

TEXTE

09/2023

Langzeittrends für Trifluoressigsäure in terrestrischen Umweltproben - Untersuchung von Pflanzenproben der Umweltprobenbank des Bundes (UPB) auf Trifluoressigsäure – Teil 2

von:

M. Sc. Finnian Freeling
TZW: DVGW-Technologiezentrum Wasser, Karlsruhe

M. Sc. Merle Käberich
TZW: DVGW-Technologiezentrum Wasser, Karlsruhe

Herausgeber:
Umweltbundesamt

TEXTE 09/2023

Projektnummer 172963

FB001065

Langzeittrends für Trifluoressigsäure in terrestrischen Umweltproben - Untersuchung von Pflanzenproben der Umweltprobenbank des Bundes (UPB) auf Trifluoressigsäure – Teil 2

von

M. Sc. Finnian Freeling

TZW: DVGW-Technologiezentrum Wasser, Karlsruhe

M. Sc. Merle Käberich

TZW: DVGW-Technologiezentrum Wasser, Karlsruhe

Im Auftrag des Umweltbundesamtes

Impressum

Herausgeber

Umweltbundesamt
Wörlitzer Platz 1
06844 Dessau-Roßlau
Tel: +49 340-2103-0
Fax: +49 340-2103-2285
buergerservice@uba.de
Internet: www.umweltbundesamt.de

[f/umweltbundesamt.de](https://www.facebook.com/umweltbundesamt.de)

[t/umweltbundesamt](https://twitter.com/umweltbundesamt)

Durchführung der Studie:

TZW: DVGW-Technologiezentrum Wasser
Karlsruher Straße 84
76139 Karlsruhe

Abschlussdatum:

November 2022

Redaktion:

Fachgebiet III 1.4 - Stoffbezogene Produktfragen
Gabriele Hoffmann

Publikationen als pdf:

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

ISSN 1862-4804

Dessau-Roßlau, Januar 2023

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

Kurzbeschreibung: Langzeittrends für Trifluoressigsäure in terrestrischen Umweltproben - Untersuchung von Pflanzenproben der Umweltprobenbank des Bundes (UPB) auf Trifluoressigsäure – Teil 2

Dieser Bericht beschreibt die Gehalte und zeitliche Entwicklungen der persistenten und mobilen Substanz Trifluoacetat (TFA), dem Anion der Trifluoressigsäure, in archivierten pflanzlichen Proben der Umweltprobenbank des Bundes (UPB). Der Bericht stellt eine Ergänzung zu der im November 2021 erschienenen Studie (TEXTE 177/2021; Freeling und Scheurer (2021)) dar, in der Zeitreihen der TFA-Gehalte in Blattproben von Laubbäumen erhoben wurden. Der hier vorliegende Bericht befasst sich mit den zeitlichen Trends von TFA in den Proben von Nadelbaumarten und umfasst den Zeitraum von 1985 bis 2022.

Die TFA-Gehalte in den Proben der Gemeinen Fichte und der Waldkiefer bewegten sich im zwei- bis dreistelligen $\mu\text{g}/\text{kg}$ -Bereich (bezogen auf das Trockengewicht). Die höchsten TFA-Gehalte (bis zu knapp 1000 $\mu\text{g}/\text{kg}$ Trockengewicht) wurde in Proben der Gemeinen Fichte gefunden. Für beide Baumarten bzw. Probenahmestandorte konnte ein statistisch signifikanter Anstieg der TFA-Gehalte innerhalb des Untersuchungszeitraums festgestellt werden. Ferner zeigten beide Zeitreihen einen ähnlichen zeitlichen Verlauf der TFA-Gehalte. Die zeitlichen Entwicklungen der TFA-Gehalte der Nadelbaumproben deckten sich gut mit den in der vorangegangenen Studie erhobenen Gehalten der Laubbaumproben. Diese Untersuchungen sind ein weiterer Hinweis für einen deutlichen Anstieg der atmosphärischen TFA-Deposition innerhalb der letzten Jahrzehnte in Deutschland.

Abstract: Long-term trends for trifluoroacetic acid in terrestrial environmental samples – Analysis of trifluoroacetic acid in plant samples from the German Environmental Specimen Bank (ESB) – Part 2

This report describes the concentrations and temporal trends of the persistent and mobile substance trifluoroacetate (TFA), the anion of trifluoroacetic acid, in archived plant samples from the German Environmental Specimen Bank. This report is a supplement to the study published in November 2021 (TEXTE 177/2021; Freeling and Scheurer (2021)), which reported time series of TFA in the leaves of deciduous tree species. The report presented here addresses time trends of TFA in samples of conifer species and covers the period from 1985 to 2022.

The TFA concentrations in samples of the species Norway spruce and Scots pine ranged from tens to hundreds of $\mu\text{g}/\text{kg}$ (based on dry weight). The highest TFA concentrations (up to just under 1000 $\mu\text{g}/\text{kg}$ dry weight) were found in samples of the Norway spruce. A statistically significant increase in TFA concentrations within the study period was found for both conifer species/sampling sites. Furthermore, both time series showed similar temporal variations. The time trend of the conifer samples corresponded well with that of the deciduous tree samples analyzed in the previous study. The presented results provide further evidence of a substantial increase in atmospheric TFA deposition within the last decades in Germany.

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis.....	7
Tabellenverzeichnis	8
Abkürzungsverzeichnis.....	9
Zusammenfassung.....	10
Summary	11
1 Einleitung.....	12
2 Zielstellung	14
3 Material und Methodik	15
3.1 Probenahme.....	15
3.2 Messverfahren und Validierung.....	17
3.2.1 Chemikalien	17
3.2.2 Extraktion.....	17
3.2.3 Instrumentelle Analytik.....	17
3.2.4 Validierung.....	18
4 Ergebnisse	19
4.1 TFA-Gehalte in Nadelbaumproben	19
4.2 Langzeitrends von TFA in untersuchten Nadelbaumproben.....	20
4.3 Implikationen	22
5 Quellenverzeichnis	23
A Anhang	25

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1:	Standorte der Probenahmegebiete innerhalb Deutschlands. Basiskarte erstellt anhand des europäischen digitalen Höhenmodells EU-DEM (EEA 2016).....	15
Abbildung 2:	Zeitliche Entwicklung der TFA-Gehalte in Nadeln der Waldkiefer und der Gemeinen Fichte. Duplikate sind als arithmetische Mittelwerte der Einzelwerte dargestellt. Ergebnisse der Proben der Gemeinen Fichte aus dem Nationalpark Harz dienen dem Vergleich verschiedener Probenahmestandorte und wurden dem ersten Bericht (Freeling und Scheurer, 2021) entnommen.	20
Abbildung 3:	Detaillkarten des Probenahmegebietes „Verdichtungsraum Leipzig“. Kiefernadelproben wurden auf der Probenahmefläche „Dübener Heide Mitte“ entnommen.....	25
Abbildung 4:	Detaillkarte des Probenahmegebietes „Saarländischer Verdichtungsraum“. Die Fichtennadelproben wurden auf der Probenahmefläche „Warndt 1, Fuchsborn“ entnommen.	25
Abbildung 5:	Detaillkarten des Probenahmegebietes „Oberbayerisches Tertiärhügelland“. Die Fichtennadelproben wurden auf der Probenahmefläche „Scheyern-Fichte“ entnommen.	26

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1:	Übersicht untersuchter Pflanzenarten, Probenahmegebiete und -jahre. Analytierte Proben sind mit einem „x“ gekennzeichnet.	16
Tabelle 2:	Ergebnisse der Mann-Kendall-Tests zur Identifikation zeitlicher Trends von TFA in Zeitreihen untersuchter Nadelbaumarten. Kendalls Tau: Rangkorrelationskoeffizient nach Kendall; p-Wert: Signifikanzwert; Steigung: Steigung der Theil-Sen-Linie; TG: Trockengewicht.	21
Tabelle 3:	Ergebnisse der Mann-Kendall-Tests zur Identifikation zeitlicher Trends von TFA in Zeitreihen untersuchter Laubbaumarten. Entnommen aus Freeling und Scheurer, 2021. Kendalls Tau: Rangkorrelationskoeffizient nach Kendall; p-Wert: Signifikanzwert; Steigung: Steigung der Theil-Sen-Linie; TG: Trockengewicht.	22
Tabelle 4:	TFA-Gehalte in µg/kg Trockengewicht in Nadelproben der Waldkiefer (<i>Pinus sylvestris</i>) im Probenahmegebiet Verdichtungsraum Leipzig. RPD: relative prozentuale Differenz.	27
Tabelle 5:	TFA-Gehalte in µg/kg Trockengewicht in Nadelproben der Gemeinen Fichte (<i>Picea abies</i>) im Probenahmegebiet Saarländischer Verdichtungsraum. RPD: relative prozentuale Differenz.	28
Tabelle 6:	TFA-Gehalte in µg/kg Trockengewicht in Nadelproben der Gemeinen Fichte (<i>Picea abies</i>) im Probenahmegebiet Oberbayerisches Tertiärhügelland. RPD: relative prozentuale Differenz.	28

Abkürzungsverzeichnis

FCKW	Fluorchlorkohlenwasserstoffe
HFCKW	teilhalogenierte Fluorchlorkohlenwasserstoffe
HFKW	teilhalogenierte Fluorkohlenwasserstoffe
IC	Ionenchromatographie
IS	Interner Standard
MeOH	Methanol
MS/MS	Tandem-Massenspektrometrie
NP	Nationalpark
PFAS	per- und polyfluorierte Alkylverbindungen
PP	Polypropylen
RPD	relative prozentuale Differenz
TFA	Trifluoracetat
TFAA	Trifluoressigsäure
TG	Trockengewicht
UBA	Umweltbundesamt
uHFKW	ungesättigte Fluorkohlenwasserstoffe, im US-amerikanischen Raum oft veraltet als HFO (Hydrofluorolefine) bezeichnet
UPB	Umweltprobenbank des Bundes
VR	Verdichtungsraum

Zusammenfassung

Der Vergleich der aktuellen TFA-Gehalte im Niederschlag mit den Werten aus Mitte der 1990er-Jahre deutet auf einen Anstieg des atmosphärischen Eintrags von TFA innerhalb der letzten Jahrzehnte in Deutschland hin. Aufgrund der physikochemischen Eigenschaften von TFA ist davon auszugehen, dass, analog zum Anstieg der TFA-Gehalte im Niederschlag, die TFA-Gehalte in terrestrischen Gefäßpflanzen ebenfalls zugenommen haben. Tatsächlich zeigten vorangegangenen Untersuchungen an Laubbaumplattproben der Umweltprobenbank des Bundes (UPB) einen statistisch signifikanten Anstieg der TFA-Gehalte innerhalb der letzten Jahrzehnte. Dies ist wahrscheinlich auf eine Bioakkumulation von TFA in Pflanzen sowie auf einen Anstieg der atmosphärischen TFA-Deposition zurückzuführen.

Um einen detaillierten Einblick in die räumliche und zeitliche Belastungssituation der terrestrischen Umwelt mit TFA in Deutschland zu erhalten, wurde im Rahmen der dieser Studie die Analyse auf Proben der Umweltprobenbank des Bundes von zwei Nadelbaumspezies ausgedehnt. Zudem wurden gegenüber der ersten Studie die Zeitreihen mit einer größeren zeitlichen Auflösung erhoben, um kurzfristige Änderungen der TFA-Gehalte zwischen den Jahren besser abbilden zu können. Die Zeitreihe der TFA-Gehalte umfasste die Jahre 1985 bis 2022.

Die TFA-Gehalte der untersuchten Nadelproben der Baumarten Gemeine Fichte (*Picea abies*) und Waldkiefer (*Pinus sylvestris*) bewegten sich im zwei- bis dreistelligen $\mu\text{g}/\text{kg}$ -Bereich bezogen auf das Trockengewicht. Die höchsten TFA-Gehalte wurden in Proben der Gemeinen Fichte am Standort Saarländischer Verdichtungsraum gefunden. Hier reichten die TFA-Gehalte bis ca. $960 \mu\text{g}/\text{kg}$ bezogen auf das Trockengewicht. Die Zeitreihen der Nadelbaumspezies zeigten über weite Teile des Beobachtungszeitraums einen sehr ähnlichen Verlauf. Für beide Nadelbaumspezies konnte ein statistisch signifikanter positiver Trend der TFA-Gehalte festgestellt werden. Diese zeitlichen Trends deuten auf einen ansteigenden atmosphärischen Eintrag von TFA in die (terrestrische) Umwelt innerhalb der letzten drei Jahrzehnte hin. Dies ist insbesondere im Hinblick auf den prognostizierten Anstieg des atmosphärischen Eintrags von TFA in Folge erwarteter steigender Emissionen gasförmiger Vorläufersubstanzen von TFA relevant.

Summary

The comparison of current concentrations of TFA in precipitation with values of the mid-1990s indicates an increase in the atmospheric deposition of TFA in Germany over the last decades. Due to the physicochemical properties of TFA, it can be assumed that, analogous to the observed increase in TFA concentrations in precipitation, TFA concentrations in terrestrial vascular plants have also increased. Indeed, previous analyses of leaf samples of deciduous trees from the Federal Environmental Specimen Bank (UPB) revealed statistically significant positive trends in the TFA concentration within the last decades. This is likely due to bioaccumulation of TFA in plants as well as an increase in atmospheric TFA deposition.

To gain further insights into the temporal and spatial presence of TFA in the terrestrial environment in Germany, the analyses of the here presented report were extended to samples of two conifer species. Additionally, time series with higher temporal resolution than in the first study were analyzed to allow for a more detailed description of year-to-year changes in the TFA concentrations in the studied plants. The obtained time series covered the years 1985 to 2022.

The TFA concentrations in samples of the species Norway spruce (*Picea abies*) and Scots pine (*Pinus sylvestris*) ranged from tens to hundreds of $\mu\text{g}/\text{kg}$ based on dry weight. The highest TFA concentrations (up to approx. 960 $\mu\text{g}/\text{kg}$ dry weight) were found in samples of the Norway spruce from the Saarland conurbation site. A statistically significant increase in TFA concentrations within the study period was found for both conifer species/sampling sites. Moreover, both time series showed similar temporal variations. The positive trend in the concentration of TFA in archived plant samples also indicates atmospheric deposition as an increasing source of TFA to the (terrestrial) environment. This is particularly relevant with regard to the predicted increase in atmospheric TFA deposition as a consequence of the expected increase in the emissions of gaseous precursors of TFA.

1 Einleitung

Trifluoracetat (TFA; CF_3COO^-) ist eine ausgesprochen mobile und persistente Verbindung und zählt zur Gruppe der per- und polyfluorierten Alkylverbindungen (PFAS) (Wang et al. 2021). Die Herkunft von TFA in der Umwelt wird seit langem kontrovers diskutiert. Ergebnisse von Ozean-Messkampagnen deuten darauf hin, dass TFA ebenfalls natürlichen Quellen entspringen kann (Frank et al. 2002; Scott et al. 2005). Joudan et al. (2021) äußern allerdings in einer aktuellen Veröffentlichung Zweifel an der Existenz von natürlichem TFA. So sei insbesondere die Qualität älterer Untersuchungen nicht ausreichend und die vorgeschlagenen natürlichen Bildungsmechanismen seien anzuzweifeln. Auch sei die Detektion von TFA in Tiefseeproben kein Beweis für dessen dortige natürliche Entstehung, da inzwischen mehrere Transportmechanismen bekannt sind, die das Vorkommen von organischen Kontaminanten in solchen Proben erklären können. Schlussendlich sei auch die Unkenntnis über den Ursprung von Teilen des globalen TFA-Budgets kein Beweis für die natürliche Entstehung von TFA, da bisherige Abschätzungen große Unsicherheiten aufweisen und weiterhin davon ausgegangen werden muss, dass eine Vielzahl noch völlig unbekannter anthropogener TFA-Vorläufersubstanzen existiert.

Für die nichtmarine Umwelt kann dagegen davon ausgegangen werden, dass große Mengen an TFA auf anthropogene Quellen zurückzuführen sind. Trifluoressigsäure (TFAA; CF_3COOH) ist aktuell (Stand: November 2022) mit einem Tonnageband von 100–1.000 t/a unter REACH registriert. TFA (bzw. TFAA) ist ein wichtiger Synthesebaustein in der Herstellung von Substanzen, da damit der Einbau von Trifluormethylgruppen ($-\text{CF}_3$) in komplexe Moleküle realisiert werden kann, wodurch diese mit wünschenswerten Eigenschaften (z. B. bessere Bioverfügbarkeit; erhöhte chemische Stabilität) ausgestattet werden können. Zudem wird TFA zur Peptidsynthese sowie als Lösungsmittel und Katalysator in Polymerisierungs- und Kondensationsreaktionen verwendet. TFA kann somit über industrielle Herstellungsprozesse direkt (primäre Quellen) als auch durch den (bio-)chemischen Abbau von Vorläuferverbindungen in Kläranlagen oder in der Umwelt (sekundäre Quellen) gebildet und eingetragen werden.

Die für die nichtmarine Umwelt nach bisherigem Kenntnisstand wichtigste diffuse TFA-Quelle ist der abiotische, oxidative Abbau bestimmter halogener Gase in der Atmosphäre. Dies sind unter anderem teilhalogenierte Fluorchlorkohlenwasserstoffe (HFCKW), teilhalogenierte Fluorkohlenwasserstoffe (HFKW) und seit etwa zehn Jahren ungesättigte Fluorkohlenwasserstoffe (uHFKW; im US-amerikanischen Raum auch als Hydrofluorolefine, HFOs bezeichnet). HFCKW und HFKW wurden als Ersatz für Fluorchlorkohlenwasserstoffe (FCKW) eingeführt, die die Ozonschicht schädigen. HFCKW und HFKW finden unter anderem als Kältemittel und Schaumtreibmittel breite Verwendung. Inzwischen werden HFCKW und HFKW zunehmend durch Stoffe aus der Gruppe der uHFKW ersetzt, da letztere ein niedriges Treibhauspotential haben.

In der Troposphäre können viele dieser Verbindungen mit Hydroxyl- und Chlornradikalen reagieren und zu Trifluoracetylchlorid (CF_3COCl) oder Trifluoracetylfluorid (CF_3COF) umgewandelt werden, die wiederum in Gegenwart von Luftfeuchtigkeit schnell zu TFA hydrolysieren (Behringer et al. 2021). Aufgrund der niedrigen Henry-Konstante und hohen Wasserlöslichkeit wird TFA primär infolge nasser Deposition, d. h. über den Niederschlag, aus der Atmosphäre ausgetragen (Bowden et al. 1996).

Die Studie von Freeling et al. (2020) zeigte für Deutschland, dass der Zeitpunkt eines Niederschlagsereignisses eine deutlich größere Rolle für dessen TFA-Konzentration bzw. -Fracht spielt als der Ort des Niederschlagsereignisses. Es kann angenommen werden, dass der Eintrag

über den Niederschlagspfad nicht zu räumlich ausgeprägten Hotspots erhöhter TFA-Konzentration führt. Vielmehr ist davon auszugehen, dass der Eintrag über feuchte Deposition aktuell eine TFA-Hintergrundbelastung von ca. 0,3–0,4 µg/L in ausschließlich von Niederschlägen beeinflussten Wasserkörpern zur Folge hat (Freeling et al. 2020).

Klein (1997) konnte niederschlagsgewichtete TFA-Gehalte im Niederschlag in Bayreuth von 0,079 µg/L (Beobachtungszeitraum: April 1995 bis März 1996) bzw. 0,106 µg/L (Oktober 1995 bis September 1996) nachweisen. Eine ähnliche niederschlagsgewichtete durchschnittliche TFA-Konzentration von 0,116 µg/L wurde für die Schweiz für den Zeitraum von Mai 1996 und Juli 1997 ermittelt. In der aktuellen Studie von Freeling et al. (2020) lag die niederschlagsgewichtete durchschnittliche TFA-Konzentration für Deutschland bei 0,335 µg/L. Diese mittlere Konzentration ist drei- bis viermal höher als in den genannten Monitoringstudien von 1995/96, was auf einen deutlichen Anstieg der TFA-Niederschlagskonzentrationen in Deutschland innerhalb der letzten Jahrzehnte hinweist. Pickard et al. (2020) beobachteten bei der Analyse zweier Eisbohrkernen aus der Arktis ebenfalls einen zunehmenden Trend in der atmosphärischen Deposition von TFA, beginnend etwa ab dem Jahr 1990. Diese Beobachtungen stehen im Einklang mit den Ergebnissen mehrerer Studien (Kotamarthi et al. 1998; Luecken et al. 2010; Henne et al. 2012), die mittels Modellrechnungen einen Anstieg der TFA-Deposition, infolge des Anstiegs der Konzentration gasförmiger TFA-Vorläufersubstanzen (z. B. Vertreter der HFCKW, HFKW und uHFKW) in der Atmosphäre, vorhergesagt haben.

TFA wurde bereits in Pflanzen detektiert. Diese Gehalte sind, neben Einträgen aus anderen Quellen wie Abbauprodukte aus Pestiziden, auch eine Folge des niederschlagsbedingten Eintrags von TFA. Für Weizenwurzeln konnte bereits gezeigt werden, dass TFA leicht von diesen aufgenommen und aufgrund seiner hohen Wasserlöslichkeit und kleinen Molekülgröße durch Transpiration in Stroh, Blätter und Körner verlagert werden kann. Die Aufnahme von TFA durch Weizen ist hauptsächlich ein energieabhängiger, aktiver Prozess. Möglicherweise kann TFA auch durch passive Transportprozesse (insbesondere Anionenkanäle), d. h. ohne vermittelnde Transportproteine, von der Pflanze aufgenommen werden (Zhang et al. 2019).

Bei der Analyse von mehr als 1600 Lebensmittelproben pflanzlichen Ursprungs wurde TFA in nahezu jeder Probe nachgewiesen (EURL-SRM 2017). In Kräutern und Blattgemüse, den Gruppen, die den in dieser Studie analysierten Matrices am Ähnlichsten waren, wurde eine mittlere Belastung zw. 50 µg/kg und 100 µg/kg ermittelt. Sacher et al. (2019) zeigten durch vergleichende Analysen von Pflanzen von Hintergrundflächen und hochkontaminierten Standorten, an denen papierfaserhaltige PFAS mit Kompost vermischt und auf landwirtschaftlichen Flächen ausgebracht worden waren, dass TFA in allen Pflanzenproben unabhängig von ihrer Herkunft nachgewiesen werden kann. Andere kurzkettige perfluorierte Verbindungen wurden dagegen nur in Pflanzenproben gefunden, die von den kontaminierten Standorten stammten. Die höchsten Konzentrationen wurden in den untersuchten blättrigen Matrices nachgewiesen und betragen im Maximum fast 500 µg/kg Trockengewicht in Maisblättern von einem PFAS-unbelasteten Standort.

Die Bioverfügbarkeit von TFA, seine nicht unerhebliche Verweilzeit in Biota, seine nachgewiesene Phytoakkumulation (Benesch et al. 2002) sowie Hinweise zum Anstieg der TFA-Konzentration im Niederschlag in Deutschland innerhalb der letzten Jahrzehnte (Freeling et al. 2020) waren Anlass zur Durchführung der hier vorgestellten Untersuchungen.

2 Zielstellung

Der Vergleich aktueller TFA-Gehalte im Niederschlag in Deutschland mit den Ergebnissen vorausgegangener Studien lassen vermuten, dass die TFA-Gehalte seit den 1990er Jahren kontinuierlich angestiegen sind. Insbesondere aufgrund der schnellen Aufnahme und Akkumulation von TFA durch Gefäßpflanzen könnten steigende Einträge von TFA infolge der atmosphärischen Deposition zu einem Anstieg der TFA-Gehalte in Pflanzen führen. Die diesem Bericht vorangegangenen Untersuchungen an Laubbaumplattproben der Umweltprobenbank des Bundes (UPB) bestätigten diese Vermutung. Sie zeigten einen statistisch signifikanten Anstieg der TFA-Gehalte innerhalb des Untersuchungszeitraums. Die Ergebnisse an einzelnen Proben von Nadelbäumen der ersten Studie (siehe Freeling und Scheurer (2021) bzw. Freeling et al. (2022)) deuteten ebenfalls auf einen Anstieg der TFA-Gehalte hin, wenngleich für diese, aufgrund der geringen Probenanzahl, keine statistische Trendbetrachtung möglich war. Ferner wiesen die untersuchten Zeitreihen mehrjährige Lücken auf, wodurch zeitliche Dynamiken der TFA-Gehalte durch den Datensatz nicht umfassend abgebildet werden konnten.

Um diese Wissenslücken zu schließen, war das Ziel des hier vorliegenden Forschungsprojektes, Proben verschiedener Nadelbaumarten der UPB aus unterschiedlichen Jahren und Probenahmegebieten auf TFA zu analysieren. Dabei wurden alle in der UPB verfügbaren Proben für die ausgewählten Probenstandorte und Spezies auf TFA hin untersucht. Dies ermöglichte die bestmögliche zeitliche Auflösung der TFA-Gehalte für die Auswertung.

Zur Quantifizierung von TFA in den untersuchten Nadelbaumproben wurden dieselben chemisch-analytischen sowie statischen Methoden herangezogen wie zur Analyse der Baumproben im vorangegangenen Bericht. Dies garantierte die größtmögliche Vergleichbarkeit der erhobenen Zeitreihen aus beiden Studien.

3 Material und Methodik

3.1 Probenahme

Der auf TFA analysierte Probensatz umfasste 62 Nadelbaumproben aus der Umweltprobenbank des Bundes (UPB). Untersucht wurden Proben der Spezies Waldkiefer (*Pinus sylvestris*, n=31) aus dem Probenahmegebiet Verdichtungsraum Leipzig aus dem Zeitraum 1991 bis 2022 und Proben der Gemeinen Fichte (*Picea abies*, n=30) aus dem Saarländischen Verdichtungsraum aus dem Zeitraum 1985 bis 2022. Ergänzend dazu wurde eine weitere Probe der Gemeinen Fichte vom Probenahmestandort Oberbayerisches Tertiärhügelland aus dem Jahr 2000 untersucht.

Die jährliche Probenahme für die Nadelbaumarten Gemeine Fichte und Waldkiefer erfolgte im Frühjahr ab März bis Ende Mai vor Beginn des Neuaustriebs. Beprobt wurden die einjährigen Triebe. Informationen zu den Standardarbeitsanweisungen (Probenahme, Lagerung, etc.) und den Probenarten können der Homepage der UPB (<https://www.umweltprobenbank.de/>) entnommen werden. Abbildung 1 zeigt die Lage der drei Probenahmegebiete innerhalb Deutschlands. Detailausschnitte der Probenahmeflächen innerhalb der Probenahmegebiete sind im Anhang (Abbildung 3–Abbildung 5) aufgeführt. Tabelle 1 enthält eine Übersicht über die in dieser Studie auf TFA analysierten Pflanzenproben.

Abbildung 1: Standorte der Probenahmegebiete innerhalb Deutschlands. Basiskarte erstellt anhand des europäischen digitalen Höhenmodells EU-DEM (EEA 2016).



Quelle: eigene Darstellung, TZW Karlsruhe

Tabelle 1: Übersicht untersuchter Pflanzenarten, Probenahmegebiete und -jahre. Analytierte Proben sind mit einem „x“ gekennzeichnet. VR: Verdichtungsraum.

Baumart (Gebiet)	1985	1986	1987	1988	1989	1990	1991	1992	1993	1994
Waldkiefer (VR Leipzig)							x	x	x	x
Gemeine Fichte (Saarländischer VR)	x		x		x		x		x	x
Gemeine Fichte (Oberbayerisches Tertiärhügelland)										
Baumart	1995	1996	1997	1998	1999	2000	2001	2002	2003	2004
Waldkiefer (VR Leipzig)	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
Gemeine Fichte (Saarländischer VR)	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
Gemeine Fichte (Oberbayerisches Tertiärhügelland)						x				
Baumart	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014
Waldkiefer (VR Leipzig)	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
Gemeine Fichte (Saarländischer VR)	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
Gemeine Fichte (Oberbayerisches Tertiärhügelland)										
Baumart	2015	2016	2017	2018	2019	2020	2021	2022		
Waldkiefer (VR Leipzig)	x	x	x	x	x		x	x		
Gemeine Fichte (Saarländischer VR)		x		x			x	x		
Gemeine Fichte (Oberbayerisches Tertiärhügelland)										

3.2 Messverfahren und Validierung

Die Probenextraktion und instrumentelle Analytik auf TFA erfolgte mit der in der ersten Studie für Laub- und Nadelbaumproben entwickelten und validierten Methode (Freeling und Scheurer, 2021). Dies ermöglicht einen direkten Vergleich der Ergebnisse beider Studien.

3.2.1 Chemikalien

Methanol (MeOH, $\geq 99,9\%$) wurde von Honeywell Riedel-de Haën (Seelze, Deutschland) bezogen. Natrium-TFA (99,3 %) und Ammoniumbicarbonat ($\geq 99,5\%$) wurden von Sigma-Aldrich (Steinheim, Deutschland) erworben. Der isotopenmarkierte interne Standard (IS) Natrium-TFA- $^{13}\text{C}_2$ stammt von TRC (Toronto, Kanada). Die Essigsäure ($\geq 98\%$) wurde von ACROS Organics (Geel, Belgien) akquiriert. Hochreines Wasser wurde mit einem arium® pro (Sartorius AG, Göttingen, Deutschland) Reinstwassersystem erzeugt.

3.2.2 Extraktion

Für die Extraktion von TFA aus Pflanzenmatrix wurden 0,25 g des gefriergetrockneten und homogenisierten Pflanzenmaterials in 15-mL-Zentrifugenröhrchen aus Polypropylen (PP) eingewogen, mit einer definierten Menge an internem Standard dotiert und mit jeweils 0,8 mL MeOH sowie Reinstwasser (+1 % (v/v) Ameisensäure) versetzt. Anschließend wurde die erhaltene Suspension für 15 min im Ultraschallbad und für weitere 15 min im Horizontalschüttler behandelt. Nach Zentrifugation (15 min, $4695 \times g$) wurde der Überstand in ein 15-mL-Zentrifugenröhrchen aus PP überführt. Dieses Vorgehen wurde zur Optimierung der Extraktionsausbeute zwei Mal mit frischem Extraktionsmittel wiederholt. Das Gesamtvolumen des Extraktionsmittels betrug folglich 4,8 mL. Die im Pflanzenmaterial anzutreffenden TFA-Gehalte erlaubten eine fünffache Verdünnung des vereinten Extrakts mit Reinstwasser, um eine übermäßige Matrixbelastung des Analysesystems zu verhindern.

Zur Überprüfung der Blindwertfreiheit während der Extraktion wurden Laborleerproben erzeugt. Dazu wurden analog zur Extraktion von Umweltproben jeweils drei leere 15-mL-Zentrifugenröhrchen mit einer definierten Menge an IS versetzt und über das Gesamtverfahren analysiert. Zudem wurden drei vom UPB zur Verfügung gestellte Leerproben (d. h. leere Probenahmegefäße) mit dem zur Extraktion von Umweltproben verwendeten Extraktionsmittel versetzt, verschlossen, geschüttelt und von jeder Probe jeweils ein ebenfalls 5-fach verdünntes Aliquot auf TFA analysiert. Weder die Laborleerproben noch die Probenahmegefäße der UPB wiesen dabei eine quantifizierbare TFA-Hintergrundbelastung auf (d. h. $<0,025 \mu\text{g/L}$). Eine Korrektur der gemessenen TFA-Gehalte der Umweltproben musste daher nicht vorgenommen werden.

3.2.3 Instrumentelle Analytik

Die Quantifizierung von TFA in Feststoffextrakten erfolgte analog der Methode zur Bestimmung von TFA in wässrigen Proben, die in Scheurer et al. (2017) beschrieben ist. Für die Analytik mittels Ionenchromatographie (IC) (Agilent 1260 Infinity II LC system, Waldbronn, Deutschland) gekoppelt mit der Tandem-Massenspektrometrie (MS/MS) (API 6500+ Q-Trap, Applied Biosystems/MDS Sciex Instruments, Concord, ON, Canada) wurden 100 μL des fünffach-verdünnten Probenextrakts injiziert. Als Trennsäule wurde eine IonPac AS17-C (50 mm x 250 mm) mit einer IonPac AG17-C (2 mm x 50 mm) Vorsäule von Thermo Scientific verwendet. Die mobile Phase bestand aus MeOH und einer 50 mM Ammoniumhydrogencarbonat-Lösung. Detailliertere Informationen zur Messmethode (Gradientenprogramm, Massenübergänge, etc.) können Scheurer et al. (2017) entnommen werden.

3.2.4 Validierung

Die Eignung der Methode zur Analyse von Nadelproben wurde bereits im Rahmen des vorangegangenen Berichts gezeigt (siehe Freeling und Scheurer, 2021). Für Baumnadeln wurde ein Variationskoeffizient von 4 % erreicht. Die Bestimmungsgrenze von TFA beträgt 30 µg/kg TG, bei einer Wiederfindung von 106 %. Die Ergebnisse bestätigten, dass selbst kleine Probeneinwaagen von 0,25 g ohne Einbußen in der Methodenperformance mit der bestehenden Methode analysierbar sind, sofern diese sehr fein vermahlen sind.

Zur weitergehenden Überprüfung der TFA-Methode wurde die erste und letzte Umweltprobe (d. h. das erste und letzte beprobte Jahr) eines jeden Probenahmestandortes jeweils in doppelter Ausführung eingewogen, extrahiert und analysiert. Anschließend wurde die relative prozentuale Differenz (RPD) eines jeden Duplikats ermittelt.

4 Ergebnisse

4.1 TFA-Gehalte in Nadelbaumproben

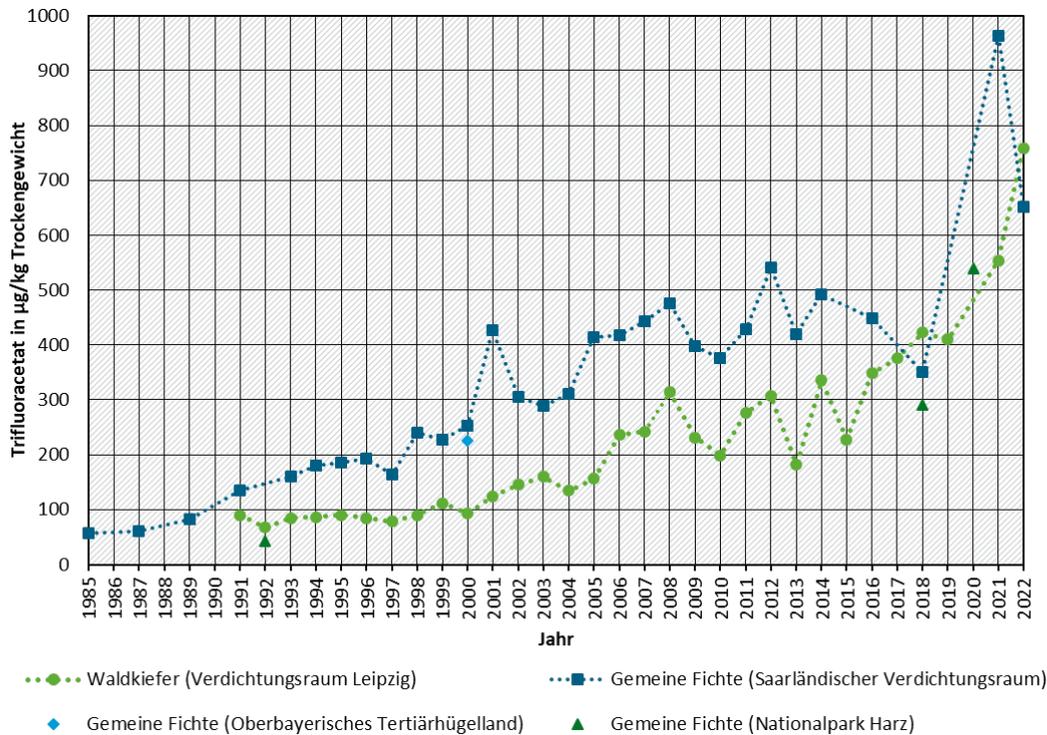
Die TFA-Gehalte untersuchter Nadelproben lagen allesamt im zwei- bis dreistelligen $\mu\text{g}/\text{kg}$ -Bereich (bezogen auf das TG). Die TFA-Gehalte der Nadeln der Waldkiefer aus dem Verdichtungsraum Leipzig bewegten sich zwischen $67 \mu\text{g}/\text{kg TG}$ (1992) und $758 \mu\text{g}/\text{kg TG}$ (2022). Die mittlere RPD der Replikate der Kiefernadeln ($n=2$) betrug weniger als 1 %. Eine vergleichbare Konzentrationsspanne wiesen die Nadelproben der Gemeinen Fichte aus dem Saarländischen Verdichtungsraum auf ($58 \mu\text{g}/\text{kg TG}$ (1985) bis $962 \mu\text{g}/\text{kg TG}$ (2021)). Für die Einzelprobe der Gemeinen Fichte aus dem Untersuchungsgebiet Oberbayerisches Tertiärhügelland (Beobachtungsjahr: 2000) wurde ein TFA-Gehalt von $225 \mu\text{g}/\text{kg TG}$ ermittelt. Dieser Wert ist sehr ähnlich zur Probe aus dem Saarländischen Verdichtungsraum für dasselbe Beobachtungsjahr ($253 \mu\text{g}/\text{kg TG}$) (Abbildung 2). Die mittlere RPD der Replikate der Fichtennadeln ($n=4$) lag mit 2 % ebenfalls sehr niedrig. Die Ergebnisse in tabellarischer Form finden sich in Tabelle 4 bis Tabelle 6 im Anhang.

Für einen besseren Vergleich der TFA-Gehalte derselben Baumart an verschiedenen Standorten sind in Abbildung 2 zusätzlich die im Rahmen der ersten Studie (siehe Freeling und Scheurer (2021) bzw. Freeling et al. (2022)) ermittelten TFA-Gehalte für die Gemeine Fichte aus dem Nationalpark Harz dargestellt. Vergleicht man die deckungsgleichen Jahre, liegen die Gehalte der Proben der Gemeinen Fichte aus dem Harz gegenüber denen aus dem Saarländischen Verdichtungsraum auf einem leicht niedrigeren Konzentrationsniveau. Dies könnte ein Hinweis für eine geringere atmosphärische TFA-Deposition in der naturnahen Region des Nationalparks Harz gegenüber der anthropogen stärker beeinflussten Region des Saarländischen Verdichtungsraums sein.

Die Studie von Freeling et al. (2020) zeigte für Deutschland, dass der Zeitpunkt eines Niederschlagsereignisses innerhalb eines Jahres eine deutlich größere Rolle für dessen TFA-Konzentration bzw. -Fracht spielt als der Ort des Niederschlagsereignisses. Da die Pflanzenproben jedoch das Emissions- und Akkumulationsgeschehen von TFA über längere Zeiträume integrieren, ist es plausibel, dass der Vergleich der TFA-Gehalte von Pflanzen derselben Spezies an unterschiedlichen Wuchsorten räumliche Unterschiede in der atmosphärischen TFA-Deposition innerhalb Deutschlands aufzeigen kann.

Im ersten Bericht wurden bereits drei Proben der Waldkiefer aus dem Verdichtungsraum Leipzig auf TFA analysiert, die im Rahmen der hier gezeigten Studie erneut untersucht wurden. Dabei handelt es sich um Proben der Beobachtungsjahre 1992, 2018 und 2019. Für zwei der drei Beobachtungsjahre zeigte sich eine sehr gute Deckungsgleichheit der Ergebnisse aus der ersten und zweiten Untersuchung mit RPDs der Duplikate von lediglich 4 % (Beobachtungsjahr: 2019) bzw. 7 % (Beobachtungsjahr: 2018). Eine größere Abweichung (RPD: 37 %) zwischen den Analysen lag für die Probe aus dem Jahr 1992 vor. Da sowohl die Ergebnisse der Methodvalidierung als auch die Analyse der im TZW-Labor gebildeten Probeduplikate eine hohe Wiederholbarkeit der Extraktion und chemischen Analyse bescheinigen, könnte die Abweichung zumindest teilweise durch gewisse Schwankungen in der Probenzusammensetzung bei der Erzeugung der Probenaliquote durch die UPB verursacht worden sein.

Abbildung 2: Zeitliche Entwicklung der TFA-Gehalte in Nadeln der Waldkiefer und der Gemeinen Fichte. Duplikate sind als arithmetische Mittelwerte der Einzelwerte dargestellt. Ergebnisse der Proben der Gemeinen Fichte aus dem Nationalpark Harz dienen dem Vergleich verschiedener Probenahmestandorte und wurden dem ersten Bericht (Freeling und Scheurer, 2021) entnommen.



Quelle: eigene Darstellung, TZW Karlsruhe

4.2 Langzeittrends von TFA in untersuchten Nadelbaumproben

Zur Identifikation zeitlicher Trends von TFA in den Zeitreihen untersuchter Nadelbaumproben wurde für jeden Standort bzw. jede Pflanzenart ein Mann-Kendall Test durchgeführt. Tabelle 2 zeigt den Korrelationskoeffizienten Tau, den zugehörigen p -Wert (Signifikanzwert) und die Steigung der Theil-Sen-Linie, die Auskunft über die Größe der Änderung pro Zeiteinheit gibt.

An beiden Nadelbaum-Standorten wurden signifikante ($p < 0,001$) positive zeitliche Trends der TFA-Gehalte durch den Mann-Kendall-Test angezeigt. Die Steigung der Theil-Sen-Linie betrug für die Zeitreihe der Waldkiefer am Standort Verdichtungsraum Leipzig $13,3 (\mu\text{g}/\text{kg TG})/\text{a}$ und für die Zeitreihe der Gemeinen Fichte des Standorts Saarländischer Verdichtungsraum $15,4 (\mu\text{g}/\text{kg TG})/\text{a}$ (Tabelle 2). Wie bereits für die in Freeling und Scheurer (2021) untersuchten Laubbaumarten konnte auch für die Nadelbaumarten ein signifikanter Anstieg der TFA-Gehalte innerhalb des Untersuchungszeitraums gezeigt werden. Dies ist ein weiterer deutlicher Hinweis für einen Anstieg der atmosphärischen TFA-Deposition in Deutschland.

Der Anstieg der TFA-Gehalte der Gemeinen Fichte im Verdichtungsraum Leipzig ist dabei leicht geringer als der Anstieg der Laubbaumspezies Pyramidenpappel ($18,8 \mu\text{g}/\text{kg TG})/\text{a}$; Tabelle 3), die im Rahmen des ersten Berichts am selben Standort beprobt wurde. Die stärkeren Zunahmen der TFA-Gehalte in Laub- und Nadelbaumproben ballungsraumnaher Ökosysteme (Verdichtungsraum Leipzig und Saarländischer Verdichtungsraum) gegenüber den naturnahen Probenahmestandorten (Nationalpark (NP) Berchtesgaden, NP Bayerischer Wald, NP Harz, Solling) könnte ebenfalls als Hinweis für eine verstärkte atmosphärische TFA-Deposition in urban oder industriell geprägten Gebieten gegenüber ländlichen Regionen

innerhalb Deutschlands gesehen werden. An dieser Stelle sei jedoch erwähnt, dass pflanzenphysiologische Unterschiede der Baumarten wahrscheinlich ebenfalls eine wichtige Rolle bei der Aufnahme und Akkumulation von TFA spielen (Freeling et al. 2022).

Vergleicht man die Zeitreihen der Waldkiefer im Verdichtungsraum Leipzig und der Gemeinen Fichte im Saarländischen Verdichtungsraum miteinander, so fällt auf, dass bei der Waldkiefer ein merklicher Anstieg der TFA-Gehalte erst um ca. das Jahr 2000 einsetzt, während im Falle der Gemeinen Fichte bereits Anfang der 1990er Jahre eine gewisse Zunahme erkennbar ist. Zwischen den Jahren von ca. 2006 bis 2017 zeigen beide Zeitreihen dagegen einen ausgesprochen gleichförmigen Verlauf. Beide Zeitreihen erreichen ein lokales Maximum im Jahr 2008, gefolgt von einer leichten Abnahme der Gehalte mit lokalem Minimum im Jahr 2010 und einer darauffolgenden deckungsgleichen zeitlichen Abfolge zwischen Zu- und Abnahmen bis zum Jahr 2017. Dies ist erstaunlich, bedenkt man die möglichen Unterschiede in der Pflanzenphysiologie der Baumarten (z. B. unterschiedliche Transpirationsleistungen), lokale Standortunterschiede (z. B. unterschiedliche Topographie) als auch die große räumliche Entfernung beider Standorte zueinander (ca. 350 km Luftlinie; siehe Abbildung 1). Die hohe lineare Korrelation zwischen den TFA-Gehalten beider Zeitreihen ist ein Hinweis dafür, dass der TFA-Gehalt in Pflanzen unter anderem durch Prozesse beeinflusst wird, die auf einer räumlich großen Skalenebene ablaufen. Denkbar sind hier, neben den Konzentrationen gasförmiger TFA-Vorläufersubstanzen in der Atmosphäre, insbesondere die vorherrschenden meteorologischen Bedingungen (solare Einstrahlung, Lufttemperatur, Niederschlagsmenge, etc.) in den jeweiligen Beobachtungsjahren, da diese Parameter sowohl für Bildung, Transport, und Auswaschung von TFA in bzw. aus der Atmosphäre, als auch für die Aufnahme von TFA durch Pflanzen eine wahrscheinlich tragende Rolle spielen (Freeling et al. 2020).

Beide Nadelbaumarten zeigen einen verstärkten Anstieg der TFA-Gehalte gegen Ende des Beobachtungszeitraums (ab ca. 2018), wenngleich die Zeitreihe der Gemeinen Fichte nach Erreichen des Maximums von 962 µg/kg TG im Jahr 2021 im Folgejahr 2022 mit 652 µg/kg TG auf ein etwas niedrigeres aber immer noch hohes Niveau abfällt. Der starke Anstieg in den letzten Jahren des Untersuchungszeitraums steht im Einklang mit dem modellierten exponentiellen Anstieg ab dem Jahr 2015 in den TFA-Emissionen infolge des atmosphärischen Abbaus von TFA-bildenden Gase der Gruppen der HFCKW, HFKW, uHFKW und uHFCKW. So wurde geschätzt, dass die TFA-Bildung infolge der Emissionen dieser fluorierten Gase Vorläufersubstanzen in Europa (EU-28) von ca. 9 Kilotonnen im Jahr 2015 auf ca. 18 Kilotonnen im Jahr 2022 ansteigen wird (Behringer et al. 2021).

Tabelle 2: Ergebnisse der Mann-Kendall-Tests zur Identifikation zeitlicher Trends von TFA in Zeitreihen untersuchter Nadelbaumarten. Kendalls Tau: Rangkorrelationskoeffizient nach Kendall; p -Wert: Signifikanzwert; Steigung: Steigung der Theil-Sen-Linie; TG: Trockengewicht.

Pflanzenart	Probenahmegebiet	Kendalls Tau	p -Wert	Steigung in (µg/kg TG)/a
Waldkiefer	Verdichtungsraum Leipzig	0,82	<0,001	13,3
Gemeine Fichte	Saarländischer Verdichtungsraum	0,79	<0,001	15,4

Tabelle 3: Ergebnisse der Mann-Kendall-Tests zur Identifikation zeitlicher Trends von TFA in Zeitreihen untersuchter Laubbaumarten. Entnommen aus Freeling und Scheurer, 2021. Kendalls Tau: Rangkorrelationskoeffizient nach Kendall; p -Wert: Signifikanzwert; Steigung: Steigung der Theil-Sen-Linie; TG: Trockengewicht.

Pflanzenart	Probenahmegebiet	Kendalls Tau	p -Wert	Steigung in ($\mu\text{g}/\text{kg TG}$)/a
Rotbuche	Nationalpark Berchtesgaden	0,90	0,0028	4,1
Rotbuche	Nationalpark Bayerischer Wald	1,00	0,0028	4,6
Rotbuche	Nationalpark Harz	0,71	0,0302	7,6
Rotbuche	Solling	0,80	0,0833	7,7
Pyramidenpappel	Verdichtungsraum Leipzig	0,67	0,0018	24,3
Pyramidenpappel	Saarländischer Verdichtungsraum	0,76	0,0002	18,8

4.3 Implikationen

Sowohl die hier präsentierten Ergebnisse als auch die Ergebnisse der vorangegangenen Studie Freeling und Scheurer (2021) zeigen, dass die Analyse von Nadel- und Laubbaumblättern ein effizientes Biomonitoring-Instrument darstellt, um das zeitliche und räumliche Auftreten von TFA in der terrestrischen Umwelt zu beschreiben. Die steigenden TFA-Gehalte in den untersuchten Pflanzenmatrices sind wahrscheinlich primär auf die zunehmenden anthropogenen Emissionen von gasförmigen TFA-Vorläufersubstanzen in den letzten drei Jahrzehnten zurückzuführen.

Aufgrund weiter steigender TFA-Emissionen aus verschiedenen anthropogenen Quellen und der außergewöhnlich hohen Mobilität und Persistenz von TFA werden die TFA-Gehalte in verschiedenen Umweltkompartimenten weiter zunehmen. Obwohl nach aktuellem Kenntnisstand TFA eine geringe akute (Öko-)Toxizität aufweist, unterstreicht das ubiquitäre Auftreten von TFA in der Umwelt die Notwendigkeit einer besseren Untersuchung der Toxizität für Mensch und Umwelt bei chronischer TFA-Exposition. Dazu kommt, dass keine wirtschaftlich vertretbaren Verfahren zur technischen Entfernung von TFA aus der Umwelt existieren. Daher sollten dringend übergreifende Maßnahmen zur Verringerung des Eintrages von TFA und seiner Vorläufersubstanzen in die Umwelt ergriffen werden, um die Umweltkonzentrationen dieses persistenten Stoffes nicht noch weiter zu steigern und das Risiko des Auftretens potenziell irreversibler Schäden für Mensch und Umwelt zu verringern.

5 Quellenverzeichnis

- Behringer, D.; Heydel, F.; Gschrey, B.; Osterheld, S.; Schwarz, W.; Warncke, K.; Freeling, F.; Nödler, K.; Henne, S.; Reimann, S.; Blepp, M.; Jörß, W.; Liu, R.; Ludig, S.; Rüdener, I.; Gartiser, S. (2021): Persistente Abbauprodukte halogenerter Kälte- und Treibmittel in der Umwelt: Art, Umweltkonzentrationen und Verbleib unter besonderer Berücksichtigung neuer halogenerter Ersatzstoffe mit kleinem Treibhauspotenzial. Umweltbundesamt TEXTE 36/2021.
- Benesch, J.A.; Gustin, M.S.; Cramer, G.R.; Cahill, T.M. (2002): Investigation of effects of trifluoroacetate on vernal pool ecosystems. In: *Environmental toxicology and chemistry*, 21, 3, *Environ Toxicol Chem*, S. 640 – 647.
- Bowden, D.J.; Clegg, S.L.; Brimblecombe, P. (1996): The Henry's law constant of trifluoroacetic acid and its partitioning into liquid water in the atmosphere. In: *Chemosphere*, 32, 2, S. 405 – 420.
- EEA (2016): European Digital Elevation Model (EU-DEM), version 1.1. European Environment Agency (EEA) under the framework of the Copernicus programme. Available at: <https://land.copernicus.eu/imagery-in-situ/eu-dem/eu-dem-v1.1?tab=download>. Last accessed: 19.04.2021.
- EURL-SRM (2017): EURL-SRM – Residue Findings Report - Residues of DFA and TFA in Samples of Plant Origin. https://www.eurl-pesticides.eu/userfiles/file/eurlsrms/eurlsrms_residue-observation_tfa-dfa.pdf (11.04.2020).
- Frank, H.; Christoph, E.H.; Holm-Hansen, O.; Bullister, J.L. (2002): Trifluoroacetate in ocean waters. In: *Environmental Science & Technology*, 36, 1, ASC Publications, Washington, DC, S. 12 – 15.
- Freeling, F.; Behringer, D.; Heydel, F.; Scheurer, M.; Ternes, T.A.; Nödler, K. (2020): Trifluoroacetate in Precipitation – Deriving a Benchmark Data Set. In: *Environmental Science & Technology*, 54, 18, *Environ Sci Technol*, S. 11210 – 11219.
- Freeling, F.; Scheurer, M. (2021): Langzeittrends für Trifluoressigsäure in terrestrischen Umweltproben - Untersuchung von Pflanzenproben der Umweltprobenbank des Bundes (UPB) auf Trifluoressigsäure. UBA TEXTE 177/2021.
- Freeling, F.; Scheurer, M.; Koschorreck, J.; Hoffmann, G.; Ternes, T.A.; Nödler, K. (2022): Levels and Temporal Trends of Trifluoroacetate (TFA) in Archived Plants – Evidence for Increasing Emissions of Gaseous TFA Precursors over the Last Decades. In: *Environmental Science & Technology Letters*, 9, 5, *Environ Sci Technol Lett*, S. 400 – 405.
- Henne, S.; Shallcross, D.E.; Reimann, S.; Xiao, P.; Brunner, D.; O'Doherty, S.; Buchmann, B. (2012): Future emissions and atmospheric fate of HFC-1234yf from mobile air conditioners in Europe. In: *Environmental Science & Technology*, 46, 3, *Environ Sci Technol*, S. 1650 – 1658.
- Joudan, S.; Silva, A.O. de; Young, C.J. (2021): Insufficient evidence for the existence of natural trifluoroacetic acid. In: *Environmental science. Processes & impacts*, 23, 11, *Environ Sci Process Impacts*, S. 1641 – 1649.
- Klein, A. (1997): Halogenierte Essigsäuren in der Umwelt. Zugl.: Bayreuth, Univ., Diss., 1997. Als Ms. gedr, Shaker, Aachen, Berichte aus der Umwelttechnik.
- Kotamarthi, V.R.; Rodriguez, J.M.; Ko, M.K.W.; Tromp, T.K.; Sze, N.D.; Prather, M.J. (1998): Trifluoroacetic acid from degradation of HCFCs and HFCs – A three-dimensional modeling study. In: *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 103, D5, S. 5747 – 5758.

Luecken, D.J.; L Waterland, R.; Papasavva, S.; Taddonio, K.N.; Hutzell, W.T.; Rugh, J.P.; Andersen, S.O. (2010): Ozone and TFA impacts in North America from degradation of 2,3,3,3-Tetrafluoropropene (HFO-1234yf), a potential greenhouse gas replacement. In: Environmental Science & Technology, 44, 1, Environ Sci Technol, S. 343 – 348.

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

Sacher, F.; Lange, F.T.; Nödler, K.; Scheurer, M.; Müller, J.; Nürenberg, G.; Janda, J.; Freeling, F.; Muschket, M.; Keltsch, N.; Paschke, H.; Reemtsma, T.; Berger, U.; Zwiener, C.; Tisler, S.; Bugsel, B.; Schlummer, M.; Gruber, L.; Breuer, J.; Mechler, M.; Beiser, D.; Köhler, H.-R.; Wilhelm, S.; Lorenz, C. (2019): Forschungsbericht BWPLUS – Optimierung der EOF-Analytik unter Berücksichtigung der Beiträge verschiedener Stoffklassen poly- und perfluorierter Verbindungen. Förderkennzeichen: L7517011 - 16.

Scheurer, M.; Nödler, K.; Freeling, F.; Janda, J.; Happel, O.; Riegel, M.; Müller, U.; Storck, F.R.; Fleig, M.; Lange, F.T.; Brunsch, A.; Brauch, H.-J. (2017): Small, mobile, persistent – Trifluoroacetate in the water cycle - Overlooked sources, pathways, and consequences for drinking water supply. In: Water research, 126, Water Res, S. 460 – 471.

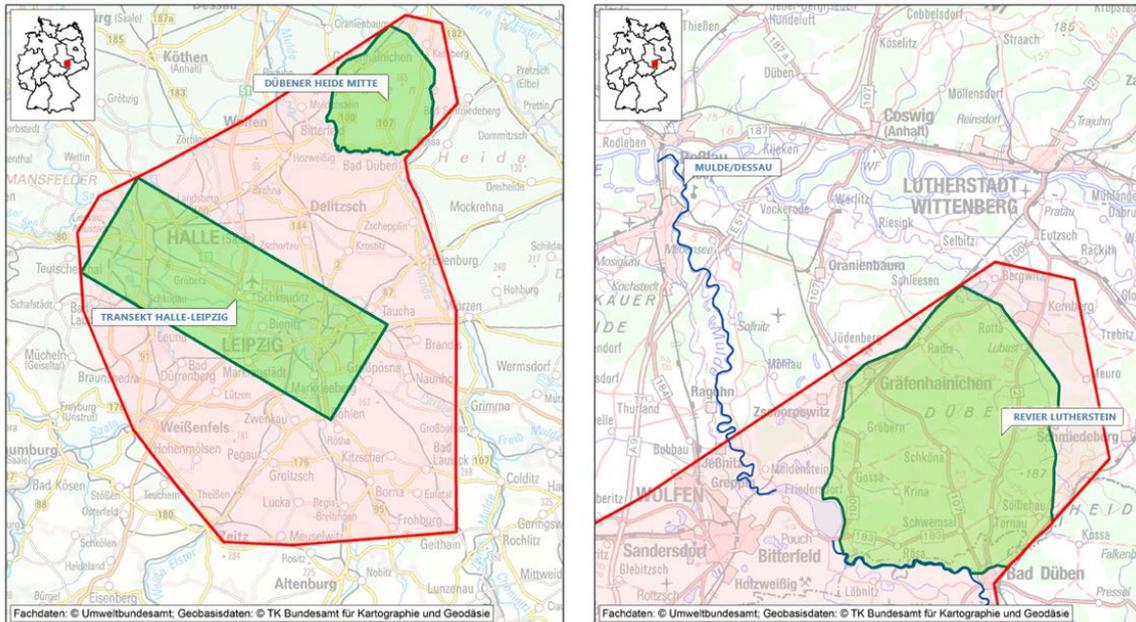
Scott, B.F.; Macdonald, R.W.; Kannan, K.; Fisk, A.; Witter, A.; Yamashita, N.; Durham, L.; Spencer, C.; Muir, D.C.G. (2005): Trifluoroacetate profiles in the Arctic, Atlantic, and Pacific Oceans. In: Environmental science & technology, 39, 17, Environ Sci Technol, S. 6555 – 6560.

Wang, Z.; Buser, A.M.; Cousins, I.T.; Demattio, S.; Drost, W.; Johansson, O.; Ohno, K.; Patlewicz, G.; Richard, A.M.; Walker, G.W.; White, G.S.; Leinala, E. (2021): A New OECD Definition for Per- and Polyfluoroalkyl Substances. In: Environmental Science & Technology, 55, 23, Environ Sci Technol, S. 15575 – 15578.

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

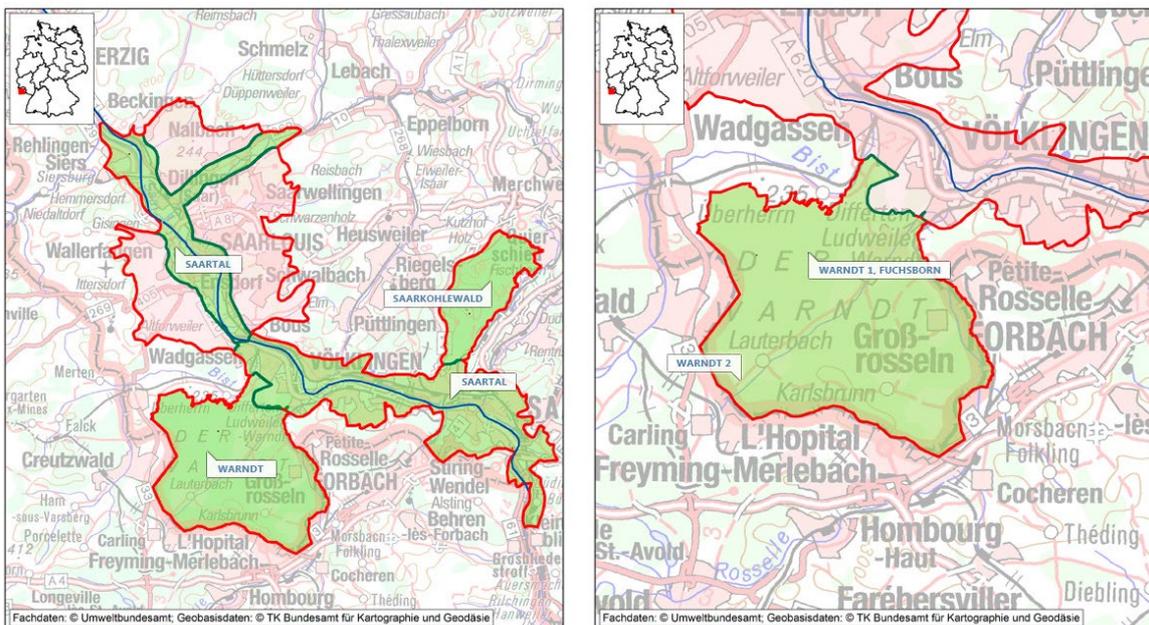
A Anhang

Abbildung 3: Detailkarten des Probenahmegebietes „Verdichtungsraum Leipzig“. Kiefernnadelproben wurden auf der Probennahmefläche „Dübener Heide Mitte“ entnommen.



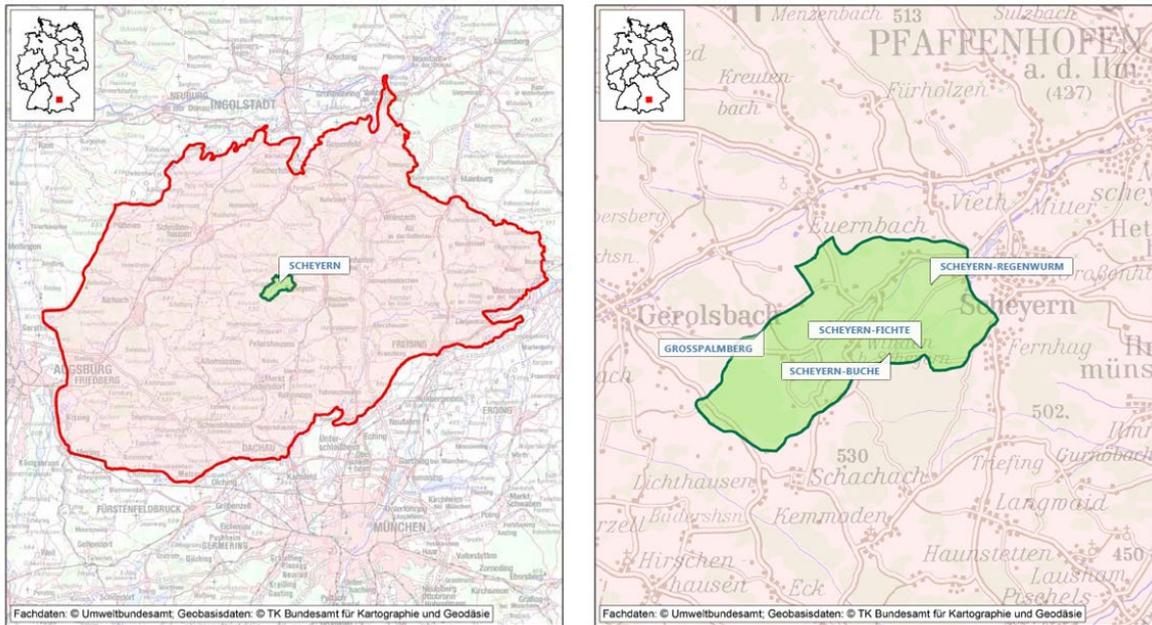
Quelle: Umweltprobenbank des Bundes, https://www.umweltprobenbank.de/de/documents/profiles/sampling_areas

Abbildung 4: Detailkarte des Probenahmegebietes „Saarländischer Verdichtungsraum“. Die Fichtennadelproben wurden auf der Probennahmefläche „Warndt 1, Fuchsborn“ entnommen.



Quelle: Umweltprobenbank des Bundes, https://www.umweltprobenbank.de/de/documents/profiles/sampling_areas

Abbildung 5: Detailkarten des Probenahmegebietes „Oberbayerisches Tertiärhügelland“. Die Fichtennadelproben wurden auf der Probenahmefläche „Scheuern-Fichte“ entnommen.



Quelle: Umweltprobenbank des Bundes, https://www.umweltprobenbank.de/de/documents/profiles/sampling_areas

Tabelle 4: TFA-Gehalte in µg/kg Trockengewicht in Nadelproben der Waldkiefer (*Pinus sylvestris*) im Probenahmegebiet Verdichtungsraum Leipzig. RPD: relative prozentuale Differenz.

Jahr	Mittelwert	Replikat 1	Replikat 2	RPD in %	Jahr	Mittelwert	Replikat 1	Replikat 2	RPD in %
1991	90	91	90	<1	2007	243	-	-	-
1992	67	-	-	-	2008	314	-	-	-
1993	85	-	-	-	2009	232	-	-	-
1994	86	-	-	-	2010	199	-	-	-
1995	90	-	-	-	2011	276	-	-	-
1996	84	-	-	-	2012	308	-	-	-
1997	78	-	-	-	2013	182	-	-	-
1998	90	-	-	-	2014	335	-	-	-
1999	112	-	-	-	2015	228	-	-	-
2000	93	-	-	-	2016	348	-	-	-
2001	125	-	-	-	2017	375	-	-	-
2002	146	-	-	-	2018	422	-	-	-
2003	160	-	-	-	2019	410	-	-	-
2004	135	-	-	-	2021	553	-	-	-
2005	157	-	-	-	2022	758	761	756	<1
2006	236	-	-	-	-	-	-	-	-

Tabelle 5: TFA-Gehalte in µg/kg Trockengewicht in Nadelproben der Gemeinen Fichte (*Picea abies*) im Probenahmegebiet Saarländischer Verdichtungsraum. RPD: relative prozentuale Differenz.

Jahr	Mittelwert	Replikat 1	Replikat 2	RPD in %	Jahr	Mittelwert	Replikat 1	Replikat 2	RPD in %
1985	58	59	57	2	2004	312	-	-	-
1987	61	-	-	-	2005	414	-	-	-
1989	83	-	-	-	2006	418	-	-	-
1991	136	-	-	-	2007	443	-	-	-
1993	161	-	-	-	2008	476	-	-	-
1994	180	-	-	-	2009	398	-	-	-
1995	186	-	-	-	2010	375	-	-	-
1996	194	-	-	-	2011	429	-	-	-
1997	165	-	-	-	2012	540	-	-	-
1998	241	-	-	-	2013	419	-	-	-
1999	228	-	-	-	2014	491	-	-	-
2000	253	-	-	-	2016	448	-	-	-
2001	426	-	-	-	2018	350	-	-	-
2002	305	-	-	-	2021	962	-	-	-
2003	290	-	-	-	2022	652	645	659	2

Tabelle 6: TFA-Gehalte in µg/kg Trockengewicht in Nadelproben der Gemeinen Fichte (*Picea abies*) im Probenahmegebiet Oberbayerisches Tertiärhügelland. RPD: relative prozentuale Differenz.

Jahr	Mittelwert	Replikat 1	Replikat 2	RPD in %
2000	225	223	227	2