

Abstract

This doctoral study investigates the degradation of warfarin, a widely used anticoagulant and rodenticide, and assesses the risks associated with selected transformation products (TPs) in the environment. Using advanced analytical techniques, e.g. gas chromatography-tandem mass spectrometry and high-resolution mass spectrometry, the research identifies key electron impact induced fragmentation pathways, as well as transformation pathways including hydroxylation, chlorination, and side-chain modifications. The Fenton reaction efficiently generated targeted hydroxylated TPs, with 4'-hydroxy warfarin as a predominant product, while UV irradiation and chlorination led to complete warfarin degradation under specific conditions. Purification and structure elucidation by high-resolution mass spectrometry and nuclear magnetic resonance spectroscopy led to the discovery of two cyclic hemiketal mono- and di-chlorinated TPs, which exhibited the highest toxicological risk. Environmental risk assessments, based on $\log P$ and $\log S$ values, indicate that certain TPs may persist and bioaccumulate, posing potential risks to aquatic ecosystems. However, the study demonstrates that advanced oxidation and wastewater treatment processes can effectively remove warfarin and many TPs, although persistent and toxic byproducts may still emerge. These findings highlight the importance of monitoring transformation products to better understand and assess their potential environmental risks.

Zusammenfassung

Diese Doktorarbeit untersucht den Abbau von Warfarin, einem weit verbreiteten Antikoagulans und Rodentizid, und bewertet die Risiken ausgewählter Transformationsprodukte (TPs) in der Umwelt. Mithilfe moderner analytischer Methoden, wie Gaschromatographie-Tandem-Massenspektrometrie und hochauflösender Massenspektrometrie, werden zentrale durch Elektronenstoß induzierte Fragmentierungswege sowie Transformationswege wie Hydroxylierung, Chlorierung und Modifikationen der Seitenkette identifiziert. Die Fenton-Reaktion wurde erfolgreich angewendet, um hydroxylierte TPs zu generieren, wobei 4'-Hydroxy-Warfarin als Hauptprodukt entstand, während UV-Bestrahlung und Chlorierung unter bestimmten Bedingungen zu einem vollständigen Abbau von Warfarin führten. Die Aufreinigung und Untersuchung mittels hochauflösender Massenspektrometrie und Kernspinresonanzspektroskopie ermöglichte die Strukturaufklärung zweier zyklischer hemiketal-mono- und di-chlorierter TPs, die das höchste toxikologische Risiko aufwiesen. Die Bewertung der potentiellen Gefahr in der Umwelt auf Basis von $\log P$ und $\log S$ Werten deuten darauf hin, dass einige TPs persistent sein können, wodurch potenzielle Risiken für aquatische Ökosysteme entstehen. Die Studie zeigt jedoch, dass fortschrittliche Oxidations- und Abwasserbehandlungsverfahren Warfarin und viele TPs effektiv entfernen können, obwohl beständige und toxische Nebenprodukte weiterhin auftreten können. Diese Ergebnisse unterstreichen die Bedeutung der Überwachung von Transformationsprodukten, um deren potenzielle Umweltrisiken besser zu verstehen und bewerten zu können.