

Untersuchungen zum „Vorkommen und Bildungspotential von Trifluoracetat (TFA) in nieder- sächsischen Oberflächengewässern“

Landesweiter Überblick und Identifikation
von Belastungsschwerpunkten

2019



Niedersachsen

Dieser Bericht wurde im Auftrag des NLWKN und in Zusammenarbeit mit dem TZW Karlsruhe erstellt.

TZW: DVGW-Technologiezentrum Wasser
Karlsruher Straße 84
76139 Karlsruhe

Niedersächsischer Landesbetrieb für Wasserwirtschaft,
Küsten- und Naturschutz
Betriebsstelle Hannover-Hildesheim
An der Scharlake 39
31135 Hildesheim

Autoren:

Dr. Karsten Nödler, TZW Karlsruhe
Finnian Freeling, TZW Karlsruhe
Anna Sandholzer, TZW Karlsruhe
Dr. Mario Schaffer, NLWKN Hannover-Hildesheim
Rebekka Schmid, NLWKN Hannover-Hildesheim
Dr. Marco Scheurer, TZW Karlsruhe

Februar 2019

Zusammenfassung

Trifluoracetat (TFA) ist ubiquitär im anthropogenen Wasserkreislauf vorhanden und seine Eintragsquellen sind mannigfaltig. Das Vorkommen von TFA in Gewässern und im Trinkwasser löst Besorgnis bei Wasserversorgern und Behörden aus und wird vor allem seit dem Bekanntwerden der hohen TFA-Gehalte im Trinkwasser einer baden-württembergischen Großstadt in den Medien diskutiert. In Niedersachsen waren vor Beginn der hier präsentierten Arbeit nur wenig Monitoringdaten verfügbar; TFA wurde aber bereits vereinzelt in Trink-, Oberflächen- und Grundwasser nachgewiesen. Um einen ersten landesweiten Überblick über die Belastung der niedersächsischen Oberflächengewässer mit TFA zu erhalten, wurden an über 50 ausgewählten EU-Wasserrahmenrichtlinie-(WRRL)-Messstellen je eine TFA-Messung im Frühjahr (Mai) und Herbst (November) parallel zur regulären, quartalsweisen Überwachung der flussgebietsspezifischen (und prioritären) Schadstoffe nach Oberflächengewässerverordnung durchgeführt. Methodenbedingt konnte zusätzlich eine semiquantitative Bestimmung von Amidosulfonat (AS) – dem Anion der Amidosulfonsäure (ASA) – erfolgen, welches ersten Erkenntnissen zufolge größtenteils über Abwasserbehandlungsanlagen in als Vorfluter genutzte Fließgewässer eingetragen wird. Bei ASA handelt sich um ein sehr häufig eingesetztes Entkalkungsmittel, für das bisher kaum Erkenntnisse zu seinem Vorkommen und Verhalten in der Umwelt vorliegen.

Im zweiten Teil der hier vorgestellten Untersuchung wurde das TFA-Bildungspotential aus bereits im Wasser befindlichen potentiellen Vorläufersubstanzen (Pflanzenschutzmittel, Arzneimittel, etc.) für besonders belastete Gewässer (hoher Abwasseranteil, hohe Gehalte an Pflanzenschutz-

mitteln) ermittelt. Hierfür wurden oxidative Aufschlüsse von ausgewählten Gewässerproben mittels Ozonung durchgeführt und die Gehalte von TFA vor und nach Oxidation der Probe miteinander verglichen.

In den Proben der Mai-Probenahme wurden TFA-Gehalte von 0,23 µg/L bis 3,0 µg/L nachgewiesen. Der Median (n = 51) betrug 0,92 µg/L. In den Proben der November-Probenahme wurden TFA-Gehalte von 0,16 µg/L bis 5,7 µg/L mit einem Median von 0,86 µg/L (n = 55) ermittelt. Erhöhte Konzentrationen wurden v. a. in den Dienstbezirken der NLWKN-Betriebsstellen Cloppenburg, Meppen und Hannover-Hildesheim festgestellt. Beiträge aus Abwassereinleitungen und landwirtschaftlicher Nutzung dieser Gebiete sind wahrscheinliche Ursachen für diese Beobachtung. Hohe TFA-Gehalte in den Proben der Elbe im November 2018 sind vermutlich einer noch unbekanntem industriellen Einleitung oberhalb der niedersächsischen Landesgrenze geschuldet.

Nur in einer von den zehn mit Ozon versetzten Proben konnte ein TFA-Vorläuferpotential (+41%) festgestellt werden. Hier kann von einem wesentlichen Beitrag durch landwirtschaftlichen Pflanzenschutzmitteleinsatz zum TFA-Bildungspotential ausgegangen werden.

Hinsichtlich der Gehalte von AS in Oberflächengewässern sind bislang nur wenig Monitoringdaten publiziert, obwohl dieses an den meisten Messstellen (77%) bestimmt werden konnte. In insgesamt 33% aller im Rahmen der vorgestellten Untersuchung analysierten Proben wurden sogar AS-Gehalte von ≥ 50 µg/L nachgewiesen, 44% der Proben lagen im Bereich von 10–50 µg/L AS und nur 23% wiesen Gehalte < 10 µg/L AS auf.

Inhaltsverzeichnis

| | |
|--|----|
| 1. Motivation und Veranlassung | 1 |
| 2. TFA-Gehalte in Deutschland | 2 |
| 3. Anthropogene Eintragsquellen von TFA | 2 |
| 3.1 Atmosphärische Einträge aus dem Abbau von Treib- und Kältemitteln | 2 |
| 3.2 Thermolyse von fluorierten Polymeren | 4 |
| 3.3 Weitere relevante anthropogene Quellen | 4 |
| 4. Natürliche Quellen von TFA | 4 |
| 5. AS-Gehalte in Deutschland | 5 |
| 6. Verwendete Methodik | 5 |
| 6.1 Monitoring von Oberflächengewässern | 5 |
| 6.2 Ermittlung des TFA-Vorläuferpotentials ausgewählter Proben..... | 6 |
| 7. Ergebnisse und Diskussion | 7 |
| 7.1 Monitoring der Oberflächengewässer und Identifikation von Belastungsschwerpunkten ... | 7 |
| 7.2 Ermittlung des TFA-Vorläuferpotentials ausgewählter Proben..... | 11 |
| 8. Fazit und Ausblick | 11 |
| 9. Literatur | 12 |
| 10. Anhang | 14 |

1. Motivation und Veranlassung

Im Jahr 2016 wurden in Trinkwasserproben einer baden-württembergischen Großstadt erhöhte Konzentrationen (10–20 µg/L) von Trifluoracetat (TFA)¹ nachgewiesen, die im weiteren Verlauf einer Industrieemission zugeordnet werden konnten (Scheurer et al., 2017). Diese Befunde stimulierten weitere Untersuchungen im Bundesgebiet, bei denen Belastungsschwerpunkte identifiziert werden konnten, die höchstwahrscheinlich nicht industriell beeinflusst sind. TFA ist ubiquitär im anthropogenen Wasserkreislauf anzutreffen. Für den Stoff kommen sowohl primäre (d. h. TFA wird bereits als solches eingetragen) als auch sekundäre (d. h. es wird aus Vorläuferverbindungen in der Umwelt gebildet) Quellen wie beispielsweise der photochemische Abbau bestimmter Treib- und Kältemittel sowie der biologische Abbau verschiedenster Stoffe aus den Bereichen der Arznei- und Pflanzenschutzmittel in Betracht. Aufgrund der Stärke der Kohlenstoff-Fluor-Bindung ist die CF₃-Gruppe äußerst stabil und praktisch inert gegenüber oxidierenden und reduzierenden Bedingungen, Hydrolyse, sowie Stoffwechselprozessen. Für TFA sind keine bedeutenden chemischen oder biologischen Abbaupfade in der Umwelt bekannt. Diese Persistenz führt dazu, dass TFA in der Umwelt akkumuliert und aufgrund der hohen Mobilität des Stoffes ist er als trinkwasserrelevant einzustufen.

Das ubiquitäre Vorkommen von TFA in Fließgewässern und im Trinkwasser hat nicht zuletzt aufgrund seiner Natur als – je nach Definition der Stoffgruppe – formal kurzkettigster Vertreter der per- und polyfluorierten Alkylsubstanzen (PFAS) z. T. große Besorgnis bei Wasserversorgern, Behörden und Medien ausgelöst. In Niedersachsen waren vor Beginn der hier präsentierten Arbeit nur wenige Monitoringdaten verfügbar; der Stoff wurde aber bereits vereinzelt in Trink-, Oberflächen- und Grundwasser nachgewiesen. In der aktuellen Niedersächsischen Landesliste Pflanzenschutzmittel und Biozidprodukte (NiLaLi), welche dem kommunalen öffentlichen Gesundheitsdienst

für die Trinkwasserüberwachung als Arbeitshilfe für die Stoffauswahl zur Verfügung gestellt wird, ist TFA seit dem Jahr 2018 als nicht relevanter Metabolit (nrM) aufgeführt. Durch einen Beschluss der Bund/Länder-Arbeitsgemeinschaft Wasser (LAWA) wurden die Länder zudem angehalten, TFA in ihre Messprogramme aufzunehmen und orientierende Messungen durchzuführen.

Um einen ersten landesweiten Überblick über die Belastung der Oberflächengewässer mit TFA zu erhalten und Synergieeffekte zu nutzen, wurden die hier vorgestellten Untersuchungen an die in 2018 ohnehin geplanten Probenahmen im Rahmen der aktuellen EU-Wasserrahmenrichtlinie (WRRL)-Bestandsaufnahme zur zweiten Aktualisierung des Bewirtschaftungsplans gekoppelt. An den entsprechenden Messstellen wurde daher zusätzlich je eine TFA-Messung im Frühjahr (Mai) und Herbst (November) parallel zur quartalsweisen Bestimmung der flussgebietsspezifischen (und prioritären) Schadstoffe durchgeführt. Dieses Vorgehen hatte den Vorteil, dass die Ergebnisse in den Kontext der generellen Belastungssituation nach WRRL eingeordnet werden konnten: So ist TFA beispielsweise auch als nicht-relevanter Metabolit (gesundheitlicher Orientierungswert GOW² = 3 µg/L) des Pflanzenschutzmittels (PSM) Flurtamone bekannt (UBA, 2019), welches in Anlage 6 der Oberflächengewässerverordnung (OGewV, 2016) als flussgebietsspezifischer Schadstoff geregelt ist. Darüber hinaus findet sich die relevante Molekülstruktur (d. h. die C-CF₃-Einheit) auch in vielen weiteren PSM (z. B. in Fipronil und Sulfoxaflor sowie in den ebenfalls in Anlage 6 geregelten Stoffen Flufenacet und Diflufenican) und Arzneimittelwirkstoffen (z. B. Fluoxetin, Sitagliptin), weshalb höchstwahrscheinlich ein breites Spektrum von TFA-Vorläuferverbindungen aus den unterschiedlichsten Einsatzbereichen und Zulassung- bzw. Registrierungsverfahren in der Umwelt vorkommt. Vor diesem Hintergrund ist die Einordnung der TFA-Gehalte in die Gesamtbelastungssituation einer Messstelle von hoher Bedeutung und Aussagekraft.

¹ Bei TFA handelt es sich um das Anion der Trifluoressigsäure (TFAA) (Säurekonstante pK_s <0,25), die in der aquatischen Umwelt praktisch ausschließlich in Form ihres Anions vorliegt. Aus diesem Grund wird im weiteren Verlauf zumeist vereinfacht der Terminus TFA verwendet.

² Aus UBA (2019): Ein GOW für einen Stoff fällt umso niedriger aus, je weniger aussagekräftig und/oder je unvollständiger seine experimentell-toxikologische Datenbasis ist. GOW sind gesundheitlich nicht eindeutig begründbar, sondern trinkwasserhygienisch begründbare Schätzwerte. Ihre kurz- bis mittelfristige (d. h. ≤10 Jahre) Überschreitung um Faktoren von 3 bis 10 bietet Anlass zu trinkwasserhygienischer, nicht zu gesundheitlicher Besorgnis. Messwerte von >3 µg/l bis 10 µg/l sind jedoch langfristig und von mehr als 10 µg/l grundsätzlich nicht hinnehmbar.

Methodenbedingt konnte zusätzlich eine Bestimmung (1–50 µg/L quantitativ bzw. semiquantitativ wenn >50 µg/L) der anorganischen Verbindung Amidosulfonat (AS) – dem Anion der Amidosulfonsäure (ASA) – erfolgen, welches ersten Erkenntnissen zufolge größtenteils über Abwasserbehandlungsanlagen in als Vorfluter genutzte Fließgewässer eingetragen wird. Bei ASA handelt sich um ein sehr häufig eingesetztes Entkalkungsmittel, für das bisher kaum Erkenntnisse zu seinem Vorkommen und Verhalten in der Umwelt vorliegen. Für diesen (anorganischen) Stoff wurden nach ersten Erkenntnissen Gehalte bis in den 2–3-stelligen µg/L-Bereich in abwasserbeeinflussten Oberflächengewässern erwartet.

Basierend auf den Befunden des durchgeführten Überblicksmonitorings bzw. weiteren Erkenntnissen aus den WRRL-Analyseergebnissen des NLWKN wurde im zweiten Teil der hier vorgestellten Untersuchung das TFA-Bildungspotential aus bereits im Wasser befindlichen potentiellen Vorläufersubstanzen (PSM, Arzneimittel, etc.) für besonders belastete Gewässer (d. h. hoher Abwasseranteil und/oder prominentes Auftreten von PSM-Wirkstoffen) ermittelt. Hierfür wurden oxidative Aufschlüsse von ausgewählten Gewässerproben mittels Ozonung durchgeführt. Das TFA-Bildungspotential einer Wasserprobe ergibt sich aus der Differenz der TFA-Gehalte vor und nach der oxidativen Behandlung und vermittelt einen Eindruck über die Gewässerbelastung mit TFA-Vorläufern und zu deren potentielltem Abbau. Vor allem neueren Arzneimitteln, einigen PSM, PSM-Abbauprodukten und Industriechemikalien werden – sofern überhaupt bekannt – im Rahmen der regulären Gewässerschadstoffüberwachung derzeit oftmals relativ wenig Beachtung geschenkt (ungeregelte Stoffe), so dass nicht alle C-CF₃-haltigen Stoffe über die Einzelstoffanalytik erfasst werden. In diesen Fällen kann eine integrale Betrachtung über das TFA-Bildungspotential wertvolle Zusatzinformation liefern.

2. TFA-Gehalte in Deutschland – Niederschlag, Grund- und Oberflächenwasser

Die folgenden Angaben wurden der Zusammenstellung von Rippen (2016) entnommen: Bei Untersuchungen in den 90er Jahren wurden in deutschen Fließgewässern TFA-Gehalte von bis zu 0,63 µg/L bestimmt, der Mittelwert (n > 10) betrug

0,18 µg/L. In deutschen Binnenseen sowie Ost- und Nordsee wurden im gleichen Untersuchungszeitraum Gehalte von <0,12 µg/L gemessen, in Quellwässern bis 0,32 µg/L. Der mittlere TFA-Gehalt (n = 76) im Niederschlag des gleichen Zeitraumes betrug 0,11 µg/L. Christoph (2002) wies im Zeitraum 1998/1999 in bayerischen Fließgewässern bis 0,265 µg/L, in bayerischen Seen bis 0,465 µg/L und bis 0,115 µg/L im Regen nach. Publierte Befunde aus den darauffolgenden ca. 10–15 Jahren sind den Autoren nicht bekannt.

In den Jahren 2016/2017 wurden von Scheurer et al. (2017) TFA-Gehalte zwischen 5,4 µg/L und 140 µg/L im Neckar nachgewiesen. Diese außerordentlich hohe Belastung konnte mit der in Abschnitt 1 erwähnten Industrieeinleitung erklärt werden. Eine andere industrielle Einleitung war für die hohe TFA-Belastung der Alz verantwortlich, in der Gehalte von bis zu 22 µg/L nachgewiesen wurden. Messwerte von den Flüssen Main, Kinzig, Nidda und Rhein im gleichen Zeitraum lagen im Mittel zwischen 0,4 µg/L und 1,4 µg/L. Im Kontext bereits veröffentlichter TFA-Gehalte von vor zwei Jahrzehnten deuten die Ergebnisse der vielen TFA-Analysen (n > 3000) des TZW Karlsruhe darauf hin, dass die TFA-Gehalte von Oberflächen-, Grund- und Niederschlagswasser in Deutschland mittlerweile z. T. deutlich angestiegen sind. Allerdings können nur in wenigen Fällen primäre Punktquellen wie Industrieeinleitungen für diese Beobachtung verantwortlich gemacht werden.

3. Anthropogene Eintragsquellen von TFA

TFA-Quellen lassen sich in primäre, bei denen der Stoff direkt eingetragen wird, und sekundäre, bei denen das TFA beim Abbau entsprechender Vorläuferverbindungen gebildet wird, unterscheiden. Hinsichtlich eines flächenhaften Eintrages sind primäre Quellen wie Industrieeinleitungen vmtl. wenig relevant, weshalb sich in den folgenden Abschnitten im Wesentlichen auf sekundäre Quellen beschränkt wird.

3.1 Atmosphärische Einträge aus dem Abbau von Treib- und Kältemitteln

Fluorierte Kohlenstoffverbindungen finden breite Verwendung als Kältemittel in Kälte- und Klimaanlage, als Treibmittel in Sprays, Schäumen und

Dämmstoffen sowie als Feuerlöschmittel. Inzwischen ist bekannt, dass beim Abbau von Kohlenstoffverbindungen, die über mindestens eine kohlenstoffgebundene Trifluormethylgruppe (C-CF₃) in ihrem Molekül verfügen, TFA als finales Abbauprodukt entstehen kann (Solomon et al., 2016). Beispiele hierfür sind Vertreter der Hydrogen-Fluorchlorkohlenwasserstoffe (HFCKW) und der Gruppe der Hydrogen-Fluorkohlenwasserstoffe (HFKW), darunter Stoffe wie beispielsweise 2,2-Dichlor-1,1,1-trifluorethan (R-123), 1-Chlor-1,2,2,2-tetrafluorethan (R-124), 1,1,1,2-Tetrafluorethan (R-134a), 1,1,1,2,3,3,3-Heptafluorpropan (R-227ea), 2,3,3,3-Tetrafluorpropen (R-1234yf), sowie die als Inhalationsanästhetika verwendeten Halothan, Isofluran und Desfluran (Jordan und Frank, 1999). Diese Stoffe werden in der Troposphäre zunächst zu Trifluoracetyl-Halogeniden oxidiert und schließlich zu TFA hydrolysiert, welches mit dem Niederschlag ausgewaschen und in Boden sowie Grund- und Oberflächenwasser eingetragen wird (Frank et al., 2002).

Als Folge des Montreal-Protokolls wurden chlor- und bromhaltige Chemikalien, die stratosphärisches Ozon zerstören, zunehmend durch teilfluorierte Kohlenwasserstoffe (HFKW) ersetzt. Nach Inkrafttreten des Montreal-Protokolls verminderten sich die Anwendungsmengen von Dichlordifluormethan (R-12) kontinuierlich. Aufgrund der allgemein hohen Lebensdauer der FCKW ist die Substanz jedoch noch immer in hohen Konzentrationen in der Atmosphäre vorhanden. Da HFKW über ein erhebliches Treibhauspotential verfügen, wurde eine neue Generation an Kältemitteln entwickelt, welche sich überwiegend aus Vertretern der ungesättigten Hydrogen-Fluorkohlenwasserstoffe (u-HFKW) zusammensetzt (auch bekannt als Hydrofluorolefine). Dabei handelt es sich typischerweise um Moleküle mit drei Kohlenstoffatomen und einer C-C-Doppelbindung, wobei eine unterschiedliche Anzahl von Fluor- und Wasserstoffatomen mit dem Kohlenstoffgrundgerüst verbunden sein kann. Die meisten u-HFKW verfügen aufgrund ihres Aufbaus über eine deutlich geringere atmosphärische Lebensdauer (wenige Tage vs. mehrere Jahre) und damit ein vermindertes Treibhauspotential. Der wohl wichtigste Vertreter dieser neuen Generation an Kältemitteln ist 2,3,3,3-Tetrafluorpropen (R-1234yf), das bereits als direkte Alternative zu R-134a in zahlreichen Anwendungen, insbesondere in Autoklimaanlagen, Verwendung findet.

Nachdem R-1234yf in die Atmosphäre entlassen wird, durchläuft es zwei Hauptabbauewege: Der erste Abbaueweg wird durch Hydroxylradikale (OH·) initiiert und resultiert in einer 100%igen molaren Ausbeute an Trifluoracetylfluorid (TFF). Der zweite Abbaueweg wird durch Chlorradikale (Cl·) initiiert und resultiert in einer 92%igen molaren Ausbeute an TFF. Weitere Reaktionswege mit O₃ und Nitrat-Radikal (NO₃·) sind nur von geringer Bedeutung (Henne et al., 2012). Nach dessen Bildung hydrolysiert TFF zu TFAA, welches schließlich als TFA mit dem Niederschlag aus der Atmosphäre entfernt wird (Russell et al., 2012). Die atmosphärische Lebensdauer von R-1234yf im OH-Abbaueweg beträgt ca. 12 Tage. Zum Vergleich dazu besitzt das gesättigte HFKW R-134a eine atmosphärische Lebensdauer von 14,6 Jahren bei einer molaren TFA-Ausbeute von lediglich 7–20% (Henne et al., 2012). Die Kombination aus niedriger atmosphärischer Lebensdauer und hoher molaren TFA-Ausbeuten der u-HFKW deuten darauf hin, dass diese gegenüber Kältemitteln früherer Generationen über ein erhöhtes TFA-Bildungspotential verfügen und deren Abbau damit zu höheren TFA-Konzentrationen in Wasserkörpern führen kann (Wu et al., 2014). Es ist davon auszugehen, dass die globalen Emissionen von u-HFKW in den nächsten Jahrzehnten ansteigen werden. Messungen in der Schweiz offenbarten eine zunehmende Anzahl der Detektionen von R-1234yf in der Atmosphäre in den letzten Jahren. Während R-1234yf im Jahr 2011 zunächst nicht in Proben der Messstation Jungfrauoch nachweisbar war (d. h. Stoffmengenanteil <0,003 ppt), lag der Anteil der positiven Befunde im Jahr 2014 bei bereits 4,5%. Die Substanz R-1234ze(E) wurde im Jahr 2014 in bereits über der Hälfte der Proben der Messstation Dübendorf detektiert (Vollmer et al., 2015).

Berücksichtigt man die momentane Leckagerate von Personenkraftwagen (Pkw) und die vorhergesagte Anzahl an Pkw in Europa, so liegen die für das Jahr 2020 vorhergesagten R-1234yf-Emissionen aus Pkw-Klimaanlagen für Europa zwischen 11 kt/Jahr und 19,2 kt/Jahr (Henne et al., 2012). Es wird erwartet, dass der Stoffmengenanteil von TFA in der Atmosphäre den bisher gemessenen Hintergrundwert in Deutschland und der Schweiz um mehr als den Faktor 10 übersteigen wird. Eine Transportmodellierung zeigte zudem, dass voraussichtlich 30–40% der europäischen Emissionen von R-1234yf aus Pkw-Klimageräten innerhalb Europas als TFA deponiert wird, während die

verbleibende Menge in Richtung Atlantik, Zentralasien, Nordafrika, und tropisches Afrika verfrachtet wird. Das Modell ermittelte den höchsten mittleren Jahresgehalt an TFA im Regenwasser über dem Mittelmeer und Nordafrika (bis 2,5 µg/L). Die höchsten Gehalte über dem Festland (bis 2 µg/L) wurden für die Bereiche Tschechien und Süddeutschland prognostiziert (Henne et al., 2012). Zum jetzigen Zeitpunkt ist R-134a der Stoff, welcher am meisten zum Eintrag von TFA in die Atmosphäre beiträgt. Mit einer globalen Emission im Jahr 2008 von ca. 150 kt und einer molaren TFA-Ausbeute von 7–20% kann von einem jährlichen Input von 9–35 kt TFA ausgegangen werden (WMO, 2011). Eine aktuelle Studie aus China konnte jedoch zeigen, dass der Abbau von R-134a lediglich 14% der gesamten TFA-Deposition in Peking erklären kann (Wu et al., 2014).

3.2 *Thermolyse von fluorierten Polymeren*

TFA kann bei der Thermolyse von fluorierten Polymeren wie Polytetrafluorethylen (PTFE bzw. Teflon) gebildet werden. Die Entstehung kann dabei sowohl direkt aus der Thermolyse von fluorierten Polymeren oder indirekt aus Produkten der Thermolyse und anschließender Transformation dieser Produkte in der Atmosphäre erfolgen (Ellis et al., 2001). Es ist wahrscheinlich, dass die Thermolyse von fluorierten Polymeren in industriellen und häuslichen Hochtemperatur-Anwendungen (Müllverbrennung, Öfen, antihafbeschichtete Küchengeräte, Verbrennungsmotoren) eine Quelle von TFA im Niederschlagswasser von Stadtgebieten darstellt. So wurde mittels einer Umweltmodellierung gezeigt, dass ca. 21 ng/L TFA im Regenwasser der Stadt Toronto auf die Thermolyse von Fluorpolymeren zurückzuführen ist (Ellis et al., 2001).

3.3 *Weitere relevante anthropogene Quellen*

TFAA ist ein wichtiger Ausgangsstoff für die Synthese zahlreicher Substanzen, da mittels dieser der Einbau von CF₃-Gruppen in komplexe Moleküle ermöglicht wird. Der Stoff wird in der Produktion von Pharmazeutika und Agrochemikalien, zur Peptidsynthese, sowie als Lösungsmittel und Katalysator in Polymerisierungs- und Kondensationsreaktionen verwendet. TFAA ist aktuell mit einem Tonnageband von 1000–10.000 t/a unter REACH registriert, zuzüglich geringerer Tonnagen des Anhydrids sowie verschiedener Salze.

Derzeit sind mehr als eine Million synthetischer Substanzen mit mindestens einer CF₃-Gruppe in ihrer Molekülstruktur bekannt (Solomon et al., 2016) und viele dieser Stoffe gelangen im Zuge ihres bestimmungsmäßigen Gebrauchs oder aufgrund von Verlusten bei Herstellung und Transport in die Umwelt (Scheurer et al., 2017).

Nach derzeitigem Kenntnisstand besitzen etwa 40% der derzeit zugelassenen Pflanzenschutzmittel und ca. 30% der neueren Arzneimittelwirkstoffe mindestens eine CF₃-Gruppe im Molekül, so dass eine breite Palette an Wirkstoffen als potentielle Vorläuferverbindungen für TFA betrachtet werden müssen (die CF₃-Gruppe ermöglicht eine bessere Membrangängigkeit und damit geringere Einsatzmengen der jeweiligen Stoffe) (Solomon et al., 2016). Aus diesen kann TFA biologisch (Scheurer et al., 2017) und/oder abiotisch freigesetzt werden (z. B. bei der Ozonung in der Trink- und Abwasseraufbereitung (Scheurer et al., 2017) oder auf photochemischen Wege in der Wasserphase (Tisler et al., Manuskript zur Veröffentlichung eingereicht).

4. **Natürliche Quellen von TFA**

Der TFA-Eintrag in der Umwelt betrifft die unterschiedlichsten Zulassungs- bzw. Registrierungsverfahren und stellt damit eine große Herausforderung für die Regulatorik dar. Im Kontext der Stoffverantwortung werden von Seiten der Hersteller oftmals natürliche TFA-Quellen als relevante Eintragspfade in die aquatische Umwelt ins Feld geführt (EFCTC, 2016). TFA tritt in Ozeanen in Gehalten von ~0,2 µg/L auf (Frank et al., 2002). Da TFA bereits in tiefen, alten Wässern (~1000 Jahre) des kanadischen Beckens (Arktischer Ozean) mit Gehalten von ~0,15 µg/L detektiert wurde, können für diese Beobachtung praktisch nur natürliche, präanthropogene Quellen verantwortlich sein. Als mögliche natürliche Quellen werden hydrothermale Spalten diskutiert. Tatsächlich wurden bereits in Wasserproben in der Nähe von hydrothermalen Spalten erhöhte Gehalte an TFA nachgewiesen (Scott et al., 2005). Es ist daher zu vermuten, dass eine beachtlich große Menge an TFA in der marinen Umwelt tatsächlich natürlichen Quellen entstammt.

In vorindustriellem (>2000 Jahre) Süßwasser aus Grönland und Dänemark lagen die ermittelten TFA-Gehalte unter der Bestimmungsgrenze von

0,002 µg/L (Nielsen et al., 2001). Unter Berücksichtigung der beachtlichen Stabilität der Verbindung (Halbwertszeit von vmtl. mehreren Jahrhunderten) kann in marinen Systemen eine Anreicherung von TFA aufgrund der Evaporation von Wasser von der Meeresoberfläche angenommen werden (Solomon et al., 2016). Über diesen Prozess können auch aktuelle natürliche Quellen auf dem Festland (möglicherweise aus vulkanischer Aktivität) für die TFA-Bilanz mariner Ökosysteme langfristig durchaus Relevanz besitzen, indem Oberflächenwässer mit sehr geringen TFA-Gehalten dem Meereskörper zufließen und sich dort anreichern. Der Großteil des in nicht-salinen anthropogen beeinflussten Grund- und Oberflächengewässern anzutreffenden TFAs dürfte allerdings anthropogenen Ursprungs sein – anderenfalls müssten auch in den Ozeanen deutlich höhere Gehalte nachzuweisen sein, da die TFA-Gehalte in marinen Systemen vermutlich das Ergebnis lang andauernder Stoffeinträge und Anreicherung sind. Höhere TFA-Gehalte in Oberflächengewässern als in Meerwasser allein aufgrund natürlicher Quellen wären demzufolge unlogisch.

Ein bereits postulierter relevanter Eintrag aus marinen Systemen in den Niederschlag (über Gischt und anschließender Verdriftung in höhere Luftschichten → TFA-haltige Aerosole) und von dort in Oberflächen- und Grundwasser (EFCTC, 2016) ist ebenfalls nicht plausibel: Alle im Meerwasser gelösten Stoffe mit ähnlicher biologischer und chemischer Stabilität sowie für diesen Transportweg relevanten physikochemischen Eigenschaften werden in diesem Szenario ähnlich transportiert. Unter der vereinfachten Annahme, dass etwa 20 g/L Chlorid und 0,2 µg/L TFA in Meerwasser sowie 10–20 mg/L Chlorid im Niederschlag enthalten sind, kann über diesen Eintragspfad mittels Dreisatz nur ein TFA-Gehalt von <0,001 µg/L im Niederschlag erklärt werden. Der durchaus hohe Dampfdruck der Säure TFAA von 130 hPa (20 °C)³ ist für den betrachteten Transportweg des Anions praktisch irrelevant. Sollten also keine den Autoren unbekanntem präferentiellen Transportwege von TFA gegenüber Chlorid aus marinen Systemen in die Atmosphäre dominieren, ist der Anteil dieses Eintragspfades für die gegenwärtig in feuchter Deposition anzutreffenden TFA-Gehalte ohne Relevanz.

5. AS-Gehalte in Deutschland – Abwässer, Oberflächengewässer und Eintragsquellen

AS ist das Anion der ASA, die in der chemischen Literatur häufig auch als Sulfamid-, Amidoschwefel- und Sulfaminsäure bezeichnet wird. ASA ist ein anorganischer Stoff und findet vielfältige Anwendungen in Industrie (Oberflächenbehandlung), Gewerbe und Haushalt (z. B. als Bestandteil von Entkalkungsmitteln in Sanitär- und Industrieeinigern). Der Stoff ist eine klassische Industriechemikalie, die in der REACH-Datenbank mit einer Tonnage von 10.000 bis 100.000 t/Jahr (zzgl. verschiedener Salze) gelistet ist. Zusätzlich wurde die Substanz auch als Transformationsprodukt des biologischen Abbaus des künstlichen Süßstoffs Acesulfam identifiziert (Castronovo et al., 2017). Hinsichtlich der AS-Bilanz in Ab- und Oberflächengewässern besitzt dieser Eintragspfad aber vmtl. nur wenig Relevanz.

Bezüglich der Gehalte von AS im Wasserkreislauf existieren zum gegenwärtigen Zeitpunkt nur sehr wenige publizierte Messwerte. Wick et al. (2017) berichten von 97 µg/L im Rhein, die Arbeitsgemeinschaft Wasserwerke Bodensee-Rhein ermittelte im Jahr 2017 an ihren Messstellen Gehalte zwischen 10 µg/L und 40 µg/L AS (AWBR, 2018). In Zu- und Abläufen von Abwasserbehandlungsanlagen wurden sogar Gehalte bis in den mg/L-Bereich nachgewiesen (Castronovo et al., 2017; Wick et al., 2017).

6. Verwendete Methodik

In diesem Kapitel werden die instrumentelle Analytik für die Bestimmung von TFA und AS in Wasserproben sowie die Vorgehensweise bei der Ermittlung des TFA-Vorläuferpotentials in Wasserproben dargestellt.

6.1 Monitoring von Oberflächengewässern

Ausführliche Informationen hinsichtlich der Analysemethode für die Bestimmung von TFA können Scheurer et al. (2017) entnommen werden. Es folgt eine Kurzbeschreibung: Ein Aliquot der Wasserprobe wird zentrifugiert (15 min, 4000 × g), 1 mL des Überstandes in ein 2-mL-Autosampler-

³ Eintrag zu TFAA in der GESTIS-Stoffdatenbank des Instituts für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung

Vial überführt, mit internem Standard (IS) versetzt und gemischt. Für die Analytik mittels Ionenchromatographie gekoppelt mit der Tandem-Massenspektroskopie (IC-MS/MS), werden 100 µL dieser Lösung injiziert. Als Trennsäule wird eine IonPac AS17-C (Dionex) mit entsprechender Vorsäule verwendet. Die mobile Phase besteht aus Methanol und einer wässrigen Ammoniumcarbonat-Lösung. Ausführliche Informationen hinsichtlich der IC-MS/MS-Parameter können der genannten Literatur entnommen werden. Für die Analytik von AS sind die spezifischen Massenübergänge von AS sowie dessen IS in die bestehende TFA-Methodik integriert worden. Die Bestimmungsgrenze für TFA beträgt 0,05 µg/L, die für AS 1 µg/L. Der obere Arbeitsbereich der Methode beträgt 50 µg/L für TFA und AS. Innerhalb der hier vorgestellten Untersuchung wurden AS-Gehalte >50 µg/L semi-quantitativ erfasst, d. h. als >50 µg/L bezeichnet.

6.2 Ermittlung des TFA-Vorläuferpotentials ausgewählter Proben

Die Experimente wurden mit jeweils 50 mL Probevolumen (jeweils Duplikate) in 100-mL-Braunglasflaschen durchgeführt. Die applizierte Ozondosis betrug 0,5 mg/L O₃ pro mg/L gesamten organischen Kohlenstoffs (TOC) (der TOC wurde nach DIN EN 1484 H3 bestimmt). Eine entsprechende

Menge des Ozonstarkwassers (~22 mg/L O₃) wurde zum Probenaliquot dotiert, das entstandene Reaktionsgemisch eine Stunde bei Raumtemperatur inkubiert. Nach Ablauf der Reaktionszeit wurde ein Aliquot dieses Probenansatzes entnommen und die Reaktion aufgrund der Anwesenheit möglicherweise überschüssigen Ozons mittels Zugabe einer reduzierenden Natriumthiosulfat-Lösung abgestoppt. Die Verdünnung aufgrund der Zugaben von Ozonstarkwasser und Natriumthiosulfat-Lösung wurde bei der Auswertung berücksichtigt.

Es wurden zehn Proben der Mai-Probenahme dem beschriebenen Verfahren unterzogen und der TFA-Gehalt jeder Probe jeweils vor und nach Oxidation bestimmt. Die Proben wurden anhand ihrer bereits vor Oxidation auffälligen Gehalte an TFA (>2 µg/L) und/oder dem Abwasseranteil (abgeleitet aus den AS-Gehalten, d. h. >50 µg/L) ausgewählt. Die gewählten Auswahlkriterien sollten die Wahrscheinlichkeit der Anwesenheit möglichst vieler unterschiedlicher TFA-Vorläuferverbindungen maximieren. Die für die Ozonungsversuche ausgewählten Probenahmestandorte sind in Tabelle 1 dargestellt.

Tabelle 1: Liste der zehn Probenahmestandorte, die für die Ozonungsversuche zur Ermittlung des TFA-Vorläuferpotentials ausgewählt wurden.

| NLWKN-Betriebsstelle | Gewässer | Messstelle |
|----------------------|-------------------|-------------------|
| Cloppenburg | Else | Bruchmühlen |
| | Große Hase | Werwe |
| | Hahnenmoorkanal | Aselage |
| | Lager Hase | Uptloh |
| Hannover-Hildesheim | Koldinger Kiessee | Koldinger Kiessee |
| Meppen | Dinkel | Neuenhaus |
| | Große Aa | Beesten |
| | Speller Aa | Hesselte |
| | Vechte | Samern |
| Sulingen | Sule | Barenburg II |

7. Ergebnisse und Diskussion

7.1 Monitoring der Oberflächengewässer und Identifikation von Belastungsschwerpunkten

Die ausführlichen Ergebnisse des durchgeführten Monitorings auf TFA und AS der Einzelstichproben sind im Anhang in Tabelle A1 dargestellt. In den folgenden Unterkapiteln werden die Ergebnisse zusammengefasst und diskutiert.

TFA-Monitoring

In den Proben der Mai-Probenahme wurden TFA-Gehalte von 0,23 µg/L bis 3,0 µg/L nachgewiesen. Der Median betrug 0,92 µg/L (n = 51). In den Proben der November-Probenahme wurden TFA-Gehalte von 0,16 µg/L bis 5,7 µg/L ermittelt mit einem Median der Gehalte von 0,86 µg/L (n = 55). Die räumliche Verteilung der Belastung ist in Abbildung 1 und Abbildung 2 dargestellt.

Von einigen Probenahmestellen konnte entweder im Mai oder November keine Probe zur Verfügung gestellt werden. Daher sind in Tabelle 2 für einen sinnvollen Vergleich beider Datensätze die Minimum-, Maximum- sowie Medianwerte der TFA-Gehalte angegeben, bei denen ausschließlich die 49 zu beiden Probenahmezeitpunkten beprobten Entnahmestellen berücksichtigt wurden.

Tabelle 2: Minimum-, Maximum- sowie Medianwerte der TFA-Gehalte (in µg/L) beider Kampagnen in 2018 unter ausschließlicher Berücksichtigung von Probenahmestellen, die zu beiden Zeitpunkten beprobt wurden (n = 49).

| | Mai | November |
|--------|------|----------|
| Min | 0,23 | 0,16 |
| Max | 3,0 | 5,7 |
| Median | 0,96 | 0,87 |

An mehr als 80% der Messstellen wurden in den Proben der November-Probenahme niedrigere TFA-Gehalte als noch im Mai nachgewiesen, aber nur an wenigen Messstellen betrug der Rückgang des TFA-Gehalts mehr als 30%. Nur wenige Messstellen zeigten steigende TFA-Gehalte und auch der Mediangehalt von TFA innerhalb des Untersuchungszeitraumes war leicht rückläufig (Tabelle 2). Insgesamt ist das TFA-Konzentration

niveau in den untersuchten Oberflächengewässern deutlich höher als das, was noch vor zwei Jahrzehnten in deutschen Oberflächengewässern vorgefunden wurde (Rippen, 2016).

AS-Monitoring

Nur an einer Probenahmestelle lag der AS-Gehalt zu beiden Entnahmezeitpunkten unterhalb bzw. genau auf der Bestimmungsgrenze (1 µg/L). Dies betrifft das Gewässer Hasselbach (Messstelle Holzminden, NLWKN-Betriebsstelle Hannover-Hildesheim), dessen Einzugsgebiet sich komplett im Naturpark Solling-Vogler (Weserbergland) befindet und fast ausschließlich (nachhaltig) forstlich genutzt wird. Dieser Befund entspricht somit den Erwartungen (keine bekannten Abwassereinträge an dieser Probenahmestelle). Aufgrund der semi-quantitativen Natur der durchgeführten Analytik ist eine sinnvolle Angabe von Maximal- und Medianwerten hinsichtlich der AS-Gehalte nicht möglich (d. h. bei Gehalten außerhalb des linearen Arbeitsbereiches der Methode (≥ 50 µg/L) wurden betreffende Proben nicht verdünnt, sondern die Information >50 µg/L ausgegeben). AS-Gehalte von ≥ 50 µg/L wurden in insgesamt 33% aller analysierten Proben nachgewiesen, 44% der Proben lagen im Bereich von 10–50 µg/L und nur 23% im Bereich <10 µg/L. Die räumliche Verteilung der Belastung ist in Abbildung 3 und Abbildung 4 dargestellt.

Nach den Angaben aus dem REACH-Dossier⁴ wird die Toxizität von AS als sehr gering eingeschätzt. Von der amerikanischen *Food and Drug Administration* (FDA) wurde der Stoff als allgemein sicher anerkannt und als Lebensmittelzusatzstoff zugelassen (FDA, 2018). Aus Vorsorgegründen sollten die Einträge von ASA in den Wasserkreislauf reduziert werden, um die Konzentrationen in Roh- und Trinkwässern so gering wie möglich zu halten.

Identifikation von Belastungsschwerpunkten

Die Bereiche Cloppenburg, Hannover-Hildesheim und Meppen konnten als TFA- Belastungsschwerpunkte identifiziert werden. Die Bereiche Meppen und Cloppenburg sind bekannt für eine starke landwirtschaftliche Aktivität; der höchste Messwert im Mai 2018 (3 µg/L) wurde in der Vechte

⁴ <https://bit.ly/2MDwoX2>

(Samern, Landkreis Grafschaft Bentheim) nachgewiesen. Der AS-Gehalt betrug an dieser Messstelle $>50 \mu\text{g/L}$, womit ein erhöhter Abwasseranteil wahrscheinlich ist. Der erwartete (modellierte) Abwasseranteil am mittleren Gesamtabfluss der Vechte in Samern beträgt etwa 7–10% (Tetzlaff und Ta, 2018). Ein gewisser Abwasserbeitrag zur TFA-Belastung dieser Messstelle ist daher wahrscheinlich. Auffällig ist jedoch auch, dass in dieser Probe die zweithöchste Summe an PSM (auf Basis der WRRL-Monitoringergebnisse des NLWKN mit fast 70 untersuchten PSM) nachgewiesen wurde, darunter auch Vertreter mit C-CF₃-haltiger Struktur wie Flufenacet und Diflufenican)⁵. Ein wesentlicher Beitrag landwirtschaftlicher Aktivitäten an der bereits vorhandenen TFA-Belastung des Standortes ist daher ebenfalls sehr wahrscheinlich. Pflanzliche Nahrungsmittel können stark mit TFA belastet sein (EURL-SRM, 2017) und eine Kontamination von Futtermitteln ist daher höchstwahrscheinlich. Stichprobenartig durchgeführte Analysen von Rinder- und Schweinegülle sowie Gärresten zeigten, dass diese Matrices aufgrund ihrer Verwendung als Wirtschaftsdünger ebenfalls als TFA-Quellen in Frage kommen (dreistelliger $\mu\text{g/L}$ -Bereich, unveröffentlichte Ergebnisse des TZW). Eine genaue Bilanzierung der möglichen Eintragsquellen auf Grundlage der vorliegenden Ergebnisse ist allerdings nicht möglich. Dies schließt Einträge über den atmosphärischen Abbau von Treib- und Kältemitteln ein.

Überraschend waren die hohen TFA-Gehalte in den Elbe-Proben der Probenahme November ($5,4 \mu\text{g/L}$ an der Messstelle Grauerort und $5,7 \mu\text{g/L}$ in Schnackenburg); im Mai lagen die TFA-Gehalte an diesen Probenahmestellen noch bei $\leq 1 \mu\text{g/L}$. TFA-Gehalte, wie sie dort im November nachgewiesen wurden, sind für Fließgewässer dieser Größenordnung eher unüblich und deuten stark auf eine industrielle Einleitung hin (Scheurer et al., 2017). Die Ergebnisse zeigen, dass die Eintragsquelle höchstwahrscheinlich nicht in Niedersachsen lokalisiert ist (Schnackenburg liegt direkt an der östlichsten Landesgrenze zu Sachsen-Anhalt bzw. Brandenburg, Grauerort an der Tideelbe unterhalb von Hamburg). Die niedrigste publizierte NOEC (No Observed Effect Concentration) beträgt $120 \mu\text{g/L}$ (Boutonnet et al., 1999). Nahe der postulierten Einleitstelle könnten durchaus TFA-

Gehalte in dieser Größenordnung vorliegen (Scheurer et al., 2017). Daher wird angeraten eine Längsprobenahme entlang des Elbestroms bzw. seiner Zuflüsse und/oder eine gezielte Recherche in Abwasserkatastern durchzuführen, um den Verursacher der Kontamination identifizieren und entsprechende Minderungsmaßnahmen einleiten zu können. Angaben über die Registranten der derzeit verfügbaren REACH-Dossiers von TFAA, TFAA-Anhydrid sowie des Kaliumsalzes (Stand 14. Februar 2019) geben keinen unmittelbaren Hinweis auf einen möglichen Einleiter im Einzugsgebiet der auffälligen Probenahmestellen.

Der GOW ist ausschließlich auf Trinkwasser anzuwenden. Allerdings kann eine orientierende Übertragung auf Oberflächen- bzw. Rohwasser aus Vorsorgegründen sinnvoll sein, wenn die Einleitung von TFA oberstromig einer Uferfiltratgewinnung zur Trinkwasserproduktion stattfindet. Unter *Worst-Case*-Betrachtungen (d. h. es findet keine Verdünnung mit unbelastetem Grundwasser statt) ist ein 1:1-Übertritt der Stoffkonzentration in das assoziierte Trinkwasser wahrscheinlich, da eine Entfernung im Wasserwerk nur mittels Umkehrosmose erreicht werden kann. Auch aus dieser Überlegung heraus sollten Einleitstelle und Verursacher identifiziert werden.

Hinsichtlich der AS-Gehalte sind die Proben im Bereich Cloppenburg am auffälligsten (sechs Messstellen, elf von zwölf Messungen $>50 \mu\text{g/L}$).

⁵ Die Messstelle mit den höchsten PSM-Befunden (Wietze/Wieckenberg) wies keine erhöhten TFA-Werte auf. Die hohe PSM-Summe ist allerdings maßgeblich auf eine nicht fluorhaltige Einzelverbindung (MCPA) zurückzuführen.

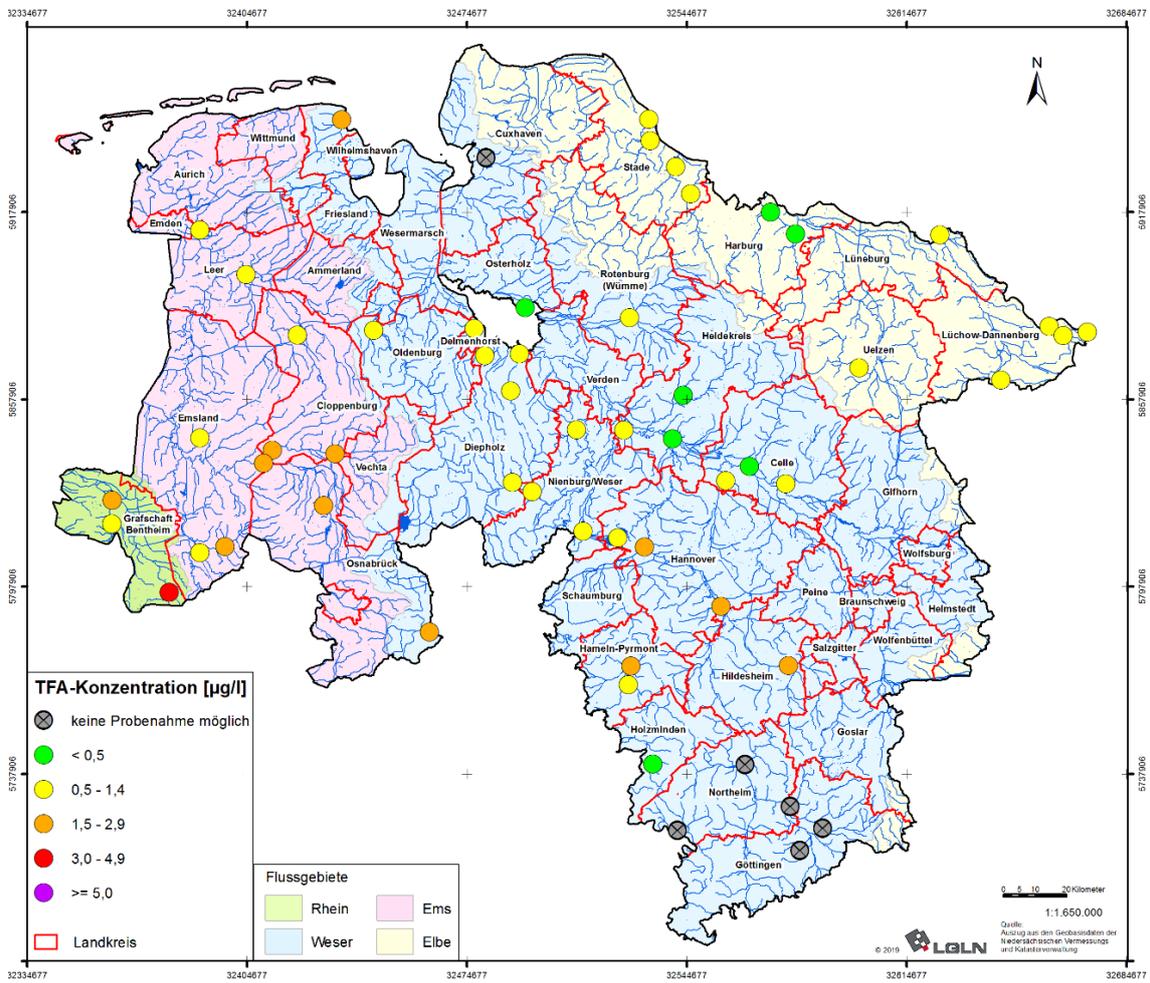


Abbildung 1: Belastungssituation der niedersächsischen Probenahmestellen mit TFA im Mai 2018.

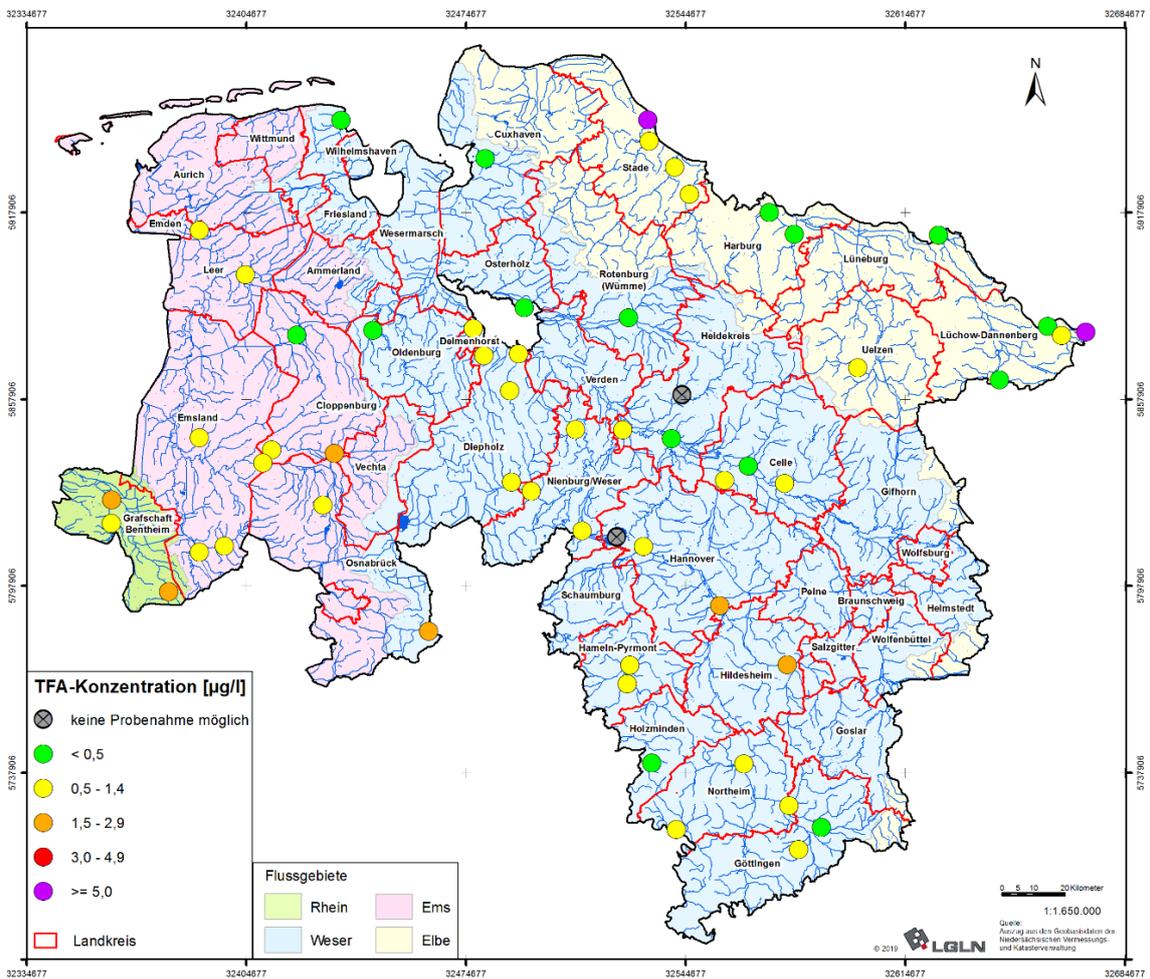


Abbildung 2: Belastungssituation der niedersächsischen Probenahmestellen mit TFA in November 2018.

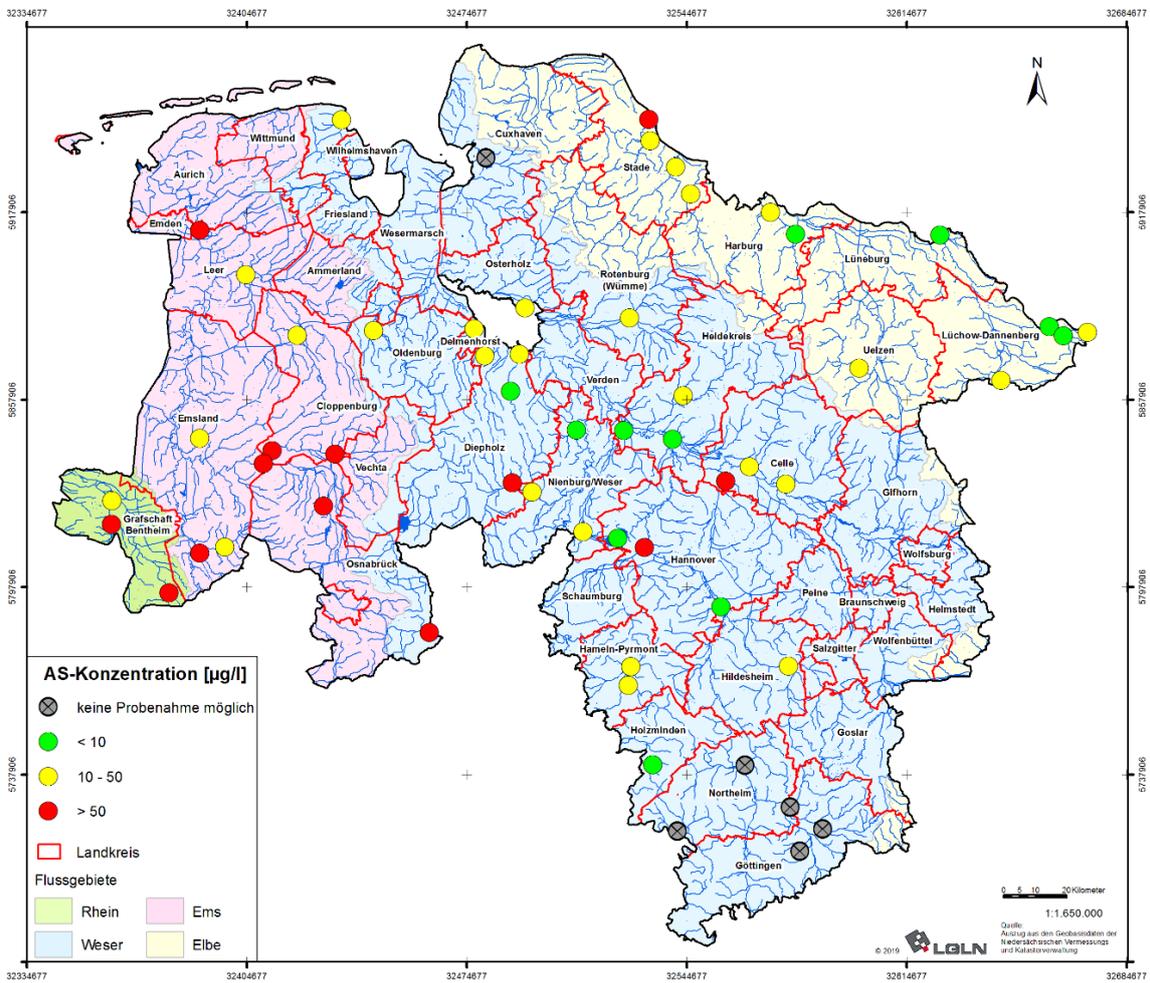


Abbildung 3: Belastungssituation der niedersächsischen Probenahmestellen mit AS im Mai 2018.

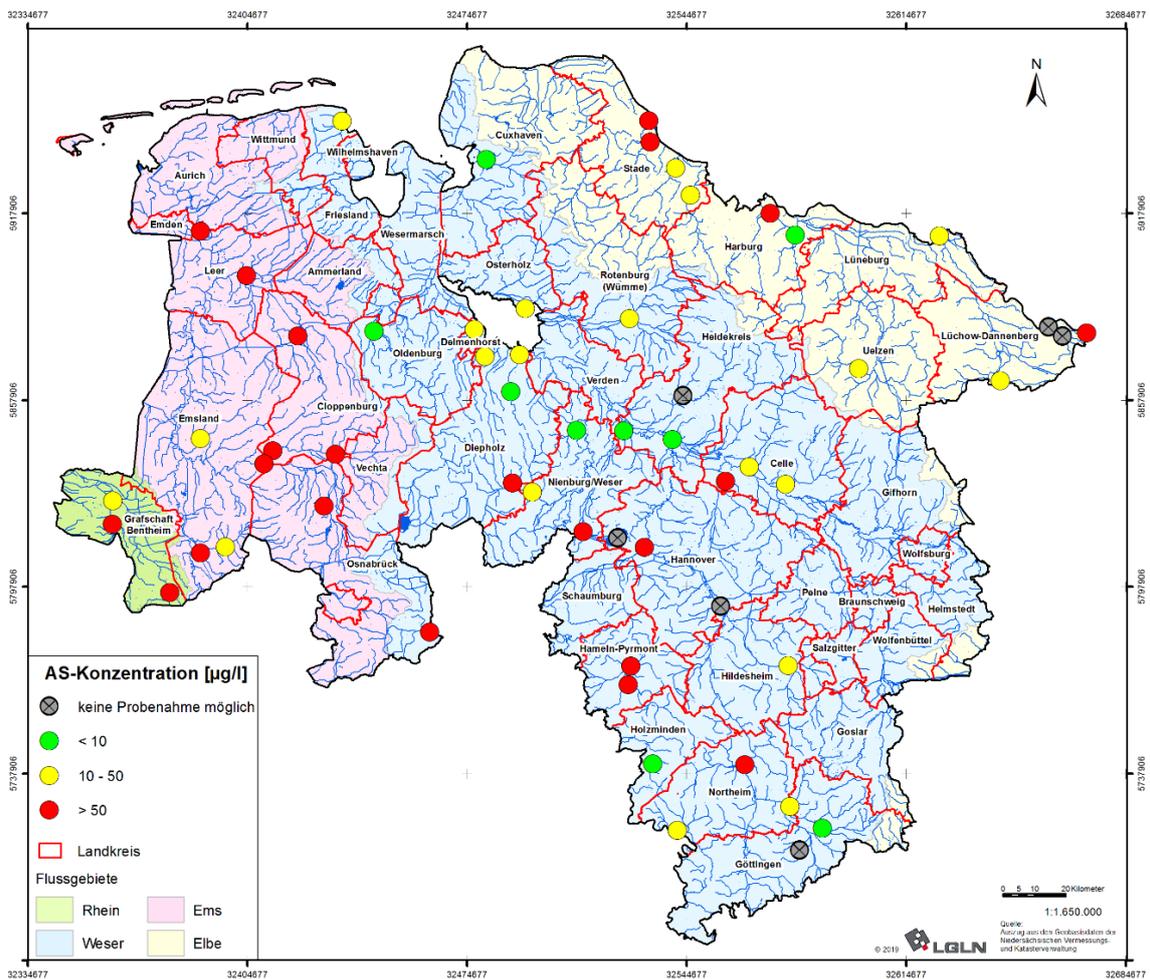


Abbildung 4: Belastungssituation der niedersächsischen Probenahmestellen mit AS in November 2018.

7.2 Ermittlung des TFA-Vorläuferpotentials ausgewählter Proben

Die hohe Salzbelastung (Mittelwert für Chlorid über 3000 mg/L) der Speller Aa (Messstelle Hessele)⁶ erforderte bereits für die TFA-Bestimmung der Probe vor Oxidation eine Verdünnung mit Reinstwasser. Möglicherweise setzte die Ozonung weitere Anionen frei, die trotz einer Verdünnung analog der Analyse der Originalprobe zu einer Überladung der IC-Säule geführt haben. Eine weitere Verdünnung der Probe war nicht zielführend, da der erwartete Konzentrationsbereich des TFA der verdünnten Probe im Bereich der Bestimmungsgrenze gelegen hätte und damit eine Auswertung im Kontext des Bildungspotentials aufgrund des statistischen Rauschens wenig zielführend gewesen wäre.

Von den weiteren neun Proben konnte ausschließlich in der der Vechte (Samern) ein TFA-Konzentrationszuwachs (+41%) beobachtet werden. In dieser Probe wurde bereits beim Monitoring der höchste TFA-Gehalt der im Mai entnommenen Proben nachgewiesen (3 µg/L; zu Abwasseranteil und landwirtschaftlicher Beeinflussung der Probenahmestelle siehe Erläuterungen in Kapitel 7.1). Der Konzentrationszuwachs des TFA bei der Ozonung kann nicht ausschließlich mit den Konzentrationen der nachgewiesenen PSM erklärt werden. Die Anwesenheit der Wirkstoffe deutet allerdings auch auf die Anwesenheit von mittels Einzelstoffanalytik nicht nachgewiesenen Transformationsprodukten dieser (und vmtl. weiterer) Stoffe hin, die ihrerseits noch die C-CF₃-Gruppe tragen und dementsprechend zum TFA-Bildungspotential beitragen können. So kämen bspw. weitere (zugelassene) PSM in Betracht, welche derzeit aber (noch) nicht Bestandteil der regulären Schadstoffuntersuchungen nach WRRL sind (z. B. Fluopyram).

Das mittels der verwendeten Methodik abrufbare TFA-Bildungspotential ist substanzspezifisch, d. h. das Maß der TFA-Freisetzung hängt mitunter stark von der Molekülstruktur der möglichen Vorläufersubstanz ab (Scheurer et al., 2017). Auch ist zum gegenwärtigen Zeitpunkt nicht bekannt, inwiefern das durch Ozonung ermittelte TFA-Bildungspotential tatsächlich in der Umwelt (z. B.

durch biologische oder photochemische Abbauprozesse) abgerufen werden kann. Nichtsdestotrotz geben die hier vorgestellten Untersuchungen wertvolle Hinweise auf das Vorhandensein bisher nicht-berücksichtigter C-CF₃-haltiger Verbindungen.

8. Fazit und Ausblick

Die hier vorgestellte Monitoringstudie zeigt die ubiquitäre Verbreitung von TFA in den Oberflächengewässern Niedersachsens. Aufgrund bisheriger Erfahrungen und Analysen von Proben aus dem gesamten Bundesgebiet war dies zu erwarten gewesen. Demnach konnten einige Belastungsschwerpunkte identifiziert werden, aufgrund der komplexen Situation möglicher Eintragsquellen von TFA (z. B. Industrieleitungen, Abbau von Pflanzenschutz-, Arznei- sowie Treib- und Kältemitteln) ist es allerdings nicht möglich, deren individuellen Beiträge zu quantifizieren. Hierfür müssten längerfristige und einzugsgebietspezifische Untersuchungen, einhergehend mit der Analyse von Niederschlags- und Grundwässern, durchgeführt werden. Zumindest an einer Probenahmestelle konnte mittels Ozonung weiteres TFA (+41%) freigesetzt werden, was die Anwesenheit von Stoffen mit C-CF₃-haltiger Substruktur zeigt. Landwirtschaftliche Landnutzung ist an dieser Stelle vermutlich eine wichtige Eintragsquelle von TFA in den Wasserkreislauf und auch für das beobachtete TFA-Bildungspotential verantwortlich. Diese Schlussfolgerung wird von den Analyseergebnissen des NLWKN (PSM-Analytik) gestützt.

Bis auf wenige Ausnahmen lagen die ermittelten TFA-Gehalte unterhalb des GOW von 3 µg/L. Diese Studie legt daher den Schluss nahe, dass eine Beeinträchtigung der Trinkwasserversorgung in Niedersachsen aufgrund von TFA aus Oberflächengewässern eher unwahrscheinlich ist. Gleichwohl sind die ermittelten Gehalte auf einem höheren Niveau als noch vor zwei Jahrzehnten für deutsche Oberflächengewässer publiziert wurde. Die verhältnismäßig hohe TFA-Belastung der Elbe (November; bis 5,7 µg/L) ist vermutlich einer temporären industriellen Einleitung geschuldet und sollte ursächlich z. B. mittels einer Längsbeprobung aufgeklärt werden.

⁶ <http://www.wasserdaten.niedersachsen.de>

In einem Drittel aller analysierten Proben lagen die AS-Gehalte oberhalb von 50 µg/L, was im Kontext der aktuellen Spurenstoffdiskussion ein durchaus bemerkenswerter Konzentrationsbereich ist. An den identifizierten Belastungsschwerpunkten könnten begleitende Analysen (z. B. bereits etablierter Abwasserindikatoren) helfen, eine Abgrenzung von kommunalem und industriellem Abwasser vorzunehmen. Auf diese Weise könnten die Hauptemittenten identifiziert und ggf. Minderungsmaßnahmen priorisiert werden.

9. Literatur

- AWBR (2018): Arbeitsgemeinschaft Wasserwerke Bodensee-Rhein - 49. Bericht 2017. Herausgeber Koordinierungsstelle der Arbeitsgemeinschaft Wasserwerke Bodensee-Rhein (AWBR) am TZW, Karlsruher Straße 84, D-76739 Karlsruhe.
- Boutonnet J.C., Bingham P., Calamari D., de Rooij C., Franklin J. et al. (1999): Environmental risk assessment of trifluoroacetic acid. *Hum. Ecol. Risk Assess. An Int. J.* 5, 59–124.
- Castronovo S., Wick A., Scheurer M., Nödler K., Schulz M. et al. (2017): Biodegradation of the artificial sweetener acesulfame in biological wastewater treatment and sandfilters. *Water Res.* 110, 342–353.
- Christoph E.H. (2002): Bilanzierung und Biomonitoring von Trifluoroacetat und anderen Halogenacetaten. Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades der Fakultät Biologie, Chemie und Geowissenschaften der Universität Bayreuth.
- EFCTC (2016): Special review on... Understanding TFA. 26.08.2016. <https://bit.ly/2BaZIFh>.
- Ellis D.A., Mabury S.A., Martin J.W., Muir D.C. (2001): Thermolysis of fluoropolymers as a potential source of halogenated organic acids in the environment. *Nature* 412, 321–4.
- EURL-SRM (2017): Residue Findings Report, Residues of DFA and TFA in Samples of Plant Origin, Version 1 (last update: 5.06.2017), <https://bit.ly/2MCAjDC>.
- FDA (2018): CFR - Code of Federal Regulations Title 21, revised as of April 1, 2018, 21CFR186.1093, Sec. 186.1093 Sulfamic acid, <https://bit.ly/2G9Zoo3>.
- Frank H., Christoph E.H., Holm-Hansen O., Bullister J.L. (2002): Trifluoroacetate in Ocean Waters. *Environ. Sci. Technol.* 36, 12–15.
- Henne S., Shallcross D.E., Reimann S., Xiao P., Brunner D. et al. (2012): Future Emissions and Atmospheric Fate of HFC-1234yf from Mobile Air Conditioners in Europe. *Environ. Sci. Technol.* 46, 1650–1658.
- Hydrocarbons21 (2015): R290 RAC sales in India reach 100,000 units. Onlineartikel vom 19.01.2015. http://www.hydrocarbons21.com/articles/6023/r290_rac_sales_in_india_reach_100_000_units
- Jordan A., Frank H. (1999): Trifluoroacetate in the Environment. Evidence for Sources Other Than HFC/HCFCs. *Environ. Sci. Technol.* 33, 522–527.
- Nielsen O.J., Scott B.F., Spencer C., Wallington T.J., Ball J.C. (2001): Trifluoroacetic acid in ancient freshwater. *Atmos. Environ.* 35, 2799–2801.
- OGewV (2016): Verordnung zum Schutz der Oberflächengewässer (Oberflächengewässerverordnung - OGewV), Oberflächengewässerverordnung vom 20. Juni 2016 (BGBl. I S. 1373).
- Rippen G. (2016): Trifluoressigsäure. *Handbuch Umweltchemikalien* – 119. Erg.-Lfg. 4/2016.
- Russell M.H., Hoogeweg G., Webster E.M., Ellis D.A., Waterland R.L. et al. (2012): TFA from HFO-1234yf: Accumulation and aquatic risk in terminal water bodies. *Environ. Toxicol. Chem.* 31, 1957–1965.
- Scheurer M., Nödler K., Freeling F., Janda J., Happel O. et al. (2017): Small, mobile, persistent: Trifluoroacetate in the water cycle - Overlooked sources, pathways, and consequences for drinking water supply, *Water Res.* 126, 460–471.
- Scott B.F., Macdonald R.W., Kannan K., Fisk A., Witter A. et al. (2005): Trifluoroacetate Profiles in the Arctic, Atlantic, and Pacific Oceans. *Environ. Sci. Technol.* 39, 6555–6560.
- Solomon K.R., Velders G.J.M., Wilson S.R., Madronich S., Longstreth J. et al. (2016): Sources, fates, toxicity, and risks of trifluoroacetic acid and its salts: Relevance to substances regulated under the Montreal and Kyoto Protocols. *J. Toxicol. Environ. Heal. Part B* 19, 289–304.
- Tetzlaff B., Ta P. (2018): Belastung der Fließgewässer Niedersachsens mit Human-Pharmaka (Phase II) - Identifizierung und Priorisierung von niedersächsischen Fließgewässern mit erhöhter Belastung durch Human-Pharmaka (Phase II). Endbericht zum Forschungsvorhaben im Auftrag des NLWKN, Forschungszentrum Jülich, Institut für Bio- und Geowissenschaften (IBG-3: Agrosphäre).
- Tisler S., Zindler F., Freeling F., Nödler K., Toelgyesi L. et al.: Identification of transformation pathways of fluoxetine by photodegradation (sunlight simulation) and biodegradation after uptake (zebrafish embryo). Manuskript zur Veröffentlichung eingereicht.

- UBA (2019): Gesundheitliche Orientierungswerte (GOW) für nicht relevante Metaboliten (nrM) von Wirkstoffen aus Pflanzenschutzmitteln (PSM) Fortschreibungsstand: Januar 2019, <https://bit.ly/2HEvif3>.
- Vollmer M., Reimann S., Hill M., Brunner D. (2015): First Observations of the Fourth Generation Synthetic Halocarbons HFC-1234yf, HFC-1234ze(E), and HCFC-1233zd(E) in the Atmosphere. *Environ. Sci. Technol.* 49, 2703-2708.
- Wick A., Castronovo S., Scheurer M., Nödler K., Schulz M. et al. (2017): Mikrobielle Transformation von Acesulfam – vom künstlichen Süßstoff zum Entkalkungsmittel und potentiellen Abwassertracer. In: Beiträge zur Jahrestagung der Wasserchemischen Gesellschaft, Donaueschingen 2009, 102–107.
- WMO (2011): Scientific Assessment of Ozone Depletion: 2010, Global Ozone Research and Monitoring Project – Report No. 52, World Meteorological Organization (WMO), 516 pp., Geneva, Switzerland, 2011.
- Wu J., Martin J.W., Zhai Z., Lu K., Li L. et al. (2014): Airborne trifluoroacetic Acid and its fraction from the degradation of HFC-134a in Beijing, China. *Environ. Sci. Technol.* 48, 3675–3681.

10. Anhang

Tabelle A1: Gemessene TFA- und AS-Gehalte (in µg/L) in den Einzelproben des Jahres 2018; Angabe von Min/Max/Median-Gehalten von AS aufgrund der z. T. semiquantitativen Natur der Analyse nicht sinnvoll.

| NLWKN-Betriebsstelle | Gewässer | Messstelle | Trifluoacetat (TFA) | | Amidosulfonat (AS) | |
|-----------------------------|---------------------|-----------------------|---------------------|------|--------------------|------|
| | | | Mai | Nov. | Mai | Nov. |
| Aurich | Fehntjer Tief | Oldersum | 0,88 | 1,2 | >50 | >50 |
| | Jümme | Nortmoor | 0,96 | 1,3 | 27 | >50 |
| Brake-Oldenburg | Delme | Hasbergen | 0,87 | 0,62 | 11 | 11 |
| | Hohens Tief | Schöpfwerk Wangerland | 1,8 | 0,48 | 28 | 42 |
| | Lethe | Oberlethe | 1,0 | 0,49 | 11 | 5,5 |
| Cloppenburg | Else | Bru>chmühlen | 2,9 | 2,0 | >50 | >50 |
| | Große Hase | Werwe | 1,9 | 1,4 | >50 | >50 |
| | Hahnenmoorkanal | Aselage | 2,1 | 1,3 | >50 | >50 |
| | Hase | Bersenbrück | 1,7 | 1,4 | >50 | >50 |
| | Lager Hase | Uptloh | 1,7 | 1,7 | >50 | >50 |
| | Soeste | Schwaneburg | 0,68 | 0,46 | 46 | >50 |
| Hann.-Hildesheim | Emmer | Emmern | 1,3 | 1,1 | 24 | >50 |
| | Fluthamel | Afferde II | 2,0 | 1,4 | 29 | >50 |
| | Hasselbach | Holzminden | 0,30 | 0,16 | <1 | 1 |
| | Nette | Derneburg | 2,0 | 1,5 | 30 | 49 |
| | Westaue | Liethe | 1,6 | 1,3 | >50 | >50 |
| Hann.-Hildesheim (Sulingen) | Koldinger Kiessee | Koldinger Kiessee | 2,1 | 2,2 | 4,8 | <1 |
| | Steinhuder Meer | Seemitte | 0,82 | -* | 1,9 | -* |
| Lüneburg | Elbe | Schnackenburg | 0,89 | 5,7 | 49 | >50 |
| | Gerdau | Hansen | 0,60 | 0,53 | 11 | 11 |
| | Jeetzel | Teplingen | 0,75 | 0,47 | 17 | 24 |
| | Krainke | Besitz | 0,74 | 0,41 | <1 | 13 |
| | Luhe | Roydorf | 0,39 | 0,34 | 8,9 | 7,5 |
| | Seege | Meetschow | 1,0 | 0,42 | 3,5 | <1 |
| | Seeve | Hörsten | 0,23 | 0,24 | 45 | >50 |
| Lüneburg (Sulingen) | Gartower See | Gartower See | 0,88 | 0,55 | 2,3 | <1 |
| Meppen | Dinkel | Neuenhaus | 1,3 | 1,1 | >50 | >50 |
| | Große Aa | Beesten | 2,2 | 1,3 | 27 | 28 |
| | Lee | Scheerhorn | 1,9 | 1,6 | 17 | 12 |
| | Nordradde | Pegel Apeldorn | 0,87 | 0,81 | 49 | 50 |
| | Speller Aa | Hesselte | 1,2 | 1,2 | >50 | >50 |
| | Vechte | Samern | 3,0 | 2,4 | >50 | >50 |
| Stade | Elbe | Grauerort | 1,0 | 5,4 | >50 | >50 |
| | Este | Buxtehude | 0,60 | 0,59 | 16 | 19 |
| | Geeste | Bramel | -* | 0,40 | -* | 8,7 |
| | Lühe | Mittelnkirchen | 1,1 | 0,86 | 22 | 31 |
| | Schwinge | Symphonie | 0,83 | 0,69 | 35 | >50 |
| Süd | Ilme | Einbeck | -* | 0,87 | -* | >50 |
| | Oder | Auekrug | -* | 0,37 | -* | 1,3 |
| | Schwülme | Vernawahlshausen | -* | 0,62 | -* | 19 |
| | Söse | Berka | -* | 0,64 | -* | 21 |
| Süd (Sulingen) | Seeburger See | Seeburger See | -* | 1,0 | -* | <1 |
| Sulingen | Bückener Mühlbach | Bücken | 1,4 | 1,1 | 6,5 | 4,7 |
| | Hache | Steimke | 0,90 | 0,95 | 5,4 | 5,4 |
| | Klosterbach | Groß Mackenstedt | 0,92 | 0,87 | 26 | 27 |
| | Ochtum | Dreye | 1,3 | 1,1 | 28 | 32 |
| | Siede | Voigtei | 0,87 | 0,75 | 12 | 12 |
| | Steinhuder Meerbach | Hütten | 0,69 | 0,92 | 26 | >50 |
| Sule | Barenburg II | 1,0 | 0,89 | >50 | >50 | |

| NLWKN-Betriebsstelle | Gewässer | Messstelle | Trifluoracetat (TFA) | | Amidosulfonat (AS) | | |
|----------------------|----------|---------------|----------------------|------|--------------------|------|---|
| | | | Mai | Nov. | Mai | Nov. | |
| Verden | Böhme | Uetzingen | 0,32 | -* | 20 | -* | |
| | Lachte | Lachtehausen | 0,99 | 0,75 | 19 | 20 | |
| | Meiße | Hodenhagen | 0,36 | 0,35 | 4,6 | 7,4 | |
| | Örtze | Stedden | 0,49 | 0,40 | 13 | 13 | |
| | Wiedau | Rotenburg | 0,65 | 0,39 | 19 | 20 | |
| | Wietze | Wieckenberg | 0,88 | 0,87 | >50 | >50 | |
| | Wölpe | Rethem | 0,83 | 0,83 | 4,3 | 6,9 | |
| | Wörpe | Mündung Wörpe | 0,40 | 0,43 | 22 | 43 | |
| | | | Minimum | 0,23 | 0,16 | - | - |
| | | | Maximum | 3,0 | 5,7 | - | - |
| | | | Median | 0,92 | 0,86 | - | - |
| *keine Probe | | | | | | | |