



HINTERGRUND // NOVEMBER 2021

Chemikalieneintrag in Gewässer vermindern – Trifluoracetat (TFA) als persistente und mobile Substanz mit vielen Quellen

Impressum

Herausgeber:

Umweltbundesamt
Fachgebiet IV 1.3 Pflanzenschutzmittel
Postfach 14 06
06813 Dessau-Roßlau
Tel: +49 340-2103-0
buergerservice@uba.de
Internet: www.umweltbundesamt.de

 /umweltbundesamt.de

 /umweltbundesamt

 /umweltbundesamt

 /umweltbundesamt

Autorinnen und Autoren:

Kirsten Adlunger, Julia M. Anke, Gunnar Bachem, Helena Banning, Annegret Biegel-Engler, Katrin Blondzik, Ulrike Braun, Alexander Eckhardt, Daniela Gildemeister, Falk Hilliges, Gabriele Hoffmann, Franziska Jentsch, Sonda Klitzke, Jochen Kuckelkorn, Kerstin Martens, Alexandra Müller, Christina Pickl, Ulrike Pirntke, Jörg Rechenberg, Daniel Sättler, Uwe Schmidt, Gunther Speichert, Ingo Warnke, Jeannine Wehner, Ronny Wischer

Redaktion:

Kirsten Adlunger, Helena Banning, Franziska Jentsch

Satz und Layout:

Atelier Hauer & Dörfler GmbH, Berlin

Publikationen als pdf:

www.umweltbundesamt.de/publikationen

Bildquellen:

Titel: artegorov3@gmail.com/stock.adobe.com
S. 9, 23, 26, 29, 35, 36: [shutterstock.com](https://www.shutterstock.com)

Stand: November 2021

ISSN 2363-829X

HINTERGRUND // NOVEMBER 2021

**Chemikalieneintrag in Gewässer
vermindern – Trifluoracetat (TFA)
als persistente und mobile Substanz
mit vielen Quellen**

Quellen, Eintragspfade,
Umweltkonzentrationen von TFA
und regulatorische Ansätze

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1	Struktur des Hintergrundpapiers	S. 7
Abbildung 2	Maximal mögliche TFA-Emission aus Pflanzenschutzmitteln in Deutschland, differenziert nach den 28 Wirkstoffen, die theoretisch TFA bilden können	S. 12
Abbildung 3	Anstieg der Emissionen von Kälte- und Treibmitteln (HFKW und ungesättigte HFKW) wichtiger Branchen von 1990 bis 2019 in Deutschland in Tonnen	S. 16
Abbildung 4	Abgeschätzte maximale TFA-Emissionen in t/a für die relevanten Chemikalienbereiche	S. 18
Abbildung 5	Die wichtigsten Quellen und Eintragspfade, die zu Belastungen von TFA in Oberflächengewässer und dem Grundwasser führen	S. 19
Abbildung 6	Vergleich abgeschätzter lokaler TFA-Einträge durch verschiedene Pflanzenschutzmittel, Gülle, Klärschlamm und Niederschläge	S. 21
Abbildung 7	Monatliche Trifluoracetat-Einträge über den Niederschlag von Februar 2018 (02/18) bis Februar 2020 (02/2020) in Deutschland	S. 22
Abbildung 8	Zusammenspiel von Quellen, Eintragspfaden und Belastungen	S. 24

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1	Zusammenfassung der Toxizität von TFA	S. 31
-----------	---------------------------------------	-------

Inhalt

Abbildungs- und Tabellenverzeichnis	4
Motivation und Ziel	6
Zusammenfassung	6
1 Stoffeigenschaften	9
2 Quellen	10
3 Eintragspfade	19
3.1 Punktueller Eintrag	19
3.2 Diffuser Eintrag	21
4 Belastungen	25
4.1 Meere	25
4.2 Fließgewässer, Seen und Ästuare	26
4.3 Grundwasser	27
4.4 Trinkwasser	28
4.5 Boden	28
4.6 Biosphäre	28
5 Auswirkungen	30
5.1 Menschliche Gesundheit und Ökosysteme	30
5.2 Grenzen der Risikobetrachtung und der Umgang mit Unsicherheiten	30
5.3 Wasserversorgung	34
6 Maßnahmen	37
6.1 Gesetzliche Regulation	37
6.2 Politische Strategien und kooperative Ansätze	41
6.3 Lokale Kooperationen	43
7 Ausblick	44
Referenzen	48

Motivation und Ziel

Trifluoracetat (TFA) ist eine Chemikalie, die seit einigen Jahren vermehrt in deutschen Gewässern nachgewiesen wird. Sie wird aus vielen Stoffen gebildet, unterliegt aber selbst keinen Abbauprozessen. Die Vielzahl möglicher Vorläufersubstanzen ist eine der Ursachen für den flächendeckenden Eintrag des Stoffes in die Umwelt. TFA gelangt aufgrund seiner physikalisch-chemischen Eigenschaften – als sehr persistenter und sehr mobiler Stoff – leicht in den Wasserkreislauf, wo es sich mit der Zeit anreichert. Praktikable und wirtschaftliche Möglichkeiten zur nachträglichen Entfernung gibt es bisher nicht. Daher sollten die Einträge von TFA reduziert werden. Das Ziel des Papiers ist es, eine Informationssammlung zu TFA bereitzustellen, als Grundlage für die Entwicklung einer vorsorgeorientierten

Minimierungsstrategie. Die diversen Quellen und Eintragspfade erfordern eine Querschnittsbetrachtung und integrierte Zusammenarbeit, um TFA effektiv zu regulieren und die Einträge zu mindern. Dieses Papier adressiert daher sowohl politische Akteure wie die Bundesregierung als Gesetzgebungsinstanz, Regulierungsbehörden, Länder- und kommunale Behörden als auch Betroffene aus der Praxis wie Wasserversorger, die Landwirtschaft sowie Umwelt- und Wasserverbände. Unser Ziel ist es, die unterschiedlichen Stakeholder zu befähigen, eine koordinierte und effektive Minimierungsstrategie zu gestalten und umzusetzen. Es dient darüber hinaus als Ausgangspunkt für die Entwicklung geeigneter Regulierungsoptionen im Zuständigkeitsbereich des UBA.

Zusammenfassung

Trifluoracetat (TFA) ist ein für die Umwelt besorgniserregender Stoff: Aufgrund seiner sehr hohen Wasserlöslichkeit und Mobilität gelangt TFA leicht in den Wasserkreislauf und verbreitet sich primär durch diesen in der Umwelt. Weil TFA nicht abbaubar, d. h. sehr persistent, ist, verbleibt es nach seinem Eintrag in der Umwelt. Deshalb können seine langfristigen Auswirkungen auf die Umwelt nicht vollständig vorhergesehen werden. Eine effektive, nachträgliche Entfernung von TFA aus Wasserkörpern ist besonders bei der Trinkwassergewinnung mit den etablierten und flächendeckend eingesetzten Techniken nicht realisierbar. TFA wird aus verschiedenen Quellen und über unterschiedliche Wege in Gewässer eingetragen. Das Wissen, woher TFA kommen kann und welche Quellen zu erhöhten Konzentrationen führen, ist derzeit noch begrenzt. Das vorliegende Hintergrundpapier gibt einen Überblick zum derzeitigen Wissensstand, insbesondere zu den Quellen, Eintragspfaden, Umweltbelastungen und Maßnahmen zu deren Verringerung.

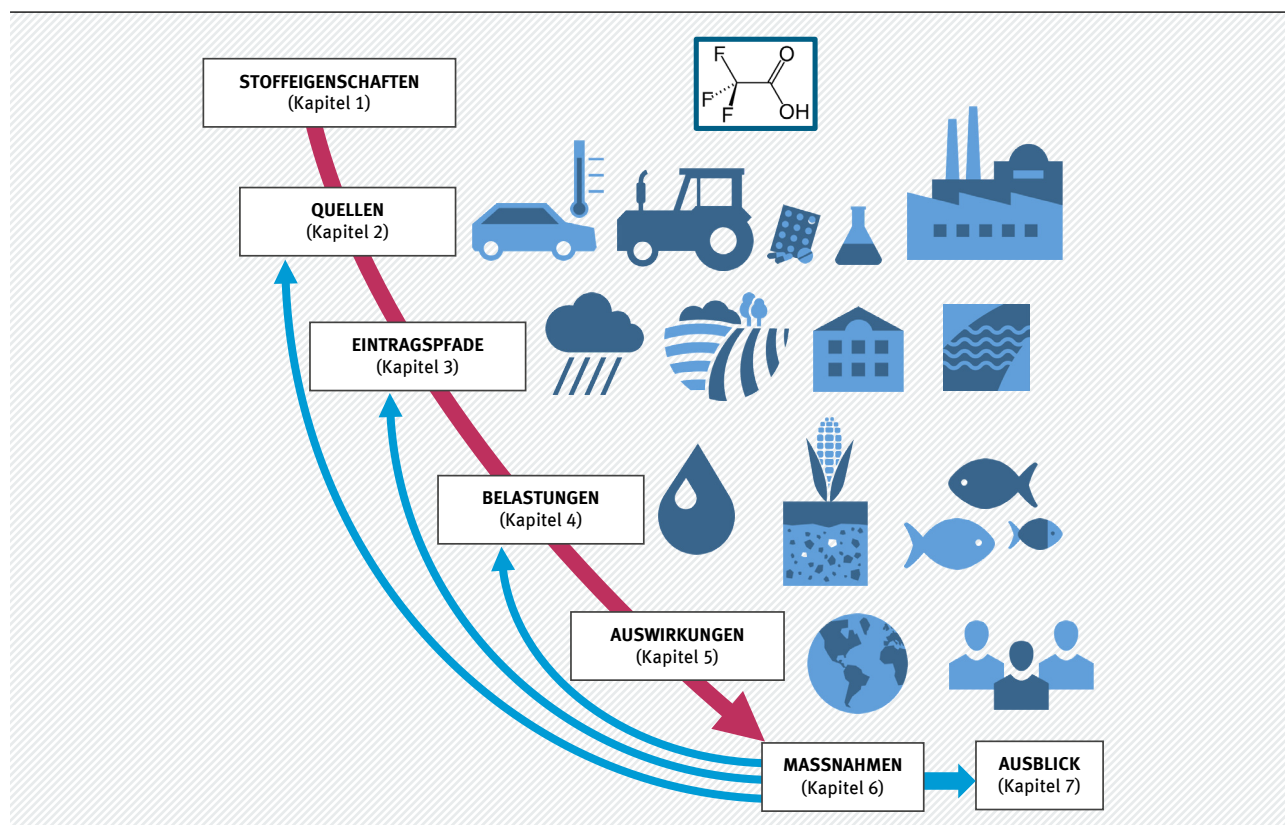
TFA wird als Grundchemikalie für die Produktion fluorierter Stoffe verwendet. Darüber hinaus ist TFA ein Abbauprodukt zahlreicher Fluorchemikalien, die in verschiedenen Bereichen Anwendung finden, wie halogenierte Kälte- und Treibmittel, Pflanzenschutzmittel, Arzneimittel und Biozide. Abhängig vom

Eintragspfad werden die TFA-Vorläufersubstanzen in verschiedenen Umweltkompartimenten (Luft, Boden, Wasser) abgebaut. Bei den Eintragspfaden wird zwischen punktuellen, lokal begrenzten und diffusen, flächendeckenden TFA-Einträgen in die Umwelt unterschieden. Auf lokaler Ebene können die Eintragspfade jeweils eine unterschiedliche Rolle für die TFA-Belastung spielen. Um die potenziellen Einträge quantitativ abzuschätzen, wird in diesem Papier die deutschlandweit maximal mögliche Emission von TFA anhand von Verkaufszahlen und anderer Daten zur Verwendung der jeweiligen Chemikalien berechnet. Für die Ermittlung der derzeitigen TFA-Belastung von Oberflächengewässern, Grundwasser und Trinkwasser in Deutschland werden Monitoringdaten herangezogen. Anhand dieser Daten werden die bisherigen und zu erwartenden Auswirkungen diskutiert. Zudem werden bestehende gesetzliche und untergesetzliche Regelungen, politische Strategien und lokale Minimierungsmaßnahmen dargestellt.

Abbildung 1 illustriert die betrachteten Bereiche und die Struktur des Hintergrundpapiers.

Abbildung 1

Struktur des Hintergrundpapiers



Quelle: eigene Darstellung, Umweltbundesamt

Kernaussagen

- ▶ TFA ist sehr mobil und sehr persistent in der Umwelt. Nach derzeitigem Wissensstand können erst bei sehr hohen Konzentrationen toxikologische und ökotoxikologische Effekte festgestellt werden. Die langfristigen Auswirkungen von TFA in der Umwelt sind jedoch sehr unsicher.
- ▶ Basierend auf den Verkaufs- und Anwendungsmengen sind die Hauptquellen für TFA in der Umwelt in Deutschland Kälte- und Treibmittel sowie Pflanzenschutzmittel, beide mit steigender Tendenz. Arzneimittel haben einen vergleichsweise geringen Anteil. Unbekannt ist der Anteil durch Tierarzneimittel und industrielle Produktion. Nicht im Detail bekannt, aber mutmaßlich gering sind die Beiträge von Bioziden und fluoridierten Chemikalien für den Endverbraucher. Die TFA-Einträge aus natürlichen Quellen wie Tiefseeschloten sind sehr gering.
- ▶ Die Verbreitung in der Umwelt erfolgt über die Haupteintragspfade Niederschlag (u. a. aus dem atmosphärischen Abbau von Kälte- und Treibmitteln), Versickerung auf landwirtschaftlichen Flächen (durch Pflanzenschutzmittel und Dünger), industrielle Einleitungen (durch die Fluorchemikalien produzierende und anwendende Industrie) und kommunale Kläranlagen (durch Arzneimittel, Biozide und andere fluoridierte Chemikalien).
- ▶ TFA ist bisher noch nicht flächendeckend in den bundesweiten Monitoringprogrammen verankert. In vielen Gewässern und Grundwasserkörpern wurde es aber schon nachgewiesen. Die Konzentrationen schwanken zwischen $< 0,1$ bis $> 10 \mu\text{g/L}$, an Punktquellen liegen sie noch deutlich darüber.
- ▶ Auch in anderen Umweltkompartimenten und Produkten wurde TFA in signifikanten Mengen gefunden: Feldfrüchte, Lebensmittel, Bier, Tee, Wildpflanzen, Böden. Ein Anstieg der Belastungen ist zu erwarten, z. B. durch deutliche Aufwärtstrends der Verwendung von TFA-bildenden Kältemitteln und Pflanzenschutzmitteln.

- ▶ TFA ist nur mit sehr großem Aufwand aus dem Wasser zu entfernen. Für die Trinkwasseraufbereitung gibt es hierfür kein praktikables und wirtschaftliches Verfahren. Daher führen die hohen Belastungen zu Konflikten zwischen Trinkwassergewinnung, Landwirtschaft und anderen Wirtschaftszweigen. Für die Reinigung von industriellen Abwässern kann Umkehrosmose eingesetzt werden, um die TFA-Belastungen vor der Einleitung in die Umwelt auf ein Minimum zu reduzieren. Dies ist bisher kaum etabliert.
- ▶ Derzeit werden TFA und die Vielzahl potenzieller Vorläufer in kaum einem Bereich reguliert, und dort, wo reguliert wird, geschieht dies nicht konsistent. Im Sinne des nachhaltigen Gewässer- und Trinkwasserschutzes ist eine Regulierung von TFA-Einträgen notwendig. Dazu können aufgrund der unterschiedlichsten Quellen sowohl sektor- bzw. anwendungsspezifische Ansätze (Stoffrecht) als auch medienbezogene Regelungen (Wasserrecht) greifen. Das UBA prüft derzeit in einem Gutachten die Möglichkeiten einer Regulierung der verschiedenen Eintragsquellen mit den Regulierungsinstrumenten im Zuständigkeitsbereich des Umweltbundesamtes (UBA). Das Problem vollständig an das Ende der Eintragskette (v. a. Wasserversorger) zu verschieben, ist schon aufgrund der Stoffeigenschaften von TFA nicht zielführend.
- ▶ Erste Schritte, die zur Verringerung der TFA-Einträge in die Umwelt führen, sind bereits eingeleitet. Die Bundesrepublik Deutschland erstellt zusammen mit vier weiteren Staaten (Niederlande, Dänemark, Schweden, Norwegen) unter der Europäischen Chemikalienverordnung (REACH) einen Beschränkungs-vorschlag für die Regulierung der Herstellung und Anwendung der großen Gruppe der per- und polyfluorierten Alkylsubstanzen (PFAS), unter deren Definition auch TFA fällt. Derzeit wird mit Blick auf die EU-Strategie zur nachhaltigen Chemikaliennutzung geprüft, inwieweit fluoridierte Kältemittel und die Herstellung und Anwendung von TFA-bildenden Pflanzenschutz- und Arzneimitteln sowie Bioziden über die REACH-Beschränkung adressiert werden kann.



1 Stoffeigenschaften

TFA steht für Trifluoressigsäure ($\text{CF}_3\text{-COOH}$; EC-Nr. 200-929-3; CAS-Nr. 76-05-1) sowie für dessen Anion Trifluoracetat ($\text{CF}_3\text{-COO}^-$). Durch Abbauprozesse wird TFA aus einer Vielzahl fluorierter Stoffe gebildet, die eine oder mehrere Trifluormethylgruppen (C-CF_3) enthalten. Im umweltrelevanten pH-Bereich liegt das Molekül als Trifluoracetat vor. Da TFA sehr gut wasserlöslich ist, schlecht adsorbiert und daher sehr mobil ist, wird es sehr schnell aus der Atmosphäre, den Böden und über Abwässer in den natürlichen Wasserkreislauf eingetragen und verbreitet sich darüber in der Umwelt. TFA ist daher auch in Gewässern nachzuweisen, die weiter von den Eintragsquellen entfernt liegen.

Durch die starke Kohlenstoff-Fluor-Bindung und die schlechte Oxidierbarkeit ist TFA sehr stabil. Selbst Mikroorganismen, die mithilfe des Enzymes Fluoroacetatdehalogenase Kohlenstoff-Fluor-Bindungen aufbrechen können, gelingt dies nur bei einfach-fluorierten Verbindungen wie Monofluoracetat. Zweifach- und dreifachfluoriertes Acetat hingegen kann aufgrund seiner hohen relativen Stabilität durch dieses Enzym nicht abgebaut werden (Boutonnet et al., 1999). Daher sind bisher keine Umweltverhältnisse bekannt, unter denen TFA abgebaut wird. TFA gehört damit zu den sehr persistenten Stoffen.¹

¹ Gemäß der Kriterien des Anhangs XIII der Chemikalienverordnung REACH ist TFA eindeutig als persistenter Stoff zu klassifizieren, da in standardisierten Tests in verschiedenen Böden und Sedimenten kein Abbau festzustellen war. Allerdings gibt es Hinweise auf ein gewisses Abbaupotenzial durch bestimmte Mikroorganismen unter speziellen Laborbedingungen. In einer Studie von Visscher et al. (1994) zeigte sich ein mikrobieller Abbau von TFA sowohl unter aeroben als auch anaeroben Bedingungen im Sediment. Unter aeroben Bedingungen wurde beim Abbau von TFA die Bildung des potenten Treibhausgases Fluoroform (CHF_3) beobachtet (Visscher et al., 1994; Castro et al., 2014). Diese Studien wurden jedoch unter spezifischen Laborbedingungen durchgeführt und konnten bisher nicht reproduziert werden. Sie bilden somit lediglich Hinweise, dass eine Transformation von TFA unter bestimmten Bedingungen möglich sein könnte. Unter Umweltbedingungen wurde dies bisher nicht beobachtet.

2 Quellen

Im Folgenden werden die Quellen, die TFA-Einträge in den Wasserkreislauf verursachen können, näher beschrieben. Basierend auf diesen Quellen wird – soweit ausreichend Daten vorhanden – eine Abschätzung vorgenommen, welche TFA-Emission deutschlandweit maximal von welcher Quelle ausgehen kann.

Neben der Emission als Grundchemikalie kann TFA aus allen Chemikalien gebildet werden, deren Molekülstruktur eine C-CF₃-Gruppe beinhaltet. Aus volatilen Vorläufersubstanzen kann TFA in der Atmosphäre mittels photochemischer Oxidation entstehen. In Boden, Wasser und Sedimenten können Chemikalien biologisch und photolytisch zu TFA abgebaut werden (Solomon et al., 2016; Sun et al., 2020). Derzeit sind knapp 2.000 potenzielle Vorläufersubstanzen bekannt. Besonders relevant sind hierbei Chemikalien, die bei ihrer Anwendung in signifikanten Mengen in die Umwelt freigesetzt werden und dort Abbauprozessen unterliegen. Dazu gehören insbesondere Pflanzenschutzmittel, Kälte- und Treibmittel, Biozide sowie Tier- und Humanarzneimittel. Nach derzeitigem Wissensstand tragen diese Stoffgruppen mit insgesamt ca. 150 TFA-bildenden Chemikalien besonders zur TFA-Belastung in der Umwelt bei, da von ihnen und ihren Anwendungen eine hohe Umweltexposition ausgeht (siehe auch Kapitel 3).

Über den Eintrag von TFA aus der Verwendung als Grundchemikalie, über die real gebildeten TFA-Mengen aus verschiedenen Chemikalien und über den Beitrag einzelner Quellen zu den in der Umwelt nachgewiesenen Konzentrationen gibt es bisher keinen umfassenden Überblick. Empirische Daten zum TFA-Bildungspotenzial gibt es für einzelne Pflanzenschutzmittel und für den atmosphärischen Abbau einiger Kältemittel.

Im Folgenden wird die jährliche Menge von TFA, die aus verschiedenen Quellen in Deutschland in die Umwelt gelangt, anhand der Absatz- bzw. Einsatzmengen berechnet. Diese Berechnung basiert auf der konservativen Annahme, dass die Vorläufersubstanz die potenzielle TFA-Menge vollständig (wenn nicht anders angegeben) und schnell (innerhalb eines Jahres) freisetzt. Dies wird für verschiedene Chemikaliengruppen durchgeführt. An manchen Stellen ist dabei die Abschätzung der TFA-Mengen nicht auf

nationaler Ebene möglich (bspw. beim Eintrag von TFA durch hydrothermale Schlote), sodass dort auf eine globale Abschätzung zurückgegriffen wird.

TFA als Grundchemikalie

Jede Chemikalie, die in der EU von Einzelunternehmen in Mengen > 1 t/a hergestellt oder importiert wird, muss grundsätzlich gemäß Verordnung (EG) 1907/2006 (REACH-Verordnung) registriert werden. Erst nach erfolgter Registrierung kann der Stoff EU-weit vermarktet werden. Dafür liefern die registrierenden Unternehmen – neben Stoffeigenschaften – eine allgemeine Beschreibung der geplanten Verwendungen des Stoffes und die verwendete Stoffmenge pro Jahr (firmeneigene Berechnungsgrundlage). Gemäß den Angaben im öffentlich zugänglichen Bereich der ECHA-Registrierungsdatenbank ist TFA als Stoff in der EU unter REACH mit einer Stoffmenge von 100–1.000 t/a registriert (ECHA, 2020a). Zudem bestehen noch Registrierungen als isoliertes Zwischenprodukt für die Chemikaliensynthese ohne weitere Tonnagenangabe. Bei dieser spezifischen Art der Registrierung bestehen verringerte Anforderungen an die übermittelten Daten zu Stoffeigenschaften. Gleichzeitig bestehen für die Inanspruchnahme dieses Registrierungsprivilegs spezifische Anforderungen an die Geschlossenheit der technischen Einrichtungen und die Minimierung von potenziell auftretenden Emissionen.

TFA wird vor allem in Syntheseprozessen als Ausgangsstoff bzw. als Lösemittel eingesetzt. Weitere Anwendungsbereiche sind die Oberflächenbehandlung von Glas im industriellen Maßstab sowie der Einsatz als Laborchemikalie (ECHA, 2021). Spezifische Angaben zu Herstellungs- und Anwendungsmengen für Deutschland sind vor dem Hintergrund der EU-weiten Gültigkeit der Stoffregistrierung nicht möglich. Da TFA als Grundchemikalie nicht im Freiland verwendet wird, dürften sich dessen Emissionen auf Abwässer aus industriellen Anwendungen beschränken. Diese (potenzielle) Emissionsmenge kann derzeit nicht deutschlandweit quantifiziert werden, kann jedoch lokal eine große Rolle spielen (siehe Kapitel 3.1).

Biozide

Insgesamt sind sechs Biozid-Wirkstoffe, die eine C-CF₃-Gruppe enthalten, auf EU-Ebene genehmigt: Chlorfenapyr, Tralopyril, Bifenthrin, Lambda-Cyhalothrin, Flocoumafen und Fipronil. In Deutschland wiederum dürfen nur Biozidprodukte mit diesen auf EU-Ebene genehmigten Wirkstoffen in Verkehr gebracht werden. Derzeit sind keine Biozidprodukte mit den bereits genehmigten Wirkstoffen Chlorfenapyr (nur für Produkttyp (PT) 8: Holzschutzmittel; in PT 18: Insektizide ist der Wirkstoff zwar ebenfalls notifiziert, die Wirkstoffgenehmigung steht jedoch noch aus) und Tralopyril (PT 21: Antifouling-Beschichtungen) in Deutschland zugelassen (ECHA, 2020). Zudem ist inzwischen die Zulassung für das bisher einzige Bifenthrin-haltige Produkt (PT 8) in Deutschland (und anderen EU-Mitgliedsstaaten) ausgelaufen. Die verbleibenden drei genehmigten Biozidwirkstoffe sind in Deutschland in insgesamt 12 zugelassenen Produkten enthalten. Diese zwölf Produkte mit den Wirkstoffen Lambda-Cyhalothrin (PT 18: Insektizide), Fipronil (ebenfalls PT 18) und Flocoumafen (PT 14: Rodentizide) werden im Innen- und Außenbereich eingesetzt, weshalb eine Freisetzung in die Umwelt erfolgen kann.

Neben den über das EU-Prüfverfahren zugelassenen Produkten gibt es laut Melderegister der Bundesanstalt für Arbeitsschutz und Arbeitsmedizin (BAuA) 41 weitere Produkte, die einen der sechs im Rahmen der Biozidverordnung relevanten Wirkstoffe enthalten, die sich jedoch in einer Übergangsregelung bis 2024 befinden (BAuA, 2020). Für diese Produkte wurde bisher keine Umweltexpositionsbeurteilung vorgenommen.

Für einen weiteren ursprünglich notifizierten Wirkstoff ist die Genehmigung bereits 2017 ausgelaufen (Flufenoxuron, PT 8) und bisher wurde keine Verlängerung für diesen Wirkstoff beantragt. Mit Ausnahme von drei Produkten, deren Verkehrsfähigkeit 2024 endet, befinden sich laut BAuA-Melderegister auch keine Produkte mehr mit diesem Wirkstoff auf dem deutschen Markt. Für diese Produkte wurde ebenfalls keine Umweltexpositionsbeurteilung vorgenommen.

Durch die der Produktzulassung vorangehenden Wirkstoffgenehmigung liegen Abbaudaten für die einzelnen Wirkstoffe vor. In den eingereichten Simulationsstudien konnten aufgrund der komplexen Struktur der Ausgangssubstanzen höchstens potenzielle TFA-Vorläufersubstanzen identifiziert werden. In einem Fall kam es zu einer Abspaltung

der C-CF₃-Gruppe, allerdings konnte auch hier TFA mangels einer eigenen radioaktiven Markierung des C-Atoms analytisch nicht als Abbauprodukt (Metabolit) nachgewiesen werden. Da Metaboliten nur unter bestimmten Rahmenbedingungen mit in die Umweltisikobewertung einbezogen werden (bspw. Nachweis des Metaboliten von > 10 % des Wirkstoffs zu einem beliebigen Messzeitpunkt im Studienverlauf; Hinweis auf die (öko-)toxikologische Relevanz eines nachgewiesenen Metaboliten), wurde TFA bisher nicht in der Umweltexpositions- und Umweltisikobewertung von Bioziden und deren Metaboliten mit berücksichtigt.

Die Absatzmengen von Biozidprodukten und -wirkstoffen werden in Deutschland bisher nicht zentral erfasst. Deshalb kann bisher keine Abschätzung des theoretischen maximalen TFA-Emissionspotenzials erfolgen.

Pflanzenschutzmittel

Derzeit sind 45 Wirkstoffe, die eine C-CF₃-Gruppe enthalten, zur Anwendung als Pflanzenschutzmittel in der EU genehmigt. 26 davon werden in Pflanzenschutzmitteln, die in Deutschland zugelassen sind, verwendet. Für die Pflanzenschutzmittelwirkstoffe Flurtamone und Flufenacet wurden Abbaustudien im Rahmen der Genehmigungsverfahren vorgelegt, welche die Bildung von TFA anzeigen. Zudem wurde für weitere Wirkstoffe TFA in verschiedenen Feldstudien nachgewiesen – ohne jedoch den genauen Abbauweg zu kennen (EFSA, 2014; EFSA, 2017; EFSA, 2017a). Bei der Ozonung – einem Prozess, der bei der Abwasserbehandlung und Trinkwasseraufbereitung zum Einsatz kommt – konnte eine Bildung von TFA aus den Wirkstoffen Tembotrione, Flufenacet, Flurtamone und Fluopyram beobachtet werden. Jedoch war die quantitative Ableitung der Bildungsrate nicht möglich (Scheurer et al., 2017).

Jedes dieser Mittel ist primär für die Verwendung auf Ackerflächen vorgesehen, sodass von einer grundsätzlich hohen Umweltexposition ausgegangen werden kann. Der Fokus dieses Kapitels gilt den 26 Wirkstoffen, für die es in Deutschland zugelassene Pflanzenschutzmittel gibt. Zusätzlich werden Flurtamone und Flutolanil, obwohl diese Wirkstoffe in der EU keine Genehmigung mehr haben, aufgrund ihrer hoher Anwendungsmengen in den letzten Jahren in die Analyse einbezogen und somit 28 Wirkstoffe betrachtet (Abbildung 2). Die Anwendungsmengen dieser Wirkstoffe reichen von 0,8 bis 629 t/a (BVL, 2019: Durchschnittswerte 2016–2018). Über die letzten 10

Jahre sind keine klaren Trends bei den Absatzzahlen erkennbar – sie stagnieren oder schwanken um einen konstanten Mittelwert. Die Ausnahme bildet der Wirkstoff Flufenacet, der die mit Abstand höchsten Absatztonnagen aufweist. Sowohl die Absatzmengen als auch die Zahl der Pflanzenschutzmittelanträge mit diesem Wirkstoff steigen in Deutschland seit einigen Jahren stetig. Allein im Zeitraum von 2008 bis 2018 erhöhten sich die Absatzmengen um ca. 80 % (BVL, 2019). Derzeit sind 31 Pflanzenschutzmittel mit diesem Wirkstoff zugelassen und einige weitere beantragt (BVL, 2021; Stand Juli 2021).

Ausgehend von den Absatzzahlen und unter Einbezug aller 28 Wirkstoffe können in Deutschland pro Jahr maximal 504 t TFA über Pflanzenschutzmittelanwendungen emittiert werden (ohne Flurtamone und Flutolanil max. 457 t/a TFA). Die drei Wirkstoffe, die im Hinblick auf TFA die wichtigsten Quellen sind, können dabei jeweils maximal 197 t (Flufenacet), 84 t (Diflufenican) und 78 t (Fluazinam) TFA emittieren.

Flufenacet ist somit der bedeutendste Pflanzenschutzmittelwirkstoff – bezogen auf die deutschlandweite Emission von TFA. Zudem ist Flufenacet einer der wenigen Stoffe, für den eine TFA-Bildung nicht nur theoretisch angenommen, sondern durch Laborstudien belegt wurde. Die Regulierung von Flufenacet ist somit ein sehr wichtiger Hebel, um TFA-Emissionen in die Umwelt zu managen (siehe Infokasten 6).

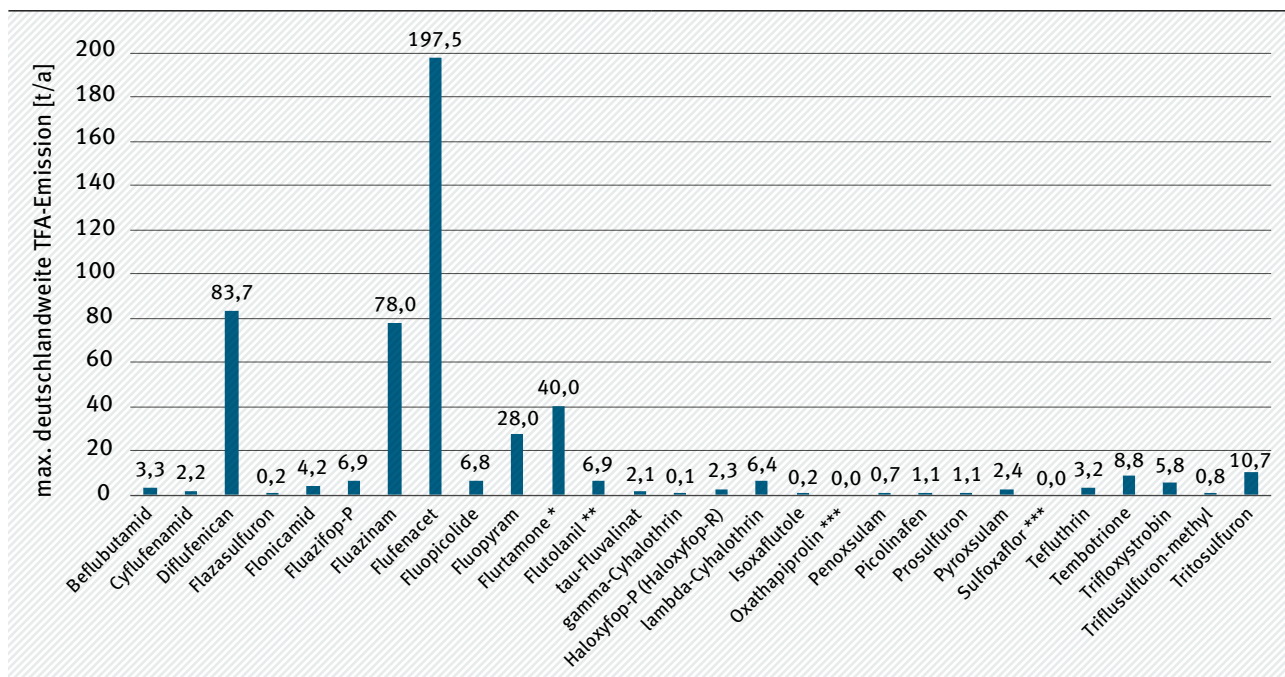
Tierarzneimittel

Insgesamt acht Wirkstoffe für Tierarzneimittel enthalten eine C-CF₃-Gruppe, von denen sieben in Deutschland zugelassen sind. Im Einzelnen sind dies das Analgetikum Flunixin und dessen Megluminsalz, das Inhalationsanästhetikum Isofluran sowie die Antiparasitika Fipronil, Pyriprole, Metaflumizone (nicht mehr zugelassen), Fluralaner und Esafoxolaner. Aufgrund des hohen Dampfdruckes und der Art der Anwendung wird Isofluran hauptsächlich über den Luftpfad in die Atmosphäre eingetragen (siehe auch Humanarzneimittel). Alle fünf Antiparasitika werden

Abbildung 2

Maximal mögliche TFA-Emission aus Pflanzenschutzmitteln in Deutschland, differenziert nach den 28 Wirkstoffen, die theoretisch TFA bilden können

Als Basis dient die Absatzmenge der jeweiligen Wirkstoffe als Mittelwert der drei Jahre 2016, 2017 und 2018.



■ maximale deutschlandweite TFA-Emission, berechnet aus: Absatzmengen in Deutschland [t/a] – Mittelwert 2016–2018

* keine Genehmigung auf EU-Ebene (Aufbrauchfrist 2020)

** derzeit keine Produktzulassungen in Deutschland (Knollenbehandlung vor Saat)

*** Produkte mit dem Wirkstoff zugelassen, aber kein Absatz

Quelle: eigene Darstellung, Umweltbundesamt (Daten aus BVL, 2019 und BVL, 2021)

für Haustiere (u. a. Hund, Katze) eingesetzt, womit ein diffuser Eintrag v. a. über Oberflächenabflüsse zu erwarten ist. Fluralaner ist auch für die Behandlung von Hühnern zugelassen, wodurch ein Eintrag nach Dungapplikation (Gülle) auf Felder erfolgen kann. Flunixin, bzw. dessen Megluminsalz, ist für den Einsatz bei Pferden, Schweinen und Rindern zugelassen, somit erfolgt der Eintrag direkt auf Weiden und indirekt nach Dungapplikation auf Felder.

Da in Deutschland nur der Verbrauch von Antibiotika systematisch erfasst wird, die genannten Wirkstoffe jedoch nicht dieser Klasse angehören, ist eine Abschätzung des potenziellen TFA-Eintrags in die Umwelt durch Tierarzneimittel zur Zeit nicht möglich. Allerdings ist davon auszugehen, dass der Verbrauch des Narkosegases Isofluran als Tierarzneimittelwirkstoff seit Januar 2021 stark ansteigt. Ab diesem Zeitpunkt ist eine betäubungslose Kastration von männlichen Ferkeln zur Vermeidung des Ebergeruches verboten, weshalb vermehrt Betäubungsmittel gebraucht werden. Es gibt Förderprogramme für Schweinezüchter zur Anschaffung von Kastrationsgeräten, die mit Isofluran arbeiten (BLE, o.J.). Hierdurch ist mit einer maximalen zusätzlichen TFA-Emission von 2,5 t/a zu rechnen (BT-Drs. 19/9723). Bei den anderen Wirkstoffen ist mit konstanten Verbräuchen zu rechnen.

Humanarzneimittel

Eine Recherche in der DrugBank (Version 5.1.1) ergab, dass 51 Humanarzneimittelwirkstoffe C-CF₃ Gruppen enthalten, von denen 39 in Deutschland zugelassen sind. Ein Abgleich mit den Verbrauchsmengen aus 2020 ergibt, dass diese maximal ca. 29 t/a TFA freisetzen könnten (Daten des Unternehmens IQVIA², nicht veröffentlicht). Hierbei wird eine unrealistisch hohe Bildungsrate von 100 % für die über Kläranlagen eingeleiteten Wirkstoffe angenommen. Es gibt zwar Hinweise darauf, dass sich TFA zu geringen Anteilen aus Humanarzneimittel in Kläranlagen bilden kann (Scheurer et al., 2017), es ist aber davon auszugehen, dass der Großteil der Humanarzneimittel unverändert in die Oberflächengewässer eingetragen wird. Die Wirkstoffe werden in Oberflächengewässern nur langsam abgebaut, weshalb von einer stark verzögerten und eher geringen TFA-Freisetzung

auszugehen ist. Durch Einführung einer oxidativen vierten Reinigungsstufe kann sich die Freisetzung von TFA aus Humanarzneimitteln jedoch in Richtung Kläranlagenabfluss verschieben. So konnte – wie weiter oben bereits erwähnt – gezeigt werden, dass sich aus Wirkstoffen mit C-CF₃ Gruppe nach Ozonung TFA bilden kann (Scheurer et al., 2017).

Von den sich maximal bildenden TFA-Mengen gehen ca. 23 % auf die halogenierten Inhalationsanästhetika (Narkosegase) Isofluran, Sevofluran und Desfluran zurück. Ihr Haupteintragspfad verläuft über die Abluft in die Atmosphäre, wo TFA aus den Narkosegasen über verschiedene Abbauprozesse gebildet und mit dem Niederschlag in die Gewässer transportiert wird. In Deutschland werden jährlich insgesamt ca. 180 t dieser Gase eingesetzt, von denen 176 t in die Atmosphäre gelangen (Durchschnitt 2011 bis 2018; ZSE, 2020). Unter Berücksichtigung der TFA-Bildungsraten – Isofluran 95 %, Sevofluran 7 % und Desfluran 3 % – entstehen daraus maximal ca. 7 t/a TFA (Behringer et al., 2021). Alle drei Narkosegase haben relativ lange Verweilzeiten in der Atmosphäre: Isofluran 3,2 Jahre, Sevofluran 14 Jahre und Desfluran 1,4 Jahre (Vollmer et al., 2015). Dadurch verteilen sich die Narkosegase global, sodass eine genaue Quantifizierung der spezifischen TFA-Einträge aus Narkosegasen in Deutschland äußerst schwierig und unzuverlässig ist.

Weitere ca. 73 % des TFAs gehen auf sechs Wirkstoffe zurück: das Diabetesmedikament Sitagliptin, das Schmerzmittel Celecoxib, das Herzmedikament Flecainid, das Antidepressivum Fluoxetin, das Krebsmedikament Bicalutamide und das HIV-Medikament Efavirenz. Die verbleibenden Arzneimittelwirkstoffe tragen jeweils zu weniger als 0,5 % und in der Summe zu gut vier Prozent bei. Humanarzneimittel und ihre Abbauprodukte gelangen über Toiletten in Kläranlagen und über deren Abfluss in Oberflächengewässer – wo sie tendenziell eher langsam abgebaut werden. Über den Klärschlamm können sie in begrenztem Umfang als Düngemittel über landwirtschaftliche Flächen ausgetragen werden (siehe Kapitel 3.2).

² Um die Daten öffentlich nutzen zu können, bittet IQVIA um die Veröffentlichung des folgenden vorformulierten Textes. Dieser muss nicht unbedingt die Meinung des UBA widerspiegeln: „IQVIA MIDAS-Daten kombinieren Daten auf Länderebene, Fachwissen im Gesundheitswesen und therapeutisches Wissen in mehr als 90 Ländern, um Daten in globalen standardisierten Formen zu liefern, die länderübergreifende Analysen erleichtern und eine führende Quelle für Einblicke in die internationale Marktdynamik in Bezug auf den Vertrieb und die Verwendung von Medikamenten darstellen. IQVIA MIDAS-Daten sind so konzipiert, dass sie länderübergreifende Analysen von Trends, Mustern und ähnlichen Arten von Analysen unterstützen. Alle Berechnungen, Algorithmen und Methoden, die zur Erstellung dieser Schätzungen der realen Aktivität verwendet werden, machen die Daten für diese Zwecke äußerst zuverlässig.“

Der Arzneimittelverbrauch ist aufgrund der demografischen Entwicklung tendenziell steigend. Dies betrifft im Besonderen Diabetes-, Krebs- und Herzmedikamente. Des Weiteren gibt es eine Tendenz zum Einsatz von Halogenen in der Medikamentenentwicklung. So kann durch geschickte Substitution mit Halogenen beispielsweise die Pharmakokinetik (Aufnahme) und der Metabolismus eines Wirkstoffes im Körper vorteilhaft beeinflusst werden (Wei Zhu et al., 2014). Von daher ist davon auszugehen, dass zukünftig weitere Medikamente, aus denen sich TFA bilden kann, auf den Markt kommen werden. Zusammenfassend zeigen jedoch die geringen Einträge der Wirkstoffe und die langsame Bildung von TFA aus Humanarzneimitteln, dass diese eine eher vernachlässigbare Quelle darstellen.

Halogenierte Kälte- und Treibmittel

Ein bedeutender Einsatzbereich halogener Gase ist die Verwendung als Kältemittel in stationären und mobilen Kälte- und Klimaanlageanlagen, sowie als Treibgas zum Schäumen von Kunststoffen und in Aerosoldosen. Halogenierte Gase werden heute noch in hohen Tonnagen verwendet: Laut Behringer et al. (2021) waren es im Jahr 2018 fast 8.000 t in Deutschland.

Bei Produktion, Anwendung und Entsorgung emittieren diese Gase in unterschiedlichem Maße. Daten zu den in Deutschland verwendeten Mengen und Emissionen von halogenierten Kälte- und Treibmitteln liefern die nationalen Datenerhebungen nach der Klimarahmenkonvention (UNFCCC). Einen Überblick über die Emissionen gibt Abbildung 3. Aus einigen dieser halogenierten Gase wird beim atmosphärischen Abbau TFA gebildet, das aufgrund seiner sehr guten Wasserlöslichkeit mit den Niederschlägen in Böden und Gewässer gelangt.

Im Jahr 2018 betrug die Verwendungsmenge an Kälte- und Treibmitteln, die ein TFA-Bildungspotenzial haben, etwa 5.800 t (ZSE, 2020). Das derzeit häufigste Kältemittel, besonders für stationäre und mobile Kälte- und Klimaanlageanlagen, ist HFKW-134a (1,1,1,2-Tetrafluorethan, CH_2FCF_3). Auch weitere Gase wie HFKW-143a (1,1,1-Trifluorethan, $\text{C}_2\text{H}_3\text{F}_3$) und HFKW-227ea (1,1,1,2,3,3,3-Heptafluorpropan, C_3HF_7), die häufig Bestandteil von Kältemittelgemischen sind, bilden TFA, wobei HFKW-227ea auch ein Schaumtreibmittel und Treibgas ist. Seit dem Jahr 2013 wird vermehrt HFKW-1234yf (2,2,2,3-Tetrafluorpropen, $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$) verwendet, oftmals als Ersatz für

HFKW-134a, insbesondere in Pkw-Klimaanlagen und ferner in Kältemittelmischungen. Relativ neu ist auch das fluorierte Gas HFKW-1234ze(E) (1,3,3,3-Tetrafluorpropen, $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHF}$), das zunehmend als Kältemittel sowie als Treibmittel für XPS-Dämmstoffe und Treibgas für Aerosole eingesetzt wird.

Die atmosphärischen Lebensdauern fluorierte Gase können wenige Tage bei den ungesättigten HFKW (wie R1234ze(E) und R1234yf) bis hin zu mehreren tausend Jahren bei den perfluorierten Gasen betragen. Die TFA-Bildungsraten sind ebenfalls unterschiedlich hoch. So ist HFKW-134a in der Atmosphäre sehr stabil und wird nur sehr langsam über viele Jahre zu etwa 7 bis 20 % in TFA umgesetzt, während HFKW-1234yf innerhalb weniger Tage zu über 99 % zu TFA abgebaut wird.

In einer Studie von Behringer et al. (2021) wurde für Deutschland in einem Maximalszenario ein TFA-Bildungspotenzial aus den projizierten Kälte- und Treibmittelemissionen von ca. 2.300 t für das Jahr 2020 berechnet, das sich bis zum Jahr 2050 – abhängig von der weiteren Kältemittelwahl – noch verdreifachen könnte. Hauptursache der Erhöhung der zukünftigen TFA-Mengen ist der Umstieg von HFKW-134a auf HFKW-1234yf.

Da die emittierten Gase in der Atmosphäre schnell weiträumig bis über die Meere verteilt werden, wird in Deutschland nur ein Anteil ihrer Abbauprodukte (wie TFA) eingetragen. Neben der atmosphärischen Lebensdauer der Gase beeinflussen weitere Faktoren wie Jahreszeit, Luftmassenströmungen, geografische Lage und Niederschlagsmenge den örtlichen TFA-Eintrag. Bilanzierungen von Einträgen dieser Gase werden daher zutreffender durch globale oder europaweite Modelle abgebildet.

Auf der Basis von Modellierungen, die reale Atmosphärenkonzentrationen von Kälte- und Treibmitteln verwendeten, schätzt Behringer et al. (2021), dass im Jahr 2018 etwa 50 % des niederschlagsbedingten TFA-Eintrags auf bekannte Kälte- und Treibmittel, insbesondere HFKW-134a, zurückgehen. Durch europäische Verbote und Einschränkungen halogener Gase mit hohem Treibhauspotenzial werden viele langlebige fluorierte Gase langsam durch Stoffe abgelöst, die nur eine geringe atmosphärische Lebensdauer haben. Bei vermehrtem Einsatz von HFKW-1234yf wird sich der absolute TFA-Eintrag

und voraussichtlich auch sein Anteil am Gesamteintrag bis 2050 weiter erhöhen. Ausführlichere Informationen zu den Messungen und Modellierungen zum Eintrag von TFA und Kälte- und Treibmitteln für Deutschland und Europa finden sich in den Arbeiten von Freeling et al. (2020) und Behringer et al. (2021). Die Entwicklung des Einsatzes und der Umweltverträglichkeit halogenierter Kältemittel wird in Infokasten 1 zusammengefasst.

Fluorchemikalien in Produkten in Haushalten, Gewerbe und unterwegs

Die Stoffgruppe der per- und polyfluorierten Alkylsubstanzen (PFAS), auch bekannt unter dem synonym

verwendeten Begriff per- und polyfluorierten Chemikalien (PFC), umfasst mehr als 4.700 verschiedene Stoffe. Rund 2.000 dieser Stoffe haben das Potenzial, TFA zu bilden. Eine Vielzahl dieser potenziellen TFA-Vorläufersubstanzen wird in Produkten für den Endverbraucher eingesetzt. Aufgrund ihrer großen Stabilität und ihrer wasser-, öl- und schmutzabweisenden Eigenschaften finden sie sich in Lebensmittelkontaktmaterialien (z. B. Pappbechern, Pizzakartons, Backpapier, antihaftbeschichteten Pfannen), Outdoor- und Arbeitskleidung, Teppichen und Löschmitteln. Durch die Nutzung von Verbraucherprodukten, etwa durch Waschen, können PFAS ins Abwasser und über die Kläranlagen später in die Umwelt gelangen (Lenka

INFOKASTEN 1: Umweltverträglichkeit halogenierter Kältemittel

Die Umweltverträglichkeit halogenierter Kälte- und Treibmittel steht seit den 1980er Jahren in Frage. In Kühlschränken, Spraydosen und einigen Kunststoffschäumen sind Fluorchlorkohlenwasserstoffe (FCKW), die die Ozonschicht schädigen, mittlerweile weltweit durch halogenfreie Kohlenwasserstoffe ersetzt worden (UBA, 2017). Bei anderen Anwendungen wurden für FCKW vor allem teilfluorierte Kohlenwasserstoffe (HFKW) eingeführt (Abbildung 3). Da diese klimaschädlich sind, werden sie seit den 2010er Jahren oftmals durch ungesättigte HFKW mit geringerer Klimawirkung ersetzt, die jedoch in der Atmosphäre in noch größerem Maße zu halogenierten Stoffen wie TFA abgebaut werden. Dabei gibt es bereits heute mit Stoffen wie Kohlendioxid, Ammoniak und Kohlenwasserstoffen natürliche, halogenfreie Alternativen für die meisten Anwendungsfälle, wie Supermarkt- und Industriekälteanlagen, Klimaanlage und Wärmepumpen (UBA, o.J.; Eckert, 2019). Förderprogramme wie die Kälte-Klima-Richtlinie unterstützen die Umstellung (BAFA, 2020).

Als Ersatz für den sehr klimaschädlichen HFKW-134a bei Pkw-Klimaanlagen hatte die europäische Pkw-Industrie seit den späten 1990er Jahren innovative Anlagen zum Einsatz des unbrennbaren Kältemittels Kohlendioxid entwickelt. Seit etwa 2006 wurden die Untersuchungen für die Serieneinführung begonnen. Da sich die internationalen Pkw-Hersteller aber schließlich auf das brennbare und teurere halogenierte Kältemittel HFKW-1234yf einigten, wurde auch in Deutschland der Umstieg auf

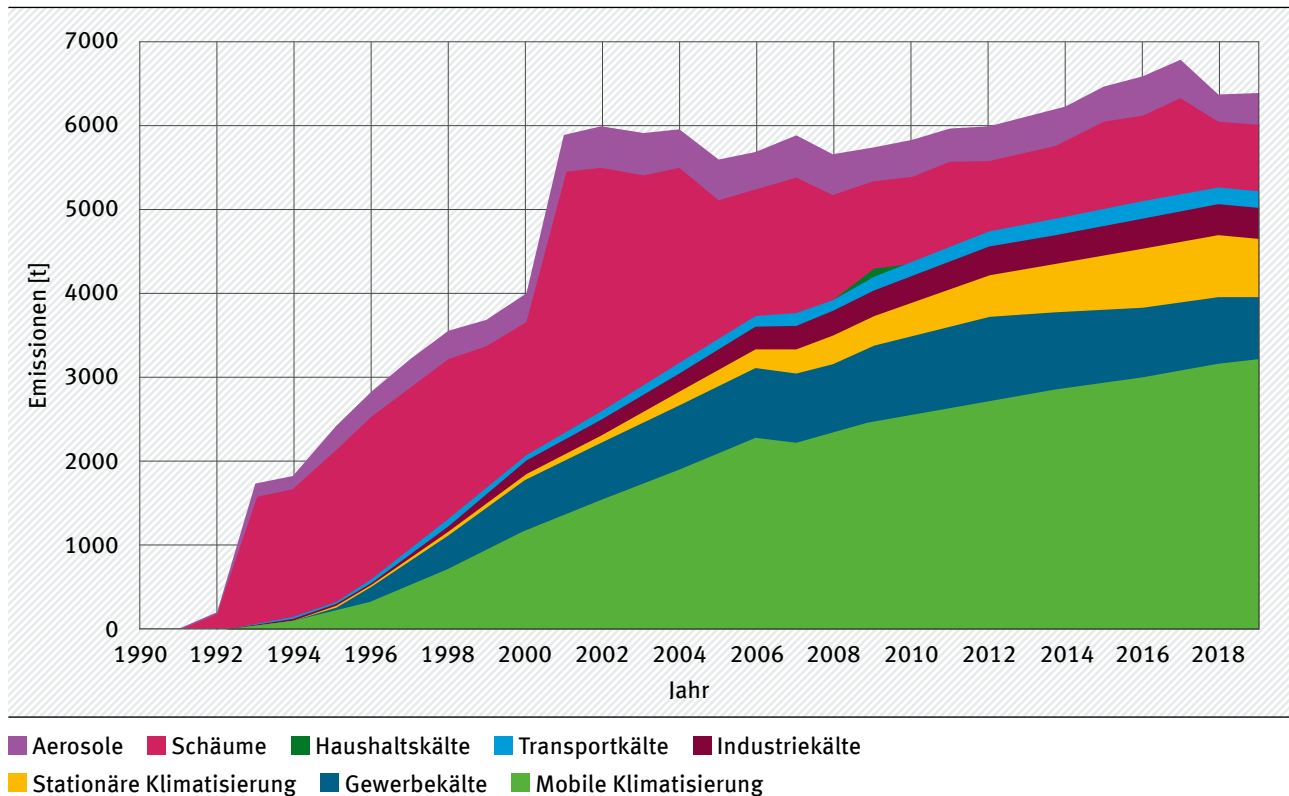
das sichere natürliche Kältemittel Kohlendioxid im Jahr 2010 abrupt abgebrochen. Durch den HFKW-1234yf vervielfachen sich nun im Vergleich zum HFKW-134a die TFA-Einträge aus Kältemittlemissionen.

Dass Kohlendioxid-Klimaanlagen machbar sind, zeigten einige Pkw-Modelle aus Deutschland, die seit dem Jahr 2016 auf den Markt kamen. Sie waren entwickelt worden, weil es im Jahr 2012 bei Versuchen an einigen Pkw-Klimaanlagen mit HFKW 1234yf zu Sicherheitsbedenken gekommen war (NTV, 2013). Erste Elektroauto-Modelle werden seit dem Jahr 2020 optional mit Kohlendioxid-Klimaanlage mit Wärmepumpenfunktion zum Heizen angeboten (VW, 2020). TFA-Einträge können reduziert werden, wenn Hersteller von Pkw mit neuen Antriebsformen bei der Klimatisierung mittelfristig auf natürliche Lösungen zur Kühlung setzen und für Batterie-Kühlsysteme keine halogenierten Flüssigkeiten verwenden.

Für Elektrobusse gibt es schon Klimasysteme mit Kohlendioxid mit effizienten Wärmepumpen, die eine Dieselzuheizung im Winter ersetzen (Konvekta, 2020). Einige Züge werden zum Beispiel mit luftgestützten Anlagen sogar ganz ohne gesonderte Kältemittel gekühlt (UBA, 2019). Auch Klimaanlage mit Kohlendioxid oder Kohlenwasserstoffen werden für Züge getestet. Weitergehende Informationen zur mobilen Klimatisierung mit dem Schwerpunkt Kältemittel finden sich auf der Webseite des UBA (UBA, o.J.a).

Abbildung 3

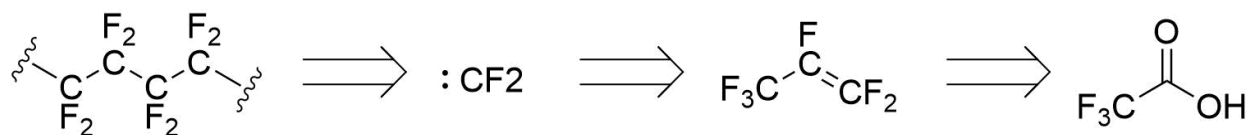
Anstieg der Emissionen von Kälte- und Treibmitteln (HFKW und ungesättigte HFKW) wichtiger Branchen von 1990 bis 2019 in Deutschland in Tonnen



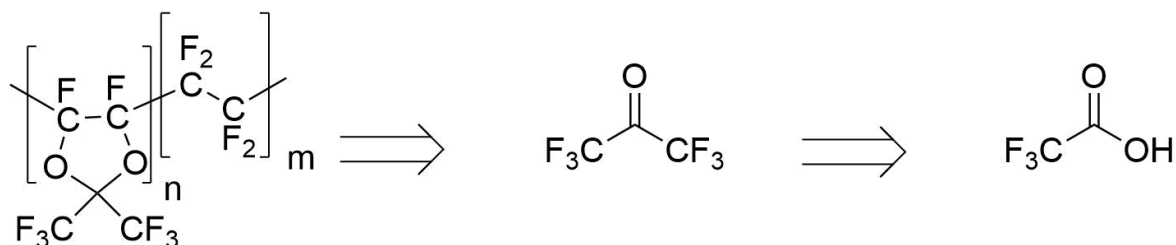
et al., 2021). Sie können aber auch direkt die Umwelt kontaminieren etwa durch den Einsatz PFAS-haltiger Löschmittel bei Feuerwehreinsätzen.

In Deutschland sind bereits viele PFAS-Verunreinigungen in Boden als auch im Grundwasser festgestellt worden. In Nordrhein-Westfalen wurden Feuerlöschmittel als Hauptursache (73 % der Verunreinigungen) für PFAS-Belastungen in Boden und Trinkwasser ermittelt, gefolgt von Abwässern aus der Galvanik (10%) und belastetem Klärschlamm (6%) (MULNV NRW, 2019). Bei diesen Schadensfällen ist jedoch meist unbekannt, ob und in welcher Menge Böden und Grundwasser auch mit TFA verunreinigt sind, da in den meisten dieser Fälle nur PFAS mit einer längeren Kohlenstoffkette analysiert werden ($\geq C4$).

Fluorpolymere, z. B. Teflon als einer der bekanntesten Vertreter aus dieser Gruppe, haben breite Anwendung gefunden als Isolierung für Kabel, Schutzschicht für Textilien und Metalle, medizinische Schutzausrüstung, chemisch inerte Abdichtungen und Membranfunktion in Funktionskleidung. Den Hauptteil des Marktes stellen semikristalline fluorierte Polymere dar, mit einem Handelsvolumen von ca. 220.000 t weltweit im Jahr 2012. Davon stellt Polytetrafluorethylen (PTFE) den größten Anteil mit 126.000 t/a. Einen bedeutend kleineren Anteil (< 1 t/a) bilden die amorphen Teflonvarianten (z. B. Teflon AF), welche aufgrund ihrer hervorragenden optischen Eigenschaften und niedrigem Brechungsindex spezielle Anwendungen finden (Gardiner, 2015; Teng, 2012; Dams und Hintzer, 2016).



(aus: Ellis et al., 2001)



(aus: Blakey et al., 2007; Jackson et al., 2011)

Bereits 2001 berichtete Ellis et al. (2001), dass bei der Thermolyse von PTFE 8 % TFA entsteht. Die eingesetzten Bedingungen ähnelten den Temperaturen, unter denen PTFE verarbeitet wird (Sintern-Verfahren). Der vorgeschlagene Abbaumechanismus geht von einer Zersetzung von PTFE zu Carbene-Radikalen aus, woraus Hexafluorpropen (HFP) hervorgeht, das wiederum zu TFA umgewandelt werden kann (Ellis et al., 2001).

Bei dem weniger stark verbreiteten amorphen Fluorpolymer wurde der photochemische Abbau durch Blakey et al. (2007) festgestellt. Dabei wurde Hexafluoracetone (HFA) als ein Hauptabbauprodukt von Teflon AF nachgewiesen. HFA ist eine volatile Verbindung, die durch Photolyse zu TFA umgesetzt werden kann, z. B. in der Atmosphäre. Zusätzlich lässt sich HFA auch unter basischen Bedingungen (z. B. durch Kontakt mit basischen Reinigungsmitteln) zu TFA umsetzen (Haloform-Reaktion) (Blakey et al., 2007; Jackson et al., 2011).

Folglich ist ein Abbau von Fluorpolymeren zu TFA nachweisbar. Der photolytische Abbau der amorphen Polymere erscheint erstmal relevanter, da dieser bereits durch UV-Strahlung eintreten kann. Allerdings ist dieser Vorgang aufgrund der geringeren hergestellten Menge von Teflon AF (und anderen amorphen Fluorpolymeren) vermutlich für die TFA Menge in der Umwelt weniger bedeutend. Die Entstehung von TFA aus PTFE (und anderen semikristallinen Fluorpolymeren) ist zwar nur unter sehr hohen Temperaturen nachgewiesen und damit in der Umwelt weniger relevant. Doch bieten die hohen Produktionsmengen ein gewisses TFA-Emissionspotenzial.

PFAS sind folglich eine bedeutende Stoffgruppe mit hohen Verwendungsmengen. Doch sind diese unter Umweltbedingungen normalerweise nur schwer abbaubar und bilden TFA, wenn überhaupt, sehr langsam und in geringen Mengen. Eine aktuelle Studie von Sun et al. (2020) deutet darauf hin, dass zumindest kurzkettige Fluortelomer-Alkohole (4:2 FTOH und 6:2 FTOH) von bestimmten Mikroorganismen unter speziellen Laborbedingungen zu TFA abgebaut werden können.

Natürliche Quellen

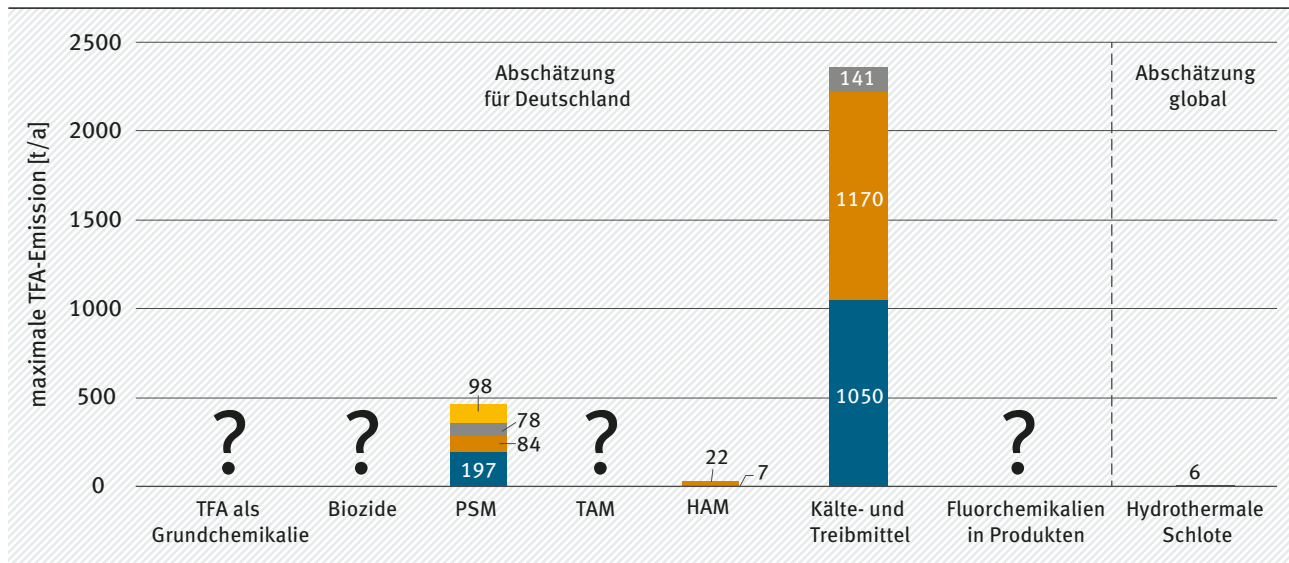
Geologische und biologische Quellen scheinen im Meer für geringe, aber kontinuierliche Freisetzungen von TFA verantwortlich zu sein (Frank et al., 2002). Besonders in der Nähe von Tiefseeschloten wurden erhöhte Konzentrationen von TFA gemessen (Scott et al., 2005). Nach Scott et al. (2005) werden global ca. 6 t/a TFA durch hydrothermale Schlote im Meer gebildet.

Durch Vergleich mit dem Chloridaustrag aus den Meeren zeigen Nödler et al. (2019) und Behringer et al. (2021), dass TFA sehr wahrscheinlich nur in sehr geringen Mengen aus dem Meer auf das Festland transportiert wird.

Überblick über die TFA-Quellen

Abbildung 4 fasst die Ergebnisse von Kapitel 2 zusammen, indem die abgeschätzten maximalen TFA-Emissionen pro Chemikalienbereich aufgeführt werden.

Abbildung 4

Abgeschätzte maximale TFA-Emissionen in t/a für die relevanten Chemikalienbereiche*

* berechnet aus den jeweiligen Absatzmengen, den Emissionen (Kälte- und Treibmittel) bzw. übernommen aus publizierten modellbasierten Abschätzungen (Hydrothermale Schlote)

Quelle: eigene Darstellung, Umweltbundesamt
(Datenbasis: siehe Erläuterungen zu Abb. 4)

Erläuterungen zu Abbildung 4**Deutschland**

TFA als Grundchemikalie: hierzu gibt es die Tonnagenangabe 100-1.000 t/a als auf EU-Ebene (REACH) in Verkehr gebrachter Stoffmenge; eine Aussage für Deutschland ist daraus nicht möglich, auch nicht, wieviel TFA in die Umwelt emittiert wird. Die Nutzung von TFA als Grundchemikalie findet vermutlich größtenteils im Labor- bzw. Synthesebetrieb in geschlossenen Räumen/Behältern statt, sodass TFA im Regelfall nicht direkt bei der Verwendung in die Umwelt emittiert wird, sondern als Punkteintrag über Abwasserbehandlungsanlagen.

Biozide: Absatzzahlen für Biozidprodukte sind nicht bekannt, daher ist eine quantitative Abschätzung nicht möglich.

Pflanzenschutzmittel (PSM): Der Großteil der maximalen TFA-Emissionen geht auf drei zugelassene Wirkstoffe zurück: Flufenacet (blau), Diflufenican (orange) und Fluzinam

(grau). Das TFA-Bildungspotenzial aller anderen 23 potenziellen TFA-bildenden Stoffe ist in Summe in Gelb dargestellt.

Tierarzneimittel (TAM): Absatzzahlen für Tierarzneimittel sind nicht bekannt, daher ist eine quantitative Abschätzung nicht möglich.

Humanarzneimittel (HAM): Bei Humanarzneimitteln kann zwischen Medikamenten unterschieden werden, die über das Abwasser in den Wasserkreislauf gelangen können (orange; hauptsächlich die Medikamente Sitagliptin, Celecoxib, Flecainid, Fluoxetin, Bicalutamide, Efavirenz), und solchen, die als Narkosegas über die Atmosphäre in die Umwelt emittiert werden (blau; Isofluran, Sevofluran, Desfluran).

Kälte- und Treibmittel: Abschätzung der potenziellen TFA-Menge aus Kälte- und Treibmitteln für das Jahr 2020 anhand von erwarteten Emissionen in Deutschland und TFA-Bildungsraten (Behringer et al.,

2021). Für die nächsten Jahre ist ein weiterer Anstieg zu erwarten, da insbesondere der Anteil des Kältemittels R1234yf zunimmt, das zu fast 100 % in TFA umgesetzt wird (blau: TFA aus Kältemittel R134a, orange: TFA aus Kältemittel R1234yf, grau: TFA aus anderen Kältemitteln).

Fluorchemikalien in Produkten: Hierzu ist keine Abschätzung möglich, jedoch ist die Emission mutmaßlich vernachlässigbar.

global

Da für natürliche Quellen (hydrothermale Schlote) keine Daten für Deutschland oder Europa vorliegen, wird hier ersatzweise auf Abschätzungen der globalen TFA-Emissionen aus den Quellen zurückgegriffen.

Hydrothermale Schlote: Abschätzung der globalen TFA-Emission aus hydrothermalen Schloten pro Jahr von Scott et al. (2005).

3 Eintragspfade

Kapitel 3 untersucht die Eintragspfade und nimmt somit – je nach Pfad – eine lokale Perspektive ein. Bei den Eintragspfaden wird zwischen punktuell, lokal begrenztem und diffus, eher flächendeckendem Eintrag unterschieden. Die einzelnen Eintragspfade werden im Folgenden näher ausgeführt.

Abbildung 5 illustriert die wichtigsten Eintragspfade in den Wasserkreislauf und ihr Zusammenspiel.

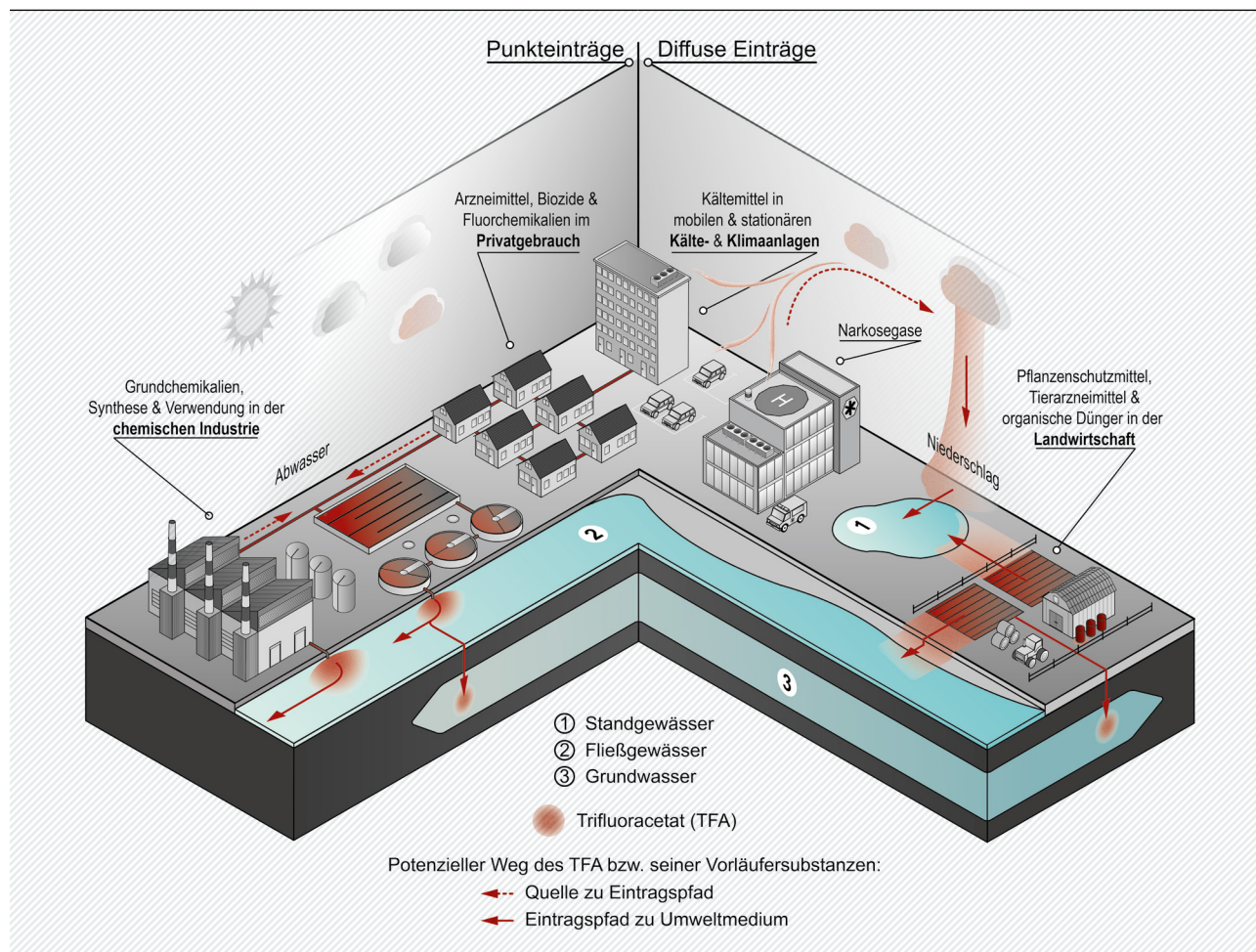
3.1 Punktueller Eintrag

Der punktuelle Eintrag geschieht durch Einleitungen von Abwässern aus Industrie und Gemeinden in Oberflächengewässer – häufig größere Flüsse. Dessen Einfluss auf lokale Konzentrationen kann sehr hoch sein.

Industrielle Einleitungen bedürfen in Deutschland einer Genehmigung, die auf lokaler Ebene anhand der lokalen Umweltbedingungen und deren Aufnahmekapazitäten vergeben wird – unter Berücksichtigung der Pflicht zur Nutzung der Besten Verfügbaren Technik (BVT), der Regelwerke aus dem Immissionsschutzrecht (z. B. BImSchG/TA Luft) und dem medialen Umweltrecht (z. B. Abwasserverordnung (AbwV), Umweltqualitätsnorm (UQN), siehe Infokasten 5). Hierbei werden meist bekannte Schadstoffe und übliche Summenparameter herangezogen. Bei den rund 2.000 potenziellen Vorläufern von TFA mit der nicht greifbaren Zahl von Anwendungen ist eine Aussage über die Höhe von punktuellen Einträgen von TFA aus Industrie- und Kläranlagen nicht möglich – auch

Abbildung 5

Die wichtigsten Quellen und Eintragspfade, die zu Belastungen von TFA in Oberflächengewässer und dem Grundwasser führen



Quelle: eigene Darstellung, Anika Lehmann

weil TFA nicht unter die Berichtspflichten nach EU-Anlagenrecht (Richtlinie 2010/75/EU – Industrial Emissions Directive (IED)) oder medialem Umweltrecht fällt. Bekannt sind direkte TFA-Einleitungen lediglich für zwei Fälle – den eines Chemikalienproduzenten am Neckar (Infokasten 2) und den an der Alz in Bayern (Scheurer et al., 2017).

Weitere Punkteinträge können durch Prozesse zur Abfallbehandlung entstehen – etwa aus der Deponierung von Abfällen. In den Deponien finden diverse Transformationsprozesse statt, die zur Bildung von TFA und zu dessen Emission in die Umwelt führen können. Unseres Wissens existieren keine Untersuchungen zu relevanten Eintragspfaden oder Emissionsmengen von TFA aus Deponien. Eine quantitative Abschätzung ist daher nicht möglich.

In kommunalen Kläranlagen sammeln sich typischerweise Chemikalien aus Humanarzneimitteln, Bioziden und aus gewerblichen und privaten Anwendungen. Deren Einträge sind – analog zu ihren

Absatzmengen (Kapitel 2) – schwer quantifizierbar und mutmaßlich eher gering. Vorhersagen zu Konzentrationen in Oberflächengewässern von Humanarzneimitteln ergeben, dass nur für den Arzneistoff Sitagliptin eine Konzentration von deutlich über 0,01 µg/L erwartet wird – alle anderen fünf Stoffe Celecoxib, Flecainid, Fluoxetin, Bicalutamide und Efavirenz werden mit < 0,01 µg/L abgeschätzt (UBA Berechnungen auf Basis von IQVIA Verbrauchszahlen). Das Wasser des Rheins benötigt rund 10 Tage für den Weg vom Bodensee bis zur Mündung (ARD, 2015). Wenn eine Kläranlage dort einleitet, wird bei den durchschnittlichen Halbwertszeiten von Humanarzneimitteln der Fluss einen Großteil der TFA Vorläufersubstanzen in das Meer transportieren, bevor sie sich zu TFA abbauen können.

Abwässer aus vier Kläranlagen wurden durch Messungen des Landesamts für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz Nordrhein-Westfalen (LANUV) auf TFA untersucht und Werte zwischen 1,7 und 4,5 µg/L ermittelt – dies liegt im Bereich der Konzentrationen

INFOKASTEN 2: Einträge aus industrieller Produktion – TFA im Neckar

Einträge aus der Produktion von Fluorchemikalien brachten den Stein „TFA“ ins Rollen: Durch Zufall misst das Technologiezentrum Wasser (TZW) Karlsruhe 2016 TFA im Neckar und meldet es der Landesanstalt für Umwelt, Messungen und Naturschutz Baden-Württemberg (LUBW). Die Produktionsstätte des Chemikalienherstellers Solvay in Bad Wimpfen konnte als Punktquelle identifiziert werden, die das bei der Synthese von Fluorchemikalien als abzutrennendes Nebenprodukt anfallende TFA in der Größenordnung 100 kg/Tag (in Hochzeiten 12 kg/h) in den Neckar leitet.

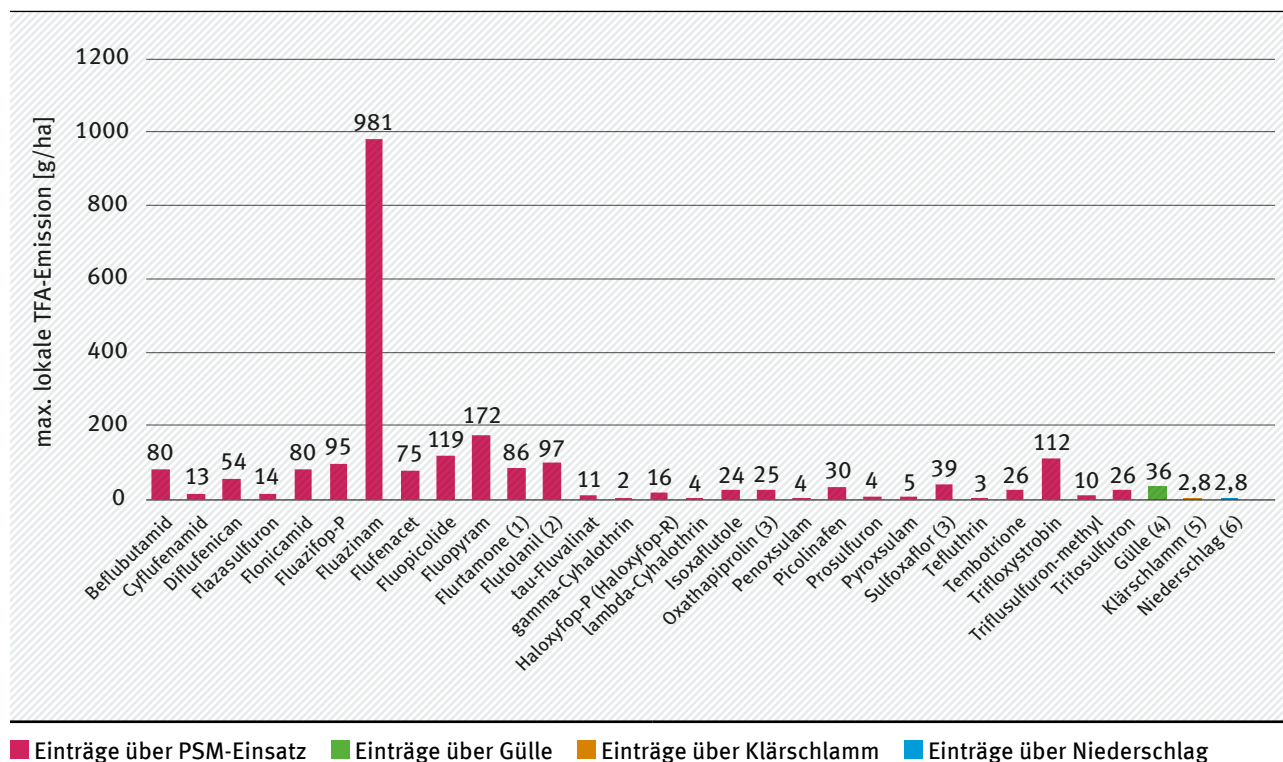
Flussabwärts in der Region Heidelberg/Mannheim wird Trinkwasser durch Uferfiltration aus dem Einzugsgebiet des Neckar gewonnen, das mit über 20 µg/L belastet ist – und somit deutlich über dem damals gültigen Höchstwert (GOW) von 1 bzw. 3 µg/L, der auch nicht durch Mischung mit Wässern aus anderen Quellen erreicht werden konnte. Um die Trinkwasserversorgung sicherzustellen, wurde ein Vorsorgemaßnahmenwert von 30 µg/L im Trinkwasser eingesetzt – der jedoch zeitlich und räumlich begrenzt war und mit strengen Auflagen zur Reduzierung der TFA-Einträge einherging (Infokasten 5).

In dem Zusammenhang wurden die Emissionen von TFA in den Neckar kurzfristig stark eingeschränkt: Solvay hat eine seiner vier Anlagen als TFA-Hauptquelle identifiziert und außer Betrieb genommen. Die übrigen Anlagen laufen seit Ende 2016 unter verringerter Last und nicht mehr im Parallelbetrieb. Durch die verschiedenen Maßnahmen konnte die Emission um 90 % reduziert werden (Solvay, 2017; Heilbronner Stimme, 2016). Trotzdem werden die TFA-Gehalte im Gewässer erst mittelfristig zurückgehen. Solvay hat in den letzten Jahren eine umfangreiche Studie durchführen lassen, um die chronische Toxizität von TFA zu überprüfen. Auf dieser Grundlage konnte ein neuer toxikologischer Trinkwasser-Leitwert von 60 µg/L abgeleitet werden, der im Mai 2020 als Empfehlung des UBA veröffentlicht wurde (UBA, 2020a; UBA, 2020b) (siehe Infokasten 5).

Derzeit ist nicht bekannt, wie viele weitere Produktionsstandorte in Deutschland TFA emittieren und lokal eine bedeutende TFA Quelle darstellen könnten.

Abbildung 6

Vergleich abgeschätzter lokaler TFA-Einträge durch verschiedene Pflanzenschutzmittel*, Gülle, Klärschlamm und Niederschläge



* Berechnungen anhand der zugelassenen Verwendungsmengen

Die TFA-Einträge durch Pflanzenschutzmittel wurden direkt aus den maximal zugelassenen Aufwandmengen der Wirkstoffe berechnet, die zwischen 10 und 2.000 g/ha liegen können (1) der Wirkstoff hat keine Genehmigung mehr auf EU-Ebene (Aufbrauchfrist 2020); (2) derzeit gibt es keine zugelassenen Produkte mit diesem Wirkstoff in Deutschland; (3) derzeit sind Produkte mit dem Wirkstoff zugelassen, werden aber nicht vermarktet (kein Absatz); (4) Worst Case Abschätzung: Berechnung basierend auf Einzelmessungen von TFA in Gülleproben (Nödler et al., 2019) – Wert nicht unbedingt repräsentativ; sollte durch weitere Messungen verifiziert werden; (5) Worst Case Abschätzung: Berechnung basiert auf Modellierung von Humanarzneimittelrückständen mittels Modell Simple Treat; (6) Mittelwert aus den Regenwassermessungen aus dem Einjahresmesszeitraum 2019/2020 aus Behringer (2021); durch höhere TFA-Bildungsraten von neuen Kältemitteln und leicht steigende Absatzzahlen wird ein höherer Eintrag für die Zukunft erwartet. Der Eintrag erfolgt deutschlandweit.

Quelle: eigene Darstellung, Umweltbundesamt (Daten aus: BVL, 2021)

der Oberflächengewässer, in die diese einleiten (LANUV, 2018). Dies kann ein Hinweis darauf sein, dass kommunale Kläranlagen kein Haupteintragspfad für TFA sind und ihr Einfluss auf die Konzentrationen in Fließgewässern eher gering ist. Allerdings handelt es sich bei den Daten des LANUV um einzelne Proben, sodass keine Verallgemeinerung möglich ist. Weitere Untersuchungen mit einer größeren Stichprobenanzahl wären zu begrüßen, um signifikantere Aussagen für räumliche und zeitliche Zusammenhänge von gefundenen TFA-Konzentrationen zu erhalten.

Die weitere Untersuchung kommunaler Kläranlagen als potenzieller Eintragspfad ist auch mit Blick auf die Einführung einer oxidativen vierten Reinigungsstufe wichtig. Denn dadurch kann sich die Freisetzung von TFA aus verschiedenen fluorierten Chemikalien deutlich vergrößern, weil die Oxidation zur Bildung von TFA beitragen kann (Scheurer et al., 2017).

3.2 Diffuser Eintrag

Der diffuse Eintragspfad von TFA über die Landwirtschaft kann durch Pflanzenschutzmittel oder Dünger gespeist werden. Ein weiterer diffuser Eintragsweg ist der Niederschlag. In diesem Kapitel werden die maximalen oder wahrscheinlichen TFA-Emissionen über diese Eintragspfade quantitativ abgeschätzt.

Abbildung 6 stellt die maximale Emission von TFA pro Hektar landwirtschaftlicher Nutzfläche dar. Grundlage für die Pflanzenschutzmittel sind deren typische Anwendungsmengen und -muster in Deutschland. Aus Mangel an Daten aus Abbaustudien wird bei allen Stoffen von einer TFA-Bildungsrate aus der Vorläufersubstanz von 100 % ausgegangen – analog zu den Berechnungen in Kapitel 2. In der Realität hängt diese Rate neben den Stoffeigenschaften von dem Bodensubstrat und den hydrologischen Bedingungen vor Ort ab. Diese Faktoren sind lokal sehr heterogen

und können in diesem Hintergrundpapier nicht betrachtet werden. Abbildung 6 zeigt, dass Flua-zinam aufgrund seiner hohen Verwendungsmenge lokal eine besonders große Rolle bei TFA-Emissionen durch Pflanzenschutzmittel spielen kann – sofern es verwendet wird. Im Vergleich sind die lokalen TFA-Emissionen nach der Verwendung von Flufenacet im mittleren Bereich. Doch spielt Flufenacet in der Fläche eine deutlich größere Rolle, da es deutschlandweit auf vielen Äckern angewendet wird – während Flua-zinam deutlich seltener verwendet wird. Auf ganz Deutschland bezogen ist Flufenacet somit weiterhin der bedeutendste Pflanzenschutzmittel-wirkstoff für TFA-Einträge in die Umwelt (siehe Kapitel 2 und Abbildung 2).

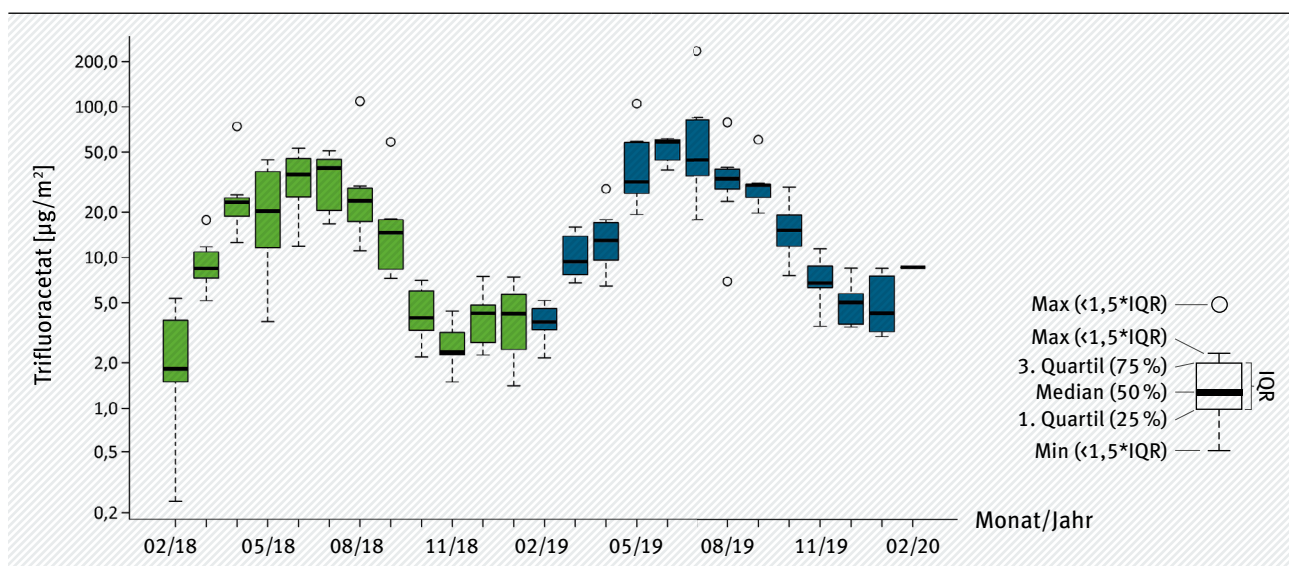
Neben Pflanzenschutzmitteln enthält Abbildung 6 die möglichen Einträge durch Gülle und Klär-schlamm sowie Niederschlag (Näheres hierzu weiter unten). Gülle und Klärschlamm können TFA oder seine Vorläufersubstanzen enthalten, etwa über die Anwendung von Arzneimitteln oder Bioziden (siehe Kapitel 2). Die Berechnung der TFA-Eintragsmenge aus Gülle basiert auf – nicht zwingend repräsentativen – Einzelmessungen, in denen etwa 100 µg/L TFA in Gülle festgestellt wurde (Nödler et al., 2019),

sowie auf der Anwendung von Gülle auf Grünland, die ein Maximum der empfohlenen Gülleanwendungen darstellt (LWK Lu, 2014). Der maximale Gehalt in Klärschlamm basiert auf modellbasierten Abschätzungen des UBA von Rückständen von Humanarzneimitteln in Kläranlagen sowie der maximal erlaubten Menge an Klärschlamm von 5 t/ha innerhalb von drei Jahren. Die Abschätzung geht von einem vollständigen Abbau der Humanarzneimittel im Boden aus. Dadurch könnten die TFA-Mengen deutlich überschätzt werden, da Humanarzneimittel häufig schwer abbaubar sind. Für potenzielle Einträge durch Biozidanwendungen konnten aus Mangel an Absatz- und Verkaufszahlen keine solche Abschätzung vorgenommen werden. Der Anteil an der Gesamtbelastung des Klärschlammes mit TFA als Stoff selbst bzw. über die potenziellen Vorläufersubstanzen im Geltungsbereich der EU-Chemikalienverordnung REACH ist aus den bereits genannten Gründen ebenfalls nicht möglich.

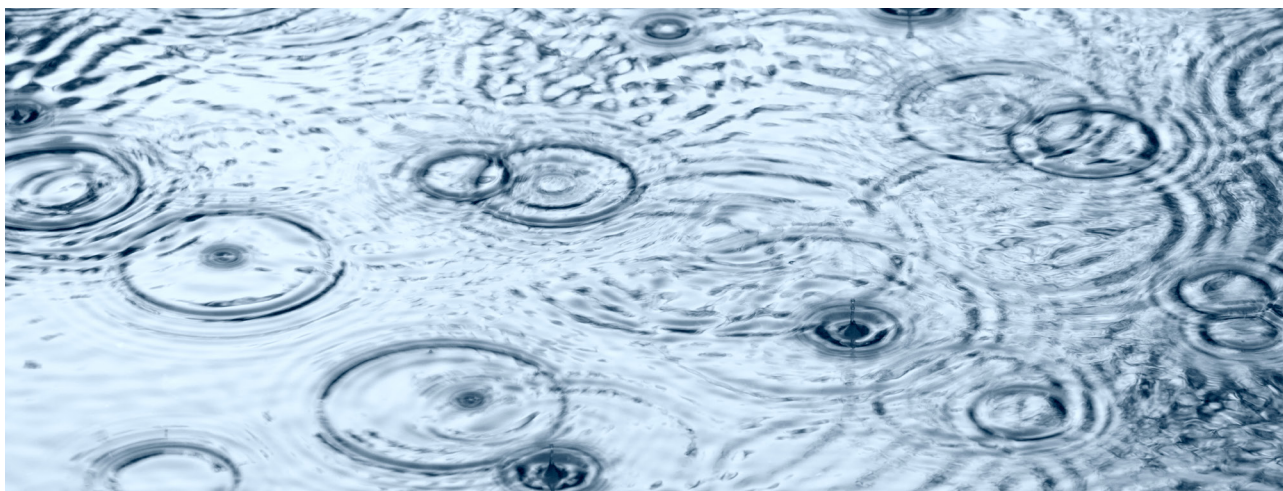
Da TFA sehr gut wasserlöslich ist, kann in der Atmosphäre gebildetes TFA über Niederschlag in den Wasserkreislauf gelangen. In einem 2-jährigen bundesweiten Messprogramm wurden im Zeitraum Anfang 2018 bis Anfang 2020 erstmals systematisch an acht Messtellen des Deutschen Wetterdienstes

Abbildung 7

Monatliche Trifluoracetat-Einträge über den Niederschlag von Februar 2018 (02/18) bis Februar 2020 (02/20) in Deutschland



Monatliche Trifluoracetat-Einträge über den Niederschlag von Februar 2018 (02/18) bis Februar 2020 (02/20) in Deutschland. Die dargestellten Boxplots basieren auf den Medianwerten aus der Analyse von volumenäquivalenten Niederschlags-Monatsmischproben von sieben landesweit verteilten Messstationen des Deutschen Wetterdienstes und erfassen ausschließlich nasse Deposition. Die Gruppierung der Daten erfolgte anhand der Zeit (Monat und Jahr). Die Station Stuttgart ist in 02/18 nicht enthalten, für Februar 2020 wurde nur die Station Stuttgart gemessen. Die y-Achse ist binär logarithmisch skaliert. Die Zeiträume Februar bis Januar sind farblich hervorgehoben. (IQR – Interquartilabstand) (Einzelheiten zu den Messungen in Behringer et al., 2021)



Niederschlagskonzentrationen von TFA gemessen (Freeling et al., 2020; Behringer et al., 2021). Abbildung 7 stellt die Ergebnisse zusammenfassend dar. Ein Vergleich mit Messwerten aus früheren Jahren zeigt einen generellen Anstieg der Konzentration von TFA im Regenwasser (Behringer et al., 2021). Der örtliche TFA-Eintrag hängt von der Niederschlagsmenge ab und unterliegt saisonalen Schwankungen. Die Einträge sind in Deutschland im Sommer am höchsten (Freeling et al., 2020; Behringer et al., 2021). Grund dafür könnte die höhere Sonneneinstrahlung sein, die zu erhöhtem Abbau von Gasen in der Atmosphäre führt. Diskutiert wird auch eine erhöhte Kältemittel-emission durch den Betrieb von Klimaanlageanlagen im Sommer. Vergleichsmessungen sollten daher zukünftig mindestens über ein ganzes Jahr erfolgen.

Aus den Regenwasserkonzentrationen konnte die jährliche in Deutschland aus der Atmosphäre eingetragene TFA-Menge berechnet werden. Lagen die Einträge in den 1990er Jahren bei 54 bis 69 g/km² (Messzeitraum 1995/1996), sind die Einträge heute mindestens drei bis vierfach erhöht, auf 190 g/km² (Messzeitraum 2018/2019) bzw. 276 g/km² (Messzeitraum 2019/2020) (Behringer et al., 2021). Dies entspricht 1,9 g/ha bzw. 2,8 g/ha. Der daraus berechnete Gesamt-TFA-Eintrag für Deutschland für den einjährigen Messzeitraum 2018/2019 betrug ca. 67 t (Freeling et al., 2020) und für den Zeitraum 2019/2020 ca. 99 t (Behringer et al., 2021). Dieser starke Anstieg erklärt sich zum einen durch das besonders niederschlagsarme Jahr 2018, zum anderen durch den verstärkten Einsatz des Kältemittels R1234yf, das sich zu 100 % zu TFA transformiert und seit 2017 in praktisch allen neuen Pkw-Klimaanlagen in Europa eingefüllt wird (siehe Kapitel 2).

Abbildung 6 deutet an, dass auf lokaler Ebene der Niederschlag im Vergleich zu den anderen Quellen relativ unbedeutend ist. Dies gilt jedoch nur, wenn die jeweiligen Flächen tatsächlich mit Pflanzenschutzmittel, Gülle oder Klärschlamm behandelt werden – was nur auf einem Teil der Flächen der Fall ist. Niederschlag hingegen fällt über das gesamte Jahr flächendeckend und betrifft damit jede Fläche unabhängig von deren Nutzung. In der Summe werden die TFA-Mengen aus Kälte- und Treibmitteln, die flächendeckend durch Niederschläge eingetragen werden, sich noch deutlich erhöhen, wie in Kapitel 2 dokumentiert. Doch wenn in intensiv landwirtschaftlich genutzten Regionen hohe TFA-Gehalte gemessen werden, dann sind Pflanzenschutzmittel die naheliegende Ursache.

Das hohe TFA-Eintragspotenzial durch Pflanzenschutzmittel in Gewässer wird bestätigt durch Modellierungen aus den Pflanzenschutzmittelzulassungsverfahren. Darin werden Konzentrationen abgeschätzt, die nach Anwendung eines Mittels unter ungünstigen, aber realistischen Bedingungen im Grund- und Oberflächenwasser zu erwarten sind. Für den Wirkstoff Flufenacet liegt hierzu eine verlässliche Datenbasis vor (EFSA, 2017a). Demnach liegt nach Anwendung Flufenacet-haltiger Mittel (Ausbringungsmenge maximal 240 g/ha beim Getreideanbau) der abgeschätzte Grundwassereintrag bei 27 µg/L, während die Konzentration im Oberflächengewässer zwischen 0,3–0,6 µg/L liegt. Die Modelle, die im Verfahren der Zulassung von Pflanzenschutzmitteln für die Berechnung der erwarteten Konzentrationen genutzt werden, funktionieren sehr unterschiedlich, weshalb die Konzentrationen nicht direkt vergleichbar sind und nicht direkt die Belastungen im Feld abbilden. Doch zeigen sie an, dass TFA-Einträge über landwirtschaftliche

Nutzung primär über direkte Versickerung in das Grundwasser – weniger durch Oberflächenabfluss in das Oberflächengewässer – emittiert werden. Dies ist plausibel: Da TFA zunächst über mehrere Abbau-schritte im Boden gebildet werden muss, unterliegt es weniger dem Oberflächenabfluss, sondern eher der Versickerung durch den Boden. Dass hohe Belastungen im Grundwasser wahrscheinlich aus der Landwirtschaft, speziell dem Pflanzenschutzmitteleinsatz stammen, unterstreichen auch gemessene TFA-Belastungen in den verschiedenen Gewässern und Grundwasserkörpern (Kapitel 4).

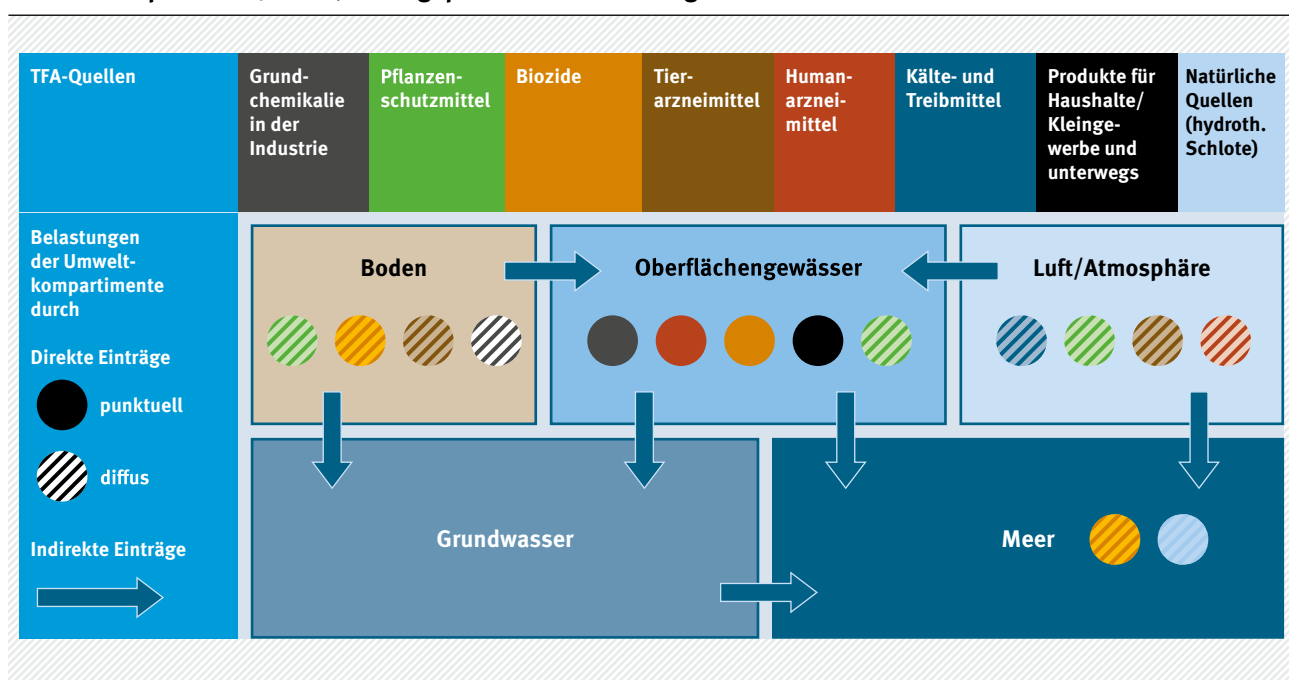
Weitere diffuse Eintragspfade ergeben sich dort, wo Produkte für gewerbliche Anwender und Verbraucher, die fluorierte Chemikalien enthalten, im Rahmen ihrer vorgesehenen Anwendung weitgehend umweltoffen im Einsatz sind, d. h. im urbanen Raum an Straßen, Siedlungsflächen, Parks, Deponien usw. Solche Einträge können ebenfalls von Industrie- und Altlastflächen ausgehen sowie als Folge von Störfällen auftreten. Die Letztgenannten gelten aber nicht als Teil der „vorgesehenen Anwendungsbedingungen“ und werden entsprechend von den chemikalienrechtlichen Regelungen nicht berücksichtigt. Wie in Kapitel 2 ausgeführt, sind diese Einträge schwierig zu quantifizieren und wahrscheinlich vergleichsweise gering.

Zusammenspiel von punktuellen und diffusen Einträgen

Abbildung 8 fasst zusammen, in welche Umweltkompartimente TFA über punktuelle und diffuse Eintragspfade gelangt und kennzeichnet das Zusammenspiel von Quellen, Eintragspfaden und Belastungen (hierzu mehr Kapitel 4). Es ist festzuhalten, dass dabei der Eintrag über landwirtschaftliche Nutzflächen, Niederschlag, industrielle Einleitungen sowie über kommunale Kläranlagen die Haupteintragspfade darstellen. Es zeigt sich, dass insbesondere in die Oberflächengewässer direkte punktuelle Einleitungen erfolgen. Hierfür sind bspw. Biozide, Humanarzneimittel oder chemische Produktionsstätten ursächlich. In den Boden gelangt TFA weitgehend über diffuse Einträge, insbesondere aus Pflanzenschutzmitteln, aber auch aus der Anwendung von bspw. Bioziden oder Tierarzneimitteln in Gülle. Ebenso gelangen diffuse Einträge in die Luft, insbesondere durch Kälte- und Treibmittel aber auch durch bspw. Pflanzenschutzmittel oder Narkosegase. Aus diesen Kompartimenten gelangt TFA über indirekte Einträge weiter in das Grundwasser und ins Meer. Teilweise bestehen jedoch auch direkte diffuse Einträge ins Meer, bspw. durch Antifoulingmittel oder hydrothermale Schlote.

Abbildung 8

Zusammenspiel von Quellen, Eintragspfaden und Belastungen



Quelle: eigene Darstellung, Umweltbundesamt

4 Belastungen

Bislang konzentriert sich die Analytik von TFA in wässrigen Medien hauptsächlich auf Trinkwasser, Oberflächenwasser und Grundwasser. Dabei kommen in der Regel flüssigchromatographisch-massenspektrometrische Verfahren (LC-MS) zum Einsatz. In geringerem Maße werden auch die Gaschromatographie und Ionenchromatographie, jeweils mit Massenspektrometrie-Kopplung verwendet (Koch, 2018). Bislang existiert für die TFA-Bestimmung in Wasser kein standardisiertes Verfahren. Durch die erwarteten Eintragsmengen und problematischen Stoffeigenschaften (siehe Kapitel 1) ist die Überwachung von TFA-Gehalten durchaus relevant. Um dem künftig Rechnung tragen zu können, beispielsweise durch gesetzliche Regelungen, wurde beim Deutschen Institut für Normung (DIN) ein Normungsprojekt zur Standardisierung der Bestimmung von Di- und Trifluoressigsäure mittels LC-MS ins Leben gerufen.

Um Vorläuferverbindungen von TFA zu erfassen, wird mittlerweile auch der Total Oxidizable Precursors (TOP) Assay angewendet (Houtz und Sedlak, 2021). Der Nachweis erfolgt hier anhand einer spezifischen Oxidationsreaktion, mit der polyfluorierte in perfluorierte Substanzen (u. a. TFA) überführt und anschließend in einem chromatographisch-massenspektrometrischen Verfahren detektiert werden.

Mit dem Summenparameter „Adsorbierbares organisch gebundenes Fluor (AOF)“ wird TFA nicht erfasst. Aufgrund der Polarität wird TFA nur in sehr geringem Maße an Aktivkohle adsorbiert und entzieht sich somit der Bestimmung (DIN 38409-59).

Scheurer et al. (2017) haben eine belastbare und reproduzierbare Methode zur TFA-Messung beschrieben. Durch das lange Fehlen einer solchen Methode wird erst seit kurzer Zeit und auch nicht flächendeckend TFA in der Umwelt gemessen, sondern eher projektbasiert und häufig vor allem durch Trinkwasserversorger. Die im Folgenden berichteten Messwerte sind daher nicht repräsentativ für Deutschland. Hierzu bräuchte es regelmäßige und flächendeckende Messungen in Grund- und Oberflächenwasser – auch von Kleingewässern und Grundwasserkörpern, die nicht zur Trinkwassergewinnung herangezogen werden.

Seit 2017 führen die Bundesländer teilweise in Fließgewässern und Ästuaren Messungen durch. Ebenfalls seit 2017 empfiehlt das UBA, TFA im Grundwassermonitoring der Bundesländer zur berücksichtigen (UBA, 2019a). Mehrere Bundesländer und Wasserversorgungsunternehmen haben seitdem TFA in ihr Messprogramm aufgenommen oder planen dies. Wir erwarten also eine bessere Datenbasis zumindest für das Grundwasser in den nächsten Jahren, die einen besseren Überblick über die TFA-Konzentrationsverteilung in deutschen Gewässern bieten kann.

4.1 Meere

Es gibt nur wenige Messungen von TFA-Konzentrationen im Meer. Diese reichen von 0,01 µg/L im Pazifik bis maximal 0,25 µg/L im Nordatlantik. TFA-Konzentrationen in den Ozeanen sind nicht allein durch natürliche Quellen wie z. B. Tiefseeschlote zu erklären, auch der anthropogene Eintrag in die Meere z. B. über atmosphärische Deposition oder TFA-belastete Flüsse ist relevant (siehe Kapitel 2 und 3.2). Aufgrund der Persistenz von TFA und der geringen Verdunstung von Wasser aus dem Meer kann von einer Anreicherung von TFA im Meer ausgegangen werden. Selbst geringe TFA-Gehalte in Flüssen und Niederschlägen können durch die kontinuierliche Einleitung zur Anreicherung beitragen (Nödler et al., 2019; Freeling et al., 2020).

Aktuelle Messungen von TFA in der deutschen Nord- und Ostsee belegen die weite Verbreitung auch in der marinen Umwelt. In der Ostsee, an der Küste Mecklenburg-Vorpommerns, wird TFA v. a. in Küstengewässern mit geringem Wasseraustausch gefunden: TFA-Gehalte konnten im Saaler Bodden (Mittelwert 1,45 µg/L), im Kleinen Jasmunder Bodden (Mittelwert 0,60 µg/L) und im Stettiner Haff (Mittelwert 0,46 µg/L) nachgewiesen werden. In der Wismar-Bucht, der Pommerschen Bucht und der Unterwarnow lagen die TFA-Konzentrationen durchgehend unter der Bestimmungsgrenze von 0,3 µg/L³ (Daten bereitgestellt vom Landesamt für Umwelt, Naturschutz und Geologie Mecklenburg-Vorpommern). Auch in der Nordsee wurde vereinzelt TFA gemessen. Niedersachsen führte 2018 eine umfassende landesweite Untersuchung der TFA-Belastung der Oberflächengewässer durch

3 Je nach analytischem Verfahren variiert die Bestimmungsgrenze (limit of quantification, LOQ), hier LOQ: 0,3 µg/L.



(siehe Kapitel 4.2) (Nödler et al., 2019). Außerdem wurden im Mai 2018 parallel zu den Untersuchungen im Rahmen des Bund Länder Messprogramms für die Meeresumwelt von Nord- und Ostsee (BLMP) 16 Proben in der Nordsee mittels Hubschrauberbefliegung genommen. Dabei lagen alle Werte oberhalb der Bestimmungsgrenze⁴ (Median: 0,33 µg/L (n=16)) (Nödler et al., 2020). Dieses Konzentrationsniveau wurde bei Nachmessungen im Februar 2020 bestätigt.

TFA reichert sich vor allem in Meeresgewässern mit wenig Wasseraustausch und Mündungsbereichen größerer Flüsse an. Dafür sprechen auch die tendenziell erhöhten Konzentrationen in den Mündungsbereichen von Elbe, Weser und Ems (Nödler et al., 2020)

4.2 Fließgewässer, Seen und Ästuar

Fließgewässer, Seen und Ästuar werden von den Umweltbehörden, Wasserversorgern und/oder deren Wasserverbänden untersucht. TFA wird bisher nicht routinemäßig flächendeckend in allen Oberflächengewässern gemessen.

Derzeit liegen Auswertungen und Berichte der vorliegenden Messungen der Umweltbehörden aus Niedersachsen (Nödler et al., 2019) und Nordrhein-Westfalen (LANUV, 2018) sowie der Internationalen Kommission zum Schutz des Rheins (IKSR, 2019) vor. Fast alle Bundesländer haben Messungen durchgeführt. Die Flussgebietsgemeinschaft Elbe hat TFA ins koordinierte Messprogramm 2021 aufgenommen.

Oft handelt es sich nur um ein bis zwei Messungen im Jahr. An der Wassergütestelle Worms am Rhein wurden 2017 und 2018 tägliche Wassermischproben und ab 2019 wöchentliche Wassermischproben untersucht. In diesem Zeitraum wurden Maximalwerte von 4,7 µg/L (2017) bis 1,3 µg/L (2019) gemessen. 2018 wurde in der Elbe bei Schmilka ein Maximum von 1,8 µg/L (4 Messungen) und in Seemannshöft von 12,8 µg/L (12 Messungen) ermittelt (FIS FGG Elbe, 2020). In den kleineren Gewässern in Niedersachsen und Mecklenburg-Vorpommern wurden in den Jahren 2018 und 2019 Werte von bis zu 7 bzw. 8 µg/L gemessen (Nödler et al., 2019). In NRW wurden in verschiedenen Oberflächengewässern häufig Werte oberhalb der Bestimmungsgrenze gemessen, die aber meist unter 3 µg/L liegen. In der Neckarregion treten noch Messwerte von bis zu 17 µg/L auf. Während die erhöhten Konzentrationen in der Neckarregion größtenteils auf die industriellen Punkteinleitungen zurückgeführt werden können (Infokasten 2), werden u. a. in Niedersachsen Pflanzenschutzmittel als Hauptquelle für TFA vermutet (LANUV, 2018; NLKWN, 2019).

Diese Daten werden ergänzt durch Messungen von Wasserversorgungsunternehmen sowie deren Wasserverbänden und lokalen Kooperationen, die eher projektorientiert z. B. zur Aufklärung vorhandener Belastungen messen.

⁴ Je nach analytischem Verfahren variiert die Bestimmungsgrenze (limit of quantification, LOQ), hier LOQ: 0,05 µg/L.

Anhand der unter Kapitel 3 aufgeführten möglichen Eintragspfade und der vorliegenden Messungen kann eine Hierarchie von Eintragspfaden in Oberflächengewässer festgestellt werden: Große industrielle Einleiter sind lokal von hoher Bedeutung. Der Anteil der Einträge von kommunalen Kläranlagen muss noch ermittelt werden, ist aber wahrscheinlich lokal weniger bedeutend. Sofern keine solchen Punkteinträge vorhanden sind, sind erhöhte Konzentrationen mit hoher Wahrscheinlichkeit auf landwirtschaftliche Aktivität zurückzuführen, die immerhin auf ca. der Hälfte der gesamten Landesfläche Deutschlands betrieben wird. Einträge durch Niederschläge führen zu messbaren, jedoch eher geringen TFA-Konzentrationen, betreffen aber grundsätzlich alle Gewässer.

Aufgrund der geringen Datenlage ist die Rückverfolgbarkeit lokal erhöhter TFA-Gehalte zu bestimmten Quellen und Eintragspfaden jedoch nicht ohne spezifische Untersuchungen möglich: die lokale naturräumliche Situation, die individuelle Landnutzung und die hohe Zahl von möglichen – teils nicht quantifizierbaren – Quellen und Eintragspfaden erschweren eine eindeutige Identifikation der Ursachen. Jedoch ist bereits jetzt erkennbar, dass jeder der Pfade – punktuelle Einleitungen gereinigter Abwässer, Landwirtschaft und Niederschlag – auf seine Weise zu den TFA-Konzentrationen in der Umwelt beiträgt und einen unterschiedlichen Einfluss auf Konzentration und räumliche Verteilung der Einträge hat.

4.3 Grundwasser

TFA wird derzeit nur von einzelnen Bundesländern in Grundwasserkörpern untersucht. Durch die Bedeutung von Grundwasser als Trinkwasserressource liegen hierzu Daten von Wasserversorgungsunternehmen und Wasserverbänden vor, allerdings nicht flächendeckend.

Grundwasserkörper, die hydrologisch eng mit Oberflächengewässern verbunden sind, werden auch von den TFA-Gehalten jener Oberflächengewässer stark beeinflusst. Am Neckar nahe des im Infokasten 2 genannten industriellen Einleiters konnten über $20\text{ }\mu\text{g/L}$ im Grundwasser festgestellt werden. Einige Grundwasserkörper im Einzugsgebiet von Rhein und Elbe wiesen entsprechend Spitzenkonzentrationen von 1 bis $5\text{ }\mu\text{g/L}$ auf (IAWR, 2018; Steverkooperation, 2019).

Im Grundwasser, das nicht von Oberflächenwasser gespeist wird, konnten jedoch teils deutlich höhere Konzentrationen festgestellt werden. Gehalte von über $3\text{ }\mu\text{g/L}$ finden sich besonders in intensiv ackerbaulich genutzten Regionen. In Sachsen-Anhalt wurden an 29 Messstellen in Ackerbaugebieten Werte von $3,7\text{--}17\text{ }\mu\text{g/L}$ TFA gemessen, dreimal wurde dabei $10\text{ }\mu\text{g/L}$ überschritten (Daten aus dem Fundaufklärungsverfahren des BVL, 2018–2019, nicht veröffentlicht). In Mecklenburg-Vorpommern wurde bei 24 % aller 181 auf TFA untersuchten Grundwassermessstellen eine Konzentration $> 3\text{ }\mu\text{g/L}$ festgestellt, an sechs Stellen $> 10\text{ }\mu\text{g/L}$ (Daten bereitgestellt vom Landesamt für Umwelt, Naturschutz und Geologie Mecklenburg, 2018–2019). Auch in Nordrhein-Westfalen wurde in mehreren Grundwasserproben TFA $> 3\text{ }\mu\text{g/L}$ festgestellt, mit einem Maximum von $4,4\text{ }\mu\text{g/L}$ in einem Karstgebiet, das intensiv landwirtschaftlich genutzt wird (LANUV, 2018).

Dem UBA liegen zudem Daten aus drei Trinkwassergewinnungsgebieten in Niedersachsen vor, die erhöhte TFA-Gehalte aufweisen: Im südlichen Niedersachsen wurden an vier Brunnen $3,1\text{--}4,4\text{ }\mu\text{g/L}$ TFA detektiert. In Zentral-Niedersachsen fanden Wasserversorger TFA-Gehalte um $10\text{ }\mu\text{g/L}$ an einer Vorfeldmessstelle, die nicht mit Oberflächengewässern in Verbindung steht. In einem Wasserschutzgebiet Nord-Niedersachsens wurden an 10 % der knapp 200 Beprobungsstellen TFA-Gehalte $> 3\text{ }\mu\text{g/L}$ gefunden, an drei Messstellen wurde $10\text{ }\mu\text{g/L}$ überschritten (Daten aus dem Fundaufklärungsverfahren des BVL, 2018–2019, nicht veröffentlicht).

Für solche Grundwasserkörper, die wenig mit Oberflächenwasser in Verbindung stehen und erhöhte TFA-Gehalte aufweisen, ist die Landwirtschaft – insbesondere Pflanzenschutzmittel – als Hauptquelle anzunehmen (siehe Abbildung 6). Hierbei können lange Verweilzeiten von Vorläufersubstanzen im Boden dazu führen, dass diese Verbindungen langsam abbauen und TFA somit erst Jahre oder Jahrzehnte nach der Ausbringung von Pflanzenschutzmitteln freigesetzt werden und in das Grundwasser gelangen kann.

Niederschlag, der im Boden versickert und so in das Grundwasser eingetragen wird, führt zu von lokalen Anwendungen unabhängigen Einträgen. Dies spiegelt sich in einer mengenmäßig vergleichsweise geringen jedoch räumlich breit gestreuten Konzentration wider, von der alle niederschlagsgespeisten Grundwasserkörper betroffen sind. So ist flaches Grundwasser

tendenziell höher belastet als tiefes Grundwasser. Bisher weist flaches Grundwasser Werte im einstelligen $\mu\text{g/L}$ -Bereich auf, während in tiefem Grundwasser Gehalte unter $0,5 \mu\text{g/L}$ häufig sind. Jedoch ist TFA persistent und mobil – es ist davon auszugehen, dass es bei kontinuierlichen Einträgen künftig auch die tieferen Grundwasserleiter erreicht.

4.4 Trinkwasser

Bisher liegen wenig Daten zu direkten TFA-Messungen im Trinkwasser vor. Allerdings schlagen sich TFA-Belastungen in Oberflächengewässern und im Grundwasser direkt in den Konzentrationen im Trinkwasser nieder, da TFA von den Trinkwasserversorgern kaum aus dem Rohwasser entfernt werden kann (siehe Kapitel 5.3). Fast 70 % des Trinkwassers in Deutschland wird aus Grund- und Quellwasser, die anderen 30 % direkt oder indirekt aus Oberflächenwasser gewonnen (Statistisches Bundesamt, 2015). Deshalb sind in einigen Regionen erhöhte Gehalte im Trinkwasser zu erwarten, in denen bereits hohe TFA-Konzentrationen in der Trinkwasserressource festgestellt wurden (siehe Kapitel 4.3).

Eine Studie des TZW hat 19 Trinkwasserproben aus dem Wasserhahn in verschiedenen Orten in Deutschland mit unterschiedlicher Art der Trinkwassergewinnung getestet und Konzentrationen von $< 0,05$ bis $2,5 \mu\text{g/L}$ TFA gemessen (IAWR, 2018). Dass TFA in Trinkwasser nicht in Konzentrationen über $3 \mu\text{g/L}$ gefunden wurde, liegt daran, dass stärker belastete Rohwässer aus verschiedenen Quellen miteinander verschnitten werden. Denn für TFA galt bis vor Kurzem ein Gesundheitlicher Orientierungswert (GOW) von $3 \mu\text{g/L}$. Das bedeutet, dass Trinkwasser nicht dauerhaft ausgegeben werden soll, wenn es TFA in Konzentrationen über $3 \mu\text{g/L}$ enthält. Ähnlich wie bei einem Grenzwert der Trinkwasserverordnung (TrinkwV) sind zeitlich begrenzte Überschreitungen nach Genehmigung durch das Gesundheitsamt möglich. Diese sind dann aber auch an entsprechende Maßnahmen zur Reduzierung der Konzentration und zur Wiedereinhaltung des Höchstwertes gekoppelt (Infokasten 5).

Eine Ausnahme bildet das in der Nähe des Neckars gewonnene Trinkwasser bei Heidelberg mit Konzentrationen von über $20 \mu\text{g/L}$ – eine direkte Auswirkung des eingeleiteten Abwassers (Ries und Morlock, 2017; Scheurer et al., 2017). Die Region am Neckar konnte eine Ausnahme erwirken und einen Vorsorgemaßnahmenwert von $30 \mu\text{g/L}$ einsetzen. Dieser ist jedoch räumlich und zeitlich streng begrenzt und mit der Verpflichtung verbunden, Reduktionsmaßnahmen an der Punktquelle durchzuführen – was gemeinsam mit der einleitenden Firma bereits geschieht (Infokasten 2).

Der GOW wurde inzwischen aufgrund weiterer, toxikologischer Daten durch einen gesundheitlich begründeten Leitwert in Höhe von $60 \mu\text{g/L}$ ersetzt. Damit entfällt der bisherige Vorsorgemaßnahmenwert. Dies bedeutet jedoch nicht, dass Trinkwasserkonzentrationen von TFA bis zu $60 \mu\text{g/L}$ akzeptabel sind, es geht von ihnen aber keine gesundheitliche Besorgnis aus. Dem Minimierungsgebot der TrinkwV gemäß § 6 Abs. 3 ist weiterhin Rechnung zu tragen (UBA, 2020b) (siehe Infokasten 5).

4.5 Boden

TFA ist äußerst mobil, so dass es in Böden kaum zurückgehalten wird. Sobald TFA aus Vorläufersubstanzen gebildet wurde, wird es deshalb schnell in das Grundwasser ausgewaschen oder mit dem Bodenwasser in Pflanzen aufgenommen. Dem UBA liegen keine systematischen Daten zu TFA in Böden vor. Bislang sind keine Hintergrundbelastungen ermittelt worden. Stichprobenartige Analysen von Bodenmaterial, das im Jahr 2019 an acht Standorten des Deutschen Wetterdienstes entnommen wurde, zeigen TFA-Gehalte von $< 0,2$ bis $2 \mu\text{g/kg}$ Trockengewicht (Behringer et al., 2021).

4.6 Biosphäre

TFA kann in Pflanzen aufgenommen werden und sich grundsätzlich dort anreichern. Bountonnet et al. (1999) konnten eine Aufnahme von TFA über den Xylemstrom und eine Verteilung bis in die oberirdischen Teile der Pflanze nachweisen. Eine Anreicherung von TFA in der Pflanze ist möglich, da beim Gasaustausch auch Wasser, jedoch weniger TFA in die Luft abgegeben wird (Bountonnet et al., 1999). Studien, die den Genehmigungsbehörden im Rahmen der Wirkstoffprüfung für das Pflanzenschutzmittel Flufenacet eingereicht wurden, bestätigen, dass TFA über die Wurzel in signifikanten Mengen in die Pflanze aufgenommen und in den oberen Teil der Pflanze transportiert wird (EFSA, 2017a). Dieser Prozess ist besonders auf ackerbaulichen Flächen relevant, da



dort TFA-Quellen (z. B. Abbau aus Pflanzenschutzmitteln) und schnell wachsende Kulturpflanzen mit hoher Wasseraufnahme zusammentreffen. Es gibt Anzeichen, dass TFA in geringen Mengen auch aus der Atmosphäre z. B. durch Nebel direkt von der Blattoberfläche aufgenommen werden kann. In Nadeln von Koniferen konnte eine TFA-Anreicherung beobachtet werden, die auf diesen Prozess zurückgeführt wurde (Benesch et al., 2002; Solomon et al., 2016). Eine stichprobenartige Analyse von Pflanzenmaterial, das im Juli 2019 an einem Standort des Deutschen Wetterdienstes entnommen wurde, zeigt TFA-Gehalte von 35 bis 120 µg/kg (Behringer et al., 2021).

Scheurer und Nödler (2021) haben TFA in Bier und Tee nachgewiesen. Dabei wurde eine mittlere Konzentration von 6,1 µg/L TFA in Bier und von 2,4 µg/L TFA in Tee ermittelt. Ebenso zeigte sich bei den Untersuchungen, dass die nachgewiesenen TFA-Konzentrationen im Bier nicht auf das verwendete Leitungswasser, sondern auf den Anteil im Malz zurückzuführen sind und damit auf die Anreicherung in den Pflanzenbestandteilen. Da die Transpiration die Hauptursache für die Anreicherung in den Pflanzenbestandteilen darstellt, ist davon auszugehen, dass TFA vor allem in den Blättern zu finden ist.

Das Europäische Referenzlabor für Pestizidrückstände hat in diversen Feldfrüchten erhöhte TFA-Gehalte gefunden (EURL-SRM, 2017). Dies bestätigt damit die Annahme, dass TFA sich aus Vorläufersubstanzen in Pflanzen bildet, oder direkt aus dem Boden aufgenommen wird, oder beides. Der TFA-Kreislauf in der Boden-Pflanzen-Zone und deren Einflussfaktoren wurden noch nicht im Detail untersucht. Rückstände im menschlichen Körper wurden bisher nicht erfasst. Weder in der deutschen Umweltstudie zur Gesundheit noch in Humanproben der Umweltprobenbank wurde TFA bestimmt.

5 Auswirkungen

5.1 Menschliche Gesundheit und Ökosysteme

Toxikologische Daten

Im Jahr 2019 hatte die Firma Solvay (Infokasten 2) dem Umweltbundesamt eine Studie zur chronischen Toxizität von TFA in Ratten zur Verfügung gestellt. In Kombination mit bereits vorhandenen Studien u. a. zu Gentoxizität, akuter Toxizität und subchronischer Toxizität wurde ein toxikologisch begründeter Trinkwasser-Leitwert (LWTW) für TFA abgeleitet. Ausgangspunkt war eine Studie, in der bei chronischer Verabreichung bis zu einer TFA Dosis von 1,8 mg/kg Körpergewicht in Ratten keine erkennbaren Effekte beobachtet wurden („no-observed-effect-level“, NOEL). Bei Verwendung eines Sicherheitsfaktors von jeweils 10 für mögliche Unterschiede in der Empfindlichkeit zwischen Ratten und Menschen sowie innerhalb der Spezies Mensch, wurde eine tolerierte tägliche Aufnahme (tolerable daily intake, TDI) von 0,018 mg/kg Körpergewicht für Menschen abgeleitet. Unter Standardbedingungen (70 kg Körpergewicht, 2 Liter Trinkwasserkonsum pro Tag und einer Allokation von 10 % des TDI für Trinkwasser) errechnet sich ein Trinkwasser-Leitwert von 60 µg/L (siehe UBA, 2020a). Dieser ersetzt den GOW von 3,0 µg/L und den Vorsorgemaßnahmenwert von 30 µg/L. Das bedeutet jedoch nicht, dass Konzentrationen bis 60 µg/L im Trinkwasser vom UBA als grundsätzlich akzeptabel angesehen werden. Im Gegenteil: Das UBA spricht sich mit Veröffentlichung des neuen LWTW dafür aus, dass eine TFA-Konzentration im Trinkwasser von 10 µg/L oder weniger anzustreben ist. Denn neben dem LWTW entscheiden auch trinkwasserhygienische Erwägungen im Sinne des Minimierungsgebots (§ 6 (3) TrinkwV), über die Trinkwasserqualität (UBA, 2020b).

Ökotoxikologische Daten

Die Toxizität von TFA wurde an verschiedenen aquatischen und terrestrischen Arten getestet (siehe Tabelle 1) und kann als gering bewertet werden. Die dabei ermittelte empfindlichste Spezies ist die Grünalge *Rhaphidocelis subcapitata* mit einer Effektkonzentration (ErC50) von 192,48 mg/L. Dieser Endpunkt wird für die Risikobewertung der aquatischen Organismen im Zulassungsverfahren von Pflanzenschutzmitteln verwendet. Mit einem Sicherheitsfaktor von 10 ergibt sich daraus eine regulatorisch akzeptierte Konzentration (*regulatory acceptable concentration*, RAC) von 19,25 mg/L.

Für die Ableitung eines Umweltqualitätsnormvorschlags (UQN-V, siehe Infokasten 5) wurde von mehreren verlässlichen Algenstudien (*Rhaphidocelis subcapitata*) mit demselben Endpunkt (Zellteilung) eine gemittelte (über geometrisches Mittel) chronische Effektkonzentration (ErC10 = 1,04 mg/L) errechnet. Aus dieser wurde mit einem Sicherheitsfaktor von 50 ein UQN-V für Binnengewässer von 21 µg/L abgeleitet. Wegen der fehlenden marinen Testspezies wurde für Meeresgewässer ein UQN-V von 2,1 µg/L abgeleitet, der auf den oben genannten Algenstudien basiert, aber mit einem Sicherheitsfaktor von 500.

Die Toxizität von TFA gegenüber terrestrischen Pflanzen kann ebenfalls als eher gering bewertet werden. Boutonnet et al. (1999) geben in ihrer Risikobewertung EC50 von 5 mg/kg und 12 mg/kg für Mungbohnen bzw. Sonnenblumen/Weizen nach Applikation von TFA auf den Boden an.

Auf Basis der vorliegenden Studien ist TFA in den gemessenen Konzentrationen gesundheitlich unbedenklich und nicht schädlich für die Ökosysteme. Doch reichen diese Studien nicht aus, um spezifische Risiken sehr persistenter und sehr mobiler Stoffe im Rahmen eines vorsorge- und gefahrenbasierten Verfahrens zu bewerten.

5.2 Grenzen der Risikobetrachtung und der Umgang mit Unsicherheiten

Die verfügbaren Daten über Stoffeigenschaften sowie Informationen zu den Eintragspfaden und den daraus potenziell resultierenden Risiken für Mensch und Umwelt stammen fast ausschließlich aus Registrierungs- und Zulassungsverfahren der unterschiedlichen Chemikaliengruppen. Eine verlässliche Expositionsabschätzung erfordert empirische Daten zum Abbauverhalten. Solche Daten liegen zu TFA zahlreich vor. In keiner der im Zulassungsverfahren für Pflanzenschutzmittel eingereichten Studien – in Boden, Wasser, Sediment und mit unterschiedlichen Konzentrationen – konnte ein Abbau festgestellt werden (EFSA, 2017a). Doch sind die Modellierungsprogramme, die in der Chemikalienbewertung eingesetzt werden, in der Regel nicht auf persistente Stoffe ausgelegt: Da sie nur begrenzte Zeiträume simulieren, berücksichtigen sie keine langfristigen Anreicherungen und unterschätzen so tendenziell die langfristige

Tabelle 1

Zusammenfassung der verfügbaren (öko-)toxikologischen Kenngrößen für TFA

Spezies	EC ₅₀ / E.C ₅₀ / LC ₅₀	NOEC/ NOAEL
<i>Colinus virginianus</i>	> 2000 mg/kg bw/d	84 mg/kg bw/d
Ratte	> 2000 mg/kg bw/d	98 mg/kg bw/d
<i>Brachydanio rerio</i>	> 1200 mg/L	300 mg/L
<i>Daphnia magna</i>	> 1200 mg/L	
<i>Rhaphidocelis subcapitata</i>	192,48 mg/L	
<i>Skeletonema costatum</i>	> 2400 mg/L	
<i>Chlorella vulgaris</i>	> 1200 mg/L	
<i>Chlamydomonas reinhardtii</i>	> 120 mg/L	
<i>Dunaliella tertiolecta</i>	> 124 mg/L	
<i>Euglena gracilis</i>	> 112 mg/L	
<i>Phaedactylum tricornutum</i>	> 117 mg/L	
<i>Microcystis aeruginosa</i>	> 117 mg/L	
<i>Scenedesmus subspicatus</i>	> 120 mg/L	
<i>Lemna gibba</i>	1990 mg/L	
<i>Myriophyllum sibiricum</i>	357 mg/L	
<i>Myriophyllum spicatum</i>	312,9 mg/L	
<i>Eisenia fetida</i>		320 mg/kg dw soil
<i>Folsomia candida</i>		≥ 100 mg/kg dw soil
<i>Hypoaspis aculeifer</i>		≥ 100 mg/kg dw soil

bw/d – body weight per day (Körpergewicht pro Tag)
dw soil – dry weight soil (Trockengewicht Boden)

Quelle: Daten aus der EU-Wirkstoffprüfung von Flufenacet (EFSA, 2017a)
bzw. aus der Publikation von Boutonnet et al., 1999

zu erwartenden Konzentrationen in der Umwelt. Auch die Studien zur gesundheitlichen und ökotoxikologischen Bewertung, die üblicherweise für Registrierung und Zulassung von Chemikalien bereitgestellt werden, decken nicht die speziellen Risiken persistenter Stoffe ab. Sie sind in der Regel von kurzer Dauer und können so Langzeiteffekte etwa auf nachfolgende Generationen nicht erfassen. Ebenso wenig betrachten diese Tests Mischungseffekte mit anderen Stoffen oder das Verhalten bei unterschiedlichen Umweltbedingungen und in verschiedenen Umweltmedien.

Dies wäre jedoch besonders für sehr persistente Stoffe wie TFA notwendig. Aufgrund seiner Langlebigkeit, Mobilität im Wasserkreislauf und Nicht-Rückholbarkeit

wird TFA lange erhalten bleiben und sich weit in der Umwelt ausbreiten. So kommt er in der Praxis mit anderen Stoffen und verschiedenen Umweltmedien in Kontakt. Für eine angemessene Risikobetrachtung müssten also sehr viel höhere zeitliche Horizonte und räumliche Skalen als in den Standardverfahren einbezogen werden. Wahrscheinlichkeitsbasierte Ansätze zeigen: Auch sehr selten auftretende Risiken werden wahrscheinlicher, je langsamer der Stoff abbaut, weil die Zeitspanne länger wird, die ein Stoff in der Umwelt verweilt (Cousins et al., 2019). Für TFA ist dieser Zeitraum praktisch unendlich lang, das Risiko wächst entsprechend und wird auch den kommenden Generationen überlassen. Es gibt zahlreiche Beispiele, die aufzeigen, dass dies keine theoretischen Erwägungen

sind, sondern übersehene Risiken in der Praxis immer wieder sichtbar werden, oft Jahrzehnte nach der Verwendung (Infokasten 3).

Die Beispiele in Infokasten 3 zeigen, dass eine Regulierung persistenter Stoffe nicht überkonservativ,

sondern angemessen im Sinne des Vorsorgeprinzips ist. Der Europäische Gerichtshof hat 2018 geurteilt, dass das Vorsorgeprinzip (Infokasten 4) auch in solchen Fällen anzuwenden ist, in denen es Unsicherheit über die Existenz von Risiken gibt. Nach dessen Ansicht seien Maßnahmen zu ergreifen, bevor das

INFOKASTEN 3: Historische Beispiele für Risiken, die übersehen wurden

Das inzwischen verbotene **Pflanzenschutzmittel Tolyfluamid** bildet ein mobiles Abbauprodukt, das in relativ hohen Konzentrationen in das Grundwasser eingetragen wird, für das jedoch keine (öko-)toxikologischen Effekte nachgewiesen wurden. Jedoch transformiert sich dieses Abbauprodukt bei der Ozonung – einem gängigen Prozess der Trinkwasseraufbereitung – zum krebserregenden Stoff Dimethylnitrosamin (NDMA). Dies wurde im Rahmen der Zulassungsverfahren für Pflanzenschutzmittel nicht festgestellt und erst später zufällig im Wasserwerk bemerkt (Schmidt und Brauch, 2008). Als Reaktion darauf wurde die Prüfung des Verhaltens aller relevanten Stoffe bei der Trinkwasseraufbereitung als zwingende Datenanforderung in die Genehmigungsverfahren für Pflanzenschutzmittelwirkstoffe aufgenommen.

Das **Insektizid Dichlordiphenyltrichlorethan (DDT)** wurde ab den 1940er Jahren aufgrund seiner hohen Wirksamkeit und vergleichsweise geringen Gesundheits- und Umweltrisiken häufig angewendet. In den 1970er Jahren wurde jedoch bemerkt, dass sich DDT und sein Abbauprodukt Dichlordiphenyldichlorethan (DDE) wegen ihrer Persistenz, chemischen Stabilität und hohen Fettlöslichkeit in der Nahrungskette anreichern. Es störte zudem das Reproduktionsverhalten sowie die Struktur der Eierschalen von Raubvögeln: die dünneren Schalen brachen vorzeitig, wodurch weniger überlebensfähige Nachkommen heranwachsen konnten. Außerdem steht DDT in Verdacht, das Hormonsystem zu stören und Krebs erzeugen zu können, woraufhin es in vielen Industrieländern verboten wurde. Es ist Teil des „dreckigen Dutzends“, der ersten 12 besonders persistenten und gefährlichen Chemikalien, die unter dem Stockholmer Übereinkommen im Jahr 2001 weltweit verboten wurden. Doch weiterhin wird es in verschiedenen Umweltmedien gemessen, z. B. im Fettgewebe von Eisbären oder in landwirtschaftlich genutzten Böden Europas (Nuijten et al., 2016; Silva et al., 2019).

Neonikotinoide sind insektizide Wirkstoffe, die seit vielen Jahrzehnten u. a. als Saatgutbeize eingesetzt werden. Erst seit wenigen Jahren ist bekannt, dass der Staubabrieb der Samenkörner und dessen Verbreitung in der Luft hochtoxisch für Bienen ist und ihre Populationen gefährdet (Cousins et al., 2019). Bienen sind als Bestäuber jedoch essenziell für die landwirtschaftliche Produktion.

Fluorchlorkohlenwasserstoffe (FCKW) wurden ab den 1930er Jahren als Treib-, Kälte- oder Lösungsmittel eingesetzt und weisen eine eher geringe Toxizität auf. Etwa 40 Jahre nachdem ihr großflächiger Einsatz begann, stellte sich heraus, dass sie die Ozonschicht zerstören und extrem wirksame Treibhausgase sind, die bis zu 100 Jahre in der Erdatmosphäre verweilen. Daraufhin kam es unter dem Montrealer Protokoll zum Schutz der Ozonschicht zu weltweiten Einschränkungen und Verboten von FCKW in bestimmten Anwendungsgebieten (Cousins et al., 2019; UBA 2017b, siehe auch Infokasten 1).

Polychlorierte Biphenyle (PCB) wurden ab 1929 produziert und etwa in Transformatoren und Kondensatoren sowie als Weichmacher in Fugen verwendet. Sie besitzen ähnlich wie DDT eine hohe chemische Stabilität und zeichnen sich durch ihre Nichtbrennbarkeit aus. Auch PCB sind persistent und bioakkumulativ, und konnten sich in Folge von unsachgemäßen Abfallrecycling sowie durch diffuse Einträge weit in der Umwelt verbreiten und auch im menschlichen Fettgewebe anreichern. Selbst in der Antarktis konnten sie gemessen werden (Risebrough et al., 1976). PCB stehen in Verdacht, das Immunsystem zu schädigen, das Hormonsystem zu stören und Krebs zu erzeugen. Wie DDT wurden sie unter dem Stockholmer Übereinkommen im Jahr 2001 weltweit verboten. Dennoch finden sie sich bis heute in der Umwelt (Cousins et al., 2019).

Welche Folgen die Anreicherung und räumliche Ausbreitung des sehr mobilen und sehr persistenten TFA haben wird, kann derzeit nicht abgesehen werden.

Risiko sichtbar und quantifizierbar wird. Bei dieser Abwägung sollte Gesundheit, Sicherheit und Umwelt Vorrang vor wirtschaftlichen Interessen gegeben werden (EuGH, 2018).

Die Vereinten Nationen haben sich mit ihrer Agenda 2030 (2015) darauf geeinigt, konkrete Verantwortung für die nächsten Generationen zu übernehmen und eine nachhaltige, dauerhaft umweltgerechte Entwicklung zu implementieren. Mit dem „Ziel für eine nachhaltige Entwicklung“ (Sustainable Development Goal, SDG) Nummer 12.4 wird explizit angestrebt, die Emissionen von Chemikalien – unabhängig von ihren toxikologischen Eigenschaften – in Luft, Wasser und Boden zu reduzieren, um negative Auswirkungen auf Umwelt und Gesundheit zu minimieren. Dies ist insbesondere für persistente Stoffe wie TFA relevant, weil sie, einmal ausgebracht, über viele Jahrzehnte in der Umwelt verbleiben und nicht zurückgeholt

werden können. Die Risiken, die persistenten Stoffen inhärent sind, müssen von den nachfolgenden Generationen getragen werden.

Um diese spezifischen Risiken stark persistenter Stoffe in der Umwelt zu adressieren, fordert eine Studie der EU-Kommission die Etablierung eines alleinigen, auf der Persistenz von Stoffen beruhenden Kriteriums in der Bewertung von Chemikalien (COM, 2017), welches allein schon als Auslöser für weiteren regulatorischen Handlungsbedarf dienen soll. In diesem Sinne ist TFA besonders kritisch, weil es nicht nur extrem persistent ist, sondern sich räumlich über den Wasserkreislauf ausbreitet (u. a. UBA, 2017a), kontinuierlich weltweit neu eingetragen wird (siehe Kapitel 2) und hohe Konzentrationen in Gewässern bereits festgestellt wurden (siehe Kapitel 4). So ist bei diesem Stoff – obwohl, oder gerade weil er bisher (öko-)toxikologisch unauffällig ist – die Anwendung des Vorsorgeprinzips angemessen.

INFOKASTEN 4: Das Vorsorgeprinzip – national, europäisch, international

Umweltschäden von vorn herein vermeiden statt aufwändig, wenn überhaupt möglich, zu beseitigen ist die Idee des Vorsorgeprinzips. Demnach soll bei unvollständiger Wissensbasis ein Risiko vermieden bzw. weitgehend verringert werden. Es gibt zahlreiche Beispiele von eingetretenen Schäden, die nicht vorhergesehen wurden (Infokasten 3) – und so historische Belege für die Notwendigkeit des Vorsorgeprinzips bilden. Es ist in Deutschland eines der Hauptprinzipien des Umweltrechts, in der EU ein wichtiges umweltpolitisches Handlungsprinzip und internationale Leitlinie v. a. im Nachhaltigkeitsdiskurs:

National: Das Vorsorgeprinzip ist in Artikel 34 Absatz 1 des Einigungsvertrags als Selbstverpflichtung des Gesetzgebers ausdrücklich geregelt und damit geltendes Bundesrecht. Das Vorsorgeprinzip ist darüber hinaus in Artikel 20a des Grundgesetzes verankert. Dieser beauftragt den Staat, auch in Verantwortung für künftige Generationen die natürlichen Lebensgrundlagen zu schützen, was neben Gefahrenabwehr auch Vorsorge gebieten kann.

Europäisch: Das Vorsorgeprinzip ist in Artikel 191 des Vertrags über die Arbeitsweise der Europäischen Union (AEUV) festgehalten. In ihrer Mitteilung über die

Anwendbarkeit des Vorsorgeprinzips aus dem Jahr 2000 betont die Europäische Kommission den Stellenwert des Vorsorgeprinzips als wesentliches Element der EU-Politik bei der Risikovorsorge.

International: Auf internationaler Ebene bekannten sich die Teilnehmer der Konferenz der Vereinten Nationen über Umwelt und Entwicklung im Jahr 1992 dazu, zum Schutz der Umwelt das Vorsorgeprinzip anzuwenden: „Angesichts der Gefahr irreversibler Umweltschäden soll ein Mangel an vollständiger wissenschaftlicher Gewissheit nicht als Entschuldigung dafür dienen, Maßnahmen hinauszuzögern, die in sich selbst gerechtfertigt sind. Bei Maßnahmen, die sich auf komplexe Systeme beziehen, die noch nicht voll verstanden worden sind und bei denen die Folgewirkungen von Störungen noch nicht vorausgesagt werden können, könnte der Vorsorgeansatz als Ausgangsbasis dienen.“ (Kapitel 35 der Agenda 21). Dieses Bekenntnis wurde mit der Agenda 2030 im Jahr 2015 bestätigt. Zudem ist das Vorsorgeprinzip völkerrechtlich in einigen internationalen Übereinkommen wie etwa der UN-Klimarahmenkonvention und dem OSPAR-Übereinkommen zum Schutz der Meeresumwelt des Nordostatlantiks verankert.

(modifiziert nach: UBA, o.J.b)

5.3 Wasserversorgung

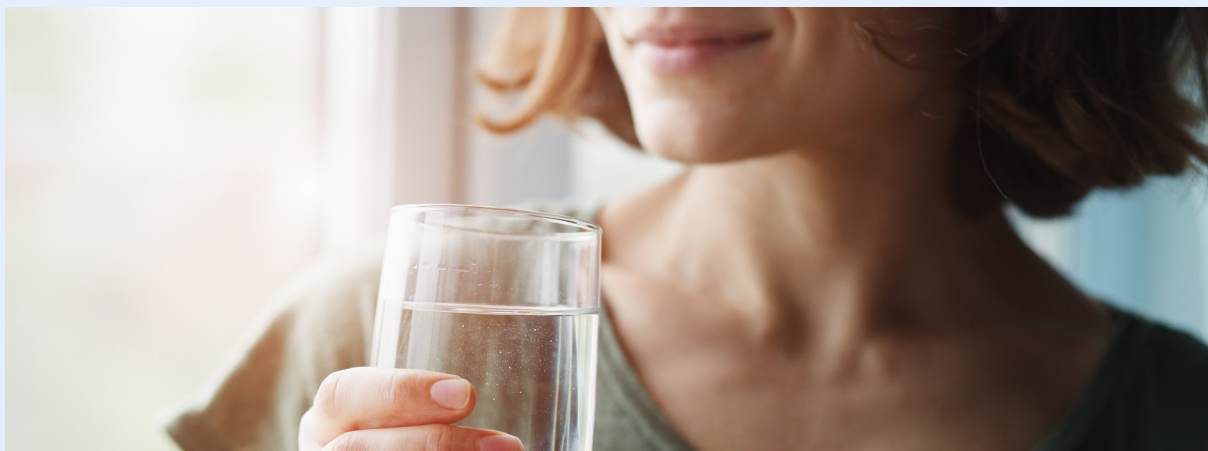
Ein spezifisches Risiko in Verbindung mit TFA trägt die Trinkwasserversorgung. Da TFA sehr gut wasserlöslich ist und sich entlang des Wasserkreislaufs ausbreitet, gelangt es früher oder später auch in Trinkwasserressourcen. Bereits jetzt sind erhöhte Konzentrationen festzustellen und die in Deutschland maßgeblichen Gesundheitlichen Orientierungswerte (GOW) waren nicht immer einzuhalten (siehe Kapitel 4 und Infokasten 5). Es gibt keine praktikable und wirtschaftliche Methode, um TFA aus dem Wasser zu entfernen. Einzig mittels Umkehrosmose ist dies technisch möglich, jedoch mit Blick auf die Trinkwasserversorgung wirtschaftlich und mengenmäßig nicht praktikabel – und auch gesellschaftlich nicht gewünscht (IAWR, 2018; Scheurer et al., 2017). In einigen Fällen mussten bereits Rohwässer unterschiedlicher Herkunft verschnitten werden, um den vor Kurzem noch in Deutschland gültigen GOW von 3 µg/L zu halten – was mit Blick auf trockeneres Klima und höheren Wasserbedarf keine nachhaltige Lösung darstellt. Für Trinkwasser, Trinkwasserressourcen und Gewässer gelten bestimmte Höchstwerte (Infokasten 5). Darüber hinaus gilt in Deutschland das Minimierungsgebot, nach dem das Wasser so weit wie möglich frei von synthetischen Chemikalien sein soll. Die novellierte Trinkwasserrichtlinie sieht die Betrachtung der gesamten Trinkwasserkette vor – vom Einzugsgebiet der Wasserkörper bis zum Wasserhahn – um dem Minimierungsgebot gerecht zu werden. Bei TFA bleibt aufgrund seiner Eigenschaften praktisch nur die Reduzierung von Einträgen im Einzugsgebiet.

Die Sensibilität für reines Wasser seitens der Bürgerinnen und Bürger ist in Deutschland besonders hoch: Trinkwasser soll frei von synthetischen Stoffen sein, auch wenn diese nach derzeitigem Stand als gesundheitlich unbedenklich gelten. Wasserversorger sind daher bemüht, diesem Wunsch gerecht zu werden, wodurch lokal Konflikte mit der Landwirtschaft und anderen Nutzungen entstehen, bei denen TFA eingetragen werden kann. Besonders Mineralwasserhersteller sind auf eine ursprüngliche Reinheit

angewiesen, da in ihrem Wasser keine messbaren Spuren von Chemikalien enthalten sein dürfen. Laut Mineralwasserverordnung (AVV) wird den Wässern diese Reinheit abgesprochen, wenn sie anthropogene Spurenstoffe über 0,05 µg/L enthalten – was als Indiz für einen zu starken Einfluss von wirtschaftlicher Aktivität im Einzugsgebiet gewertet wird. Zudem dürfen diese Wässer nicht aufbereitet oder mit anderen Wässern gemischt werden. Einige Brunnen sind schon stärker mit Abbauprodukten von Pflanzenschutzmitteln belastet als erlaubt, sodass bereits die Schließung wegen organischen Spurenstoffen drohte (Ökotest, 2012; Ökotest, 2014; Stuttgarter Zeitung, 2013; Manager Magazin, 2012; Spiegel, 2014). Reguläre Trinkwasserversorger sowie Mineralwasserhersteller sind somit darauf angewiesen, dass TFA-Einträge so gering wie möglich gehalten werden.

Auch in Zukunft bleibt die Situation im Hinblick auf TFA ungewiss, insbesondere für die Trinkwasserversorgung aus Grundwasser, der Hauptquelle für Trinkwasser in Deutschland (Statistisches Bundesamt, 2015). Der Weg von der Emission in die Umwelt bis zum Eintrag in das Grundwasser kann einige Jahre oder Jahrzehnte in Anspruch nehmen. Maßnahmen, die jetzt gestartet werden, können möglicherweise erst in mehreren Jahren zu einer Verbesserung führen. Die Vermutung liegt nahe, dass sich die Konflikte verschärfen werden, denn Einträge über diffuse Quellen steigen tendenziell an (siehe Kapitel 2 und 3). Anders als in großen Flüssen, die TFA in das Meer transportieren, kann TFA im Grundwasser angereichert werden. Jedoch sind Maßnahmen, die nur auf Trinkwassergewinnungsgebiete ausgelegt sind, wenig nachhaltig. Denn auch Grundwasserkörper, die noch nicht für die Trinkwassergewinnung verwendet werden, könnten zukünftig an Bedeutung gewinnen und als Trinkwasserressource dienen – insbesondere, wenn das Klima trockener wird.

INFOKASTEN 5: Verschiedene Schwellen- und Höchstwerte für TFA



Für gesetzlich geregelte Stoffe gelten häufig konsistente Schwellenwerte. So sind etwa Wirkstoffe in Pflanzenschutzmitteln und Biozidprodukten bzw. deren relevante Transformationsprodukte mit einem Grenzwert von 0,1 µg/L in der Trinkwasserverordnung geregelt. Derselbe Wert gilt für die Bewertung der chemischen Qualität von Wasserkörpern gemäß Grundwasserverordnung, sowie für die Zulassung von Pflanzenschutzmitteln im Stoffrecht. Diese Konsistenz gibt es häufig nicht für Stoffe, die nicht gesetzlich geregelt sind, da untergesetzliche Regelwerke und Konventionen sich je nach Bereich stark unterscheiden können – wie im Fall TFA.

Trinkwasser

Für TFA gibt oder gab es verschiedene Höchstwerte, die zur Beurteilung von bereits belastetem Wasser herangezogen werden können. Diese Höchstwerte richten sich zuallererst an Gesundheitsämter, die die Qualität von Trinkwasser und dessen gesundheitliche Unbedenklichkeit bewerten müssen:

- ▶ **Gesundheitlicher Orientierungswert (GOW):** Dies ist ein vorsorgebasierter Höchstwert, der je nach toxikologischer Datenlage unterschiedlich hoch ist und einen großen Sicherheitsfaktor einschließt. Für Abbauprodukte von Pflanzenschutzmitteln ohne bekannte (öko-)toxikologische Wirkungen, sogenannte nicht relevante Metaboliten, beträgt er je nach Studienlage 1 oder 3 µg/L. Für TFA lag der GOW bis Mai 2020 bei 3 µg/L, bis er durch den Trinkwasser-Leitwert ersetzt wurde (UBA, 2020; UBA, 2020a).
- ▶ **Trinkwasser-Leitwert (LWTW):** Dieser Wert wird gefährdungsbasiert für jeden Stoff einzeln abgeleitet. Im Fall TFA beträgt der Wert 60 µg/L und wurde aus einer chronischen Studie abgeleitet. Er ersetzt den deutlich niedrigeren GOW, da er auf einer besseren Datenbasis fußt und so einige Unsicherheiten ausräumt (UBA, 2020; UBA, 2020a). Wenn Trinkwasser mit TFA belastet ist, ist eine gesundheitliche Beeinträchtigung bis 60 µg/L nach derzeitiger Kenntnis nicht zu befürchten. Bei einer Überschreitung sind entsprechende Maßnahmen zur Wiedereinhaltung in die Wege zu leiten. Nicht jedoch sollte dieser Wert als Ziel für Einträge oder als Anspruch an die Trinkwasserqualität herangezogen werden (Näheres siehe UBA, 2020b).
- ▶ **Vorsorgemaßnahmenwert:** Anders als GOW und Leitwert ist dieser Höchstwert lokal und zeitlich begrenzt. Zudem ist seine Gültigkeit verbunden mit konkreten Maßnahmen zur Reduzierung von Einträgen (UBA, 2008). In der Region des Neckars wurde zeitweise ein Vorsorgemaßnahmenwert von max. 30 µg/L festgelegt (Infokasten 2).

Darüber hinaus schreibt die Trinkwasserverordnung mit dem Minimierungsgebot vor, Verunreinigungen im Trinkwasser so gering wie möglich zu halten. Die novellierte europäische Trinkwasserrichtlinie (Richtlinie (EU) 2020-2184) sieht vor, dass alle Mitgliedstaaten bei deren Implementierung einen Höchstwert für nicht relevante Metaboliten wie TFA festlegen sollen, um deren Einträge managen zu können. So könnten nicht relevante Metaboliten – somit auch TFA – künftig mit der Trinkwasserverordnung erstmals gesetzlich geregelt werden.



Gewässer und das Grundwasser

Zur Bewertung der chemischen Qualität von Gewässern und dem Grundwasser gibt es folgende Schwellenwerte, die für jeden Stoff individuell abgeleitet und mit den Bundesländern – als zuständige Instanz für die Bewertung der chemischen Gewässerqualität – abgestimmt werden:

- ▶ Umweltqualitätsnorm (UQN): Diese gilt für Oberflächengewässer, gesetzliche Grundlage ist die EU-Richtlinie 2008/105/EG sowie die nationale Oberflächengewässerverordnung. TFA ist in beiden nicht mit einer UQN geregelt. UBA schlägt eine UQN für TFA von 21 µg/L für Binnengewässer sowie daraus abgeleitet für Meeresgewässer von 2,1 µg/L vor, die auf ökotoxikologischen Daten basieren (ETOX, 2020) (siehe Kapitel 5.1).
- ▶ Weder die EU-Grundwasserrichtlinie (2006/118/EG – geändert durch 2014/80/EU) noch die deutsche Grundwasserverordnung (GrwV) enthalten bisher Schwellenwerte für TFA. Die GrwV enthält in Anlage 4, Nr. 2.4 jedoch die Verpflichtung, die betroffenen Grundwasserkörper auch auf pflanzenschutzrechtlich nicht relevante Metabolite, zu denen TFA gehört, hin zu überwachen.
- ▶ Geringfügigkeitsschwellen (GFS): Diese gelten für Einträge in das Grundwasser und wurden bisher noch nicht für TFA bestimmt. Die GFS basieren auf vorhandenen Grenzwerten, UQN oder ökotoxikologischen Schwellenwerten (LAWA, 2016)

Regulation von Stoffeinträgen

Die Zulassung von Chemikalien sieht derzeit nur einen Schwellenwert im Bereich Pflanzenschutzmittel vor – in Form eines pauschalen Schwellenwerts von 10 µg/L im Grundwasser für die Stoffgruppe der nicht relevanten Metaboliten, zu der TFA gehört (siehe Kapitel 6.1). Für Einleitungen von aufbereiteten Abwässern bedarf es Genehmigungen, die lokal vergeben werden und je nach Ermessen auch TFA berücksichtigen können. In der Praxis geschieht dies jedoch selten (siehe Kapitel 3.1).

Schwellen-/Höchstwerte und Nachhaltigkeit

Schwellen- und Höchstwerte bieten eine pragmatische Orientierung zur Einordnung von TFA-Belastungen in Gewässern, dem Grund- und Trinkwasser. Jedoch ist es nicht nachhaltig, persistente Stoffen wie TFA einzig über solche Werte zu bewerten und zu regulieren. TFA wird nicht abgebaut und reichert sich daher bei kontinuierlichen Einträgen in den Wasserkörpern an. So können mit der Zeit auch die für Oberflächengewässer vorgeschlagene UQN von 21 µg/L und der toxikologische Trinkwasser-Leitwert von 60 µg/L überschritten werden. Diese Überschreitungen können dann nicht mehr rückgängig gemacht werden, da TFA sich nicht aus dem Wasser entfernen lässt. Um Gewässer, das Grundwasser und Trinkwasser langfristig zu schützen, sollte – unabhängig von Schwellen- und Höchstwerten – der Einsatz von TFA und seinen Vorläufersubstanzen in Bereichen mit hoher Umweltexposition stark reduziert und so weit wie möglich ersetzt werden (siehe Kapitel 7).

Aktuell empfehlen wir, Überschreitungen von 10 µg/L in Gewässern und dem Grundwasser in jedem Fall zu vermeiden. Dieser Wert ist konsistent mit den Regelungen im Pflanzenschutzrecht sowie trinkwasserhygienischen Vorgaben. Aufgrund der spezifischen Eigenschaften von TFA sind zur Einhaltung der Schwelle von 10 µg/L bereits Maßnahmen erforderlich, wenn deutlich geringere Konzentrationen festgestellt werden.

6 Maßnahmen

6.1 Gesetzliche Regulation

Registrierung von Chemikalien

In der EU produzierte und verwendete Chemikalien müssen unter der EU-Chemikalienverordnung (REACH) registriert werden. Ausgenommen davon sind Wirkstoffe von Pflanzenschutzmitteln, Bioziden sowie Tier- und Humanarzneimittel. Die REACH-Registrierung erfordert eine umfassende Expositions- und Risikobewertung durch die registrierenden Unternehmen in Fällen, in denen der Stoff mindestens eines der in Art. 14(4) der Verordnung genannten Kriterien erfüllt oder falls weitere, in den technischen Leitfäden zur REACH-Verordnung genannte Hinweise zu gefährlichen Eigenschaften vorliegen. Das gilt einerseits für Stoffe, die nach der Verordnung EU-Nr. 1272/2008 zur Einstufung, Kennzeichnung und Verpackung von Stoffen und Gemischen (Classification, Labelling and Packaging – CLP-Verordnung) eingestuft sind. Andererseits werden auch Chemikalien einbezogen, die zugleich persistent, bioakkumulativ und toxisch, oder sehr persistent und sehr bioakkumulativ sind (PBT und vPvB) – und solche, für die andere spezifische Bedenken vorliegen. Eine derartige Bewertung umfasst alle Schritte im Lebenszyklus eines Stoffes, von der Herstellung bis zur sachgerechten Entsorgung. Dabei müssen alle mit diesen Schritten im Zusammenhang stehenden relevanten Expositionspfade des Stoffes selbst über Abluft, Abwasser und in den Boden (direkte Expositionen) sowie zu erwartende indirekte und direkte Einleitungen in Oberflächengewässer bewertet werden, sowie Emissionen in die Umwelt durch Wartungs- und Reinigungsprozesse.

Der Registrant muss in seiner Risikobewertung nachweisen, dass die vorgesehenen Verwendungen zu keinen unannehmbaren Risiken für Mensch und Umwelt führen. Bei Stoffen, bei denen keine entsprechenden Schwellenwerte abgeleitet werden können (hier: PBT-/vPvB-Stoffe, oder solche mit endokrinen Wirkungen auf Umweltorganismen) gilt das Minimierungsgebot für Einträge in die Umwelt (siehe Infokasten 5). In beiden Fällen müssen die registrierenden Unternehmen technische bzw. organisatorische Maßnahmen definieren, um die Einträge in die Umwelt entsprechend abzusenken. Eine obligatorische behördliche Validierung der Risikobewertungen in den Registrierungen auf übergeordneter Ebene ist

vom Gesetzgeber nicht vorgesehen. Vielmehr ist die Umsetzung der vorgeschlagenen Risikominderungsmaßnahmen für den Einzelfall durch die lokalen Überwachungsbehörden zu prüfen.

TFA erfüllt weder das PBT-, noch das vPvB-Kriterium, ist allerdings u. a. als aquatisch chronisch 3 (H412) eingestuft. Diese Einstufung basiert vornehmlich auf Datenlücken und spiegelt kein konkretes bekanntes Risiko für aquatische Organismen wider, das über die in Kapitel 5.1 (Tabelle 1) dargestellten Risikoschwellen hinausginge. Die Expositionsbewertung der registrierenden Unternehmen muss nur die eigenen sowie für die eigene Lieferkette vorgesehenen Anwendungen von TFA selbst betrachten. Typischerweise erfolgen die Berechnungen nur mit generischen, für den gesamten EU-Raum anzuwendenden Annahmen – eine Lokalisierung auf einzelne Mitgliedsstaaten oder gar auf spezifische, lokale Emissionsquellen ist daher nicht möglich. Da dafür auch Informationen notwendig sind, die wettbewerbsrelevante Unternehmensgeheimnisse beinhalten, werden die Ergebnisse der Expositions- und Risikobewertungen für die einzelnen Anwendungsszenarien nicht veröffentlicht. Es gibt keinen obligatorischen übergreifenden Bewertungsprozess durch Behörden, in dem alle Einträge aus allen Verwendungen aller einzelnen Registranten aggregiert werden. Die Freisetzung von TFA aus Abbauprozessen von Vorläufersubstanzen wird ebenso nicht betrachtet.

Wie bereits erwähnt, gilt TFA als sehr persistent und sehr mobil (vPvM) in der Umwelt. Dieses Kriterium ist noch nicht offiziell in der REACH-Verordnung verankert und basiert auf einem Vorschlag des UBA zum Schutz des Wasserkreislaufs, insbesondere von Trinkwasserressourcen (UBA, 2017a). Demnach sind vPvM-Stoffe besonders problematisch für Trinkwasserressourcen, da sie nicht nur unter Umweltbedingungen kaum abgebaut werden können, sondern i.d.R. auch gut wasserlöslich sind, kaum an der Bodenmatrix adsorbieren und aufgrund dieser Eigenschaften auch schlecht aus dem Wasser entfernt werden können. Analytische Methoden für vPvM-Stoffe sind allerdings häufig komplex, sodass sie schwer zu überwachen sind und ihre Befundlage nicht unbedingt repräsentativ ist. Die hohe Persistenz (vP) führt zudem dazu, dass Unsicherheiten aus den

Zulassungsverfahren in den verschiedenen chemikalienrechtlichen Bereichen und bisher unbekannte Restrisiken stärker ins Gewicht fallen, weil der Stoff über viele Jahrzehnte und Jahrhunderte durch verschiedene Ökosysteme zirkuliert (UBA, 2017a; Cousins et al., 2019).

Für TFA treffen das vPvM-Kriterium und die damit verbundenen Risikobereiche vollständig zu (siehe Kapitel 5.2 und 5.3). Aufgrund der spezifischen Eigenschaften, die eben nicht toxikologischer Natur sind, kann keine sichere Konzentration in Form eines einzelnen Schwellenwertes abgeleitet werden. Daher empfiehlt das UBA den registrierenden Unternehmen, im Rahmen ihrer Eigenverantwortung für PMT- bzw. vPvM-Stoffe wie TFA eine umfassende Expositions- und Risikobewertung durchzuführen sowie lokale Minimierungsstrategien zu implementieren (UBA, 2017a). Dies könnte dann auch in die anderen Regelungsbereiche hineinwirken.

Verwendung von Chemikalien

Wie bereits erwähnt, obliegt es unter REACH den Unternehmen, die Bedingungen für die sichere Verwendung von TFA zu definieren. Nach jetzigem Wissenstand geben die Bewertungen der Registranten keine Hinweise darauf, dass die jeweilige bestimmungsgemäße Verwendung von TFA als Stoff unmittelbar zu unakzeptablen Risiken für Mensch oder Umwelt führt. Eine behördliche Einschränkung der Herstellung und Anwendung des Stoffes TFA wurde bisher nicht definiert.

Da TFA mangels empirischer Daten in den Bereichen Biozide und Arzneimittel bisher nicht als relevantes Abbauprodukt in Erscheinung getreten ist, wird TFA in diesen Bereichen nicht explizit reguliert. Bei den Pflanzenschutzmitteln wurde die TFA-Bildung für einzelne Wirkstoffe direkt nachgewiesen, weshalb es als Pflanzenschutzmittel-Metabolit der Regulierung durch die EU-Pflanzenschutzmittelverordnung (EG) Nr. 1107/2009 unterliegt. TFA gilt als (öko-)toxikologisch unauffällig und daher als sogenannter nicht relevanter Metabolit, für den ein pauschaler Schwellenwert von 10 µg/L für Einträge in das Grundwasser gilt (SANCO 221/2000). Allerdings wurde die TFA-Bildung bisher erst bei den Wirkstoffen Flurtamone und Flufenacet nachgewiesen – wobei Flurtamone inzwischen nicht mehr genehmigt ist und die Regulierung von TFA aus Flufenacet gerichtlich und behördlich unterbunden wurde (Infokasten 6). Für die

vielen anderen Wirkstoffe, die ebenfalls TFA bilden können, liegen bisher keine empirischen Daten vor, weshalb keine Regulierung im Zulassungsverfahren für Wirkstoffe stattfinden kann.

Wie für TFA als Grundchemikalie besteht auch für die einzelnen, auf dem Markt befindlichen Kälte- bzw. Treibmittel grundsätzlich die Registrierungspflicht unter REACH, sofern mehr als 1 t/a des jeweiligen Einzelstoffes in der EU hergestellt oder importiert wurden. Unabhängig davon sind für Kälte- und Treibmittel ggf. weitere gesetzliche Anforderungen zu beachten. So ist die Herstellung und Verwendung von Stoffen aus der Gruppe der FCKW und HFCKW, die die Ozonschicht schädigen, nach Verordnung (EG) Nr. 1005/2009 bereits verboten. Aufgrund ihrer langen Lebenszeiten werden sie noch viele Jahrzehnte in der Atmosphäre nachweisbar sein. Außerdem wird seit 2006 in der EU die Verwendung und das Inverkehrbringen teilfluorierte Kohlenwasserstoffe (HFKW), die hochwirksame Treibhausgase sind, geregelt. Diese Stoffe wurden zwischenzeitlich als Ersatz für die FCKW und HFCKW etabliert, können aber TFA freisetzen. Mit Inkrafttreten der Verordnung (EU) Nr. 517/2014 (EU-F-Gas-VO) über fluoridierte Treibhausgase wird seit 2015 die am Markt verfügbare Menge an HFKW schrittweise bis zum Jahr 2030 auf ein Fünftel der Ausgangsmenge beschränkt.

Darüber hinaus wurden zusätzliche Verwendungs- und Inverkehrbringungsverbote erlassen, wobei Kälte- bzw. Treibmittel mit kurzen Halbwertszeiten in der Atmosphäre und dadurch geringem Treibhausgaspotential bevorzugt werden. Die bei diesen Kälte- und Treibmitteln verstärkt mögliche Bildung von potenziell persistenten Transformationsprodukten, eine Verlagerung der Einträge in andere Umweltkompartimente und daraus ggf. resultierende Einflüsse auf diese werden – wie am Beispiel TFA ersichtlich – bei der Abwägung der Risiken aber nicht in gleichem Maße berücksichtigt wie das Treibhausgaspotential der Ausgangsstoffe. Auch international werden seit 2019 durch das Kigali Abkommen zum Montrealer Protokoll die Produktion und Verwendung von HFKW eingeschränkt. Aufgrund der EU-F-Gas-VO müssen Hersteller, Im- und Exporteure fluorierter Treibhausgase und Inverkehrbringer von Produkten und Erzeugnissen mit fluorierten Gasen an die Europäische Kommission berichten. Aus einigen halogenierten Gasen der Gruppen der HFCKW, HFKW, der neueren ungesättigten HFKW und HFCKW und halogenierten

Ethern entsteht bei Abbauprozessen in der Atmosphäre TFA (Infokasten 1 und Behringer et al., 2021). Am Beispiel der TFA-bildenden Kälte- und Treibmittel wird deutlich, wie stark der Fokus auf ein bestimmtes Schutzgut die Bewertung von in Kauf zu nehmenden Risiken beeinflusst und wie wichtig eine ganzheitliche Chemikalienbewertung ist.

Einleitungen industrieller Abwässer

Einleitungen von Abwässern aus industriellen Anlagen sind in der Verordnung über Anforderungen an das Einleiten von Abwasser in Gewässer (AbwV) mit branchenspezifischen Vorgaben in den einzelnen Anhängen geregelt. Darin stehen jeweils Minimalanforderungen, auf deren Basis lokale oder regionale Wasserbehörden über Einleitegenehmigungen

INFOKASTEN 6: TFA aus Pflanzenschutzmitteln – Regulatorische Hürden beim Schutz des Grundwassers

Der häufig verwendete Pflanzenschutzmittelwirkstoff Flufenacet bildet TFA in relativ großen Mengen. Daten, die dies belegen und anzeigen, dass mit einer Anwendung große Einträge von TFA in das Grundwasser einhergehen, wurden dem UBA in 2017 verfügbar gemacht (EFSA, 2017a). Demnach übersteigen für viele Produkte mit dem Wirkstoff Flufenacet die erwarteten Grundwassereinträge von TFA den regulatorischen Schwellenwert für nicht relevante Metaboliten von 10 µg/L. Um diesen Wert einzuhalten, darf das Produkt nicht in jedem Jahr bzw. nicht mit der vollen beantragten Menge eingesetzt werden. Mehrere Firmen, die Zulassungen für solche Produkte beantragt haben, haben gegen diese Einschränkung geklagt – mit dem Argument, dass diese belastenden Daten aus formalen Gründen nicht anwendbar seien. Mit einem Urteil im September 2020 hat das zuständige Verwaltungsgericht in einem Fall der antragstellenden Firma rechtgegeben und die o. g. Einschränkung der Anwendung für ein konkretes Produkt für rechtswidrig erklärt: Deutschland müsse sich demnach der Zulassung anderer EU-Staaten anschließen, die keine Einschränkung für das Produkt erlassen hatten. Zudem sei TFA ein Thema, das auf europäischer Ebene im Wirkstoffverfahren zu adressieren sei. Inzwischen hat das Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit (BVL) – zuständige Behörde für die Erteilung der Zulassungen in Deutschland – die o. g. Einschränkungen für alle anderen Flufenacet-haltigen Produkte zurückgenommen, obwohl das Gericht nur für ein einzelnes Produkt geurteilt hatte und sich die Rahmenbedingungen nicht auf alle anderen Fälle übertragen lassen.

Zur Anwendbarkeit der belastenden Daten wird immer wieder auf das laufende Wirkstoffverfahren für Flufenacet auf EU-Ebene verwiesen. Mit Abschluss des Verfah-

rens sollten die Daten veröffentlicht und verbindlich anwendbar sein. Das Verfahren war fast abgeschlossen, als es wegen der Prüfung endokriner Wirksamkeit um drei weitere Jahre verlängert wurde. Diese Prüfung auf endokrine Wirkungen hat keinen Einfluss auf die errechneten Konzentrationen von TFA im Grundwasser sowie auf deren Bewertung, zögert jedoch den formalen Abschluss des Verfahrens hinaus. Demnach werden derzeitige Bewertungen vieler Produktanträge auf einem Wissensstand von 2004 durchgeführt – dem Abschluss der letzten Wirkstoffprüfung. Zu diesem Zeitpunkt war weder bekannt, dass Flufenacet TFA bildet, noch dass es Vögel und Wasserorganismen schädigen kann – ebenfalls eine Erkenntnis, die erst durch die neuen Daten von 2017 aufkam. Es wird erwartet, dass Produkte frühestens 2024/2025 nach dem neuen Wissensstand bewertet und beschrieben werden können – fast 20 Jahre nach dem Ende der letzten Wirkstoffprüfung. Dabei wurden bereits 2004 bedenkliche Stoffeigenschaften identifiziert, die eine Klassifizierung von Flufenacet als Substitutionskandidat rechtfertigten: Solche Stoffe müssten gemäß der seit 2011 geltenden EU-Pflanzenschutzmittelverordnung (EG) Nr. 1107/2009 bereits nach sieben Jahren in die erneute Wirkstoffprüfung.

Dass belastende Daten erst nach dem formalen Abschluss einer Wirkstoffprüfung verwendet werden dürfen, entspricht keiner Konvention. Die Beteiligten sind sich uneinig, ab wann bekannte und anerkannte Daten den neusten Stand von Wissenschaft und Technik darstellen, der Grundlage für die Bewertung von Pflanzenschutzmitteln ist. Diese europarechtliche Frage sollte durch den Europäischen Gerichtshof geklärt werden, der für die verbindliche Auslegung des Europarechts zuständig ist.

entscheiden. TFA ist hierin nicht explizit geregelt, sondern wird – wenn überhaupt – als Einzelfallentscheidung mit einbezogen, wenn der Stoff vor Ort schon bekannt ist. Weiterhin kommt erschwerend hinzu, dass TFA und seine Vorläufersubstanzen in verschiedenen Branchen eingesetzt werden. Am Beispiel Solvay konnte festgestellt werden, welchen hohen und nachhaltigen Einfluss industrielle Punkteinträge haben und welche Schlüsselrolle die Einleitenehmigungen spielen können (Infokasten 2). Hier besteht also deutlicher Nachbesserungsbedarf.

Qualität von Gewässern, dem Grundwasser und dem Trinkwasser

TFA-Einträge oder Konzentrationen sind nicht explizit gesetzlich geregelt – weder in der Trinkwasserverordnung, der Grundwasserverordnung oder der Oberflächengewässerverordnung. Allerdings existieren einige untergesetzliche Normen und Konzepte, die Höchstwerte beinhalten (Infokasten 5).

Darüber hinaus gibt es Höchstwert-unabhängige Zielsetzungen, Stoffeinträge in Gewässer so gering wie möglich zu halten, Gewässerökosysteme einer möglichst geringen Belastung auszusetzen und Trinkwasserressourcen möglichst frei von anthropogenen

INFOKASTEN 7: Grundsätze zur Minimierung von Stoffeinträgen in Gewässer

Minimierungsgebot

„Konzentrationen von chemischen Stoffen, die das Trinkwasser verunreinigen oder seine Beschaffenheit nachteilig beeinflussen können, sollen so niedrig gehalten werden, wie dies nach den allgemein anerkannten Regeln der Technik mit vertretbarem Aufwand unter Berücksichtigung von Einzelfällen möglich ist“ (§ 6 Abs. 3 der deutschen Trinkwasserverordnung).

Verschlechterungsverbot

Die Mitgliedstaaten sorgen „für den erforderlichen Schutz der ermittelten Wasserkörper, um eine Verschlechterung ihrer Qualität zu verhindern und so den für die Gewinnung von Trinkwasser erforderlichen Umfang der Aufbereitung zu verringern.“ (Art. 7 Abs. 3 der EU-Wasserrahmenrichtlinie, WRRL). Das Verschlechterungsverbot gilt für alle in den Zustandsdefinitionen der WRRL enthaltenen Komponenten und Stoffe. Da TFA in den WRRL-EU-Tochterraichtlinien zu UQN und Grundwasser sowie auch in den nationalen Verordnungen zur WRRL (bisher) nicht geregelt ist, kann das Verschlechterungsverbot der WRRL nicht angewandt werden. Entsprechendes gilt für das Verschlechterungsverbot nach Art. 1 Abs. 2 lit a) Meeresstrategierahmenrichtlinie (MSRL).

Besorgnisgrundsatz

„Stoffe dürfen an einem oberirdischen Gewässer nur so gelagert oder abgelagert werden, dass eine nachteilige Veränderung der Wasserbeschaffenheit oder des Wasserabflusses nicht zu besorgen ist. Das Gleiche gilt

für das Befördern von Flüssigkeiten und Gasen durch Rohrleitungen.“ (§ 32 Abs. 2 des deutschen Wasserhaushaltsgesetzes (WHG))

„Eine Erlaubnis für das Einbringen und Einleiten von Stoffen in das Grundwasser darf nur erteilt werden, wenn eine nachteilige Veränderung der Wasserbeschaffenheit nicht zu besorgen ist.“ (§ 48 Abs. 1 S. 1 WHG)

„Stoffe dürfen nur so gelagert oder abgelagert werden, dass eine nachteilige Veränderung der Grundwasserbeschaffenheit nicht zu besorgen ist. Das Gleiche gilt für das Befördern von Flüssigkeiten und Gasen durch Rohrleitungen“ (§ 48 Abs. 2 WHG)

„Anlagen zum Lagern, Abfüllen, Herstellen und Behandeln wassergefährdender Stoffe sowie Anlagen zum Verwenden wassergefährdender Stoffe im Bereich der gewerblichen Wirtschaft und im Bereich öffentlicher Einrichtungen müssen so beschaffen sein und so errichtet, unterhalten, betrieben und stillgelegt werden, dass eine nachteilige Veränderung der Eigenschaften von Gewässern nicht zu besorgen ist.“ (§ 62 Abs. 1 WHG)

Nachhaltige Gewässerbewirtschaftung

Die nachhaltige Gewässerbewirtschaftung gemäß §§ 5, 6, 48, 57 WHG gebietet nicht nur den Schutz der Wasserkörper zur Sicherstellung derzeitiger und künftiger Nutzungen, sondern gebietet auch die Erhaltung und Verbesserung der Funktions- und Lebensfähigkeit der Gewässer als Bestandteil des Naturhaushalts.

Stoffen zu halten (Infokasten 7). Der Anspruch, der sich hinter diesen Zielsetzungen verbirgt und zugleich den Wunsch der Konsumierenden nach reinem Wasser berücksichtigen möchte, ist international unter dem Grundsatz ALARA etabliert – As Low As Reasonably Achievable. Demnach sollen Stoffeinträge in Gewässer aus wirtschaftlichen Aktivitäten so niedrig wie möglich gehalten werden, auch wenn keine akute oder chronische Gefährdung nachgewiesen wurde.

6.2 Politische Strategien und kooperative Ansätze

Neben den in Kapitel 6.1 thematisierten untergesetzlichen Normen und schwellenwertunabhängigen Zielsetzungen gibt es verschiedene politische Strategien und kooperative Ansätze, die sich um den Schutz von Gewässern mittels übergeordneter Konzepte bemühen.

Auf EU-Ebene sind dies die Zero-Pollution-Strategie, die Farm-to-Fork-Strategie, Nachhaltigkeitsstrategien und andere, die zur Implementierung des „Green Deal“ beschlossen wurden (COM, 2019). Diese übergeordneten Strategien betrachten TFA nicht explizit, schließen es jedoch in ihrer Ausrichtung implizit mit ein.

Der Nationale Aktionsplan für einen nachhaltigen Pflanzenschutz (NAP) ist ein Instrument zur Umsetzung der europäischen Richtlinie 2009/128/EG und wird federführend vom Bundesministerium für Ernährung und Landwirtschaft (BMEL) betreut. Der NAP setzt sich zum Ziel, die Einträge nicht relevanter Metaboliten wie TFA auf unterhalb des GOW zu begrenzen (BMEL, 2013). Der Spurenstoffdialog, der vom Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und nukleare Sicherheit (BMU) ins Leben gerufen wurde und zahlreiche Stakeholder aus Industrie, Verwaltung und Zivilgesellschaft einbezieht, hat sich ebenfalls die Überwachung und Reduzierung von anthropogenen Stoffeinträgen an allen Quellen zum Ziel gesetzt (BMU, o.J.). Das UBA hat empfohlen, auch TFA in diese Betrachtung einzubeziehen.

Auch einige Bundesländer sind aktiv geworden. Das Konzept „Reine Ruhr“ verfolgt auf regionaler Ebene in Nordrhein-Westfalen einen Ansatz zur Minimierung jeglicher Mikroschadstoffe – auch solche, die (öko-)toxikologisch nicht relevant sind – und strebt an, Einträge oberhalb des GOW in Gewässer zu vermeiden (MULNV NRW, 2014). Andere Bundesländer sind zumindest sensibilisiert und haben erste Schritte zur Beschränkung stofflicher Einträge eingeleitet,

u. a. durch Absichtserklärungen etwa aus Schleswig-Holstein. Dort heißt es in einer Stellungnahme aus dem Landtag: „Dem Schutz dieser Ressource (Trinkwasser, A.d.R.) ist ein hoher Stellenwert beizumessen. Alle zur Verfügung stehenden Möglichkeiten sind auszuschöpfen, um den Pflanzenschutzmittel-Einsatz soweit wie möglich zu verringern und Belastungen der Umwelt zu verhindern“ (SH, 2013). Aus NRW kommen ähnliche Zielsetzungen, wie es in einer Pressemitteilung des Landesumweltministeriums heißt: „Auf Basis der Risiko-Einschätzungen des Umweltbundesamtes unter Beteiligung der Wasserversorger wird das NRW-Umweltministerium 2017 notwendige Maßnahmen zum weiteren Schutz der Trinkwasserversorgung und der Gewässer veranlassen.“ Speziell TFA ist dort ein viel diskutiertes Thema. In der Pressemitteilung wird der damalige Minister Remmel wie folgt zitiert: „Aus Vorsorgegesichtspunkten sind die TFA-Einträge deutlich zu reduzieren und Maßnahmen zur Verminderung zu ergreifen. Weil die Quellen in NRW nicht eindeutig zuzuordnen sind, müssen und werden wir weitere Analysen und Recherchen durchführen, um die Eintragsquellen von TFA eindeutig zu identifizieren. Einleitungen, die direkt oder indirekt in den Rhein gehen, müssen beendet werden. Der Einsatz TFA-bildender Präparate sowie von Pflanzenschutzmitteln in Trinkwassergebieten muss grundsätzlich auf den Prüfstand gestellt werden.“ (MULNV NRW, 2016).

Darüber hinaus gibt es überregionale Zusammenschlüsse und Vereinbarungen, welche sich den Schutz von Fließgewässern zu eigen machen, häufig mit dem Ziel einheitlich hoher Standards für große Fließgewässer. So setzt sich beispielsweise die Strategie Rhein 2040 der Internationalen Kommission zum Schutz des Rheins (IKSR) zum Ziel, bis 2040 die Einträge von Stoffen aus Industrie und Landwirtschaft im Vergleich zum Zeitraum 2016-2018 um 30 % zu reduzieren (IKSR, 2020). Die Wasserversorger an allen großen mitteleuropäischen Flüssen veröffentlichten kürzlich mit dem Europäischen Fließgewässermemorandum (ERM) einen gemeinsamen Maßnahmenplan – inklusive eines Zielwerts für anthropogene naturfremde Spurenstoffe, die keine bekannte Wirkungen auf biologische Systeme haben, aber mikrobiell schwer abbaubar sind (ERM, 2020). Dieser Zielwert von 1 µg/L ist besonders für Stoffe wie TFA vorgesehen: Stoffe mit guter toxikologischer Datengrundlage, für die jedoch keine konkreten (öko-)toxikologischen Risiken bekannt sind, und die in der Umwelt persistent sind. Dort heißt es: „Für

toxikologisch hinreichend bewertete und als unbedenklich eingestufte naturfremde organische Stoffe ist eine Begrenzung auf höchstens 1 µg/L gerechtfertigt.“ Motivation dahinter ist die langfristige Sicherstellung der Trinkwassergewinnung mit naturnaher Aufbereitung und der Anwendung eines vorsorgebasierten Ansatzes hierfür (ERM, 2020).

Obwohl das Thema TFA von vielen Akteuren in Politik und Praxis als wichtig angesehen wird, fehlt eine übergeordnete Strategie und Maßnahmenpläne zur Minimierung von TFA-Einträgen, die der Vielfalt der Quellen und der Unterschiedlichkeit der Eintragspfade – sowie damit verbundener unterschiedlicher Zuständigkeiten und Ebenen – gerecht wird.

Erste Schritte, die zur Verringerung der TFA-Einträge in die Umwelt führen, sind bereits eingeleitet. Die Bundesrepublik Deutschland erstellt zusammen mit vier weiteren Staaten (Niederlande, Dänemark, Schweden, Norwegen) unter REACH einen Beschränkungsvorschlag für die Regulierung der Herstellung und Anwendung der großen Gruppe der PFAS. PFAS, unter deren Definition auch der Stoff TFA fällt, stellen aufgrund ihrer spezifischen Eigenschaften

eine besondere Besorgnis für die Umwelt dar (siehe Kapitel 2). Es ist geplant mit Hilfe einer umfassenden Beschränkung sowohl die Herstellung als auch die Anwendung von PFAS zu regulieren, um zukünftig die Einträge dieser Stoffgruppe in die Umwelt so gering wie möglich zu halten. Verwendungen, die wichtig für die Gesellschaft sind und bei denen die PFAS-Emissionen durch andere geeignete Maßnahmen minimiert werden, sollen von der Beschränkung ausgenommen werden. Zu den PFAS gehören u. a. auch die bereits erwähnten fluorierten Kältemittel, welche ebenso wie andere Vertreter der PFAS-Stoffgruppe potenziell zu TFA abgebaut werden. Derzeit wird geprüft, inwieweit fluorierte Kältemittel und die Herstellung und Anwendung von TFA-bildenden Pflanzenschutz- und Arzneimitteln sowie Bioziden über die REACH-Beschränkung adressiert werden kann.

Darüber hinaus analysiert das Umweltbundesamt derzeit in einem Gutachten die möglichen Regulierungsmaßnahmen mit dem Ziel, einen Maßnahmenplan zu erstellen und ggf. Regulierungsmaßnahmen einzuleiten. Doch auch unabhängig von einer übergeordneten Strategie sind die politischen und behördlichen Akteure aufgefordert, einen verbindlichen

INFOKASTEN 8: Lokale Zusammenarbeit zum Schutz des Trinkwassers – die Steverkooperation

Seit 30 Jahren arbeiten Akteure aus Wasserwirtschaft, Landwirtschaft und Behörden lokal an der Vereinbarkeit von Trinkwasserschutz und landwirtschaftlicher Aktivität. Die Steverkooperation in Nordrhein-Westfalen vereint die Landwirtschaftskammer NRW (Kreisstelle Coesfeld/Recklinghausen) und die Wasserversorger Gelsenwasser AG, Stadtwerke Coesfeld GmbH, Stadtwerke Dülmen GmbH und Gemeindewerke Nottuln, die mit Handel, Agrarindustrie sowie Landkreis- und Landesbehörden zusammenarbeiten. Das Ziel ist die Minimierung des Pflanzenschutzmitteleinsatzes und dessen Risiken. Beispielsweise werden Landwirte finanziell unterstützt, wenn sie weniger Pflanzenschutzmittel einsetzen und diese etwa mit mechanischer Unkrautbeseitigung kombinieren.

Seit dreieinhalb Jahren steht auch das Thema TFA auf der Agenda der Steverkooperation. Gemeinsam mit Unternehmen der Agrarchemie wird TFA im gesamten Einzugsgebiet gemessen und an der Identifizierung von TFA-Quellen und Eintragspfaden gearbeitet. Nach dem derzeitigen Stand können die relativ hohen Gehalte von TFA in Oberflächengewässern auf Anwendungen von Pflanzenschutzmitteln – hauptsächlich des Wirkstoffs Flufenacet – zurückgeführt werden. Dies ist z. B. an den Eintragungsspitzen zu Zeiten typischer Flufenacet-Anwendungen zu erkennen. Hier wird ein steigender Trend ausgemacht, der jedoch auch mit der Trockenheit der letzten Jahre – und damit weniger Verdünnung – zusammenhängen könnte. Die Quellen und genauen Eintragspfade sollen in Zukunft noch detaillierter untersucht werden, um effektive Maßnahmen zur Reduzierung von TFA-Einträgen entwickeln zu können (Steverkooperation, 2019).

Rechtsrahmen für alle Stoffgruppen zur verbesserten und möglichst einheitlichen Regulierung von Stoffen wie TFA zu schaffen – sowohl für Stoffeinträge in die Umwelt als auch für Gewässerschutz und damit auch die Abwassereinleitung.

6.3 Lokale Kooperationen

Eine bedeutende TFA-Quelle ist die Landwirtschaft, die hierzu immer wieder in Konflikt mit der Trinkwassergewinnung gerät. Um lokal die landwirtschaftliche Aktivität und die Trinkwassergewinnung vereinbaren zu können, haben sich in einigen Regionen lokale Kooperationen, vorrangig zwischen Land- und Wasserwirtschaft, gegründet. Diese betreiben gemeinsam Ursachenforschung, stimmen ihre Aktivitäten ab und kommen idealerweise zu tragfähigen Lösungen, die den Belangen beider Seiten gerecht werden. Solche Kooperationen finden insbesondere in jenen Regionen statt, die sehr durchlässige Böden haben und hohe Stoffeinträge aus der Landwirtschaft verzeichnen. Eine wichtige Voraussetzung sind ausreichende zeitliche, finanzielle und fachliche Kapazitäten vor Ort sowie eine beidseitige Bereitschaft zur Zusammenarbeit. Ein Beispiel zu TFA bietet die Steverkooperation mit Unterstützung des Pflanzenschutzmittelherstellers Bayer (siehe Infokasten 8). Nach eigenen Angaben sind solche lokalen Kooperationen jedoch auf einen verlässlichen regulatorischen Rahmen angewiesen. Dass beispielsweise die TFA-Einträge aus Pflanzenschutzmitteln nicht hinreichend reguliert werden, stellt ein großes Problem für die Akzeptanz und Kooperationsbereitschaft der Landwirtschaft dar. Die verschiedenen Schwellenwerte und Vorgaben für das Trinkwasser (siehe Infokasten 5 und 7) führen zu Verunsicherung und unterschiedlichen Sichtweisen, welches der relevante Referenzrahmen vor Ort sein sollte.

Über die nationale Pflanzenschutzmittelzulassung hinaus gibt es Instrumente, die akute Hilfe für Trinkwassergewinnungsgebiete mit besonders hohen gemessenen Pflanzenschutzmittelrückständen im Wasser bieten. Bei Nachweis von mehreren Überschreitungen eines Schwellenwerts von 3 µg/L eines nicht relevanten Metaboliten kann ein Wasserversorger die Anwendungsbestimmung NG301 beantragen, die ein fünfjähriges Verbot des Ausgangsstoffs im betroffenen Trinkwassergewinnungsgebiet vorsieht. Auch für TFA – als Stoff aus vielen Quellen – ist diese

INFOKASTEN 9: Infos und Kontakt zu NG301 und Fundaufklärungsverfahren

Kontaktstelle für die Anwendungsbestimmung NG301 und Fundaufklärung in der Regulierung von Pflanzenschutzmitteln ist das Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit (BVL). Meldeberechtigt sind Behörden und Wasserversorgungsunternehmen. Weitere Informationen und die Meldeunterlagen finden Sie unter:

NG301: www.bvl.bund.de/ng301

Fundaufklärungsverfahren: www.bvl.bund.de/fundaufklaerung

Auflage grundsätzlich anwendbar, wenn Landwirtschaft als entscheidende Quelle lokal plausibel ist. Auch ist die Beantragung eines Fundaufklärungsverfahrens bei Überschreitung von 10 µg/L im Grundwasser möglich. Mit diesem Verfahren wird die zulassungsinhabende Firma verpflichtet, die Ursachen der Stoffeinträge vor Ort zu ermitteln. Auf dieser Grundlage können zukünftige Einträge verhindert werden – entweder auf lokaler Ebene durch Anpassung der Aktivitäten, oder auf Ebene der Zulassungen z. B. mit zusätzlichen Anwendungsbestimmungen oder – im äußersten Fall – dem Widerruf der Zulassung für ganz Deutschland (siehe Infokasten 9). Diese Optionen sind wertvoll als akute Reaktion auf hohe vorhandene Konzentrationen, doch ersetzen sie kein vorsorgeorientiertes Handeln: Zur Vermeidung erhöhter Konzentrationen > 3 bzw. > 10 µg/L müsste deutlich früher angesetzt werden, um TFA-Einträge zu reduzieren – die sich gerade im Grundwasser zeitversetzt auswirken.

7 Ausblick

TFA-Einträge sind divers und hoch, und beinhalten Risiken und Konfliktpotenziale zwischen den Beteiligten und deren Interessen, wie wir mit dem vorliegenden Papier u. a. beispielhaft an den fluorierten Kältemittel oder den Auswirkungen auf die Trinkwasserversorgung zeigen konnten (siehe Infokasten 1, 8 und Kapitel 5.4).

Auf der anderen Seite erfüllen Fluorchemikalien mit C- CF_3 -Gruppe wichtige und vielseitige Funktionen und können nicht immer kurzfristig durch verfügbare Alternativen ersetzt werden. Alle Betroffenen sind jedoch aufgerufen, durch eine differenzierte, wissensbasierte und wo nötig auch pragmatische Herangehensweise, die Aktivitäten zur Eintragsminderung von TFA in die Umwelt zu unterstützen und durch eigenes Handeln zum Gelingen beizutragen. Auch das UBA wird sich weiterhin einbringen und in seinen Aufgabenfeldern unterstützen.

Zu den wesentlichen Handlungsfeldern gehören:

Schließen von Datenlücken

Der TFA-Emissionsweg sollte von der Quelle bis zum Wasserkreislauf ausreichend bekannt sein und überwacht werden. Bereits hier bestehen Datenlücken auf verschiedenen Ebenen. Allein die Anzahl von Fluorchemikalien, die anhand ihrer Molekülstruktur TFA bilden könnten, sowie die Anwendungsgebiete dieser Stoffe ist bislang nicht vollständig erfasst. Wir verfolgen einen pragmatischen Ansatz, der zunächst die vier – nach derzeitigem Stand hauptsächlich – Eintragspfade stärker in den Blick nimmt und die damit assoziierten Chemikalien analysiert:

1. Atmosphärischer Eintragspfad: Fluorierte Gase wie Treib- und Kältemittel tragen über die Hälfte der TFA-Menge bei.
2. Einträge durch die Landwirtschaft: Hierbei spielen Pflanzenschutzmittel nachweislich eine große Rolle, doch können auch Gülle und Klärschlamm ihren Anteil leisten, der bisher nicht bekannt ist.
3. Einträge über Abwässer aus Industrieanlagen: Über diesen Pfad können große Mengen TFA bzw. dessen Vorläufersubstanzen in die Flüsse gelangen. Bisher sind nur einzelne Beispiele bekannt,

die aber keinen Rückschluss auf deren Rolle im Vergleich zu anderen Pfaden zulassen. Dies wäre stärker in den Blick zu nehmen.

4. Einträge über das Abwassersystem: Hierüber kommt ein Sammelsurium von potenziellen TFA-Bildnern in die kommunalen Kläranlagen, und diese können dort zu TFA abgebaut werden: Arzneimittel, Biozide, Fluorchemikalien für den Haushaltsgebrauch usw. Die Rolle von Kläranlagen bei der TFA-Belastung ist weitgehend unbekannt, wobei wir derzeit keine große Rolle vermuten.

Zusätzlich sollte die Belastungssituation besser untersucht werden, indem TFA in Monitoringprogramme der Länder (Gewässer, Grundwasser, Boden) und in Rohwassermessungen standardmäßig aufgenommen wird. Hierfür sind analytische Methoden und regulatorische Voraussetzungen zu schaffen – mit den laufenden Arbeiten im DIN sind hierzu erste Schritte getan (Kapitel 4). TFA ist bereits Bestandteil der „Empfehlungsliste für das Monitoring von Pflanzenschutz-Metaboliten in deutschen Grundwässern“ (UBA, 2019a) und wird von immer mehr Bundesländern standardmäßig untersucht.

Neben Wasser sollten die Auswirkungen von TFA in Böden untersucht werden, um abzuleiten, ob Maßnahmen laut Bodenschutzverordnung notwendig sind. Insbesondere die Bewertungspfade Boden-Grundwasser und Boden-Nutzpflanze sollten betrachtet und die Ableitung von Vorsorgewerten geprüft werden.

Konsistente Regulierung

Zu wissen, welche Eintragspfade hauptsächlich für welche Belastungen verantwortlich sind, ist eine zentrale Grundlage, um effektive Regulierung und Minimierung anzuschließen. Gleichzeitig ist ein pragmatisches Vorgehen notwendig, da die Komplexität der Quellen und Eintragspfade so hoch ist, dass in absehbarer Zeit keine eindeutige Zuordnung von Quellen zu allen konkreten Belastungen möglich sein wird.

TFA ist eine „forever chemical“: es wird nicht verschwinden und sich immer weiter anreichern, wenn die Einträge nicht verringert werden. Bereits mit dem jetzt vorhandenen Wissen ist klar, dass der Eintrag solch

persistenter Stoffe wie TFA vermindert werden muss. Denn wenn die Stoffe einmal in die Umwelt gelangt sind, lassen sie sich nur schwer wieder zurückholen. Daher sollte das Schließen von Wissenslücken und die Ableitung konkreter Handlungen parallel verlaufen.

Zu diesen Handlungen gehört die Nachbesserung in der behördlichen TFA-Regulation in allen relevanten Bereichen, die – ausgehend vom aktuellen Wissensstand – unmittelbar vorangetrieben werden kann. Diese Bestrebungen können auf Grundlage des wachsenden Wissens bei Bedarf dynamisch angepasst werden. Eine Initiative einzelner EU-Mitgliedstaaten (u. a. Deutschland) arbeitet derzeit an einem umfassenden Beschränkungsvorschlag der PFAS-Stoffgruppe im Rahmen der REACH-Verordnung. TFA und Vorläufersubstanzen, die zu TFA abgebaut werden, würden nach jetzigem Bearbeitungsstand ebenfalls von diesem Beschränkungsvorschlag abgedeckt sein. Derzeit wird geprüft, inwieweit neben fluorierten Kältemitteln auch die Herstellung und Anwendung von TFA-bildenden Pflanzenschutz- und Arzneimitteln sowie Bioziden über die REACH-Beschränkung adressiert werden kann. Im Anschluss entscheidet die EU-Kommission gemeinsam mit den Mitgliedsstaaten über die EU-weit gültige Umsetzung dieses Beschränkungsvorschlags. Weitere Möglichkeiten behördlichen Handelns für die verschiedenen Bereiche müssen folgen und werden derzeit in einem Gutachten geprüft.

Das Warten auf eine lückenlose Wissensbasis wäre angesichts der Risiken und Konflikte hingegen unvernünftig. Für die zukünftige Regulierung sollte gelten: Wann immer eine Risikobewertung für fluoridierte Chemikalien durchzuführen ist, sollte TFA mit betrachtet werden. Wann immer eine Einleiteneignung der chemischen Industrie vergeben wird, sollte nach möglichen TFA-Vorläufersubstanzen und -Konzentrationen im Abwasser gefragt und die Möglichkeit der Steuerung über die Höhe der Abgaben geprüft werden. Die gesetzlichen und untergesetzlichen Möglichkeiten sollten auf allen Ebenen genutzt und konsistent gemacht werden – EU, Deutschland, Bundesland, Kommune. Dazu bedarf es einer Identifikation und Zusammenarbeit von Schlüsselpersonen, -institutionen und Multiplikator*innen, auch aus den Verbänden und der Wissenschaft.

Effektive Minimierung

Eine klassische staatliche Stoff- und Medienregulation ist dringend geboten. Sie wird jedoch allein nicht reichen, um TFA-Einträge kurzfristig auf ein niedriges Niveau zu reduzieren. Hersteller, Vertreiber und Anwender von TFA oder von TFA-Vorläufersubstanzen sollten den Einsatz schon heute vorsorglich und kritisch prüfen: Kann die Einsatzmenge oder Freisetzung verringert werden? Ist der Einsatz unumgänglich? Gibt es umweltverträglichere Stoffe oder Methoden? Wie können diese unterstützt werden? Das UBA lässt derzeit in einem Gutachten prüfen, welche Rahmenbedingungen dafür notwendig sind.

Förderlich und erstrebenswert wäre eine politische Minimierungsstrategie unter Einbezug der relevanten Stakeholder. Darin wären folgende Bausteine für eine effiziente Vermeidung von TFA-Emissionen denkbar:

- ▶ **Substitution:** Wenn Chemikalien oder nicht-chemische Methoden existieren, die TFA-bildende Stoffe ersetzen können und weniger umweltschädlich sind, sollte dies getan und staatlich gefördert werden. Dabei ist zu beachten, dass die Ersatzlösungen keine neuen Umweltprobleme verursachen („regrettable substitution“), wie beispielsweise bei den Kältemitteln (Infokasten 1).
- ▶ **Essential Use:** Das Konzept des „essential use“ wird im Rahmen der EU-Strategie für die nachhaltige Chemie (CSS) diskutiert. Es erleichtert die Umsetzung von Regulierung und Verboten von gefährlichen Verbindungen in nicht essenziellen Verwendungen. Für besonders kritische Stoffe könnte eine sozioökonomische Abwägung entfallen und sie könnten ungeachtet verfügbarer Alternativen und sozioökonomischer Folgen verboten werden. So wird es beispielsweise von Cousins et al. (2019a) für die PFAS diskutiert. Es ist allerdings unwahrscheinlich, dass Verwendungen von TFA und seiner Vorläufersubstanzen, d. h. Kältemittel, Arzneimittel usw., als nicht essenziell betrachtet werden können.
- ▶ **Reduktion möglichst früh in der Emissionskette:** Weil TFA nicht aus den Gewässern entfernt werden kann, sollte es so früh wie möglich aus der Emissionskette eliminiert werden – in folgender Priorität: (1) Nicht- oder Weniger-Verwendung der fluoridierten Chemikalien (Substitution, Phase Out), (2) Anpassung des Anwendungsschemas

(Risikominderungsmaßnahmen beim Inverkehrbringen und der Anwendung), (3) Anpassung des Entsorgungsprozesses (sensible Beseitigung von Produkten mit Fluorchemikalien), (4) Behandlung von Abwässern (beispielsweise durch Umkehrosmoseanlagen an großen Industrieanlagen).

- **Beschränkung der Herstellung, des Inverkehrbringens und der Verwendung:** Im Zuge der Erstellung des PFAS-Beschränkungs-vorschlags unter REACH wird auch eine Beschränkung von TFA und seiner Vorläuferverbindungen aus Pflanzenschutzmitteln, Kältemitteln, Bioziden und Arzneimitteln geprüft. Im Anschluss entscheidet die EU-Kommission gemeinsam mit den Mitgliedsstaaten über die EU-weit gültige Umsetzung dieses Beschränkungs-vorschlags. Je nach Ausgestaltung wäre dies eine effektive Maßnahme zur Vermeidung von TFA Emissionen an der Quelle.

Bei diesen Erwägungen sollten Verursacher (Produktion, Handel) mehr in die Verantwortung genommen werden, z. B. indem sie Substitute entwickeln, Umkehrosmoseanlagen einrichten, für Folgeschäden bezahlen. Der Staat ist in der Pflicht, verbindliche Standards umzusetzen sowie finanzielle Anreize für Substitute und andere Alternativen zu bieten.

Dem aktuellen Wissensstand zufolge sind die Haupt-TFA-Emittenten die Kältemittel und die Pflanzenschutzmittel, die prioritär in den Blick genommen werden sollten:

- **Kältemittel:** Bisher hat die europäische Gesetzgebung nur zur Reduktion von fluorierten Gasen mit hohem Treibhauspotenzial geführt. Insbesondere durch Kältemittel in Pkw-Klimaanlagen wird es aber zu einer weiteren Erhöhung der diffusen TFA-Einträge kommen, da der Hauptsatzstoff HFKW-1234yf zwar weniger klimaschädlich ist, aber etwa fünf Mal mehr TFA in kürzerer Zeit bildet als HFKW-134a. Die Umstellung auf halogenfreie Alternativen in allen Anwendungsbereichen halogenierter Gase muss daher weiter unterstützt werden. Es bedarf dazu nicht nur der Unterstützung der Entwicklung und Einführung überzeugender technischer Lösungen für die verschiedenen Einsatzbereiche, sondern auch der Förderung der Weiterbildung im Kältehandwerk zum Umgang mit neuen Kältemitteln, die z. B. brennbar sind oder höhere Betriebsdrücke haben, damit

solche Anlagen auch sachgerecht installiert und gewartet werden können. Förderprogramme wie die Kälte-Klima-Richtlinie (BAFA, 2020) müssen fortgeführt und erweitert werden. Hilfreich wäre es, auch in allen anderen Förderprogrammen keine Mittel mehr für Entwicklungen, Anlagen oder Anwendungen bereitzustellen, die zu Emissionen halogenierter Stoffe führen. In Ausschreibungen, insbesondere bei der öffentlichen Beschaffung, müssen konsequent halogenfreie Techniken gefordert werden. Kostenfreie Informationsangebote, die notwendig und wichtig sind, um Akteure zu vernetzen, müssen unterstützt und verstetigt werden. Wettbewerbe wie der Deutsche Kältepreis (<https://www.co2online.de/ueber-uns/kampagnen-projekte/deutscher-kaeltepreis/>) können neue Techniken öffentlichkeitswirksam bekannt machen und sollten weitergeführt werden.

- **Pflanzenschutzmittel:** Fluorierte Pflanzenschutzmittel haben Eigenschaften, die auch der Umwelt zugutekommen. Weil die C-CF₃-Gruppe den Zugang über die Wurzeln erleichtert, wird mit weniger Wirkstoff der gleiche Effekt erzielt. Wirkstoffe wie etwa Flufenacet können im Einsatz reduziert, jedoch schwer ersetzt werden, weil sie effektiv gegen bestimmte Unkräuter wirken. Bei einer möglichen Substitution eines Pflanzenschutzmittels durch ein anderes sollte eine „regrettable substitution“ sorgfältig geprüft werden, da chemische Pflanzenschutzmittelwirkstoffe in der Regel per se ökotoxisch sind und entsprechende Umweltrisiken damit einhergehen. Deshalb setzen u. a. die europäischen Regelungen und Strategien auf einen insgesamt umweltgerechteren Pflanzenschutz, d. h. der Einsatz von Pflanzenschutzmitteln und die Abhängigkeit von chemischen Pflanzenschutzmitteln insgesamt sollen reduziert werden. In seinem 5-Punkte-Programm für einen nachhaltigen Pflanzenschutz macht das UBA dazu Vorschläge (UBA, 2016). Für den konkreten Fall TFA wäre beispielsweise denkbar, gemeinsam mit den Landwirtschaftskammern herauszuarbeiten, welche fluorierten Pflanzenschutzmittel durch nichtchemische Methoden ersetzt werden können, unter Einbeziehung innovativer und praktikabler Alternativen. Ergänzende Forschungsarbeiten sollten staatlich gefördert werden. Ebenso dienlich wären Unterstützungsmaßnahmen der Landwirt*innen, die neuen Methoden zu implementieren und mögliche zusätzliche Risiken

abzumildern. Hierfür ist – neben niedrigrschweligen Beratungsangeboten – eine umweltgerechte Ausgestaltung der Gemeinsamen Agrarpolitik (GAP) der EU notwendig, die zukunftsfähige und sinnvolle Maßnahmen mit Geld hinterlegt (UBA, 2021).

Unterstützung lokaler Kooperationen

In einigen Gegenden sind TFA-Belastungen bereits so hoch, dass sie zu akuten Konflikten und einem großen Handlungsdruck führen – beispielsweise in einigen Wasserschutzgebieten, in denen auch Landwirtschaft betrieben wird. Dort kann nicht auf eine konsistente Regulierung und eine politische Minimierungsstrategie gewartet werden. Hilfreich und unterstützenswert sind Kooperationsmodelle, in denen Land- und Wasserwirtschaft bereits gut zusammenarbeiten und aktiv werden möchten (Kapitel 6.3). Das Wissen zu Stoffeigenschaften ist am UBA vorhanden. Wir möchten unser Wissen gerne effektiv teilen und arbeiten an konkreter Unterstützung für lokale Akteure unter Berücksichtigung der nachstehenden Aspekte (unvollständige Auflistung):

- ▶ **Eintragspfade:** Ist im Einzugsgebiet der Trinkwasserbrunnen eine Kläranlage? Wird intensive Landwirtschaft betrieben? Hierzu plant das UBA, eine Übersicht mit potenziellen Eintragsquellen bereitzustellen, etwa in Form einer interaktiven Karte.
- ▶ **Genaue Quellen:** Welche Pflanzenschutzmittel werden eingesetzt? Wird eine bestimmte Kultur häufig angebaut, die mit bestimmten Pflanzenschutzmittelanwendungen einhergeht? Das UBA arbeitet an einer differenzierten Betrachtung und möglichen Quantifizierung von TFA-Einträgen aus den verschiedenen Pflanzenschutzmitteln und ihren Anwendungsgebieten. Ein Beitrag hierzu wird demnächst veröffentlicht.
- ▶ **Belastungen:** Wie hoch sind die TFA-Konzentrationen an welchen Stellen und schwanken sie stark? Zu dem Thema ist das Wissen vor Ort meist sehr gut, doch muss dies sinnvoll in Einklang mit den potenziellen Quellen gebracht werden. Hierzu kann das vorhandene Wissen im UBA und die oben genannten Arbeiten eine wertvolle Unterstützung sein.

Schlussbemerkung

Die TFA-Belastungen sind hoch, werden erwartungsgemäß wachsen und führen bereits jetzt zu Risiken und Konflikten. Betroffene melden Handlungsbedarf, viele Stakeholder erkennen das Problem an und einige politische Akteure bekunden den Willen zur Veränderung. Das Umweltbundesamt prüft mögliche behördliche Regulierungsmaßnahmen. Es werden aber mehr Anstrengungen erforderlich sein, um TFA-Einträge in die Umwelt vor allem kurzfristig angemessen zu reduzieren und die Risiken eines derart persistenten und mobilen Stoffes zu senken. Ein erster Schritt wurde unter REACH mit der im Moment (Stand September 2021) als Kooperation zwischen EU-Mitgliedsstaaten laufenden Erstellung eines Beschränkungs-vorschlags für die Herstellung und Verwendung von Stoffen, die unter die Definition von PFAS fallen, getan. Allerdings ist bisher noch unklar, ob auch Wirkstoffe von Pflanzenschutz- und Arzneimitteln sowie Biozidwirkstoffe, welche relevante Ursachen für TFA-Funde in der Umwelt darstellen, damit reguliert werden.

Was fehlt, ist eine gemeinsame, übergeordnete Strategie, von der aus die Akteure in ihrem jeweiligen Bereich sich leiten lassen und Nachbesserungen anstoßen können. Dies betrifft u. a. die Stoffregulation, die Subventionierung von Produkten und Methoden, die Förderung von Forschungs- und Entwicklungsarbeiten, das Wasserrecht sowie die Sensibilisierung von Firmen und Privatpersonen. Mit diesem Papier haben wir eine fachliche Grundlage für eine solche Strategie beigetragen und geben Impulse und Ansatzpunkte für einen nachhaltigen Gewässer- und Trinkwasserschutz vor einem persistenten, mobilen Stoff aus vielen Quellen.

Ein Warten auf eine übergeordnete Strategie wäre angesichts der Risiken und Konflikte hingegen unvernünftig, so dass wir alle Akteure bereits jetzt aufrufen, zur Eintragsminderung von TFA in die Umwelt stärker beizutragen. Ansätze und Handlungsfelder dafür haben wir im Papier aufgezeigt, behördlich mögliche Maßnahmen im Zuständigkeitsbereich des Umweltbundesamtes prüfen wir derzeit intensiv.

Referenzen

Agenda 2030 (2015): Transformation unserer Welt: die Agenda 2030 für eine nachhaltige Entwicklung. Weiterverfolgung der Ergebnisse des Millenium-Gipfels, verabschiedet von der Generalversammlung auf ihrer 70. Tagung. <https://www.un.org/Depts/german/gv-70/band1/ar70001.pdf> (Stand: 19.08.2021)

ARD – Arbeitsgemeinschaft der öffentlich-rechtlichen Rundfunkanstalten der Bundesrepublik Deutschland (2015): Wie lange braucht das Rheinwasser von der Quelle bis zur Mündung? – <https://www.youtube.com/watch?v=iXLmW4Pw764> (Stand: 02.12.2020)

BAFA – Bundesamt für Wirtschaft und Ausfuhrkontrolle (2020): Energieeffizienz – Kälte- und Klimaanlageanlagen. Förderung nach der Kälte-Klimarichtlinie https://www.bafa.de/DE/Energie/Energieeffizienz/Klima_Kaeltetechnik/klima_kaeltetechnik_node.html (Stand: 30.09.2020)

BAuA – Bundesanstalt für Arbeitsschutz und Arbeitsmedizin (2020): BAuA-Melderegister: Datenbank der gemeldeten Biozidprodukte. <https://www.baua.de/DE/Biozid-Meldeverordnung/Offen/offen.html> (Stand: 19.02.2020)

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; Rüdenauer, I; Gartiser S (2021): Persistente Abbauprodukte halogener Treib- und Kältemittel in der Umwelt: Art, Umweltkonzentrationen und Verbleib unter besonderer Berücksichtigung neuer halogener Ersatzstoffe mit kleinem Treibhauspotenzial, Abschlussbericht, UBA-Texte 36/2021 <https://www.umweltbundesamt.de/publikationen/persistente-abbauprodukte-halogener-kaelte> (Stand: 19.08.2021)

Benesch, J.A; Gustin, M.S (2002): Uptake of trifluoroacetate by *Pinus ponderosa* via atmospheric pathway. *Atmospheric Environment* 36, p. 1233-1235. <https://ur.booksc.eu/dl/14315457/3b7bd9> (Stand: 26.08.2021)

Blakey, I; George, G.A; Hill, D.J.T; Liu, H; Rasoul, F; Rintoul, L; Zimmerman, P; Whittaker, A.K (2007): Mechanism of 157 nm Photodegradation of Poly[4,5-difluoro-2,2-bis(trifluoromethyl)-1,3-dioxole-co-tetrafluoroethylene] (Teflon AF). *Macromolecules*, 2007. 40(25), p. 8954-8961.

BLE – Bundesanstalt für Landwirtschaft und Ernährung (o.J.): Bundesprogramm Ferkelnarkosegeräte – weitere Förderrichtlinie veröffentlicht. https://www.ble.de/DE/Projektfoerderung/Foerderung-Auftraege/Bundesprogramm_Ferkelnarkose/Bundesprogramm_Ferkelnarkose_node.html (Stand: 19.08.2021)

BMEL – Bundesministerium für Ernährung und Landwirtschaft (2013): Nationaler Aktionsplan zur nachhaltigen Anwendung von Pflanzenschutzmitteln (NAP). https://www.nap-pflanzenschutz.de/fileadmin/user_upload/_imported/fileadmin/SITE_MASTER/content/Dokumente/Startseite/Bundesanzeiger.pdf (Stand: 19.08.2021)

BMU – Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und nukleare Sicherheit (o.J.): Stakeholder-Dialog „Spurenstoffstrategie des Bundes“. <https://www.dialog-spurenstoffstrategie.de/spurenstoffe/index.php> (Stand: 19.08.2021)

Boutonnet, J.C; Bingham, P; Calamari, D; de Rooij, C; Franklin, J; Kawano, T; Libre, J-M; McCulloch, A; Malinverno, G; Odom, J.M; Rusch, G.M; Smythe, K; Sobolev, I; Thompson, R; Tiedje, J.M (1999): Environmental Risk Assessment of Trifluoroacetic Acid, Human and Ecological Risk Assessment: An International Journal, 5:1, p. 59-124. DOI:10.1080/10807039991289644

BVL – Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit(2021): BVL-Datenbank für zugelassene Pflanzenschutzmittel in Deutschland. https://www.bvl.bund.de/DE/Arbeitsbereiche/04_Pflanzenschutzmittel/01_Aufgaben/02_ZulassungPSM/01_ZugelPSM/01_OnlineDatenbank/psm_onlineDB_node.html (Stand: 15.07.2021)

BVL – Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit(2019): Absatzzahlen von Pflanzenschutzmittelwirkstoffen in Deutschland, 2008-2018. https://www.bvl.bund.de/DE/Arbeitsbereiche/04_Pflanzenschutzmittel/01_Aufgaben/02_ZulassungPSM/03_PSMInlandsabsatzAusfuhr/psm_PSMInlandsabsatzAusfuhr_node.html (Stand: 19.08.2021)

Castro, P; Franco, A; Ramos, M; Cravo, S; Afonso C (2014): Potential of ectomycorrhizal fungus *Pisolithus tinctorius* to tolerate and to degrade trifluoroacetate into fluoroform. *New Biotechnology*, 31S, 021-4.

COM – European Commission (2017): Study for the strategy for a non-toxic environment of the 7th Environment Action Programme. <https://op.europa.eu/en/publication-detail/-/publication/89fbbb74-969c-11e7-b92d-01aa75ed71a1/language-en> (Stand: 19.08.2021)

COM – European Commission (2019): Communication from the commission to the European Parliament, the European Council, the Council, the European Economic and Social Committee and the Committee of the Regions. The European Green Deal. COM(2019) 640 final. Brussels, 11.12.2019. https://ec.europa.eu/info/sites/info/files/european-green-deal-communication_en.pdf (Stand: 19.08.2021)

Cousins, I.T; Goldenmann, G; Herzke, D; Lohmann, R; Miller, M; Ng, C.A; Patton, S; Scheringer, M; Trier, X; Vierke, L; Wang, Z; DeWitt, J.C (2019a): The concept of essential use for determining when uses of PFASs can be phased out. *Environmental Science: Processes & Impacts*, 11, 2019. <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2019/em/c9em00163h>

Cousins, I.T; Ng, C.A; Wang, Z; Scheringer, M (2019): Why is high persistence alone a major cause of concern? *Envir. Sci.: Processes Impacts*, 2019, 21, p. 781-792. <https://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/2019/em/c8em00515j> (Stand: 26.08.2021)

Dams, R and Hintzer, K (2016): Chapter 1. Industrial Aspects of Fluorinated Oligomers and Polymers. 2016. p. 1-31.

DIN 38409-59 Entwurf: Bestimmung von adsorbierbarem organisch gebundenem Fluor, Chlor, Brom und Iod (AOF, AOCl, AOBr, AOI) mittels Verbrennung und nachfolgender ionenchromatographischer Messung, Ausgabe November 2020.

BT-Drs. – Bundestagsdrucksache 19/9723 (25.04.2019): Antwort der Bundesregierung auf die Kleine Anfrage der Abgeordneten Judith Skudelný, Frank Sitta, Grigorios Aggelidis, weiterer Abgeordneter und der Fraktion der FDP – Drucksache 19/9089 – Kühl- und Kältemittel in Klimaanlageanlagen. Drucksache 19/9723 vom 25.04.2019. <http://dipbt.bundestag.de/dip21/btd/19/097/1909723.pdf> (Stand: 19.08.2021)

- ECHA – Europäische Chemikalienagentur (2020): Datenbank für Biozidprodukte <https://echa.europa.eu/de/information-on-chemicals/biocidal-active-substances> (Stand: 12.02.2020)
- ECHA – Europäische Chemikalienagentur (2020a): Registrierungsdatenbank
<https://echa.europa.eu/de/substance-information/-/substanceinfo/100.000.846> (Stand: 19.08.2021)
- ECHA – Europäische Chemikalienagentur (2021): Trifluoroacetic acid <https://echa.europa.eu/de/registration-dossier/-/registered-dossier/5203/> (Stand: 19.08.2021)
- Eckert, M; Kauffeld, M; Siegismund, V (Hrsg.) (2019): Natürliche Kältemittel: Anwendungen und Praxiserfahrungen, VDE-Verlag GmbH Berlin, ISBN: 978-3-8007-3936-3.
- EFSA – Europäische Behörde für Lebensmittelsicherheit (2014): Reasoned opinion on the setting of MRLs for saflufenacil in various crops, considering the risk related to the metabolite trifluoroacetic acid (TFA). <https://efsa.onlinelibrary.wiley.com/doi/epdf/10.2903/j.efsa.2014.3585> (Stand: 19.08.2021)
- EFSA – Europäische Behörde für Lebensmittelsicherheit (2017): Updated peer review of the pesticide risk assessment of the active substance flurtamone. <https://www.efsa.europa.eu/en/efsajournal/pub/4976> (Stand: 19.08.2021)
- EFSA – Europäische Behörde für Lebensmittelsicherheit (2017a): Flufenacet: Draft Renewal Assessment Report Flufenacet, Volume 3, Annex B.8 (AS) Fate and Behaviour in the Environment. <https://www.efsa.europa.eu/en/consultations/call/170920> (Stand: 19.08.2021)
- Ellis, D.A; Scott, A.M; Martin, J.W (2001): Thermolysis of fluoropolymers as a potential source of halogenated organic acids in the environment. *Nature*, 2001. 412(6844): p. 321-324. <https://www.nature.com/articles/35085548> (Stand: 26.08.2021)
- ERM – European River Memorandum (2020): Europäisches Fließgewässermemorandum zur qualitativen Sicherung der Trinkwassergewinnung. <https://www.arwww.org/timm/download.php?file=data/docs/aktuell/european-river-memorandum-2020-de.pdf> (Stand: 19.08.2021)
- ETOX (2020): Eintrag für TFA in der ETOX-Datenbank des UBA: <https://webetox.uba.de/webETOX/public/basics/ziel.do?id=6325> (Stand: 19.08.2021)
- EURL-SRM (2017): EU-Reference Laboratories for Residues of Pesticides – Single Residue Methods. Residue Findings Report. https://www.eurl-pesticides.eu/userfiles/file/EurlSRM/EurlSrm_residue-Observation_TFA-DFA.pdf. (Stand: 19.08.2021)
- EuGH – Europäischer Gerichtshof (2018): Pressemitteilung No. 68/18 des Europäischen Gerichtshofs 2018, im Zusammenhang mit der Urteilsbegründung zu den Fällen T-429/13, T-451/13 und T-584/13. <https://curia.europa.eu/jcms/upload/docs/application/pdf/2018-05/cp180068de.pdf> (Stand: 19.08.2021)
- FIS FGG Elbe – Fachinformationssystem der FGG Elbe (2020): <https://www.elbe-datenportal.de/FisFggElbe/content/start/BesucherUnbekannt.action> (Stand: 22.6.2020)
- F-Gas Verordnung (2014): Verordnung (EU) Nr. 517/2014 des Europäischen Parlamentes und des Rates vom 16. April 2014 über fluoriierte Treibhausgase und zur Aufhebung der Verordnung (EG) Nr. 842/2006. *Abl. der EU*, L 150/195 vom 20.05.2014.
- Frank, H; Christoph, E.H; Holm-Hansen, O; Bullister, J.L (2002): Trifluoroacetate in Ocean Waters. *Environ. Sci. Technol.*, 36, 1, p. 12-15.
- Freeling, F; Behringer D; Heydel F; Scheurer, M; Ternes, T. A; Nödler, K (2020): Trifluoroacetate in Precipitation: Deriving a Benchmark Data Set. *Environmental Science & Technology* 2020 54(18), 11210-11219 DOI: 10.1021/acs.est.0c02910
- Gardiner, J (2015): Fluoropolymers: Origin, Production, and Industrial and Commercial Applications. *Australian Journal of Chemistry*, 2015. 68(1).
- Heilbronner Stimme (2016): TFA im Neckar: Einer ominösen Chemikalie auf der Spur. <https://www.stimme.de/archiv/region-hn/TFA-im-Neckar-Einer-ominoesen-Chemikalie-auf-der-Spur;art16305,3756520> (Stand: 28.06.2021)
- Houtz, E.F and Sedlak, D.L (2012): Oxidative Conversion as a Means of Detecting Precursors to Perfluoroalkyl Acids in Urban Runoff. In: *Environ. Sci. Technol.* 2012, 46, 9342–9349 <https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/es302274g> (Stand: 20.08.2021)
- IKSR – Internationale Kommission zum Schutz des Rheins (2019): Trifluoroacetat (TFA) in Gewässern, Trinkwasser und Abwasser. Bericht Nr. 258. https://www.iksr.org/fileadmin/user_upload/DKDM/Dokumente/Fachberichte/DE/rp_De_0258.pdf (Stand: 20.08.2021)
- IKSR – Internationale Kommission zum Schutz des Rheins (2020): Programm „Rhein 2040“. Der Rhein und sein Einzugsgebiet: nachhaltig bewirtschaftet und klimaresilient. 16. Rheinministerkonferenz, 13. Februar 2020, Amsterdam. https://www.iksr.org/fileadmin/user_upload/DKDM/Dokumente/Sonstiges/DE/Rhein_2040.pdf (Stand: 20.08.2021)
- IAWR – Internationale Arbeitsgemeinschaft der Wasserwerke im Rheineinzugsgebiet (2018): TFA-Studie. Quellen, Vorkommen und Bedeutung von TFA im Rheineinzugsgebiet.
- Jackson, D.A; Young, C.J; Hurley, M.D; Timothy J.W; Mabury, S.A(2011): Atmospheric Degradation of Perfluoro-2-methyl-3-pentanone: Photolysis, Hydrolysis and Hydration. *Environmental Science & Technology*, 2011. 45(19): p. 8030-8036. <https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/es104362g> (Stand: 20.08.2021)
- Koch, M (2018): Analytische Qualitätssicherung Baden-Württemberg, Ringversuch 5/18 – TW S7 – Trifluoressigsäure in Trinkwasser, Abschlussbericht, Stuttgart. <https://aqs.iswa.uni-stuttgart.de/pdf/ausw518.pdf>. (Stand: 20.08.2021)
- Konvekta (2020): Konvekta CO₂-Wärmepumpe <https://www.konvekta.de/busklima/forschung-projekte/konvekta-co2-aermepumpe.html> (Stand 30.09.2020)
- LANUV – Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz Nordrhein-Westfalen (2018): ECHO-Stoffbericht Trifluoroacetat (TFA) https://www.lanuv.nrw.de/fileadmin/lanuv/analytik/pdf/ECHO_Update_Trifluoroacetat_2020_Final.pdf. (Stand: 20.08.2021)
- LAWA – Bund-/Länderarbeitsgemeinschaft Wasser (2016): Ableitung von Geringfügigkeitsschwellenwerten für das Grundwasser. Aktualisierte und überarbeitete Fassung 2016. https://www.lawa.de/documents/geringfuegigkeits_bericht_seite_001-028_1552302313.pdf (Stand: 20.08.2021)
- Lenka, S.P; Kah, M; Padhye, L.P (2021): A review of the occurrence, transformation, and removal of poly- and perfluoroalkyl substances (PFAS) in wastewater treatment plants. In: *Water Research*, Volume 199, 1 July 2021, 117187. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043135421003857/pdf?md5=a9dc193c6dbe100b1f56e18d0d29c0e2&pid=1-s2.0-S0043135421003857-main.pdf> (Stand: 20.08.2021)

LWK Lu – Landwirtschaftskammer Luxemburg (2014): Ausbringung von Gülle und Stallmist. <https://www.lwk.lu/download/364/ausbringung-von-gulle-und-stallmist.pdf> (Stand: 20.08.2021)

Manager Magazin (2012): Trinkwasser – Mineralbrunnen bängen um ihre Zukunft. Artikel vom 28.07.2012. <https://www.manager-magazin.de/unternehmen/handel/a-846896.html> (Stand: 20.08.2021)

MULNV NRW – Ministerium für Umwelt, Landwirtschaft, Natur- und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen (2014): Programm „Reine Ruhr“ zur Strategie einer nachhaltigen Verbesserung der Gewässer- und Trinkwasserqualität in Nordrhein-Westfalen. https://www.wasserwerke-westfalen.de/fileadmin/Wasser/programm_reine_ruhr.pdf. (Stand: 20.08.2021)

MULNV NRW – Ministerium für Umwelt, Landwirtschaft, Natur- und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen (2016): Umweltministerium meldet Nachweise von Trifluoacetat auch in Gewässern und im Trinkwasser in NRW. Pressemitteilung vom 9.12.2016. <https://www.umwelt.nrw.de/presse/pressemitteilung/umweltministerium-meldet-nachweise-von-trifluoacetat-auch-in-gewaessern-und-im-trinkwasser-in-nrw-1481304600> (Stand: 20.08.2021)

MULNV NRW – Ministerium für Umwelt, Landwirtschaft, Natur- und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen (2019): PFC-Sanierungen. Einführung, Regularien und Arbeitshilfen. -in: AAV (Verband für Flächenrecycling und Altlastensanierung) (2019): PFC in Boden und Grundwasser. Dokumentation des Informations- und Erfahrungsaustausches vom 12.09.2019 https://www.lanuv.nrw.de/fileadmin/lanuv/verkehrsstoffe/pdf/PFC_Informationen_und_Erfahrungsaustausch_Dokumentation_final_16122019.pdf. (Stand: 20.08.2021)

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 (NLWKN), Hildesheim. <https://www.nlwkn.niedersachsen.de/download/141156> (Stand: 20.08.2021)

Nödler, K; Freeling, F; Scheurer, M; Schmid, R; Schaffer, M (2020): Vorkommen kleiner hochpolarer Kontaminanten in Oberflächengewässern Niedersachsens. Wasser und Abfall, 01-02, 2020, 14-19.

NTV 2013: Schulterschluss im Kältemittel-Streit. Daimler schmiedet CO2-Allianz. Artikel vom 6.03.2013 <https://www.n-tv.de/wirtschaft/Daimler-schmiedet-CO2-Allianz-article10250901.html> (Stand 30.09.2020)

Nuijten, R.J.M; Hendriks, A.J; Jenssen, B.M; Schipper, A.M (2016): Circumpolar contaminant concentrations in polar bears (*Ursus maritimus*) and potential population-level effects. *Environ. Res.* 2016 Nov;151:50-57. DOI: 10.1016/j.envres.2016.07.021

Ökotest (2012): 102 Stille Mineralwässer im Test – Rein gar nichts. ÖKO-TEST Jahrbuch für 2012. https://www.oekotest.de/hefte/Oeko-TEST-Jahrbuch-fuer-2012_J1110.html (Stand: 20.08.2021)

Ökotest (2014): Reaktionen: Schlossbrunnen Wüllner Gaensefurth Schloss Quelle. Neuer Brunnen – bessere Werte. ÖKO-TEST September 2014. https://www.oekotest.de/essen-trinken/Reaktionen-Schlossbrunnen-Wuellner-Gaensefurth-Schloss-Quelle_104612_1.html (Stand: 20.08.2021)

Ries J und Morlock M (2017): Grund- und Trinkwasserbelastungen durch Trifluoacetat im GroBraun Mannheim/Heidelberg. In: Arbeitsgemeinschaft Wasserwerke Bodensee-Rhein (AWBR) (2017), 49. Bericht

Risebrough, R.W; Walker II W; Schmidt, T.T; De Lappe, B.W and Connors, C.W (1976). Transfer of chlorinated biphenyls to Antarctica, *Nature*, 264, 738–739.

SANCO/221/2000 – rev.10 (2003): Guidance Document on the assessment of the relevance of metabolites in groundwater of substances regulated under council directive 91/414/EEC. https://ec.europa.eu/food/system/files/2016-10/pesticides_ppp_app-proc_guide_fate_metabolites-groundwtr.pdf (Stand: 20.08.2021)

Scheurer, M; Nödler, K; Freeling, F; Janda, J; Happel, O; Riegel, M; Müller, U; Storck, F.R; Fleig, M; Lange, F.T; Brunsch, A; Brauch, H.J (2017): Small, mobile, persistent: Trifluoroacetate in the water cycle - Overlooked sources, pathways and consequences for drinking water supply. *Water Research* 126, 460-471 (2017). DOI: 10.1016/j.watres.2017.09.045

Scheurer, M; Nödler, K (2021): Ultrashort-chain perfluoroalkyl substance trifluoroacetate (TFA) in beer and tea – An unintended aqueous extraction. – in: *Food Chemistry* 351 (2021) 129304 <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0308814621003095/pdf?md5=3da4ac73ad6867dd0620516446bb6b62&pid=1-s2.0-S0308814621003095-main.pdf> (Stand: 20.08.2021) DOI: 10.1016/j.foodchem.2021.129304

Schmidt, C. K and Brauch, H.-J (2008): N,N-Dimethylsulfamide as Precursor for N-Nitrosodimethylamine (NDMA) Formation upon Ozonation and its Fate During Drinking Water Treatment. *Environ. Sci. Technol.* 42 (2008), p. 6340–6343. <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/es7030467> (Stand: 20.08.2021) DOI: 10.1021/es7030467

Scott, B.F; MacDonald, R.W; Kannan, K; Fisk, A; Witter, A; Yamashita, N; Durham, .; Spencer, C; Muir, C.G (2005): Trifluoroacetate Profiles in the Arctic, Atlantic, and Pacific Oceans. *Environ. Sci. Technol.*, 39, 17, 6555-6560 DOI: 10.1021/es047975u

SH (2013): Kleine Anfrage an den Landtag Schleswig-Holsteins, Drucksache 18/963 vom 03.07.2013

Silva, V; Mol, H.G.J; Zomer, P; Tienstra, M; Ritsema, C.J; Geissen, V (2019): Pesticide residues in European agricultural soils – A hidden reality unfolded. *Science of The Total Environment* 653, 1532-1545. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2018.10.441 <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0048969718343420> (Stand: 20.08.2021)

Solvay (2017): Solvay erzielt deutliche Verringerung von Trifluoacetat im Neckar. <https://www.solvay.de/presseinformationen/solvay-erzielt-deutliche-verringerung-von-trifluoacetat-im-neckar> (Stand: 28.06.2021)

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. *Journal of Toxicology and Environmental Health, Part B* 2016, 19, 289. <https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/10937404.2016.1175981> (Stand: 20.08.2021)

Spiegel (2014): Stiftung Warentest – Viele Mineralwässer sind verunreinigt. Artikel vom 24.07.2014. <https://www.spiegel.de/wirtschaft/service/stiftung-warentest-verunreinigung-vieler-mineralwasser-mit-a-982627.html> (Stand: 20.08.2021)

- Statistisches Bundesamt (2015): Wassergewinnung der öffentlichen Wasserversorgung nach Wasserarten 2013. Fachserie 19, Reihe 2.1.1, 2015 <https://www.destatis.de/DE/Themen/Gesellschaft-Umwelt/Umwelt/Wasserwirtschaft/Publikationen/Downloads-Wasserwirtschaft/wasser-oeffentlich-2190211169004.html> (Stand: 20.08.2021)
- Steverkooperation (2019): Kooperation Landwirtschaft und Wasserwirtschaft im Einzugsgebiet der Stevertalsperre. Ein Bericht über die Ergebnisse der Beratung 2019. Landwirtschaftskammer NRW. https://www.gelsenwasser.de/fileadmin/gelsenwasser_de/content/aus_verantwortung/kooperationsbericht_2019.pdf. (Stand: 20.08.2021)
- Stuttgarter Zeitung (2013): Kreis Ludwigsburg – Ungeliebte Rückstände im Trinkwasser. Artikel vom 13.01.2013. <https://www.stuttgarter-zeitung.de/inhalt.kreis-ludwigsburg-ungeliebte-rueckstaende-im-trinkwasser.74921712-4287-49ec-8efd-2fd4952ce939.html>
- Sun, M; Cui, J; Guo, J; Zhai, Z; Zuo, P; Zhang, J (2020): Fluorochemicals biodegradation as a potential source of trifluoroacetic acid (TFA) to the environment. *Chemosphere* 254: 126894. DOI:10.1016/j.chemosphere.2020.126894
- Teng, H (2012): Overview of the Development of the Fluoropolymer Industry. *Applied Sciences*, 2012. 2(2): p. 496-512. <https://pdfs.semanticscholar.org/ddcd/cb4c68633bc58bef2e4ac891bce10d26afc3.pdf> (Stand: 20.08.2021)
- UBA – Umweltbundesamt (2008): Trinkwasserhygienische Bewertung stoffrechtlich nicht relevanter Metaboliten von Wirkstoffen aus Pflanzenschutzmitteln im Trinkwasser. Empfehlung des Umweltbundesamtes nach Anhörung der Trinkwasserkommission des Bundesministeriums für Gesundheit beim Umweltbundesamt. https://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/377/dokumente/nicht_relevante_metaboliten.pdf (Stand: 20.08.2021)
- UBA – Umweltbundesamt (2016): 5-Punkte-Programm für einen nachhaltigen Pflanzenschutz. <https://www.umweltbundesamt.de/publikationen/5-punkte-programm-fuer-einen-nachhaltigen-0> (Stand: 20.08.2021)
- UBA – Umweltbundesamt (2017): 1987-2017: 30 Jahre Montrealer Protokoll. Vom Ausstieg aus den FCKW zum Ausstieg aus teilfluorierten Kohlenwasserstoffen. <https://www.umweltbundesamt.de/publikationen/1987-2017-30-jahre-montrealer-protokoll> (Stand: 20.08.2021)
- UBA – Umweltbundesamt (2017a): Protecting the sources of our drinking water from mobile chemicals. A revised proposal for implementing criteria and an assessment procedure to identify Persistent, Mobile and Toxic (PMT) and very Persistent, very Mobile (vPvM) substances registered under REACH. <https://www.umweltbundesamt.de/en/publikationen/protecting-the-sources-of-our-drinking-water-from> (Stand: 20.08.2021)
- UBA – Umweltbundesamt (2019): Aigner, R.; Krawanja, A.; Luger, C.; Wollweber, M.; Clkaus, P; Hörth, L.; Streng M.: Umweltfreundliche Klimatisierung von Zügen: Felddatenmessung und -auswertung an luftgestützter Klimaanlage am ICE 3. UBA TEXTE 119/2019. https://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/1410/publikationen/2019-10-14_texte_119-2019_klimatisierung-zuege.pdf (Stand: 20.08.2021)
- UBA – Umweltbundesamt (2019a): Empfehlungsliste für das Monitoring von Pflanzenschutzmittel-Metaboliten in deutschen Grundwässern. Stand 25.04.2019. www.umweltbundesamt.de/emphelungsliste (Stand: 20.08.2021)
- UBA – Umweltbundesamt (2020): Gesundheitliche Orientierungswerte (GOW) für nicht relevante Metaboliten (nrM) von Wirkstoffen aus Pflanzenschutzmitteln (PSM). Fortschreibungsstand Mai 2020. https://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/421/dokumente/liste_der_bewerteten_nrm_2020-05.pdf (Stand: 20.08.2021)
- UBA – Umweltbundesamt (2020a): Ableitung eines gesundheitlichen Leitwerts für Trifluoressigsäure (TFA). https://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/421/dokumente/ableitung_eines_gesundheitlichen_leitwertes_fuer_trifluoressigsaeure_fuer_uba-homepage.pdf (Stand: 20.08.2021)
- UBA – Umweltbundesamt (2020b): Einordnung des toxikologischen Trinkwasserleitwerts für TFA. https://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/362/dokumente/2020_10_20_uba_einordnung_tfa_leitwert.pdf (Stand: 20.08.2021)
- UBA – Umweltbundesamt (2021): Konzept des Umweltbundesamtes für die GAP 2020 in Deutschland: Eco-Schemes sinnvoll in die Grüne Architektur integrieren. <https://www.umweltbundesamt.de/publikationen/eco-schemes-sinnvoll-in-die-gruene-architektur> (Stand: 20.08.2021)
- UBA – Umweltbundesamt (o.J.): Fluorierte Treibhausgase und FCKW – Anwendungsbereiche und Emissionsminderung. <https://www.umweltbundesamt.de/themen/klima-energie/fluorierte-treibhausgase-fckw/anwendungsbereiche-emissionsminderung> (Stand: 20.08.2021)
- UBA – Umweltbundesamt (o.J.a): Klimaanlagen in Auto, Bus und Bahn <https://www.umweltbundesamt.de/themen/klima-energie/fluorierte-treibhausgase-fckw/anwendungsbereiche-emissionsminderung/klimaanlagen-in-auto-bus-bahn> (Stand: 20.08.2021)
- UBA – Umweltbundesamt (o.J.b): Vorsorgeprinzip. <https://www.umweltbundesamt.de/themen/nachhaltigkeit-strategien-internationales/umweltrecht/umweltverfassungsrecht/vorsorgeprinzip> (20.08.2021)
- Visscher, P.T; Culbertson, C.W; Oremland, R.S (1994): Degradation of trifluoroacetate in oxic and anoxic sediments. *Nature*, 369, 729-731. <https://www.nature.com/articles/369729a0.pdf> (Stand: 20.08.2021)
- Vollmer, M. K; Rhee, T.S; Rigby, M; Hofstetter, D; Hill, M; Schoenenberger, F; and Reimann, S (2015): Modern inhalation anesthetics: Potent greenhouse gases in the global atmosphere, *Geophys. Res. Lett.*, 42, 1606–1611, doi:10.1002/2014GL062785 <https://agupubs.onlinelibrary.wiley.com/doi/epdf/10.1002/2014GL062785> (Stand: 20.08.2021)
- VW – Volkswagen (2020): Reichweitenstark: die Wärmepumpe im ID.3. https://www.volkswagen.de/de/e-mobilitaet-und-id/id_wissen/elektromobilitaet-technologie/waermepumpe.html# (Stand 30.09.2020)
- Zhu, W; Wang, J; Wang, S; Gu, Z; Aceña, J.A; Izawa, K; Liu, H; Soloshonok, V.A (2014): Recent advances in the trifluoromethylation methodology and new CF₃-containing drugs. – *Journal of Fluorine Chemistry*, Volume 167, November 2014, Pages 37-54.
- ZSE – Zentrales System Emissionen (2020): Emissionsdatenbank des Umweltbundesamtes des Umweltbundesamtes zu Treibhausgasen und klassischen Luftschadstoffen



► **Unsere Broschüren als Download**
Kurzlink: bit.ly/2dowYYI

 www.facebook.com/umweltbundesamt.de
 www.twitter.com/umweltbundesamt
 www.youtube.com/user/umweltbundesamt
 www.instagram.com/umweltbundesamt/