)

[Williams 2023]:

Madison L. Williams, Aghogho Abigail Olomukoro, Ronald V. Emmons, Nipunika H. Godage, Emanuela Gionfriddo (2023): *Matrix effects demystified: Strategies for resolving challenges in analytical separations of complex samples* (19.07.2024)

[Zhang 2015]

Di Zhang, Qi Luo, Bin Gao, Dora Chiang, Dave Woodward, Qingguo Huang (2015): *Sorption of Perfluorooctanoic Acid, Perfluorooctane Sulfonate and Perfluoroheptanoic Acid on Granular Activated Carbon* (14.03.2024)

[Zeidabadi 2023]

Fatemeh Asadi Zeidabadi, Ehsan Banayan Esfahani, Madjid Mohseni (2023): *Effects of water matrix on per- and poly-fluoroalkyl substances (PFAS) treatment: Physical-separation and degradation processes – A review* (16.07.2024)

Internetquellen

[UNEP 2024]

Verfasser Unbekannt: *Per- and Polyfluoroalkyl Substances (PFASs)* (24.02.2024)

URL: <https://www.unep.org/topics/chemicals-and-pollution-action/pollution-and-health/persistent-organic-pollutants-pops/and>

[Garza 2020]

Kimberly Garza: *How LC-MS/MS works* (09.04.2024)

URL: <https://www.youtube.com/watch?v=7NEWDmT1sCo>

[Gerhardt]

Verfasser Unbekannt: Soxtherm (18.06.2024)

URL: <https://www.gerhardt.de/de/service/technischer-service/wartung-und-instandhaltung/soxtherm/>

[Lewandowski 2023]

Birgit Lewandowski (2023): *Cellulose-based materials as PFAS substitutes*

(16.07.2024)

URL: <https://biooekonomie.de/en/news/cellulose-based-materials-pfas-substitutes>

[Blumes 2014]

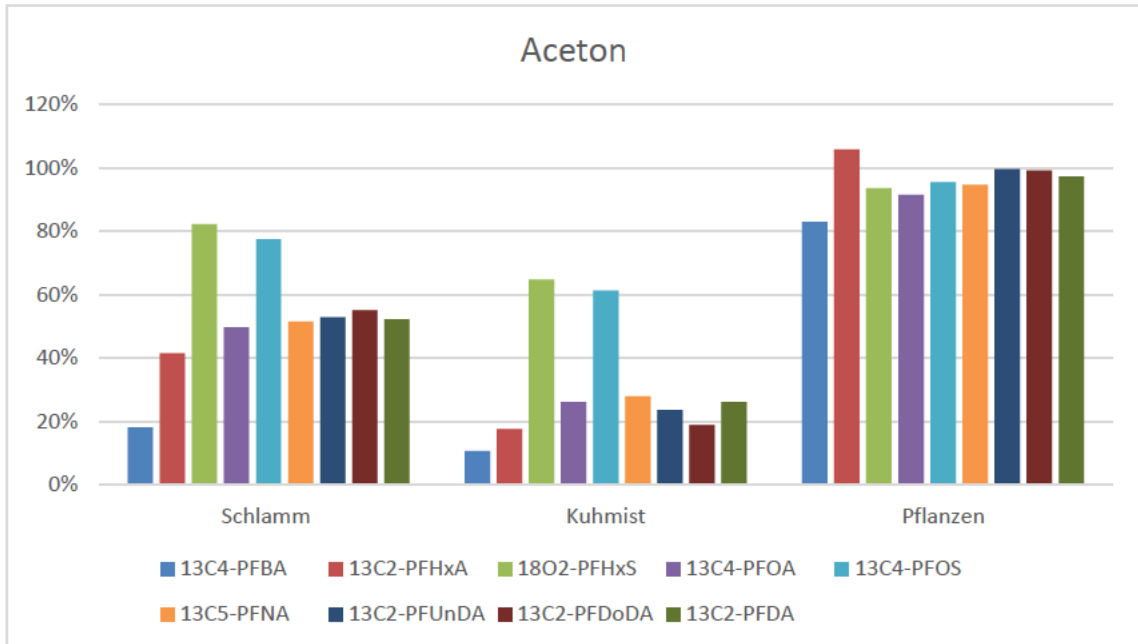
Prof. Blumes (2014): *Was Kohle ist und wie sie entstanden ist* (16.07.2024)

URL: <https://www.chemieunterricht.de/dc2/fossil/kohle.htm>

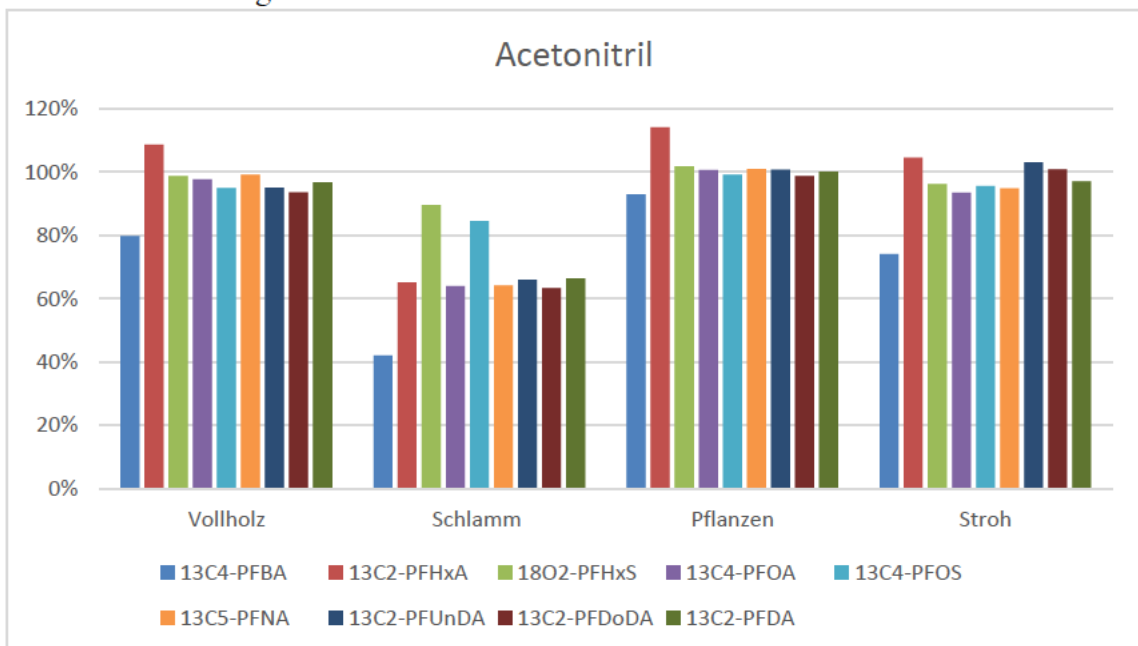
Anhang**Analysierbare PFAS inklusive zugeordneter interner Standards**

Analyt	Zugeordneter IS
4:2-FTS	¹³ C2-PFH _x A
6:2-FTS	¹³ C4-PFOA
8:2-FTS	¹³ C2-PFDA
(Capstone) A DPSOA	¹³ C5-PFNA
(Capstone) B CDPOS	¹³ C4-PFOS
H2PFDA	¹³ C4-PFOS
H4PFUnA	¹³ C2-PFDA
HPFH _p A	¹³ C2-PFH _x A
PF-3,7-DMOA	¹³ C4-PFOS
PFBA	¹³ C4-PFBA
PFBS	¹⁸ O2-PFH _x S
PFDA	¹³ C2-PFDA
PFDoDA	¹³ C2-PFDoDA
PFDoDS	¹³ C2-PFDoDA
PFDS	¹³ C2-PFUnDA
PFH _p A	¹³ C4-PFOA
PFH _p S	¹³ C4-PFOS
PFH _x A	¹³ C2-PFH _x A
PFH _x S	¹⁸ O2-PFH _x S
PFNA	¹³ C5-PFNA
PFNS	¹³ C4-PFOS
PFOA	¹³ C4-PFOA
PFOS	¹³ C4-PFOS
PFOSA	¹³ C5-PFNA
PFPeA	¹³ C2-PFH _x A
PFPeS	¹⁸ O2-PFH _x S
PFTeDA	¹³ C2-PFDoDA
PFT _r DA	¹³ C2-PFDoDA
PFT _r DS	¹³ C2-PFDoDA
PFUnDA	¹³ C2-PFDoDA
PFUnDS	¹³ C2-PFDoDA

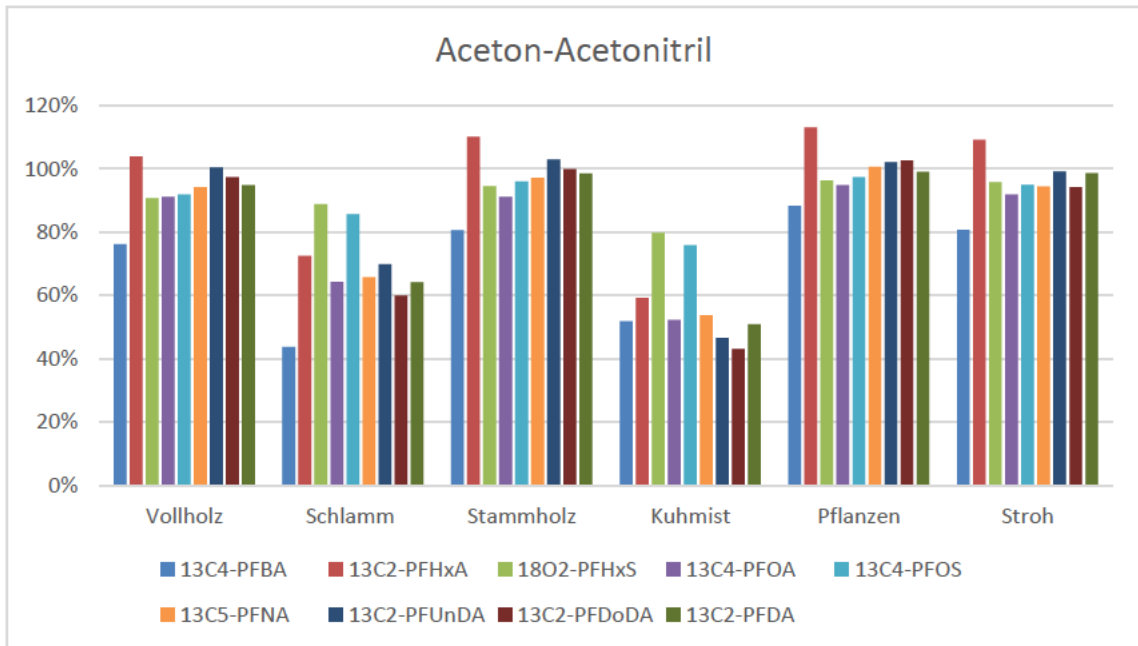
1.1 Wiederfindungsraten der Proben mit Aceton als Lösemittel



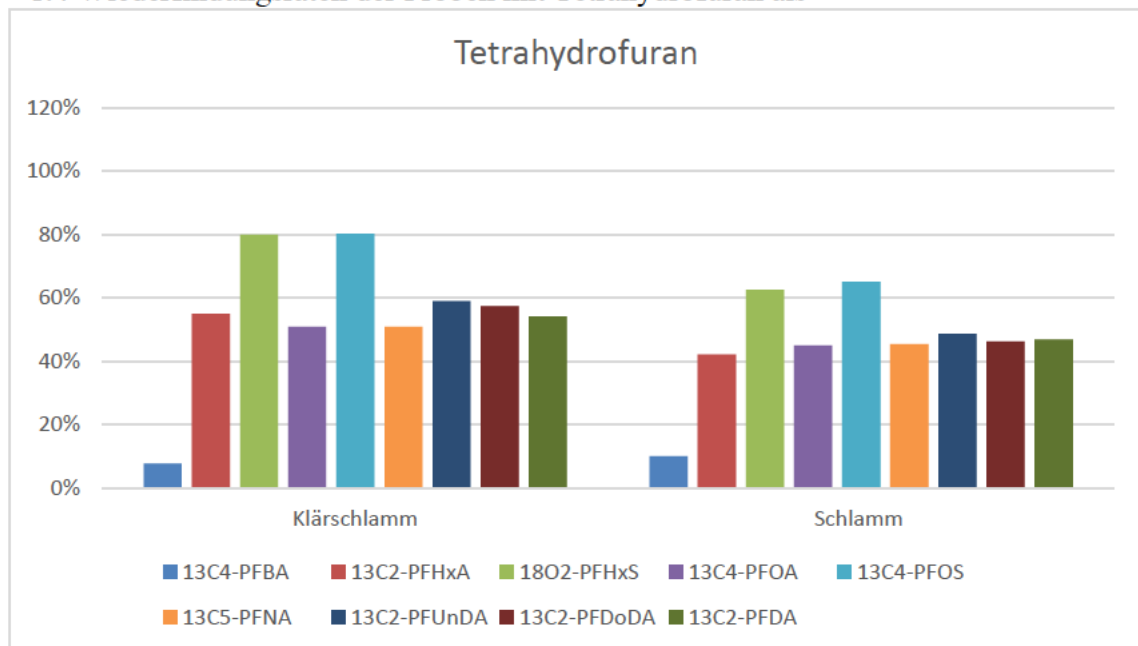
1.2 Wiederfindungsraten der Proben mit Acetonitril als Lösemittel



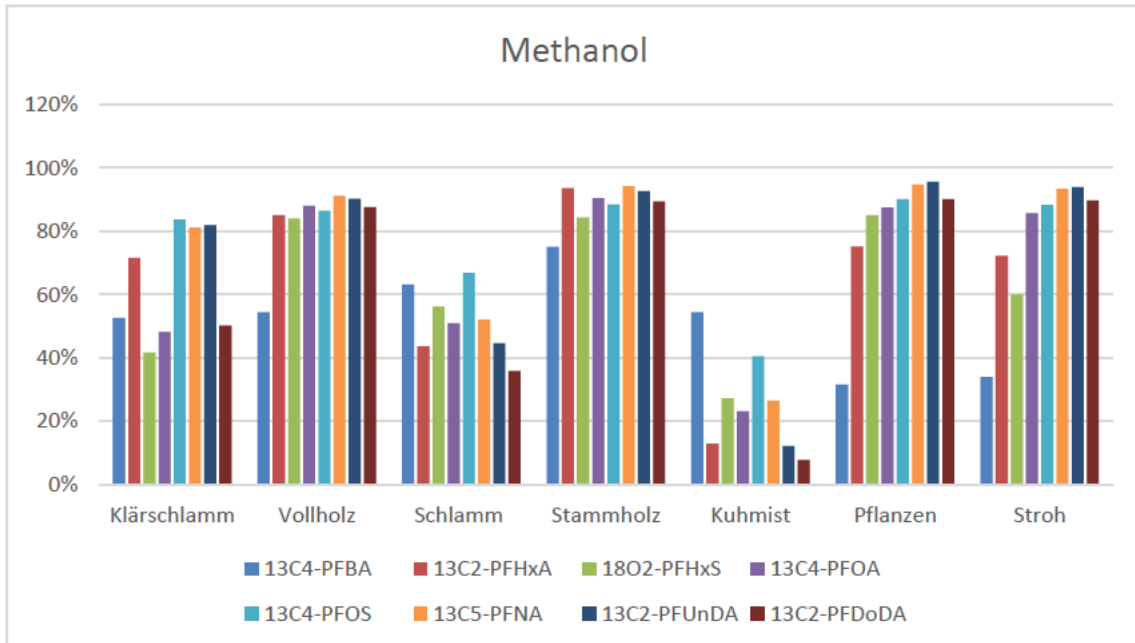
1.3 Wiederfindungsraten der Proben mit Aceton-Acetonitril als



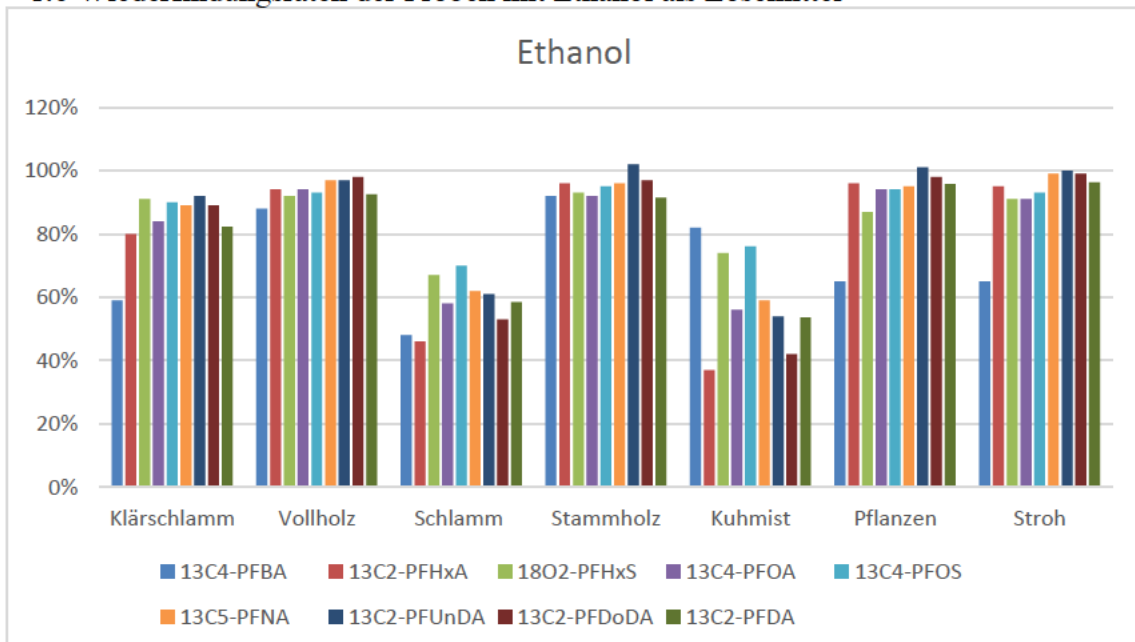
1.4 Wiederfindungsraten der Proben mit Tetrahydrofuran als



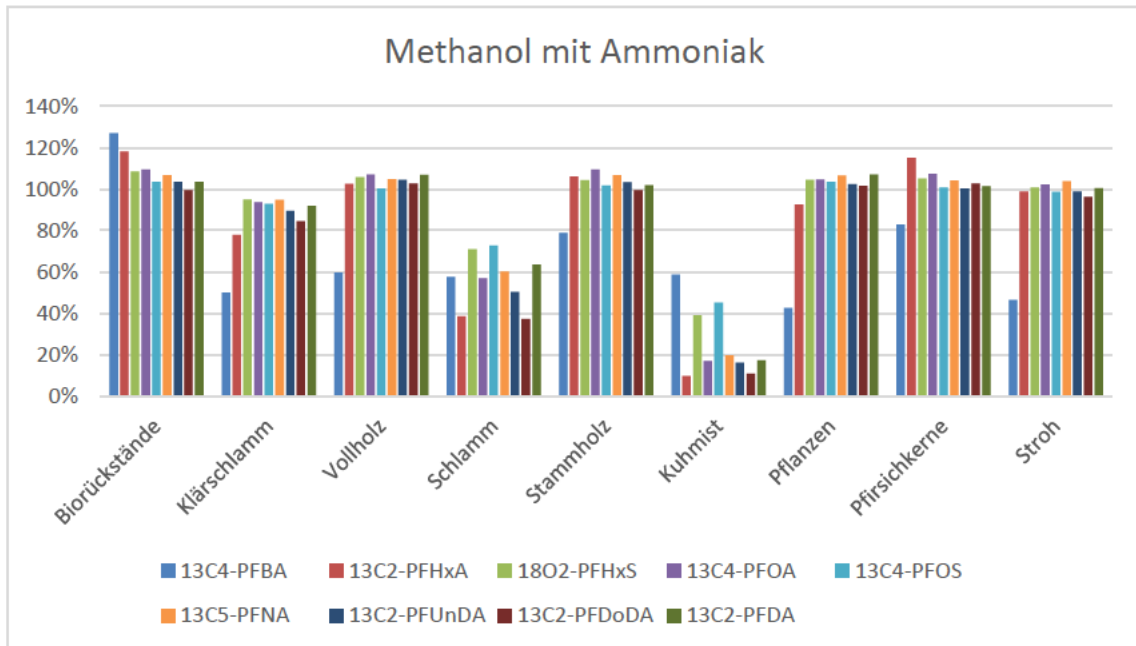
1.5 Wiederfindungsraten der Proben mit Methanol als Lösemittel



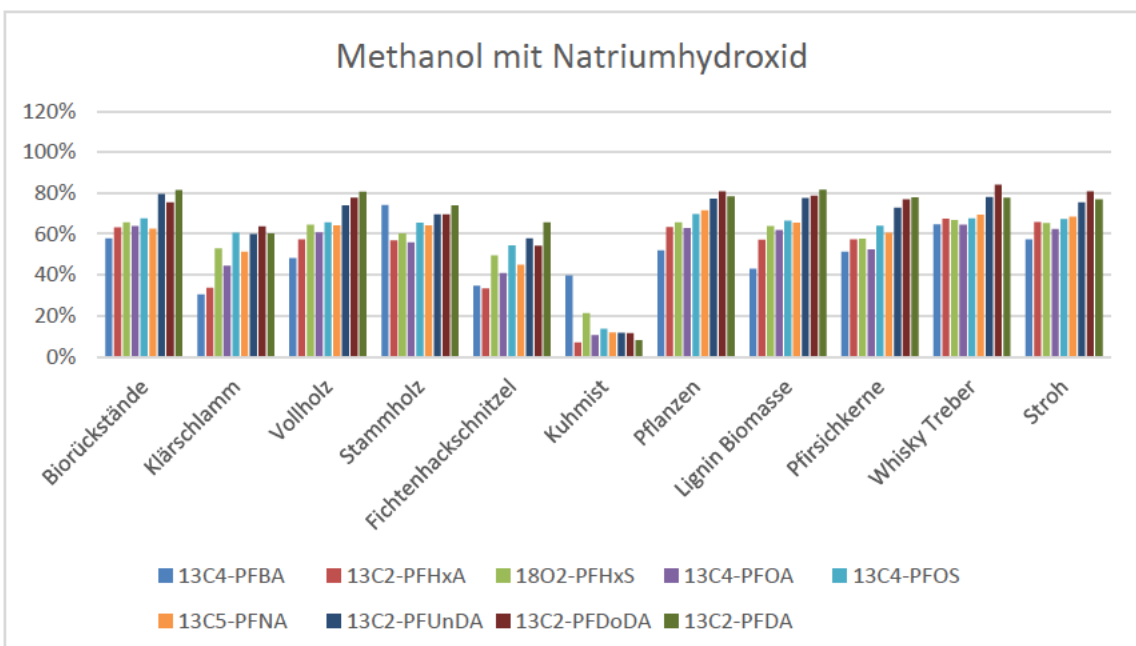
1.6 Wiederfindungsraten der Proben mit Ethanol als Lösemittel



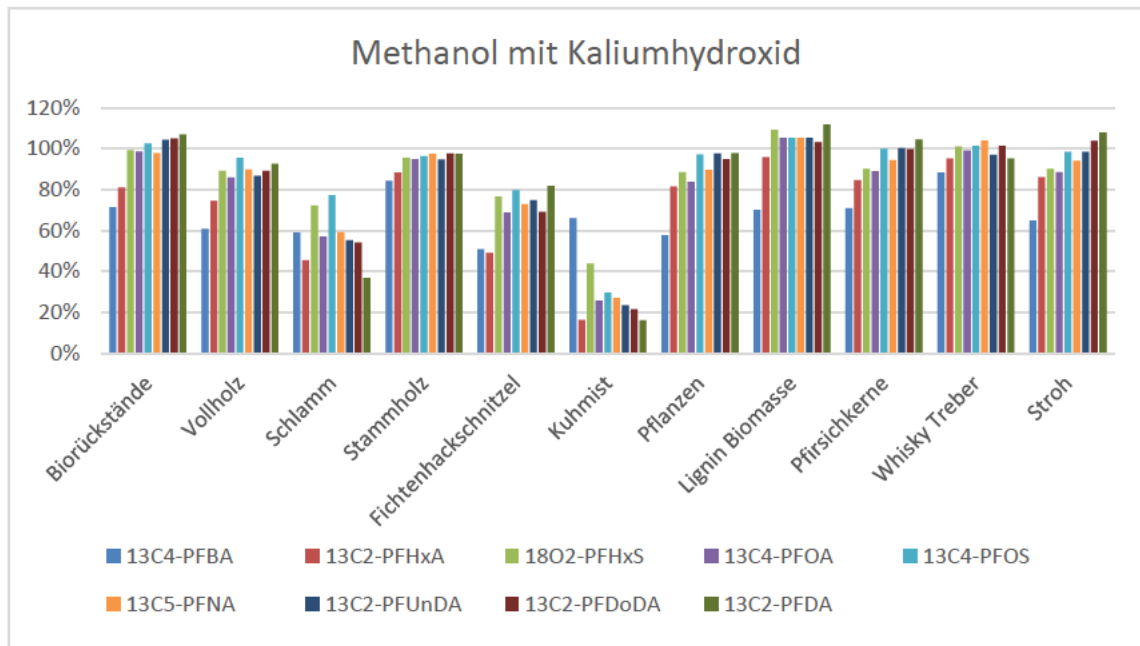
1.7 Wiederfindungsraten der Proben mit Methanol versetzt mit Ammoniak als Lösemittel



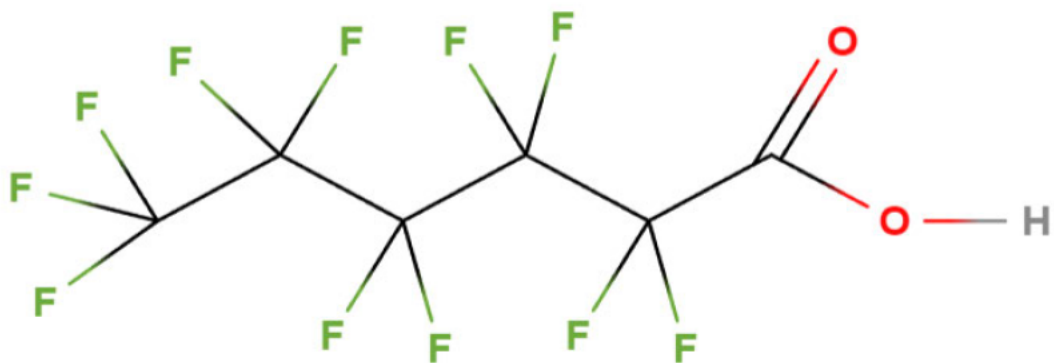
1.8 Wiederfindungsraten der Proben mit Methanol versetzt mit Natriumhydroxid als Lösemittel



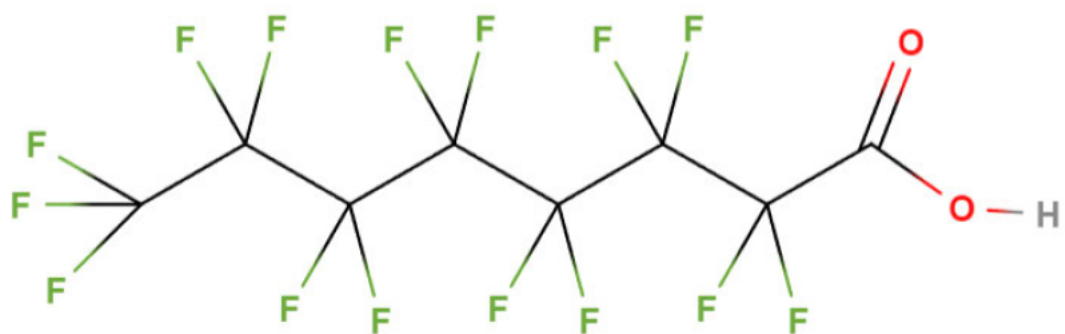
1.9 Wiederfindungsraten der Proben mit Methanol versetzt mit Kaliumhydroxid als Lösemittel



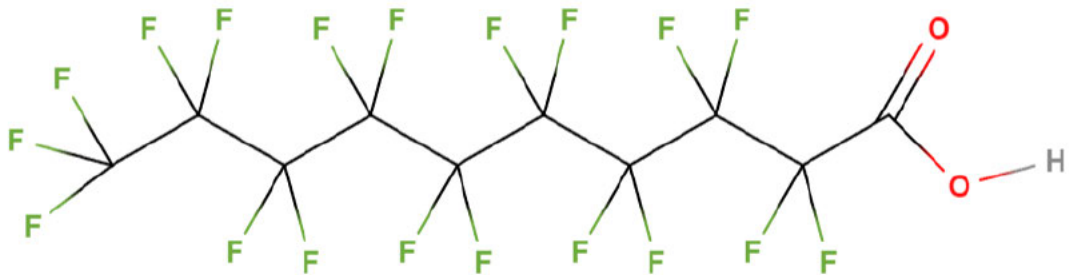
2.1 Chemische Struktur von Perfluorhexansäure (PFHxA)



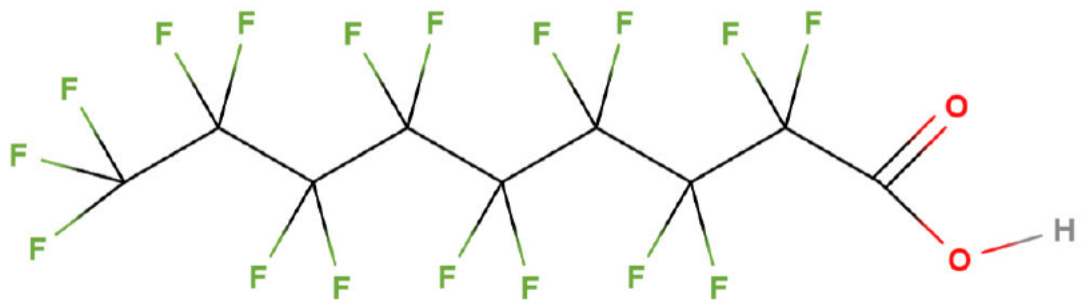
2.2 Chemische Struktur von Perfluorooctansäure (PFOA)



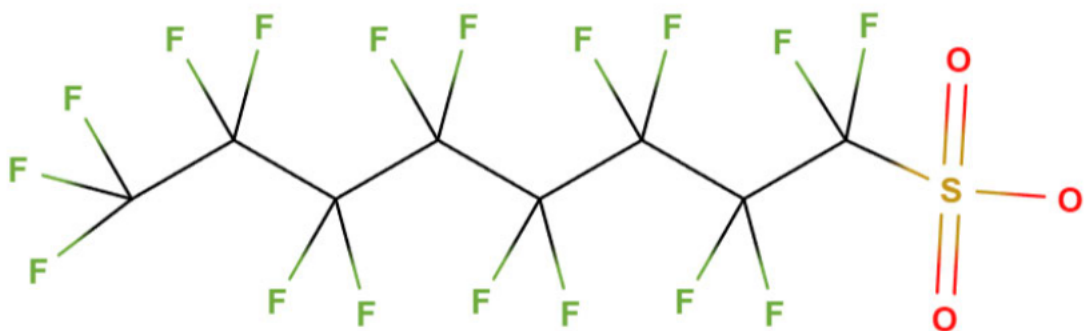
2.3 Chemische Struktur von Perfluordecansäure (PFDA)



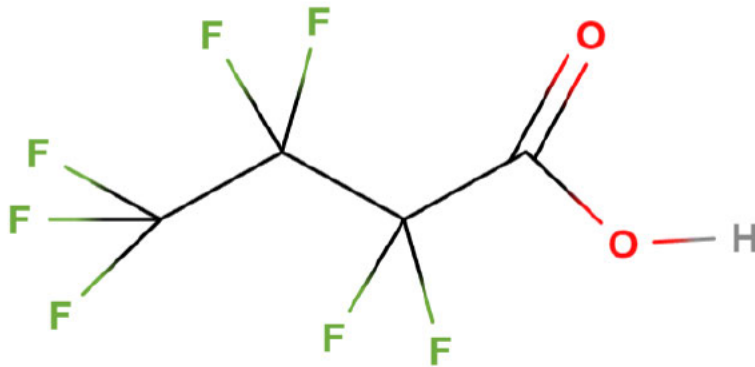
2.4 Chemische Struktur von Perfluornonansäure (PFNA)



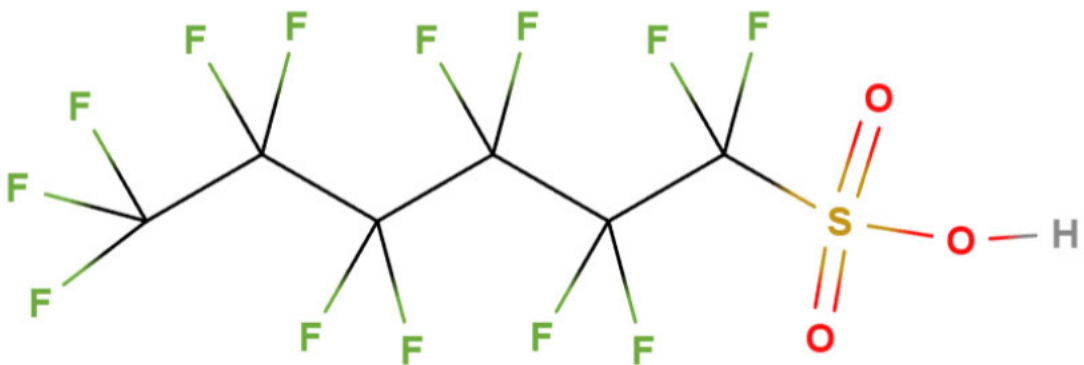
2.5 Chemische Struktur von Perfluoroctansulfonate (PFOS)



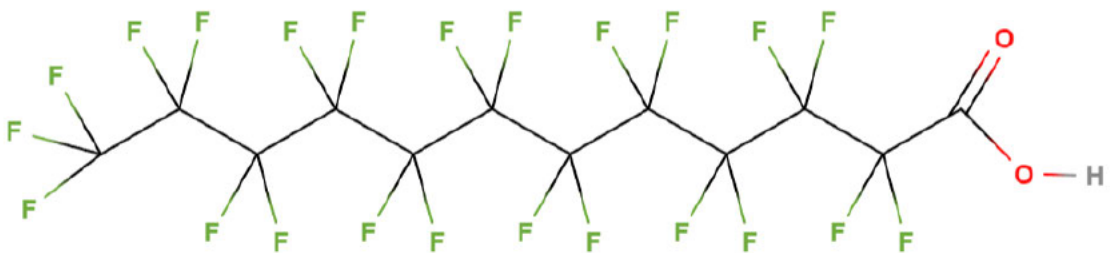
2.6 Chemische Struktur von Perfluorbutansäure (PFBA)



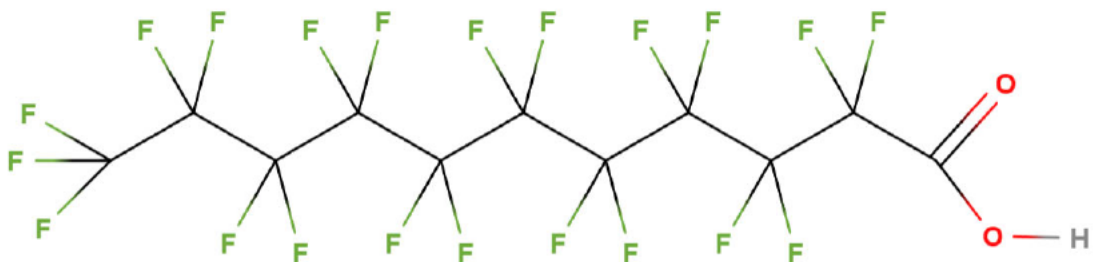
2.7 Chemische Struktur von Perfluorhexansulfonsäure (PFHxS)



2.8 Chemische Struktur von Perfluordodecansäure (PFDoDA)



2.9 Chemische Struktur von Perfluorundecansäure (PFUnDA)



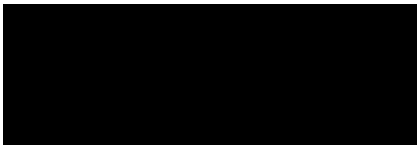
Selbstständigkeitserklärung

Hiermit erkläre ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig und nur unter Verwendung der angegebenen Literatur und Hilfsmittel angefertigt habe.

Stellen, die wörtlich oder sinngemäß aus Quellen entnommen wurden, sind als solche kenntlich gemacht.

Diese Arbeit wurde in gleicher oder ähnlicher Form noch keiner anderen Prüfungsbehörde vorgelegt.

Mittweida, den 26.08.2024



Maite Beckmann