

TEXTE

102/2023

# Trifluoracetat (TFA): Grundlagen für eine effektive Minimierung schaffen - Räumliche Analyse der Eintrittspfade in den Wasserkreislauf

## Abschlussbericht

**von:**

Sebastian Sturm, Finnian Freeling, Friederike Brauer, Tanja Vollmer

TZW: DVGW-Technologiezentrum Wasser, Karlsruhe

Tim aus der Beek, Ursula Karges

IWW Rheinisch-Westfälisches Institut für Wasserforschung gemeinnützige GmbH, Mülheim an der Ruhr

**Herausgeber:**

Umweltbundesamt



TEXTE 102/2023

Projektnummer 156414

FB001074

# **Trifluoracetat (TFA): Grundlagen für eine effektive Minimierung schaffen - Räumliche Analyse der Eintragspfade in den Wasserkreislauf**

Abschlussbericht

von

Sebastian Sturm, Finnian Freeling, Friederike Brauer,  
Tanja Vollmer

TZW: DVGW-Technologiezentrum Wasser, Karlsruhe

Tim aus der Beek, Ursula Karges

IWW Rheinisch-Westfälisches Institut für Wasserfor-  
schung gemeinnützige GmbH, Mülheim an der Ruhr

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](mailto:buergerservice@uba.de)  
Internet: [www.umweltbundesamt.de](http://www.umweltbundesamt.de)

[facebook/umweltbundesamt.de](https://facebook.com/umweltbundesamt.de)  
[twitter/umweltbundesamt](https://twitter.com/umweltbundesamt)  
[Umweltbundesamt \(@Umweltbundesamt@social.bund.de\) - social.bund.de](mailto:@Umweltbundesamt@social.bund.de)

### Durchführung der Studie:

TZW: DVGW-Technologiezentrum Wasser  
Karlsruher Straße 84  
76139 Karlsruhe

### Voraussichtliches Abschlussdatum:

November 2022

### Redaktion:

Fachgebiet IV 1.3-2 Umweltexposition und Grundwasserrisiken Pflanzenschutzmittel  
Franziska Jentzsch, Kirsten Adlunger, Helena Banning unter Mitwirkung von Gabriele Hoffmann (III 1.4) und Daniel Sättler (IV 2.3)

Publikationen als pdf:

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

ISSN 1862-4804

Dessau-Roßlau, Juli 2023

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

## **Kurzbeschreibung: Trifluoracetat (TFA): Grundlagen für eine effektive Minimierung schaffen - Räumliche Analyse der Eintragspfade in den Wasserkreislauf**

Trifluoracetat (TFA;  $\text{CF}_3\text{COO}^-$ ) ist ein sehr persistenter und sehr mobiler Stoff, der sich in bestimmten Umweltkompartimenten anreichern kann. Mit herkömmlichen Wasseraufbereitungsmethoden ist TFA nicht zu entfernen. Daher stellt TFA eine Herausforderung für den Gewässerschutz im Allgemeinen und den Schutz von Trinkwasserressourcen im Speziellen dar. Obwohl nach bisherigem Kenntnisstand die akute Toxizität von TFA gering ist, sollten Einträge von TFA in Gewässer daher möglichst vermieden werden.

Die Herkunft von TFA in der Umwelt ist seit langem ein kontrovers diskutiertes Thema: Der Nachweis von TFA in vorindustriellen Wasserproben in Studien, die Ende der 1990er bis Anfang der 2000er Jahre durchgeführt wurden, deutet darauf hin, dass TFA in geringem Umfang auch auf natürliche Weise entstehen kann. Bislang hat die Forschung jedoch keine ausreichenden wissenschaftlichen Beweise für diese Hypothese erbracht. Im Gegensatz dazu haben beispielsweise Eisbohrkerne aus der Arktis und archivierte Biota-Proben aus Deutschland bewiesen, dass zumindest die überwiegende Menge an TFA in der nicht-marinen Umwelt auf anthropogene Quellen zurückzuführen ist. Aufgrund der Vielzahl möglicher Quellen und Vorläufersubstanzen, zu denen häufig nur unzureichende Informationen vorliegen, ist es jedoch oft schwierig, TFA-Belastungen auf eine bestimmte Eintragsquelle zurückzuführen.

In diesem Projekt wurden deutschlandweit TFA-Belastungen sowie deren Quellen räumlich und mengenmäßig analysiert, um so den Beitrag der verschiedenen, möglichen Eintragspfade abzuschätzen. Auf diese Weise wurde eine fachlich fundierte Basis für koordinierte, effektive und konsistente Minderungsmaßnahmen abgeleitet.

Im Projektverlauf bestätigte sich, dass die Datenlage – sowohl die TFA-Belastungen als auch die TFA-Emissionen betreffend –mangelhaft ist, wodurch teilweise Unsicherheiten bei den Projektergebnissen nicht ausgeräumt werden können. Es kann davon ausgegangen werden, dass flächenhaft bedeutende Einträge vor allem durch die Anwendung von Pflanzenschutzmitteln und leichtflüchtigen TFA-Vorläufersubstanzen (z. B. Kältemittel) erfolgen, während Industriebetriebe teilweise lokal sehr hohe Belastungen verursachen.

Minimierungsstrategien, die unter anderem im Rahmen eines Workshops diskutiert wurden, umfassen:

- ▶ Auftrag an Politik und Behörden, sich verstärkt für die Aufnahme von TFA und anderen sehr persistenten und sehr mobilen Substanzen in rechtliche Regelwerke, sowohl auf nationaler wie auch auf EU-Ebene, einzusetzen – insbesondere, wenn diese Stoffe zudem noch toxische Effekte beim Menschen oder Umweltorganismen bereits bei niedrigen Konzentrationen hervorrufen.
- ▶ Stärkung bestehender Ansätze zur Minimierung von Belastungen durch Pflanzenschutzmittel, wie z. B. der Fundaufklärung mit Unterstützung der Hersteller,
- ▶ Weiterführung und Ausweitung der Monitoringprogramme auf Länderebene, um Ursachen und Trends zu erkennen und ggf. konkrete Maßnahmen einleiten und überprüfen zu können.

Informationen zu TFA sowie ausgewählte Projektergebnisse wurden in Form einer interaktiven Karte (<https://gis.uba.de/maps/TFA-Herkunft-und-Belastungen>) sowie einer StoryMap für die interessierte Öffentlichkeit aufbereitet und online zur Verfügung gestellt (<https://gis.uba.de/maps/Trifluoracetat>).

## **Abstract: Trifluoroacetate (TFA): Laying the foundations for effective minimisation -**

### **Spatial analysis of the input pathways into the water cycle**

Trifluoroacetate (TFA;  $\text{CF}_3\text{COO}^-$ ) is a very persistent and very mobile substance that can accumulate in certain environmental compartments. Commonly applied water treatment processes are incapable to remove TFA. Therefore, TFA poses a challenge for water protection in general and the protection of drinking water resources in particular. Although the currently known acute toxicity of TFA is rather low, inputs of TFA to water bodies should be avoided whenever possible.

The origin of TFA in the environment has been a controversial topic: The detection of TFA in pre-industrial water samples in studies conducted in the late 1990s to early 2000s suggest that TFA is also naturally derived to a small extent. However, to date, research has not provided adequate scientific evidence to support this hypothesis. In contrast, ice cores from the Arctic and archived biota samples from Germany, indicated that the majority of TFA in the non-marine environment can be attributed to anthropogenic sources. However, due to the large number of possible sources and precursors, for which often only insufficient information is available, it is difficult to attribute TFA pollution to specific causes.

In this project, TFA pollution and its sources in Germany were spatially and quantitatively analysed in order to assess the contributions of the various possible input pathways and to derive a sound basis for coordinated, effective, and consistent mitigation measures.

In the course of the project, it was confirmed that there is a lack of reliable data concerning both TFA loads and TFA emissions. Therefore, the project results are subject to some uncertainty. It can be deduced, however, that significant widespread diffuse emissions of TFA are mainly caused by the usage of pesticides and volatile TFA-precursors (e.g. certain refrigerants), while industrial enterprises cause local hotspots of TFA contamination.

Mitigation strategies discussed at a workshop include among others:

- ▶ Mandate for policy-makers and authorities to intensify their efforts to include TFA and other very persistent and very mobile substances in regulatory frameworks both at EU and national level - especially if these substances also cause toxic effects in humans or environmental organisms even at low concentrations.
- ▶ Strengthening of existing approaches to minimise contamination by pesticides, e.g. established programmes to investigate the cause of pesticide contamination in water protection areas in cooperation with pesticide producers.
- ▶ Continuation and expansion of the monitoring programmes at country level in order to identify causes and trends and, if necessary, to be able to initiate and check concrete measures.

Information on TFA and selected project results were prepared in the form of an interactive map (<https://gis.uba.de/maps/TFA-Herkunft-und-Belastungen>) and a StoryMap for the interested public and can be accessed online (<https://gis.uba.de/maps/Trifluoracetat>).

## Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis.....	9
Tabellenverzeichnis.....	10
Abkürzungsverzeichnis.....	12
1 Einleitung und Hintergründe.....	14
2 Zielstellung.....	18
3 Vorgehen und Projektansatz.....	19
4 Umweltkonzentrationen von TFA in Wasserkörpern.....	20
4.1 Datengrundlage.....	20
4.1.1 Oberflächengewässer und hydrologische Einheiten.....	20
4.1.2 TFA-Daten aus Oberflächengewässermonitoring.....	20
4.1.3 TFA-Daten aus Grundwassermonitoring.....	21
4.2 Methoden und Ergebnisse.....	22
4.2.1 Oberflächengewässer.....	23
4.2.2 Grundwasser.....	23
5 Betrachtung der TFA-Quellen und -Eintragspfade.....	30
5.1 Industrie.....	30
5.1.1 Datengrundlage.....	30
5.1.2 TFA-Einträge aus der Industrie.....	32
5.2 Kommunale Kläranlagen.....	33
5.2.1 Datengrundlage.....	33
5.2.2 TFA-Einträge aus Kommunalen Kläranlagen.....	34
5.2.2.1 Biozide.....	35
5.2.2.2 Human- und Tierarzneimittel.....	35
5.3 Landwirtschaft.....	37
5.3.1 Datengrundlage.....	37
5.3.2 Methoden und Ergebnisse.....	37
5.3.2.1 Flüssige Wirtschaftsdünger.....	37
5.3.2.2 Pflanzenschutzmittel.....	40
5.4 Niederschlag.....	46
5.4.1 Datengrundlage.....	46
5.4.2 Niederschlagsverteilung in Deutschland.....	48
5.4.3 TFA-Gehalte im Niederschlag in Deutschland.....	48
5.4.4 TFA-Frachten des Niederschlags in Deutschland.....	50

5.5	Gemeinsame Betrachtung der Quellen und Eintragspfade .....	51
6	Korrelationen zwischen Eintragspfaden und Monitoring-Ergebnissen.....	55
6.1	Betrachtung von Landkreisen mit gleichem dominierenden Eintragspfad .....	55
6.2	Korrelationsanalyse zwischen TFA-Konzentrationen und potentiellen TFA-Einträgen .....	55
6.3	PSM-Einträge und TFA-Konzentrationen in Oberflächengewässern .....	57
6.4	TFA-Konzentrationen in industriebeeinflussten Landkreisen.....	58
6.5	Kläranlagen und TFA-Konzentrationen in Oberflächengewässern .....	59
7	Vorbereitung einer kooperativen Minimierungsstrategie .....	61
7.1	Priorisierung der Handlungsfelder .....	61
7.2	Stakeholderworkshop zur Vorbereitung einer kooperativen Minimierungsstrategie .....	61
7.2.1	Ablauf.....	61
7.2.2	Diskussionsrunden .....	63
7.2.2.1	Ergebnisse von Diskussionsrunde D1   PSM .....	63
7.2.2.2	Ergebnisse von Diskussionsrunde D2   RKA .....	64
7.2.2.3	Überblick zur Plenumsdiskussion .....	66
8	Ansätze für Minimierungsstrategien – Auswertung von Datenanalyse, der Literaturrecherche im Vorfeld des Workshops und der Workshopergebnisse.....	68
8.1	Ansätze für Minimierungsstrategien: .....	69
8.1.1	Pflanzenschutzmittel.....	69
8.1.2	Unter REACH registrierte Chemikalien .....	70
8.1.3	Kältemittel und weitere fluorierte Gase .....	71
9	Fazit und Ausblick.....	74
10	Literaturverzeichnis.....	76
11	Verzeichnis der Rechtsgrundlagen .....	80



## Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1:	Arbeitspakete .....	19
Abbildung 2:	Ergebnisse des TFA-Oberflächengewässermonitorings der LAWA-AO.....	21
Abbildung 3:	TFA-Grundwassermonitoring-Daten der LAWA-AO.....	22
Abbildung 4:	Lage der innerhalb Deutschlands gelegenen oberirdischen Flusseinzugsgebiete mit einer Größe von mind. 500 km <sup>2</sup> mit Informationen zur Anzahl der beprobten Messstellen und der TFA-Analysen, die in die Auswertungen einbezogen wurden..	24
Abbildung 5:	Mittlere TFA-Mediangehalte in Flusseinzugsgebieten >500 km <sup>2</sup> in Deutschland. Die Aussagekraft der Auswertung ist für die Einzugsgebiete von Neckar und Alz eingeschränkt, da sich die Konzentrationen im Ober- und Unterlauf auf Grund von punktuellen Einleitungen stark unterscheiden. ....	25
Abbildung 6:	Maximale TFA-Gehalte in Flusseinzugsgebieten >500 km <sup>2</sup> in Deutschland. Die Aussagekraft der Auswertung ist für die Einzugsgebiete von Neckar und Alz eingeschränkt, da sich die Konzentrationen im Ober- und Unterlauf auf Grund von punktuellen Einleitungen stark unterscheiden. ....	26
Abbildung 7:	Lage der WRRL-Grundwasserkörper (GWK) in Deutschland mit Informationen zur Anzahl der beprobten Messstellen und der TFA-Analysen, die in die Auswertungen einbezogen wurden..	27
Abbildung 8:	Mittlere TFA-Mediangehalte in den WRRL- Grundwasserkörpern in Deutschland.....	28
Abbildung 9:	Maximale TFA-Gehalte in WRRL-Grundwasserkörpern in Deutschland.....	29
Abbildung 10:	Lage potentiell TFA-emittierender Industriebetriebe in Deutschland.....	32
Abbildung 11:	Lage der kommunalen Kläranlagen mit > 2000 Einwohnerwerten (EW). Die Darstellung gibt Auskunft über die Jahresabwassermenge einer jeden Kläranlage. Berichtsjahr: 2018.....	34
Abbildung 12:	Maximaler theoretischer TFA-Eintrag aus abwasserbürtigen Humanarzneimitteln je Landkreis/kreisfreie Stadt. ....	36
Abbildung 13:	Viehbestand in Großvieheinheiten (GVE) für Kreise und kreisfreie Städte in Deutschland. ....	38
Abbildung 14:	Absolutes TFA-Eintragspotential aus der Anwendung flüssiger Wirtschaftsdünger für die Landkreise und kreisfreien Städte in Deutschland.....	39
Abbildung 15:	Flächenbezogenes TFA-Eintragspotential aus der Anwendung flüssiger Wirtschaftsdünger für die Landkreise und kreisfreien Städte in Deutschland. ....	40

Abbildung 16:	Anbauflächen der Kulturen Reben, Hopfen sowie Obst- und Nussplantagen aus dem ATKIS-Basis-DLM innerhalb Deutschlands. ....	43
Abbildung 17:	Absolute TFA-Bildungspotentiale aus Pflanzenschutzmitteln (PSM) der Landkreise und kreisfreien Städte in Deutschland. .	44
Abbildung 18:	Flächenbezogene TFA-Bildungspotentiale aus Pflanzenschutzmitteln (PSM) der Landkreise und kreisfreien Städte in Deutschland. ....	45
Abbildung 19:	Vieljähriges Mittel (Normalperiode 1991–2020) der Niederschlagshöhe in Deutschland. ....	47
Abbildung 20:	Niederschlagsgewichtete mittlere TFA-Konzentrationen im Niederschlag an sieben Stationen in Deutschland (2018).....	48
Abbildung 21:	Modellierter jährlicher Eintrag von TFA über die nasse Deposition in Deutschland sowie Lage der Niederschlagsmessstationen in der Studie von Freeling et al. (2020a).....	50
Abbildung 22:	Potentielle TFA-Einträge aus verschiedenen Quellen/Eintragspfaden je Landkreis. Einträge wurden nur in dem Landkreis berücksichtigt, in denen sie erstmals in einen Wasserkörper eintreten. Der TFA-Transport aus anderen Landkreisen über Grund- oder Oberflächengewässer wurde in diese Auswertung nicht einbezogen. ....	53
Abbildung 23:	Dominierender TFA-Eintragspfad je Landkreis (Einträge wurden nur in dem Landkreis berücksichtigt, in denen sie erstmals in einen Wasserkörper eintreten. Der TFA-Transport aus anderen Landkreisen über Grund- oder Oberflächengewässer wurde in diese Auswertung nicht einbezogen). ....	54
Abbildung 24:	Darstellung des Zusammenhangs zwischen TFA-Eintragspotential aus PSM und TFA-Konzentrationen in den Oberflächengewässern (OW). ....	57
Abbildung 25:	Landkreise, in denen möglicherweise TFA-Emissionen durch Industriebetriebe stattfinden, mit Anzahl der Grundwassermessstellen (GW-MST) und Oberflächengewässermessstellen (OW-MST), für die TFA-Messungen vorliegen. ....	58

## Tabellenverzeichnis

Tabelle 1:	Industriebetriebe in Deutschland, die gemäß E-PRTR-Verordnung Fluoride in das Umweltkompartiment Wasser freisetzen und in der chemischen Synthese tätig sind. Die Angaben gelten für das Berichtsjahr 2019 (UBA 2022).....	30
------------	--	----

Tabelle 2:	Aktive Registranten (Stand: März 2022) für Trifluoressigsäure (CAS-Nummer: 76-05-1; EC-Nummer: 200-929-3) in der Europäischen Union unter der REACH-Verordnung (ECHA 2022). Berücksichtigt wurden Unternehmen mit Registrierungen nach Art. 10 der REACH-Verordnung. ....31
Tabelle 3:	Betrachtete PSM-Wirkstoffe, die potentielle Vorläufersubstanzen für TFA sind und in mindestens einem Jahr des Beobachtungszeitraums 2016–2019 in Deutschland zugelassen waren. Das „x“ kennzeichnet, in welchen Kulturen ein Wirkstoff jeweils zum Einsatz kommt. ....41
Tabelle 4:	Geschätzte Wirkstoffmengen von Insektiziden, die im Jahr 2019 in Deutschland in der Kultur Winterraps ausgebracht wurden sowie die daraus abgeleiteten potentiell gebildeten Massen an TFA. Wirkstoffe in fett sind potentielle Vorläufersubstanzen von TFA. Datengrundlage: JKI (2021). ....42
Tabelle 5:	Theoretisches TFA-Bildungspotential potentiell TFA-bildender PSM für ausgewählte Kulturen und Jahre (in Tonnen). Datengrundlage: JKI (2021). ....46
Tabelle 6:	Durchschnittliche potentielle jährliche TFA-Freisetzung aus verschiedene Quellen und Eintragspfaden. ....52
Tabelle 7:	Mittlerer Median der gemessenen TFA-Gehalte in Landkreisen mit dem jeweils gleichen dominierendem Eintragspfad (Grund- und Oberflächenwasser). ....55
Tabelle 8:	Ergebnisse der Spearman-Korrelationsanalyse zwischen TFA-Einträgen und TFA-Konzentrationen in Oberflächengewässern. ....56
Tabelle 9:	Ergebnisse der Spearman-Korrelationsanalyse zwischen TFA-Einträgen und TFA-Konzentrationen im Grundwasser.....56
Tabelle 10:	Mittelwerte der gemessenen TFA-Gehalte in Oberflächengewässern in Kreisen mit Industriebetrieben, welche gemäß E-PRTR-Verordnung Fluoride in das Umweltkompartiment Wasser freisetzen und in der chemischen Synthese tätig sind. ....59
Tabelle 11:	Mittelwerte der gemessenen TFA-Gehalte im Grundwasser in Kreisen mit Industriebetrieben, welche gemäß E-PRTR-Verordnung Fluoride in das Umweltkompartiment Wasser freisetzen und in der chemischen Synthese tätig sind.....59
Tabelle 12:	Agenda TFA-Stakeholderworkshop. D1 und D2 steht für die beiden parallel veranstalteten Diskussionsrunden. ....62

## Abkürzungsverzeichnis

Abkürzung	Bedeutung
<b>AbVV</b>	Abwasserverordnung
<b>AG</b>	Auftraggeber
<b>AN</b>	Auftragnehmer
<b>AP</b>	Arbeitspaket
<b>ATKIS</b>	Amtliches Topographisch-Kartographisches Informationssystem
<b>Basis-DLM</b>	Digitales Basis-Landschaftsmodell
<b>BfG</b>	Bundesanstalt für Gewässerkunde
<b>BfR</b>	Bundesinstitut für Risikobewertung
<b>BMUV</b>	Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz, nukleare Sicherheit und Verbraucherschutz
<b>BVL</b>	Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit
<b>CCAC</b>	Koalition für Klima und saubere Luft, engl. <i>Climate and Clean Air Coalition</i>
<b>DCD</b>	Dicyandiamid
<b>E-PRTR-Verordnung</b>	Europäische Verordnung für die Errichtung eines europäischen Schadstoffregisters zur Umsetzung des PRTR-Protokolls
<b>EU</b>	Europäische Union
<b>FCKW</b>	Fluorchlorkohlenwasserstoffe
<b>GIZ</b>	Gesellschaft für Internationale Zusammenarbeit
<b>GVE</b>	Großvieheinheiten
<b>GWK</b>	Grundwasserkörper nach WRRL
<b>HCFC</b>	teilhalogener Fluorchlorkohlenwasserstoffe
<b>HFC</b>	Fluorkohlenwasserstoffe
<b>HFO</b>	Hydrofluorolefine
<b>IEC</b>	Internationale Elektrotechnische Kommission, engl. <i>International Electrotechnical Commission</i>
<b>IVA</b>	Industrieverband Agrar
<b>JKI</b>	Julius-Kühn Institut
<b>LAWA</b>	Bund/Länderarbeitsgemeinschaft Wasser
<b>LANUV</b>	Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz Nordrhein-Westfalen
<b>nrM</b>	Nicht relevanter Metabolit (von Wirkstoffen in Pflanzenschutzmitteln)
<b>ORC</b>	Anlagen zur Stromerzeugung aus Niedertemperaturwärme, wie Erd- oder Abwärme, engl. <i>Organic Rankine Cycle</i>

Abkürzung	Bedeutung
OW	Oberflächenwasser
PAPA	Panel Pflanzenschutzmittel-Anwendungen
PFAS	Per- und polyfluorierte Alkylsubstanzen
PRTR	Schadstofffreisetzungs- und -verbringungsregister, engl. <i>Pollutant Release and Transfer Register</i>
PSM	Pflanzenschutzmittel
REACH	Verordnung zur Registrierung, Bewertung, Zulassung und Beschränkung von Chemikalien; Verordnung EG (Nr.) 1907/2006
rM	Relevanter Metabolit (von Wirkstoffen in Pflanzenschutzmitteln)
ROS	regression on order statistics
SAIO	Statistiken zu landwirtschaftlichen Betriebsmitteln und zur landwirtschaftlichen Erzeugung, engl. <i>Statistics on Agricultural Input and Output</i>
SMS	substance from multiple sources; Substanz aus vielen Quellen
SUR	Verordnungs(entwurf) zur nachhaltigen Anwendung von Pflanzenschutzmitteln 2022/0196 (COD), engl. <i>Sustainable use regulation</i>
SVHC	Besonders besorgniserregender Stoff, engl. <i>Substance of Very High Concern</i>
TFA	Trifluoracetat
TG	Trockengewicht
TGD	Technischer Leitfaden , engl. <i>Technical guidance document</i>
TZW	TZW: DVGW-Technologiezentrum Wasser
UBA	Umweltbundesamt
UQN	Umweltqualitätsnorm
VO	Verordnung
WRRL	Richtlinie 2000/60/EG zur Schaffung eines Ordnungsrahmens für Maßnahmen der Gemeinschaft im Bereich der Wasserpolitik - <i>Wasserrahmenrichtlinie</i>
WVU	Wasserversorgungsunternehmen

## 1 Einleitung und Hintergründe

Die Herkunft von Trifluoressigsäure (TFA;  $\text{CF}_3\text{COO}^-$ ) in der Umwelt ist seit langem ein kontrovers diskutiertes Thema: Während in den Ozeanen in den frühen 2000er Jahren schon hohe TFA-Gehalte gemessen wurden und man daraufhin vermutete, dass TFA natürlicherweise in den Weltmeeren vorkommen würde (Frank et al. 2002; Scott et al. 2005), evaluierten Joudan et al. (2021) die Ergebnisse kritisch im Lichte neuer Messungen und argumentieren, dass es für das Paradigma der natürlichen Quelle keine ausreichenden Belege gibt. Unstrittig ist heute, dass zumindest die überwiegende Menge an TFA in der nicht-marinen Umwelt sicher auf anthropogene Quellen zurückzuführen ist, wie man zum Beispiel an den Zeitreihen von Eisbohrkernen der Arktis nachverfolgen kann (Pickard et al. 2020).

TFA ist ein wichtiger Ausgangsstoff für die Synthese zahlreicher Substanzen, da damit der Einbau von Trifluormethylgruppen ( $-\text{CF}_3$ ) in komplexe Moleküle realisiert werden kann (Solomon et al. 2016). TFA wird beispielsweise in der Produktion von Arzneimitteln und Agrochemikalien zur Peptidsynthese sowie als Lösungsmittel und Katalysator in Polymerisierungs- und Kondensationsreaktionen verwendet. Trifluoressigsäure (EG-Nr. 200-929-3) ist aktuell in Summe über alle Registrierungen nach Art. 10 der REACH-Verordnung (REACH: Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals) unter dem Tonnageband von 100–1.000 t/a registriert (Stand: November 2022), zuzüglich geringerer Tonnagen des Anhydrids sowie verschiedener Salze.

Derzeit sind knapp zehn Millionen synthetische Substanzen mit mindestens einer  $\text{CF}_3$ -Gruppe in ihrer Molekülstruktur bekannt (CAS 2021) und viele dieser Stoffe gelangen im Zuge ihres bestimmungsmäßigen Gebrauchs oder aufgrund von Verlusten bei Herstellung und Transport in die Umwelt. Potentiell kann beim Abbau sämtlicher Substanzen, die über mindestens eine kohlenstoffgebundene Trifluormethylgruppe ( $\text{C}-\text{CF}_3$ ) in ihrer Molekülstruktur verfügen, TFA als quasi terminales Abbauprodukt in der Umwelt entstehen (Scheurer et al. 2017; Solomon et al. 2016; Tisler et al. 2019). Als wichtige Quellen sind bisher fluorierte Gase und Pflanzenschutzmittel stärker in der öffentlichen Diskussion.

Ferner kann TFA durch die Thermolyse von Fluorpolymeren gebildet werden, die in einer Vielzahl von Industrie- und Haushaltsanwendungen zum Einsatz kommen (Ellis et al. 2001; Cui et al. 2019). Es ist daher wahrscheinlich, dass die Thermolyse von fluorierten Polymeren in industriellen und häuslichen Hochtemperatur-Anwendungen (Müllverbrennung, Verbrennungsmotoren, Öfen, etc.) eine der möglichen Quellen von TFA im Niederschlagswasser, insbesondere urbaner Regionen, darstellt. So wurde mittels einer Umweltmodellierung gezeigt, dass ca. 21 ng/L TFA im Niederschlag der Stadt Toronto auf die Thermolyse von Fluorpolymeren zurückzuführen sind (Ellis et al. 2001)

Aufgrund der starken Neigung zur Deprotonierung liegt Trifluoressigsäure in der aquatischen Umwelt praktisch ausschließlich in Form ihres Anions TFA vor und ist daher sehr mobil. Die Trifluormethylgruppe ist äußerst resistent gegenüber (bio-)chemischen Abbauprozessen, weshalb TFA als hochgradig persistent in der Umwelt zu bewerten ist. Als Folge der hohen Mobilität, der hohen Stabilität und der mannigfaltigen Eintragspfade ist TFA praktisch ubiquitär im aquatischen System in Deutschland anzutreffen. Bei Messungen verschiedener Kompartimente des Wasserkreislaufes wurde TFA nachgewiesen, wobei die gemessenen Konzentrationen teilweise in den  $\mu\text{g/L}$ -Bereich reichen.

Neben der hohen Mobilität, der Persistenz in der Umwelt und der allgemein schlechten Entfernbarkeit während der Abwasserbehandlung und Trinkwasseraufbereitung, löst die komplexe Eintragspfadsituation von TFA Besorgnis bei Wasserversorgern und Behörden aus. TFA wurde

kürzlich als „Substanz mit mehreren Quellen“ (engl.: substance of multiple sources, SMS) bezeichnet (Nödler und Scheurer 2019). Allerdings sind die individuellen Beiträge der verschiedenen TFA-Quellen auf zeitlicher und räumlicher Basis noch weitestgehend unbekannt. Diese Wissenslücke stellt bei der Kalibrierung und Validierung von Umweltmodellen, der Erstellung von Massenbilanzen, der Identifizierung von zeitlichen Trends sowie der damit verbundenen notwendigen Regulierung ein Problem dar. Aus diesem Grund ist die Zusammenstellung von TFA-Monitoringdaten in diversen Umweltkompartimenten unerlässlich.

Eine Studie von Scheurer et al. (2017) deutet darauf hin, dass Industriebetriebe eine dominante Quelle für TFA in Oberflächengewässer und Grundwasser darstellen können (pot. Haupteintragspfad Industrie; Abschnitt 5.1). Dies wurde am Beispiel des Neckars nachgewiesen. Ein Industriebetrieb emittierte in den Neckar als Punktquelle, was die TFA-Konzentrationen in den unterstromigen Fluss- und Grundwassersystemen maßgeblich beeinflusste. So führten die hohen TFA-Konzentrationen im Neckar zu einem signifikanten Anstieg der TFA-Konzentration des Rheins flussabwärts der Neckarmündung bei Mannheim. Dies ist erstaunlich, da der durchschnittliche Abfluss des Rheins bei der Neckarmündung den Abfluss des Neckars um ein Vielfaches (ca. 9-fach) übersteigt. Deutliche Unterschiede in den TFA-Konzentrationen bzw. -Frachten von Flusseinzugsgebieten sind somit essentiell in der räumlichen Eingrenzung von Punktquellen von TFA.

Die Arbeit von Scheurer et al. (2017) stellte zudem heraus, dass im Falle von TFA die Probenahme von Fließgewässern mit einer ausreichend hohen zeitlichen Auflösung erfolgen muss (z. B. volumenäquivalente Wochenmischproben), um ein repräsentatives Bild der Belastungssituation eines Fließgewässers zu erhalten. Dies ist der Tatsache geschuldet, dass die Einleitung von TFA in Vorfluter durch Industriebetriebe nicht konstant, sondern vielmehr diskontinuierlich stattfindet. Im Falle abflussstarker Flusssysteme in Deutschland (Rhein, Donau, Elbe, Weser, Oder) sind diskrete Probenahmen mit geringerer zeitlicher Auflösung (z. B. monatliche Stichproben) möglicherweise dennoch geeignet, um allgemeine Unterschiede in der durchschnittlichen Belastungssituation der Flüsse mit TFA aufzuzeigen. Bei einem Vergleich von Konzentrationswerten sollten allerdings stets die hydrologischen Bedingungen zum Zeitpunkt der Probenahme Berücksichtigung finden, um den physikalischen Effekt der Verdünnung in Zeitreihen der TFA-Konzentration ggfs. korrigieren zu können.

Die am häufigsten diskutierte anthropogene TFA-Quelle ist die Bildung von TFA in der Atmosphäre durch Photodegradation bestimmter Fluorkohlenwasserstoffe (HFCs), teilhalogenierter Fluorchlorkohlenwasserstoffe (HCFCs) und ungesättigter Fluorkohlenwasserstoffe (Hydrofluorolefine, HFOs und Hydrochlorolefine, HCFOs). Diese Stoffe wurden als Ersatzstoffe für ozonabbauende Fluorchlorkohlenwasserstoffe (FCKWs) eingeführt und werden heute unter anderem als Kältemittel, gasförmige Feuerlöschmittel und Schaumbildner eingesetzt (pot. Haupteintragspfad Niederschlag, Abschnitt 5.4). In der Troposphäre können diese Verbindungen mit Hydroxyl- und Chlorradikalen reagieren und so zu Trifluoracetylchlorid ( $\text{CF}_3\text{COCl}$ ) oder Trifluoracetylfluorid ( $\text{CF}_3\text{COF}$ ) umgewandelt werden, die wiederum in Gegenwart von Luftfeuchtigkeit schnell zu TFA hydrolysieren (Behringer et al. 2021). Bedingt durch die niedrige Henry-Konstante und die hohe Wasserlöslichkeit wird TFA in erster Linie durch nasse Deposition aus der Atmosphäre ausgetragen (Bowden et al. 1996). Niederschlag gilt nach aktuellem Kenntnisstand als eine der wichtigsten diffusen Eintragspfade von TFA für die nicht-marine Umwelt.

Die Studie von Freeling et al. (2020a) zeigte, dass im Falle von Deutschland der Zeitpunkt eines Niederschlagsereignisses eine deutlich größere Rolle für dessen TFA-Konzentration bzw. -Fracht spielt als der Ort des Niederschlagsereignisses. Es kann daher angenommen werden, dass der Eintrag über den Niederschlagspfad nicht zu räumlichen Hotspots erhöhter TFA-Konzentration in Wasserkörpern führt. Vielmehr ist davon auszugehen, dass der Eintrag über nasse Deposition

zu einer TFA-Hintergrundbelastung von ca. 0,3–0,4 µg/L TFA in Oberflächengewässern in Deutschland führt, da dies der aktuellen mittleren niederschlagsgewichteten (d. h. volumengewichteten) TFA-Konzentration des Niederschlags in Deutschland entspricht (Freeling et al. 2020a). Im Umkehrschluss deuten TFA-Konzentrationen in Oberflächengewässern >1 µg/L höchstwahrscheinlich auf die Existenz weiterer TFA-Quellen im Einzugsgebiet hin. Dabei ist zu beachten, dass durch Infiltration von geringer TFA-belastetem Grundwasser eine gewisse Verdünnung der TFA-Konzentration von Oberflächengewässern zu erwarten ist, wobei der Grad der Verdünnung von der TFA-Konzentration des Grundwassers sowie der Abflussbildung und damit der relativen Zusammensetzung der Abflusskomponenten abhängig ist. Mit Hilfe der erhobenen Daten zum Auftreten von TFA im Niederschlag leiteten Freeling et al. (2020a) einen aktuellen jährlichen TFA-Eintrag durch nasse Deposition von knapp 100 Tonnen für das gesamte Bundesgebiet Deutschlands ab.

Um einen ersten landesweiten Überblick über die Belastung der Oberflächengewässer in Niedersachsen mit TFA zu erhalten, wurden in der Arbeit von Nödler et al. (2019) je eine TFA-Messung im Frühjahr (Mai) und Herbst (November) parallel zur quartalsweisen Bestimmung der flussgebietspezifischen und prioritären Schadstoffe durchgeführt. Die Probenahme umfasste sämtliche Probenahmestandorte, welche im Rahmen der Bestandsaufnahme gemäß europäischer Wasserrahmenrichtlinie (WRRL) in Niedersachsen herangezogen wurden. Dieses Vorgehen hatte den Vorteil, dass die gewonnenen Ergebnisse für TFA in den Kontext der generellen Belastungssituation nach WRRL eingeordnet werden konnten. In den Proben der Mai-Probenahme (n = 51) wurden TFA-Gehalte von 0,23–3,0 µg/L nachgewiesen (Median: 0,92 µg/L). Ähnliche Gehalte (0,16–5,7 µg/L; Median: 0,86 µg/L) wurden in den Proben der November-Probenahme (n = 55) ermittelt. 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. Mit 3 µg/L TFA wurde der höchste Messwert im Mai 2018 in der Vechte (Samern, Landkreis Graftschaft Bentheim) nachgewiesen. Auffällig dabei war, dass in dieser Probe die zweithöchste Summe an Pflanzenschutzmitteln (PSM) (auf Basis der WRRL-Monitoringergebnisse des NLWKN mit fast 70 untersuchten PSM) nachgewiesen wurde, darunter auch bekannte potentielle TFA-Vorläufersubstanzen mit C-CF<sub>3</sub>-haltiger Substruktur (Nödler et al. 2019).

Nach aktuellem Kenntnisstand verfügen etwa 40 % aller fluorhaltigen Pflanzenschutzmittelwirkstoffe über mindestens eine C-CF<sub>3</sub>-Gruppe im Molekül (globale Betrachtung; Ogawa et al., 2020). Folglich müssen eine Vielzahl an Wirkstoffen als potentielle TFA-Vorläufersubstanzen betrachtet werden (pot. Haupteintragspfad PSM und Landwirtschaft, Abschnitt 5.3). Stichprobenartig durchgeführte Analysen des TZW:DVGW-Technologiezentrums Wasser (TZW) von Rinder- und Schweinegülle sowie Gärresten zeigen, dass diese aufgrund ihrer Verwendung als Wirtschaftsdünger ebenfalls als TFA-Quellen in Frage kommen (dreistelliger µg/L-Bereich, unveröffentlichte Ergebnisse). Ausgehend vom Inlandsabsatz aller Pflanzenschutzmittelwirkstoffe, die eine oder mehrere C-CF<sub>3</sub>-Gruppen enthalten, in Deutschland in den Jahren 2016 bis 2018 (BVL 2021) und unter der Annahme einer molaren TFA-Ausbeute von 100 % (d. h. Worst-Case-Szenario) ergibt sich für die Transformation von PSM ein theoretisches Bildungspotenzial von ca. 500 t TFA pro Jahr (UBA, 2021b). Eine geschätzte Masse von 20 t TFA pro Jahr wird über die Ausbringung von Gülle in Deutschland eingetragen, wenn man von einer durchschnittlichen Konzentration von 100 µg/L TFA (eigene Abschätzung) und einer jährlichen Güllemenge von 200 Mio. t ausgeht (Füßler 2011). Die vorläufigen Monitoringdaten aus Niedersachsen und die überschlägig berechneten potentiellen TFA-Freisetzungen infolge einer PSM- und Gülleausbringung deuten demnach darauf hin, dass intensive landwirtschaftliche Aktivität zu einer Erhöhung der TFA-Konzentration in Wasserkörpern im Einzugsgebiet beitragen können. Eine Analyse der



Korrelation zwischen TFA-Konzentration in Wasserkörpern und Landnutzung könnte hier zur Aufklärung der Relevanz dieses Eintragspfads beitragen.

Der Beitrag kommunaler Kläranlagen zum TFA-Budget in Wasserkörpern ist aktuell noch schwierig zu beziffern (pot. Haupteintragspfad kommunale Kläranlagen, Abschnitt 5.2). Es ist anzunehmen, dass die TFA-Konzentration im Abwasser primär von der TFA-Konzentration der zur Trinkwassergewinnung genutzten lokalen Rohwasserressource(n) bestimmt wird. Da pflanzliche (EURL-SRM 2017; Scheurer und Nödler 2021) und voraussichtlich auch tierische Nahrungsmittel TFA enthalten, ist ein TFA-Eintrag durch menschliche Exkremente wahrscheinlich. Kommunale Kläranlagen sollten daher als potentielle Punktquellen für TFA in Betracht gezogen werden. Ein Vergleich der TFA-Konzentrationen im Ablauf von Kläranlagen mit den jeweiligen Vorflutern könnte einen wichtigen Hinweis auf den Beitrag kommunaler Kläranlagen zur TFA-Fracht von Fließgewässern liefern. Da auch zahlreiche neuere Arzneimittelwirkstoffe über eine Trifluormethylgruppe in ihrer Molekülstruktur verfügen, ist auch eine biologische bzw. abiotische Freisetzung von TFA während der Abwasseraufbereitung und in der Umwelt nach Einleitung der aufbereiteten Abwässer potentiell möglich.

Die in diesem Projekt erarbeiteten Methoden zur Überprüfung räumlicher Korrelationen zwischen TFA-Eintragspfaden und -Belastungen können auch auf andere Spurenstoffe angewandt werden. Dies ist insbesondere für die bereits erwähnten SMS-Substanzen relevant, die aus vielfältigen Quellen stammen, welche durch konkurrierende Zuständigkeiten unterschiedlich reguliert sein können. Für eine gezielte und rasche Einleitung von Maßnahmen zur Eintragsminderung von SMS-Substanzen müssen deren bedeutendste Quellen identifiziert werden. Das TZW hat in den vergangenen Jahren zahlreiche Substanzen aus der Industrie und landwirtschaftlichen Praxis identifiziert, die im aquatischen System nachzuweisen sind und für die diese Problematik besteht. Hierzu zählt beispielsweise der Nitrifikationshemmer Dicyandiamid (DCD), der auch bei der Pressspanherstellung zum Einsatz kommt, um ausgasendes Formaldehyd zu binden (Scheurer et al. 2016). Auch 1H-1,2,4-Triazol, ebenfalls als Nitrifikationshemmer eingesetzt, besitzt weitere potentielle Eintragspfade. So wird die Verbindung auch als Industriechemikalie eingesetzt und kann darüber hinaus durch den Abbau von Azolfungiziden entstehen (Scheurer et al., 2016). Auch Sulfaminsäure bzw. deren Anion Sulfamat, das bereits im mg/L-Bereich in kommunalem Abwasser in Deutschland nachgewiesen wurde, kommt als Syntheschemikalie zum Einsatz, wird aber auch direkt als Entkalkungs- und Bleichmittel-Additiv im industriellen und häuslichen Bereich eingesetzt. Zudem kann die Verbindung in Kläranlagen durch den biologischen Abbau des künstlichen Süßstoffes Acesulfam entstehen und so in die aquatische Umwelt eingetragen werden (Freeling et al. 2020b).

Für viele dieser SMS-Substanzen ist jedoch weitestgehend unbekannt, in welchen Verhältnissen zueinander die unterschiedlichen Stoffquellen zum Gesamteintrag beitragen.

## 2 Zielstellung

Ziel des Vorhabens ist es, belastbare Erkenntnisse und Daten zum Eintrag und zum Auftreten von TFA in verschiedenen Umweltmedien räumlich und mengenmäßig separiert zusammenzutragen und auszuwerten. Die Basis bildet ein Hintergrundpapier des Umweltbundesamtes (UBA 2021b), welches durch eigene Recherchen ergänzt wird, um Datenlücken systematisch herauszuarbeiten und Handlungsempfehlungen abzuleiten. So soll ein Gesamtbild der TFA-Belastungen gewonnen, relevante Eintragspfade identifiziert, kausale Schlussfolgerungen abgeleitet und bestehende Wissenslücken aufgezeigt werden.

Das vorhandene Wissen und die bestehenden Wissensdefizite werden daher gezielt zusammengeführt und aufbereitet. Zentrales Element ist dabei ein Geoinformationssystem (GIS)-Projekt, das die Basisdaten in geeigneten Layern erfasst, zusammenführt und die Auswertung und kartographische Visualisierung ermöglicht. Diese visualisierte Darstellung stellt die Basis für die Identifikation prioritärer Handlungsfelder für eine zielgerichtete TFA-Minderung dar und unterstützt die Analyse verschiedener Bereiche der TFA-Freisetzung. Für die Öffentlichkeit werden die Ergebnisse abschließend allgemeinverständlich aufbereitet und in Form einer ArcGIS StoryMap und einer interaktiven Karte als Webanwendung zur Verfügung gestellt.

Im Fokus des Projekts steht dabei ein Abgleich der in Deutschland gemessenen TFA-Konzentrationen mit den relevanten Eintragspfaden mit dem Ziel, Belastungsschwerpunkte zu identifizieren. Hierbei sollen nicht nur relevante TFA-Quellen betrachtet werden, sondern auch die TFA-Belastung bestimmende Randbedingungen wie Niederschläge, Landnutzung oder naturräumliche Faktoren. Mit diesem Vorgehen soll es gelingen, unter Einbeziehung der relevanten Akteure, eine wirksame und fachlich fundierte TFA-Minderungsstrategie zu initiieren und Ebenen zu benennen, auf denen behördliches Handeln zur Regulierung ansetzen muss. Ziel des Vorhabens ist es somit auch, Stakeholder zu identifizieren, welche einerseits ein Interesse an der Minimierung der Einträge von TFA und seiner Vorläufer haben oder sich andererseits für die Emissionen der Stoffe verantwortlich zeichnen. Des Weiteren sollen fehlende Schnittstellen zwischen Behörden und eine eventuell unzureichende Überwachung von Prozessen, Stoffvorkommen und Regelungen benannt und Hinweise zur Verbesserung in der Praxis gegeben werden.

Durch das Erreichen der dargestellten Ziele wird eine Grundlage geschaffen, um einen Prozess anzustoßen, der mittel- bis langfristig den Eintrag von TFA in die Umwelt verringern wird.

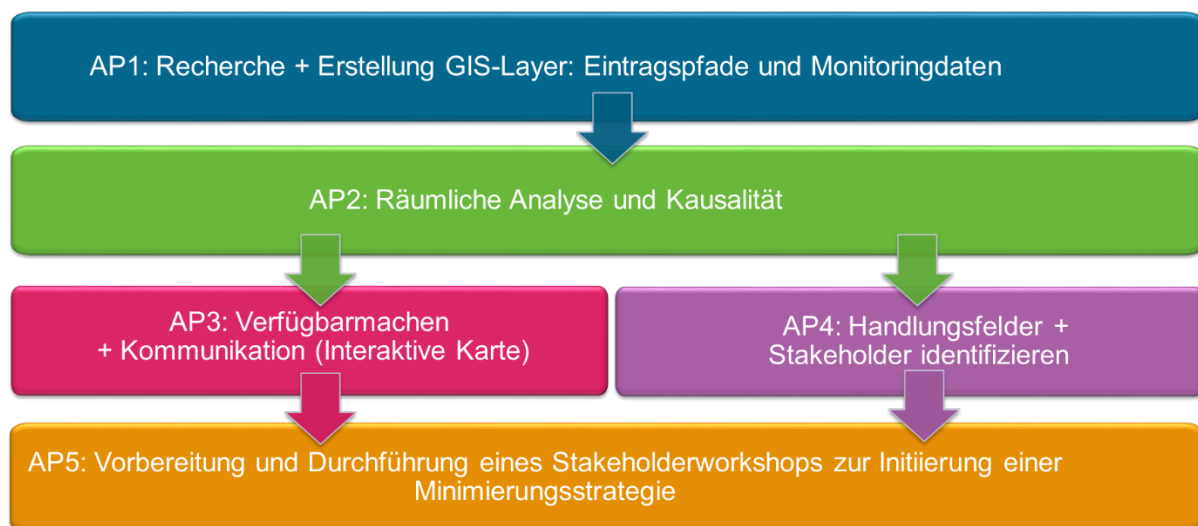
### 3 Vorgehen und Projektansatz

Das Vorhaben war in mehrere Arbeitspakete gegliedert (s. Abbildung 1).

Ziel von Arbeitspaket 1 war die Aufbereitung der Datenlage zu TFA in verschiedenen Umweltmedien sowie des verfügbaren Wissens zu möglichen TFA-Emissionen bzw. Emissions-Quellen. Im Rahmen des Projektes wurden GIS-Layer erstellt und an das Umweltbundesamt (UBA) als Auftraggeber (AG) übergeben. AP 2 führt die Ergebnisse von AP 1 zusammen und evaluiert mögliche TFA-Eintragspfade unter Berücksichtigung räumlicher Korrelationen und Kausalitäten und Zuhilfenahme von Absatz- bzw. Emissionsmengen von TFA sowie dessen Vorläufersubstanzen.

Im Rahmen von AP 3 wurden die Ergebnisse als ArcGIS StoryMap<sup>1</sup> sowie in Form einer interaktiven Karte<sup>2</sup> für die Öffentlichkeit verfügbar gemacht. In AP 4 wurden Handlungsfelder und Stakeholder identifiziert. Abschließend wurde im Rahmen von AP5 ein Stakeholderworkshop zur Initiierung einer Minimierungsstrategie durchgeführt.

**Abbildung 1: Arbeitspakete.**



Quelle: eigene Darstellung, TZW.

---

<sup>1</sup> <https://gis.uba.de/maps/Trifluoracetat>

<sup>2</sup> <https://gis.uba.de/maps/TFA-Herkunft-und-Belastungen>

## 4 Umweltkonzentrationen von TFA in Wasserkörpern

### 4.1 Datengrundlage

#### 4.1.1 Oberflächengewässer und hydrologische Einheiten

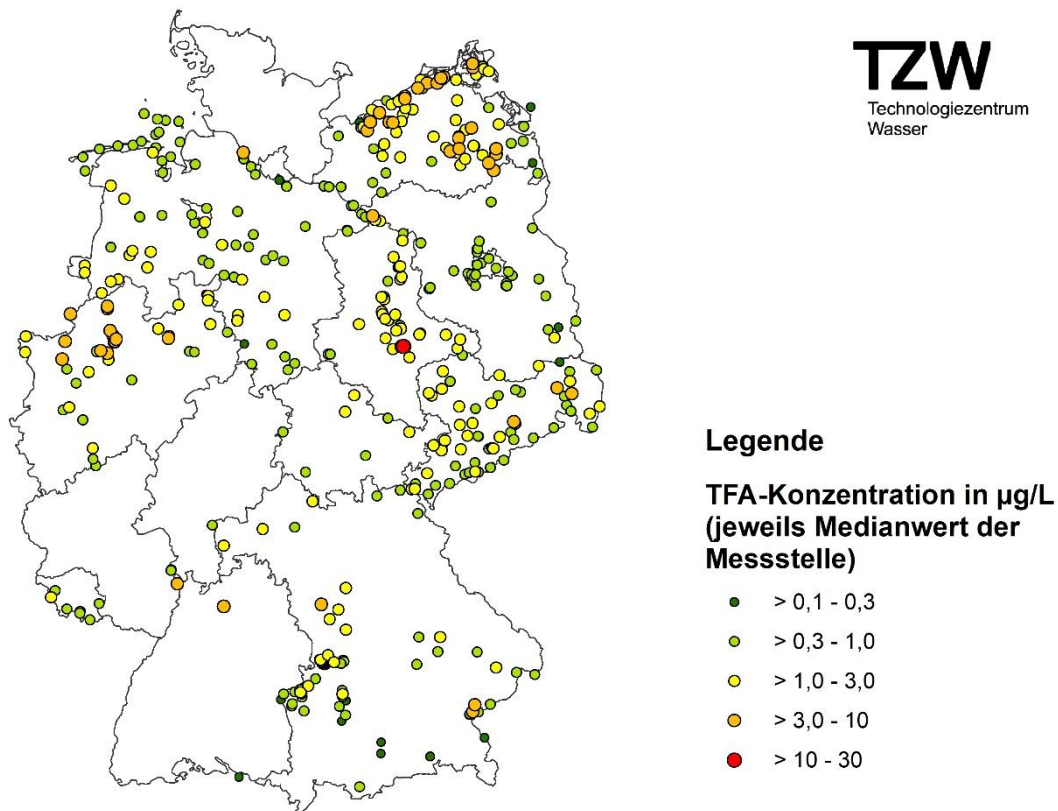
Die Oberflächengewässer auf deutschem Gebiet wurden in Layer A zusammengefasst. Neben den vom AG zur Verfügung gestellten Polygon-Daten aus dem ATKIS-Basis-DLM wurden frei verfügbare Daten aus dem BfG Geo-Portal (BfG 2021) genutzt. Diese Daten liegen als Linien vor und haben einen lückenlosen Verlauf. Die ATKIS-Polygon-Daten stellen dagegen nur größere Gewässer dar, bei Fließgewässern fehlen ggf. schmalere Abschnitte.

Für die nachfolgenden Auswertungen und Visualisierungen wurden ergänzend auch Geodaten-sätze (Geometrien) zu hydrologischen und administrativen Einheiten (Teileinzugsgebiete nach Wasserrahmenrichtlinie, Grundwasserkörper, Gemeinde-, Kreis-, Landesgrenzen) erfasst (s. Abbildung 4 und Abbildung 7).

#### 4.1.2 TFA-Daten aus Oberflächengewässermonitoring

Vom AG wurden TFA-Daten der LAWA für 13 Bundesländer übergeben. Es handelte sich um Messwerte aus den Jahren 2016 bis 2021, wobei einige Bundesländer für zahlreiche Messstellen Zeitreihen über mehrere Jahre zur Verfügung gestellt haben, während aus anderen Bundesländern nur Werte aus einem Jahr oder nur für einzelne Messstellen vorliegen. Die Medianwerte je Messstelle sind in Abbildung 2 dargestellt. Zusätzlich standen Analysedaten zur Verfügung, die nach einer Anfrage von UBA und TZW von Wasserversorgungsunternehmen (WVU) für das Projekt bereitgestellt wurden. Für Oberflächengewässer wurden von vier WVU Daten übermittelt, die in die folgenden Auswertungen einbezogen wurden. Aus Gründen des Datenschutzes können sie nicht im Einzelnen dargestellt werden, gehen aber in die Mittelwertbildung für die Teileinzugsgebiete ein. Deshalb zeigt Abbildung 2 nur die Ergebnisse des LAWA-Monitorings.

**Abbildung 2: Ergebnisse des TFA-Oberflächengewässermonitorings der LAWA-AO.**

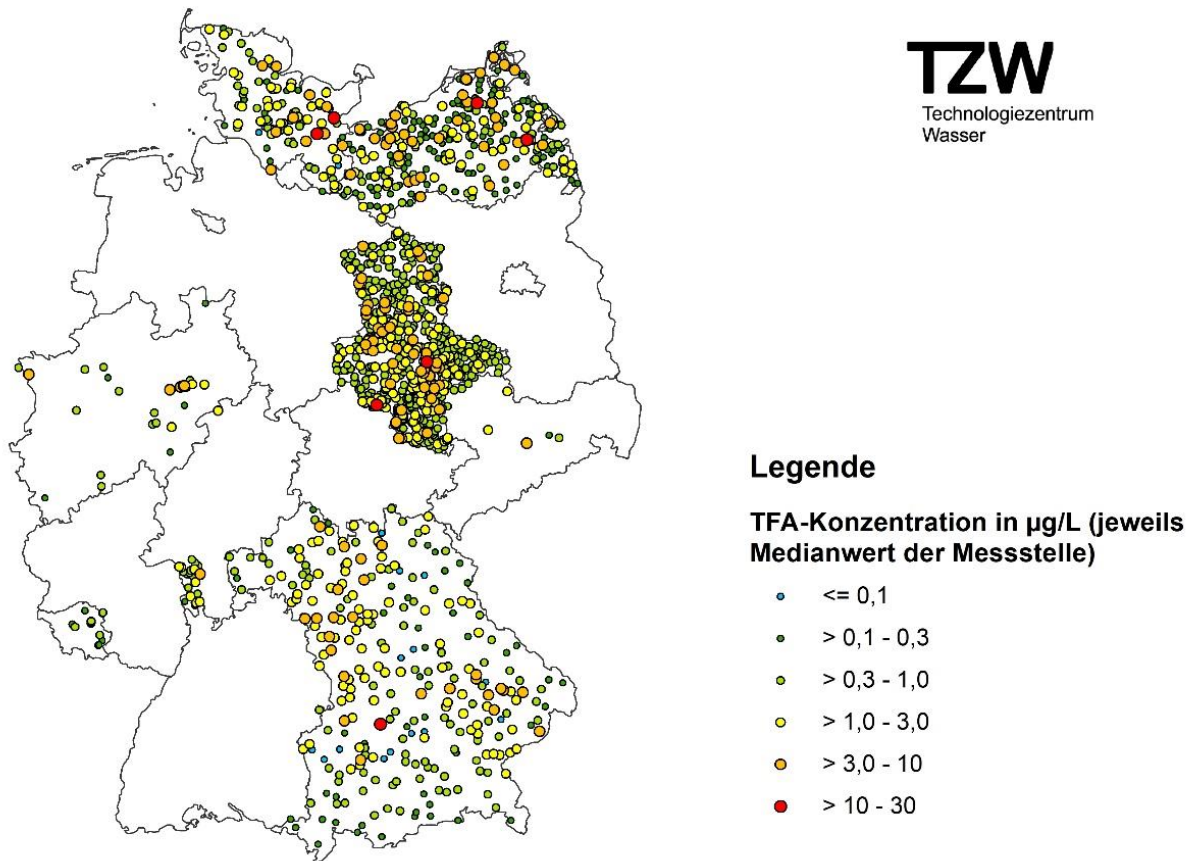


Quelle: eigene Darstellung, TZW.

#### 4.1.3 TFA-Daten aus Grundwassermonitoring

Die vom AG übergebenen Daten der LAWA für acht Bundesländer beinhalten TFA-Messwerte aus den Jahren 2017 bis 2020. Für einige Bundesländer ist der ganze Zeitraum abgedeckt und die meisten Messstellen wurden mehrfach beprobt. In anderen Bundesländern liegen nur einzelne Messwerte für wenige Messstellen vor. Zusätzlich standen Analysendaten für Grund- und Rohwasser zur Verfügung, die von zehn WVU nach einer Anfrage von UBA und TZW für das Projekt bereitgestellt wurden. Auch die Daten der Grundwasserdatenbank Wasserversorgung Baden-Württemberg wurden genutzt. Eine Veröffentlichung der Daten der WVU ist nur anonymisiert oder mit deren explizitem Einverständnis möglich. Deshalb zeigt Abbildung 3 nur die Ergebnisse der LAWA-Messungen.

Abbildung 3: TFA-Grundwassermonitoring-Daten der LAWA-AO.



Quelle: eigene Darstellung, TZW.

## 4.2 Methoden und Ergebnisse

Zur Auswertung und besseren Visualisierung der TFA-Gehalte in Oberflächengewässern und im Grundwasser in Deutschland wurden sämtliche Einzelwerte räumlich aggregiert. Die Zuordnung der TFA-Gehalte zu Grundwasserkörpern bzw. Flusseinzugsgebiete ermöglichte zudem die Anonymisierung der von Wasserversorgern und weiteren Einrichtungen für die Studie zur Verfügung gestellten Messdaten, da jede Punktinformation (georeferenzierte Oberflächen- oder Grundwassermessstelle) in eine flächenhafte Information (Flussgebietseinheit bzw. Grundwasserkörper) überführt wurde. Für jeden Grundwasserkörper und für jedes Flusseinzugsgebiet, für den/das mindestens ein Zahlenwert der TFA-Konzentration vorlag, wurden folgende aggregierende Parameter (Maßzahlen) abgeleitet: arithmetisches Mittel, Median, Maximum und Standardabweichung der TFA-Konzentration.

Da die in dieser Arbeit generierten Datensätze der TFA-Gehalte in Oberflächengewässern und Grundwasser links-zensierte Datenpunkte (d. h. TFA-Gehalt < Bestimmungsgrenze) enthielten, wurden Mittelwerte und Mediane mit Hilfe der *regression on order statistics*-Methode (ROS) abgeleitet (Helsel 2011). Für einen links-zensierten Datenpunkt (z.B. < 0,05 µg/L) ist lediglich bekannt, dass der Zahlenwert zwischen Null und der Bestimmungsgrenze des Analyseverfahrens gelegen ist. Häufig in der Umweltchemie angewandte Methoden im Umgang mit zensierten Daten sind deren Substitution durch einen willkürlich ausgewählten Zahlenwert (z. B. die Hälfte der Bestimmungsgrenze) oder deren Ausschluss von der Auswertung. Die Forschung der letzten Jahre hat jedoch gezeigt, dass diese Methoden schlechte statistische Schätzwerte (z. B. Mittel-

werte, Korrelationskoeffizienten, Steigungen von Regressionsgeraden, Hypothesentests) hervorbringen, was zu Fehlinterpretationen führen kann (Helsel 2006). Bei ROS handelt es sich um ein sogenanntes Imputationsverfahren, bei dem die zensierten Datenpunkte (d. h. Werte unterhalb der Bestimmungsgrenze) basierend auf einem Wahrscheinlichkeitsdiagramm der unzensierten Datenpunkte (d. h. Werte oberhalb der Bestimmungsgrenze) aufgefüllt werden, wodurch eine willkürliche Substitution oder Löschung zensierter Daten vermieden werden kann (Helsel 2005). Lediglich wenn die Anwendung des ROS-Verfahrens, aufgrund einer zu großen relativen Anzahl an zensierter Daten, nicht möglich war, wurden Zahlenwerte unterhalb der Bestimmungsgrenze durch den Quotienten aus der Bestimmungsgrenze und der Quadratwurzel der Zahl 2 substituiert. Nach Ableitung der Mediankonzentration einer jeden Grund- und Oberflächengewässermessstelle, wurde in einem zweiten Schritt für jeden Grundwasserkörper bzw. für jedes Flusseinzugsgebiet der Mittelwert der Mediankonzentrationen aller innerhalb des jeweiligen Wasserkörpers verorteten Messstellen (d. h. Probennahmestellen) gebildet. Die Verwendung des Medians ist, aufgrund der stark rechtsschiefen Verteilung der Umweltkonzentrationen von TFA, grundsätzlich dem arithmetischen Mittelwert vorzuziehen. Durch die zweistufige Aggregation der Daten (1. Stufe: Aggregation der Einzelwerte auf Ebene der Messstellen; 2. Stufe: Aggregation auf Ebene der Grundwasserkörper bzw. Flussgebietseinheiten) wurde sichergestellt, dass Messstellen, für die eine große Anzahl an Datenpunkten vorlag, nicht überproportional zur Mittelwertbildung auf Ebene der Grundwasserkörper bzw. Flussgebietseinheiten beitragen. Zusätzlich zum mittleren Median wurde der Maximalwert der TFA-Konzentration für jeden Grundwasserkörper bzw. jede Flussgebietseinheit ermittelt. An dieser Stelle sei erwähnt, dass, infolge der räumlichen Aggregation der TFA-Konzentrationen auf Ebene der Grundwasserkörper bzw. Flussgebietseinheiten, kleinräumige Unterschiede in den Konzentrationen (z. B. erhöhte TFA-Gehalte in einem Oberflächengewässer abstromig einer industriellen Punktquelle) nicht erkennbar sind, da jedem Grundwasserkörper bzw. jeder Flussgebietseinheit lediglich eine Maßzahl (Mittelwert bzw. Maximum) zugewiesen wird.

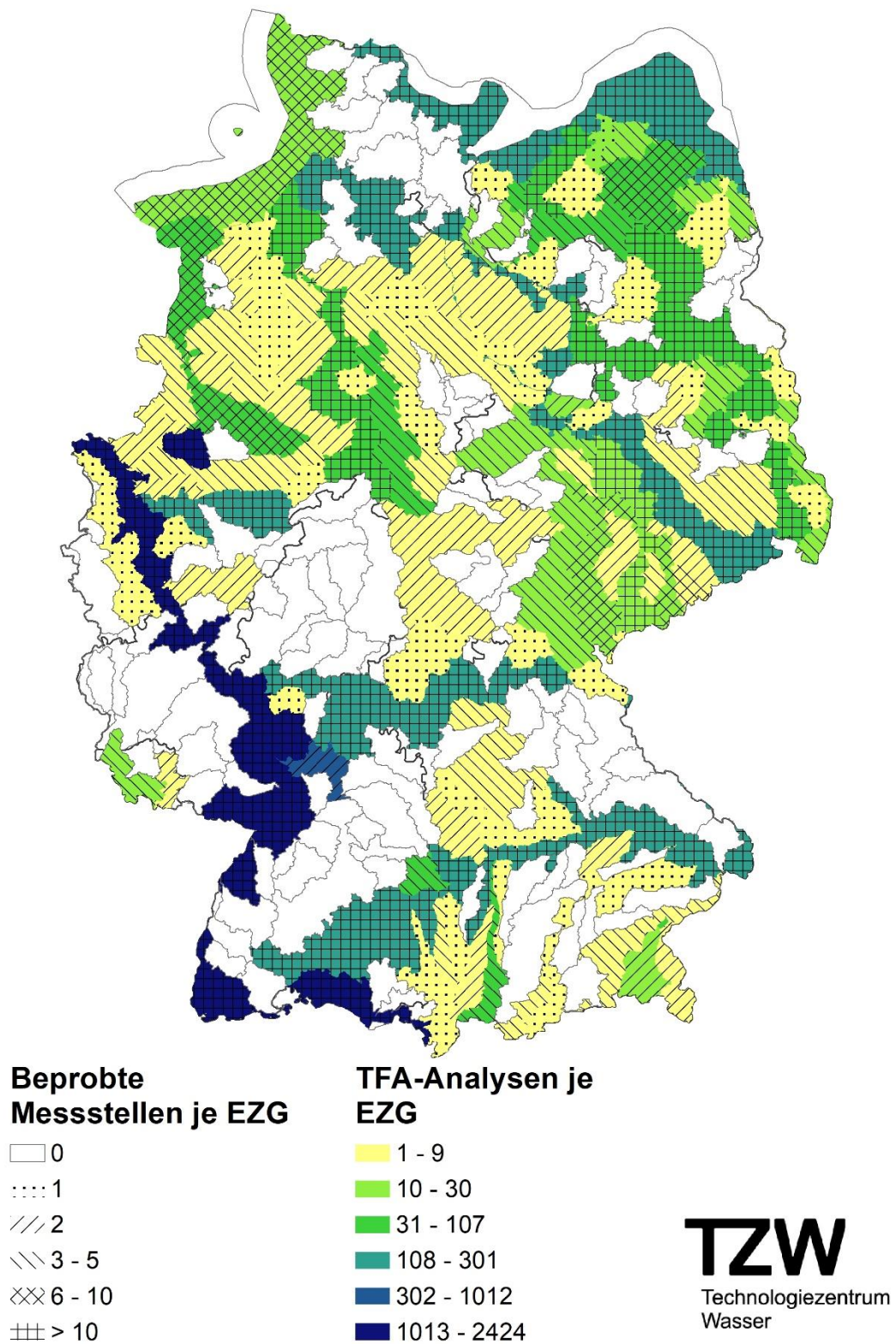
#### **4.2.1 Oberflächengewässer**

Die Aggregation der TFA-Gehalte im Oberflächenwasser (n=7684 Einzelwerte) erfolgte auf Basis der innerhalb Deutschlands gelegenen oberirdischen Flusseinzugsgebiete mit einer Fläche von mindestens 500 km<sup>2</sup>, die in Abbildung 4 dargestellt sind (n=216) (Hydrologischer Atlas von Deutschland/BfG 2003). Insgesamt konnten für 108 der 216 oberirdischen Flusseinzugsgebiete Maßzahlen der TFA-Gehalte abgeleitet werden. Im Mittel lagen für jedes der 108 Flusseinzugsgebiete ca. 71 Einzelwerte vor (Median: 6 Einzelwerte) (s. Abbildung 4). Abbildung 5 zeigt die Mediangehalte an TFA der Flusseinzugsgebiete in Deutschland. Analog dazu sind in Abbildung 6 die maximalen TFA-Gehalte der Flusseinzugsgebiete dargestellt.

#### **4.2.2 Grundwasser**

TFA-Gehalte im Grundwasser (n=8401 Einzelwerte) wurden auf Basis der Grundwasserkörper Deutschlands (n=1177), wie sie gemäß Europäischer Wasserrahmenrichtlinie (EU-WRRL) definiert sind, aggregiert. Insgesamt konnten für 414 der 1177 WWRL-Grundwasserkörper Maßzahlen der TFA-Gehalte abgeleitet werden. Im Mittel lagen für jeden Grundwasserkörper ca. 20 Einzelwerte vor (Median: 4 Einzelwerte) (s. Abbildung 7). Abbildung 8 zeigt die Mediangehalte an TFA der WRRL-Grundwasserkörper in Deutschland. Analog dazu sind in Abbildung 9 die maximalen TFA-Gehalte der WWRL-Grundwasserkörper dargestellt.

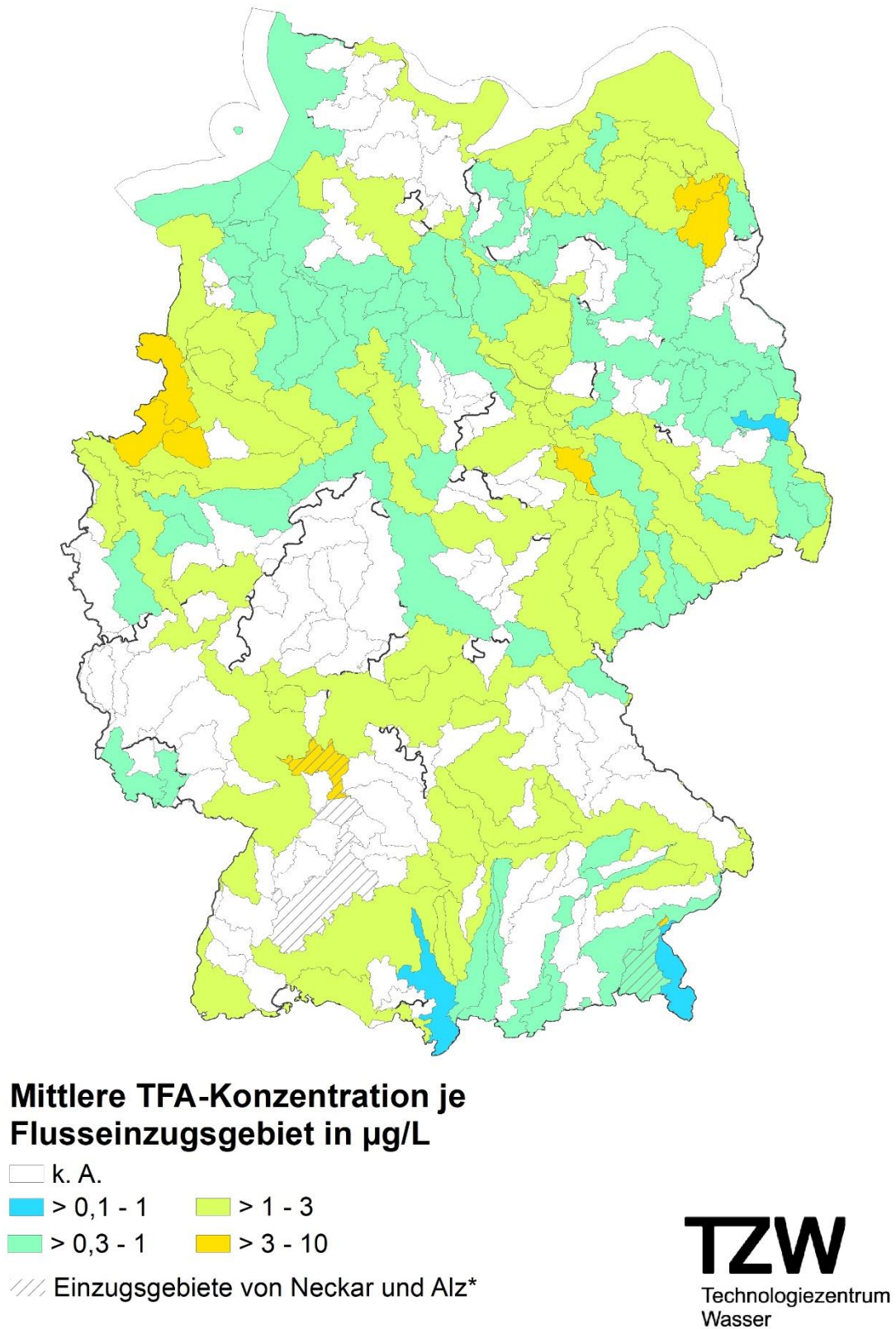
**Abbildung 4:** Lage der innerhalb Deutschlands gelegenen oberirdischen Flusseinzugsgebiete mit einer Größe von mind. 500 km<sup>2</sup> mit Informationen zur Anzahl der beprobten Messstellen und der TFA-Analysen, die in die Auswertungen einbezogen wurden.



Quelle: eigene Darstellung, TZW; EZG-Geometrien: Hydrologischer Atlas (BfG 2003)

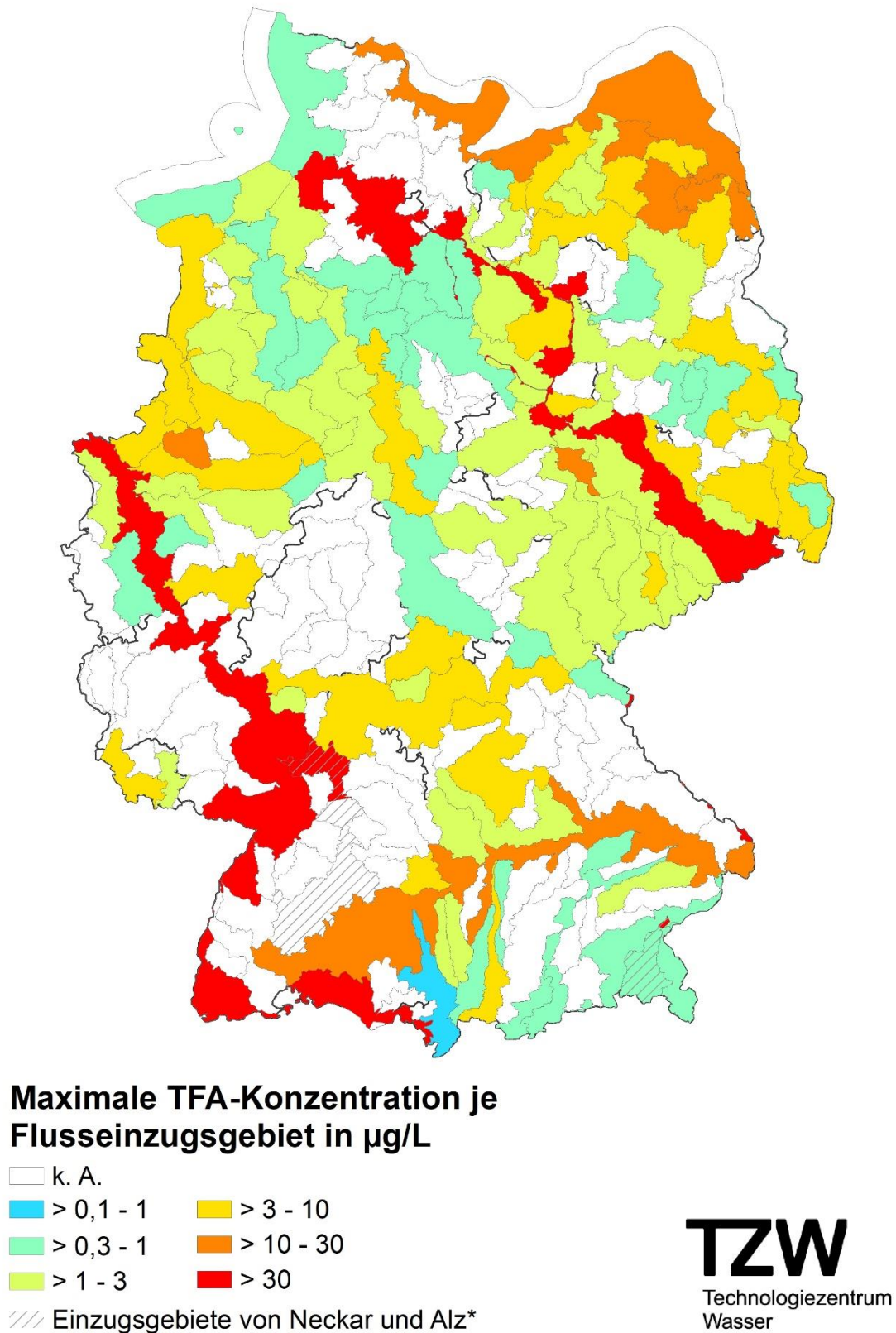


**Abbildung 5: Mittlere TFA-Mediangehalte in Flusseinzugsgebieten >500 km<sup>2</sup> in Deutschland.**  
\*In den Einzugsgebieten von Neckar und Alz unterscheiden sich die Konzentrationen im Ober- und Unterlauf auf Grund von punktuellen Einleitungen stark. Die Einzugsgebiete wurden deshalb unterteilt.



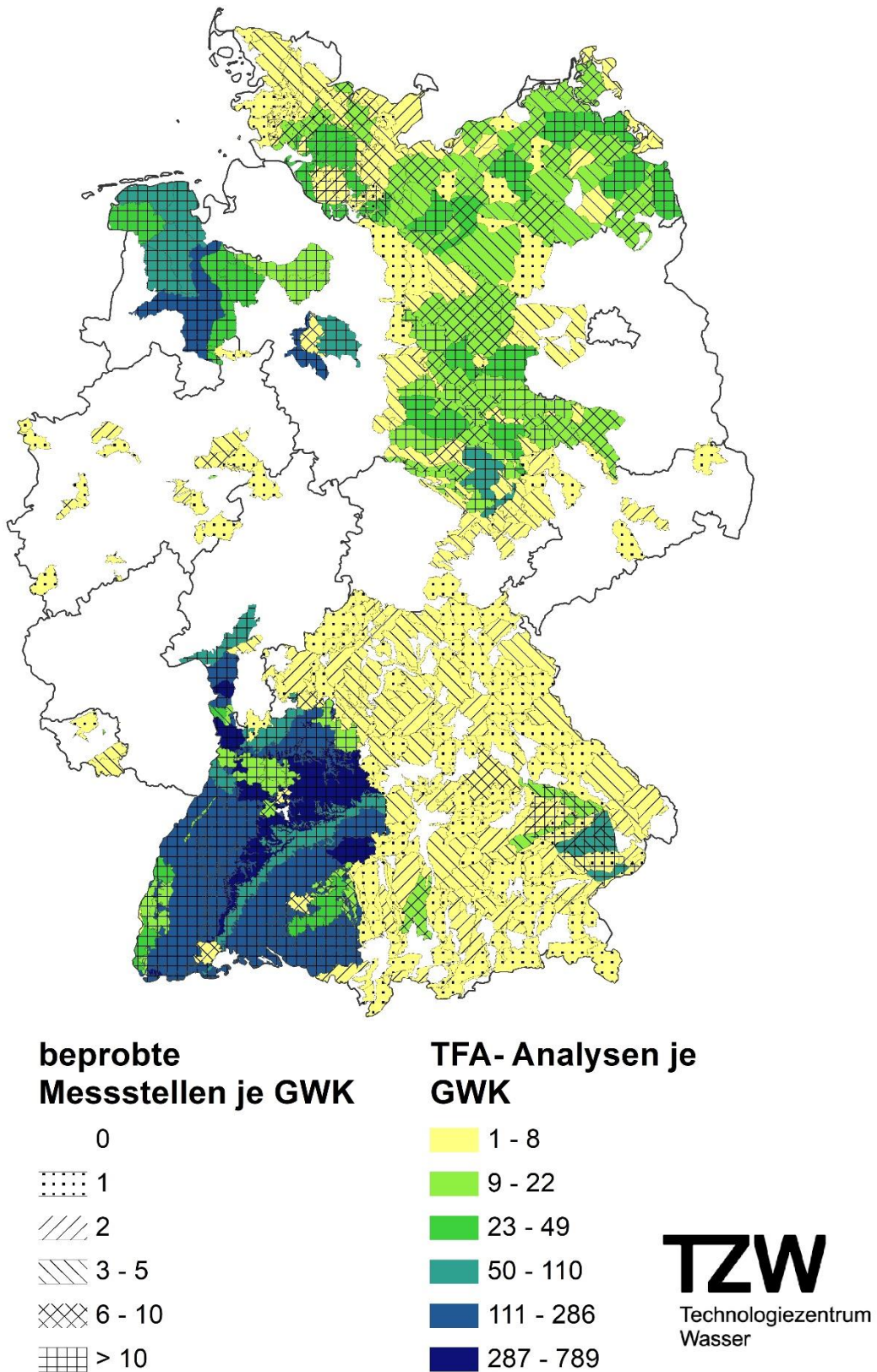
Quelle: eigene Darstellung, TZW; EZG-Geometrien: Hydrologischer Atlas (BfG 2003)

**Abbildung 6: Maximale TFA-Gehalte in Flusseinzugsgebieten >500 km<sup>2</sup> in Deutschland.**  
\*In den Einzugsgebieten von Neckar und Alz unterscheiden sich die Konzentrationen im Ober- und Unterlauf auf Grund von punktuellen Einleitungen stark. Die Einzugsgebiete wurden deshalb unterteilt.



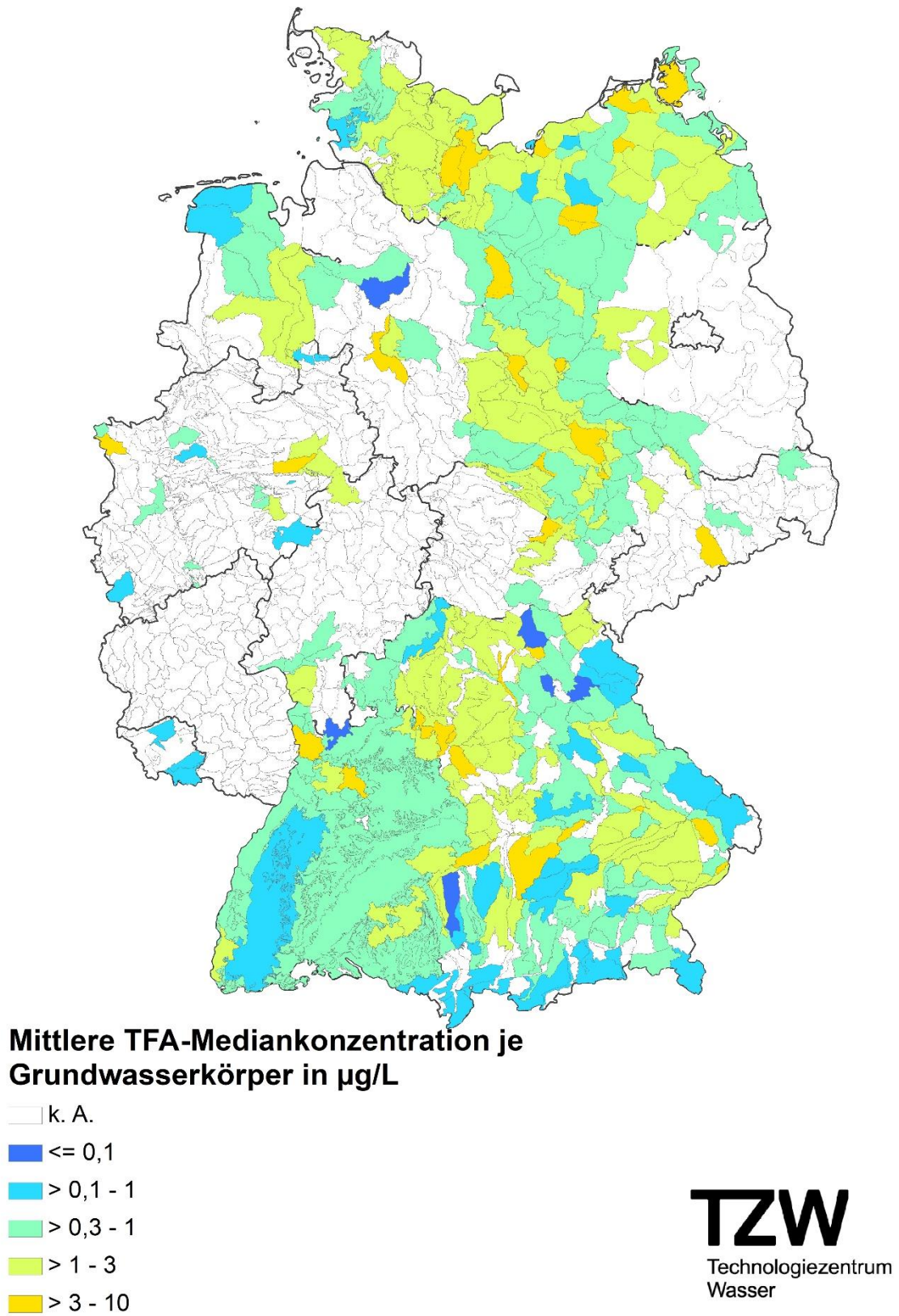
Quelle: eigene Darstellung, TZW; EZG-Geometrien: Hydrologischer Atlas (BfG 2003)

**Abbildung 7: Lage der WRRL-Grundwasserkörper (GWK) in Deutschland mit Informationen zur Anzahl der beprobten Messstellen und der TFA-Analysen, die in die Auswertungen einbezogen wurden.**



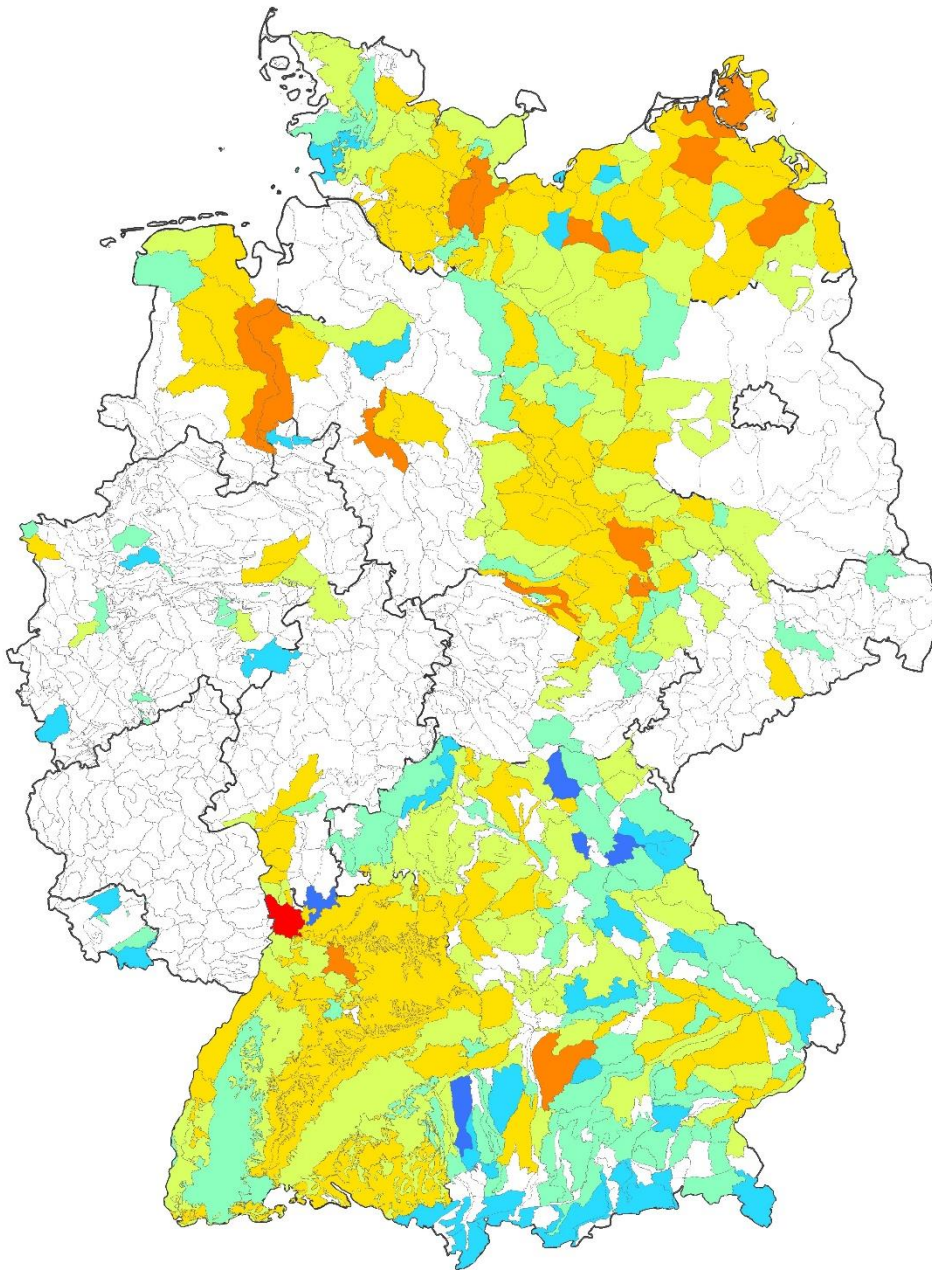
Quelle: eigene Darstellung, TZW; Geometrien Grundwasserkörper: Geoportal der BfG (BfG, 2021).

**Abbildung 8: Mittlere TFA-Mediangehalte in den WRRL-Grundwasserkörpern in Deutschland.**



Quelle: eigene Darstellung, TZW; Geometrien Grundwasserkörper: Geoportal der BfG (BfG, 2021).

**Abbildung 9: Maximale TFA-Gehalte in WRRL-Grundwasserkörpern in Deutschland.**



**Maximale TFA-Konzentration je  
Grundwasserkörper in  $\mu\text{g/L}$**

□ k. A.	■ > 1 - 3
■ $\leq 0,1$	■ > 3 - 10
■ > 0,1 - 1	■ > 10 - 30
■ > 0,3 - 1	■ > 30

**TZW**  
Technologiezentrum  
Wasser

Quelle: eigene Darstellung, TZW; Geometrien Grundwasserkörper: Geoportal der BfG (BfG, 2021).

## 5 Betrachtung der TFA-Quellen und -Eintragspfade

### 5.1 Industrie

#### 5.1.1 Datengrundlage

Informationen zu Industriebetrieben in Deutschland, die TFA direkt in die aquatische Umwelt emittieren, lagen nicht vor. Daher können keine Aussagen zur Relevanz des Eintragspfads Industrie für die TFA-Fracht in Fließgewässern in Deutschland und zum Standort TFA-emittierender Betriebe getroffen werden. Gemäß der Europäischen Schadstofffreisetzungs- und -verbringungsregister-Verordnung (E-PRTR-Verordnung, siehe UBA (2022)) zur Errichtung eines europäischen Schadstoffregisters sind bestimmte Betriebe verpflichtet, vorgegebene Informationen zu Emissionen und Abfällen an ihre jeweilige nationale Behörde zu berichten, um sie in das europäische Register aufzunehmen. Es ist denkbar, dass Industriebetriebe in Deutschland, die gemäß dieser Verordnung die Freisetzung von Fluoriden in das Umweltkompartiment Wasser gemeldet haben und im Bereich der Herstellung von Chemikalien tätig sind, auch potentielle Emittenten von TFA in Fließgewässer darstellen. Betriebe, für die diese Kriterien zutreffen, sind in Tabelle 1 aufgelistet (UBA 2022). Dabei muss beachtet werden, dass die Angaben im E-PRTR-Register keine Rückschlüsse auf die tatsächlich im Betrieb produzierten und/oder verarbeiteten fluorierten Chemikalien zulassen. Aus den vorhandenen Informationen ist zudem kein Rückschluss möglich, ob TFA und seine potentiellen Vorläufer Teil der angegebenen Gesamtfrachten sind.

**Tabelle 1: Industriebetriebe in Deutschland, die gemäß E-PRTR-Verordnung Fluoride in das Umweltkompartiment Wasser freisetzen und in der chemischen Synthese tätig sind. Die Angaben gelten für das Berichtsjahr 2019 (UBA 2022).**

Unternehmen	Standort	Fluss-einzugs-gebiet	Tätigkeit	In Wasser freigesetzte Jahresfracht an Fluoriden (als Gesamt-F) in kg/a
Wacker Chemie AG, Werk Burghausen	84489 Burghausen	Donau	Chemieanlagen zur industriellen Herstellung von organischen Grundchemikalien	15900
BASF Schwarzheide GmbH	01987 Schwarzheide	Elbe/Labe	Herstellung sauerstoffhaltiger KW	6400
Sanierungsbetriebe Wismut GmbH	01824 Königstein	Elbe/Labe	Herstellung sauerstoffhaltiger KW	4330
INOVYN Deutschland GmbH	47495 Rheinberg	Rhein	Chemieanlagen zur industriellen Herstellung von organischen Grundchemikalien	3830
Solvay Chemicals GmbH	47495 Rheinberg	Rhein	Chemieanlagen zur industriellen Herstellung von anorganischen Grundchemikalien	13100
Basell Polyolefine GmbH	50389 Wesseling	Rhein	Chemieanlagen zur industriellen Herstellung von organischen Grundchemikalien	6890

Unternehmen	Standort	Fluss-einzugs-gebiet	Tätigkeit	In Wasser freigesetzte Jahresfracht an Fluoriden (als Gesamt-F) in kg/a
Evonik Operations GmbH	45772 Marl	Rhein	Chemieanlagen zur industriellen Herstellung von organischen Grundchemikalien	6860
Solvay Fluor GmbH	74206 Bad Wimpfen	Rhein	Chemieanlagen zur industriellen Herstellung von anorganischen Grundchemikalien	55700
BASF SE	67063 Ludwigshafen am Rhein	Rhein	Herstellung sauerstoffhaltiger KW	23200
Honeywell Specialty Chemicals	30926 Seelze	Weser	Herstellung von Salzen	23100

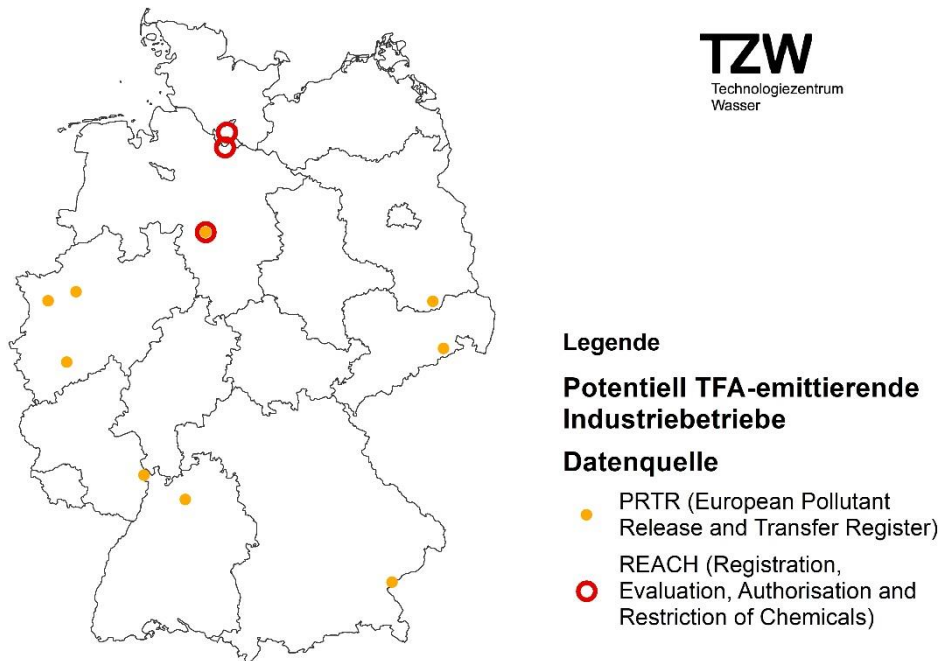
Stoffspezifische Angaben zu Substanzen, die unter der REACH-Verordnung geregelt sind, können der Homepage der Europäischen Chemikalienagentur (ECHA) entnommen werden. Trifluoressigsäure (CAS-Nummer: 76-05-1; EC-Nummer: 200-929-3) ist unter REACH für ein Tonnageband<sup>3</sup> zwischen 100 t/a und 1000 t/a registriert (ECHA 2022). Dabei wurden Unternehmen mit Registrierungen nach Art. 10 der REACH-Verordnung berücksichtigt (<https://echa.europa.eu/registration-dossier/-/registered-dossier/5203/1/2>). Vier von sieben aktiven Registranten in der Europäischen Union sind innerhalb Deutschlands verortet (Tabelle 2). Ob und in welchem Umfang die in Tabelle 1 und Tabelle 2 aufgelisteten Betriebe tatsächlich TFA in die aquatische Umwelt emittieren, kann an dieser Stelle nicht beantwortet werden. Die Lage der Betriebe in Deutschland ist in Abbildung 10 dargestellt.

**Tabelle 2: Aktive Registranten (Stand: März 2022) für Trifluoressigsäure (CAS-Nummer: 76-05-1; EC-Nummer: 200-929-3) in der Europäischen Union unter der REACH-Verordnung (ECHA 2022). Berücksichtigt wurden Unternehmen mit Registrierungen nach Art. 10 der REACH-Verordnung.**

Unternehmen	Standort	Land
ACETO GmbH	22085 Hamburg	Deutschland
Chr. Olesen ChemPharm GmbH	21218 Seevetal	Deutschland
Honeywell Specialty Chemicals Seelze GmbH	30926 Seelze	Deutschland
Solvay Fluor GmbH	30173 Hannover	Deutschland
BASF Agri Production SAS	69130 Écully	Frankreich
RHODIA OPERATIONS	93300 Aubervilliers	Frankreich
Global Product Compliance (Europe) AB	22363 Lund	Schweden

<sup>3</sup> Summe aus Menge an TFA, die im europäischen Wirtschaftsraum produziert wird und der Menge an TFA, die in diesen importiert wird

**Abbildung 10: Lage potentiell TFA-emittierender Industriebetriebe in Deutschland.**



Quelle: eigene Darstellung, TZW; Datengrundlage: UBA (2022), ECHA (2022).

### 5.1.2 TFA-Einträge aus der Industrie

TFA kann über industrielle Herstellungsprozesse direkt (d. h. als primäre Quelle) in Wasserkörper eingetragen werden. TFA ist ein wichtiger Synthesebaustein für die Produktion zahlreicher Substanzen, da damit der Einbau von Trifluormethylgruppen ( $-CF_3$ ) in komplexe Moleküle realisiert werden kann. Der Einbau einer  $CF_3$ -Einheit kann die biologische Aktivität von Molekülen erheblich steigern, indem elektrostatische Wechselwirkungen mit biologischen Zielobjekten gefördert, die metabolische Stabilität erhöht und die Durchlässigkeit der Zellmembran sowie die Bioverfügbarkeit verbessert werden (Tong et al. 2019). Da zahlreiche Pestizide und Arzneimittel mit mindestens einer kohlenstoffgebunden Trifluormethylgruppe ( $C-CF_3$ ) ausgestattet sind, ist es durchaus denkbar, dass TFA auch durch Produktionsbetriebe dieser Substanzen in die aquatische Umwelt eingetragen wird.

Von wahrscheinlich großer mengenmäßiger Relevanz für den Eintrag von TFA sind Industriebetriebe der Fluorchemie, die Trifluoressigsäure sowie deren Derivate produzieren und/oder verarbeiten. Ein prominentes Beispiel hierfür sind die hohen Konzentrationen von TFA im Rhein flussabwärts der Neckarmündung im Grundwasser nahe der Stadt Heidelberg in den Jahren 2016 und 2017, die auf TFA-Einleitungen eines Industriebetriebs in den Neckar zurückzuführen waren (Scheurer et al. 2017). Das im Jahr 2016 vom TZW gestartete Monitoring verdeutlichte eindrucksvoll, dass industrielle Einleitungen die TFA-Gehalte von abstromigen Wasserkörpern (Oberflächengewässer und Grundwasser) maßgeblich beeinflussen können, selbst wenn diese in weiter Entfernung von der industriellen Punktquelle gelegen sind. So wurden 2016 TFA-Gehalte oberhalb von  $100 \mu\text{g/L}$  im Neckar nachgewiesen. Trotz der geringen Wasserführung des Neckars im Vergleich zum Rhein (der durchschnittliche Abfluss des Rheins bei der Neckarmündung übersteigt den Abfluss des Neckars um das ca. 9-fache), führten die hohen Gehalte des Neckars zu einem starken Anstieg der Gehalte im Rhein abstromig der Neckarmündung bei Mannheim. Lag der TFA-Gehalt bei Basel und Karlsruhe noch bei knapp über  $0,4 \mu\text{g/L}$ , wurden im Rhein bei Mainz bereits  $1,1 \mu\text{g/L}$  nachgewiesen.



Ein ähnliches Bild zeichnete sich auch im Einzugsgebiet der Alz in Bayern ab (Probenahme: 2016/2017). Während im oberen Einzugsgebiet der Alz die TFA-Konzentrationen stets unterhalb von 0,5 µg/L lagen, waren diese flussabwärts eines auf Fluorchemie spezialisierten Chemie-parks auf bis zu 22 µg/L erhöht, was ebenfalls als Hinweis für eine industrielle Einleitung von TFA in den Vorfluter Alz gewertet werden kann (Scheurer et al. 2017).

Die beiden Beispiele an Neckar und Alz zeigen auch, dass der Eintrag von TFA durch Industrie-betriebe den Eintrag aus anderen anthropogenen Quellen, z. B. den atmosphärischen Eintrag aus dem Abbau von Kältemitteln, deutlich überprägen kann.

## 5.2 Kommunale Kläranlagen

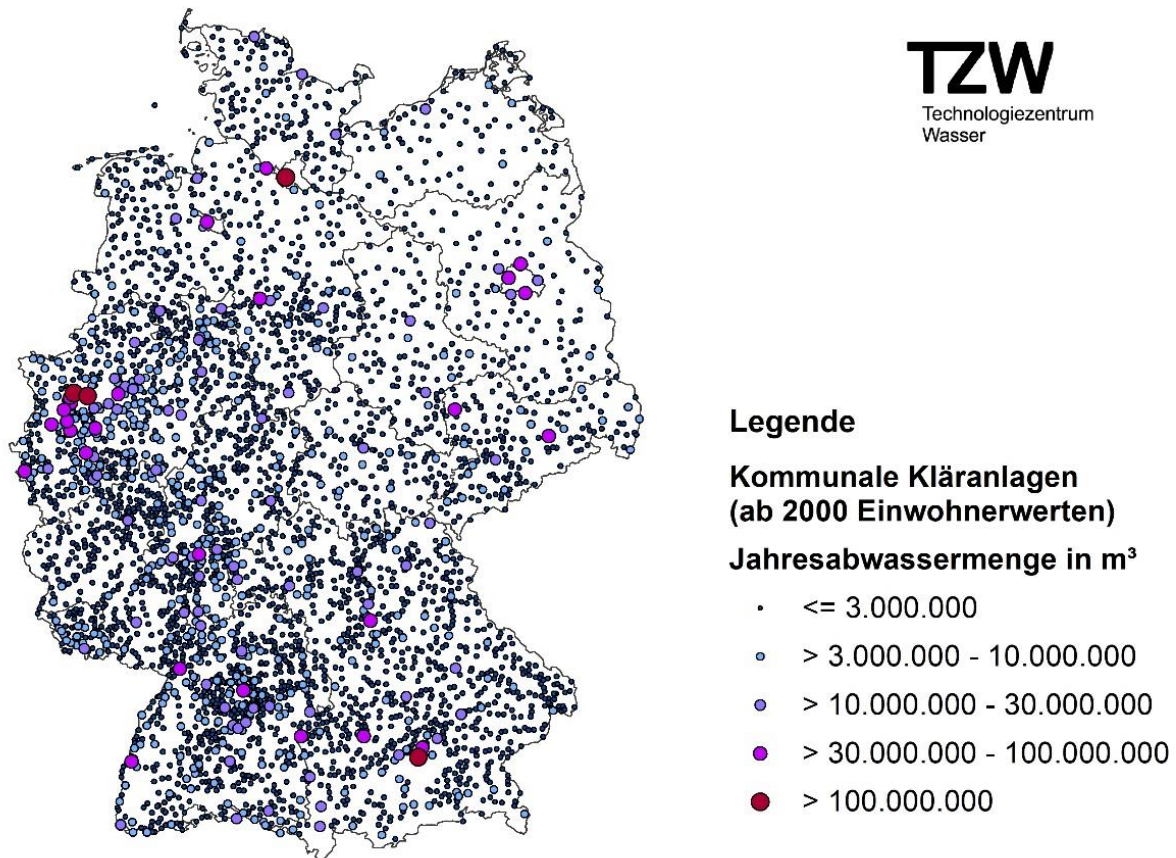
### 5.2.1 Datengrundlage

Die vom AG übergebenen Daten aus dem ATKIS Basis-DLM wurden ergänzt durch Daten aus *Thru.de*<sup>4</sup>, die ebenfalls vom UBA bereitgestellt wurden. Die ATKIS-Daten enthalten mehr Objekte, da auch Kläranlagen mit Einwohnerwerten < 2000 enthalten sind. Die *Thru.de*- Daten enthalten dagegen auch Informationen zu Einwohnerwerten und Reinigungsverfahren der einzelnen kommunalen Kläranlagen. Abbildung 11 zeigt die nach Abwassermenge klassifizierten *Thru.de*-Daten (Berichtsjahr 2018).

---

<sup>4</sup> Thru.de ist ein Internetportal des UBA und liefert Daten darüber, wie viele Schadstoffe deutsche Industriebetriebe in die Umwelt entlassen und wie viele Abfälle sie außerhalb ihres Betriebes entsorgen

**Abbildung 11: Lage der kommunalen Kläranlagen mit > 2000 Einwohnerwerten (EW). Die Darstellung gibt Auskunft über die Jahresabwassermenge einer jeden Kläranlage. Berichtsjahr: 2018.**



Quelle: eigene Darstellung, TZW, auf Basis von Daten von Thru.de.

### 5.2.2 TFA-Einträge aus Kommunalen Kläranlagen

Kommunale Kläranlagen stellen eine Quelle für TFA in die aquatische Umwelt dar. Grund hierfür ist das Vorhandensein potentieller Vorläufersubstanzen von TFA im Abwasser. Dazu zählen unter anderem einige Arzneimittel und Biozide, sowie die Transformationsprodukte dieser Stoffe. Die Freisetzung von TFA aus Vorläufersubstanzen kann biologisch (Scheurer et al. 2017), abiotisch (z. B. bei der Ozonung in der Trinkwasseraufbereitung und Abwasserbehandlung (Scheurer et al. 2017)) oder auf photochemischem Wege in der Wasserphase erfolgen (Tisler et al. 2019). TFA kann sowohl während der Abwasserbehandlung als auch erst später in der Umwelt, d. h. nach Einleitung des behandelten Abwassers in den aufnehmenden Wasserkörper, gebildet werden. Aufgrund der vergleichsweise hohen Stabilität vieler im Abwasser anzutreffenden TFA-Vorläufersubstanzen ist davon auszugehen, dass deren Aufenthaltszeiten in Fließgewässern (definiert als Zeitspanne zwischen dem Eintrag der Vorläufersubstanz über das Abwasser in den Vorfluter und dem Eintrag ins Meer) in Deutschland zu gering sind, um vollständig zu TFA ab- bzw. umgebaut zu werden.

An dieser Stelle soll kurz auf mögliche Folgen eines größer werdenden Einsatzes von Verfahren zur weitergehenden Abwasserbehandlung in Kläranlagen (4. Reinigungsstufe) eingegangen werden. Bereits 2017 zeigten Scheurer et al., dass im Abwasser befindliche Vorläufersubstanzen biologisch sowie chemisch-oxidativ zu TFA abgebaut werden können. Der oxidative Abbau von Vorläufersubstanzen infolge einer Ozonung könnte demnach mit einer Freisetzung von TFA während der Abwasserbehandlung einhergehen. Beim Einsatz von Aktivkohle hingegen werden

TFA-Vorläufer zumindest potenziell adsorbiert und damit wird das TFA-Bildungspotential des Abwassers durch den Einsatz von Aktivkohlefiltern tendenziell reduziert. Aufgrund der hohen Hintergrundkonzentrationen von TFA im kommunalen Abwasser ist jedoch bisher unklar, ob typische Frachten potentieller Vorläufersubstanzen im Abwasser wesentlich zur TFA-Bilanz einer Kläranlage beitragen. An dieser Stelle sei erwähnt, dass TFA selbst nicht durch Ozonung und Aktivkohle aus Abwasser entfernt werden kann (Scheurer et al. 2017)

Messungen des Landesamts für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz Nordrhein-Westfalen (LANUV) in Abläufen mehrerer kommunaler Kläranlagen wiesen ähnliche TFA-Gehalte wie die beprobten Oberflächengewässer in Nordrheinwestfalen auf. Dies ist ein weiterer Hinweis darauf, dass kommunale Kläranlagen kein Haupteintragspfad für TFA sind und ihr Einfluss auf die Konzentrationen in Fließgewässern eher gering ist. Der TFA-Gehalt im geklärten Abwasser einer kommunalen Kläranlage wird wahrscheinlich maßgeblich vom TFA-Gehalt des Trinkwassers der ans Abwassernetz angeschlossenen Haushalte bestimmt. Um den Beitrag von Kläranlagen an den TFA-Konzentrationen von Oberflächengewässern beziffern zu können, bedarf es eines Monitorings der TFA-Gehalte bzw. TFA-Frachten im Ablauf von Kläranlagen und im aufnehmenden Gewässer vor der Abwassereinleitung.

#### **5.2.2.1 Biozide**

Biozide sind im nicht-agrarischen Bereich eingesetzte Chemikalien oder Mikroorganismen zur Bekämpfung von Schädlingen (wie Nagetiere, Insekten, Pilze, Mikroben), darunter Desinfektionsmittel, Rattengifte oder Holzschutzmittel. Aktuell (Stand: November 2021) sind in Deutschland 68 Biozidwirkstoffe zugelassen, wovon fünf Stoffe mindestens eine C-CF<sub>3</sub>-Substruktur in ihrem Molekül aufweisen (BAuA 2021). Absatzmengen für Biozidprodukte in Deutschland sind nicht veröffentlicht (Stand: Dezember 2022). Eine quantitative Abschätzung potentieller TFA-Einträge aus Bioziden und eine räumliche Analyse zwischen Eintrag und TFA-Belastung konnte folglich nicht durchgeführt werden. Es ist jedoch anzunehmen, dass der Beitrag von Bioziden zur TFA-Bilanz aufgrund der geringen Anzahl von potentiellen Vorläufersubstanzen eine untergeordnete Rolle spielt.

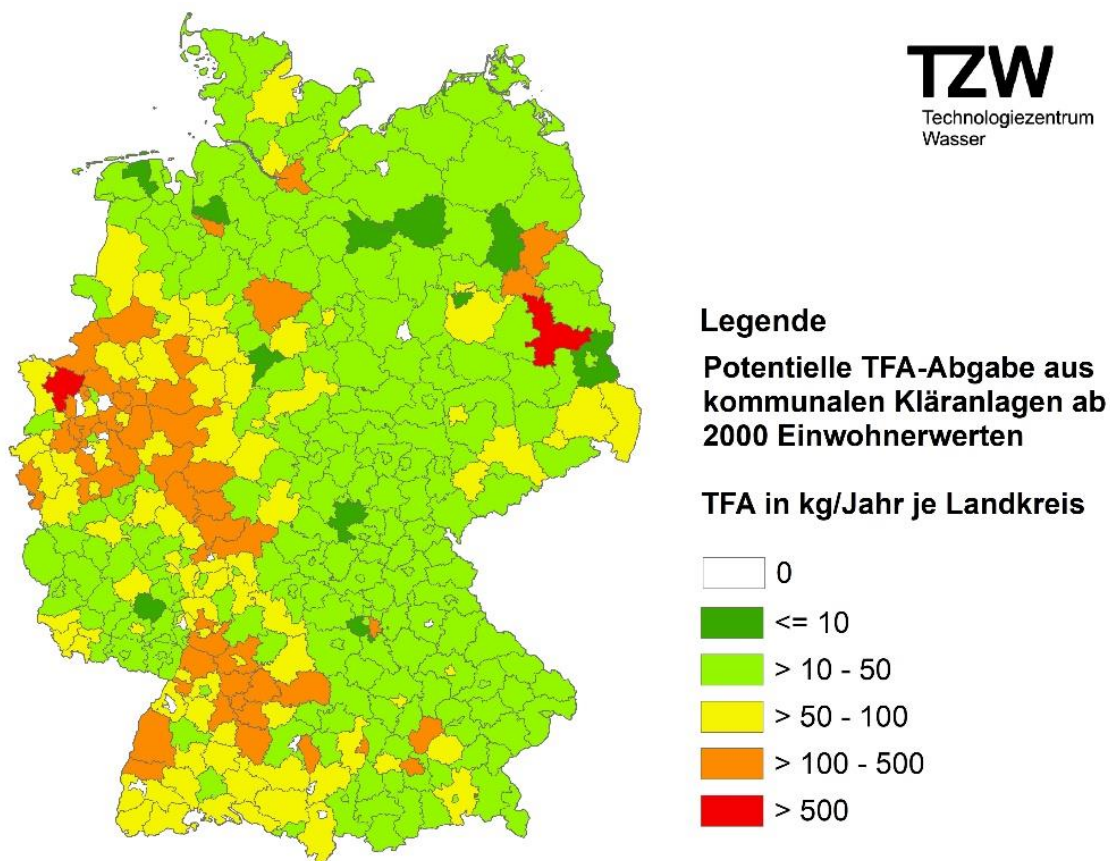
#### **5.2.2.2 Human- und Tierarzneimittel**

Eine Recherche in der Onlinedatenbank DrugBank ergab, dass 408 Arzneimittelwirkstoffe mindestens eine C-CF<sub>3</sub> Gruppe enthalten (DrugBank 2021). 39 dieser Arzneimittelwirkstoffe sind aktuell in Deutschland zugelassen (UBA 2021b). Aus den jährlichen Verbrauchsdaten der Wirkstoffe (Datengrundlage: IQVIA, unveröffentlicht) und unter der konservativen Annahme einer molaren TFA-Bildung von 100 % kann für Deutschland eine theoretische Freisetzung von 29 t/a TFA aus dem Abbau von Humanarzneimitteln für das Jahr 2020 abgeleitet werden (UBA 2021b).

Von den sich theoretisch bildenden TFA-Mengen machen die gasförmigen Inhalationsanästhetika Isofluran, Sevofluran und Desfluran knapp ein Viertel aus. Ihr Haupteintrag verläuft nicht über den Abwasserpfad, sondern über Emissionen in die Atmosphäre, in der TFA aus diesen Vorläufersubstanzen durch oxidative Abbauprozesse gebildet und infolge atmosphärischer Deposition in die Umwelt eingetragen werden kann. In Deutschland werden jährlich ca. 180 t dieser Stoffe verwendet, von denen 176 t in die Atmosphäre emittiert werden (langjähriger Durchschnitt der Jahre 2011 bis 2018; ZSE 2020). Unter Berücksichtigung der substanzspezifischen TFA-Bildungsraten entstehen maximal ca. 7 t/a TFA (Behringer et al. 2021). Aufgrund der langen Halbwertszeiten der drei Inhalationsanästhetika in der Atmosphäre im Bereich von Jahren und der damit einhergehenden guten Durchmischung der Stoffe in der Atmosphäre, sind TFA-Einträge in Deutschland aus dem atmosphärischen Abbau von Inhalationsanästhetika nicht zu beziffern.

Bei Annahme einer jährlichen Abwassermenge der öffentlichen Abwasserentsorgung in Deutschland von 9,6 Milliarden m<sup>3</sup> (UBA 2021a) und einem TFA-Eintrag von 22 t/a aus dem Abbau abwasserbürtiger Humanarzneimittel, beträgt die mittlere TFA-Konzentration im Abwasser ca. 2,3 µg/L. Aus dem theoretischen Gesamteintrag von TFA aus Humanarzneimitteln und der Kenntnis der jährlich anfallenden Abwassermenge einzelner Kläranlagen in Deutschland wurde – unter der Annahme, dass keine räumlichen Unterschiede im Arzneimittelkonsum in Deutschland vorliegen – der jährliche Eintrag pro Kläranlage abgeschätzt. Anschließend wurden die Einträge auf Ebene der Landkreise und kreisfreien Städte durch Summenbildung aggregiert, um eine Vergleichbarkeit zu anderen Eintragspfaden zu gewährleisten (Abbildung 12). Die Einträge wurden dabei jeweils dem Kreis zugerechnet, in dessen Gebiet die Kläranlage liegt. Wie zuvor erwähnt, ist aufgrund der Persistenz vieler dieser Substanzen nicht von einer vollständigen Transformation zu TFA während der Abwasserbehandlung oder während des Transports in Fließgewässern auszugehen. Abbildung 12 bildet demnach ein Maximalszenario ab.

**Abbildung 12: Maximaler theoretischer TFA-Eintrag aus abwasserbürtigen Humanarzneimitteln je Landkreis/kreisfreie Stadt.**



Quelle: eigene Darstellung, TZW.

Insgesamt acht Wirkstoffe für Tierarzneimittel tragen mindestens eine C-CF<sub>3</sub>-Substruktur, von denen sieben in Deutschland zugelassen sind. Dabei handelt es sich um das Analgetikum Flunixin und dessen Megluminsalz, das Inhalationsanästhetikum Isofluran sowie die Antiparasitika Fipronil, Fluralaner, Pyriprole und Esafoxolaner (UBA 2021b). Da in Deutschland nur die Abgabemengen für antimikrobielle Wirkstoffe erfasst werden, ist der theoretische Eintrag von TFA aus dem Abbau von Tierarzneimitteln momentan nicht zu beziffern. Abgabemengen für die oben

genannten Wirkstoffe, die potentielle TFA Vorläufersubstanzen sind, werden folglich nicht erfasst, sodass für Tierarzneimittel keine räumliche Analyse zwischen Eintrag und TFA-Belastung vorgenommen werden kann.

## 5.3 Landwirtschaft

### 5.3.1 Datengrundlage

Zur Analyse des Einflusses der Landwirtschaft auf die TFA-Frachten in den aquatischen Ökosystemen in Deutschland wurden die Daten aus der Agrarstrukturerhebung 2016 der statistischen Ämter des Bundes und der Länder genutzt (Statistische Ämter des Bundes und der Länder 2021b). Diese lagen in tabellarischer Form vor und wurden mit den Geometrien der Stadt- und Landkreise verknüpft, um sie im GIS darstellen und verwenden zu können (s. bspw. Abbildung 13). Zudem konnte auf vom AG übergebene ATKIS-Daten zur Landwirtschaft zurückgegriffen werden. Die ATKIS-Daten unterscheiden Ackerland, Streuobst, Hopfen, Spargel, Weingarten und Obstplantagen.

### 5.3.2 Methoden und Ergebnisse

#### 5.3.2.1 Flüssige Wirtschaftsdünger

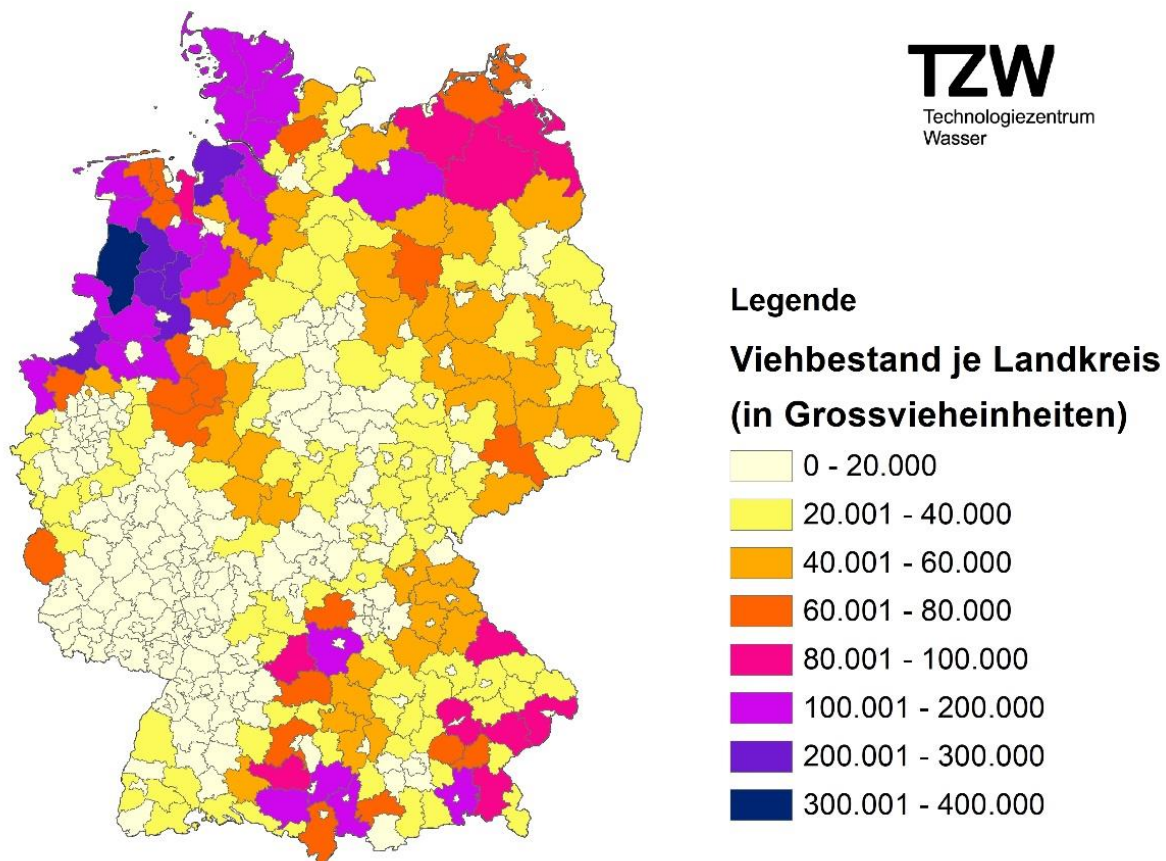
Aufgrund der hohen Bioverfügbarkeit von TFA, seiner nicht unerheblichen Verweilzeit in Biota, seiner Phytoakkumulation (Freeling et al. 2022a) sowie des niederschlagsbedingten Eintrags von TFA (Freeling et al. 2020a) ist es nicht verwunderlich, dass TFA bereits in Pflanzen detektiert wurde. So konnte für Weizenwurzeln gezeigt werden, dass TFA leicht von diesen aufgenommen und aufgrund seiner hohen Wasserlöslichkeit und geringen Molekülgröße in Stroh, Blätter und Körner verlagert werden kann. Die Aufnahme von TFA durch Weizen ist hauptsächlich ein energieabhängiger, aktiver Prozess. Möglicherweise kann TFA auch durch passive Transportprozesse (insbesondere Anionenkanäle), d. h. ohne vermittelnde Transportproteine, von der Pflanze aufgenommen werden (Zhang et al. 2019).

Bei der Analyse von mehr als 1.600 Lebensmittelproben pflanzlichen Ursprungs wurde TFA in nahezu jeder Probe nachgewiesen (EURL-SRM 2017). In Kräutern und Blattgemüse wurde eine mittlere Belastung von 50 µg/kg bis 100 µg/kg ermittelt. Sacher et al. (2019) zeigten durch vergleichende Analysen von Pflanzen von Hintergrundflächen und hochkontaminierten Standorten, an denen papierfaserhaltige per- und polyfluorierte Alkylsubstanzen (PFAS) mit Kompost vermischt und auf landwirtschaftlichen Flächen ausgebracht worden waren, dass TFA in allen Pflanzenproben unabhängig von ihrer Herkunft nachgewiesen werden kann. Andere kurzkettenige perfluorierte Verbindungen wurden hingegen nur in Pflanzenproben gefunden, die von den kontaminierten Standorten stammten. Die höchsten TFA-Konzentrationen wurden in blättrigen Matrices nachgewiesen und betragen im Maximum fast 500 µg/kg Trockengewicht in Maisblättern von einem unbelasteten Standort.

Vorläufige Untersuchungen des TZW deuten darauf hin, dass TFA in zwei- bis dreistelligen µg/L-Konzentrationen in Gülle und Gärresten enthalten ist, wenngleich diese Angabe sich bisher lediglich auf die Analyse dreier Umweltproben (Schweinegülle, Rindergülle, Biogas-Gärrest) bezieht. Das in den Ausscheidungen landwirtschaftlicher Nutztiere vorhandene TFA ist aufgrund der hohen TFA-Gehalte in pflanzlichen Matrices wahrscheinlich primär auf die Aufnahme pflanzlicher Nahrung zurückzuführen. Bei Annahme einer mittleren TFA-Konzentration in flüssigen Wirtschaftsdüngern von 100 µg/L und einem jährlich ausgebrachten Volumen an flüssigem Wirtschaftsdünger von ca. 190 Millionen m<sup>3</sup> (Statistisches Bundesamt 2020) ist von einem dar-

aus resultierenden TFA-Eintrag von ca. 19 t/a in Deutschland auszugehen. Da lediglich auf Bundeslandebene Informationen zum jährlich ausgebrachten Volumen an flüssigen Wirtschaftsdüngern (Summe aus Schweinegülle, Rindergülle, sonstige Gülle und Jauche und flüssigen Biogas-Gärresten) vorhanden waren (Statistisches Bundesamt 2020), wurde der Viehbestand in Großvieheinheiten (GVE) als quantitatives Maß für die Ausbringung von Gülle in Deutschland herangezogen, da diese Informationen für sämtliche Kreise und kreisfreie Städte in Deutschland vorliegen. Die Rohdaten hierfür stammten aus der Agrarstrukturerhebung des Jahres 2016 (Statistische Ämter des Bundes und der Länder 2021b). Insbesondere in den Bundesländern Schleswig-Holstein, Niedersachsen, Mecklenburg-Vorpommern, Nordrhein-Westfalen, Baden-Württemberg und Bayern weisen zahlreiche Landkreise sehr hohe Viehbestände auf (> 80.000 GVE) (Abbildung 13).

**Abbildung 13: Viehbestand in Großvieheinheiten (GVE) für Kreise und kreisfreie Städte in Deutschland.**

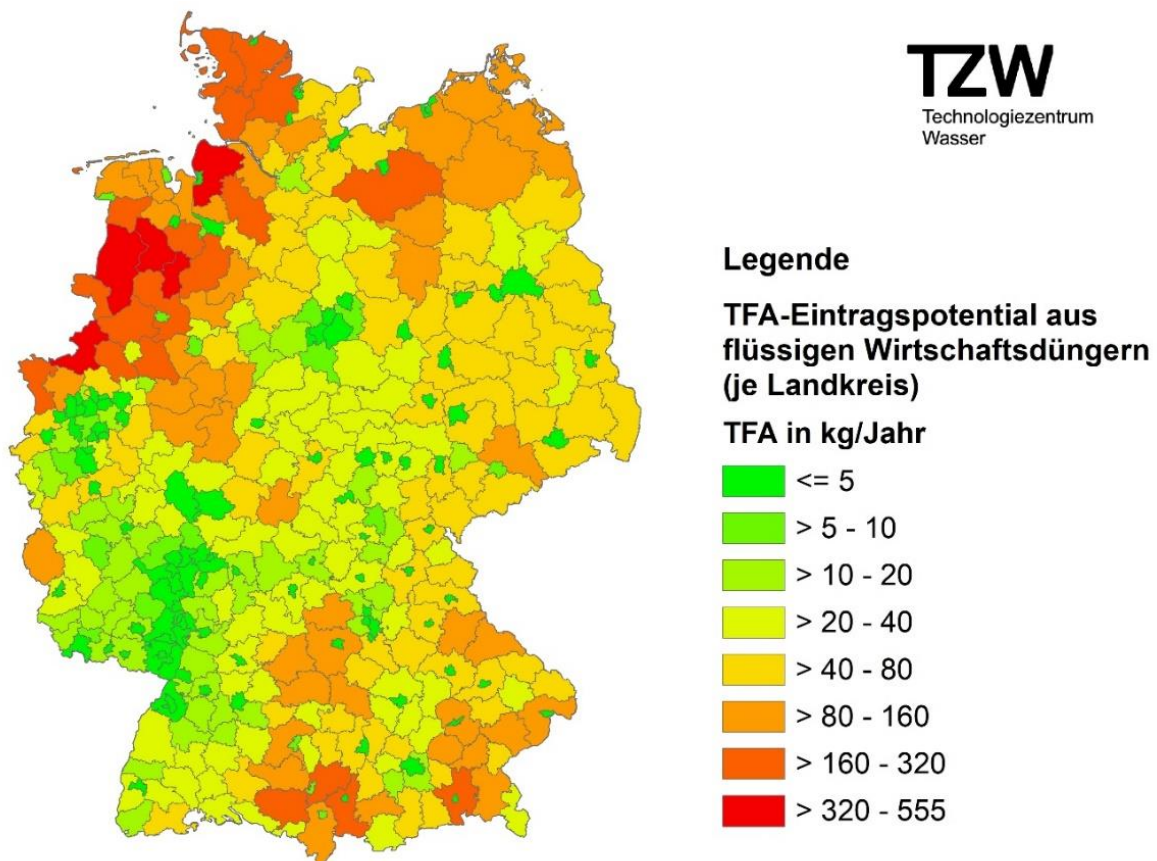


Quelle: eigene Darstellung, TZW; auf Basis von Daten der Agrarstrukturerhebung/Landwirtschaftszählung 2016 (Statistische Ämter des Bundes und der Länder 2021b).

Die hohe lineare Korrelation ( $r=0,99$ ;  $p<0,001$ ) zwischen dem jährlich ausgebrachten Volumen an flüssigen Wirtschaftsdüngern und dem Viehbestand in GVE auf Bundeslandebene bekräftigt die Verwendung des Viehbestandes als Proxy für das applizierte Volumen an flüssigen Wirtschaftsdüngern. Aus dem anhand der Viehbestandsdichte abgeschätzten Volumen an flüssigem Wirtschaftsdünger und unter Annahme einer mittleren TFA-Konzentration in flüssigen Wirtschaftsdüngern von  $100 \mu\text{g/L}$  wurde für jeden Landkreis bzw. für jede kreisfreie Stadt die daraus resultierende Masse an TFA ermittelt. Die absoluten Massen sind in Abbildung 14 dargestellt. In Abbildung 15 wurden die Massen flächennormiert, um der unterschiedlichen Größe der Landkreise/kreisfreien Städte Rechnung zu tragen. In Regionen mit hohen Viehbeständen ist

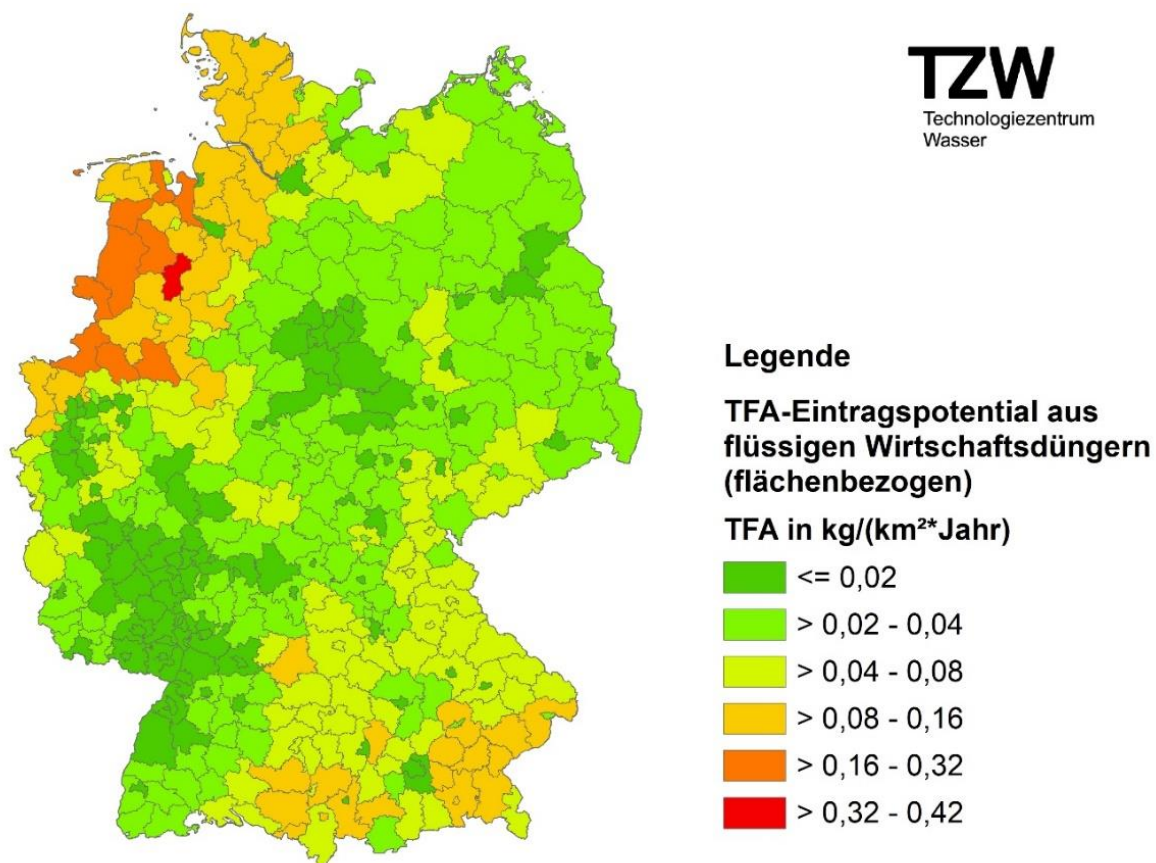
tendenziell ein erhöhter Eintrag von TFA in die Umwelt infolge der Ausbringung von flüssigen Wirtschaftsdüngern zu erwarten. An dieser Stelle sei jedoch erwähnt, dass aus der Menge an ausgebrachter Gülle nur eingeschränkt auf die in die Wasserkörper eingetragene Menge an TFA geschlossen werden kann: TFA wird – ähnlich wie die mit der Gülleapplikation zugeführten Pflanzennährstoffe – möglicherweise zu einem gewissen Teil in einem Kreislauf (Boden–Bodenwasser–Pflanze–Tierfutter–Wirtschaftsdünger) gehalten, wodurch lediglich ein Teil der durch die Applikation von Wirtschaftsdüngern eingetragenen Masse an TFA in das aquatische System emittiert wird.

**Abbildung 14: Absolutes TFA-Eintragspotential aus der Anwendung flüssiger Wirtschaftsdünger für die Landkreise und kreisfreien Städte in Deutschland.**



Quelle: eigene Darstellung, TZW.

**Abbildung 15: Flächenbezogenes TFA-Eintragspotential aus der Anwendung flüssiger Wirtschaftsdünger für die Landkreise und kreisfreien Städte in Deutschland.**



Quelle: eigene Darstellung, TZW.

### 5.3.2.2 Pflanzenschutzmittel

24 aktuell in Deutschland genehmigte Wirkstoffe, die in PSM-Produkten verwendet werden, verfügen über mindestens eine kohlenstoffgebundene Trifluormethylgruppe. Da ca. 50 % der Fläche Deutschlands landwirtschaftlich genutzt werden, ist von einer starken flächenhaften Verwendung von PSM auszugehen. Deshalb stellt die Anwendung von PSM eine bedeutende potenzielle Quelle für TFA in der Umwelt dar. Basierend auf dem mittleren jährlichen Inlandsabsatz aller C-CF<sub>3</sub>-haltigen Wirkstoffe in PSM in Deutschland der Jahre 2016–2019 (BVL 2021) und unter der Annahme einer molaren TFA-Ausbeute von 100 % (d. h. Worst-Case-Szenario) ergibt sich für PSM ein theoretisches Bildungspotential von ca. 521 t TFA pro Jahr in Deutschland. Es sei darauf hingewiesen, dass zum aktuellen Zeitpunkt (Stand: November 2022) die Wirkstoffe Flupyrsulfuron-methyl, Flurtamine, Haloxyfop-P und Picoxystrobin nicht mehr in der EU als PSM zugelassen sind.

Um eine räumliche Analyse der Einträge von TFA aus dem Abbau von PSM für Deutschland für einen bestimmten Zeitraum durchführen zu können, bedarf es räumlich differenzierter Informationen zur PSM-Anwendung. Da diese nicht verfügbar waren, wurden Daten (regionale Tiefe: Kreise und kreisfreie Städte) zur Anbaufläche diverser Kulturen/Feldfrüchte aus der Agrarstrukturhebung des Jahres 2016 in Deutschland (Statistische Ämter des Bundes und der Länder 2021a) mit Schätzwerten des Julius-Kühn-Instituts (JKI) zur mittleren ausgebrachten Wirkstoffmenge je PSM und Kultur (JKI 2021) verknüpft. Berücksichtigt wurden dabei lediglich PSM, die über mindestens eine C-CF<sub>3</sub>-Substruktur in ihrem Molekül verfügen. Die Zahlen zu den jährlich ausgebrachten Wirkstoffmengen sind das Ergebnis einer Hochrechnung für Deutschland auf



der Basis der PAPA-Erhebungen (PAPA: Panel Pflanzenschutzmittel-Anwendungen) und existierten lediglich für die Kulturen Winterweizen, Wintergerste, Winterraps, Kartoffeln, Mais, Zuckerrüben, Hopfen, Apfel und Wein. Tabelle 5 zeigt alle PSM-Wirkstoffe die für die Auswertung herangezogen wurden, sowie die Kulturen, in denen die Stoffe zum Einsatz kommen.

**Tabelle 3: Betrachtete PSM-Wirkstoffe, die potentielle Vorläufersubstanzen für TFA sind und in mindestens einem Jahr des Beobachtungszeitraums 2016–2019 in Deutschland zugelassen waren.**

Das „x“ kennzeichnet, in welchen Kulturen ein Wirkstoff jeweils zum Einsatz kommt.

PSM-Wirkstoff	Winterweizen	Winterraps	Wintergerste	Zuckerrübe	Apfel	Hopfen	Kartoffel	Mais	Wein
Beflubutamid	x		x						
Cyflufenamid	x		x		x				x
Diflufenican	x		x		x				
Flazasulfuron									x
Flonicamid	x	x		x	x	x	x		
Fluazifop-P		x		x		x	x		
Fluazinam							x		
Flufenacet	x		x				x	x	
Fluopicolide						x	x		x
Fluopyram	x	x	x		x				x
Flupyrsulfuron-methyl	x								
Flurtamone	x		x						
gamma-Cyhalothrin	x	x	x						
Haloxifop-P (Haloxifop-R)		x		x					
Isoxaflutol								x	
lambda-Cyhalothrin	x	x	x	x	x	x	x	x	x
Metaflumizone							x		
Oxathiapiprolin							x		x
Penoxsulam	x		x						
Picolinafen	x		x						
Picoxystrobin	x	x	x						
Prosulfuron								x	
Pyroxsulam	x		x						

PSM-Wirkstoff	Winterweizen	Winterweizen	Wintergerste	Zuckerrübe	Apfel	Hopfen	Kartoffel	Mais	Wein
tau-Fluvalinat	x	x							
Tembotrione								x	
Trifloxystrobin				x	x	x			x
Triflursulfuron				x					
Tritosulfuron	x		x					x	

Tabelle 4 zeigt exemplarisch die vom JKI geschätzten Wirkstoffmengen von Insektiziden, die im Jahr 2019 in Deutschland in der Kultur Winterweizen ausgebracht wurden, sowie die daraus abgeleiteten potentiell gebildeten Massen an TFA.

**Tabelle 4: Geschätzte Wirkstoffmengen von Insektiziden, die im Jahr 2019 in Deutschland in der Kultur Winterweizen ausgebracht wurden sowie die daraus abgeleiteten potentiell gebildeten Massen an TFA. Wirkstoffe in fett sind potentielle Vorläufersubstanzen von TFA. Datengrundlage: JKI (2021).**

PSM-Wirkstoff	Wirkstoffmenge in kg (Schätzwert)	Theoretische gebildete Masse an TFA in kg <sup>1</sup>
Thiacloprid	42773	-
Etofenprox	20486	-
<b>tau-Fluvalinat</b>	12858	2889
<b>lambda-Cyhalothrin</b>	5949	1495
Cypermethrin	4492	-
Pymetrozin	3698	-
<b>Indoxacarb</b>	2757	590
zeta-Cypermethrin	2566	-
beta-Cyfluthrin	1225	-
Acetamiprid	1212	-
Deltamethrin	716	-
<b>gamma-Cyhalothrin</b>	385	107
Esfenvalerat	161	-

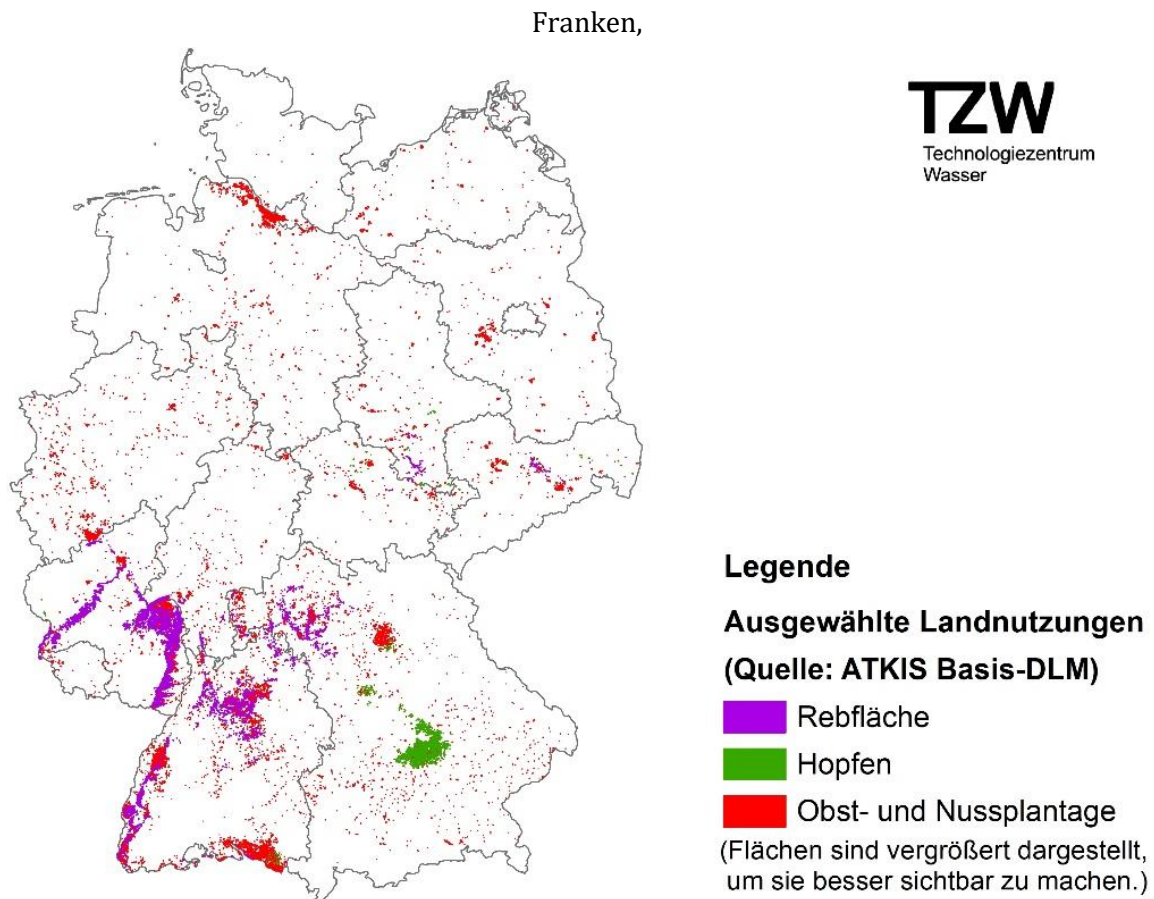
<sup>1</sup>bei Annahme einer molaren TFA-Ausbeute von 100 %

Unter der Annahme einer molaren TFA-Ausbeute von 100 % und der weiteren Annahme, dass keine regionalen Unterschiede in der PSM-Anwendung für diverse Feldfrüchte in Deutschland bestehen, konnte aus diesen Daten die theoretisch aus dem PSM-Abbau eingetragene Masse an TFA für jeden Landkreis bzw. jede kreisfreie Stadt in Deutschland berechnet werden. Da in der Agrarstrukturerhebung des Jahres 2016 für die Kulturen Hopfen, Apfel und Wein keine Angaben

zu den jeweiligen Anbauflächen auf Kreisebene vorlagen, wurde für diese Kulturen auf den ATKIS Basis-DLM Datenkatalog zurückgegriffen (s. Abbildung 16). Die ATKIS-Daten wurden dazu auf Kreisebene aggregiert, um eine einheitliche räumliche Auflösung aller landwirtschaftlicher Kulturen zu erhalten. Tabelle 5 zeigt das theoretische Bildungspotential potentiell TFA-bildender PSM für ausgewählte Kulturen und Jahre. Es wird ersichtlich, dass Winterweizen und Wintergerste mehr als 60 % zum theoretischen TFA-Bildungspotential aller betrachteter Kulturen beitragen, während die Kulturen Wein, Zuckerrübe, Apfel und Hopfen eine untergeordnete Rolle spielen. Dabei ist zu erwähnen, dass die Anbauflächen der letztgenannten Kulturen in Deutschland räumlich stärker konzentriert sind (Abbildung 16).

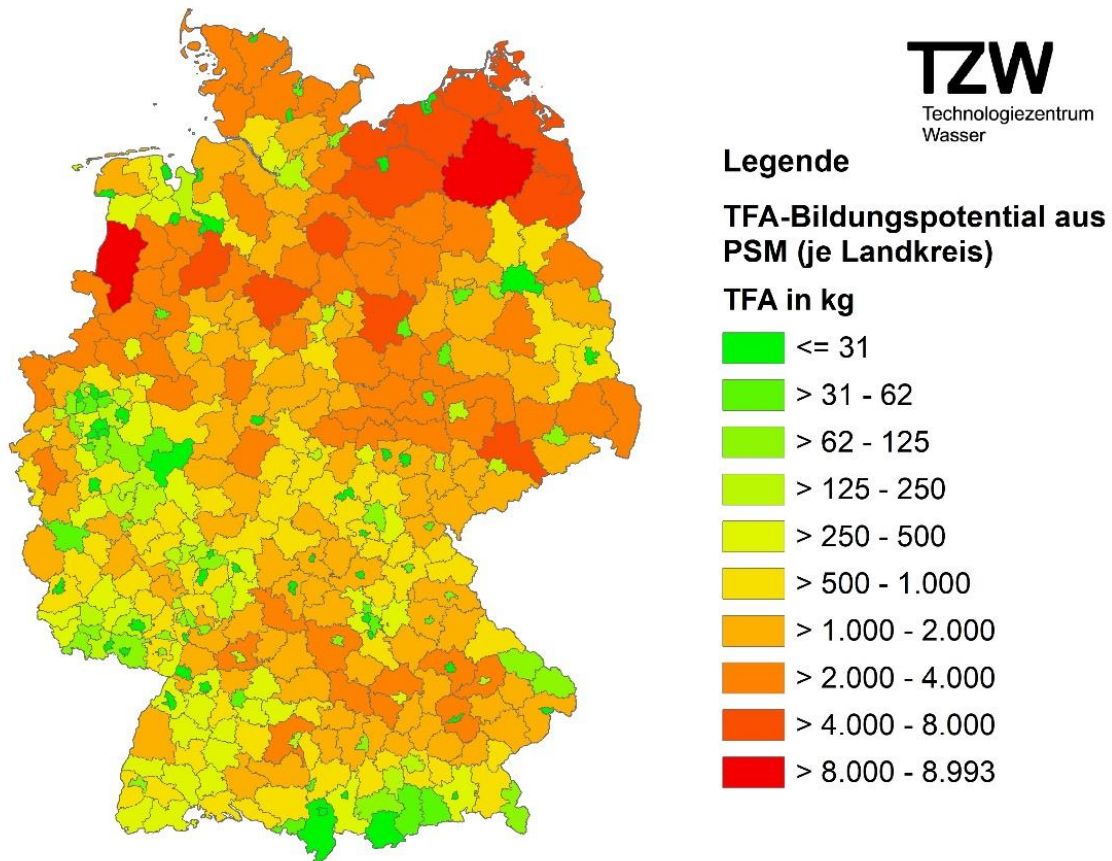
**Abbildung 16: Anbauflächen der Kulturen Reben, Hopfen sowie Obst- und Nussplantagen aus dem ATKIS-Basis-DLM innerhalb Deutschlands.**

---



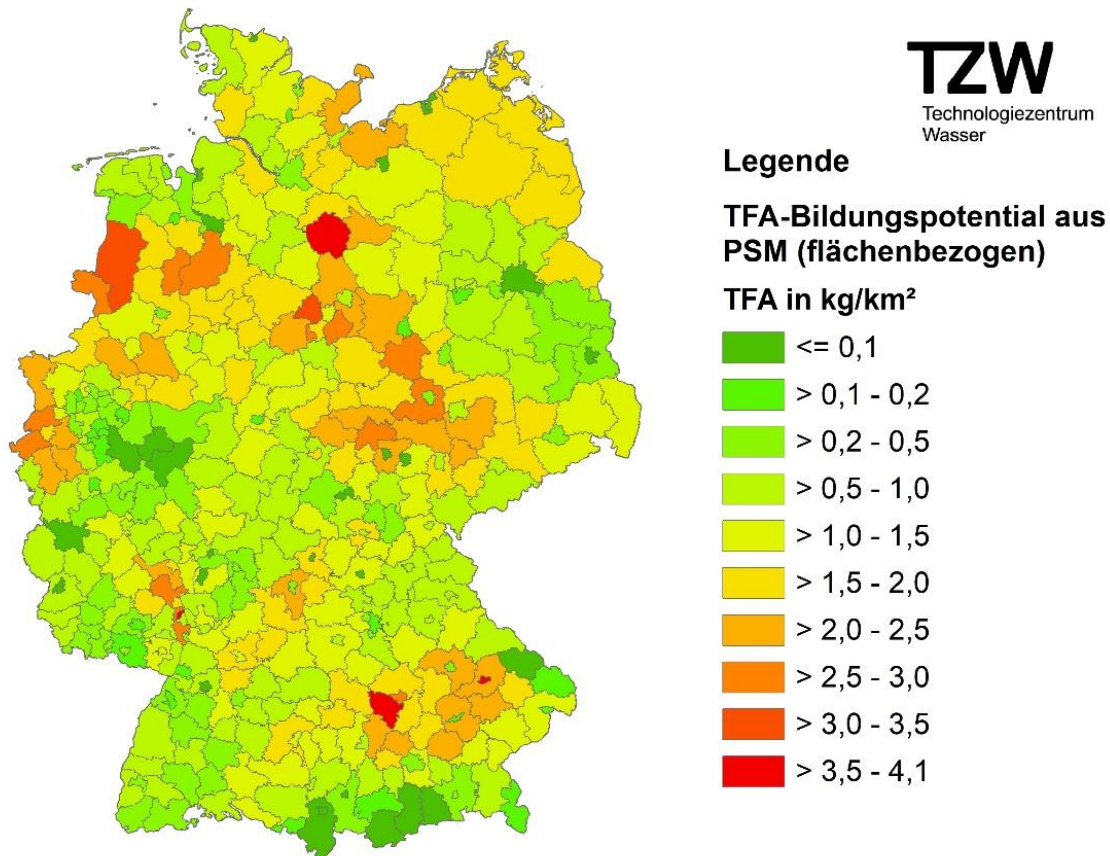
Quelle: eigene Darstellung, TZW; Datengrundlage: GeoBasis-DE / BKG (2021).

**Abbildung 17: Absolute TFA-Bildungspotentiale aus Pflanzenschutzmitteln (PSM) der Landkreise und kreisfreien Städte in Deutschland.**



Quelle: eigene Darstellung, TZW; Datengrundlage: JKI (2021), Statistische Ämter des Bundes und der Länder (2021a).

**Abbildung 18: Flächenbezogene TFA-Bildungspotentiale aus Pflanzenschutzmitteln (PSM) der Landkreise und kreisfreien Städte in Deutschland.**



Quelle: eigene Darstellung, TZW; Datengrundlage: JKI (2021), Statistische Ämter des Bundes und der Länder (2021a).

Die aus den JKI-Daten (JKI 2021) abgeleitete theoretische Masse an TFA (434 t TFA; Mittelwert der Jahre 2016-2019) entspricht ca. 83 % der aus den Daten des Bundesamts für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit (BVL) abgeleiteten theoretischen Masse an TFA (521 t, Mittelwert der Jahre 2016-2019) (BVL 2021). Unterschiede in den potentiell gebildeten TFA-Massen sind insbesondere dadurch erklärbar, dass durch das JKI lediglich für eine Auswahl an Kulturen eine Abschätzung der ausgebrachten Wirkstoffmenge vorgenommen wurde, während die Daten des BVL den Absatz sämtlicher PSM in Deutschland abbilden.

**Tabelle 5: Theoretisches TFA-Bildungspotential potentiell TFA-bildender PSM für ausgewählte Kulturen und Jahre (in Tonnen). Datengrundlage: JKI (2021).**

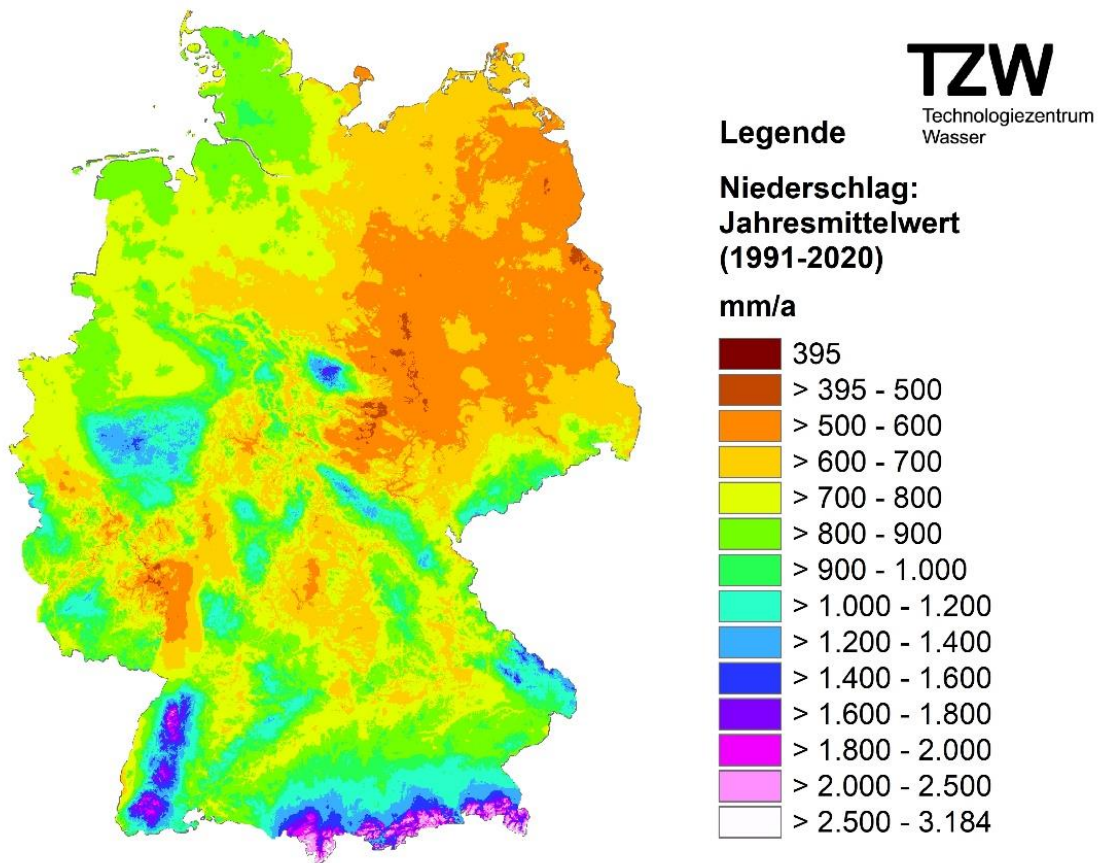
Kultur	2016	2017	2018	2019	Mittelwert 2016-2019 (pro- zentualer An- teil)
Winterweizen	148	154	164	191	164 (38%)
Wintergerste	101	107	117	111	109 (25%)
Mais	44	60	77	71	63 (15%)
Kartoffel	74	71	52	54	63 (15%)
Winterraps	22	28	24	14	22 (5%)
Wein	5,8	4,8	4,4	4,2	4,8 (1,1 %)
Zuckerrübe	2,2	3,7	4,8	4,5	3,8 (1,0%)
Apfel	2,9	3,3	3,3	3,2	3,2 (0,7%)
Hopfen	0,8	0,9	1,3	0,7	0,9 (0,2 %)
Summe	401	433	449	454	434 (100 %)

## 5.4 Niederschlag

### 5.4.1 Datengrundlage

Vom AG wurden Niederschlags-Daten des Deutschen Wetterdienstes (DWD) als .txt-Dateien zur Verfügung gestellt. Diese Daten wurden ins GIS importiert. Es können in Abhängigkeit von den weiteren Auswertungen Jahresmittelwerte (Abbildung 19) oder saisonal differenzierte Werte dargestellt werden.

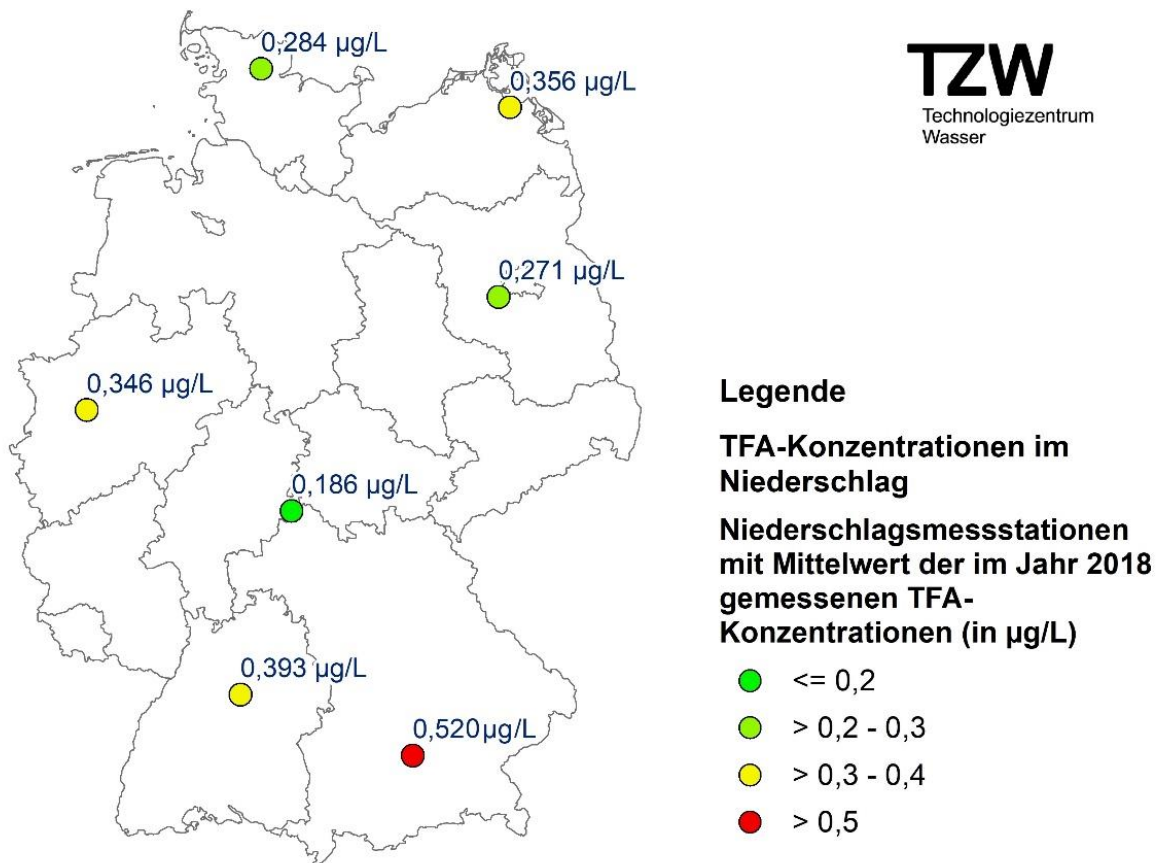
**Abbildung 19: Vieljähriges Mittel (Normalperiode 1991–2020) der Niederschlagshöhe in Deutschland.**



Quelle: eigene Darstellung, TZW; Datengrundlage: DWD (2020).

Die TFA-Messwerte aus dem UBA-Projekt „Persistente Abbauprodukte halogener Kälte- und Treibmittel in der Umwelt“ (Behringer et al. 2021) liegen am TZW vor und wurden für das Projekt freigegeben. Abbildung 20 zeigt eine Auswahl der Ergebnisse. Im Bericht von Behringer et al. (2021) wurde der Niederschlag an acht Messstationen beprobt und auf TFA untersucht. An einer der acht Messstationen (Standort Brocken) kam ein alternatives Probenahmenverfahren zum Einsatz, wodurch nicht die nasse Deposition, sondern die totale atmosphärische Deposition (Summe aus trockener und nasser Deposition) von TFA erhoben wurde. Da im Rahmen des hier vorliegenden Projektes ausschließlich die nasse Deposition von TFA berücksichtigt wurde, wurden die Messwerte des Standorts Brocken nicht verwendet.

**Abbildung 20: Niederschlagsgewichtete mittlere TFA-Konzentrationen im Niederschlag an sieben Stationen in Deutschland (2018).**



Quelle: eigene Darstellung, TZW.

#### 5.4.2 Niederschlagsverteilung in Deutschland

Abbildung 19 zeigt die räumliche Verteilung des langjährigen mittleren Niederschlags in Deutschland im Zeitraum 1991–2020. Die mittleren jährlichen Niederschlagssummen reichen von ca. 400 mm bis ca. 3.200 mm. Die Niederschlagsverteilung in Deutschland ist primär durch einen Höhengradienten sowie einen Ost-West-Gradienten (abnehmende hygri-sche Kontinentalität) geprägt. Die niedrigsten Niederschlagssummen treten in tieferen Becken- und Leelagen im Osten Deutschlands auf. Die höchsten jährlichen Niederschlagsmengen verzeichnen die Höhenlagen der Mittelgebirge (z. B. Schwarzwald, Harz, Rheinisches Schiefergebirge) und insbesondere die Alpen. Die durchschnittliche jährliche Niederschlagssumme in Deutschland der Normalperiode 1991–2020 beträgt ca. 790 mm.

#### 5.4.3 TFA-Gehalte im Niederschlag in Deutschland

Der Eintrag von TFA aus dem oxidativen Abbau von gasförmigen Vorläufersubstanzen in der Atmosphäre gilt nach aktuellem Kenntnisstand als eine der wichtigsten diffusen Quellen von TFA für die nicht-marine Umwelt. Die nasse und trockene Deposition von TFA führt zu einem globalen Eintrag von TFA in diverse Umweltkompartimente, selbst in abgelegenen Regionen mit sehr geringer anthropogener Aktivität (z. B. in der Arktis, siehe Pickard et al. (2020))

Klein (1997) konnte niederschlagsgewichtete TFA-Gehalte in Bayreuth von 0,079 µg/L (Beobachtungszeitraum: April 1995 bis März 1996) bzw. 0,106 µg/L (Oktober 1995 bis September 1996) nachweisen. Eine ähnliche niederschlagsgewichtete durchschnittliche TFA-Konzentration



von 0,116 µg/L wurde für die Schweiz für den Zeitraum von Mai 1996 und Juli 1997 ermittelt. In der aktuellen Studie von Freeling et al. (2020) lag die niederschlagsgewichtete durchschnittliche TFA-Konzentration für Deutschland bei 0,335 µg/L. Diese mittlere Konzentration ist drei- bis viermal höher als in den genannten Monitoringstudien von 1995/96, was auf einen deutlichen Anstieg der TFA-Niederschlagskonzentrationen in Deutschland innerhalb der letzten Jahrzehnte hinweist. Die Analyse archivierter Baumblattproben (Beobachtungszeitraum: 1989–2020) aus der Umweltprobenbank des Bundes auf TFA deutet ebenfalls auf einen signifikanten Anstieg des atmosphärischen Eintrags von TFA in Deutschland innerhalb der letzten drei Jahrzehnte hin (Freeling et al. 2022b).

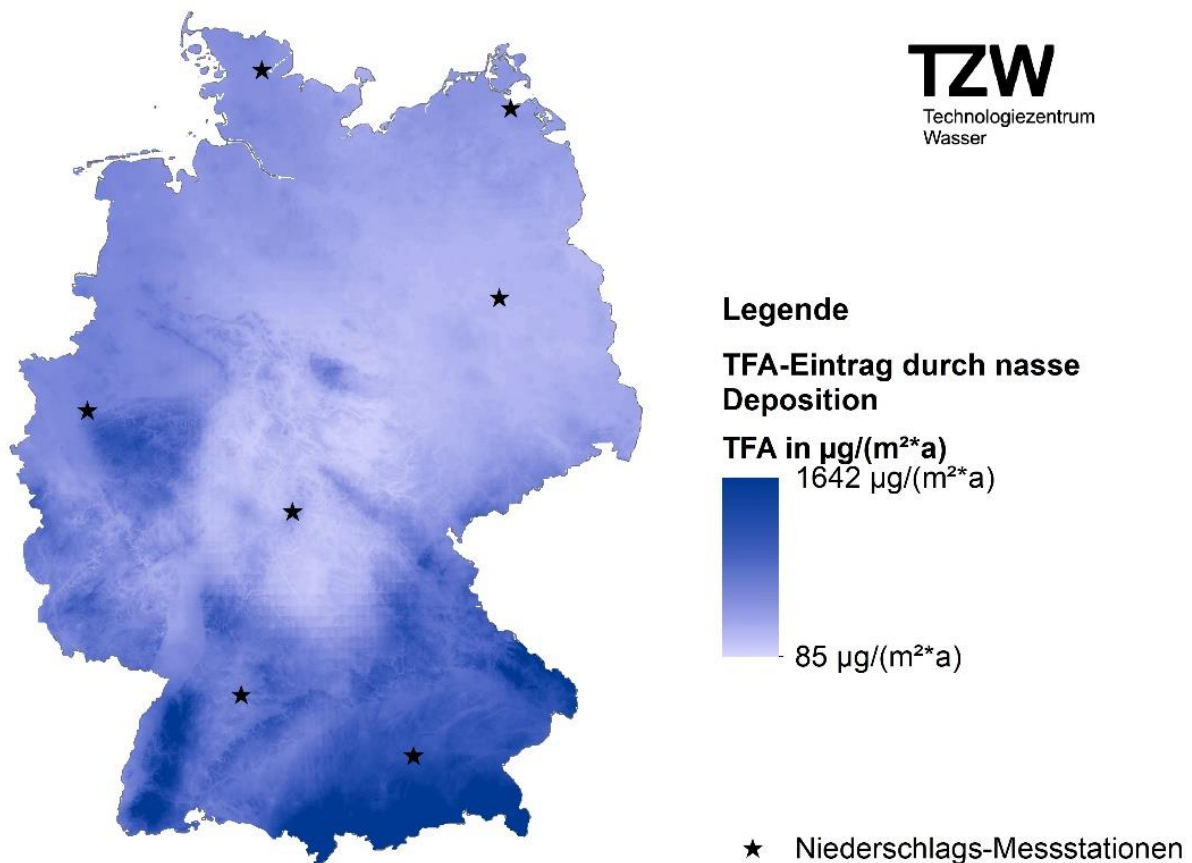
Verantwortlich für die zunehmende atmosphärische Deposition von TFA sind vermutlich primär die steigenden Emissionen gasförmiger Vorläufersubstanzen von TFA. Es kann mit sehr großer Wahrscheinlichkeit angenommen werden, dass der Eintrag von TFA über den Niederschlag global zunehmen wird. Eine maßgebliche Rolle spielen hier die halogenierten Kälte- und Treibmittel. Wie in der Arbeit von Behringer et al. (2021) für Europa (EU-28) gezeigt, ist von einer starken Zunahme der Verwendung und damit der Emission dieser Stoffe, insbesondere der Kältemittel der sog. 4. Generation (z. B. u-HFKW-1234yf und u-HFKW-1234ze(E)), auszugehen. Laut Modellrechnungen wird im Vergleich zum Jahr 2018 die jährliche TFA-Gesamtmenge aus dem Abbau halogenerter Kälte- und Treibmittel um mehr als 300 % bis zum Jahr 2050 ansteigen (Behringer et al. 2021). Die hier getätigten Abschätzungen zum Eintrag von TFA über den Niederschlagspfad basieren auf den im Rahmen einer einjährigen Monitoring-Kampagne ermittelten TFA-Gehalten an sieben Messstandorten in Deutschland (Beobachtungszeitraum: Februar 2018 bis Januar 2019) (Freeling et al. 2020a) und bilden daher nur einen relativ kurzen Zeitraum ab. Da in dieser Studie lückenlos die Gehalte an TFA im Niederschlag über den Zeitraum eines gesamten Jahres bestimmt und die korrespondierenden Niederschlagsmengen der beprobten Niederschlagsereignisse bekannt waren, konnten für die Messstandorte genaue Angaben zum Eintrag von TFA über den Niederschlagspfad gemacht werden. Bezüglich der räumlichen Verteilung des atmosphärischen Eintrags von TFA innerhalb Deutschlands sind jedoch keine präzisen Aussagen möglich.

Freeling et al. (2020a) zeigten, dass – zumindest in Deutschland – die TFA-Konzentration bzw. -Fracht eines Niederschlagsereignisses stärker vom Zeitpunkt als vom Ort dieses Ereignisses abhängt. Es kann daher angenommen werden, dass der Niederschlag keine räumlichen Hotspots erhöhter TFA-Konzentrationen in Wasserkörpern verursacht. Es ist vielmehr davon auszugehen, dass der Eintrag über nasse Deposition zu einer TFA-Hintergrundbelastung von ca. 0,3-0,4 µg/L TFA in Oberflächengewässern in Deutschland führt, da dies der aktuellen mittleren niederschlagsgewichteten TFA-Konzentration des Niederschlags in Deutschland entspricht (Freeling et al. 2020a). In der Studie von Behringer et al. (2021) wurden mit Hilfe eines atmosphärischen Transport- und Chemie-Simulationsmodells nach Henne et al. (2012) die TFA-Niederschlagskonzentrationen in Deutschland aus dem Abbau von u-HFKW-1234yf simuliert. Die Modellergebnisse offenbarten ebenfalls keine klaren Gradienten in der räumlichen Verteilung der TFA-Niederschlagskonzentrationen. Die simulierten TFA-Depositionsraten aus u-HFKW-1234yf zeigen jedoch einen Nord-Süd-Gradienten, mit höheren Einträgen in Baden-Württemberg und Bayern, hervorgerufen durch die größeren Niederschlagssummen in Süddeutschland (Behringer et al. 2021). Auch die Ergebnisse von Freeling et al. (2020a) deuten darauf hin, dass an Standorten mit niedrigen Niederschlagssummen tendenziell weniger TFA durch die nasse Deposition in die terrestrische Umwelt eingetragen wird. Dies wurde dadurch begründet, dass bei geringem Niederschlag ein geringeres Potential zur lokalen Auswaschung des aus Vorläufersubstanzen in der Atmosphäre gebildeten TFA gegeben ist.

#### 5.4.4 TFA-Frachten des Niederschlags in Deutschland

Zur Abschätzung des räumlichen TFA-Eintrags über den Niederschlag in Deutschland wurden zunächst die mittleren niederschlagsgewichteten TFA-Konzentrationen im Niederschlag der sieben Messstationen (Punktinformationen) über eine Inverse Distanzwichtung in die Fläche interpoliert. Bei diesem Interpolationsverfahren wird der Messwert mit einem Gewicht multipliziert, das proportional zum Inversen des Abstands zwischen Schätzpunkt und Messstation ist. Im zweiten Schritt wurde die flächenhafte Information der TFA-Gehalte im Niederschlag mit dem langjährigen Mittelwert der Niederschlagssumme der entsprechenden Rasterzelle multipliziert.

**Abbildung 21: Modellierter jährlicher Eintrag von TFA über die nasse Deposition in Deutschland sowie Lage der Niederschlagsmessstationen in der Studie von Freeling et al. (2020a).**



Quelle: eigene Darstellung, TZW.

Bei Annahme einer mittleren niederschlagsgewichteten TFA-Konzentration von  $0,335 \mu\text{g}/\text{L}$  und einer durchschnittlichen Niederschlagssumme von  $790 \text{ mm}$  ergibt sich eine mittlere nasse TFA-Deposition in Deutschland von jährlich  $264 \mu\text{g}/\text{m}^2$  bzw. insgesamt ca.  $94 \text{ t}$ . Bisher existieren keine Messdaten bezüglich der Masse an TFA, die über trockene Deposition in Deutschland eingetragen wird. Modellrechnungen zur Bildung von TFA in Deutschland aus dem Abbau von u-HFKW-1234yf ergaben einen Beitrag der trockenen Deposition zur gesamten Deposition von ca.  $12 \%$  (Behringer et al. 2021).

Die TFA-Gehalte im Niederschlag an den untersuchten Messstationen in Deutschland wiesen einen ausgeprägten Jahresgang auf, wobei die Gehalte im Sommer deutlich höher lagen als in den Wintermonaten. Die Frühlings- (März bis Mai) und Herbstmonate (September bis November) nahmen hinsichtlich der TFA-Gehalte eine Zwischenstellung ein. Die Differenz zwischen der ge-

ringsten TFA-Mediankonzentration (Januar 2019: 0,042 µg/L) und der höchsten TFA-Mediankonzentration (Juli 2019: 0,789 µg/L) betrug 0,747 µg/L (Behringer et al. 2021). Das Maximum in den Sommermonaten deutet auf einen verstärkten Abbau von gasförmigen TFA-Vorläufersubstanzen in der Atmosphäre hin (erhöhte Konzentration von Hydroxylradikalen, die maßgeblich für den Abbau flüchtiger TFA-Vorläufersubstanzen in der Atmosphäre verantwortlich sind). Trotz der deutlichen Saisonalität der TFA-Gehalte und -Frachten im Niederschlag ist nicht davon auszugehen, dass diese Quelle einen Jahresgang der TFA-Konzentration in Fließgewässern induziert. Der Grund dafür ist, dass TFA durch eine Vielzahl weiterer anthropogener Quellen in die aquatische Umwelt eingetragen wird. Nach aktuellem Kenntnisstand weisen letztere keinen vergleichbaren Jahresgang auf und überprägen aufgrund ihres größeren Beitrags an der TFA-Gesamtfracht die zeitliche Eintragsfunktion der atmosphärischen Deposition. An dieser Stelle sei auch erwähnt, dass der Gesamtabfluss eines Oberflächengewässers nicht nur aus den schnellen Abflusskomponenten Oberflächen- und Zwischenabfluss, die mit nur geringer Zeitverzögerung nach einem Niederschlagsereignis die Vorfluter erreichen, sondern auch durch den Basisabfluss gebildet wird. Die Fließgeschwindigkeiten des Basisabflusses sind im Allgemeinen deutlich geringer als die der Direktabflusskomponenten. Der langfristige Basisabfluss entspricht in etwa der Grundwasserneubildung. Der Gesamtabfluss wiederum ist neben dem Niederschlag von zahlreichen physiogeografischen und hydroklimatischen Faktoren, darunter Topographie, Geomorphologie, Pedologie, Hydrogeologie, Landnutzung und Evapotranspiration, abhängig. Deshalb haben zeitliche Veränderungen der TFA-Gehalte im Niederschlag nicht unmittelbar eine Veränderung der TFA-Gehalte in den Wasserkörpern zur Folge. Dies gilt insbesondere für Grundwasserkörper mit langen Verweilzeiten und damit großen mittleren Grundwasseraltern. Auf eine saisonale Differenzierung des TFA-Eintrags in Grund- und Oberflächengewässer in Deutschland über den Niederschlag wird daher hier verzichtet.

## 5.5 Gemeinsame Betrachtung der Quellen und Eintragspfade

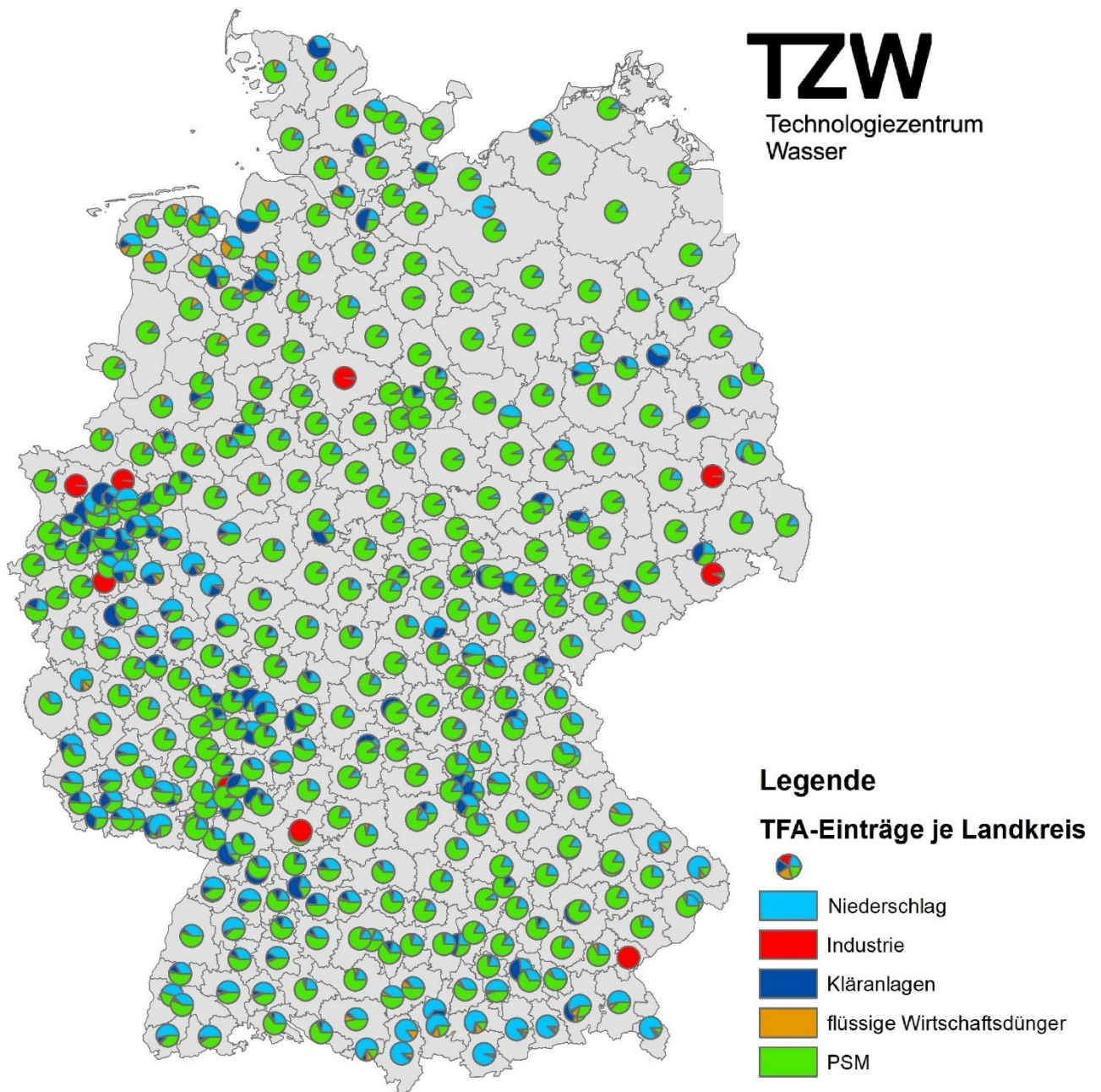
Tabelle 6 gibt einen Überblick über die Größenordnungen der TFA-Freisetzung durch die verschiedenen betrachteten Quellen und Eintragspfade. Für die Emissionen von Industriebetrieben sind keine Zahlen verfügbar (s. Abschnitt 5.1.1). Die erläuterten Beispiele an Neckar und Alz (s. Abschnitt 5.1.2) zeigen jedoch, dass Industriebetriebe einen prägenden Einfluss auf die TFA-Gehalte der umgebenden Gewässer haben können. Mit ca. 434 t/a potentieller TFA-Emissionen tragen die in der Landwirtschaft eingesetzten PSM vermutlich einen bedeutenden Teil der TFA-Einträge bei. Es ist anzunehmen, dass kommunale Kläranlagen sowie flüssiger Wirtschaftsdünger zu einem sehr viel geringeren Anteil zu den Einträgen beitragen.

**Tabelle 6: Durchschnittliche potentielle jährliche TFA-Freisetzung aus verschiedene Quellen und Eintragspfaden.**

	Potentielle TFA-Freisetzung in t/a	Bemerkung / Datenquelle
Industrie	unbekannt; Annahme, dass Betriebe relevant sind	Keine Werte verfügbar (s. 5.1.1)
Kommunale Kläranlagen	22	Theoretische Menge aus Humanarzneimitteln (s. 5.2.1)
Landwirtschaft: PSM	434	JKI-Daten (s. 5.3.1)
Landwirtschaft: flüssiger Wirtschaftsdünger	19	Basierend auf zwei Güllmessungen (s. 5.3.1)
Niederschlag	96	Mittelwerte der Niederschlagsmessungen (s. 5.4.1)

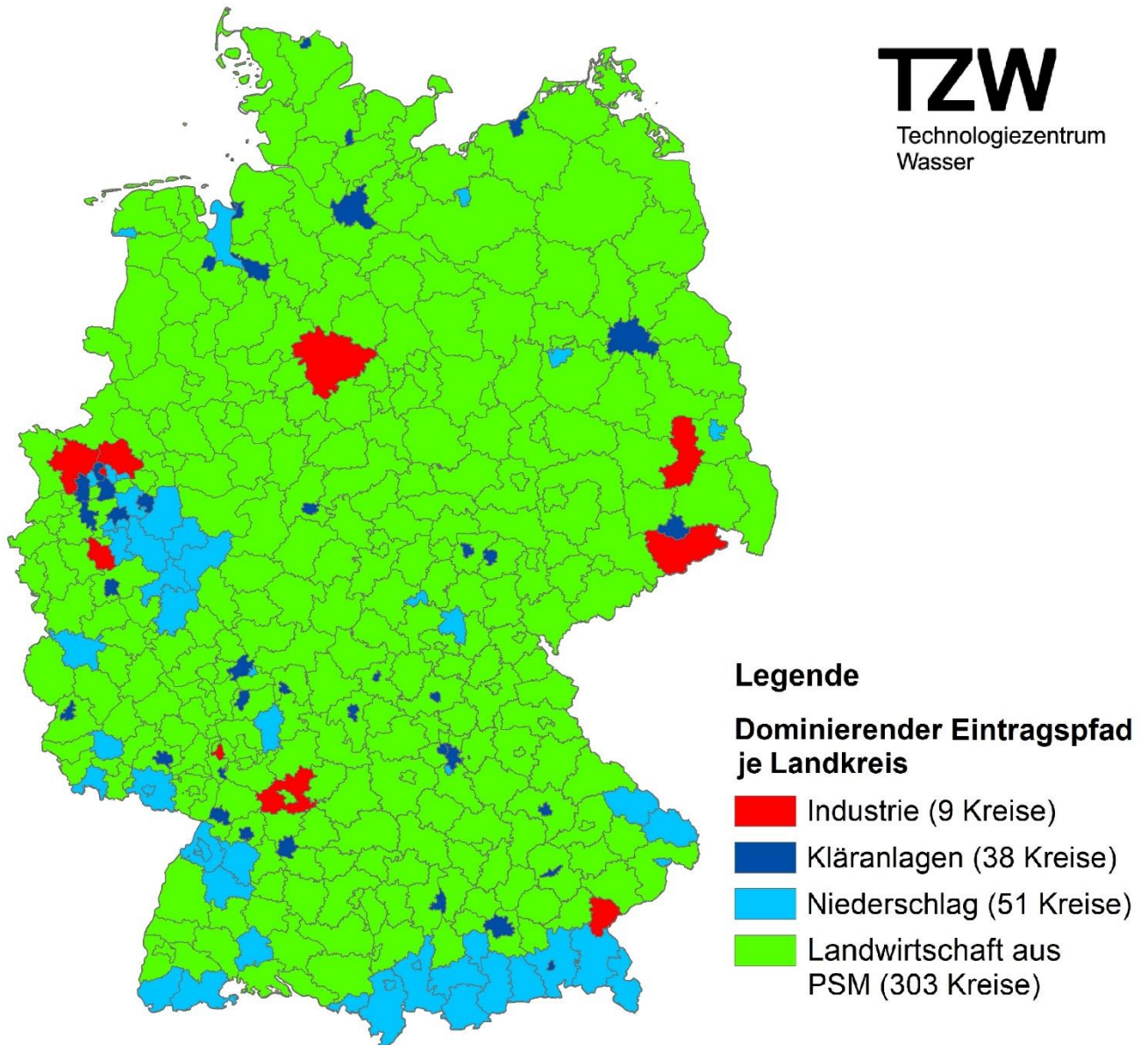
Um eine räumlich differenzierte Aussage zur Bedeutung der verschiedenen betrachteten Eintragspfade treffen zu können, wurden die in Tabelle 6 dargestellten potentiellen Emissionen auf die Landkreise aufgeteilt. Um kg/a-Werte zu ermitteln wurde auf die Informationen aus den Kapiteln 5.1 bis 5.4 zurückgegriffen. Die Industrieemissionen wurden den in Tabelle 1 aufgelisteten Industriebetrieben zugeordnet, welche gemäß E-PRTR-Verordnung Fluoride im Wasser freisetzen und in der chemischen Synthese tätig sind. Abbildung 22 zeigt für jeden Landkreis die Anteile der angenommenen TFA-Emissionen durch die betrachteten Eintragspfade. Auf Grund der starken Gewichtung der Industrieemissionen dominieren diese Emissionen in den betroffenen Landkreisen. In den übrigen Landkreisen scheinen häufig PSM die bedeutendste TFA-Quelle zu sein. In besonders niederschlagsreichen Regionen, in denen zudem ein geringerer Anteil von Ackerflächen vorhanden ist, spielen Einträge über den Niederschlag eine wichtigere Rolle (z. B. im Allgäu). Im Nordwesten Deutschlands ist die Viehdichte vergleichsweise hoch, sodass dort auch die TFA-Einträge aus flüssigem Wirtschaftsdünger im Vergleich zu den meisten anderen Regionen relativ hoch sind. Einträge aus Kläranlagen sind vor allem in kreisfreien Städten dominant. Abbildung 23 zeigt jeweils den dominierenden Pfad je Landkreis. Jeder Landkreis ist also entsprechend des Pfades eingefärbt, der nach den in Kapitel 5.1 bis 5.3 vorgestellten Berechnungen und Überlegungen, den größten Anteil an den TFA-Einträgen ausmacht. An dieser Stelle sei erwähnt, dass bei der gewählten Betrachtung der Eintragspfade auf Ebene der Landkreise Stoffflüsse von TFA zwischen den Landkreisen infolge des TFA-Transports mit dem Grund- und Oberflächenwasser nicht abgebildet werden, was zu gewissen räumlichen Verzerrungen führen kann. Beispielsweise werden Einträge durch einen Industriebetrieb nur dem Landkreis zugeordnet, in dem der Industriebetrieb ansässig ist, auch wenn die TFA-Einträge selbstverständlich auch die TFA-Belastungen in abstromig gelegenen Landkreisen beeinflussen.

**Abbildung 22: Potentielle TFA-Einträge aus verschiedenen Quellen/Eintragspfaden je Landkreis.** Einträge wurden nur in dem Landkreis berücksichtigt, in denen sie erstmals in einen Wasserkörper eintreten. Der TFA-Transport aus anderen Landkreisen über Grund- oder Oberflächengewässer wurde in diese Auswertung nicht einbezogen.



Quelle: eigene Darstellung, TZW.

**Abbildung 23: Dominierender TFA-Eintragspfad je Landkreis (Einträge wurden nur in dem Landkreis berücksichtigt, in denen sie erstmals in einen Wasserkörper eintreten. Der TFA-Transport aus anderen Landkreisen über Grund- oder Oberflächengewässer wurde in diese Auswertung nicht einbezogen).**



Quelle: eigene Darstellung, TZW.

## 6 Korrelationen zwischen Eintragspfaden und Monitoring-Ergebnissen

Die theoretischen Überlegungen zu den möglichen TFA-Quellen und -Eintragspfaden wurden mit gemessenen TFA-Konzentrationen verglichen, um Korrelationen zwischen bestimmten Eintragspfaden und erhöhten TFA-Konzentrationen aufzudecken.

### 6.1 Betrachtung von Landkreisen mit gleichem dominierendem Eintragspfad

Die in Kapitel 5.5 beschriebenen Auswertungen wurden genutzt, um die Landkreise nach dominierendem Eintragspfad zusammenzufassen. Für diese Einheiten wurde jeweils der Mittelwert der Mediane je Landkreis für Oberflächengewässer sowie für Grundwasser ermittelt (s. Tabelle 7). Der Mittelwert dieser Werte über alle Landkreise liegt bei 1,65 µg/L. Der entsprechende Wert für Landkreise, in denen relevante Industriebetriebe ansässig sind (s. Kap. 5.1), liegt mit 2,28 µg/L deutlich über dem Gesamt-Mittelwert. Die gemessenen Konzentrationen in Landkreisen mit einem vergleichsweise hohen Anteil an Ackerflächen sind deutlich höher (1,66 µg/L) als in Landkreisen, in denen Einträge aus Kläranlagen und Niederschlag dominieren (1,06 bzw. 0,67 µg/L).

Die TFA-Konzentrationen im Grundwasser bewegen sich insgesamt auf einem niedrigeren Niveau als die in den Oberflächengewässern, weisen aber die gleichen Tendenzen auf (s. Tabelle 7).

Aus dieser Betrachtung lässt sich ableiten, dass Industrie und PSM eine bedeutende TFA-Quelle darstellen.

**Tabelle 7: Mittlerer Median der gemessenen TFA-Gehalte in Landkreisen mit dem jeweils gleichen dominierendem Eintragspfad (Grund- und Oberflächenwasser).**

Dominierender Pfad je LKR	Mittelwert von Median je LKR (in µg/L) (Oberflächengew.)	Mittelwert von Median je LKR (in µg/L) (Grundwasser)
Industrie	2,28	1,82
Kläranlagen	1,06	0,90
Niederschlag	0,67	0,44
Landwirtschaft (PSM)	1,66	1,12
<b>Gesamt</b>	<b>1,65</b>	<b>1,09</b>

### 6.2 Korrelationsanalyse zwischen TFA-Konzentrationen und potentiellen TFA-Einträgen

Zur Analyse der Korrelation zwischen TFA-Konzentrationen in Grundwasser/ Oberflächengewässern und den berechneten potentiellen Austrägen über die beschriebenen Quellen und Eintragspfade wurde der Rangkorrelationskoeffizient Spearman's Rho ( $\rho$ ) abgeleitet. Dazu wurden die Mittelwerte, Mediane und Maximalwerte der TFA-Konzentrationen an den Oberflächengewässermessstellen der einzelnen Landkreise in Relation gesetzt zu den berechneten theoretischen Einträgen über die verschiedenen Eintragspfade.

Mit  $p$ -Werten zwischen 0,34 und 0,38 (Tabelle 8) zeigt sich ein schwach positiver, monotoner Zusammenhang zwischen potentiellen Einträgen aus PSM und den TFA-Gehalten in den Oberflächengewässern ( $p$ -Wert < 0,01). Zu den übrigen Eintragspfaden konnten mit dieser Methode keine oder nur sehr schwache Korrelationen festgestellt werden.

Die gleiche Auswertung für das Grundwasser zeigt nur schwache Korrelationen (s. Tabelle 9).

**Tabelle 8: Ergebnisse der Spearman-Korrelationsanalyse zwischen TFA-Einträgen und TFA-Konzentrationen in Oberflächengewässern.**

Korrelationskoeffizient Spearman's $\rho$	Median je LKR	Mittelwert je LKR	Maximalwert je LKR
Eintrag über Niederschlag (kg/km <sup>2</sup> *a)	-0,03	0,01	-0,06
Eintrag über Industrie (kg/km <sup>2</sup> *a)	0,07	0,08	0,07
Eintrag über Kläranlagen (kg/km <sup>2</sup> *a)	-0,11	-0,06	-0,13
Eintrag über Gülle (kg/km <sup>2</sup> *a)	0,11	0,16	0,04
Eintrag über PSM (kg/km <sup>2</sup> *a)	0,37	0,38	0,34

**Tabelle 9: Ergebnisse der Spearman-Korrelationsanalyse zwischen TFA-Einträgen und TFA-Konzentrationen im Grundwasser.**

Korrelationskoeffizient Spearman's $\rho$	Median je LKR	Mittelwert je LKR	Maximalwert je LKR
Eintrag über Niederschlag (kg/km <sup>2</sup> *a)	-0,21	-0,21	-0,29
Eintrag über Industrie (kg/km <sup>2</sup> *a)	0,14	0,14	0,14
Eintrag über Kläranlagen (kg/km <sup>2</sup> *a)	-0,01	-0,01	-0,03
Eintrag über Gülle (kg/km <sup>2</sup> *a)	-0,06	-0,06	-0,08
Eintrag über PSM (kg/km <sup>2</sup> *a)	0,20	0,20	0,23



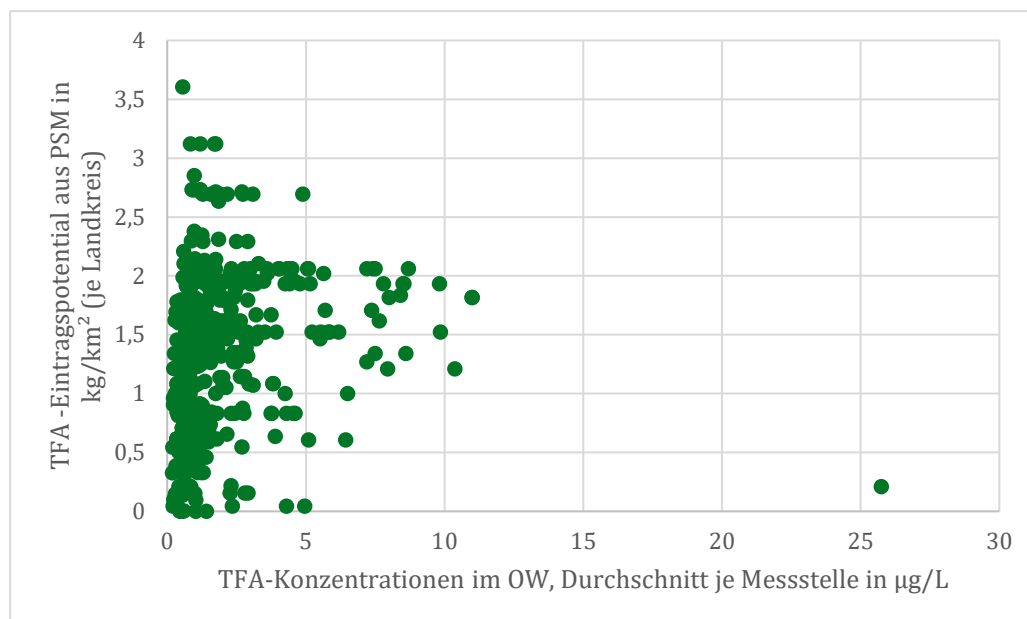
### 6.3 PSM-Einträge und TFA-Konzentrationen in Oberflächengewässern

Da die bisher gezeigten Auswertungen vermuten lassen, dass PSM eine bedeutende Quelle für TFA darstellen, wurde diese Annahme mit weiteren Betrachtungen überprüft.

Die Darstellung der Mittelwerte der TFA-Konzentrationen der einzelnen Oberflächengewässermessstellen in Relation zu den potentiellen TFA-Einträgen aus PSM im jeweiligen Landkreis zeigt, dass es unabhängig von den berechneten Einträgen viele Messstellen mit niedriger TFA-Belastung gibt (Abbildung 24). Dies lässt sich durch die Tatsache erklären, dass die berechneten potentiellen TFA-Einträge auf Annahmen zur PSM-Anwendung beruhen, die die Ausbringung eher überschätzen: Da Daten zur tatsächlichen PSM-Anwendung zum Zeitpunkt der Analyse nicht verfügbar waren (Stand: November 2021), wurde angenommen, dass immer die maximal zulässige Menge an PSM angewendet werden (s. Kapitel 5.3.2.2), was nicht unbedingt der Realität entspricht und daher tendenziell zu einer Überschätzung der PSM-Anwendung führt. Einige Messstellen liegen in Landkreisen, für die hohe potentielle TFA-Einträge aus PSM ermittelt wurden, und weisen dennoch geringe TFA-Konzentrationen auf. Es handelt sich hier um Messstellen im Emsland und im Landkreis Uelzen, die jeweils im Oberlauf von Bächen liegen. Es liegen jeweils zu zwei Zeitpunkten TFA-Messungen vor. Möglicherweise liegen diese Messstellen oberhalb der Flächen, von denen ein Eintrag stattfinden könnte.

Auffällig ist, dass mit zunehmenden potentiellen TFA-Einträgen aus PSM häufiger Messstellen mit erhöhten TFA-Konzentrationen ( $>1 \mu\text{g/L}$ ) auftreten. Dagegen wurden in Landkreisen, in denen auf Grund der Landnutzung keine oder nur geringe Mengen TFA-bildender PSM ausgebracht werden ( $<0,5 \text{ kg TFA aus PSM/km}^2$ ), keine Messstellen erfasst, deren mittlere TFA-Konzentration größer ist als  $0,5 \mu\text{g/L}$ . Ausnahme ist eine Messstelle mit einer durchschnittlichen TFA-Konzentration über  $25 \mu\text{g/L}$ . Sie liegt in einem Landkreis mit einem E-PRTR-registrierten, potentiell TFA-emittierenden Industriebetrieb, der vermutlich für die hohen Messwerte verantwortlich ist.

**Abbildung 24: Darstellung des Zusammenhangs zwischen TFA-Eintragspotential aus PSM und TFA-Konzentrationen in den Oberflächengewässern (OW).**



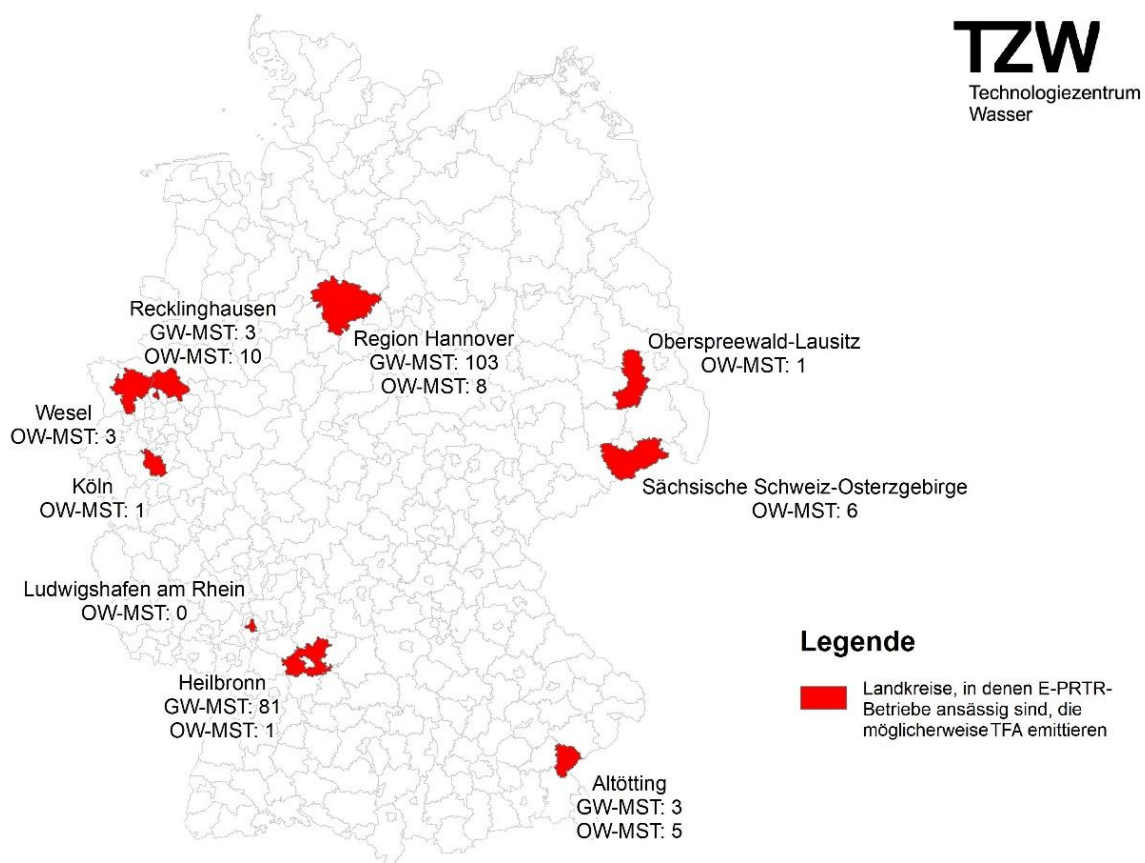
Quelle: eigene Darstellung, TZW.

Insgesamt weisen diese Auswertungen darauf hin, dass bestimmte Industriebetriebe sowie landwirtschaftliche Nutzung von Ackerflächen zu erhöhten TFA-Konzentrationen beitragen.

## 6.4 TFA-Konzentrationen in industriebeeinflussten Landkreisen

Ergänzend zu den beschriebenen Mittelwert-Betrachtungen wurden die Landkreise genauer analysiert, in denen die möglicherweise relevanten Industriebetriebe ansässig sind (s. Abbildung 25). Die Datengrundlage bezüglich der TFA-Konzentration in Gewässern ist sehr heterogen: Während in der Region Hannover für acht Oberflächengewässermessstellen 42 TFA-Analysen vorliegen und für 103 Grundwassermessstellen 203 TFA-Analysen vorhanden sind, gibt es im Landkreis Oberspreewald-Lausitz keine TFA-Messwerte im Grundwasser und lediglich einen TFA-Messwert für Oberflächengewässer.

**Abbildung 25: Landkreise, in denen möglicherweise TFA-Emissionen durch Industriebetriebe stattfinden, mit Anzahl der Grundwassermessstellen (GW-MST) und Oberflächengewässermessstellen (OW-MST), für die TFA-Messungen vorliegen.**



Quelle: eigene Darstellung, TZW.

Die Mittelwerte, Mediane und Maxima aller Messstellen an Oberflächengewässern innerhalb eines Landkreises wurden jeweils gemittelt, sodass diese statistischen Kennzahlen für jeden der in Abbildung 25 gekennzeichneten Landkreise gemittelt vorliegen (s. Tabelle 10). Mit den Grundwassermessstellen in den betreffenden Landkreisen wurde analog vorgegangen (s. Tabelle 11).

Die beiden Auswertungen zeigen sehr große Unterschiede zwischen den TFA-Konzentrationen in den verschiedenen Landkreisen. Da wie in Kapitel 5.1 beschrieben nur wenige Informationen zu den Industriebetrieben vorliegen, sind möglicherweise Betriebe in der Liste enthalten, die zwar mit fluorhaltigen Substanzen arbeiten, aber kein TFA und keine TFA-Vorläufer emittieren. In ihrer Umgebung sind keine erhöhten TFA-Konzentrationen zu erwarten.

In den Landkreisen Altötting, Heilbronn und Recklinghausen liegen vor allem in den beprobten Oberflächengewässern deutlich erhöhte Konzentrationen vor. Die gemessenen Grundwasserkonzentrationen liegen vor allem im Landkreis Altötting und der Region Hannover deutlich über dem Mittelwert. Dies kann auf Grund der vorliegenden Daten nicht mit Sicherheit auf die dort ansässigen E-PRTR-Betriebe zurückgeführt werden. Allerdings ist ein Zusammenhang wahrscheinlich.

**Tabelle 10: Mittelwerte der gemessenen TFA-Gehalte in Oberflächengewässern in Kreisen mit Industriebetrieben, welche gemäß E-PRTR-Verordnung Fluoride in das Umweltkompartiment Wasser freisetzen und in der chemischen Synthese tätig sind.**

Kreis	Anzahl Messstellen	Anzahl Messungen	Mittelwert der Mittelwerte (in µg/L)	Mittelwert der Mediane (in µg/L)	Mittelwert der Maxima (in µg/L)
Altötting	5	53	3,89	3,86	9,63
Heilbronn	1	944	8,41 µg/L	5,70	85,00
Köln	1	65	1,05	0,99	2,30
Oberspreewald-Lausitz	1	2	1,40	1,40	1,80
Recklinghausen	10	642	3,19	3,00	4,91
Region Hannover	8	42	1,15	1,13	1,64
Sächs. Schweiz-Osterzgebirge	6	37	1,69	1,52	2,83
Wesel	3	18	1,46	1,46	1,92
Gesamt	35	1803	2,45	2,28	6,35

**Tabelle 11: Mittelwerte der gemessenen TFA-Gehalte im Grundwasser in Kreisen mit Industriebetrieben, welche gemäß E-PRTR-Verordnung Fluoride in das Umweltkompartiment Wasser freisetzen und in der chemischen Synthese tätig sind.**

Kreis	Anzahl Messstellen	Anzahl Messungen	Mittelwert der Mittelwerte
Altötting	3	7	1,80
Heilbronn	81	85	1,05
Recklinghausen	3	3	0,50
Region Hannover	103	203	2,46

## 6.5 Kläranlagen und TFA-Konzentrationen in Oberflächengewässern

Die bisher durchgeführten Auswertungen zeigen keinen Zusammenhang zwischen Kläranlagen und erhöhten TFA-Konzentrationen. Das Zusammenfassen der Kläranlageneinträge auf Landkreisebene ist jedoch nur begrenzt sinnvoll. Da die Daten zu den Kläranlagen im Gegensatz zu

vielen anderen Daten als Punktinformation verfügbar sind, wurde die Kläranlagendichte unter Gewichtung nach der Ausbaugröße ermittelt. Dabei wurden für die Analyse im GIS verschiedene Nachbarschaftseinstellungen verwendet, so dass der als beeinflusst betrachtete Bereich rund um eine Kläranlage einem Gebiet mit einem Radius von 6, 18 bzw. 30 km entspricht. Die Ergebnisse einer Korrelationsanalyse mit den in den Oberflächengewässern gemessenen TFA-Konzentrationen zeigten keinerlei Zusammenhänge.

## 7 Vorbereitung einer kooperativen Minimierungsstrategie

Aus den in der Datenanalyse zusammengetragenen und ausgewerteten Daten und Erkenntnissen zum Eintrag und Auftreten von TFA aus verschiedenen Quellen und in verschiedenen Umweltmedien wurde ein räumliches Gesamtbild der TFA-Belastungen gewonnen und in einer interaktiven Karte sowie einer StoryMap für eine breite Öffentlichkeit zugänglich gemacht.

Zudem wurden relevante Eintragspfade und konkrete Handlungsfelder identifiziert. Auf dieser Basis sollten in einem Workshop mit relevanten Stakeholdern aus den hier identifizierten Handlungsfeldern erste Ansätze für koordinierte und kooperative Minimierungsstrategien für TFA-Einträge in Gewässer diskutiert und vorbereitet werden.

Um zielführende Diskussionen zu gewährleisten und Ergebnisse zu erhalten, auf denen aufbauend erste Maßnahmen hin zu einer abgestimmten, kooperativen Minimierungsstrategie abgeleitet werden können, wurden zum Workshop gezielt Vertreter\*innen relevanter Bereiche eingeladen. Im Sinne eines erfolgreichen fachlichen Austauschs wurde die Anzahl auf maximal 40 Personen beschränkt, die gezielt per E-Mail eingeladen wurden.

### 7.1 Priorisierung der Handlungsfelder

Aus den Ergebnissen der Datenanalyse wurden hinsichtlich der Minimierung von TFA-Gewässereinträgen drei vorrangige Handlungsfelder abgeleitet:

1. Einträge aus der landwirtschaftlichen Anwendung kritischer PSM
2. Einträge über den Niederschlag resultierend aus der Nutzung halogenierter Gase mit TFA-Bildungspotential, insbesondere Kälte- und Treibmittel
3. Einträge über Emissionen aus fluorchemischer Industrie

Eine künftige Höherpriorisierung von weiteren, z.T. bereits in der Datenanalyse betrachteten, Handlungsfeldern ist nicht auszuschließen. Die dargestellte Priorisierung beruht auf der aktuellen, lückenhaften Datenlage; mit mehr verfügbaren Daten können sich die Prioritäten anders gestalten, so dass möglicherweise weitere Handlungsfelder relevant werden.

### 7.2 Stakeholderworkshop zur Vorbereitung einer kooperativen Minimierungsstrategie

Der Stakeholderworkshop wurde am 05. und 06. Oktober 2022 in den Räumlichkeiten des TZW in Karlsruhe in Form eines Lunch-to-Lunch-Meetings durchgeführt.

Neben Vertreter\*innen des Umweltressorts des Bundes waren vorrangig Akteure aus Institutionen und Einrichtungen eingeladen, die in der Herstellung, Prüfung und Regulierung von TFA und TFA-Vorläufersubstanzen involviert sind, beziehungsweise die von einer TFA-Belastung in ihren Wasserkörpern betroffen sind. Dazu zählten Akteure aus Bundes- und Landesbehörden, Vertreter\*innen von Unternehmen und Verbänden wie Zulassungsinhaber\*innen, Anwender\*innen, WVU, NGOs und Teilnehmende aus der Wissenschaft.

#### 7.2.1 Ablauf

Bis zuletzt wurden Anpassungen im Ablauf vorgenommen um das Programm bestmöglich auf die Teilnehmenden zuzuschneiden und zielführende Diskussionen zu ermöglichen.

Eine Übersicht des finalen Programms beider Tage Tabelle 12 zu entnehmen.

**Tabelle 12: Agenda TFA-Stakeholderworkshop. D1 und D2 steht für die beiden parallel veranstalteten Diskussionsrunden.**

**Mittwoch, 5. Oktober, 14:00 - 18:45 Uhr | „Austausch: Infos, Ergebnisse, Ideen und Beispiele“**

13:30 Uhr | Anmeldung

14:00 Uhr | Begrüßung, Vorstellung der Teilnehmenden und Einführung in das Tagesprogramm | *T. aus der Beek (IWW) / S. Sturm (TZW)*

14:10 Uhr | Einführung in die Thematik und Zielsetzung | *F. Jentzsch UBA*

14:30 Uhr | Vorstellung der Projektergebnisse | *F. Brauer & F. Freeling TZW*

15:45 Uhr | Kaffeepause

Vorträge der Stakeholder

1 | 16:05 Überwachung/Monitoring: „**Befundsituation TFA in MV - Grund und Oberflächenwasser, Kläranlagen**“ | *G. Burucker LUNG*

2 | 16:25 Überwachung/Monitoring: „**TFA Einträge in Gewässer Überwachung/Monitoring Funde und Aufklärung in Bayern**“ | *C. Becker LfU Bayern*

3 | 16:47 TFA in der Regulatorik –**im Pflanzenschutzmittelbereich** | *K. Adlunger UBA*

4 | 17:05 TFA in der Regulatorik – **Allgemeinchemikalien/ REACH** | *D. Sättler UBA*

17:20 – 17:30 Kaffeepause

5 | 17:40 TFA aus PSM – **Blickwinkel Hersteller im IVA** | *M. Winter IVA*

6 | 18:10 Substitution **Kältemittel** | *T. Frank Refolution*

7 | 18:25 TFA aus PSM -Fallbeispiel landwirtschaftliche Kooperation „**Ursachenklärung für TFA Einträge im Funnegebiet (NRW)**“ | *A. Phelan Gelsenwasser*

18:30 Uhr | Zusammenfassung und Tagesabschluss

**Donnerstag, 6. Oktober, 9:00 -13:00 Uhr | „Diskussion und Entwicklung möglicher Minimierungsstrategien“**

09:00 Uhr | Begrüßung, Zusammenfassung des Vortages, Einführung in das Tagesprogramm/ Erläuterung zur Zielsetzung | *T. aus der Beek (IWW) / S. Sturm (TZW)*

Strategiediskussionen in Untergruppen mit anschließender Podiumsdiskussion

**D 1 | PSM als Vorläufer für TFA| Zulassung & Anwendung** | *U. Karges (IWW) / S. Sturm (TZW)*

**D 2 | TFA & Vorläufer unter REACH / Kältemittel | Emissionen / Niederschlag** | *T. aus der Beek (IWW) / F. Brauer (TZW)*

Diskussion im Plenum | *T. aus der Beek; S. Sturm*

12:30 Uhr | Zusammenfassung und Abschluss | *UBA*

## 7.2.2 Diskussionsrunden

Die Themen der Diskussionsrunden des zweiten Workshoptages und die Verteilung der Teilnehmer\*innen auf die beiden Diskussionsgruppen (D1 und D2), wurden, wie der gesamte Workshopverlauf, an die Interessen der teilnehmenden Stakeholder angepasst und mit diesen abgestimmt.

In Vorbereitung des Workshops und um eine gemeinsame Diskussionsgrundlage abseits der Vorträge zu schaffen, waren auf Basis der Projektergebnisse und in Abstimmung mit den betroffenen UBA-Ressorts erste Ansätze für mögliche Maßnahmen hin zu einer kooperativen Minimierungsstrategie stichpunktartig zusammengetragen und den Workshopteilnehmer\*innen im Vorfeld zur Verfügung gestellt worden.

Die abgestimmten Ergebnisse der moderierten Diskussionen wurden schriftlich und als Fotodokumentation festgehalten und anschließend im Plenum vorgestellt.

### 7.2.2.1 Ergebnisse von Diskussionsrunde D1 | PSM

Der Schwerpunkt der Diskussionsrunde D1 lag auf Möglichkeiten der Minimierung von TFA Einträgen aus PSM. Entsprechend setzte sich die Diskussionsrunde aus Herstellervertretern/Industrieverband Agrar (IVA), Wasserwirtschaft - insbesondere WVU -, Vertreter\*innen von Länderumweltbehörden, den Bundesbehörden für Umwelt und Landwirtschaft (UBA, BVL) und der Landwirtschaftskammern - als Interessenvertretung der Anwender - zusammen.

#### D 1: PSM | Diskussionsschwerpunkte und Statements

Generelle Statements aus der Diskussionsrunde:

- ▶ Die Sanierung von TFA-kontaminierten Medien (End-of-pipe-Lösung) scheidet als Minimierungsmaßnahme aus.
- ▶ Eine rückwirkende Quellenzuordnung ist nicht/schwer möglich.
- ▶ Die sofortige Substitution der CF<sub>3</sub>-Gruppe in PSM-Wirkstoffen ist noch nicht möglich.
- ▶ Lösungen können sowohl in ordnungsrechtlichen Ansätzen oder Kooperationen liegen
- ▶ Wäre TFA in den Tochtrichtlinien zur WRRL (Grundwasserrichtlinie (2006/118/EG) und Richtlinie zu Umweltqualitätsnormen (UQN) im Wasserbereich (2008/105/EG)) sowie in den zugehörigen nationalen Verordnungen geregelt, würde das Verschlechterungsverbot greifen.

Konsens herrschte darüber, dass unterschiedliche Maßnahmen zur Umsetzung teils sehr unterschiedlicher Zeithorizonte und Skalenebenen (EU – national – lokal) bedürfen.

Zu den diskutierten Ansätzen auf nationaler und lokaler Ebene zählen:

- ▶ „Maßnahmenbewertung“: Es werden flächenmäßige Daten zu Maßnahmen benötigt – (Analytik, Monitoring, Dokumentation, Bewertung)
- ▶ „Kooperativer Ansatz“: Mit dem Ziel der Weiterentwicklung/Ausweitung kooperativer Ansätze und Beratung; Einschätzung und Ausweisung besonders vulnerabler Gebiete
- ▶ „Weiterentwicklung des integrierten Pflanzenbaus“
- ▶ „TFA-Informationskampagne“

Mit Blick auf die Ebene der europäischen Union (EU) wurde kontrovers über die Frage diskutiert, nur noch Ökolandbau in Wasserschutzgebieten zuzulassen. Ähnliches sieht der aktuelle Verordnungsentwurf zur nachhaltigen Anwendung von Pflanzenschutzmitteln (engl. *Sustainable use regulation*, SUR) im Rahmen des European Green Deal vor, der zum Erreichen des „50%“-Zieles bis 2030 ein Einsatzverbot aller Pestizide in empfindlichen Gebieten fordert (SUR, 2022).

Konkret wurden auch Substitutionsmöglichkeiten auf verschiedenen Ebenen für TFA-bildende PSM diskutiert. Dazu zählten die Umverteilung von Anbauflächen (Anwendungen außerhalb vulnerabler Gebiete), die Massenreduktion der tatsächlich angewandten Wirkstoffmengen über die Zeit bzw. pro Einzelanwendung, der gezielte Ausschluss bestimmter Kulturen sowie generelle Anwendungsbeschränkungen mit Wirkstoffbezug – etwa in Form eines Wirkstoffkontos für bestimmte Flächen.

Momentan existieren noch keine biologischen Pflanzenschutzmittel - also Substanzen natürlichen Ursprungs - die als Alternativen für bspw. Flufenacet eingesetzt werden könnten. Hinsichtlich des aufwendigen Prozesses, der nötig ist, um Innovationen in den Markt zu bringen, wurde mehrfach auf entsprechenden Förderungs- und Forschungsbedarf verwiesen. Überwiegend Konsens herrschte darüber, dass diese Innovationen trotz allem angestoßen werden sollten, bzw., etwa im Bereich der Entwicklung von Alternativen zu PSM-Wirkstoffen mit C-CF<sub>3</sub>-Gruppe, bereits angestoßen wurden. Auch Versuche zur Umstellung der Bewirtschaftung in besonders vulnerablen Gebieten über Flächentausch sind in Form einer Kooperation von Pflanzenschutzmittelindustrie, den örtlichen WVU und Landwirten angelaufen, wie zuvor im Vortrag zum Funnegebiet erläutert worden war.

Trends und offene Fragen aus der Diskussion:

- ▶ Herstellerfirmen haben sich zu einer TFA-Taskforce zusammengeschlossen, um TFA in der Zulassung von PSM zukünftig zu adressieren
- ▶ Der bereits bestehende Austausch zwischen UBA und IVA soll verstärkt und künftig auf BVL und BfR ausgeweitet werden.
- ▶ Bei singulärer Betrachtung werden oft Folgen für andere Schutzziele übersehen → dies muss aber in die Risikobewertung eingehen
- ▶ Laut der Verordnung (EG) Nr. 1107/2009 (Pflanzenschutzmittel-VO) ist Vorsorge ≠ Risiko

### 7.2.2.2 Ergebnisse von Diskussionsrunde D2 | RKA

Der Diskussionsschwerpunkt der Untergruppe D2 lag einerseits im Bereich der fluorchemischen Industrie auf der Minimierung von punktuellen Emissionen von TFA und TFA-Vorläufersubstanzen, die unter die REACH-VO fallen. Als weiterer, spezifischer Schwerpunkt wurden die ebenfalls in den Geltungsbereich der REACH-VO fallenden fluorierten Kältemitteln, welche den ubiquitären TFA-Eintrag über den Niederschlag mit verursachen, in dieser Untergruppe diskutiert. Aufgrund fehlender Resonanz bzw. Absagen der eingeladenen Industrievertreter\*innen musste die Diskussion in dieser Gruppe ohne die Standpunkte der Hersteller/Inverkehrbringer auskommen. Zu den Teilnehmenden zählten neben UBA Vertreter\*innen der entsprechenden Ressorts auch Teilnehmer\*innen aus der WVU, der Umweltwissenschaft, der Kältetechnik und NGOs.



## D 2: RKA<sup>5</sup> Diskussionsschwerpunkte und Statements\*

### Generelle Statements:

- ▶ Durch das UBA initiiert sollte die Einrichtung eines gezielten bundesweiten Umweltmessprogramms erfolgen, welches repräsentativ punktuelle und flächenhafte Einträge dokumentiert; Folgen und Maßnahmen sind mit den Ergebnissen aus diesem Messprogramm zu verknüpfen
- ▶ Wasser-, Umwelt- und Anlagenrecht sind besser zu verknüpfen, bzw. sollten unter Rückgriff auf Daten aus den chemikalienrechtlichen Regelungen mehr aufeinander abgestimmt sein, damit zumindest als Punktquelle erfassbaren Einträgen soweit als möglich Rechnung getragen werden kann
- ▶ Problembewusstsein schärfen → Minimierungsgebot (z.B. aus der europäischen WRRL) vs. 60 µg/L Trinkwasser-Leitwert<sup>6</sup>; hier sind bei Maßnahmen die verschiedenen Ebenen zu berücksichtigen/anzusprechen: Lokal-Bundesland-National-EU
- ▶ Eine flächendeckende Aufrüstung kommunaler Kläranlagen, die vorrangig häusliche Abwässer behandeln, bietet unter Berücksichtigung sozioökonomische Aspekte vermutlich wenig Minimierungspotential

### (Fluorchemische) Industrie als Emissionsquelle:

- ▶ Mittel- bis langfristig wird über die PFAS Beschränkung/essenzielle Nutzung eine gewisse Regulation erwartet
- ▶ Schärfung der Grundwasser-VO inkl. der Ausarbeitung von Folgen und Maßnahmen
- ▶ Information an lokale Behörden über Stoffe und Mengen
- ▶ Einrichtung eines flexiblen Emissionskatasters
- ▶ Einsatz angepasster Luftfilter für die Abgasbehandlung
- ▶ Geringere Einleitkonzentrationen durch verbesserte Abwasserbehandlung, z.B. Umkehrosmose
- ▶ Aufnahme von TFA in die betriebliche Eigenüberwachung

### Kältemittel:

- ▶ Substitution von fluorierten Treibhausgasen durch natürliche Kältemittel

### Medizinischer Bereich

- ▶ Empfehlungsliste für Ärzte zur Substitution von Human- und Tierarzneimitteln, die eine C-CF<sub>3</sub>-Gruppen enthalten
- ▶ Umweltverhalten bei Arzneimittelzulassung tatsächlich berücksichtigen
- ▶ Verbraucherinfos sollten entsprechend angepasst werden

<sup>5</sup> TFA-Vorläufer Substanzen außer PSM, dazu zählen u.a.: Unter REACH regulierte, fluorierte Chemikalien, Kälte – und Arzneimittel

<sup>6</sup> Näheres zur Einordnung des TFA-Trinkwasserleitwertes unter: [UBA Einordnung TFA Leitwert \(umweltbundesamt.de\)](https://www.umweltbundesamt.de)

\*Reihenfolge der Priorisierung durch die Diskutanten

### 7.2.2.3 Überblick zur Plenumsdiskussion

In der abschließenden Plenumsdiskussion wurde aus dem Pflanzenschutzmittelbereich u.a. die Frage nach grundsätzlichen, regulatorischen oder kooperativen, lokalen Maßnahmen wieder aufgegriffen und gegeneinander abgewogen. Überwiegend Konsens herrschte darüber, dass es multipler Ansätze – auf sehr unterschiedlichen Ebenen – zur Minimierung von TFA-Einträgen in Gewässer bedarf.

Dabei wurde der kooperative Ansatz als zwar lokal begrenzt, aber dafür u.U. recht zeitnah umsetzbar eingeordnet, wie das in Vortrag 7 (Tabelle 12) gezeigte Fallbeispiel im Funne-Gebiet zeigt. Unter Beteiligung von betroffenen Wasserversorgern, der lokalen landwirtschaftlichen Kooperation im Einzugsgebiet, dem IVA und weiteren wurde eine Ursachenklärung für TFA-Einträge in der Funne durchgeführt, eines Nebengewässers der trinkwasserrelevanten Stever. Durch Befragungen und eine Modellierung des Wasser- und Stofftransports mittels des „Soil & Water Assessment Tools“ (SWAT) wurde die Anwendung von Flufenacet als wichtigste Quelle identifiziert, gefolgt von Diflufenican- und Tritosulfuronanwendungen. Aus mehreren Szenarien zur Risikominderung auf den ermittelten, besonders vulnerablen Flächen wurde der freiwilligen Flufenacet-Verzicht im Maisanbau als praktikabel für diese Kooperation identifiziert und wird ab 2023 als Minderungsmaßnahme eingeführt. Auch wenn noch keine abschließenden Ergebnisse vorliegen können, die den Minimierungserfolg schlussendlich beziffern, so ist doch schon die Identifikation der vulnerablen Gebiete und der gebietsspezifisch relevantesten Wirkstoffe ein wesentlicher Schritt auf dem Weg lokale TFA-Einträge ihren Quellen zuzuordnen und Gegenmaßnahmen zu ergreifen.

Durch die Ausweisung von für die Trinkwasserversorgung besonders vulnerablen Gebiete und durch den direkten Reduzierungspfad über die ausgebrachten PSM können Trinkwassergewinnungen unmittelbar vor TFA-Einträgen geschützt werden. Somit bieten Kooperationen lokal das Potential, die Probleme zu lindern. Zudem könnten kooperative Ansätze, so sie erfolgreich sind, ggf. auch in künftige Regulationen eingearbeitet werden. Generell werden kooperative Einzelprojekte (z.B. Fundaufklärung) als lokal sinnvoll eingeschätzt, jedoch lösen sie nicht das Problem der erwarteten, flächendeckend steigenden TFA-Einträge in Deutschland. Um die Frage der TFA-Einträge final und flächendeckend zu lösen bedarf es grundsätzlicher regulatorischer Anstrengungen, auch auf EU-Ebene. Ohne eine abgeschlossene, harmonisierte Bewertung des Metaboliten im Rahmen des EU-Wirkstoffgenehmigungsverfahrens, ist die Vergabe von Anwendungsaufgaben für Produkte auf nationaler/zonaler Ebene erschwert. Aktuell wird die erneute Genehmigung von Flufenacet geprüft. Hier ist TFA erstmalig als Bodenmetabolit für Flufenacet identifiziert und deshalb in Grundwassermodellierungen berücksichtigt worden (EFSA, 2017). Bei der aufgrund der hohen Grundwasserwerte durchgeführten Relevanzbewertung wurde TFA als nichtrelevanter Metabolit (nrM) für Flufenacet eingestuft. Ein Metabolit wird als nicht relevant gewertet, wenn seine pestizide Aktivität weniger als 50 % der Muttersubstanz beträgt, er keine Hinweise auf toxikologische Eigenschaften aufweist, die bei entsprechender Exposition ein gesundheitliches Risiko für Verbraucher bedingen können (EC, 2021). Dennoch können diese Substanzen zunächst nicht absehbare und bei genügend hoher Persistenz sogar generationsübergreifende Restrisiken bergen. Auch das langfristige Risiko möglicher, nachteiliger Auswirkungen auf die Umwelt kann oft nicht mit hinreichender Genauigkeit abgeschätzt werden bzw. können diese Auswirkungen nicht ohne Weiteres durch Regulierungsmaßnahmen rückgängig gemacht werden (Hale et al., 2020).

Der wesentliche Unterschied im Umgang zwischen nrM und relevanten Metaboliten (rM) ist, dass rM bei der Beurteilung des Grundwasserrisikos wie Wirkstoffe behandelt werden, für sie gilt im Pflanzenschutzrecht ein Grenzwert von 0,1 µg/L gemäß Grundwasserrichtlinie. Für die sogenannten nrM bestehen keine einheitlichen, verbindlichen Grenzwerte. Der in der Bewertungsleitlinie der Europäischen Kommission genannte Richtwert von 10 µg/L pro Anwendungsjahr wird aktuell in Deutschland als Bemessungsgrenze verwendet, ist jedoch aktuell (Stand: Dezember 2022) nicht im Grundwasser- oder Trinkwasserrecht verankert.

Dass PSM mit Wirkstoffen, die C-CF<sub>3</sub>-Gruppen enthalten, eine Eintragsquelle für TFA darstellen, wurde im Plenum als generell unstrittig angesehen. Weiterhin Klärungsbedarf herrscht allerdings bezüglich der jeweiligen Höhe der Beiträge, sprich der Umsetzungs- bzw. Formierungsrate der einzelnen Wirkstoffe zu TFA. Aufgrund fehlender, öffentlich zugänglicher Daten war in der Datenanalyse des Projektes ein aus Vorsorgegesichtspunkten notwendiger, konservativer Ansatz zur Abschätzung der Formierungsraten gewählt worden (s. Kap. 5.3.2.2). Im Vortrag des IVA hingegen wurden für 12 von 13 gezeigten C-CF<sub>3</sub>-enthaltenden PSM Formierungsraten von unter 100% Umsetzung gezeigt, die in konkreten Metabolismusstudien für laufende Wiedergenehmigungsverfahren zu PSM-Wirkstoffen ermittelt wurden. Die Bildungsrate für das als TFA-Vorläufer in Deutschland mengenmäßig besonders relevante Flufenacet liegt allerdings auch in diesen Studien mit 73% sehr hoch, das im Beispiel der Funne-Kooperation untersuchte Tritosulfuron mit 78 – 117% sogar noch höher (enthält zwei C-CF<sub>3</sub>-Gruppen). Hingegen wird TFA für das im Beispiel des Funnegebietes ebenfalls als problematisch identifizierte Diflufenican nicht als relevanter Bodenmetabolit eingestuft.

Intensiv wurde im Plenum auch der Monitoring- und Überwachungsbedarf für TFA-Einträge aus anderen Industriezweigen diskutiert.

Es herrscht weiterhin Unkenntnis darüber, welche (Industrie-) Standorte potenziell TFA oder TFA-Vorläufersubstanzen emittieren und in welchen Mengen. Daher wurde die Notwendigkeit zum Kenntnis-/Informationsgewinn über ein Melderegister bzw. ein flexibles Emissionskataster betont. Zwar ist die Information über Einsatzgebiete von Industriechemikalien Bestandteil der REACH Registrierungen, diese beschreiben die Verwendung allerdings nur generisch und in der Regel ohne Bezug auf reale Standorte in der EU. Entsprechend sind Rückschlüsse auf einzelne Emittenten auf nationaler oder EU-Ebene nicht möglich. Zudem besteht bei der Trinkwasserversorgung über Uferfiltrat aus Oberflächengewässern das Problem, dass zwar für die Trinkwasserversorgung vulnerable Gebiete ausgewiesen werden können. Der für Funde von TFA oder von relevanten TFA-Vorläufersubstanzen maßgebliche Einleiter ins Oberflächengewässer kann jedoch auch flussaufwärts, wenige Kilometer vor dem ausgewiesenen Gebiet liegen, so dass das Schutzziel ins Leere läuft.

Aufgrund der noch unzureichenden Informationslage wurde ein bundesweites, langfristig angelegtes Messprogramm zur Beweissicherung, aber auch zur Ableitung von Trends sowie als Mittel zum neutralen Informationsgewinn befürwortet. Zudem sollten über die Abwasser-VO und Eigenüberwachung Daten zu Emissionswerten gefordert werden. Dafür wären in jedem Fall die entsprechenden rechtlichen Voraussetzungen zu schaffen. Bisher werden Emissionsdaten durch die Industrie vielfach entweder nicht erhoben oder mit Verweis auf mögliche Rückschlüsse zu Produktionsprozessen und damit Betriebsgeheimnissen zurückgehalten.

## 8 Ansätze für Minimierungsstrategien – Auswertung von Datenanalyse, der Literaturrecherche im Vorfeld des Workshops und der Workshopergebnisse

Aus den Ergebnissen der räumlichen Datenanalyse, den Diskussionen und Workshopbeiträgen sowie den im Vorfeld des Workshops zusammengetragenen Ideen, werden sowohl einige Ansätze für Minimierungsstrategien abgeleitet, aber auch Kenntnislücken identifiziert und erste Ansätze zu ihrer Schließung ermittelt.

Die umfangreiche Datenrecherche zu Projektbeginn zeigte, dass in vielen Bereichen nur unzureichende Informationen verfügbar sind. Dies betrifft sowohl Daten zu TFA-Konzentrationen in verschiedenen Umweltmatrices als auch Informationen zu den möglichen TFA-Quellen:

- ▶ Informationen zu TFA-Konzentrationen in Grund- und Oberflächengewässern liegen in manchen Bundesländern in guter räumlicher und / oder zeitlicher Auflösung vor und konnten zum Teil durch von Wasserversorgern durchgeführte Messungen ergänzt werden. In vielen Gegenden dagegen ist die Datenlage nicht ausreichend für statistisch robuste Auswertungen.
- ▶ TFA-Messungen im Niederschlag wurden in Deutschland bisher im Rahmen eines vom Umweltministerium geförderten Projektes (Behringer et al. 2021) durchgeführt und liegen in sehr guter zeitlicher Auflösung vor, aber nur für sieben über Deutschland verteilte Messstellen. Aussagen zum atmosphärischen TFA-Eintrag für die gesamte Fläche von Deutschland sind daher mit Unsicherheiten behaftet.
- ▶ Informationen zur Ausbringung von PSM, die TFA-bildende Wirkstoffe enthalten, konnten nur aus geschätzten ausgebrachten Wirkstoffmenge und den Informationen des statistischen Bundesamtes zu Anbauflächen je Landkreis abgeleitet werden. Tatsächliche PSM-Ausbringungsmengen werden von den Landwirtschaftsbetrieben zwar erfasst, sie werden in der Regel jedoch nicht weitergegeben und stehen deshalb nicht für wissenschaftliche Betrachtungen zur Verfügung. Ab 2028 müssen Anwendungsdaten jedoch durch die neue Verordnung über Statistiken zu landwirtschaftlichen Betriebsmitteln und zur landwirtschaftlichen Erzeugung (Statistics on Agricultural Input and Output – SAIO) EU-weit digitalisiert zur Verfügung gestellt werden.
- ▶ Informationen zur Lage von Industriebetrieben, die TFA oder seine Vorläufersubstanzen emittieren, und Angaben zu den über diesen Pfad in die aquatische Umwelt eingetragenen Mengen sind nicht verfügbar. Zur Identifikation potentiell relevanter Industriebetriebe in Deutschland konnte lediglich auf öffentlich zugängliche Daten des PRTR-Schadstoffregisters und REACH zurückgegriffen werden. Im erstgenannten wird TFA aber nicht als Einzelsubstanz ausgewiesen, sondern im besten Fall unter einem unspezifischen Summenparameter (z.B. über Anteil von Fluoriden im Abwasser) erfasst, so dass in Abhängigkeit von den branchenspezifischen Berichtspflichten die Einträge von TFA und seinen Vorläufern sowohl über- als auch unterschätzt werden können. Zu (kleineren) Industriestandorten, die nicht unter die E-PRTR-Verordnung fallen, liegen keinerlei Informationen vor. Zudem ist unbekannt, ob und in welchem Umfang die identifizierten Betriebe tatsächlich TFA in die aquatische Umwelt emittieren. Unter REACH sind wie bereits an anderer Stelle angesprochen fast ausschließlich generische Beschreibungen der Verwendungsbedingungen vorhanden, somit sind bestenfalls auch nur überschlägige Schätzungen zu Eintragungsmengen von TFA oder TFA-Vorläufersubstanzen in die aquatische Umwelt möglich.  
Großflächige Monitoringprogramme zur Ermittlung von TFA-Emissionen durch die Industrie

sind mit einem nicht vertretbaren Aufwand verbunden, da jeder Standort unterschiedliche Stoffe in unterschiedlichen Mengen zu unregelmäßigen Zeitpunkten emittiert. Es wären deshalb sehr viele Probenahmen mit breitem Parameterspektrum erforderlich um auch TFA-Vorläufersubstanzen zuverlässig zu erfassen. Ein Monitoring wäre deshalb vor allem sinnvoll, wenn bereits Informationen zu möglichen Emissionen vorliegen, bspw. bei den momentan vier aktiven Registranten für Trifluoessigsäure unter der REACH-Verordnung (ECHA 2022), die in Deutschland ansässig sind. Die Ergebnisse dieser Monitoringprogramme könnten auch dazu beitragen, die Einflussnahme einzelner Betriebe auf die Umweltkonzentrationen besser zu verstehen.

Die mit Zahlenwerten belegten Ergebnisse zu Quellen und Eintragspfaden sind deshalb nur eingeschränkt belastbar. Durch die zur Korrelationsanalyse gewählten Methoden und Ansätze konnten dennoch schwache Zusammenhänge erkannt werden, die folgende Schlussfolgerungen nahelegen:

- ▶ TFA im Niederschlag führt zu einer Grundbelastung der Grund- und Oberflächengewässer. Über den Niederschlag findet ein ubiquitärer Eintrag von TFA statt, sodass kaum unbelastete Proben erfasst wurden.
- ▶ PSM sind eine bisher unterschätzte, flächenhaft bedeutsame Quelle für TFA.

An Hand der vorliegenden Daten konnte ein Einfluss von kommunalen Kläranlagen nicht festgestellt werden. Jedoch ist mit Blick auf die Einführung einer oxidativen, vierten Reinigungsstufe die weitere Untersuchung der Abwässer kommunaler Kläranlagen als potentieller Eintragspfad wichtig. Durch eine oxidative, vierte Reinigungsstufe könnte sich die Freisetzung von TFA aus verschiedenen fluorierten Chemikalien vergrößern, weil die Oxidation zur Bildung von TFA beitragen kann (Scheurer et al. 2017).

Ganz grundlegend ist eine Verbesserung der Datenlage erforderlich um die bisherigen Ergebnisse weiter abzusichern, aber auch, um überhaupt an belastbare Informationen zu den bisher wenig belegten Eintragspfaden wie die über industrielle Punktquellen zu gelangen. Dies betrifft sowohl die Informationen zu den potentiellen TFA-Quellen als auch die Monitoringdaten.

## 8.1 Ansätze für Minimierungsstrategien:

Grundsätzlich ist das weitere Monitoring in Oberflächengewässern und Grundwasser ein wichtiges Mittel zum Informationsgewinn. Der Zweck der Monitorings ist einerseits die Identifikation von weiteren Quellen von TFA oder TFA-Vorläufersubstanzen, andererseits sind längerfristig durchgeführte Monitorings auch zur Ableitung von Trends, unabdingbar. Hierzu sollten Bundes- und Landesbehörden in engen Austausch treten und die Grundlagen für einheitliche Maßstäbe und eine zentrale Datenbank schaffen.

### 8.1.1 Pflanzenschutzmittel

- ▶ Auf regulatorischer Ebene wäre die Festlegung eines harmonisierten, EU-weiten verbindlichen Grenzwertes für nrM im Grundwasser als Kriterium für die Produktzulassung ein Meilenstein, um national abgesichert handeln zu können. Es existieren mit der Pflanzenschutzmittelverordnung, der Trinkwasser- und der Grundwasserrichtlinie und ihren nachgeschalteten Rechtsakten, auf EU-Ebene mehrere Rechtsrahmen von potenzieller Relevanz für den Umgang mit nrM von PSM im Zusammenhang mit Trink- oder Grundwasser. Jedoch gibt es bislang keinen verbindlichen Grenzwert für nrM.

- ▶ Für TFA als nrM von PSM gibt es auch national keinen Grenzwert, vielmehr findet der Richtwert von 10 µg/L als Bemessungsgrenze Anwendung, gemäß der Empfehlung der europäischen Leitlinie (EC, 2003) und Michalski et al. (2004). Über eine entsprechende politische Initiative wäre aber die Festlegung eines national gesetzlich festgeschriebenen Grenzwertes für TFA (oder auch alle nrM) in Grundwasser möglich. Dies könnte aus Trinkwassersicht zu einer verstärkten Rechtssicherheit führen. Zuvor sollte allerdings das Risiko somit möglicherweise entstehender Mengenprobleme geprüft werden. Bezüglich einer konkreten Minimierung von TFA-Einträgen in Gewässer wäre eine Änderung der Datenanforderung für Pflanzenschutzmittel (Verordnung (EU) Nr. 284/2013) wirkungsvoll. Hier sollten die Datenanforderungen für Abbaustudien von C-CF<sub>3</sub>-haltigen PSM-Wirkstoffen angepasst und konkretisiert werden. Für einen entsprechenden Leitfaden müssten konkrete Testanforderungen und Studiendesigns durch eine unabhängige wissenschaftliche Institution entwickelt werden.
- ▶ Eine grundsätzliche Reduzierung des PSM-Einsatzes wie im EU-Kommissions-Entwurf einer neuen SUR gefordert, würde sich sicherlich ebenfalls reduzierend auf den Einsatz von TFA-bildenden PSM-Wirkstoffen auswirken, bzw. den Einsatz von PSM in „sensiblen (vulnerablen) Gebieten“ u.U. sogar völlig verbieten. Da über diesen Entwurf allerdings noch nicht entschieden ist und die Bestandteile bisher, ohne entsprechende Förderung und Sicherheit, noch keine attraktive Option für viele Landwirte darzustellen scheinen, müssten Anwender und Politik (und evtl. Wasserversorger) als relevante Akteure weiter klären, unter welchen Gesichtspunkte die Reduktion der PSM zumindest in vulnerablen Gebieten machbar wäre.
- ▶ Eine weitere, auf kurzfristiger Basis gangbare Option zur Minimierung von TFA-Einträgen ist die verstärkte Nutzung bestehender Instrumente wie die Vergabe von Anwendungsbestimmungen, vor allem NG356 und Unterformen, welche die Aufwandmenge flufenacethaltiger PSM auf einer Fläche innerhalb eines definierten Zeitraums begrenzt. Anstatt gezielt einzelne Flächen zu prüfen und zu listen, könnten durch eine Änderung der Bestimmungen diese Anwendungsbestimmungen bspw. grundsätzlich auf Wasserschutzgebiete ausgedehnt werden. Da Flufenacet mit den höchsten Tonnagen und Zuwachsraten (vgl. Absatzzahlen des BVL in BVL 2021) der mengenmäßig bedeutendste PSM-Wirkstoff bezogen auf deutschlandweite TFA-Einträge ist, wäre eine solche Beschränkung besonders wirkungsvoll. So stieg zwischen 2008 und 2018 die Absatzmenge des Wirkstoffs Flufenacet um 80% an (BVL, 2021) und 2022 sind insgesamt 31 PSM mit Flufenacet in Deutschland zugelassen.
- ▶ Zu den ebenfalls kurzfristiger umsetzbaren Maßnahmen zählen lokale Bemühungen um die Ausweitung kooperativer Ansätze und gezielter Beratung/ Unterstützung des Risikomanagements für besonders vulnerable Gebiete durch lokale Akteure aus Pflanzenschutzdiensten, Landwirtschaft, WVU und ggf. Behörden, die zugleich Expert\*innen für ihre Gebiete sind.

Die Herausgabe von Anwendungsdaten zu Wirkstoffen mit C-CF<sub>3</sub>-Gruppen könnte auf ähnlicher Ebene geregelt werden, solange keine gesetzliche Regelung besteht. Diese sollte allerdings auf Bundesebene geschaffen werden und die Heraus- und Weitergabe, Sammlung und Verarbeitung der Daten zur Bewertung des Umwelt-/Gewässerrisikos durch zentrale Stellen des Bundes oder der Länder regeln.

### 8.1.2 Unter REACH registrierte Chemikalien

Der Stakeholderworkshop machte noch einmal deutlich, dass der Informationsstand zu Industriebetrieben, die TFA oder TFA-Vorläufersubstanzen herstellen oder einsetzen, und Angaben zu den aus diesen Tätigkeiten resultierenden, in die aquatische Umwelt eingetragenen Mengen bei

weitem zu große Kenntnislücken aufweist. Das hat zur Folge, dass eine verlässliche Identifizierung von Quellen und Eintragspfaden mit der vorhandenen Datenbasis nicht möglich ist.

Neben der Entwicklung von Minimierungsstrategien für die Pfade und Quellen, die als recht gesichert angenommen werden können, muss hier vorrangig auf die Bedeutung der Informationsbeschaffung hingewiesen und Wege zum Erkenntnisgewinn aufgezeigt werden.

Dazu zählt insbesondere die Kenntnis darüber, an welchen Standorten der chemischen Industrie potenziell TFA oder TFA-Vorläufersubstanzen in relevanten Mengen emittiert werden können.

- ▶ Hierzu müssten durch die Bundespolitik die rechtlichen Grundlagen für eine bundesweite Datenbank geschaffen werden, in die Betriebe Informationen zu Stoffen und Mengen, die sie verarbeiten und produzieren, hinterlegen müssen. Zu den abgefragten Daten sollten zwingend strukturelle Informationen zählen, aus denen sich auf ein generelles TFA-Bildungspotential schließen lässt.  
Mit Blick auf die Vielzahl der Stoffe, die potentiell in Gewässer eingetragen werden und die für die dortigen Umweltorganismen oder für die Trinkwasserversorgung eine Besorgnis darstellen können, ist es augenscheinlich, dass die mit dieser Datenbank verbundenen Berichtspflichten nicht nur TFA und dessen Vorläufersubstanzen umfassen sollten.
- ▶ Eine Weiterentwicklung des technischen Leitfadens (TGD) zur Ableitung von UQN der WRRL (EC-TGD, 2018) ist notwendig, um den langfristigen Schutz der Gewässer zu gewährleisten und das Verschlechterungsverbot der WRRL auf Stoffe wie TFA auszuweiten. Ebenfalls auf TFA ausgeweitet werden sollten die Industrieemissionsrichtlinie 2010/75/EU und die nationale Abwasserverordnung (AbVV). Über diese wäre auch eine Eigenüberwachung durch die Betriebe und die Weitergabe der Daten zu regeln.
- ▶ Die mögliche Handlungsoption der Identifizierung von TFA als besonders besorgniserregender Stoff (engl. substance of very high concern, SVHC) gemäß Artikel 57 der REACH-Verordnung über die Kriterien der weiten Umweltverbreitung und der Erfüllung der Kriterien für sehr persistente, sehr mobile Stoffe (vPvM-Kriterien) würde nicht in einem Herstellungs- und Anwendungsverbot resultieren, aber sich auf die Kommunikationspflichten unter REACH gemäß der Anforderungen der Artikel 31ff. auswirken: Informieren von Abnehmern in Lieferkette, wenn TFA-Konzentrationen >0,1 Gew.% in einem Stoff/Gemisch enthalten ist; Information der Verbraucher auf Nachfrage, falls TFA in Erzeugnissen in Konzentrationen > 0,1 Gew.% enthalten ist. Weiterhin wäre ein sogenannter „black listing“-Effekt zu erwarten: Anwendungen/Produkte mit TFA müssten auf Substitutionsmöglichkeiten geprüft werden; Auswirkungen auf Geschäftsvereinbarungen auf Ebene der Unternehmen wären erwartbar – z.B. falls Abnehmer von seinem Lieferanten Produkte ohne enthaltene SVHC verlangt.
- ▶ Weitreichende Beschränkung der Verwendung von TFA-Vorläufersubstanzen: die Bewertungsbehörden in Deutschland erstellen zurzeit (Stand: November 2022) zusammen mit zuständigen Behörden aus den Niederlanden, Dänemark, Schweden und Norwegen unter REACH einen weitreichenden Beschränkungsvorschlag für PFAS (bzgl. Herstellung und Verwendung). Sollte dieser Vorschlag durch die zuständigen Ausschüsse der EU-Kommission akzeptiert und die Beschränkung entsprechend verabschiedet werden, würde sich die Beschränkung der PFAS als potentielle TFA-Vorläufer nach einer Übergangszeit ebenfalls minimierend auf TFA-Emissionen aus den betroffenen Anwendungen auswirken.

### 8.1.3 Kältemittel und weitere fluorierte Gase

Eine Untergruppe der in den Geltungsbereich von REACH fallenden Chemikalien sind fluorierte Gase. Bis zum Jahr 2050 wird die Verwendung kurzlebigerer fluoriertes Kälte- und Treibmittel

mit höherem TFA-Bildungspotential weiter stark ansteigen. Dieser Trend kann nur gestoppt werden, wenn Hersteller und Betreiber konsequent auf nachhaltigere Lösungen und Systeme setzen, in denen natürliche Stoffe, wie Kohlenwasserstoffe, Kohlendioxid, Wasser, Luft oder Ammoniak, verwendet werden. Zusätzlich sollte der Bedarf an Kühlung durch Kälte- und Klimaanlage soweit wie möglich gesenkt werden, z.B. durch bauliche Maßnahmen und Begrünung.

Mögliche Schritte zur Reduktion:

- ▶ Keine Ausnahme von Kältemitteln aus dem PFAS-Beschränkungs-vorschlag. Insbesondere wenn Alternativen verfügbar sind, sind für diese Anwendungen in neuen Anlagen keine Ausnahmen vorzusehen. Substitutions-/Verwendungsgebot für natürliche Kältemittel, wenn sie als Alternativen in Frage kommen (z.B. für mobile Klimaanlage, CO<sub>2</sub> oder Kohlenwasserstoffe).
- ▶ Ausweitung der Berichtspflichten in der Verordnung (EG) 1005/2009 über Stoffe, die zum Abbau der Ozonschicht führen und der Verordnung (EU) 517/2014 über fluorierte Treibhausgase. Hier sollten die Berichtspflichten um halogenierte Alternativen, die zwar ein geringes Ozonabbaupotential bzw. ein geringes Treibhauspotential haben, aber deutliche TFA-Bildner sind, erweitert werden.
- ▶ Regularien zum Einsatz nichthalogener Kältemittel auf EU-Ebene wie die Normen der internationalen elektrotechnischen Kommission (IEC) sollten zügig in nationales Recht umgesetzt werden. Regelungen sollten EU-weit harmonisiert werden.
- ▶ Förderung der Ausbildung und Schulung des Handwerks für fluorfreie Alternativen flankierend zu einer ambitionierten Novelle der Verordnung (EU) 517/2014 über fluorierte Treibhausgase. Ziel sollte es sein, gleich auf Anlagen mit halogenfreien Kältemitteln umzustellen, und dabei sicherzustellen, dass ausreichend personelle Kapazitäten zur zügigen Installation neuer Anlagen und für die sachkundige Wartung und Reparatur vorhanden sind.
- ▶ Ausweitung einer gezielten, nationalen wie internationalen Informationspolitik für halogenfreie Techniken und Produkte. Für Informationen zu natürlichen Kältemitteln und Beratung zu Einsatzmöglichkeiten und energetischen Vorteilen müssen finanzielle und personelle Mittel bereitgestellt werden. Bestehende Informationsportale für natürliche Kältemittel mit Anwendungsbeispielen sind aktuell zu halten und sollten weitere Einsatzbereiche abdecken.
- ▶ Die vorhandene Förderung z.B. für stationäre Kälte- und Klimaanlage (bisher Förderung in der Kälte-Klima-Richtlinie) muss beibehalten werden und zeitnah auf die Förderung von Transportkälteanlagen mit natürlichen Kältemitteln ausgedehnt werden.
- ▶ In allen bestehenden Förderprogrammen von Neuanlagen und Verfahren sollte nur noch der Einsatz von halogenfreien Gasen förderfähig sein. Bei neuen Förderprogrammen (z.B. zur Klimatisierung von Rechenzentren) ist strikt darauf zu achten, dass ausschließlich Techniken und Anlagen einbezogen werden, die halogenfreie Kältemittel einsetzen oder gänzlich auf Kältemittel verzichten.
- ▶ Verzicht auf Förderung bzw. Unterstützung von Projekten, die halogenierte Stoffe als Kältemittel oder als Arbeitsmittel verwenden, wie stationäre und mobile Kälte- und Klimaanlage, Wärmepumpen und Organic Rankine Cycle (ORC)-Anlagen. Ebenso Verzicht auf die Förderung von Löse-, Feuerlösch- und Aerosoltriebmitteln mit halogenierten Stoffen. Einstellung der Förderung von Elektrobussen, die mit halogenierten Kältemitteln kühlen.



Auch weiterhin müssen Veranstaltungen zur Verbreitung neuer Techniken national und international von Deutschland unterstützt werden. Insbesondere in Entwicklungsländern kann so ein direkter Umstieg von für die Ozonschicht schädigenden Stoffen (FCKW und HFCKW) auf natürliche Stoffe erfolgen ohne erst fluorierte Treibhausgase (FKW und HFKW) einzuführen (sog. leap frog). Plattformen bieten zum Beispiel das Montrealer Protokoll und die Climate & Clean Air Coalition (CCAC) sowie einschlägige Veranstaltungen wie z.B. das Green Cooling Summit, das von Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz, nukleare Sicherheit und Verbraucherschutz (BMUV)/UBA und der Gesellschaft für Internationale Zusammenarbeit (GIZ) GmbH organisiert wird.

## 9 Fazit und Ausblick

TFA als sehr persistente und in Gewässern hochmobile Substanz reichert sich langfristig immer stärker im Wasserkreislauf an und lässt sich mit wirtschaftliche Mitteln auch in der Trinkwasseraufbereitung nicht entfernen.

Die Ergebnisse dieses Projekts bilden einen wichtigen ersten Schritt in Richtung Minimierung von TFA-Einträgen: Die durchgeführte räumliche Datenanalyse zu Konzentrationen von TFA in Gewässern unterstreicht die Brisanz von TFA als bislang unterschätzte Kontaminante und damit auch die Notwendigkeit einer zeitnahen Minimierung von Einträgen. Die Resultate der Datenanalyse bilden die Grundlage zur Identifizierung von Ursachen und Quellen und zeigen, welche Eintragspfade für TFA in der aquatischen Umwelt relevant sind. Im Projektverlauf bestätigte sich, dass die Datenlage zu TFA-Emissionen bisher sehr lückenhaft ist, so dass die Projektergebnisse mit einiger Unsicherheit behaftet sind. Es kann jedoch davon ausgegangen werden, dass flächenhaft bedeutende Einträge vor allem durch die Anwendung von PSM und gasförmigen TFA-Vorläufersubstanzen (z. B. Kältemittel) erfolgen, während Industriebetriebe teilweise lokal sehr hohe Belastungen verursachen.

Aus den zusammengetragenen und ausgewerteten Daten und Erkenntnissen zum Eintrag und Auftreten von TFA aus verschiedenen Quellen und in verschiedenen Umweltmedien wurde ein räumliches Gesamtbild der TFA-Belastungen gewonnen und in einer interaktiven Karte sowie einer StoryMap für eine breite Öffentlichkeit zugänglich gemacht. Diese sollen sowohl informieren als auch sensibilisieren und die Einsicht fördern, dass auch toxikologisch wenig relevante Stoffe nicht unbedingt unbedenklich sind.

Die Projektergebnisse zeigen nachdrücklich, dass TFA zurecht als „*substance of multiple sources*“ bezeichnet wird. Die stetige Zunahme der Anwendung einiger bekannter TFA-Vorläufersubstanzen – wie des Herbizids Flufenacet oder des Kältemittels R1234yf – trägt dazu bei, dass für TFA als Umweltchemikalie ein weiterhin steigender Trend vorausgesagt wird. Dies verstärkt insbesondere aus Vorsorgegesichtspunkten die Besorgnis gegenüber dieser Substanz als Kontaminante in Gewässern und Trinkwasser.

Da TFA nach aktuellem Stand toxikologisch als nicht und ökotoxikologisch als wenig bedenklich eingestuft wird, sehen viele Akteure eine geringe Priorität zur Initiierung von Maßnahmen zur Einschränkung von Anwendung und Freisetzung mit den Mitteln der aktuellen Gesetzgebung begrenzt. Auch die Vielzahl an Quellen und Eintragspfaden von TFA erschweren die Entwicklung wirksamer Maßnahmen, um den Eintrag von TFA in die Umwelt, insbesondere in den Wasserkreislauf, zu reduzieren und zu regulieren.

Die im Rahmen des Projektes identifizierten relevanten Eintragspfade und konkreten Handlungsfelder bildeten eine Grundlage für einen Workshop, bei dem von verschiedenen Stakeholdern erste Ansätze für koordinierte und kooperative Minimierungsstrategien diskutiert wurden. Ein wichtiger Punkt ist der Auftrag an Politik und Behörden, sich verstärkt für die Aufnahme von TFA und anderen sehr persistenten und sehr mobilen Substanzen in rechtliche Regelwerke, sowohl auf nationaler wie auch auf EU-Ebene, einzusetzen – insbesondere, wenn diese Stoffe zudem noch toxische Effekte beim Menschen oder Umweltorganismen bereits bei niedrigen Konzentrationen hervorrufen. Gerade im Bereich der PSM wurden bestehende Ansätze benannt, die weitergeführt und erweitert werden sollten. Die Fundaufklärung in Kooperation von WVU und PSM-Herstellern wurde als lokal wirksames Instrument identifiziert, auch wenn es nicht in der Lage ist, das Problem der erwarteten flächendeckende steigenden TFA-Einträge zu lösen. Der bestehende bewährte Austausch zwischen UBA und IVA sollte intensiviert und künftig auf BVL

und BfR ausgeweitet werden. Die bestehenden Monitoringprogramme der Bundesländer bilden eine wichtige Grundlage für dieses Projekt. Um weiterhin Ursachen und Trends schnell zu erkennen und ggf. konkrete Maßnahmen einleiten zu können, sind weitere Monitoringprogramme wichtig.

## 10 Literaturverzeichnis

- BAuA (2021): Datenbank der zugelassenen Biozidprodukte. Bundesanstalt für Arbeitsschutz und Arbeitsmedizin. Verfügbar unter: <https://www.baua.de/DE/Themen/Anwendungssichere-Chemikalien-und-Produkte/Chemikalienrecht/Biozide/Zugelassene-Biozidprodukte.html>. Letzter Zugriff: 19.11.2021.
- Behringer, D.; Heydel, F.; Gschrey, B.; Osterheld, S.; Schwarz, W.; Warncke, K.; Freeling, F.; Nödler, K.; Henne, S.; Reimann, S.; Blepp, M.; Jörß, W.; Liu, R.; Ludig, S.; Rüdener, I.; Gartiser, S. (2021): Persistente Abbauprodukte halogenerter Kälte- und Treibmittel in der Umwelt: Art, Umweltkonzentrationen und Verbleib unter besonderer Berücksichtigung neuer halogenerter Ersatzstoffe mit kleinem Treibhauspotenzial. Umweltbundesamt TEXTE 36/2021. Forschungskennzahl 3717 41 305 0.
- BfG (2021): Geoportal der BfG. Bundesanstalt für Gewässerkunde (BfG). Verfügbar unter: <https://geoportal.bafg.de/CSWView/od.xhtml>. Letzter Zugriff: 15.10.2021.
- Bowden, D.J.; Clegg, S.L.; Brimblecombe, P. (1996): The Henry's law constant of trifluoroacetic acid and its partitioning into liquid water in the atmosphere. In: *Chemosphere*, 32, 2, S. 405 – 420.
- BVL (2021): Absatzmengen von Wirkstoffen in Pflanzenschutzmitteln in der Bundesrepublik Deutschland von 1987 bis 2020. Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit (BVL). Verfügbar unter: [https://www.bvl.bund.de/SharedDocs/Downloads/04\\_Pflanzenschutzmittel/meld\\_par\\_64\\_Wirkstoffabsatz\\_seit\\_1987.xlsx](https://www.bvl.bund.de/SharedDocs/Downloads/04_Pflanzenschutzmittel/meld_par_64_Wirkstoffabsatz_seit_1987.xlsx).
- CAS (2021): SciFinder, a CAS Solution, American Chemical Society. Verfügbar unter: <https://scifinder-n.cas.org/>. Letzter Zugriff: 18.06.2021.
- Cui, J.'n.; Guo, J.; Zhai, Z.; Zhang, J. (2019): The contribution of fluoropolymer thermolysis to trifluoroacetic acid (TFA) in environmental media. In: *Chemosphere*, 222, S. 637 – 644.
- DrugBank (2021): Chemical Structure Search. Verfügbar unter: [https://go.drugbank.com/structures/search/small\\_molecule\\_drugs/structure](https://go.drugbank.com/structures/search/small_molecule_drugs/structure). Letzter Zugriff: 19.11.2021.
- ECHA (2022): SCIP Database. European Chemicals Agency (ECHA). <https://echa.europa.eu/de/search-for-chemicals> (29.03.2022).
- 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. In: *Nature*, 412, 6844, S. 321 – 324.
- EURL-SRM (2017): EURL-SRM – Residue Findings Report - Residues of DFA and TFA in Samples of Plant Origin. Verfügbar unter: [https://www.eurl-pesticides.eu/userfiles/file/eurlsrms/eurlsrms\\_residue-observation\\_tfa-dfa.pdf](https://www.eurl-pesticides.eu/userfiles/file/eurlsrms/eurlsrms_residue-observation_tfa-dfa.pdf). Letzter Zugriff: 11.04.2020.
- Frank, H.; Christoph, E.H.; Holm-Hansen, O.; Bullister, J.L. (2002): Trifluoroacetate in ocean waters. In: *Environmental Science & Technology*, 36, 1, S. 12 – 15.
- Freeling, F.; Behringer, D.; Heydel, F.; Scheurer, M.; Ternes, T.A.; Nödler, K. (2020a): Trifluoroacetate in precipitation – deriving a benchmark data set. In: *Environmental Science & Technology*, 54, 18, S. 11210 – 11219.
- Freeling, F.; Scheurer, M.; Koschorreck, J.; Hoffmann, G.; Ternes, T.A.; Nödler, K. (2022a): Levels and Temporal Trends of Trifluoroacetate (TFA) in Archived Plants – Evidence for Increasing

Emissions of Gaseous TFA Precursors over the Last Decades. In: *Environmental Science & Technology Letters*, 9, 5, S. 400 – 405.

Freeling, F.; Scheurer, M.; Koschorrek, J.; Hoffmann, G.; Ternes, T.A.; Nödler, K. (2022b): Levels and temporal trends of trifluoroacetate (TFA) in archived plants: Evidence for increasing emissions of gaseous TFA precursors over the last decades. Submitted to *Environmental Science & Technology Letters*.

Freeling, F.; Scheurer, M.; Sandholzer, A.; Armbruster, D.; Nödler, K.; Schulz, M.; Ternes, T.A.; Wick, A. (2020b): Under the radar - Exceptionally high environmental concentrations of the high production volume chemical sulfamic acid in the urban water cycle. In: *Water research*, 175, S. 115706.

Fußler, C. (2011): Wenn die Gülle sauer wird. *DIE ZEIT* Nr. 24/2011. Artikel vom 9. Juni 2011. Verfügbar unter: <https://www.zeit.de/2011/24/Weg-der-Guelle/komplettansicht>. Letzter Zugriff: 11.04.2020.

Hydrologischer Atlas von Deutschland/BfG (2003). Verfügbar unter: <https://geoportal.bafg.de/smartfinderClient/?lang=de#/datasets/iso/c21d4842-39b0-469d-9828-956a583213e2>. Letzter Zugriff: 23.03.2022.

JKI (2021): Wirkstoffmengen Pestizide. Julius Kühn-Institut (JKI) Bundesforschungsinstitut für Kulturpflanzen. Verfügbar unter: <https://papa.julius-kuehn.de/index.php?menuid=33>. Letzter Zugriff: 19.11.2021.

Joudan, S.; Silva, A.O. de; Young, C.J. (2021): Insufficient evidence for the existence of natural trifluoroacetic acid. In: *Environmental science. Processes & impacts*.

Klein, A. (1997): Halogenierte Essigsäuren in der Umwelt. Dissertation, Shaker, Aachen. ISBN 3-8265-3299-6.

Nödler, K.; Freeling, F.; Sandholzer, A.; Schaffer, M.; Schmid, R.; Scheurer, M. (2019): Untersuchungen zum „Vorkommen und Bildungspotential von Trifluoacetat (TFA) in niedersächsischen Oberflächengewässern“. Landesweiter Überblick und Identifikation von Belastungsschwerpunkten. Niedersächsischer Landesbetrieb für Wasserwirtschaft, Küsten- und Naturschutz.

Nödler, K.; Scheurer, M. (2019): Substances from Multiple Sources (SMS) – The Presence of Multiple Primary and Secondary Sources of Persistent and Mobile Organic Contaminants Is an Upcoming Challenge for the Drinking Water Sector and Regulatory Frameworks. In: *Environmental science & technology*, 53, 19, S. 11061 – 11062.

Ogawa, Y.; Tokunaga, E.; Kobayashi, O.; Hirai, K.; Shibata, N. (2020): Current Contributions of 284 Organofluorine Compounds to the Agrochemical Industry. In: *iScience*, 23, 9, S. 101467.

Pickard, H.M.; Criscitiello, A.S.; Persaud, D.; Spencer, C.; Muir, D.C.G.; Lehnerr, I.; Sharp, M.J.; Silva, A.O. de; Young, C.J. (2020): Ice Core Record of Persistent Short-Chain Fluorinated Alkyl Acids – Evidence of the Impact From Global Environmental Regulations. In: *Geophysical Research Letters*, 47, 10, S. 65.

Sacher, F.; Lange, F.T.; Nödler, K.; Scheurer, M.; Müller, J.; Nürenberg, G.; Janda, J.; Freeling, F.; Muschket, M.; Keltsch, N.; Paschke, H.; Reemtsma, T.; Berger, U.; Zwiener, C.; Tisler, S.; Bugsel, B.; Schlummer, M.; Gruber, L.; Breuer, J.; Mechler, M.; Beiser, D.; Köhler, H.-R.; Wilhelm, S.; Lorenz, C. (2019): Forschungsbericht BWPLUS – Optimierung der EOF-Analytik unter Berücksichtigung

der Beiträge verschiedener Stoffklassen poly- und perfluorierter Verbindungen.

Förderkennzeichen: L7517011 - 16.

Scheurer, M.; Brauch, H.-J.; Schmidt, C.K.; Sacher, F. (2016): Occurrence and fate of nitrification and urease inhibitors in the aquatic environment. In: Environmental science. Processes & impacts, 18, 8, S. 999 – 1010.

Scheurer, M.; Nödler, K. (2021): Ultrashort-chain perfluoroalkyl substance trifluoroacetate (TFA) in beer and tea - An unintended aqueous extraction. In: Food Chemistry, 351, S. 129304.

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. In: Water Research, 126, S. 460 – 471.

Scott, B.F.; Macdonald, R.W.; Kannan, K.; Fisk, A.; Witter, A.; Yamashita, N.; Durham, L.; Spencer, C.; Muir, D.C.G. (2005): Trifluoroacetate profiles in the Arctic, Atlantic, and Pacific Oceans. In: Environmental science & technology, 39, 17, S. 6555 – 6560.

Solomon, K.R.; Velders, G.J.M.; Wilson, S.R.; Madronich, S.; Longstreth, J.; Aucamp, P.J.; Bornman, J.F. (2016): Sources, fates, toxicity, and risks of trifluoroacetic acid and its salts – Relevance to substances regulated under the Montreal and Kyoto Protocols. In: Journal of toxicology and environmental health. Part B, Critical reviews, 19, 7, S. 289 – 304.

Statistische Ämter des Bundes und der Länder (2021a): Anbau auf dem Ackerland in landwirtschaftlichen Betrieben nach Fruchtarten - Jahr - regionale Tiefe: Kreise und krfr. Städte (bis 2016). Code: 41141-02-02-4. Regionaldatenbank Deutschland. Verfügbar unter: <https://www.regionalstatistik.de/>. Letzter Zugriff: 11.03.2022.

Statistische Ämter des Bundes und der Länder (2021b): Landwirtschaftliche Betriebe mit Viehhaltung und Zahl der Tiere - Stichtag - regionale Tiefe: Kreise und krfr. Städte (bis 2016). Code: 41141-03-01-4. Regionaldatenbank Deutschland. Verfügbar unter: <https://www.regionalstatistik.de/>. Letzter Zugriff: 11.03.2022.

Statistisches Bundesamt (2020): Wirtschaftsdünger tierischer Herkunft in landwirtschaftlichen Betrieben / Landwirtschaftszählung - Fachserie 3 Reihe 2.2.2 - 2020. Verfügbar unter: [https://www.destatis.de/DE/Themen/Branchen-Unternehmen/Landwirtschaft-Forstwirtschaft-Fischerei/Produktionsmethoden/Publikationen/Downloads-Produktionsmethoden/wirtschaftsduenger-2030222209005.xlsx;jsessionid=84ADBBCA2692680214088FF99CE85984.live731?\\_\\_blob=publicationFile](https://www.destatis.de/DE/Themen/Branchen-Unternehmen/Landwirtschaft-Forstwirtschaft-Fischerei/Produktionsmethoden/Publikationen/Downloads-Produktionsmethoden/wirtschaftsduenger-2030222209005.xlsx;jsessionid=84ADBBCA2692680214088FF99CE85984.live731?__blob=publicationFile). Letzter Zugriff: 30.03.2022.

Tisler, S.; Zindler, F.; Freeling, F.; Nödler, K.; Toelgyesi, L.; Braunbeck, T.; Zwiener, C. (2019): Transformation Products of Fluoxetine Formed by Photodegradation in Water and Biodegradation in Zebrafish Embryos (*Danio rerio*). In: Environmental science & technology, 53, 13, S. 7400 – 7409.

Tong, W.; Huang, Q.; Li, M.; Wang, J.-b. (2019): Enzyme-catalyzed C–F bond formation and cleavage. In: Bioresources and Bioprocessing, 6, 1, S. 61.

UBA (2021a): Öffentliche Abwasserentsorgung. Verfügbar unter: <https://www.umweltbundesamt.de/daten/wasser/wasserwirtschaft/oeffentliche-abwasserentsorgung#rund-10-milliarden-kubikmeter-abwasser-jahrlich>. Letzter Zugriff: 29.03.2022.

UBA (2021b): UBA-Hintergrundpapier: Chemikalieneintrag in Gewässer vermindern – Trifluoracetat (TFA) als persistente und mobile Substanz aus vielen Quellen. Entwurfsfassung. – Quellen, Eintragspfade, Umweltkonzentrationen von TFA und regulatorische Ansätze.

UBA (2022): PRTR-Gesamtdatenbestand (Stand 14.12.2021) der Berichtsjahre 2007 bis 2019. Verfügbar unter: [https://thru.de/fileadmin/SITE\\_MASTER/content/Dokumente/Downloads/01\\_Topthemen/PRTR-Daten\\_2019/XLSX\\_PRTR-Export\\_GERMANY\\_2021-12-15.zip](https://thru.de/fileadmin/SITE_MASTER/content/Dokumente/Downloads/01_Topthemen/PRTR-Daten_2019/XLSX_PRTR-Export_GERMANY_2021-12-15.zip). Letzter Zugriff: 28.03.2022.

Zhang, L.; Sun, H.; Wang, Q.; Chen, H.; Yao, Y.; Zhao, Z.; Alder, A.C. (2019): Uptake mechanisms of perfluoroalkyl acids with different carbon chain lengths (C2-C8) by wheat (*Triticum aestivum* L.). In: *The Science of the total environment*, 654, S. 19 – 27.

ZSE (2020): Emissionsdatenbank des Umweltbundesamtes des Umweltbundesamtes zu Treibhausgasen und klassischen Luftschadstoffen. Zentrales System Emissionen (ZSE).

## 11 Verzeichnis der Rechtsgrundlagen

AbWV (2004): Abwasserverordnung in der Fassung der Bekanntmachung vom 17. Juni 2004 (BGBl. I S. 1108, 2625), die zuletzt durch Artikel 1 der Verordnung vom 20. Januar 2022 (BGBl. I S. 87) geändert worden ist.

EC (2021): Guidance document on the assessment of the relevance of metabolites of substances in groundwater regulated under the Regulation (EC) No 1107/2009 (Sanco/221/2000 – rev.11).

EC-TGD (2018): TGD EQS Nr. 27 - Europäische Kommission, Generaldirektion Gesundheit und Lebensmittelsicherheit, Technical guidance for deriving environmental quality standards, European Commission, 2018.

EG-Pflanzenschutzmittelverordnung (2009): Verordnung (EG) Nr. 1107/2009 des Europäischen Parlaments und des Rates vom 21. Oktober 2009 über das Inverkehrbringen von Pflanzenschutzmitteln und zur Aufhebung der Richtlinien 79/117/EWG und 91/414/EWG des Rates.

EG-WRRL (2000): Richtlinie 2000/60/EG des Europäischen Parlamentes und des Rates vom 23. Oktober 2000 zur Schaffung eines Ordnungsrahmens für Maßnahmen der Gemeinschaft im Bereich der Wasserpolitik.

EG-VO (2009): Verordnung (EG) Nr. 1005/2009 des Europäischen Parlaments und des Rates über Stoffe, die zum Abbau der Ozonschicht führen.

E-PRTR-Verordnung (2006): Verordnung (EG) Nr. 166/2006 des Europäischen Parlaments und des Rates vom 18.1.06 über die Schaffung eines Europäischen Schadstofffreisetzung- und -verbringungsregisters und zur Änderung der Richtlinien 91/689/EWG und 96/61/EG des Rates.

F-Gas VO (2014): Verordnung (EU) Nr. 517/2014 des Europäischen Parlaments und des Rates vom über fluorierte Treibhausgase und zur Aufhebung der Verordnung (EG) Nr. 842/2006.

Kälte-Klima-Richtlinie (2022): Richtlinie zur Förderung von Kälte- und Klimaanlageanlagen mit nicht-halogenierten Kältemitteln in stationären und Fahrzeug-Anwendungen im Rahmen der Nationalen Klimaschutzinitiative.

REACH-VO (2006): Verordnung (EG) Nr. 1907/2006 des Europäischen Parlaments und des Rates vom 18. Dezember 2006 zur Registrierung, Bewertung, Zulassung und Beschränkung chemischer Stoffe (REACH), zur Schaffung einer Europäischen Agentur für chemische Stoffe, zur Änderung der Richtlinie 1999/45/EG und zur Aufhebung der Verordnung (EWG) Nr. 793/93 des Rates, der Verordnung (EG) Nr. 1488/94 der Kommission, der Richtlinie 76/769/EWG des Rates sowie der Richtlinien 91/155/EWG, 93/67/EWG, 93/105/EG und 2000/21/EG der Kommission.

SUR (2022): Vorschlag über eine Verordnung des Europäischen Parlaments und des Rates zur nachhaltigen Anwendung von Pflanzenschutzmitteln 2022/0196 (COD) – orig.: Proposal for a regulation of the European Parliament and of the Council on the sustainable use of plant protection products and amending Regulation (EU) 2021/2115, 2022/0196 (COD).