

TEXTE

35/2024

Untersuchung von aktuellen Meerwasserproben auf Trifluoressigsäure

von:

M.Sc. Finnian Freeling, B.Sc. Anna Mangels

TZW: DVGW-Technologiezentrum Wasser, Karlsruhe

Herausgeber:

Umweltbundesamt

TEXTE 35/2024

Projektnummer 172963

FB001431

Untersuchung von aktuellen Meerwasserproben auf Trifluoressigsäure

von

M.Sc. Finnian Freeling, B.Sc. Anna Mangels

TZW: DVGW-Technologiezentrum Wasser, Karlsruhe

Im Auftrag des Umweltbundesamtes

Impressum

Herausgeber

Umweltbundesamt
Wörlitzer Platz 1
06844 Dessau-Roßlau
Tel: +49 340-2103-0
Fax: +49 340-2103-2285
buergerservice@uba.de
Internet: www.umweltbundesamt.de

Durchführung der Studie:

TZW: DVGW-Technologiezentrum Wasser
Karlsruher Straße 84
76139 Karlsruhe

Abschlussdatum:

Dezember 2023

Redaktion:

Fachgebiet 1.4 - Stoffbezogene Produktfragen
Gabriele Hoffmann

Publikationen als pdf:

<http://www.umweltbundesamt.de/publikationen>

ISSN 1862-4804

Dessau-Roßlau, März 2024

Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt bei den Autorinnen*Autoren.

Kurzbeschreibung: Untersuchung von aktuellen Meerwasserproben auf Trifluoressigsäure

Dieser Bericht beschreibt die Entwicklung und Validierung einer Methode zur Analyse von Trifluoracetat (TFA) in stark-salzhaltigen Wassermatrizes. Dies wurde durch die Anwendung von Salzentfernungskartuschen zur Probenvorbereitung und anschließender Analytik mittels Ionenchromatographie (IC) gekoppelt mit der Tandem-Massenspektrometrie (MS/MS) erreicht. Die Validierung und die Analyse von Labor- und Feld-Blindwertproben bestätigte die Eignung der Methodik zur Quantifizierung von TFA in Meerwasserproben.

Die Methode wurde auf Oberflächenwasser- und Tiefseeproben des Atlantischen Ozeans angewandt, die in den Jahren 2022 und 2023 im Zuge zweier voneinander unabhängiger Monitoringkampagnen genommen wurden. Die Oberflächenwasserproben wiesen TFA-Gehalte zwischen 260 ng/L und 306 ng/L auf. Die TFA-Gehalte von sieben Tiefenprofilen (max. Entnahmetiefe: 4590 m) reichten von 237 ng/L bis 294 ng/L. Mit Ausnahme einer Messstelle zeigten alle Tiefenprofile eine schwache Abnahme der TFA-Gehalte mit zunehmender Meerestiefe.

Abstract: Analysis of current seawater samples for trifluoroacetic acid

This report describes the development and validation of a method for the analysis of trifluoroacetate (TFA) in water matrices with high salt contents. This was achieved by the usage of salt removal cartridges as a sample-treatment step and subsequent analysis of the samples using ion chromatography (IC) coupled with tandem mass spectrometry (MS/MS). The validation and analysis of laboratory and field blanks confirmed the suitability of the methodology for the quantification of TFA in seawater samples.

The method was applied to surface water and deep-sea water samples of the Atlantic Ocean collected in 2022 and 2023 during two independent sampling campaigns. The surface water samples had TFA concentrations between 260 ng/L and 306 ng/L. The TFA concentrations of samples from seven depth profiles (max. sampled depth: 4590 m) ranged from 237 ng/L to 294 ng/L. All depth profiles, with the exception of one, showed a slight decrease in TFA concentration with increasing ocean depth.

Danksagungen

Unser Dank gilt Hanna Joerss (Helmholtz-Zentrum Hereon), Thomas M. Cahill (Arizona State University), Vernon R. Morris (Arizona State University) und Martin Jimenez-Navarro (Arizona State University) für die Zurverfügungstellung von Meerwasserproben der Expeditionen *Transit* und *PIRATA Northeast Extension (PNE) / Aerose*. Ebenso danken wir Thermo Fisher Scientific GmbH für die Bereitstellung von Salzentfernungskartuschen.

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis.....	7
Abbildungsverzeichnis.....	8
Tabellenverzeichnis.....	9
Abkürzungsverzeichnis.....	10
Zusammenfassung.....	11
Summary.....	12
1 Einleitung.....	13
2 Material und Methodik.....	16
2.1 Theoretischer Hintergrund zur Salzentfernung.....	16
2.2 Probenahme.....	16
2.3 Chemikalien.....	18
2.4 Probenvorbereitung.....	18
2.5 Instrumentelle Analytik.....	19
2.6 Validierung der Probenvorbereitungs- und Messmethode.....	19
2.6.1 Reproduzierbarkeit der Ergebnisse bei Analyse verschiedener Fraktionen nach der Salzentfernung.....	19
2.6.2 Überprüfung auf Blindwertfreiheit der Extraktions- und Analysemethode.....	20
2.6.3 Reproduzierbarkeit, Richtigkeit und Messbereich.....	21
3 Ergebnisse.....	23
3.1 Leerproben.....	23
3.2 Oberflächenwasserproben.....	24
3.3 Tiefenprofile.....	27
4 Auswertung.....	31
4.1 TFA in Oberflächen-Meerwasserproben.....	31
4.2 TFA in Meerwasser-Tiefenprofile.....	31
4.3 Diskussion und Implikationen.....	34
5 Quellenverzeichnis.....	36

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1:	Etwa zur Hälfte verbrauchte Dionex On Guard II Ag/H-Kartusche. Die obere Ag-Schicht (hellbraune Farbe) ist durch eine Fritte von der darunterliegenden H-Schicht (dunkelbraune Farbe) getrennt.....	16
Abbildung 2:	CTD-Kranzwasserschöpfer (1&2), Wassereinlass (Bild 3) und Zapfstelle (Bild 4) des FTS-Systems an Bord des Forschungsschiffs Polarstern.....	17
Abbildung 3:	Probenahmestellen der Monitoringkampagnen Transit und PIRATA im Atlantischen Ozean.	18
Abbildung 4:	Chromatogramme von TFA (durchgezogenen Linien) und dessen internen Standard (IS; gestrichelte Linien) aufeinanderfolgender Fraktionen einer mittels Ag/H-Kartusche aufbereiteten Meerwasser-Probe.	20
Abbildung 5:	Chromatogramme für TFA bei Analyse einer nativen (links) und aufgestockten (rechts; Dotierung: 20 ng/L) künstlichen Meerwasserprobe. Die Achsen der Chromatogramme sind identisch skaliert.....	21
Abbildung 6:	TFA-Gehalte in ng/L untersuchter Oberflächenwasserproben aus dem Atlantik. Der Farbgradient der Symbole der Probenahmestellen bildet die Spannweite der ermittelten TFA-Gehalte wider (minimaler TFA-Gehalt: grün; maximaler TFA-Gehalt: gelb). Die Probenahmedaten und Modalitäten sind in Tabelle 2 aufgeführt.	24
Abbildung 7:	TFA-Konzentration der Meerwasserproben von sieben Tiefenprofilen im Atlantik. Die Grafik beinhaltet die an den CTD-Probenahmestellen mittels FTS genommenen Meerwasserproben (n=7) (Tabelle 3). Die Verortung der Probenahmestellen ist in Abbildung 3 dargestellt.	27
Abbildung 8:	Vergleich der Tiefenprofile der TFA-Konzentration dieser Studie mit ausgewählten Tiefenprofilen von Frank et al. (2002) und Scott et al. (2005). Die Verortung der Probenahmestellen ist in Abbildung 9 dargestellt.	33
Abbildung 9:	Lage der Tiefenprofile der Expeditionen Transit und PIRATA (diese Studie) und der Studien von Frank et al. (2002) und Scott et. al (2005). Es sind nur Probenahmestellen mit einer maximalen Entnahmetiefe >900 m dargestellt.	34

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1:	Beschreibung der im Feld und während der Aliquotierung bei Hereon erzeugten Leerproben. Kein Befund: keine quantifizierbare TFA-Hintergrundbelastung (d. h. <25 ng/L)...23
Tabelle 2:	Beschreibung der Probenahmestellen der mittels FTS entnommenen Oberflächenwasserproben des Atlantischen Ozeans der Expeditionen Transit und PIRATA einschließlich der ermittelten TFA-Gehalte.....25
Tabelle 3:	Beschreibung der Probenahmestellen der Tiefseeprofile des Atlantischen Ozeans der Expeditionen Transit und PIRATA einschließlich der ermittelten TFA-Gehalte. Die an den Tiefenprofilen mittels FTS-Verfahren entnommenen Oberflächenwasserproben sind ebenfalls aufgeführt.....28

Abkürzungsverzeichnis

Abkürzung	Erläuterung
Ag	Silber(-schicht)
AMOC	Atlantische meridionale Umwälzzirkulation (Atlantic Meridional Overturning Circulation)
CTD	Conductivity, Temperature, Depth (System zur Entnahme von Tiefseeproben)
DSWC	Dense Shelf Water Cascading
ECD	Elektroneneinfangdetektor
FCKW	Fluorchlorkohlenwasserstoffe
FTS	Flow Through System (System zur Entnahme von Oberflächenwasserproben)
GC	Gaschromatographie
H	Protonen(-schicht)
HFCKW	Teilhalogenierte Fluorchlorkohlenwasserstoffe
HFKW	Teilhalogenierte Fluorkohlenwasserstoffe
HPLC	Hochleistungsflüssigkeitschromatographie
HRMS	Hochauflösende Massenspektrometrie
IC	Ionenchromatographie
IS	Interner Standard
LLE	Flüssig-Flüssig-Extraktion (liquid-liquid extraction)
MeOH	Methanol
MS/MS	Tandem-Massenspektrometrie
OECD	Organisation für wirtschaftliche Zusammenarbeit und Entwicklung
PFAS	Per- und polyfluorierte Alkylverbindungen
PNE	PIRATA Northeast Extension
POP	Persistente organische Schadstoffe
RPD	Relative prozentuale Abweichung (relative percentage difference)
RSD	Relative Standardabweichung
SFC	Überkritische Fluidchromatographie
SPE	Festphasenextraktion (solid-phase extraction)
TFA	Trifluoracetat
uHFKW	Ungesättigte Fluorkohlenwasserstoffe, im US-amerikanischen Raum oft veraltet als HFO (Hydrofluorolefine) bezeichnet

Zusammenfassung

Es existieren keine aktuellen Daten für TFA in Meerwasserproben des offenen Ozeans. Die beiden einzig vorhandenen Monitoringstudien wurden Ende der 1990er Jahre durchgeführt. (Ultra-)kurzkettige Stoffe aus der Gruppe der per- und polyfluorierten Alkylverbindungen (PFAS), zu denen auch TFA gehört, wurden bisher in Monitoringstudien vor allem deshalb selten berücksichtigt, da sie mit den herkömmlich angewandten Methoden zur Probenvorbereitung und Analytik nur eingeschränkt analysierbar sind.

In der vorliegenden Arbeit wurde eine Probenvorbereitungsmethode entwickelt, mit deren Hilfe die Analytik-störende anorganische Probenbestandteile stark salzhaltiger wässriger Umweltproben entfernt werden können. Die Methode basiert auf dem Einsatz sog. Salzentrfernungskartuschen und anschließender Analytik mittels Ionenchromatographie (IC) gekoppelt mit der Tandem-Massenspektrometrie (MS/MS). Eine Methodvalidierung und die Analyse von Labor- und Feld-Blindwerten bestätigte die Eignung der Methodik zur Quantifizierung von TFA in Meerwasserproben.

Die Methode wurde schließlich auf Oberflächenwasser- und Tiefseeproben des offenen Atlantischen Ozeans angewandt, die in den Jahren 2022 und 2023 im Zuge von zwei voneinander unabhängigen Beprobungskampagnen genommen wurden. Die TFA-Gehalte der mittels *Flow Through System* (FTS) genommenen Oberflächenwasserproben (n=33) lagen zwischen 260 ng/L und 306 ng/L.

Zusätzlich wurden an sieben Stellen Meerwasser-Tiefenprofile (max. Entnahmetiefe: 4590 m) der TFA-Gehalte mittels CTD-Kranzschöpfer erhoben. Die TFA-Gehalte der Proben der Tiefenprofile (n=41; ausgenommen sind die mittels FTS an den Tiefenprofilen gesammelten Proben) reichten von 237 ng/L bis 294 ng/L. Alle Tiefenprofile mit einer max. Entnahmetiefe >160 m zeigten eine schwache Abnahme der TFA-Gehalte mit zunehmender Entnahmetiefe im Meer.

Die in dieser Arbeit ermittelten aktuellen TFA-Gehalte von Tiefenprofilen liegen, verglichen mit vorangegangenen Probenahme-Kampagnen im Atlantik (maximal ca. 200 ng/L), auf einem tendenziell höheren Niveau. Insbesondere vor dem Hintergrund der ungewissen Qualität und Belastbarkeit der durch vorangegangene Studien ermittelten TFA-Gehalte und der Unterschiede in den Probenahmestellen war ein Vergleich der aktuellen und historischen Messergebnisse nur bedingt möglich.

Summary

There are no current data on TFA in seawater samples from the open ocean. The only two existing monitoring studies were conducted in the late-1990s. In general, (ultra-)shortchain variants of the group of per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS), including TFA, are underrepresented in monitoring studies. This is primarily due to the analytical difficulties in measuring these with the conventional sample preparation and analytical methods.

In the present work, a sample pre-treatment method was developed to remove certain interfering inorganic sample constituents from highly saline aqueous environmental samples. The method is based on the usage of salt removal cartridges and subsequent analysis of the samples using ion chromatography (IC) coupled to tandem mass spectrometry (MS/MS). Method validation results and the analysis of laboratory and field blanks confirmed the suitability of the presented method for the quantification of TFA in seawater samples.

The method was applied to surface water and deep-sea samples of the open Atlantic Ocean, which were collected in 2022 and 2023 during two independent sampling campaigns. The TFA concentrations of surface water samples collected with the *flow through system* (FTS) (n=33) were between 260 ng/L and 306 ng/L.

In addition, samples from seven depth profiles (max. sampling depth: 4590 m) were collected using CTD rosette samplers. The TFA concentrations of the depth profiles (n=41; excluding the samples collected at the depth profiles via FTS) ranged from 237 ng/L to 294 ng/L. All depth profiles with a maximum sampling depth >160 m showed a slight decrease in TFA concentration with increasing ocean depth.

The recent TFA concentrations of the depth profiles analyzed in this study were generally higher than those of previous sampling campaigns conducted in the Atlantic Ocean (maximum concentrations of approx. 200 ng/L). However, a comparison of the recent and historical data was only possible to a limited extent. This was mainly due the uncertain quality and robustness of the TFA data determined in previous studies and the differences in the sampling sites.

1 Einleitung

Die sehr persistente und sehr mobile (*very persistent, very mobile*, vPvM) Substanz Trifluoracetat (TFA; CF_3COO^-) ist ubiquitär im Wasserkreislauf vorhanden. Gemäß aktueller Definition der *Organisation für wirtschaftliche Zusammenarbeit und Entwicklung* (OECD) gehört TFA bzw. dessen korrespondierende Säure (Trifluoressigsäure) zur Gruppe der per- und polyfluorierten Alkylverbindungen (PFAS) (Kwiatkowski et al., 2020).

TFA kann durch zahlreiche anthropogene Quellen in die Umwelt eingetragen werden. Für TFA kommen sowohl primäre Quellen (d. h. TFA wird bereits als solches eingetragen) als auch sekundäre Quellen (d. h. der Stoff wird aus Vorläuferverbindungen in der Umwelt gebildet) in Betracht (Freeling & Björnsdotter, 2023). Der Eintrag aus sekundären Quellen ist auf die ausgesprochen hohe Stabilität der Trifluormethyl-Gruppe gegenüber biotischen und abiotischen Abbauprozessen zurückzuführen. So stellen sämtliche Substanzen, die über mindestens eine kohlenstoffgebundene Trifluormethyl-Gruppe (C-CF_3) in ihrer Struktur verfügen, potentielle Vorläufersubstanzen für TFA dar. In der pharmazeutischen und agrochemischen Industrie werden bereits seit vielen Jahren Moleküle mit C-CF_3 -Einheiten entwickelt, um die Substanz mit wünschenswerten Eigenschaften, wie einer verbesserten Zelldurchlässigkeit und Bioverfügbarkeit sowie einer erhöhten chemischen und metabolischen Stabilität, auszustatten (Inoue et al., 2020; Nagib & MacMillan, 2011). Neben dem Eintrag aus dem Abbau bestimmter Arznei- und Pflanzenschutzmitteln kann TFA zudem beim oxidativen Abbau gasförmiger Vorläufersubstanzen in der Atmosphäre gebildet und infolge feuchter und trockener Deposition in die Umwelt eingetragen werden (Hurley et al., 2008; Wallington et al., 1996). Zu den gasförmigen TFA-Vorläufersubstanzen zählen unter anderem bestimmte Vertreter aus der Gruppe der teilhalogenierten Fluorchlorkohlenwasserstoffe (HFCKW), Fluorkohlenwasserstoffe (HFKW) und seit über einem Jahrzehnt ungesättigte Fluorkohlenwasserstoffe (uHFKW; im US-amerikanischen Raum auch als Hydrofluorolefine, HFOs bezeichnet). HFCKW und HFKW wurden als Substitute für die die Ozonschicht schädigenden Fluorchlorkohlenwasserstoffe (FCKW) eingeführt und finden überwiegend als Kältemittel und Schaumtreibmittel Verwendung. Mittlerweile werden HFCKW und HFKW zunehmend durch Vertreter der Gruppe der uHFKW, die ein geringeres Treibhauspotential aufweisen, ersetzt (Behringer et al., 2021; Behringer, 2022).

Neben anthropogenen Quellen wird auch die Existenz natürlicher Quellen für TFA diskutiert. Der Nachweis von TFA im bis zu dreistelligen ng/L-Bereich in Tiefseeproben aus Ozean-Messkampagnen in den 1990er Jahren wurde als Hinweis gewertet, dass TFA natürlicherweise in den Weltmeeren vorkommt (Frank et al., 2002; Scott et al., 2005). Kürzlich äußerten jedoch Joudan et al. (2021) Zweifel an der Existenz von natürlich-vorkommendem TFA. Laut den Autoren seien insbesondere die Datenqualität der Monitoring-Studien und die darin vorgebrachten Bildungsmechanismen fraglich. Zudem sei alleinig die Detektion von TFA in Tiefseeproben kein Beweis für eine dortige natürliche Entstehung, da mehrere Transportmechanismen bereits in der Literatur beschrieben sind, die das Vorkommen von anthropogenen Spurenstoffen in Tiefseeproben erklären können (Joudan et al., 2021). In den letzten Jahren wurden mehrere Review-Artikel veröffentlicht, in der die Literatur zum Auftreten diverser anthropogener Stoffen in der Tiefsee zusammengetragen und diskutiert wurde (Pinheiro et al., 2023; Sanganyado et al., 2021). Schließlich sei auch die Tatsache, dass das vermeintliche globale TFA-Budget bisher nicht vollständig durch anthropogene Quellen erklärbar ist, kein Beweis für eine natürliche Entstehung von TFA. Zum einen sei die Ermittlung des globalen TFA-Budgets noch mit einer erheblichen Unsicherheit behaftet und zum anderen muss davon ausgegangen werden, dass eine große Anzahl noch völlig unbekannter und damit unberücksichtigter TFA-Vorläufersubstanzen existiert (Joudan et al., 2021).

Im Vergleich zu den langkettigen Vertretern aus der Gruppe der PFAS existieren vergleichsweise wenig Daten hinsichtlich des Umweltauftretens (ultra-)kurzkettiger PFAS, darunter TFA. Die Nichtberücksichtigung kurzkettiger Vertreter in Monitoringstudien ist insbesondere durch deren hohe Polarität und der damit einhergehenden eingeschränkten Analysierbarkeit mit den herkömmlich angewandten Methoden zur Probenvorbereitung (insb. Festphasenextraktion) und Analytik (insb. Umkehrphasen-Hochleistungsflüssigchromatographie) begründet. Infolgedessen wurden in den vergangenen Jahren alternative Messmethoden für die Analyse von TFA in wässrigen Proben entwickelt. Dazu zählen die Ionenaustausch-Chromatographie (IC) gekoppelt mit der Tandem-Massenspektrometrie (MS/MS) (Scheurer et al., 2017), die Überkritische Fluidchromatographie (SFC, engl. Abkürzung für *supercritical fluid chromatography*) gekoppelt mit MS/MS (Björnsdotter et al., 2019; Yeung et al., 2017) oder auch die Anwendung von Online-Festphasenanreicherung und anschließender Analytik mittels *Mixed-Mode*-HPLC-Trennsäulen und Hochauflösender Massenspektrometrie (HRMS) (Jacob & Helbling, 2023).

Die von Scheurer et al. (2017) entwickelte Direktinjektions-IC-MS/MS-Methode wurde bereits erfolgreich zur TFA-Analytik von Oberflächengewässern, Grundwässern, Trinkwässern, Abwässern (Scheurer et al., 2017), Niederschlag (Freeling et al., 2020) und organischen bzw. organisch-wässrigen Extrakten aus Boden- und Pflanzenproben (Behringer et al., 2021; Freeling et al., 2022; Freeling & Scheurer, 2021) eingesetzt. Für stark-salzhaltige Wassermatrizes kann die Methode jedoch ohne vorangehende Probenvorbereitung nicht angewendet werden. Dies ist dadurch begründet, dass die in diesen Proben in großen Konzentrationen vorliegenden anorganischen Anionen ebenfalls auf der Trennsäule retardiert (zurückgehalten) werden, wodurch bei großer Salzkonzentration sowohl die chromatographische Trennleistung als auch die Sensitivität des Massenspektrometers stark beeinträchtigt werden.

Das ubiquitäre Auftreten von TFA in den in der Umweltanalytik verwendeten Chemikalien, Messsystemen, Labormaterialien und der Umgebungsluft schränkt die Anwendung komplexer Probenvorbereitungstechniken zur Salzabtrennung ein, da jeder Probenvorbereitungsschritt eine potentielle Kontaminationsquelle für TFA darstellt (Blindwertproblematik). Durch Verdünnung der Probe mit Reinstwasser oder einem geeigneten organischen Lösemittel können Matrixeffekte zwar deutlich vermindert werden, eine Verdünnung ist jedoch nur dann praktikabel, wenn die Analyt-Konzentration der Probe nach erfolgter Verdünnung nicht unterhalb der Bestimmungsgrenze des Messverfahrens fällt.

Nachfolgend soll kurz auf die in frühen Studien angewandten Methoden zur Bestimmung von TFA in salzhaltigen Wassermatrizes eingegangen werden. Bei der von Cahill et al. (1999) beschriebenen Methode wird die Probe zunächst durch eine Flüssig-Flüssig-Extraktion (LLE, engl. Abkürzung für *liquid-liquid extraction*) mit Diethylether vorgereinigt und zur Anreicherung eingedampft. Im Anschluss wird das TFA mit einem Schwefelsäure-Methanol-Gemisch zu Methyl-Trifluoracetat derivatisiert und für die Analyse mittels Headspace-Gaschromatographen (GC) mit Elektroneneinfangdetektor (ECD) vorbereitet. Die Methode von Frank et al. (2002) basiert ebenfalls auf einer Derivatisierung und anschließender LLE. Als Derivatisierungsreagenz wird Heptafluorbuttersäure und als Extraktionsmittel Methyl-tert-butylether eingesetzt. Die Analyse erfolgt mittels GC-MS. In der Methode von Scott et al. (2005) wird die Meerwasserprobe mit Hilfe eines Rotationsverdampfer angereichert. Daran schließt eine LLE mit Ethylacetat sowie eine Derivatisierung mit 2,4-Difluoranilin in Anwesenheit von Dicyclohexylcarbodiimid an. Die Analyse des entstandenen Anilids erfolgt ebenfalls mittels GC-MS. Alle bisher in der wissenschaftlichen Literatur beschriebenen Methoden zur Analytik von TFA in Salzwasserproben setzen demnach eine umfangreiche Probenvorbereitung, einen großen Chemikalieneinsatz und die Anwendung eines GC-Systems voraus.

Ziel des hier vorgestellten Berichts ist die Entwicklung und Validierung einer blindwertfreien Methode zur Probenvorbereitung stark salzhaltiger Wassermatrizes, die mit der publizierten IC-MS/MS zur TFA-Analytik (Scheurer et al., 2017) kombinierbar ist. Die vorgestellte Probenvorbereitungsmethode basiert auf dem Einsatz von sog. Salzentfernungskartuschen, mit deren Hilfe gewisse störende anorganische Probenbestandteile aus der Umweltprobe entfernt werden können.

Im Anschluss wurde die Methode auf Meerwasserproben zweier in den Jahren 2022 und 2023 im Atlantischen Ozean durchgeführten Monitoringkampagnen angewandt. Die Untersuchungen sollen aktuelle Daten für TFA in Meerwasserproben unterschiedlicher Tiefe des offenen Atlantiks liefern. Diese Daten können Anhaltspunkte zur Beantwortung offener Fragen hinsichtlich potentieller Eintragspfade für TFA in die Umwelt und zur Charakterisierung des globalen TFA-Budgets liefern.

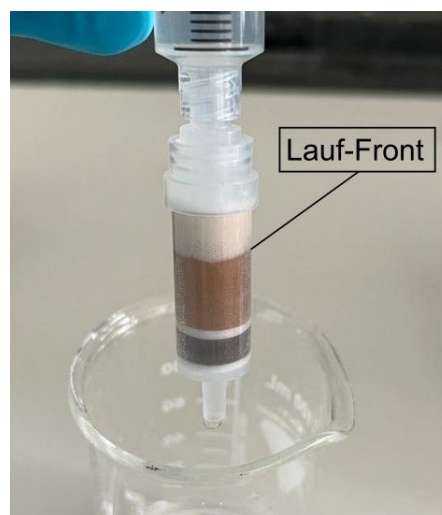
2 Material und Methodik

2.1 Theoretischer Hintergrund zur Salzentfernung

In natürlichen salzhaltigen Wässern, wie z. B. Meerwasser und endorheische (d. h. abflusslose) Wasserkörper, bildet Natriumchlorid in der Regel den größten molaren Beitrag zur Salinität. Chlorid-Ionen können durch Fällung mit salpetersaurer Silbernitrat-Lösung als Silberchlorid aus wässrigen Lösungen entfernt werden. Dabei bleiben jedoch Nitrat-Ionen in der Lösung zurück. Nitrat ist wie Chlorid und Trifluoracetat ein negativ geladenes Ion, welches auf der eingesetzten IC-Trennsäule retardiert (zurückgehalten) und in Folge dessen die Analytik der Zielsubstanz(en) beeinträchtigt.

Abhilfe kann hier die Verwendung von Salzentfernungskartuschen schaffen, bei der die beschriebene Fällungsreaktion über einen Ionenaustausch durchgeführt wird. Die in dieser Arbeit verwendeten Ag/H-Kartuschen bestehen aus zwei Schichten. Die obere Silberschicht (Ag; die Silberionen sind an das Harz des Kartuschenmaterials gebunden) dient der Entfernung von Chloriden, Bromiden und Iodiden. Diese Stör-Ionen werden durch Fällung als schwerwasserlösliche Salze (Silberchlorid, -bromid, -iodid) entfernt. Die untere Protonenschicht (H) dient der Entfernung von Erdalkalimetallen, Übergangsmetallen und zur Neutralisation der Probenlösung. Die Ag- und H-Schicht sind durch eine Fritte voneinander getrennt. Beim Aufgeben einer Chlorid-haltigen Probe fällt Silberchlorid als weißer, unlöslicher Feststoff aus und bildet eine weiße Lauffront (Abbildung 1). Die Probe kann so lange aufgegeben werden, bis die Lauffront am unteren Ende der Ag-Schicht angekommen ist, d. h. die Kapazität der Salzentfernungskartusche erschöpft ist.

Abbildung 1: Etwa zur Hälfte verbrauchte Dionex On Guard II Ag/H-Kartusche. Die obere Ag-Schicht (hellbraune Farbe) ist durch eine Fritte von der darunterliegenden H-Schicht (dunkelbraune Farbe) getrennt.



Quelle: Eigene Darstellung, TZW Karlsruhe

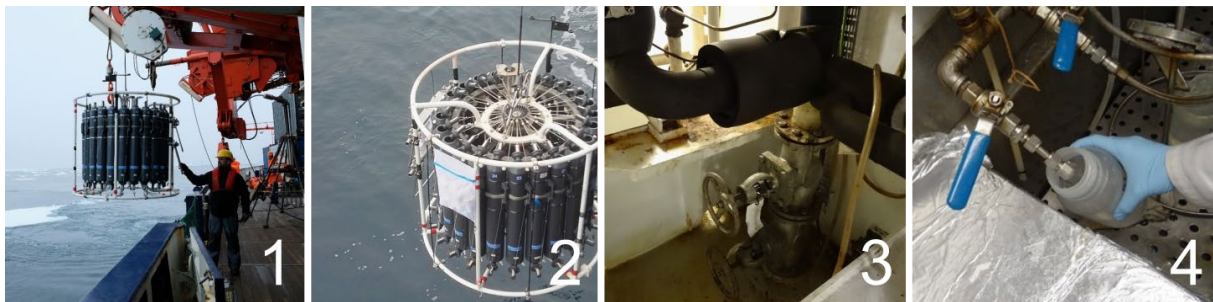
2.2 Probenahme

Der untersuchte Probensatz umfasst Meerwasserproben des Atlantiks von zwei unabhängig voneinander durchgeführten Monitoringkampagnen. Bei der Expedition *PIRATA Northeast Extension (PNE)* / *Aerose* (ID: RB-22-04) auf dem Forschungsschiff *NOAA Ship Ronald H. Brown* wurden Tiefenprofile mit einem CTD-Kranzwasserschöpfer (CTD: *Conductivity, Temperature,*

Depth) und Oberflächenwasserproben mit Hilfe eines sog. *Flow Through System* (FTS; Entnahme 5 m unterhalb der Wasseroberfläche) genommen. Der CTD-Kranzwasserschöpfer besteht aus einem zylinderförmigen Gestell, bestückt mit Sensoren für Temperatur, Leitfähigkeit und Wasserdruck und rings herum angeordneten Wasserschöpfern (Niskin-Flaschen). Beim Herausziehen des CTD-Kranzwasserschöpfers wird an der gewünschten Tiefe jeweils eine – längs durchspülte – Niskin-Flasche geschlossen und die Wasserprobe fixiert. FTS ist ein Meerwasserfördersystem bei dem Oberflächenwasserproben direkt von der Bordwand des Schiffs gewonnen werden können (Abbildung 2).

Die Expedition PIRATA fand vom 1. November bis zum 9. Dezember 2022 statt und führte von Bridgetown, Barbados nach Newport, Rhode Island, USA (Abbildung 3).

Abbildung 2: CTD-Kranzwasserschöpfer (1&2), Wassereinlass (Bild 3) und Zapfstelle (Bild 4) des FTS-Systems an Bord des Forschungsschiffs Polarstern.



Quelle: Helmholtz-Zentrum Hereon GmbH

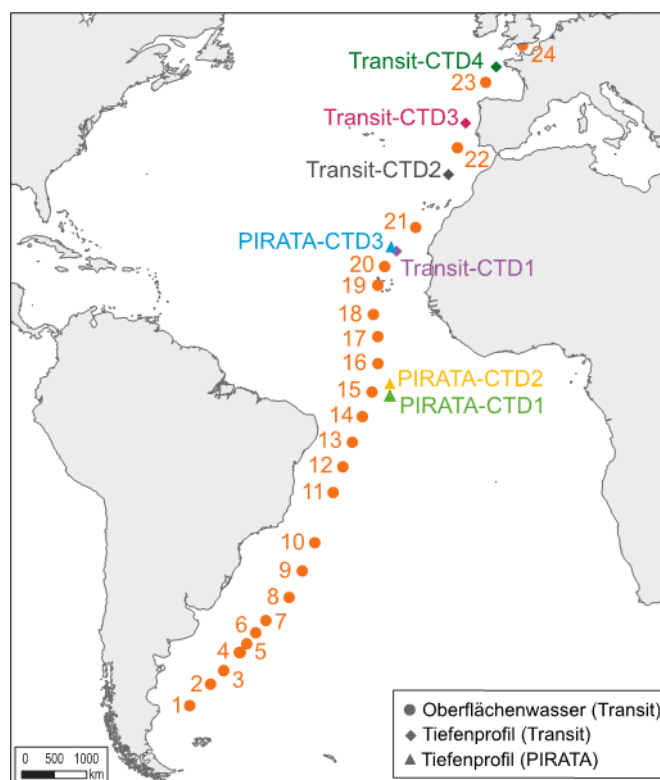
Bei der Expedition *Transit* (ID: PS135/1 und PS135/2) des Forschungsschiffs *Polarstern* wurden Oberflächenproben mittels FTS (Entnahme 11 m unterhalb der Wasseroberfläche) gewonnen.

Mit Hilfe eines sog. *FerryBox*-Systems wurden die Parameter elektrische Leitfähigkeit, Salinität, Trübung, pH-Wert und Wassertemperatur zum Zeitpunkt der Probenahme erhoben. Die Erstellung von Tiefenprofilen erfolgte ebenfalls mit einem CTD-Kranzwasserschöpfer. Für die CTD-Proben wurden die elektrische Leitfähigkeit, Salinität und Wassertemperatur in den einzelnen Entnahmetiefen bestimmt. Als Probengefäße kamen 1-L-Flaschen aus Polypropylen (PP) zum Einsatz. Weiterführende Informationen zu den entnommenen Oberflächenwasser- und Tiefseeproben können Tabelle 2 und Tabelle 3 entnommen werden.

Die Expedition *Transit* fand vom 8. März bis zum 11. April 2023 statt und führte von Punta Arenas, Chile über Mindelo, Cap Verde nach Bremerhaven, Deutschland (Abbildung 3).

Nach Eintreffen der Proben beider Messkampagnen beim Helmholtz-Zentrum Hereon GmbH in Geesthacht wurden Probenaliquote in einem Reinraum gebildet, in 50-mL Zentrifugenröhrchen aus PP abgefüllt und zur TFA-Analytik an das TZW: DVGW-Technologiezentrum Wasser in Karlsruhe gesandt. Bis zur Extraktion und Analyse wurden die Proben bei 8° C gelagert.

Abbildung 3: Probenahmestellen der Monitoringkampagnen Transit und PIRATA im Atlantischen Ozean.



Quelle: Eigene Darstellung, TZW Karlsruhe

2.3 Chemikalien

Methanol (MeOH, $\geq 99,9\%$) wurde von Honeywell Riedel-de Haën (Seelze, Deutschland) bezogen. Natrium-TFA (99,3 %) und Ammoniumhydrogencarbonat ($\geq 99,5\%$) wurden von Sigma-Aldrich (Steinheim, Deutschland) erworben. Der isotonenmarkierte interne Standard (IS) Natrium-TFA- $^{13}\text{C}_2$ stammt von TRC (Toronto, Kanada). Reinstwasser wurde mit einem arium® pro System (Sartorius AG, Göttingen, Deutschland) erzeugt. Zur Methodenvalidierung wurde ungereinigtes Meersalz einer Saline an der französischen Atlantikküste (*Les Salines de Guérande*; Guérande, Frankreich) verwendet.

2.4 Probenvorbereitung

Wie bereits erwähnt, erfolgte die Probenvorbereitung mit Hilfe von Ag/H-Kartuschen (2,5 cm³; Thermo Fisher Scientific, Dionex™ OnGuard™ II), wobei für jede Meerwasserprobe eine frische Kartusche eingesetzt wurde.

Im ersten Schritt wurde die Probe im Probenahmegefäß (50-mL-Zentrifugenröhrchen aus Polypropylen (PP)) durch händisches Aufschütteln zunächst homogenisiert und anschließend für 15 min bei 4.040 g zentrifugiert. Schließlich wurden jeweils 8 mL der Probe in ein frisches 15-mL-Zentrifugenröhrchen aus PP abgefüllt, mit 80 µL der IS-Lösung versetzt und gemischt.

Die zur Beladung der Ag/H-Kartuschen verwendete Einwegspritze (10 mL; PP; Luer-Lock-System) wurden zweimal mit jeweils 10 mL Reinstwasser gespült. Mit Hilfe der Spritze wurde die Ag/H-Kartusche mit 10 mL Reinstwasser gespült. Im Anschluss wurden 10 mL Luft durch die Kartusche gedrückt, wodurch der überwiegende Teil des sich in der Kartusche befindlichen Spülwassers entfernt wurde. Schließlich wurde die Spritze mit der mit IS versetzten

Meerwasserprobe gefüllt und die Probe durch die vertikal gehaltene Kartusche gepresst (Rate: ca. 1 Tropfen pro 5 Sekunden). Die ersten 1–2 mL des Auslaufs aus der Kartusche wurden verworfen. Dieser Schritt trug zur weiteren Spülung der Kartusche bei und verminderte zudem die Verdünnung der Probe durch das Reinwasser, das zum Spülen der Kartusche verwendet wurde. Die restlichen ca. 3–6 mL des Auslaufs wurden in mehreren HPLC-Vials aufgefangen, wobei Fraktionen von etwa 0,5–1 mL gebildet wurden.

2.5 Instrumentelle Analytik

Die Quantifizierung von TFA in den aufbereiteten Meerwasserproben erfolgte mittels IC (Agilent 1290 Infinity LC system, Waldbronn, Deutschland) gekoppelt mit MS/MS (API 5500+ Q-Trap, Applied Biosystems/MDS Sciex Instruments, Concord, ON, Canada). Als Trennsäule wurde eine IonPac AS17-C (50 mm x 250 mm; Thermo Scientific) mit korrespondierender Vorsäule (IonPac AG17-C; 2 mm x 50 mm; Thermo Scientific) verwendet. Die mobile Phase bestand aus MeOH (Eluent A) und einer 50 mM Ammoniumhydrogencarbonat-Lösung (Eluent B). Das Injektionsvolumen betrug 100 µL. Weiterführende Informationen zur Messmethode können Scheurer et al. (2017) entnommen werden.

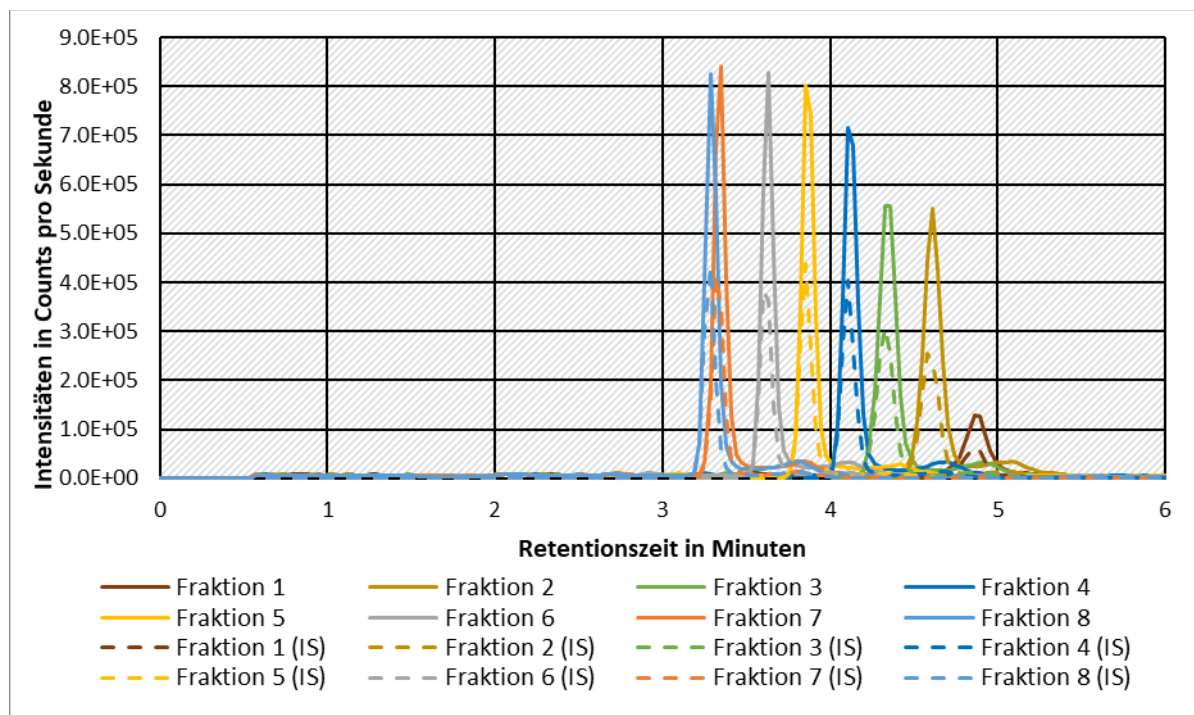
2.6 Validierung der Probenvorbereitungs- und Messmethode

2.6.1 Reproduzierbarkeit der Ergebnisse bei Analyse verschiedener Fraktionen nach der Salzentfernung

Zunächst wurde geprüft, ob jede Fraktion des Auslaufs aus der Salzentfernungskartusche das gleiche Messergebnis lieferte bzw. ob eine Abhängigkeit zwischen dem Auslaufvolumen und dem Messergebnis bestand (z. B. infolge einer potentiellen Freisetzung von TFA aus dem Kartuschenmaterial). Dazu wurde für eine Meerwasserprobe der Auslauf aus der Salzentfernungskartusche fraktioniert, in dem jeweils ca. 0,8 mL des Auslaufs in separate HPLC-Vials konsekutiv aufgefangen und analysiert wurden.

In Abbildung 4 ist mit aufsteigender Abfolge der Fraktionen (Fraktion 1: erste gebildete Fraktion, Fraktion 2: zweite gebildete Fraktion, usw.) eine Verschiebung des TFA-Peaks hin zu kleineren Retentionszeiten erkennbar. Dies ist möglicherweise auf eine zunehmende Beladung der IC-Trennsäule mit Probenbestandteilen zurückzuführen. In einer Umweltprobe sind neben Chlorid-Ionen eine Vielzahl anderer organischer und anorganischer Substanzen vorhanden, welche die Austauschplätze der stationären Phase (hier: IC-Säule) belegen können. Dies führt dazu, dass der Zielanalyt (hier: TFA) in geringerem Umfang mit der stationären Phase wechselwirken kann. Zwischen Fraktion 7 und 8 ist die Retentionszeitverschiebung kleiner als zwischen den vorherigen Fraktionen. Es wird davon ausgegangen, dass sich mit der Zeit ein Gleichgewicht zwischen Probenmatrix, mobiler Phase und stationärer Phase einstellte. Alle gebildeten Fraktionen des Meerwassers wiesen sehr ähnliche TFA-Gehalte (relative Standardabweichung (RSD): 1,5 %) auf. Damit konnte gezeigt werden, dass – unabhängig des Volumens der gebildeten Probenfraktion – ein konstantes Messergebnis erhalten wird. Ferner verdeutlicht der Versuch, dass – unabhängig von der Form, Intensität und Retentionszeit des Analytpeaks – die gleiche Konzentration an TFA gefunden wird, da durch Verwendung eines isotoopenmarkierten internen Standards analytisch-bedingte Schwankungen korrigiert werden können. Im Falle der Umweltproben wurde schließlich jeweils die zweite und dritte Fraktion analysiert und das arithmetische Mittel beider Fraktionen als Messwert der Probe angegeben.

Abbildung 4: Chromatogramme von TFA (durchgezogenen Linien) und dessen internen Standard (IS; gestrichelte Linien) aufeinanderfolgender Fraktionen einer mittels Ag/H-Kartusche aufbereiteten Meerwasser-Probe.



Quelle: Eigene Darstellung, TZW Karlsruhe

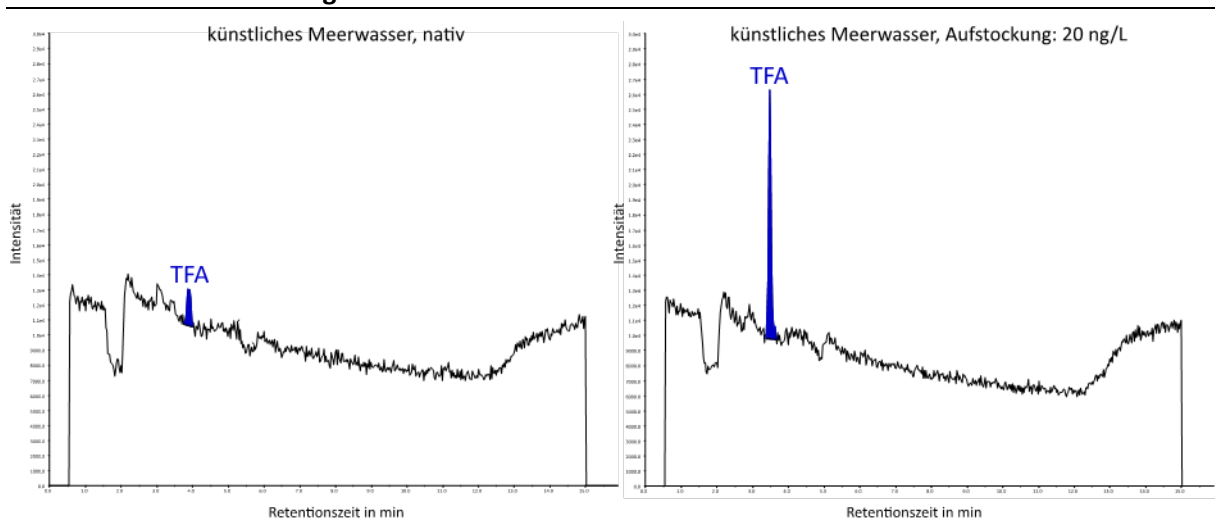
2.6.2 Überprüfung auf Blindwertfreiheit der Extraktions- und Analysemethode

Die Quantifizierung von TFA in Umweltproben setzt, aufgrund des ubiquitären Auftretens von TFA in der Umwelt und in Labormaterialien, einen ausreichend niedrigen Blindwert des Gesamtverfahrens (Probenahme, Probenlagerung, Probenvorbereitung, Instrumentelle Analytik) voraus. Dies gilt insbesondere für die Analytik von Meerwasserproben, da hier mit allgemein niedrigeren TFA-Gehalten zu rechnen ist als in anderen wässrigen Umweltproben. So lagen beispielsweise die Gehalte von TFA in diversen Fließgewässern Baden-Württembergs im arithmetischen Mittel bei 4,6 µg/L (n=2407; Beobachtungszeitraum: 2016-2021; Maximum: 85 µg/L) (Nödler & Freeling, 2023) und damit oberhalb der in Proben des offenen Atlantiks bisher beschriebenen Maximalkonzentrationen von ca. 0,2 µg/L (Frank et al., 2002; Scott et al., 2005).

Um den während der Probenvorbereitung und der Analytik induzierten TFA-Blindwert zu quantifizieren, wurde in einem ersten Schritt eine TFA-freie künstliche Meerwassermatrix hergestellt. Typischerweise werden hierfür diverse anorganische Salze (z. B. Natriumchlorid, Natriumsulfat, Kaliumchlorid) in Reinstwasser gelöst, wobei deren Gehalte in Näherung der Zusammensetzung einer Meerwasserprobe entsprechen (Kester et al., 1967). Da viele kommerziell erwerbbaaren anorganischen Salze jedoch große Menge an TFA enthalten, wurde ungereinigtes Meersalz einer Saline an der französischen Atlantikküste bei 650 °C für 11 h in einem Muffelofen ausgeheizt und schließlich eine definierte Menge des ausgeheizten Salzes in Reinstwasser gelöst. Infolge des Ausheizens wird das im Meersalz enthaltene TFA pyrolytisch zersetzt, die molaren Verhältnisse der anorganischen Komponenten bleiben jedoch weitestgehend unverändert. Die erzeugte künstliche Meerwassermatrix wies laut Refraktometer-Messung eine Salinität von 32‰ (äquivalent zu 32 g Salz pro kg Wasser) auf. Dieser Wert entsprach in guter Näherung der Salinität des offenen Ozeans von ca. 35‰.

In Abbildung 5 sind die Chromatogramme für TFA einer nativen (d. h. ohne Aufstockung/Dotierung) sowie einer aufgestockten künstlichen Meerwasserprobe nach erfolgter Probenvorbereitung dargestellt. In der nativen Probe war ein vernachlässigbar kleines Signal für TFA nachweisbar. Die Signalstärke unterschied sich dabei deutlich vom Signal einer künstlichen Meerwasserprobe, die vor der Probenvorbereitung mit einer TFA-Konzentration von 20 ng/L aufgestockt wurde. Das entwickelte Verfahren zur Probenvorbereitung und Analytik weist demnach einen sehr niedrigen Blindwert für TFA auf. An dieser Stelle sei erwähnt, dass das Signal in der nativen Meerwasserprobe auch durch Rückstände von TFA in der künstlichen Meerwasserprobe (z. B. infolge einer unvollständigen pyrolytischen Zersetzung des im Meersalz enthaltenen TFA) hervorgerufen worden sein kann und nicht zwangsläufig auf eine TFA-Kontamination während der Probenvorbereitung und Analytik zurückzuführen ist.

Abbildung 5: Chromatogramme für TFA bei Analyse einer nativen (links) und aufgestockten (rechts; Dotierung: 20 ng/L) künstlichen Meerwasserprobe. Die Achsen der Chromatogramme sind identisch skaliert.



Quelle: Eigene Darstellung, TZW Karlsruhe

2.6.3 Reproduzierbarkeit, Richtigkeit und Messbereich

Aliquote des künstlichen Meerwassers wurden sowohl nativ als auch mit drei unterschiedlichen TFA-Gehalten aufgestockt. Für jede Konzentration (nativ; 20 ng/L; 100 ng/L; 200 ng/L) wurden fünf Replikate erzeugt, mit der in 2.4 beschriebenen Methode mittels Ag/H-Kartusche vorbereitet und schließlich auf TFA analysiert.

Als Maß für die Reproduzierbarkeit wurden die Variationskoeffizienten der Replikate der aufgestockten künstlichen Meerwasserproben bestimmt. Die Variationskoeffizienten lagen mit 8 % (für die 20 ng/L-Aufstockung), 8 % (für die 100 ng/L-Aufstockung) und 3 % (für die 200 ng/L-Aufstockung) in einem niedrigen Bereich. Die Oberflächenprobe Nr. 4 der Transit-Expedition wurde als Triplikat genommen. Die relative Standardabweichung des Messergebnisses des Triplikats lag mit 2 % ebenfalls in einem zufriedenstellend niedrigen Bereich.

Zur Bestimmung der Genauigkeit der Methode (ausgedrückt als prozentuale Wiederfindungsrate) wurden die TFA-Gehalte der aufgestockten Meerwasserproben (Aufbereitung der Proben mittels Ag/H-Kartuschen) mit denen identisch aufgestockter Reinstwasserproben (Direktinjektion ohne vorangegangene Probenvorbereitung; n=2) verglichen und der Quotient der mittleren Gehalte gebildet. Die Wiederfindungsraten der

aufgestockten künstlichen Meerwasserproben lagen bei 102 % (für die 20 ng/L-Aufstockung), 92 % (für die 100 ng/L-Aufstockung) und 106 % (für die 200 ng/L-Aufstockung).

Die gemäß DIN 32645 ermittelte Nachweisgrenze der Methode zur Analyse von TFA in Meerwasserproben lag bei 7 ng/L, die Bestimmungsgrenze bei 25 ng/L. Die Validierungsergebnisse zeigen, dass selbst TFA-Gehalte in Meerwasserproben knapp unterhalb der experimentell abgeleiteten Bestimmungsgrenze mit einer ausreichenden Reproduzierbarkeit und Richtigkeit bestimmt werden können.

3 Ergebnisse

3.1 Leerproben

Zur Überprüfung eines potentiellen Blindwerteintrags während der Probenahme, –lagerung und –aliquotierung wurden diverse Leerproben erzeugt und auf TFA analysiert. In Tabelle 1 sind alle Feld-Leerproben der Expeditionen *PIRATA Northeast Extension (PNE)* / *Aerose* (nachfolgend: *PIRATA*) und *Transit* sowie die während der Aliquotierung bei Hereon erzeugten Leerproben beschrieben.

Tabelle 1: Beschreibung der im Feld und während der Aliquotierung bei Hereon erzeugten Leerproben. Kein Befund: keine quantifizierbare TFA-Hintergrundbelastung (d. h. <25 ng/L).

Leer-probe	Expedition	Beschreibung	Ergebnis
1	PIRATA	Probengefäß (1-L-PP-Flasche) wurde vor Beginn der PIRATA-Expedition im Labor von Hereon mit Reinstwasser befüllt. Die Flasche wurde an Bord des Schiffs so lange geöffnet, wie die Probenahme andauerte.	Kein Befund
2	PIRATA	Ähnlich wie Leerprobe 1. Das Reinstwasser aus dem Probengefäß wurde jedoch in eine Niskin-Flasche des CTD-Probennehmers gefüllt und nach einigen Minuten Verweilzeit erneut in das Probengefäß gegeben. Eine große Differenz zwischen Leerprobe 1 und 2 würde auf einen Blindwert durch den CTD-Probennehmer hindeuten.	Kein Befund
3	PIRATA	Leeres 50-mL Zentrifugenröhrchen aus PP (selbiges Gebinde in der die Aliquote abgefüllt wurden) welches im Labor von Hereon für die Dauer der Aliquotierung der Umweltproben der PIRATA-Expedition geöffnet wurde. Am Analysetag wurden im Labor des TZW ca. 22 mL Reinstwasser in das leere Röhrchen gefüllt und analysiert.	Kein Befund
4	PIRATA	Identisches Vorgehen wie bei Leerprobe Nr. 3.	Kein Befund
5	PIRATA	Identisches Vorgehen wie bei Leerprobe Nr. 3.	Kein Befund
6	Transit	Probengefäß (1-L-PP-Flasche) wurde während der Transit-Expedition mit Reinstwasser aus der Reinstwasseranlage des Schiffs befüllt.	Kein Befund
7	Transit	Identisches Vorgehen wie bei Leerprobe Nr. 6.	Kein Befund
8	Transit	Niskin-Flasche des CTD-Kranzwasserschöpfer wurde nach einer Probenahme mit Reinstwasser aus der Reinstwasseranlage des Schiffs gespült, anschließend mit neuem Reinstwasser befüllt und dieses in ein leeres Probengefäß (1-L-PP-Flasche) überführt.	Kein Befund
9	Transit	Identisches Vorgehen wie bei Leerprobe Nr. 8.	Kein Befund
10	Transit	Leeres 50-mL Zentrifugenröhrchen aus PP (selbiges Gebinde in der die Aliquote abgefüllt wurden) welches im Labor von Hereon für die Dauer der Aliquotierung der Umweltproben der Transit-Expedition geöffnet wurde. Am Analysetag wurden im Labor des TZW ca. 22 mL Reinstwasser in das leere Röhrchen gefüllt und analysiert.	Kein Befund
11	Transit	Identisches Vorgehen wie bei Leerprobe Nr. 10	Kein Befund
12	Transit	Identisches Vorgehen wie bei Leerprobe Nr. 10	Kein Befund

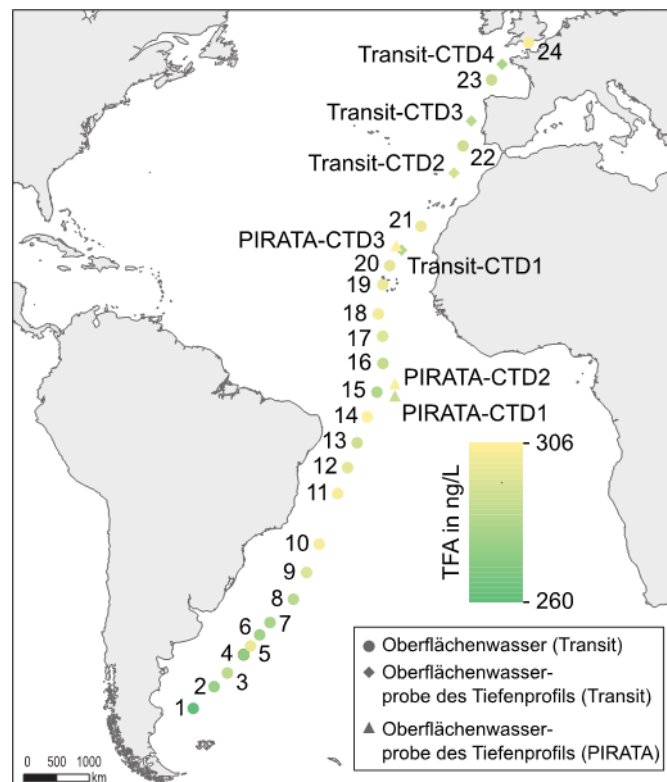
Der Vergleich der jeweils oberflächennächsten CTD-Probe mit der FTS-Probe des gleichen Tiefenprofils lässt ebenfalls Rückschlüsse auf einen potentiellen Blindwerteintrag/Probenkontamination durch das eine oder andere Verfahren zur Probenahme zu. Die relative prozentuale Differenz (RPD) der TFA-Gehalte korrespondierender CTD- und FTS-Proben lagen zwischen 1% und 4% (Transit-Expedition) bzw. zwischen 3% und 6% (PIRATA-Expedition) und liefern damit keinen Hinweis für einen systematischen Blindwerteintrag durch die beiden Probenahmeverfahren.

Am Tag der Analyse der Umwelt- und Feld-Leerproben wurden zusätzliche Labor-Leerproben ($n > 6$; Matrix: Reinstwasser) gebildet und analysiert. Diese wurden mit derselben Methodik parallel zu den Umweltpollen analysiert und dienten der Überprüfung eines potentiellen Blindwerteintrags während der Probenextraktion und -analytik. Weder die Feld- noch die Labor-Leerproben wiesen eine quantifizierbare TFA-Hintergrundbelastung auf (d. h. < 25 ng/L). Eine Korrektur der gemessenen TFA-Gehalte der Umweltpollen (Blindwertabzug) musste daher nicht vorgenommen werden.

3.2 Oberflächenwasserproben

Während den Expeditionen *PIRATA* und *Transit* wurden an 31 Messstellen mittels FTS insgesamt 33 Oberflächenwasserproben im Atlantik entnommen. Die TFA-Gehalte lagen zwischen 260 ng/L und 306 ng/L (Abbildung 6). Eine Übersicht der TFA-Gehalte und weiterführende Informationen zu den Messstellen liefert Tabelle 2.

Abbildung 6: TFA-Gehalte in ng/L untersuchter Oberflächenwasserproben aus dem Atlantik. Der Farbgradient der Symbole der Probenahmestellen bildet die Spannweite der ermittelten TFA-Gehalte wider (minimaler TFA-Gehalt: grün; maximaler TFA-Gehalt: gelb). Die Probenahmedaten und Modalitäten sind in Tabelle 2 aufgeführt.



Quelle: Eigene Darstellung, TZW Karlsruhe

Tabelle 2: Beschreibung der Probenahmestellen der mittels FTS entnommenen Oberflächenwasserproben des Atlantischen Ozeans der Expeditionen Transit und PIRATA einschließlich der ermittelten TFA-Gehalte.

Expedition; Tiefenprofil	Geogr. Breite	Geogr. Länge	Entnahme- datum	Probe- nahme- verfahren	Entnahme- tiefe	TFA in ng/L	Elektr. Leitf. in mS/cm	Salinität in ‰	Wasser- temperatur in °C	pH	Trübung	Wassertiefe in m
Transit 1	-47.39833	-60.34667	12.03.2023	FTS	11	260	39.7	33.8	14.0	8	0.37	559
Transit 2	-44.84667	-56.11167	13.03.2023	FTS	11	276	43.9	34.1	17.1	8	0.21	5369
Transit 3	-43.185	-53.48833	14.03.2023	FTS	11	287	46.4	34.4	19.1	8	0.31	5683
Transit 4.1	-40.88	-50.29333	14.03.2023	FTS	11	270	47.4	34.0	20.8	8	0.43	5461
Transit 4.2	-40.88	-50.29333	14.03.2023	FTS	11	280	47.4	34.0	20.8	8	0.43	5461
Transit 4.3	-40.88	-50.29333	14.03.2023	FTS	11	269	47.4	34.0	20.8	8	0.43	5461
Transit 5	-39.74333	-48.91333	15.03.2023	FTS	11	300	51.7	35.7	22.8	8	0.16	5388
Transit 6	-38.28283	-47.175	15.03.2023	FTS	11	278	48.3	34.6	20.8	8	0.23	5187
Transit 7	-36.61833	-45.20833	15.03.2023	FTS	11	281	49.9	35.1	21.9	8	0.23	5033
Transit 8	-33.4167	-40.90833	16.03.2023	FTS	11	286	53.5	35.8	24.5	8	0.22	4652
Transit 9	-29.57833	-38.3667	17.03.2023	FTS	11	296	56.4	36.2	26.5	8	0.19	4275
Transit 10	-25.36633	-35.97833	18.03.2023	FTS	11	304	58.5	36.8	27.8	8	0.17	4183
Transit 11	-17.61583	-32.565	20.03.2023	FTS	11	304	60.2	37.4	28.5	8	0.15	4516
Transit 12	-13.52833	-30.835	21.03.2023	FTS	11	298	59.4	36.9	28.4	8	0.14	5149
Transit 13	-9.56583	-29.20033	22.03.2023	FTS	11	291	59.2	36.6	28.6	8	0.15	4431
Transit 14	-5.41333	-27.50833	23.03.2023	FTS	11	306	58.8	35.8	29.3	8	0.15	5560
Transit 15	-1.39333	-25.91	24.03.2023	FTS	11	283	58.6	35.8	29.2	8	0.15	4901
Transit 16	3.25017	-24.94833	25.03.2023	FTS	11	289	57.0	34.5	29.4	8	0.14	3933
Transit 17	7.63667	-25.012	26.03.2023	FTS	11	297	57.3	35.7	28.1	8	0.12	4944

Expedition; Tiefenprofil	Geogr. Breite	Geogr. Länge	Entnahme- datum	Probe- nahme- verfahren	Entnahme- tiefe	TFA in ng/L	Elektr. Leitf. in mS/cm	Salinität in ‰	Wasser- temperatur in °C	pH	Trübung	Wassertiefe in m
Transit 18	11,21167	-25,8	27.03.2023	FTS	11	303	55,0	35,7	26,0	8	0,17	5342
Transit 19	15,89167	-25,16	28.03.2023	FTS	11	301	53,7	36,3	23,9	8	0,18	4170
Transit 20	18,87167	-24,12333	29.03.2023	FTS	11	298	52,8	36,1	23,4	8	0,2	3931
Transit 21	24,965	-19,1645	31.03.2023	FTS	11	300	52,3	37,0	21,9	8	0,25	3246
Transit 22	36,80167	-12,54	04.04.2023	FTS	11	291	47,6	36,3	18,2	8	0,27	5125
Transit 23	45,78	-7,95333	07.04.2023	FTS	11	290	41,4	35,6	12,9	8	0,33	4855
Transit 24	50,51	-1,47333	09.04.2023	FTS	11	304	38,7	35,2	10,5	8	1,87	53
Transit-CTD1	21,25856	-22,23706	30.03.2023	FTS	11	284	53,0	36,9	22,7	8	0,21	4483
Transit-CTD2	32,89128	-13,9306	03.04.2023	FTS	11	294	49,9	36,8	19,8	8	0,19	4323
Transit-CTD3	40,26278	-11,25306	05.04.2023	FTS	11	286	46,0	36,2	16,8	8	0,24	5071
Transit-CTD4	47,80148	-6,14158	08.04.2023	FTS	11	281	40,4	35,4	12,0	8	0,33	155
PIRATA-CTD1	-2,0000	-23,0000	13.11.2022	FTS	5	290	-	-	-	-	-	-
PIRATA-CTD2	-0,00333	-22,99167	14.11.2022	FTS	5	305	-	-	-	-	-	-
PIRATA-CTD3	22,00333	-23,14167	24.11.2022	FTS	5	306	-	-	-	-	-	-

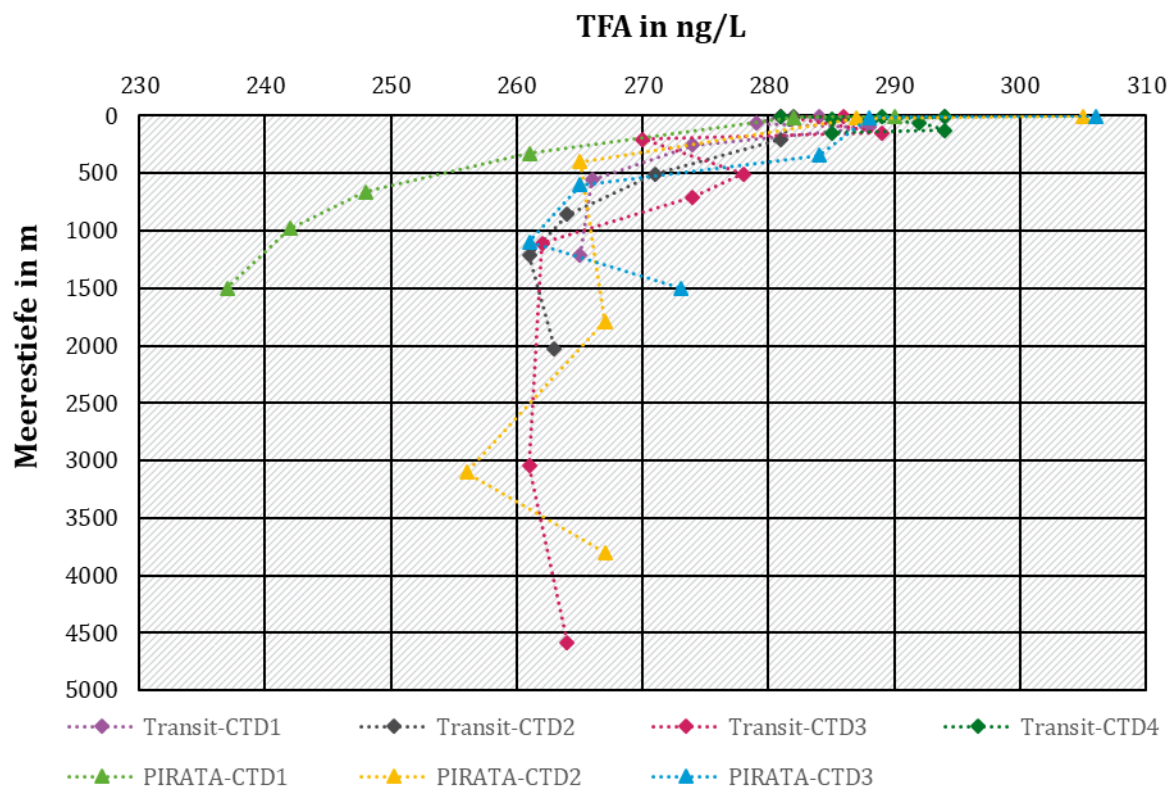
3.3 Tiefenprofile

Bei den Expeditionen *PIRATA* und *Transit* wurden insgesamt sieben Tiefenprofile des Atlantik gewonnen (*PIRATA-CTD1*, *PIRATA-CTD2*, *PIRATA-CTD3* und *Transit-CTD1*, *Transit-CTD2*, *Transit-CTD3*, *Transit-CTD4*). Die maximalen Entnahmetiefen beider Expeditionen lagen bei 3800 m (Tiefenprofil *PIRATA-CTD2*) bzw. 4590 m (Tiefenprofil *Transit-CTD3*).

Die TFA-Gehalte der mittels CTD gesammelten Meerwasserproben (n=41) reichten von 237 ng/L bis 294 ng/L. Alle sechs Tiefenprofile mit Entnahmetiefen >160 m deuten auf eine schwache Abnahme der TFA-Gehalte mit zunehmender Entnahmetiefe im Meer hin.

Meerwasserproben des siebten Tiefenprofils (*Transit-CTD4*) wurden nur bis zu einer Entnahmetiefe von maximal 151 m entnommen; bis zu dieser Tiefe konnte keine Abnahme der Konzentration festgestellt werden. Das Tiefenprofil *PIRATA-CTD1* zeigte die größte relative Abnahme der TFA-Konzentration mit der Tiefe und mit 237 ng/L auch die geringste TFA-Konzentration aller in dieser Arbeit untersuchten Meerwasserproben (Abbildung 7).

Abbildung 7: TFA-Konzentration der Meerwasserproben von sieben Tiefenprofilen im Atlantik. Die Grafik beinhaltet die an den CTD-Probenahmestellen mittels FTS genommenen Meerwasserproben (n=7) (Tabelle 3). Die Verortung der Probenahmestellen ist in Abbildung 3 dargestellt.



Quelle: Eigene Darstellung, TZW Karlsruhe

Eine tabellarische Übersicht der TFA-Gehalte und weiterführende Informationen zu den Probenahmestellen und -zeitpunkten liefert Tabelle 3.

Tabelle 3: Beschreibung der Probenahmestellen der Tiefseeprofile des Atlantischen Ozeans der Expeditionen Transit und PIRATA einschließlich der ermittelten TFA-Gehalte. Die an den Tiefenprofilen mittels FTS-Verfahren entnommenen Oberflächenwasserproben sind ebenfalls aufgeführt.

Expedition; Tiefenprofil	Geogr. Breite	Geogr. Länge	Entnahme- datum	Probe- nahme- verfahren	Entnahme- tiefe	TFA in ng/L	Elektr. Leitf. in mS/cm	Salinität in ‰	Wasser- temp. in °C
Transit-CTD1	21,25856	-22,23706	30.03.2023	FTS	11	284	53,0	36,9	22,7
			30.03.2023	CTD	3	281	52,6	36,9	22,2
			30.03.2023	CTD	62	279	51,9	36,9	21,5
			30.03.2023	CTD	98	288	51,8	37	21,3
			30.03.2023	CTD	254	274	44,1	35,9	15
			30.03.2023	CTD	556	266	38,1	35,2	9,57
			30.03.2023	CTD	1211	265	34,8	35,1	5,86
Transit-CTD2	32,89128	-13,9306	03.04.2023	FTS	11	294	49,9	36,8	19,8
			03.04.2023	CTD	4	282	49,6	36,8	19,4
			03.04.2023	CTD	204	281	45,1	36,2	15,8
			03.04.2023	CTD	505	271	40,9	35,6	12
			03.04.2023	CTD	858	264	39,4	35,7	10,2
			03.04.2023	CTD	1212	261	38,8	35,8	9,33
			03.04.2023	CTD	2026	263	34,1	35,2	4,61
Transit-CTD3	40,26278	-11,25306	05.04.2023	FTS	11	286	46,0	36,2	16,8
			05.04.2023	CTD	4	281	45,6	36,2	16,4
			05.04.2023	CTD	146	289	43,1	35,9	14,1
			05.04.2023	CTD	203	270	42,1	35,8	13,2
			05.04.2023	CTD	504	278	40,1	35,6	11,3

Expedition; Tiefenprofil	Geogr. Breite	Geogr. Länge	Entnahme- datum	Probe- nahme- verfahren	Entnahme- tiefe	TFA in ng/L	Elektr. Leitf. in mS/cm	Salinität in ‰	Wasser- temp. in °C
			05.04.2023	CTD	707	274	41,2	36	11,8
			05.04.2023	CTD	1111	262	40,8	36,2	11,1
			05.04.2023	CTD	3046	261	32,7	34,9	2,8
			05.04.2023	CTD	4590	264	32,9	34,9	2,47
Transit-CTD4	47,80148	-6,14158	08.04.2023	FTS	11	281	40,4	35,4	12,0
			08.04.2023	CTD	4	289	40,1	35,4	11,7
			08.04.2023	CTD	11	294	40,1	35,4	11,7
			08.04.2023	CTD	32	285	40,1	35,4	11,6
			08.04.2023	CTD	61	292	40,1	35,4	11,6
			08.04.2023	CTD	124	294	40,2	35,4	11,6
			08.04.2023	CTD	151	285	40,2	35,4	11,6
PIRATA-CTD1	-2	-23	13.11.2022	FTS	5	290	-	-	-
			13.11.2022	CTD	15	282	-	-	-
			13.11.2022	CTD	330	261	-	-	-
			13.11.2022	CTD	660	248	-	-	-
			13.11.2022	CTD	980	242	-	-	-
			13.11.2022	CTD	1500	237	-	-	-
PIRATA-CTD2	-0,00333	-22,99167	14.11.2022	FTS	5	305	-	-	-
			14.11.2022	CTD	20	287	-	-	-
			14.11.2022	CTD	400	265	-	-	-
			14.11.2022	CTD	1790	267	-	-	-
			14.11.2022	CTD	3100	256	-	-	-

Expedition; Tiefenprofil	Geogr. Breite	Geogr. Länge	Entnahme- datum	Probe- nahme- verfahren	Entnahme- tiefe	TFA in ng/L	Elektr. Leitf. in mS/cm	Salinität in ‰	Wasser- temp. in °C
			14.11.2022	CTD	3800	267	-	-	-
PIRATA-CTD3	22,00333	-23,14167	24.11.2022	FTS	5	306	-	-	-
			24.11.2022	CTD	15	288	-	-	-
			24.11.2022	CTD	346	284	-	-	-
			24.11.2022	CTD	600	265	-	-	-
			24.11.2022	CTD	1100	261	-	-	-
			24.11.2022	CTD	1500	273	-	-	-

4 Auswertung

4.1 TFA in Oberflächen-Meerwasserproben

Für andere PFAS wurden tendenziell höhere Gehalte in Meerwasserproben der Nordhalbkugel nachgewiesen (Ahrens et al., 2009; Ahrens et al., 2010; Savvidou et al., 2023). Dies wird auf höhere Produktions- und Emissionsmengen von PFAS auf der nördlichen gegenüber der südlichen Hemisphäre zurückgeführt (Savvidou et al., 2023). In der aktuellen Messkampagne konnte kein signifikanter Unterschied (Zweistichproben-Permutationstests; $\alpha=0,05$) in den mittleren TFA-Gehalten von Proben der Nord- und Südhemisphäre ermittelt werden.

Für die in die Nordsee mündenden Flüsse Rhein und Elbe ist bekannt, dass diese im Bereich ihrer Mündung TFA-Gehalte im einstelligen $\mu\text{g/L}$ -Bereich aufweisen (Nödler et al., 2019; RIWA-Rijn, 2023). Für andere in den Atlantik entwässernden europäischen Flüsse sind, vor dem Hintergrund der intensiven anthropogenen Nutzung vieler europäischer Flusseinzugsgebiete und den zahlreichen Eintragspfaden von TFA, zum aktuellen Zeitpunkt ähnlich hohe Gehalte zu erwarten. Erhöhte Gehalte an TFA konnten in den relativ nahe des europäischen Festlandes gelegenen Probenahmestellen der Transit-Expedition (22, 23, 24, *Transit-CTD3*, *Transit-CTD4*; siehe Abbildung 6) nicht festgestellt werden. Dies deutet darauf hin, dass sich hohe TFA-Einträge von Fließgewässern vergleichsweise schnell im Ozean verteilen. Um hier konkretere Aussagen treffen zu können, müssten Meerwasserproben zeitlich und räumlich hoch aufgelöst im Nahbereich der Flussmündungen analysiert werden.

Für die Oberflächenwasserproben der Transit-Expedition liegen zusätzlich Messwerte der Salinität vor. Variationen im Salzgehalt des Meeres nahe der Wasseroberfläche sind auf verschiedene Prozesse (insb. Unterschiede in der Niederschlagsverteilung; Unterschiede in den Verdunstungsraten von der Meeresoberfläche; Flusswassereinträge; Meereszirkulation) zurückzuführen. Niederschläge und Süßwassereinträge durch Oberflächengewässer verringern die Salinität des Meerwassers, während Evaporation den Salzgehalt infolge des Entzugs von Wasser erhöht. Mit einem Spearman-Rangkorrelationskoeffizient ρ von 0,73 ($p < 0,001$) zeigte sich ein positiv monotoner Zusammenhang zwischen dem TFA-Gehalt und der Salinität. Daher ist anzunehmen, dass die oben genannten Verdünnungs- und Anreicherungsprozesse auf die TFA-Konzentration des oberflächennahen Meerwassers in ähnlichem Maße Einfluss nehmen wie die im Meerwasser gelösten anorganischen Ionen (z. B. Chlorid).

4.2 TFA in Meerwasser-Tiefenprofile

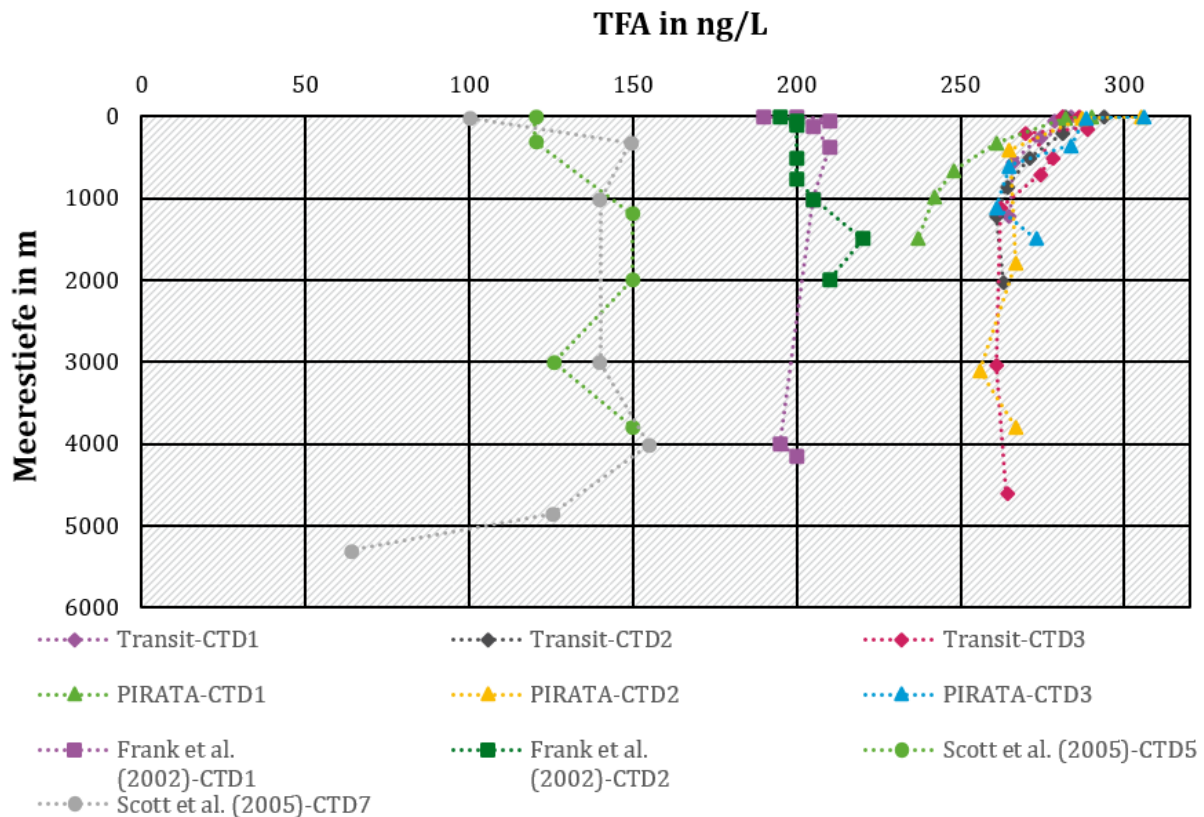
Verglichen mit Probenahme-Kampagnen im Atlantik aus den Jahren 1998 (Frank et al. (2002)) und 1998/2002 (Scott et al. (2005)) liegen die in dieser Arbeit ermittelten TFA-Gehalte von Tiefenprofilen auf einem höheren Niveau. So ermittelten Frank et al. (2002) für ein Tiefenprofil im mittleren Atlantik (*Frank et al. (2002)-CTD1*; siehe Abbildung 8 und Abbildung 9) einen Median-TFA-Gehalt von 202 ng/L (Spannweite: 190–210 ng/L; $n=8$; Probenahme: Januar 1998) während der Mediangehalt aller hier mittels CTD gewonnen Meerwasserproben 273 ng/L (Spannweite: 237–294 ng/L; $n=41$) betrug. Berücksichtigt man zusätzlich die an den CTD-Messstellen mittels FTS gesammelten oberflächennahen Meerwasserproben ($n=7$), liegt der Median-TFA-Gehalt der Tiefenprofil-Proben bei 278,5 ng/L (Spannweite: 237–306 ng/L; $n=48$). Die von Frank et al. (2002) im Südlichen Ozean (Südpolarmeer) erhobenen Tiefenprofile („*Frank et al. (2002)-CTD2*“) waren zu denen des Tiefenprofils im mittleren Atlantik („*Frank et al. (2002)-CTD1*“) ähnlich (Abbildung 8 und Abbildung 9). Die geringe Schwankungsbreite der TFA-Gehalte innerhalb eines Tiefenprofils sowie zwischen den Tiefenprofilen ist ähnlich zu den

Beobachtungen von Frank et al. (2002), die ebenfalls keine ausgeprägte räumliche Heterogenität der TFA-Gehalte feststellten.

Die in der hier vorliegenden Arbeit ermittelten TFA-Gehalte liegen ebenfalls unterhalb der von Scott et al. (2005) publizierten Werte von sechs Tiefenprofilen im Atlantik (Spannweite: 28–190 ng/L; Probenahme: Mai 1998 und November 2002). Anders als in der vorliegenden Arbeit und in der Studie von Frank et al. (2002) beobachteten Scott et al. (2005) jedoch eine deutlich größere Schwankungsbreite der TFA-Gehalte in den untersuchten Proben des Atlantiks (Nordatlantik: 17–190 ng/L; Südatlantik: 64–155 ng/L), des Pazifiks (Nordpazifik: 1–230 ng/L; Südpazifik: 1–150 ng/L) und des Arktischen Ozeans (Östliche Arktis: 8–170 ng/L; Westliche Arktis: 34–181 ng/L). In Abbildung 8 sind zwei Tiefenprofile aus der Publikation von Scott et al. (2005) exemplarisch dargestellt.

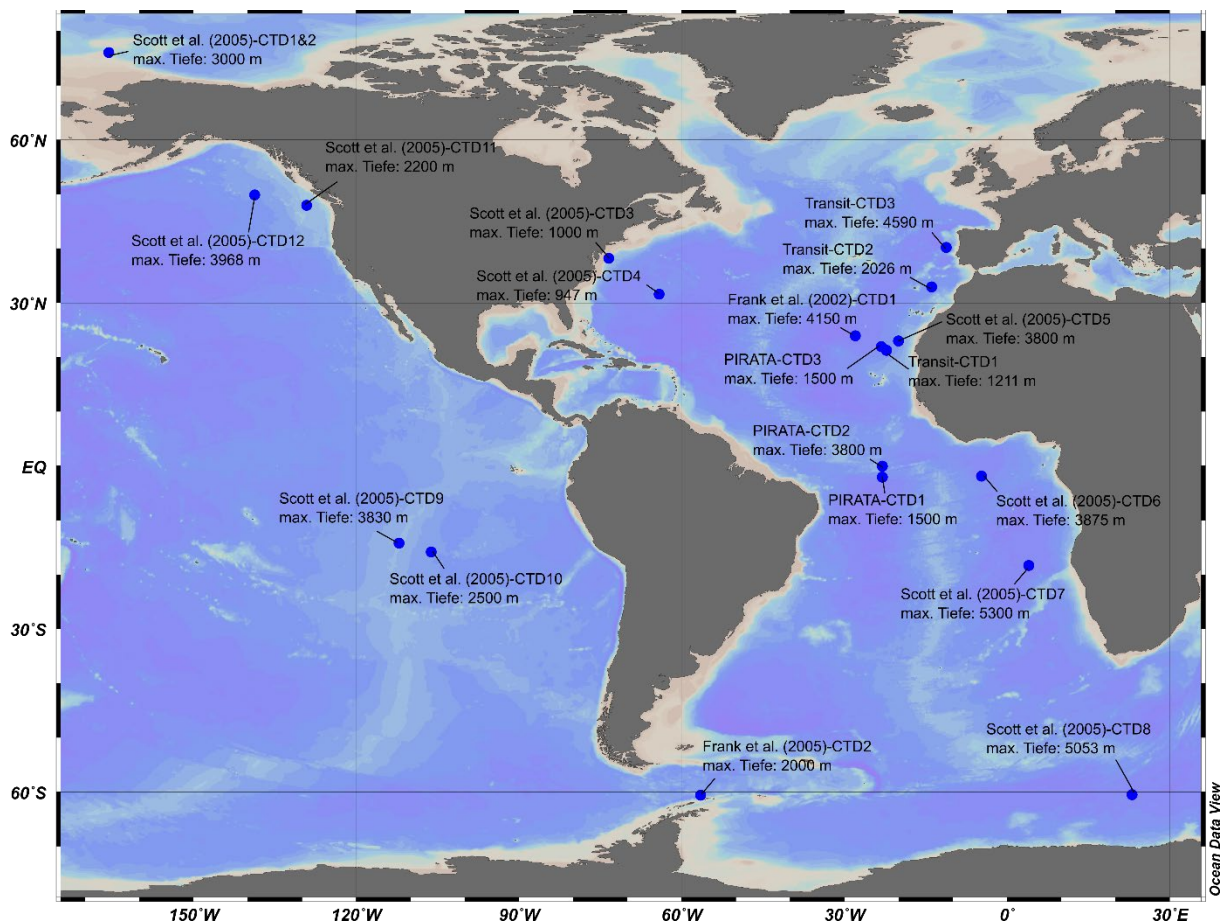
Anmerkungen: Die von Scott et al. (2005) für verschiedene Tiefenprofile in tabellarischer Form aufgelisteten TFA-Konzentrationen stimmen in mehreren Fällen nicht mit den grafisch dargestellten Konzentrationen in derselben Publikation überein. So wird beispielsweise für das Tiefenprofil „site 9“ in der Ergebnistabelle ein maximaler TFA-Gehalt von 150 ng/L angegeben; in der grafischen Darstellung der Einzelwerte desselben Tiefenprofils beträgt dagegen der Maximalwert nur ca. 23 ng/L. Ferner scheinen die Angaben in der Ergebnistabelle für die Tiefenprofile „site 6“ und „site 8“ vertauscht worden zu sein; eine eindeutige Verortung der Tiefenprofile ist somit nicht möglich. Es ist zudem anzunehmen, dass in der Grafik lediglich die arithmetischen Mittelwerte der Duplikate angegeben sind, während in der Tabelle zur Darstellung der Spannweiten der TFA-Gehalte wahrscheinlich die Einzelwerte (d. h. die Messergebnisse aller Proben eines Tiefenprofils) herangezogen wurden. Die von Scott et al. (2005) angegebenen relativen prozentualen Differenzen der Duplikate für Proben des Atlantiks deuten zudem auf eine geringe Wiederholbarkeit des angewandten Analyseverfahrens und/oder auf einen variablen Blindwerteintrag hin (3 von 5 Atlantik-Tiefenprofilen weisen eine mittlere relative prozentuale Differenz von über 20 % auf).

Abbildung 8: Vergleich der Tiefenprofile der TFA-Konzentration dieser Studie mit ausgewählten Tiefenprofilen von Frank et al. (2002) und Scott et al. (2005). Die Verortung der Probenahmestellen ist in Abbildung 9 dargestellt.



Grundsätzlich ist zu beachten, dass die von Frank et al. (2002) und Scott et al. (2005) untersuchten Probenahmestellen (d. h. Längen- und Breitengrade) sowie die Tiefenprofile sich teils sehr deutlich von denen dieser Arbeit unterscheiden (siehe Abbildung 9), was die Vergleichbarkeit der Ergebnisse einschränkt. So beträgt jeweils die geringste Distanz zu einer in Frank et al. (2002) und Scott et al. (2005) untersuchten Probenahmestelle ca. 638 km (Abstand PIRATA-CTD3 zu Frank et al. (2002)-CTD1) bzw. ca. 296 km (Abstand TRANSIT-CTD1 zu Scott et al. (2005)-CTD5).

Abbildung 9: Lage der Tiefenprofile der Expeditionen Transit und PIRATA (diese Studie) und der Studien von Frank et al. (2002) und Scott et. al (2005). Es sind nur Probenahmestellen mit einer maximalen Entnahmetiefe >900 m dargestellt.



Quelle: Eigene Darstellung, TZW Karlsruhe; Basiskarte erstellt mit Ocean Data View 5.6.5

Eine ausgeprägte Korrelation zwischen der TFA-Konzentration und der Salinität ($\rho = 0,19$; $p > 0,05$), der elektrischen Leitfähigkeit ($\rho = 0,44$; $p < 0,05$) oder der Temperatur ($\rho = 0,55$; $p < 0,005$) der Proben der Tiefenprofile lag nicht vor. Dies deckt sich mit den Beobachtungen von Scott et al. (2005), die ebenfalls keine signifikante Korrelationen zwischen der TFA-Konzentration und der Salinität oder Temperatur der Probe feststellen konnten.

4.3 Diskussion und Implikationen

Mehrere Studien konnten bereits steigende Konzentrationen von TFA in diversen Umweltproben innerhalb der letzten Jahrzehnte (Cahill, 2022; Freeling et al., 2022; Pickard et al., 2020; Zhai et al., 2015) nachweisen. Dies ist auf einen Anstieg der Einträge von TFA aus diversen anthropogenen Quellen, wie Industrie, Landwirtschaft und den Abbau gasförmiger, fluorierter Vorläufersubstanzen in der Atmosphäre, zurückzuführen (Freeling & Björnsdotter, 2023).

Vor dem Hintergrund der ungewissen Qualität/Robustheit der in den Studien von Frank et al. (2002) und Scott et al. (2005) ermittelten TFA-Gehalte (siehe Diskussion in Joudan et al. (2021)) ist ein Vergleich der aktuellen und historischen Messergebnisse nur bedingt möglich. Die hier vorgestellten Daten bestätigen jedoch die Beobachtungen von Frank et al. 2002 einer nur gering- ausgeprägten räumlichen Heterogenität der TFA-Gehalte im mittleren Atlantik. Die Detektion von anthropogenen Spurenstoffen mit unterschiedlichen physikochemischen Eigenschaften in

der Tiefsee zeigen, dass diese über diverse Mechanismen auf Zeitskalen von Dekaden oder schneller in die Tiefsee gelangen können (Joudan et al., 2021). Im Folgenden werden drei Prozesse erörtert, durch die Stoffe in die Tiefsee eingetragen werden können.

Die atlantische meridionale Umwälzzirkulation (*Atlantic Meridional Overturning Circulation*, AMOC) ist ein großes System von Meeresströmungen, die warmes Wasser aus den Tropen nach Norden in den Nordatlantik tragen. Messungen und Modellrechnungen zeigen, dass die atlantische meridionale Umwälzzirkulation zu Verlagerung von z. B. PFAS in die Tiefsee beitragen können (Yamashita et al., 2008; Zhang et al., 2017).

Als weiterer Prozess ist das sog. *Dense Shelf Water Cascading* (DSWC) zu nennen. Dabei handelt es sich um ein saisonales Phänomen, das in allen Ozeanen auftritt. DSWC setzt ein, wenn das Oberflächenwasser über dem Kontinentalschelf (Festlandssockel) dichter wird als das umgebende Wasser (infolge von Abkühlung, Verdunstung oder Meereisbildung mit Soleabtrennung) und daraufhin absinkt. Dies bedingt die Entstehung bodennaher Schwerkraftgetriebener Strömungen, die sich hangabwärts entlang des Meeresbodens bewegen. Dieser Prozess trägt unter anderem zur Ventilation der Tiefsee bei und ermöglicht einen großräumigen Energie- und Stofftransfer von flachen zu tiefen Gewässern. Es wurde bereits gezeigt, dass durch den Prozess Schadstoffe, darunter POPs (Salvadó et al., 2012) und PFAS (Sanchez-Vidal et al., 2015) von Küstenregionen in die Tiefsee verlagert werden können.

Der dritte mögliche Transportmechanismus ist das Absinken von Partikeln und abgestorbenen Organismen. Dieser Prozess ermöglicht die Verfrachtung zahlreicher anthropogener Schadstoffe in die tiefsten Regionen der Ozeane, darunter diverse POPs (Cui et al., 2020; Jamieson et al., 2017; Sobek & Gustafsson, 2014), Schwermetalle (Liu et al., 2020) oder auch Mikroplastik (Galgani et al., 2022; Woodall et al., 2014). In Biotaprobe(n) (einschließlich Proben mariner Lebewesen) wurden teils hohe Gehalte an TFA nachgewiesen (EURL-SRM, 2017; Freeling et al., 2022; Guckert et al., 2023; Rupp et al., 2023; Sacher et al., 2019).

Als starke Säure liegt Trifluoressigsäure in der aquatischen Umwelt praktisch ausschließlich in anionischer Form vor und ist daher hochmobil. TFA ist zudem ausgesprochen stabil gegenüber biotischen und abiotischen Abbauprozessen. Auch vor dem Hintergrund dieses konservativen Verhaltens von TFA in der aquatischen Umwelt ist eine Verlagerung von TFA in die Tiefsee durch die oben genannten Prozesse äußerst plausibel.

In der vorliegenden Studie wurden lediglich Proben aus dem Atlantik untersucht. Es bedarf der Analyse von Meerwasserproben (einschließlich Tiefenprofile) anderer Ozeane zur weiteren Charakterisierung des Auftretens von TFA in der marinen Umwelt. Hierbei sind insbesondere Probenahmestellen interessant, die in der Studie von Scott et al. (2005) sehr geringe TFA-Gehalte von teils unter 50 ng/L aufwiesen, wie der Pazifik oder der Arktische Ozean.

Der Vergleich der Meerwasser-Gehalte von TFA und den Gehalten anderer PFAS kann wichtige Hinweise zur Herkunft des detektierten TFA und zur anthropogenen Prägung einer Meerwasserprobe liefern. Es ist geplant, die generierten Messwerte zu TFA mit den Gehalten anderer PFAS in den untersuchten Proben in einen Bezug zu setzen. Zum Zeitpunkt des Erstellens dieses Berichts lagen noch keine Messwerte für weitere PFAS-Vertreter vor, daher konnten sie nicht zur Interpretation der TFA-Funde herangezogen werden.

5 Quellenverzeichnis

- Ahrens, L., Barber, J. L., Xie, Z., & Ebinghaus, R. (2009). Longitudinal and latitudinal distribution of perfluoroalkyl compounds in the surface water of the Atlantic Ocean. *Environmental science & technology*, 43(9), 3122–3127. <https://doi.org/10.1021/es803507p>
- Ahrens, L., Xie, Z., & Ebinghaus, R. (2010). Distribution of perfluoroalkyl compounds in seawater from northern Europe, Atlantic Ocean, and Southern Ocean. *Chemosphere*, 78(8), 1011–1016. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2009.11.038>
- Behringer, D., Heydel, F., Gschrey, B., Osterheld, S., Schwarz, W., & Warncke, K., et al. (2021). Persistente Abbauprodukte halogenierter Kälte- und Treibmittel in der Umwelt: Art, Umweltkonzentrationen und Verbleib unter besonderer Berücksichtigung neuer halogenierter Ersatzstoffe mit kleinem Treibhauspotenzial. Umweltbundesamt TEXTE 36/2021. <https://www.umweltbundesamt.de/publikationen/persistente-abbauprodukte-halogenierter-kaelte>.
- Behringer, D. (2022). TFA als persistentes Abbauprodukt fluorierter Kohlenwasserstoffe. *Public Health Forum*, 30(4), 269–272. <https://doi.org/10.1515/pubhef-2022-0077>
- Björnsdotter, M. K., Yeung, L. W. Y., Kärrman, A., & Jogsten, I. E. (2019). Ultra-Short-Chain Perfluoroalkyl Acids Including Trifluoromethane Sulfonic Acid in Water Connected to Known and Suspected Point Sources in Sweden. *Environmental science & technology*, 53(19), 11093–11101. <https://doi.org/10.1021/acs.est.9b02211>
- Cahill, T. M. (2022). Increases in Trifluoroacetate Concentrations in Surface Waters over Two Decades. *Environmental science & technology*. Advance online publication. <https://doi.org/10.1021/acs.est.2c01826>
- Cahill, T. M., Benesch, J. A., Gustin, M. S., Zimmerman, E. J., & Seiber, J. N. (1999). Simplified Method for Trace Analysis of Trifluoroacetic Acid in Plant, Soil, and Water Samples Using Headspace Gas Chromatography. *Analytical Chemistry*, 71(20), 4465–4471. <https://doi.org/10.1021/ac990484l>
- Cui, J., Yu, Z., Mi, M., He, L., Sha, Z., & Yao, P., et al. (2020). Occurrence of Halogenated Organic Pollutants in Hadal Trenches of the Western Pacific Ocean. *Environmental science & technology*, 54(24), 15821–15828. <https://doi.org/10.1021/acs.est.0c04995>
- EURL-SRM. (2017). Residue Findings Report: Residues of DFA and TFA in Samples of Plant Origin. Version 1 (last update: 5.06.2017). EU Reference Laboratory for Pesticides Requiring Single Residue Methods. Retrieved from http://www.eurl-pesticides.eu/userfiles/file/EurlSRM/EurlSrm_residue-Observation_TFA-DFA.pdf
- Frank, H., Christoph, E. H., Holm-Hansen, O., & Bullister, J. L. (2002). Trifluoroacetate in Ocean Waters. *Environmental Science & Technology*, 36(1), 12–15. <https://doi.org/10.1021/es0101532>
- Freeling, F., Behringer, D., Heydel, F., Scheurer, M., Ternes, T. A., & Nödler, K. (2020). Trifluoroacetate in Precipitation: Deriving a Benchmark Data Set. *Environmental Science & Technology*, 54(18), 11210–11219. <https://doi.org/10.1021/acs.est.0c02910>
- Freeling, F., & Björnsdotter, M. K. (2023). Assessing the environmental occurrence of the anthropogenic contaminant trifluoroacetic acid (TFA). *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*, 41, 100807. <https://doi.org/10.1016/j.cogsc.2023.100807>
- Freeling, F., & Scheurer, M. (2021). Langzeittrends für Trifluoressigsäure in terrestrischen Umweltproben - Untersuchung von Pflanzenproben der Umweltprobenbank des Bundes (UPB) auf Trifluoressigsäure. UBA TEXTE 177/2021. https://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/1410/publikationen/2022-06-13_texte_177-2021_langzeittrends_fuer_trifluoressigsaeure_in_terrestrischen_umweltproben.pdf.
- Freeling, F., Scheurer, M., Koschorreck, J., Hoffmann, G., Ternes, T. A., & Nödler, K. (2022). Levels and Temporal Trends of Trifluoroacetate (TFA) in Archived Plants: Evidence for Increasing Emissions of Gaseous TFA

Precursors over the Last Decades. *Environmental Science & Technology Letters*, 9(5), 400–405.

<https://doi.org/10.1021/acs.estlett.2c00164>

Galgani, L., Goßmann, I., Scholz-Böttcher, B., Jiang, X., Liu, Z., & Scheidemann, L., et al. (2022). Hitchhiking into the Deep: How Microplastic Particles are Exported through the Biological Carbon Pump in the North Atlantic Ocean. *Environmental Science & Technology*, 56(22), 15638–15649. <https://doi.org/10.1021/acs.est.2c04712>

Guckert, M., Rupp, J., Nürenberg, G., Nödler, K., Koschorreck, J., & Berger, U., et al. (2023). Differences in the internal PFAS patterns of herbivores, omnivores and carnivores - lessons learned from target screening and the total oxidizable precursor assay. *The Science of the total environment*, 875, 162361.

<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.162361>

Hurley, M. D., Wallington, T. J., Javadi, M. S., & Nielsen, O. J. (2008). Atmospheric chemistry of CF₃CFCH₂: Products and mechanisms of Cl atom and OH radical initiated oxidation. *Chemical Physics Letters*, 450(4-6), 263–267. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2007.11.051>

Inoue, M., Sumii, Y., & Shibata, N. (2020). Contribution of Organofluorine Compounds to Pharmaceuticals. *ACS omega*, 5(19), 10633–10640. <https://doi.org/10.1021/acsomega.0c00830>

Jacob, P., & Helbling, D. E. (2023). Rapid and Simultaneous Quantification of Short- and Ultrashort-Chain Perfluoroalkyl Substances in Water and Wastewater. *ACS ES&T Water*, 3(1), 118–128.

<https://doi.org/10.1021/acsestwater.2c00446>

Jamieson, A. J., Malkocs, T., Piertney, S. B., Fujii, T., & Zhang, Z. (2017). Bioaccumulation of persistent organic pollutants in the deepest ocean fauna. *Nature ecology & evolution*, 1(3), 51. <https://doi.org/10.1038/s41559-016-0051>

Joudan, S., Silva, A. O. de, & Young, C. J. (2021). Insufficient evidence for the existence of natural trifluoroacetic acid. *Environmental science. Processes & impacts*, 23(11), 1641–1649. <https://doi.org/10.1039/d1em00306b>

Kester, D. R., Duedall, I. W., Connors, D. N., & Pytkowicz, R. M. (1967). Preparation of artificial seawater. *Limnology and Oceanography*, 12(1), 176–179. <https://doi.org/10.4319/lo.1967.12.1.0176>

Kwiatkowski, C. F., Andrews, D. Q., Birnbaum, L. S., Bruton, T. A., DeWitt, J. C., & Knappe, D. R. U., et al. (2020). Scientific Basis for Managing PFAS as a Chemical Class. *Environmental Science & Technology Letters*, 7(8), 532–543. <https://doi.org/10.1021/acs.estlett.0c00255>

Liu, M., Xiao, W., Zhang, Q., Shi, L., Wang, X., & Xu, Y. (2020). Methylmercury Bioaccumulation in Deepest Ocean Fauna: Implications for Ocean Mercury Biotransport through Food Webs. *Environmental Science & Technology Letters*, 7(7), 469–476. <https://doi.org/10.1021/acs.estlett.0c00299>

Nagib, D. A., & MacMillan, D. W. C. (2011). Trifluoromethylation of arenes and heteroarenes by means of photoredox catalysis. *Nature*, 480(7376), 224–228. <https://doi.org/10.1038/nature10647>

Nödler, K., & Freeling, F. (2023). Spurenstoffinventar der Fließgewässer in Baden-Württemberg. Ergebnisse der Untersuchung von Fließgewässern 2013 – 2021. Landesanstalt für Umwelt Baden-Württemberg. Verfügbar unter: <https://pudi.lubw.de/detailseite/-/publication/10504>.

Nödler, K., Freeling, F., Sandholzer, A., Schaffer, M., Schmid, R., & Scheurer, M. (2019). Untersuchungen zum „Vorkommen und Bildungspotential von Trifluoressigsäure (TFA) in niedersächsischen Oberflächengewässern“. https://www.nlwkn.niedersachsen.de/download/141156/Untersuchungen_zum_Vorkommen_und_Bildungspotential_von_Trifluoressigsaeure_TFA_in_nieder-saechsischen_Oberflaechengewassern_.pdf (accessed August 1, 2022).

Pickard, H. M., Criscitiello, A. S., Persaud, D., Spencer, C., Muir, D. C. G., & Lehnher, I., et al. (2020). Ice Core Record of Persistent Short-Chain Fluorinated Alkyl Acids: Evidence of the Impact From Global Environmental Regulations. *Geophysical Research Letters*, 47(10), 65. <https://doi.org/10.1029/2020GL087535>

- Pinheiro, M., Martins, I., Raimundo, J., Caetano, M., Neuparth, T., & Santos, M. M. (2023). Stressors of emerging concern in deep-sea environments: Microplastics, pharmaceuticals, personal care products and deep-sea mining. *The Science of the total environment*, 876, 162557. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.162557>
- RIWA-Rijn. (2023). *Jahresbericht 2022. Der Rhein*. Verfügbar unter: <https://www.riwa-rijn.org/wp-content/uploads/2023/09/RIWA-2023-DU-Jahresbericht-2022-Der-Rhein.pdf>.
- Rupp, J., Guckert, M., Berger, U., Drost, W., Mader, A., & Nödler, K., et al. (2023). Comprehensive target analysis and TOP assay of per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) in wild boar livers indicate contamination hot-spots in the environment. *The Science of the total environment*, 871, 162028. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.162028>
- Sacher, F., Lange, F. T., Nödler, K., Scheurer, M., Müller, J., & Nürenberg, G., et al. (2019). *Forschungsbericht BWPLUS: Optimierung der EOF-Analytik unter Berücksichtigung der Beiträge verschiedener Stoffklassen poly- und perfluorierter Verbindungen*. Förderkennzeichen: L7517011 - 16.
- Salvadó, J. A., Grimalt, J. O., López, J. F., Palanques, A., Heussner, S., & Pasqual, C., et al. (2012). Role of dense shelf water cascading in the transfer of organochlorine compounds to open marine waters. *Environmental science & technology*, 46(5), 2624–2632. <https://doi.org/10.1021/es2038189>
- Sanchez-Vidal, A., Llorca, M., Farré, M., Canals, M., Barceló, D., Puig, P., & Calafat, A. (2015). Delivery of unprecedented amounts of perfluoroalkyl substances towards the deep-sea. *The Science of the total environment*, 526, 41–48. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.04.080>
- Sanganyado, E., Chingono, K. E., Gwenzi, W., Chaukura, N., & Liu, W. (2021). Organic pollutants in deep sea: Occurrence, fate, and ecological implications. *Water research*, 205, 117658. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2021.117658>
- Savvidou, E. K., Sha, B., Salter, M. E., Cousins, I. T., & Johansson, J. H. (2023). Horizontal and Vertical Distribution of Perfluoroalkyl Acids (PFAAs) in the Water Column of the Atlantic Ocean. *Environmental Science & Technology Letters*, 10(5), 418–424. <https://doi.org/10.1021/acs.estlett.3c00119>
- Scheurer, M., Nödler, K., Freeling, F., Janda, J., Happel, O., & Riegel, M., et al. (2017). Small, mobile, persistent: Trifluoroacetate in the water cycle - Overlooked sources, pathways, and consequences for drinking water supply. *Water research*, 126, 460–471. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.09.045>
- Scott, B. F., Macdonald, R. W., Kannan, K., Fisk, A., Witter, A., & Yamashita, N., et al. (2005). Trifluoroacetate Profiles in the Arctic, Atlantic, and Pacific Oceans. *Environmental Science & Technology*, 39(17), 6555–6560. <https://doi.org/10.1021/es047975u>
- Sobek, A., & Gustafsson, Ö. (2014). Deep water masses and sediments are main compartments for polychlorinated biphenyls in the Arctic Ocean. *Environmental science & technology*, 48(12), 6719–6725. <https://doi.org/10.1021/es500736q>
- Wallington, T. J., Hurley, M. D., Fracheboud, J. M., Orlando, J. J., Tyndall, G. S., & Sehested, J., et al. (1996). Role of Excited CF₃ CFHO Radicals in the Atmospheric Chemistry of HFC-134a. *The Journal of Physical Chemistry*, 100(46), 18116–18122. <https://doi.org/10.1021/jp9624764>
- Woodall, L. C., Sanchez-Vidal, A., Canals, M., Paterson, G. L. J., Coppock, R., & Sleight, V., et al. (2014). The deep sea is a major sink for microplastic debris. *Royal Society open science*, 1(4), 140317. <https://doi.org/10.1098/rsos.140317>
- Yamashita, N., Taniyasu, S., Petrick, G., Wei, S., Gamo, T., Lam, P. K. S., & Kannan, K. (2008). Perfluorinated acids as novel chemical tracers of global circulation of ocean waters. *Chemosphere*, 70(7), 1247–1255. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2007.07.079>

Yeung, L. W. Y., Stadey, C., & Mabury, S. A. (2017). Simultaneous analysis of perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances including ultrashort-chain C2 and C3 compounds in rain and river water samples by ultra performance convergence chromatography. *Journal of chromatography. A*, 1522, 78–85. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2017.09.049>

Zhai, Z., Wu, J., HU, X., Li, L., Guo, J., & Zhang, B., et al. (2015). A 17-fold increase of trifluoroacetic acid in landscape waters of Beijing, China during the last decade. *Chemosphere*, 129, 110–117. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.09.033>

Zhang, X., Zhang, Y., Dassuncao, C., Lohmann, R., & Sunderland, E. M. (2017). North Atlantic Deep Water formation inhibits high Arctic contamination by continental perfluorooctane sulfonate discharges. *Global Biogeochemical Cycles*, 31(8), 1332–1343. <https://doi.org/10.1002/2017GB005624>