



Trifluoracetat (TFA) in Gewässern, Trinkwasser und Abwasser

Internationale
Kommission zum
Schutz des Rheins

Commission
Internationale
pour la Protection
du Rhin

Internationale
Commissie ter
Bescherming
van de Rijn

Bericht Nr. 258



Impressum

Herausgeberin:

Internationale Kommission zum Schutz des Rheins (IKSR)
Kaiserin-Augusta-Anlagen 15, D 56068 Koblenz
Postfach 20 02 53, D 56002 Koblenz
Telefon +49-(0)261-94252-0, Fax +49-(0)261-94252-52
E-mail: sekretariat@iksr.de
www.iksr.org

Trifluoracetat (TFA) in Gewässern, Trinkwasser und Abwasser

1. Allgemeine Hinweise

Polare und persistente Substanzen stellen für die Wasserwirtschaft eine besondere Herausforderung dar, da die klassischen Trinkwasseraufbereitungsverfahren für diese Stoffe oftmals keinen signifikanten Reduzierungseffekt bewirken. Ein Vertreter dieser Gruppe ist Trifluoracetat (TFA), ein Salz der Trifluoressigsäure.

Im September 2016 wurde TFA im Neckar im Land Baden-Württemberg in Konzentrationen von bis über 100 µg/l im Gewässer festgestellt. Als Verursacher konnte ein industrieller Einleiter am Neckar identifiziert werden, der Trifluormethyl(CF₃)-Derivate und weitere Fluorprodukte, z. B. als Grundstoff für Arznei- und Pflanzenschutzmittel, herstellt. Bei weiteren Untersuchungen und Recherchen wurde deutlich, dass TFA ubiquitär anzutreffen ist.

2. Ausgangslage

In der S(1)17 berichtete die deutsche Delegation über Nachweise von TFA im Rhein, im Neckar, in anderen Oberflächengewässern, im Grundwasser und im Roh- und Trinkwasser. Die TFA-Einleitungen in den Neckar führten im nordrhein-westfälischen Rheinabschnitt zu TFA-Konzentrationen von bis zu 2 µg/l im Rheinwasser und im aus Rheinuferfiltrat gewonnenen Trinkwasser. Nachfolgend wurde TFA auch im Trinkwasser, das nicht aus Rheinuferfiltrat gewonnen wurde, gefunden.

Um die generelle Betroffenheit im Rheineinzugsgebiet zu klären, wurden die Delegationen in der AG S sowie die in der AG S vertretenen NGO, namentlich CEFIC und IAWR, gebeten, in der S(2)17 den dann aktuellen Kenntnisstand zu immissionsseitigen Befunden, Bewertung, Quellen und Ursachen der TFA-Belastung in Oberflächengewässern, Grundwasser und Trinkwasser zu berichten.

Basierend auf diesem aktualisierten Kenntnisstand hat die S(1)18 eine kleine Redaktionsgruppe beauftragt, den Bericht zu TFA weiter auszuarbeiten.

2.1 Stoffinformationen

2.1.1 Physikalisch-chemische Stoffeigenschaften und Umweltverhalten

TFA (CAS-Nr. 76-05-1) ist das Anion der Trifluoressigsäure. Aufgrund der vergleichsweise hohen Säurestärke ($pK_a = 0,23$) liegt TFA in der aquatischen Umwelt hauptsächlich als Anion vor [1] und ist vollständig mit Wasser mischbar. Dabei wird es als sehr mobil eingeschätzt [2].

TFA ist sehr stabil, was durch die starke Kohlenstoff-Fluor-Bindung und die kompakte, ionische Struktur erklärt werden kann.

Aufgrund seiner Stabilität ist es nur sehr schlecht natürlich abbaubar [3]. Eine Akkumulation in Biota ist nicht zu erwarten, jedoch ist mit dem Verbleib des Stoffes in der Wasserphase ($\log K_{ow}$ -Wert = -2,1 bis 0,66) zu rechnen. TFA ist aufgrund seiner Stabilität und Mobilität potentiell problematisch für das Grund- und Trinkwasser.

2.1.2 Verwendung von TFA sowie Vorkommen von TFA als Abbauprodukt

TFA ist zum einen ein Synthesebaustein für Arzneistoffe (z. B. Sitagliptin) sowie Pflanzenschutzmittel (z. B. Flufenacet). Zudem wird TFA im Labor in der Peptidanalytik eingesetzt. Zusätzlich wird es in speziellen industriellen Prozessen als Lösungsmittel und als Katalysator für Polymerisations- und Kondensationsreaktionen verwendet.

Zum anderen lassen die bisherigen Daten vermuten, dass TFA ein Abbauprodukt zahlreicher Produkte ist. Insbesondere Substanzen mit einer CF_3 -Gruppe stehen in Verdacht zu den TFA-Einträgen in die Umwelt beizutragen. Die CF_3 -Gruppe der Wirkstoffe soll die Aufnahme in tierische und pflanzliche Zellen durch erhöhte Membrangängigkeit von Wirkstoffmolekülen erleichtern und so eine geringere Dosierung ermöglichen. [4, 5]

Beispiele sind Abbauprodukte von fluorhaltigen Anästhetika (u.a. von Halothan), Arzneistoffen (u.a. das Antidepressivum Fluoxetin) oder von Kühlmitteln (u.a. Kältemittel R-134a). Auch einige Pestizide können zu TFA abgebaut werden. Die European Food Safety Authority (efsa) hat bereits im Jahr 2014 Studien zusammengestellt [6], in denen die Entstehung von TFA für die Herbizide Benfluralin, Fluometuron, Flurtamone, Haloxyfop-R und Oxyfluorfen sowie für die Fungizide Fluazinam und Trifloxystrobin beobachtet wurde. Eindeutig nachgewiesen wurde TFA bisher aber nur als Metabolit der Herbizide Fluortamone und Flufenacet.

Die Pestizid-Hersteller haben Untersuchungen angekündigt, in denen das TFA-Bildungspotenzial weiterer Wirkstoffe bestimmt werden soll.

2.1.3 Technische Entfernbarekeit von TFA

Aufgrund seiner hohen Polarität und seiner geringen Abbaubarkeit ist eine Entfernung von TFA sowohl in der Abwasserreinigung als auch in der Trinkwasseraufbereitung schwierig. Eine (wirtschaftliche) Entfernung von TFA aus dem Abwasserstrom ist beispielsweise nach derzeitigem Wissensstand mittels Aktivkohle oder Ozonung nicht möglich.

Eine effektive TFA-Entfernung kann vermutlich nur durch Umkehrosiose erreicht werden. Hiermit sind jedoch erhöhte Kosten verbunden und die Entsorgung der anfallenden Konzentrate ist zu klären.

Bei der Behandlung mit Ozon ist zu beachten, dass aus bestimmten Vorläufermolekülen TFA sogar gebildet wird. Moleküle, die über eine C- CF_3 -Substruktur verfügen, tragen das Potenzial, unter spezifischen Bedingungen TFA freizusetzen. Der Einbau einer CF_3 -Struktur in ein Molekül führt zu einer verminderten Abbaubarkeit und damit zu einer längeren Wirksamkeit eines Stoffes, warum einige Pestizide und Arzneistoffe CF_3 -Strukturen tragen. Diese Stoffe sind häufig im (kommunalen) Abwasser enthalten, sodass eine Ozonung von Abwasser die TFA-Konzentrationen sogar noch erhöhen kann. Dies wurde in einer kürzlich erschienenen Studie, in der Kläranlagenzu- und -abläufe ozoniert wurden, von Scheurer et al. (2017) gezeigt [2]. Dabei waren in allen Proben nach der Ozonung höhere TFA-Konzentrationen zu verzeichnen als vor der Ozonung.

Im Vergleich zu Versuchen mit aufdotiertem Reinstwasser wurde in dotierten Kläranlagenabläufen eine geringere TFA-Bildung beobachtet. Das TFA-Bildungspotenzial ist höchstwahrscheinlich von den jeweiligen Abwasserinhaltsstoffen sowie den Reaktionsbedingungen abhängig, wodurch eine Vorhersage hinsichtlich des TFA-Bildungspotenzials nicht möglich ist.

3. TFA-Nachweise

3.1 Untersuchungen in den 90er Jahren

Schon 1994 wurde gezeigt, dass Regenwasser in Tübingen TFA in Konzentrationen von 0,025-0,12 µg/kg enthält, wobei die Gehalte bei Gewitterereignissen im Allgemeinen geringer waren [7]. Daneben waren regelmäßig weitere Haloacetate nachweisbar. Die Untersuchung von Flüssen ergab bereits damals im Neckar Gehalte von < 0,2 µg/kg, während im Main 1,03 µg/kg gemessen wurden. Die Untersuchung auf TFA in Nadeln von Kiefern und Tannen ergab zudem Gehalte von < 0,002 µg/kg bei Bäumen in der Nähe von Halle bzw. Stuttgart und bis zu 0,3 µg/kg in der Nähe von Tübingen.

Die Untersuchung auf TFA im Regenwasser in Bayreuth in 1995 ergab einen Jahresdurchschnitt von 0,1 µg/l und im Roten Main von 0,14 µg/l [8]. In Flüssen und Quellen konnten Gehalte von 0,06 µg/l in der Warnow bis zu 0,63 µg/l im Rhein bei Duisburg-Ruhrort nachgewiesen werden. Dieselbe Studie gibt für Seen oder Meerwasser Gehalte von 0,04 µg/l in der Ostsee bei Warnemünde bis zu 0,25 µg/l im Atlantik (Ile d'Yeu, Frankreich) an. Im Toten Meer wurde ein Gehalt von 6,4 µg/l gemessen, der auf die Akkumulation durch Verdunstung zurückgeführt wird. Weitere Flüsse, Seen und marine Gewässer wurden durch Jordan und Frank [9] von 1995-1996 untersucht und zeigten ähnliche Gehalte.

Bei einer Messkampagne (Jan. 1998 – Jan. 1999) im Südlichen Ozean sowie im mittleren Atlantik konnte für verschiedenen Proben aus verschiedenen Tiefen gezeigt werden, dass die TFA-Konzentration homogen im Meerwasser aller Altersstufen verteilt ist und ca. 0,2 µg/l beträgt [10].

Durch Römpp et al. [11] wurden in 85 von 96 Nebelproben (Juli 1998 – März 1999) signifikante Mengen an TFA gemessen, welche einen Median von 0,23 µg/l (0,02 – 1,9 µg/l) zeigten. Römpp zeigte deutlich, dass die Gehalte im Nebel im Median 6-mal höher als in Regenwasser sind. Der Eintrag von TFA in die Böden wird dabei zu 70–90% auf Nebel zurückgeführt.

Vergleicht man die in den 90er Jahren für Deutschland bekannten Werte mit anderen Orten der Erde, so konnte gezeigt werden, dass ähnliche Werte auch in Regenwasser- und Schneeproben in Kalifornien und Nevada (1994 bis 1996) in den USA gefunden werden [12].

3.2 Aktuelle Untersuchungen (2016 – 2018)

Schweiz

In der Schweiz wurden in 2017 stichprobenartig Oberflächengewässer sowie Roh- und Trinkwasser untersucht. Die Ergebnisse lagen meist um 0,1 – 0,2 µg/l.

Deutschland

Alle deutschen Länder haben in 2016–2018 Untersuchungen auf TFA durchgeführt und zum Teil die Wasserversorgungsunternehmen (WVU) gebeten, ggf. vorhandene Analyseergebnisse zu TFA zur Verfügung zu stellen. Im Ergebnis liegen nun weit verbreitet TFA-Befunde in Oberflächenwasser, Grundwasser, Roh- und Trinkwasser sowie vereinzelt in Abwasser vor. [siehe beispielsweise 13]

Oberflächenwasser und Grundwasser:

Die TFA-Konzentrationen liegen oft zwischen 0,5–3 µg/l. In einzelnen kleineren Oberflächengewässern wurden maximale Konzentrationen bis zu 7 µg/l nachgewiesen, in durch Oberflächenwasser beeinflussten Grundwassermessstellen wurden TFA-Gehalte bis 5 µg/l gemessen.

Der ECHO-Bericht des Landes NRW weist zudem darauf hin, dass die derzeitigen Befunde räumlich und zum Teil auch zeitlich stark schwanken können [14].

Die höchsten TFA-Konzentrationen wurden ab 2016 im Neckar festgestellt, ausgelöst durch die Einleitung eines Chemieunternehmens. Die maximalen Konzentrationen von TFA lagen unterhalb der Einleitung bei über 80 µg/l. Bei Heidelberg betrug diese noch bis zu 70 µg/l, bei Mannheim bis zu 40 µg/l (siehe Abbildung 1). Die eingeleiteten Maßnahmen am Standort führten dazu, dass Ende 2018 die Konzentrationen im Neckar im Mittel um 5 µg/l liegen. Der Rückgang der TFA-Konzentrationen ist durch prozesstechnische und zusätzliche Abwasserbehandlungsmaßnahmen bedingt.

Die Zunahme der TFA-Konzentrationen im Rheinlängsprofil mit einem Anstieg zwischen Rheinstrecke Karlsruhe bis Mainz ist auf den Einfluss des Neckars zurückzuführen. Am Oberrhein liegen die Werte im Bereich unterhalb 0,5 µg/l und erreichen am Niederrhein aktuell Werte um 1-2 µg/l. Die Befunde im Main liegen aktuell im Bereich um 1-2 µg/l.

Stromabwärts der Neckar-Industrieeinleitung können in den angrenzenden Grund- sowie Rohwässern der Wasserversorger am unteren Neckar zum Teil TFA-Konzentrationen bis zu 30 µg/l nachgewiesen werden. Zahlreiche neckarnahe Brunnen zur Trinkwasserversorgung sind dadurch einem mehr oder weniger starken Eintrag von TFA durch Uferfiltration ausgesetzt. Konzentrationen in einzelnen Brunnen lagen im Bereich zwischen 10 und 30 µg/l. Je nach Lage der Brunnen der Transportzeiten des Wassers im Grundwasserleiter wird sich der Rückgang der TFA-Konzentrationen im Neckar erst nach einigen Jahren, z.T. erst nach >10 Jahren, an den Entnahmebrunnen auswirken.

TFA-KONZENTRATIONEN IM NECKAR

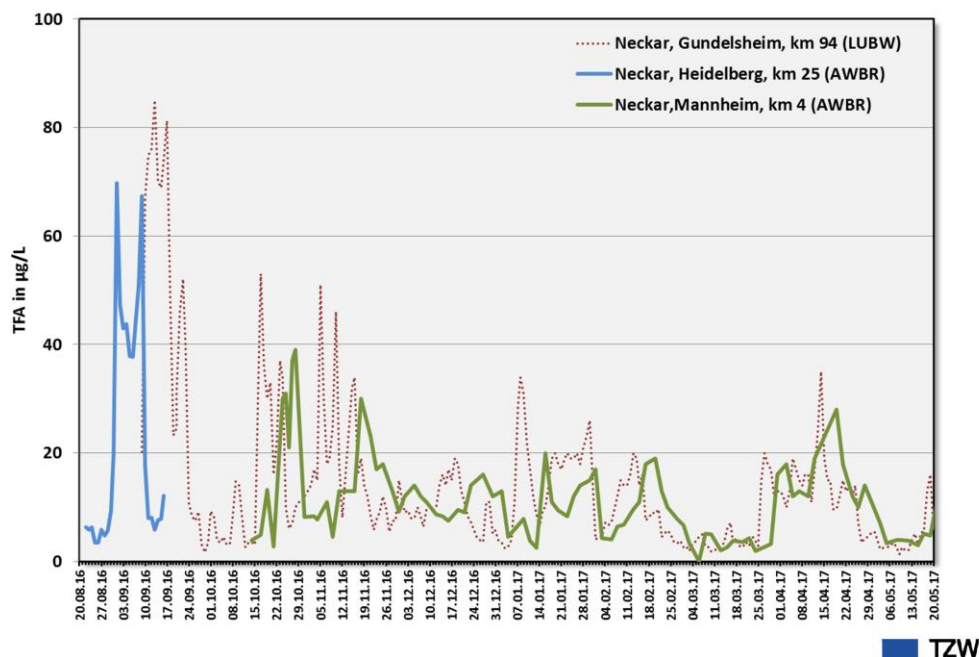


Abbildung 1: TFA Konzentrationen im Neckar bei Gundelsheim, Heidelberg und Mannheim.

Roh- und Trinkwasser:

In vielen der bisher untersuchten Roh- und Trinkwässer konnten TFA-Konzentrationen oberhalb der Bestimmungsgrenze, jedoch fast immer unterhalb von 3 µg/l festgestellt werden.

Luxemburg

In Luxemburg wurden 2018 stichprobenartig Oberflächengewässer an sechs Messstellen untersucht. Die Spanne der Messwerte über der Bestimmungsgrenze lag zwischen 0,5 bis 2,3 µg/l.

Niederlande

In den Niederlanden wurden 2017 ebenfalls projektbezogene semiquantitative TFA-Messungen durchgeführt. Hierzu wurden in einem landesweiten Messnetz sowohl im Frühjahr als auch im Herbst 21 süße, brackige und salzige Oberflächengewässer beprobt. Alle Werte lagen über der Meldegrenze von 0,1 µg/l und in einem Bereich zwischen 0,11 bis 2,45 µg/l.

Laut dem Jahresbericht 2017 der Abteilung Rhein des niederländischen Verbandes der Flusswasserwerke, RIWA-Rhein, wurden maximal 3 µg/l im Rhein gemessen [15].

Trinkwasserwerke

Die Trinkwasserverbände haben TFA seit Januar 2017 in das regelmäßige Monitoringprogramm aufgenommen. Bis auf wenige Ausnahmen lagen die TFA-Konzentrationen unter 3 µg/l. [16]

4. Bewertung und Relevanz der Funde (Toxizität (Öko-/ Humantoxizität) inkl. Stoffbewertung und Orientierungswerte (z. B. GOW))

TFA ist in der deutschen Trinkwasserverordnung 2001 sowie in der deutschen Verordnung zum Schutz der Oberflächengewässer 2016 (OGewV) nicht aufgeführt. Die Substanz ist nach bisheriger Kenntnislage nicht genotoxisch. Das Umweltbundesamt (UBA) in Deutschland hat TFA bereits 2008 als nicht relevanten Metabolit (nrM, gem. Pflanzenschutzgesetz) bewertet. Da die zum Zeitpunkt der Erstbewertung vorliegende Datengrundlage keine Aussagen zur subchronischen bzw. chronischen Toxizität zuließen, wurde zunächst ein GOW für Trinkwasser von 1,0 µg/l festgelegt. Der Maßnahmenwert¹ liegt bei 10 µg/l.

Nach Bekanntwerden der Belastungen im Neckar und Rhein hat das UBA auf Basis neuer toxikologischer Untersuchungsdaten, die Aussagen zur (sub-) chronischen Toxizität zuließen, TFA neu bewertet. Im Ergebnis der Überprüfung wurde der GOW für TFA Ende Dezember 2016 durch das UBA auf 3 µg/l angehoben und im Januar 2017 neu veröffentlicht [17]. Der GOW gilt nur vorläufig, bis ein Trinkwasserleitwert vorliegt. Hierfür fehlen derzeit jedoch noch Untersuchungen zur chronischen Toxizität. Ergebnisse werden für die Mitte des Jahres 2019 erwartet.

Den Vorgaben des Europäischen Fließgewässermemorandums (ERM) entsprechend ist für TFA ein Zielwert (Höchstwert) von 1 µg/l als wünschenswert zu erachten [18].

Ökotoxikologische Daten für TFA liegen derzeit vor allem für Primärproduzenten vor [14]. Diese liegen für die akute Toxizität je nach untersuchter Art bei 4,8 bis 2.400 mg/l für EC₅₀, einem NOEC von 1.200 mg/l und einem LC₅₀ von 70 mg/l. Für die chronische Toxizität liegen die NOEC bei 0,12 bis 2.400 mg/l. Im Ergebnis ergibt sich eine PNEC von 70 µg/L. [14]

¹ „Eine Höchstkonzentration, deren Überschreitung Sofortmaßnahmen auslösen soll, die nicht der Abwehr einer akuten möglichen Gefährdung, sondern der vorsorglichen Abwehr vermeidbar hoher Belastungen ohne unmittelbaren Gefährdungsbezug dienen, ist aus politischer Sicht ein „Vorsorge-Maßnahmenwert“.“

4.1 Nationale Bewertungsmaßstäbe für wasserrechtlich nicht geregelte Stoffe

Ein Austausch über nationale Bewertungsmaßstäbe für wasserrechtlich nicht geregelte Stoffe wurde im Rahmen der AG S mittels eines Fragebogens durchgeführt (siehe S(2)17-10). Die so entstandene Übersicht der Bewertungskonzepte sowie methodischen und praktischen Vorgehensweisen ermöglicht ein besseres gegenseitiges Verständnis zwischen den Staaten und bietet mögliche Ansatzpunkte bei unklaren Bewertungssituationen.

Die Staaten gaben an, dass sich die immissionsseitigen Bewertungskonzepte für nicht geregelte Stoffe wenn möglich auf bekannte Bewertungen, wie Umweltqualitätsnormen anderer Staaten oder PNEC-Werte stützen. Zudem sind Bewertungen durch Experten, z. B. in den nationalen Umweltämtern, möglich. Das Schutzgut Trinkwasser wird meist gesondert behandelt.

Für die Bewertung von Emissionen gibt es größere Unterschiede in den Staaten. In Österreich wird dabei zunächst geprüft, ob nach Chemikalienrecht oder Wasserrecht vorgegangen werden muss.

In der Schweiz liegt die Verantwortung beim Produzenten. Dieser muss alle nach dem Stand der Technik notwendigen Maßnahmen treffen, um Verunreinigungen der Gewässer zu vermeiden.

In Deutschland wird in der Regel bei gesetzlich nicht geregelten Stoffen einzelfallabhängig in konsensualen Gesprächen geprüft, was vor dem Hintergrund des zu betrachtenden Schutzgutes notwendig und unter Berücksichtigung des Prinzips der Verhältnismäßigkeit umsetzbar ist. Im Falle einzelner, bekannter Einleiter wird daher versucht, mit dem Einleiter gemeinsam so schnell wie möglich eine Lösung zu finden. Dies war sowohl für TFA als auch beispielsweise für Pyrazol der Fall. In beiden Fällen konnte die Konzentrationen stark gesenkt werden.

In den Niederlanden wird eine richtweisende Norm durch Experten abgeleitet. Diese Normableitung erfolgt durch das RIVM (niederländisches Institut für Gesundheit und Umwelt) oder die Industrie und geht vom Schutz des Menschen und des Ökosystems aus. Zudem kommt es immer wieder zu Entnahmestopps für Wasserversorgungsunternehmen aufgrund von Verunreinigungen. Wenn eine Verunreinigung über 1 µg/l durch einen nicht normalisierten Stoff länger als 30 Tage festgestellt wird, muss der Trinkwasserbetrieb das melden und es kann eine vorübergehende Ausnahmeregelung für drei Jahre beantragt werden. RIVM berät die ILT (Inspektion für Umwelt und Transport) bei der Risikobeurteilung. In den Niederlanden verfügen vier Trinkwasserbetriebe über eine Ausnahmeregelung, um weiterhin Oberflächenwasser aus dem Rheineinzugsgebiet mit einer TFA-Konzentration über 1 µg/l für die Trinkwasserproduktion nutzen zu dürfen.

5. Eintragspfade in die Umwelt

Folgende Eintragspfade stehen derzeit in der Diskussion:

- Natürliche Quellen
- Niederschläge
- Kommunale Kläranlagen
- Industrielle Direkteinleitungen
- Landwirtschaft

Die Haupt-Quellen der TFA-Belastung sind – außer am Neckar - derzeit nicht eindeutig bekannt. Begründete Vermutungen lassen sich jedoch anhand der Verwendung (siehe Kapitel 2.1.2) ableiten.

Der Industrieverband Agrar e.V. (IVA) beschäftigt sich daher auch mit dem Thema TFA. Derzeit sind im IVA drei Aktivitäten zu TFA geplant, bzw. gestartet.

1. Evaluierung des Metabolismus von CF₃-haltigen Substanzen. Der Metabolismus solcher Substanzen ist nicht einheitlich und einfach zu prognostizieren. Die Freisetzung ist unter anderem davon abhängig, ob die CF₃-Gruppe an einem Phenyl-Ring, einem Heterocyclus oder einer Seitenkette gebunden ist. Erste Erkenntnisse zur Freisetzung von TFA aus Pflanzenschutzmitteln liegen vor. Belastbare Ergebnisse werden zu einem späteren Zeitpunkt im Projekt erwartet. Bis dahin dauern Studien zur Abklärung derzeit offener Fragen.

2. Die im IVA organisierten Firmen werden Grundwasserproben, die verteilt in ganz Deutschland gesammelt wurden, auf TFA analysieren. Ziel ist es, ein Bild von dem TFA-Auftreten im Grundwasser zu erhalten. Voraussichtlich werden Ergebnisse auch Mitte 2019 vorliegen.

3. Im Einzugsbereich des Halterner Stausees bzw. des Wasserwerks der Gelsenwasser AG liegen bereits umfangreiche Messungen des gewonnenen Wassers auf TFA vor. Die Werte liegen bei bis zu 3 µg/l und damit in der Nähe des gesundheitlichen Orientierungswerts, der für nicht relevante Metabolite in der deutschen Wasserwirtschaft als akzeptiert gilt. Es darf angenommen werden, dass in diesem Einzugsgebiet die Einträge überwiegend aus der Landwirtschaft kommen. Im Rahmen eines Projektes zwischen Gelsenwasser und IVA sollen mögliche Quellen identifiziert und das Verhalten von TFA im Wasser des Einzugsgebiets untersucht und modelliert werden. Ziel ist die Ableitung geeigneter Vermeidungsmaßnahmen. Das Projekt startete im Herbst 2018.

6. Handlungsoptionen

Je nach Eintragspfad kommen unterschiedliche Handlungsoptionen in Frage. Generell ist eine Reduzierung direkt an der Quelle, bei der Produktion und/ oder Verwendung sinnvoll, vor allem bei diffusen Einträgen von TFA.

Im industriellen Bereich wäre z. B. der Ersatz von Substanzen mit einer CF₃-Gruppe zu prüfen. Hier wären mögliche Ersatzprodukte/-substanzen zu prüfen, welche selbstverständlich zuvor auf ihre Unbedenklichkeit getestet werden müssten.

Im Falle der industriellen TFA-Einleitung in den Neckar wurde ein runder Tisch gemeinsam mit dem industriellen Einleiter ins Leben gerufen. Seit Dezember 2016 wurde seitens des industriellen Einleiters an der Reduktion der TFA-Fracht im Werksabwasser geforscht und gearbeitet. Bis heute konnte die TFA-Fracht um 90 % reduziert werden. Weitere Maßnahmen bis Ende des ersten Quartals 2019 könnten im Erfolgsfall eine Reduzierung deutlich über 90 % der vormaligen Einleitungsmenge zulassen.

Im Bereich der Landwirtschaft kommen Zulassungsbeschränkungen in Frage. Im Land NRW wird ein Wirkstoffmanagement diskutiert, das den Einsatz von flufenacetfreien Pflanzenschutzmitteln im Mais im Rahmen einer Mais-Getreide-Fruchtfolge vorsehen würde. Flufenacet steht im Mittelpunkt, da für diesen Wirkstoff als einer der wenigen die Bildung von TFA bestätigt wurde. Auch aus Gründen eines Wirkstoffwechsels in der Herbizidstrategie einer Mais-Getreide-Fruchtfolge wird das Wirkstoffmanagement als sinnvoll und umsetzbar erachtet, zumal flufenacetfreie Pflanzenschutzmittel verfügbar sind. Ein kompletter Verzicht wird derzeit, aufgrund der unvollständigen Datenlage, jedoch nicht angestrebt. Zudem muss beachtet werden, dass beim Verzicht auf einen Wirkstoff möglicherweise problematische Ersatzstoffe eingesetzt werden.

Die Handlungsoptionen bezüglich TFA variieren je nach Gebiet und Belastungssituation. In vielen betroffenen Gebieten sind weitere Erkenntnisse zu Quellen und Eintragspfaden notwendig um gezielte Handlungsoptionen abzuleiten.

Um in Zukunft die Einleitung und Belastung mit schädlichen wasserrechtlich nicht geregelten Stoffen zu vermeiden, sind auch rechtliche Anpassungen denkbar. So könnten die Mitgliedsstaaten in ihrer Wassergesetzgebung und/oder im zugehörigen untergesetzlichen Regelwerk vorgeben, dass die Direkteinleiter in dem jeweils von ihnen zu erstellenden Abwasserkataster mindestens 90 Prozent des refraktären CSB/TOC

synthetischer Herkunft erklären müssen. Oder es wird eine eher stofforientierte Bewertung wie in den Niederlanden durchgeführt. Das Abwasserkataster sollte aktuell gehalten werden und der Austausch mit den Wasserbehörden intensiviert werden.

Grundsätzlich könnte der Produzent bzw. Einleiter stärker in die Verantwortung genommen werden, so dass er, wie in der Schweiz und den Niederlanden, alle nach dem Stand der Technik notwendigen Maßnahmen treffen muss, um Verunreinigungen der Gewässer zu vermeiden.

7. Fazit

TFA ist aufgrund seiner Eigenschaften trinkwasserrelevant und konnte weit verbreitet in diversen Wässern in den Staaten der IKSR nachgewiesen werden. Nach derzeitigem Kenntnisstand besteht keine akute Gefährdung der öffentlichen Wasserversorgung durch TFA. Im Falle der industriellen Direkteinleitung in den Neckar ist es jedoch zu einer großräumigen und voraussichtlich langanhaltenden Belastung des Uferfiltrats am unteren Neckar gekommen. Die Wasserversorgungen in Neckarhausen-Edingen, in Heidelberg und in Mannheim waren daher gezwungen, über Modifikationen ihrer Wasserbezugsbasis nachzudenken. Auch wenn der Maßnahmenwert bei den uferfiltratversorgten Kommunen am unteren Neckar nicht überschritten worden ist, sollte in diesem speziellen Fall und allgemein gelten, dass die TFA-Konzentrationen im Wasser vor dem Hintergrund des Vorsorgegedankens reduziert werden sollten.

Es ist ein gemeinsames Vorgehen der Wasserversorger, der Industrie, der Landwirtschaft und der Behörden erforderlich.

Durch zusätzliche TFA-Messungen im Oberflächen-, Grund- und Trinkwasser sowie in ausgewählten Kläranlagenabläufen sollen die Kenntnisse zu möglichen Eintragspfaden weiter vertieft werden, um nachfolgend mögliche Minderungsmaßnahmen abzuleiten.

Dazu sollten gemeinsame Projekte von Wasserversorgern, IVA und ggf. Behörden vorbereitet und durchgeführt werden.

8. Referenzen/Literatur

- [1] Solomon, K. R. et al. (2016). *Sources, fates, toxicity, and risks of trifluoroacetic acid and its salts: Relevance to substances regulated under the Montreal and Kyoto Protocols*. Journal of toxicology and environmental health. Part B, Critical reviews. 19(7), 289–304. doi: 10.1080/10937404.2016.1175981
- [2] Scheurer, M., Nödler, K., Freeling, F., Janda, J., Happel, O., Riegel, M., Müller, U., Storck, F.R., Fleig, M., Lange, F.T., Brunsch, A., Brauch, H.-J. (2017). *Small, mobile, persistent: Trifluoroacetate in the water cycle - Overlooked sources, pathways, and consequences for drinking water supply*. Water Research: 126, 460-471.
- [3] European Chemicals Agency. *Information from Registration Dossiers*. Online verfügbar unter <http://echa.europa.eu/>
- [4] Jeschke, P. (2009). *The unique role of halogen substituents in the design of modern agrochemicals*. PestManag Sci 2010; 66: 10–27. DOI 10.1002/ps.1829
- [5] Jeschke, P. (2017). *Latest generation of halogen-containing pesticides*. PestManag Sci 2017; 73: 1053–1066. DOI 10.1002/ps.4540
- [6] European Food Safety Authority (2014). *Reasoned opinion on the setting of MRLs for saflufenacil in various crops, considering the risk related to the metabolite trifluoroacetic acid (TFA)*. EFSA Journal 2014;12(2):3585
- [7] Frank, H.; Renschen, D.; Klein, A.; Scholl, H. (1995). *Trace analysis of airborne haloacetates*. J. High Resol. Chromatogr., 18 (2), 83–88; DOI 10.1002/jhrc.1240180203.

- [8] Frank, H.; Klein, A.; Renschen, D. (1996). *Environmental Trifluoroacetate*. *Nature*, 382, 34; DOI 10.1038/382034a0.
- [9] Jordan, A.; Frank, H. (1999). *Trifluoroacetate in the Environment. Evidence for Sources Other Than HFC/HCFCs*. *Environ. Sci. Technol.*, 33 (4), 522–527; DOI 10.1021/es980674y.
- [10] Frank, H.; Christoph, E. H.; Holm-Hansen, O.; Bullister, J. L. (2002). *Trifluoroacetate in Ocean Waters*. *Environ. Sci. Technol.*, 36 (1), 12–15; DOI 10.1021/es0101532.
- [11] Römpf, A.; Klemm, O.; Fricke, W.; Frank, H. (2001). *Haloacetates in Fog and Rain*. *Environ. Sci. Technol.*, 35 (7), 1294–1298; DOI 10.1021/es0012220.
- [12] Wujcik, C. E.; Zehavi, D.; Seiber, J. N. (1998). *Trifluoroacetic acid levels in 1994–1996 fog, rain, snow and surface waters from California and Nevada*. *Chemosphere*, 36 (6), 1233–1245; DOI 10.1016/S0045-6535(97)10044-3.
- [13] Niedersächsischer Landesbetrieb für Wasserwirtschaft, Küsten- und Naturschutz (2019). *Untersuchungen zum „Vorkommen und Bildungspotential von Trifluoacetat (TFA) in niedersächsischen Oberflächengewässern“, Landesweiter Überblick und Identifikation von Belastungsschwerpunkten*.
- [14] ECHO Stoffbericht Trifluoacetat (TFA), LANUV NRW 2018 (https://www.lanuv.nrw.de/fileadmin/lanuv/analytik/pdf/ECHO_Trifluoacetat.pdf)
- [15] RIWA-Rhein (2018). Jahresbericht 2017 – Der Rhein
- [16] DVGW (2018). TFA-Studie – Quellen, Vorkommen und Bedeutung von TFA im Rheineinzugsgebiet
- [17] Deutsches Umweltbundesamt (2017). *Gesundheitliche Orientierungswerte (GOW) für nicht relevante Metaboliten (nrM) von Wirkstoffen aus Pflanzenschutzmitteln (PSM)*. (https://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/374/dokumente/gowpsm2_0170111.pdf).
- [18] Internationale Arbeitsgemeinschaft der Wasserwerke im Rheineinzugsgebiet (2013). *Europäisches Fließgewässermemorandum zur qualitativen Sicherung der Trinkwassergewinnung* (<https://www.iawr.org/publikationen/memoranden/>)
- [19] Bundespresseamt Berlin, Germany (2018) Preliminary assessment of substances registered under REACH that could fulfil the proposed PMT/vPvM criteria, Background document to the workshop: "PMT and vPvM substances under REACH", March 13th-14th (<https://www.ngi.no/download/file/11567>)
- [20] Umweltbundesamt Deutschland (2018) Assessment of persistence, mobility and toxicity (PMT) of 167 REACH registered substances, (<https://www.umweltbundesamt.de/en/publikationen/assessment-of-persistence-mobility-toxicity-pmt-of>)