



## Trifluoracetat in Gewässern und Trinkwasser in Nordrhein-Westfalen

Lars Richters ([Lars.Richters@mulnv.nrw.de](mailto:Lars.Richters@mulnv.nrw.de)), Friederike Vietoris ([Friederike.Vietoris@mulnv.nrw.de](mailto:Friederike.Vietoris@mulnv.nrw.de))

Ministerium für Umwelt, Landwirtschaft, Natur- und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen, Düsseldorf

### Zusammenfassung

Im Spätsommer 2016 wurde Trifluoracetat erstmalig in Trinkwässern in Nordrhein-Westfalen (NRW) in Konzentrationen festgestellt, die oberhalb des damals abgeleiteten Gesundheitlichen Orientierungswertes lagen. Weitergehende Messungen der Wasserversorgungsunternehmen zeigten bald, dass Trifluoracetat in zahlreichen Wassergewinnungen in NRW in geringen Konzentrationen feststellbar ist.

Verschiedene Eintragspfade kommen als Ursache in Betracht. Eine signifikante Quelle scheint der Abbau von verschiedenen Pflanzenbehandlungs- und Schädlingsbekämpfungsmitteln zu sein.

### Hintergrund und Situationsbeschreibung

Polare und persistente Substanzen stellen für die Wasserwirtschaft eine besondere Herausforderung dar, da die klassischen Trinkwasseraufbereitungsverfahren für diese Stoffe oftmals keinen signifikanten Reduzierungseffekt bewirken. Ein Vertreter dieser Gruppe ist Trifluoracetat (TFA), ein Salz der Trifluoressigsäure, das aufgrund der starken Neigung zur Deprotonierung in der Umwelt nahezu ausschließlich als Trifluoracetat vorliegt.

Im September 2016 wurde TFA erstmals im Neckar in Baden-Württemberg in Konzentrationen von bis zu 100 µg/l im Gewässer festgestellt. Als Verursacher konnte ein industrieller Einleiter am Neckar identifiziert werden, der TFA und weitere Fluorprodukte z.B. als Grundstoff für Arznei- und Pflanzenschutzmittel herstellt.

Die TFA-Einleitungen in den Neckar führten auch im nordrhein-westfälischen Rheinabschnitt zu TFA-Konzentrationen von bis zu 2 µg/l im aus Rheinuferfiltrat gewonnenen Trinkwasser. Nachfolgend wurde TFA auch in vom Rhein unbeeinflussten Trinkwässern festgestellt.

In NRW stammen rund 60 % des Trinkwassers direkt oder indirekt aus Oberflächengewässern. Gleichzeitig ist das Land dicht besiedelt und durch eine hohe Industriedichte geprägt. Darüber hinaus werden 48 % der Landesfläche landwirtschaftlich genutzt.

Um die generelle Betroffenheit in NRW zu klären, wurden die Wasserversorgungsunternehmen (WVU) in NRW frühzeitig gebeten, ggf. vorhandene Analyseergebnisse zu TFA zur Verfügung zu stellen. Parallel wurde das Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz NRW (LANUV) beauftragt, ein

Verfahren zur TFA-Untersuchung in Wasser zu installieren und landesweite Messungen in Oberflächengewässern und Grundwässern durchzuführen.

Bisherige Untersuchungen der WVU wiesen TFA-Konzentrationen in einzelnen Oberflächengewässern bis zu 6,8 µg/l auf. In durch Oberflächenwasser beeinflussten Grundwassermessstellen wurden TFA-Gehalte bis 5 µg/l gemessen und in von Oberflächenwasser unbeeinflussten Grundwassermessstellen TFA-Konzentrationen bis 2,6 µg/l.

Die Messungen in Oberflächengewässer, Grundwasser und Abwasser durch das LANUV bestätigten diese Konzentrationsniveaus (siehe dazu auch Echo-Bericht des LANUV: ([https://www.lanuv.nrw.de/fileadmin/lanuv/analytik/pdf/ECHO\\_Trifluoracetat.pdf](https://www.lanuv.nrw.de/fileadmin/lanuv/analytik/pdf/ECHO_Trifluoracetat.pdf))).

TFA-Konzentrationen oberhalb der Bestimmungsgrenze konnten auch in vielen der bisher untersuchten Roh- und Trinkwässer in NRW festgestellt werden (Abb. 1).

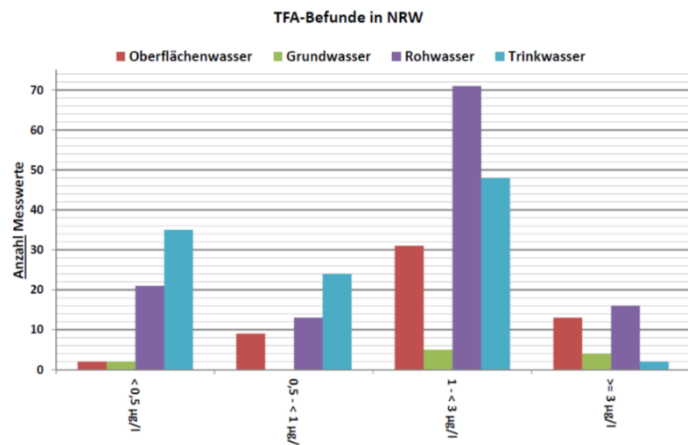


Abb. 1: TFA in Gewässern in NRW, Stand 2017-06

Eine Überschreitung des Ende 2016 neu bewerteten Gesundheitlichen Orientierungswertes (GOW) in Höhe von 3 µg/l wurde im Trinkwasser in NRW allerdings bisher nur für einen Wasserwerksausgang (zwei Messwerte) festgestellt. Bevor dieses Trinkwasser zum Kunden gelangt, wird es mit Wasser eines zweiten, unbelasteten Wasserwerkes gemischt, so dass der GOW im an den Endverbraucher abgegebenen Trinkwasser zuverlässig unterschritten wird.

Nach aktuellem Kenntnisstand besteht daher keine akute Gefährdung der öffentlichen Wasserversorgung in NRW durch

TFA. Dennoch sollten die TFA-Konzentrationen im Wasser reduziert werden. Insbesondere auch vor dem Hintergrund, dass TFA persistent ist und sich in der Umwelt anreichern kann.

Hierzu ist weiterhin ein gemeinsames Vorgehen der Wasserversorger, der Industrie, der Landwirtschaftskammer und der Behörden erforderlich.

Die bisherigen Daten lassen vermuten, dass TFA ein Abbauprodukt zahlreicher Produkte, wie z.B. des Anästhetikums Halothan oder des Kältemittels R-134a ist. Insbesondere Substanzen mit einer Trifluormethylgruppe stehen in Verdacht zu den TFA-Einträgen in die Umwelt beizutragen. Aber auch einige Pflanzenbehandlungs- und Schädlingsbekämpfungsmittel (PBSM) können demnach zu TFA abgebaut werden. Die Trifluormethylgruppe der Wirkstoffe soll die Aufnahme in tierische und pflanzliche Zellen erleichtern und so eine geringere Dosierung ermöglichen. Die European Food Safety Authority (efsa) hat bereits im Jahr 2014 Studien zusammengestellt, in denen die Entstehung von TFA für die Herbizide Benfluralin, Fluometuron, Flurtamone, Haloxyfop-R und Oxyfluorfen sowie für die Fungizide Fluazinam und Trifloxystrobin beobachtet wurde. Eindeutig nachgewiesen wurde TFA bisher aber nur als Metabolit der Herbizide Fluortamone und Flufenacet. Während nach Aussage des Bundesamtes für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit (BVL) die Absatzmengen von Flurtamone zwischen 2012 und 2016 im Wesentlichen gleich blieben, ist für Flufenacet seit dem Jahr 2015 ein deutlicher jährlicher Anstieg zu verzeichnen.

Untersuchungen weiterer Wirkstoffe auf das TFA-Bildungspotenzial liegen derzeit leider noch nicht vor. Hier sind die PBSM-Hersteller aufgefordert, entsprechende Untersuchungen durchzuführen. Nur wenn klar ist, welche PBSM zu TFA abgebaut werden und welche nicht, können Anwendungsempfehlungen sinnvoll angepasst werden. Das BVL plant dazu die Veröffentlichung einer Liste TFA-bildender Wirkstoffe. Dazu sollen die Zulassungsinhaber vom BVL um Stellungnahme zum Bildungspotential ihrer Wirkstoffe aufgefordert werden.

Darüber hinaus wird TFA auch direkt verwendet. Beispielsweise als Lösungsmittel bei der Peptidanalytik. Signifikante Belastungen von Oberflächengewässern durch Kläranlagenabläufe konnten in NRW bisher allerdings nicht nachgewiesen werden. Vielmehr haben Messungen gezeigt, dass die in NRW untersuchten kommunalen Abwässer ähnlich belastet sind wie die Oberflächengewässer und somit wahrscheinlich nicht als Hauptquelle für die Belastung der Gewässer anzusehen sind. Industrielle Produktionen, bei denen TFA freigesetzt wird, sind in NRW bisher nicht bekannt.

Durch zusätzliche TFA-Messungen im Oberflächen-, Grund- und Trinkwasser sollen die Kenntnisse zu möglichen Belastungspfaden weiter vertieft werden.

Auf einem im Frühjahr 2018 stattgefundenen TFA-Fachgespräch im NRW-Umweltministerium wurden mögliche Ursachen und Minderungsstrategien diskutiert. Einvernehmlich wurde festgestellt, dass vertiefte Untersuchungen notwendig sind, um Eintragspfade zu ermitteln und mögliche Minderungsmaßnahmen abzuleiten. Derzeit wird geprüft, welche weiteren Untersuchungen auf Vorkommen und Verbreitung von TFA möglich sind.

## TFA-Bewertung

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

Nach Bekanntwerden der Belastungen im Neckar und Rhein wurde das UBA seitens der Umweltministerien von NRW und Baden-Württemberg gebeten, den GOW für TFA zu überprüfen und ggf. neu zu bewerten. Dafür wurden dem UBA von dem Pflanzenschutzmittelproduzenten Bayer CropScience AG toxikologische Untersuchungsdaten zu TFA zur Verfügung gestellt, die Aussagen zur (sub-) chronischen Toxizität zuließen. Im Ergebnis der Überprüfung wurde der GOW für TFA Ende Dezember 2016 durch das UBA auf 3 µg/l angehoben und im Januar 2017 neu veröffentlicht (<https://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/374/dokumente/gowpsm20170111.pdf>).

Bei längerfristiger Überschreitung des GOW im Trinkwasser sind vorsorgliche Minderungsmaßnahmen zur Wiedereinhaltung des GOW auch ohne direkten Bezug zu einer gesundheitlichen Besorgnis umzusetzen. In Oberflächengewässern, die der Trinkwassergewinnung dienen, ist daher das Ziel, den GOW von 3 µg/l zu unterschreiten.

Für das Schutzgut aquatische Lebensgemeinschaften ist die bisher empfindlichste bekannte Art eine Süßwasseralge mit einem abgeleiteten PNEC (Predicted no effect concentration) von 100 µg/l (0,1 mg/l). Schädliche Auswirkungen auf die Gewässer sind daher nach jetziger Erkenntnislage nicht zu erwarten. Für die NRW-weite Bewertung von TFA für das Schutzgut aquatische Lebensgemeinschaften in Oberflächengewässern wird derzeit ein Präventivwert von 10 µg/l angewendet.

Das UBA hat inzwischen für den Bereich der TFA-Einträge am Neckar einen Maßnahmenwert von 30 µg/l abgeleitet. Parallel wurde durch den einleitenden Betrieb am Neckar eine chronische Studie zur weiteren toxikologischen Bewertung von TFA in Auftrag gegeben. Sobald die Ergebnisse dieser Studie

vorliegen, kann das UBA einen Trinkwasserleitwert für TFA ableiten, der voraussichtlich oberhalb des aktuellen GOW liegen wird.

## Fazit

Für TFA gibt es vermutlich keine natürlichen Eintragsquellen, die zu einer TFA-Belastung in Grundwässern und Flüssen beitragen könnten. Dennoch ist TFA nahezu überall in der Umwelt nachweisbar. Als Abbauprodukt vieler verschiedener Chemikalien mit einer Trifluormethyl-Gruppe, wie z.B. Pflanzenschutzmittel oder Kältemittel, wird es seit Jahrzehnten in die Umwelt eingetragen und angereichert.

Das MULNV NRW wird sich weiterhin dafür einsetzen, dass die Einträge persistenter Spurenstoffe in Gewässer gemäß dem Minimierungsgebot so weit wie möglich vermieden werden. Der vorsorgende Gewässerschutz ist ein wesentlicher und notwendiger Beitrag für eine sichere und nachhaltige Trinkwasserversorgung in NRW, deren hohe Qualität wir auch langfristig erhalten wollen.

## Korrespondenzadresse

Lars Richters  
Referat IV-5 "Oberflächengewässer- und Grundwasser-  
beschaffenheit, Wasserversorgung"  
Ministerium für Umwelt, Landwirtschaft, Natur- und  
Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen  
Schwannstr. 3  
40476 Düsseldorf  
Telefon: 0211/4566-272  
Fax: 0211/4566-976  
E-Mail: [Lars.Richters@mulnv.nrw.de](mailto:Lars.Richters@mulnv.nrw.de)  
Internet: [www.umwelt.nrw.de](http://www.umwelt.nrw.de)

nistischen Grundlagen theoretisch nicht überzeugen können und in der Praxis bestenfalls einen qualitativen Trend korrekt vorhersagen.

Dabei gibt es mittlerweile ein gutes wissenschaftliches Fundament, um das Verteilungsverhalten von Chemikalien ohne großen Aufwand vorherzusagen. Seit den 1990er Jahren wurde weltweit von einigen Forschergruppen ein Ansatz dazu vorangetrieben, der sogenannte LSER (Linear Solvation Energy Relationship) Ansatz. Dieser nutzt zur Beschreibung der gewünschten Verteilungskoeffizienten alle relevanten Wechselwirkungsbeiträge zwischen der Chemikalie und den umgebenden Phasen. Er erreicht eine hohe Vorhersagegenauigkeit im Verteilungskoeffizienten, da die Gleichungen, welche die Wechselwirkungen beschreiben, für verschiedenste Verteilungssysteme mit unterschiedlichen Chemikalien trainiert und validiert wurden. Auf diese Weise lassen sich Verteilungskoeffizienten beispielsweise zwischen einem organischen Lösungsmittel und Wasser oder einem technischen Sorbens und Luft mit einem sehr geringen Fehler vorhersagen. Größer werden die Fehler durch diese Berechnungsmethode erst, wenn eine der Phasen eine komplexe, heterogene Struktur hat, wie dies z.B. bei Huminstoffen und Serum Albumin (Protein) der Fall ist.

Am Helmholtz-Zentrum für Umweltforschung haben wir über die letzten Jahre hinweg alle verfügbaren Gleichungen zur Berechnung auf einer online Plattform zusammengestellt und zusätzliche Tools zur einfachen Anwendung implementiert: <http://www.ufz.de/lserd>. Diese Plattform soll es allen Anwendern ermöglichen, Verteilungskoeffizienten für ihre Anwendungen in kurzer Zeit ohne großen Aufwand zu berechnen. Die Berechnung basiert auf der detaillierten Beschreibung von Wechselwirkungsmöglichkeiten eines Analyten mit den umgebenden Phasen. Dies wird mit sogenannten Substanzdeskriptoren realisiert. Dadurch können die Gleichungen, die ursprünglich mit einem Datensatz aus bestimmten Analyten trainiert wurden und in der Datenbank gespeichert sind, auf jeden weiteren Analyten, für den diese Deskriptoren bekannt sind, angewendet werden. Einzige Einschränkung für diese Methode ist, dass es sich bei dem Analyten um eine organische, neutrale Chemikalie handeln muss.

Online sind diese Deskriptoren für insgesamt 8000 Analyten aufrufbar. Für Chemikalien, die nicht in der Datenbank erfasst sind, wurde eine Vorhersagemethode basierend auf der Struktur der Chemikalie entwickelt: ein Quantitative Structure Property Relationship (QSPR)-Modell. Somit lassen sich die Verteilungskoeffizienten von über 200 erfassten Zweiphasensystemen für beliebige Analyten vorhersagen. Jedoch ist die Vorhersage mit diesen berechneten Deskriptoren ungenauer.

Das Spektrum der Anwendungsmöglichkeiten auf der Plattform ist breit: angefangen von klassischen Lösungsmittel-Wasser und Lösungsmittel-Luft Verteilungen, über technische

Sorbentien, Biophasen und sogar Oberflächen sind viele beschriebene Matrices in der Datenbank zu finden. Neben der Berechnung der Verteilungskoeffizienten für diese diversen Anwendungsbeispiele, sind auch zusätzliche Tools auf der Plattform zu finden, die dem Nutzer die Anwendung der Verteilungskoeffizienten auf spezifische Probleme noch einmal vereinfachen sollen.

So kann zum Beispiel im Extraktionstool das geeignete Lösungsmittel für eine flüssig-flüssig Extraktion gefunden werden. Zudem kann der Anwender das optimale Volumen für die Extraktion berechnen oder eine Optimierung mithilfe des Aussalzeffektes durchspielen und auch Matrixeffekte (durch Huminstoffe im Wasser oder Proteine) mit in die Betrachtung einbeziehen. Das frei verfügbare Onlinetool ermöglicht die Berechnung der optimalen Bedingungen für die flüssig-flüssig Extraktion in wenigen Minuten mit einer Auswahl von über 50 verschiedenen Lösungsmitteln, und erspart damit wochenlanges Ausprobieren im Labor.

Ein weiteres Tool steht zur Beschreibung des Verteilungsverhaltens von Chemikalien in Organismen zu Verfügung. So kann ein Organismus durch den Nutzer in seiner Zusammensetzung selbst definiert werden, oder bereits bestehende Datensätze (z.B. Regenbogenforelle als Modellorganismus in der Ökotoxikologie) gewählt werden. Durch die berechneten Verteilungskoeffizienten erhält der Nutzer nun die Information, in welchem Kompartiment (z.B. Speicherfett oder Transportproteine) sich eine Chemikalie nach der Aufnahme in den Organismus in welchem Ausmaß anreichern wird.

Die Plattform wird stetig weiterentwickelt und an die Bedürfnisse der Nutzer angepasst. Bereits jetzt ist eine Vielzahl von Tools für die verschiedensten Bereiche online verfügbar, die vielen Anwendern das Arbeiten erleichtern soll. Die Plattform LSERD ist bislang kostenfrei nutzbar. Das soll auch in Zukunft so bleiben.

## Korrespondenzadresse

Dr. Nadin Ulrich  
Department Analytische Umweltchemie  
Helmholtz-Zentrum für Umweltforschung GmbH - UFZ  
Permoserstraße 15  
04318 Leipzig  
Telefon: +49 341 235 - 1818  
E-Mail: [nadin.ulrich@ufz.de](mailto:nadin.ulrich@ufz.de)