

TEXTE

177/2021

Abschlussbericht

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

von:

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

Herausgeber:

Umweltbundesamt

TEXTE 177/2021

Ressortforschungsplan des Bundesministeriums für Umwelt,
Naturschutz, nukleare Sicherheit und Verbraucherschutz

Projektnr. 157903

FB000723

Abschlussbericht

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

von

M. Sc. Finnian Freeling, Dr. Marco Scheurer
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

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

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

Durchführung der Studie:

TZW: DVGW-Technologiezentrum Wasser
Karlsruher Straße 84
76139 Karlsruhe

Abschlussdatum:

November 2021 // Juni 2022 Bezeichnung Tabelle 9
korrigiert // Dez. 2023 S.9 und 19 Rechtschreibkorrektur

Redaktion:

Fachgebiet III 1.4 - Stoffbezogene Produktfragen
Gabriele Hoffmann

Publikationen als pdf:

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

ISSN 1862-4804

Dessau-Roßlau, Dezember 2021

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

Dieser Bericht beschreibt die Gehalte und zeitliche Entwicklungen der persistenten und mobilen Substanz Trifluoracetat (TFA), dem Anion der Trifluoressigsäure, in archivierten pflanzlichen Proben der Umweltprobenbank des Bundes. Die erhobenen Zeitreihen der TFA-Gehalte umfassen den Zeitraum von 1989 bis 2020. Der Bericht beschreibt zudem die analytische Methode zur Quantifizierung von TFA in den untersuchten pflanzlichen Matrices und gibt Angaben zur Methodenperformance.

Die TFA-Gehalte untersuchter Blatt- und Nadelproben bewegten sich überwiegend im zwei- bis dreistelligen µg/kg-Bereich (bezogen auf das Trockengewicht). Proben unterschiedlicher Standorte derselben Baumart lagen jeweils in einem ähnlichen Konzentrationsbereich. Die höchsten TFA-Gehalte (bis zu ca. 1000 µg/kg Trockengewicht) wurde in Proben der Pyramidenpappel gefunden.

Für beide Standorte der Pyramidenpappel und für drei der vier untersuchten Standorte der Rotbuche konnte ein statistisch signifikanter Anstieg der TFA-Gehalte innerhalb des Untersuchungszeitraums festgestellt werden. Die Ergebnisse der Nadelproben deuten ebenfalls auf einen Anstieg der TFA-Gehalte hin, wenngleich für diese, aufgrund der geringen Anzahl von Proben, keine statistische Trendbetrachtung möglich war.

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)

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. The studied time series of TFA concentrations covers the period from 1989 to 2020. The report also describes the analytical method used for the quantification of TFA in the studied plant matrices and gives details on the method performance.

The TFA concentrations of the investigated leaf and needle samples were predominantly in a two-to-three-digit µg/kg-range (based on dry weight). Samples from the same tree species but from different locations showed TFA-values in a similar concentration range. The highest TFA concentrations (up to approx. 1000 µg/kg dry weight) were found in samples of the black poplar.

A statistically significant increase in TFA concentrations within the study period was found for both black poplar sites and for three of the four studied European beech sampling sites. The results of the needle samples also indicate an increase in TFA concentration over the study period, although no statistical trend analysis was conducted due to the small number of studied samples studied.

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.....	18
3.2.1 Chemikalien	18
3.2.2 Extraktion.....	18
3.2.3 Instrumentelle Analytik.....	19
3.2.4 Validierung.....	19
4 Ergebnisse	20
4.1 TFA-Gehalte in Blättern.....	20
4.2 TFA-Gehalte in Nadeln	21
4.3 Langzeittrends von TFA in untersuchten Proben.....	22
5 Quellenverzeichnis	24
A Anhang	26

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1:	Standorte der Probenahmegebiete innerhalb Deutschlands. Basiskarte erstellt anhand des europäischen digitalen Höhenmodells EU-DEM (EEA 2016).....	16
Abbildung 2:	Zeitliche Entwicklung der Trifluoracetat-Konzentration in Blättern der Rotbuche für untersuchte Probenahmegebiete. Duplikate sind als arithmetische Mittelwerte der Einzelwerte dargestellt.....	20
Abbildung 3:	Zeitliche Entwicklung der Trifluoracetat-Gehalte in Blättern der Pyramidenpappel für untersuchte Probenahmegebiete. Duplikate sind als arithmetische Mittelwerte der Einzelwerte dargestellt.....	21
Abbildung 4:	Zeitliche Entwicklung der TFA-Gehalte in Nadeln der Waldkiefer und der Gemeinen Fichte. Duplikate sind als arithmetische Mittelwerte der Einzelwerte dargestellt.	22
Abbildung 5:	Detaillkarten des Probenahmegebietes „Nationalpark Berchtesgaden“. Buchenblätterproben wurden auf der Probenahmefläche „Gries oberhalb Schloss“ entnommen.....	26
Abbildung 6:	Detaillkarten des Probenahmegebietes „Nationalpark Bayerischer Wald“. Buchenblätterproben wurden auf der Probenahmefläche „Hang Hochwalddistriktsteig“ entnommen.	26
Abbildung 7:	Detaillkarten des Probenahmegebietes „Nationalpark Harz“. Buchenblätter- und Fichtennadelproben wurden auf der Probenahmefläche „Oberes Ilseinzugsgebiet“ entnommen..	27
Abbildung 8:	Detaillkarten des Probenahmegebietes „Solling“. Buchenblätterproben wurden auf der Probenahmefläche „Sievershausen-Buche“ entnommen.	27
Abbildung 9:	Detaillkarte des Probenahmegebietes „Saarländischer Verdichtungsraum“. Pappelblätterproben wurden auf der Probenahmefläche „Saartal“ entnommen.	28
Abbildung 10:	Detaillkarten des Probenahmegebietes „Verdichtungsraum Leipzig“. Pappelblätterproben wurden auf der Probenahmefläche „Gesamtgebiet Leipzig“ entnommen. Kiefernadelproben stammen von der Fläche „Dübener Heide Mitte“.	28

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1:	Übersicht untersuchter Pflanzenarten, Probenahmegebiete und -jahre. Analysierte Proben sind mit einem „x“ gekennzeichnet. NP: Nationalpark; VR: Verdichtungsraum.....17
Tabelle 2:	Ergebnisse der Mann-Kendall-Tests zur Identifikation zeitlicher Trends von TFA in Zeitreihen untersuchter Pflanzenarten in sechs Probenahmegebieten.23
Tabelle 3:	TFA-Gehalte in µg/kg Trockengewicht in Blattproben der Rotbuche (<i>Fagus sylvatica</i>) im Probenahmegebiet Nationalpark Berchtesgaden. RPD: relative prozentuale Differenz.29
Tabelle 4:	TFA-Gehalte in µg/kg Trockengewicht in Blattproben der Rotbuche (<i>Fagus sylvatica</i>) im Probenahmegebiet Nationalpark Bayerischer Wald. RPD: relative prozentuale Differenz.29
Tabelle 5:	TFA-Gehalte in µg/kg Trockengewicht in Blattproben der Rotbuche (<i>Fagus sylvatica</i>) im Probenahmegebiet Nationalpark Harz. RPD: relative prozentuale Differenz.29
Tabelle 6:	TFA-Gehalte in µg/kg Trockengewicht in Blattproben der Rotbuche (<i>Fagus sylvatica</i>) im Probenahmegebiet Solling. RPD: relative prozentuale Differenz.....30
Tabelle 7:	TFA-Gehalte in µg/kg Trockengewicht in Blattproben der Pyramidenpappel (<i>Populus nigra 'Italica'</i>) im Probenahmegebiet Verdichtungsraum Leipzig. RPD: relative prozentuale Differenz.....30
Tabelle 8:	TFA-Gehalte in µg/kg Trockengewicht in Blattproben der Pyramidenpappel (<i>Populus nigra 'Italica'</i>) im Probenahmegebiet Saarländischer Verdichtungsraum. RPD: relative prozentuale Differenz.....31
Tabelle 9:	TFA-Gehalte in µg/kg Trockengewicht in Nadelproben der Gemeinen Fichte (<i>Picea abies</i>) im Probenahmegebiet Nationalpark Harz. RPD: relative prozentuale Differenz.31
Tabelle 10:	TFA-Gehalte in µg/kg Trockengewicht in Blattproben der Waldkiefer (<i>Pinus sylvestris</i>) im Probenahmegebiet Verdichtungsraum Leipzig. RPD: relative prozentuale Differenz.31

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 Pflanzen ebenfalls zugenommen haben. Bisher existierten keine Untersuchungen hinsichtlich zeitlicher Trends für TFA in Pflanzen und in anderen Biota-Proben.

Dieser Bericht beschreibt die TFA-Gehalte und deren zeitliche Entwicklung in archivierten Pflanzenproben der Umweltprobenbank des Bundes. Untersucht wurden Blatt- bzw. Nadelproben der Baumarten Rotbuche (*Fagus sylvatica*), Pyramidenpappel (*Populus nigra* 'Italica'), Gemeine Fichte (*Picea abies*) und Waldkiefer (*Pinus sylvestris*) von unterschiedlichen Probenahmestellen innerhalb Deutschlands. Die erhobene Zeitreihe der TFA-Gehalte umfasst den Zeitraum von 1989 bis 2020. Der Bericht beschreibt zudem die analytische Methode zur Quantifizierung von TFA in den untersuchten pflanzlichen Matrices und deren Validierung.

Die Validierung der Analysemethode zeigte sowohl für Blatt- als auch Nadelproben eine gute Performance hinsichtlich Blindwertfreiheit, Sensitivität, Genauigkeit/Richtigkeit und Variabilität. Die TFA-Gehalte untersuchter Blatt- und Nadelproben bewegten sich überwiegend im zwei- bis dreistelligen µg/kg-Bereich (bezogen auf das Trockengewicht). Proben unterschiedlicher Standorte derselben Baumart lagen jeweils in einem ähnlichen Konzentrationsbereich. Die höchsten TFA-Gehalte wurde in Proben der Pyramidenpappel gefunden. Hier reichten die Konzentrationen bis knapp über 1000 µg/kg Trockengewicht. Für drei der vier untersuchten Standorte der Rotbuche und für beide Standorte der Pyramidenpappel konnte ein statistisch signifikanter positiver Trend der TFA-Konzentration innerhalb des Untersuchungszeitraums festgestellt werden. Die Ergebnisse der Nadelproben deuteten ebenfalls auf einen Anstieg der TFA-Konzentration im Untersuchungszeitraum hin, wenngleich für diese, aufgrund der geringen Probenanzahl, keine statistische Trendbetrachtung durchgeführt wurde.

Die im Rahmen dieser Studie erhobenen Umweltkonzentrationen von TFA in Blättern und Nadeln stellen einen weiteren Hinweis für das ubiquitäre Auftreten von TFA in der Umwelt dar. Der positive Trend in den Konzentrationen innerhalb des Beobachtungszeitraums deutet zudem auf einen ansteigenden atmosphärischen Eintrag von TFA in die (terrestrische) Umwelt dar. Dies ist insbesondere im Hinblick des prognostizierten Anstiegs 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 plants have also increased. However, so far, no studies have been conducted which investigated temporal trends of TFA in plants and other biota.

This report describes the concentrations and temporal trends of TFA in archived plant samples from the German Environmental Specimen Bank. Leaf and needle samples of the tree species European beech (*Fagus sylvatica*), black poplar (*Populus nigra 'Italica'*), Norway spruce (*Picea abies*) and Scots pine (*Pinus sylvestris*) at different sampling sites within Germany were investigated. The studied time series of TFA concentrations covers the period from 1989 to 2020. The report also describes the analytical method used for the quantification of TFA in studied plant matrices and its validation.

During validation, the method showed good performance in terms of background contamination, sensitivity, accuracy/trueness, and variability when analyzing leaf and needle samples. The TFA concentrations of investigated leaf and needle samples were predominantly in the two-to-three-digit µg/kg-range (based on dry weight). Samples from different locations of the same tree species were each in a similar concentration range. The highest TFA concentrations were found in samples of the black poplar. Here, concentrations ranged to just above 1000 µg/kg dry weight. A statistically significant positive trend in the TFA concentration within the study period was found for three of the four studied European beech sampling sites and for both black poplar sites. The results of the needle samples also indicated an increase in TFA concentration over the study period, although no statistical trend analysis was performed due to the small number of studied samples.

The environmental concentrations of TFA in leaves and needles collected in this study provide further evidence for the ubiquitous occurrence of TFA in the environment. 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 upsurge in the emissions of gaseous precursors of TFA.

1 Einleitung

Die Herkunft von Trifluoracetat (TFA; CF_3COO^-) in der Umwelt ist seit langem ein kontrovers diskutiertes Thema. Ältere Ergebnisse von Ozean-Messkampagnen und der Nachweis von TFA in vorindustriellen Proben deuteten darauf hin, dass TFA natürlicherweise in den Weltmeeren vorkommt (Frank et al. 2002; Scott et al. 2005). Joudan et al. (2021) äußern allerdings in einer aktuellen Publikation erhebliche Zweifel an der Existenz von natürlichem TFA. So seien insbesondere die Datenqualität älterer Untersuchungen und die vorgeschlagenen Bildungsmechanismen zweifelhaft. Auch sei der Nachweis von TFA in Tiefseeproben kein Beweis für dessen dortige natürliche Entstehung, da mehrere Transportmechanismen in der Literatur beschrieben sind, die das Vorkommen von organischen Spurenstoffen in solchen Proben erklären können. Letztendlich sei auch die Unkenntnis über die Herkunft von Teilen des globalen TFA-Budgets kein Beweis für dessen natürliche Entstehung, da dessen Abschätzung mit großen Unsicherheiten verbunden ist und nach wie vor davon ausgegangen werden kann, dass eine große Anzahl noch völlig unbekannter TFA-Präkursoren existiert.

Für die nicht-marine Umwelt bestehen solche Unsicherheiten nicht und die überwiegende Menge an TFA ist auf anthropogene Quellen und den Einsatz von TFA als Industriechemikalie zurückzuführen. Trifluoressigsäure (TFAA; CF_3COOH) ist aktuell (Stand: September 2021) mit einem Tonnageband von 100–1.000 t/a unter REACH registriert. TFA (bzw. TFAA) ist ein wichtiger Ausgangsstoff für die Synthese zahlreicher Substanzen, da damit der Einbau von Trifluormethylgruppen ($-\text{CF}_3$) in komplexe Moleküle realisiert werden kann, die diese wiederum membrangängiger werden lässt. Die Verbindung wird zur Peptidsynthese sowie als Lösungsmittel und Katalysator in Polymerisierungs- und Kondensationsreaktionen verwendet, aber auch in der Produktion von Pharmazeutika und Agrochemikalien. TFA kann somit über industrielle Herstellungsprozesse direkt (primäre Quellen) als auch durch den biologischen Abbau von Vorläuferverbindungen in Kläranlagen oder einer belebten Bodenschicht freigesetzt werden (sekundäre Quellen). Eine sehr häufig diskutierte anthropogene TFA-Quelle ist der abiotische, photolytische Abbau bestimmter halogenierter Gase in der Atmosphäre. Dies sind Gase wie teilhalogenierte Fluorchlorkohlenwasserstoffe (HFCKW), Fluorkohlenwasserstoffe (HFKW) und seit etwa 10 Jahren ungesättigte Fluorkohlenwasserstoffe (uHFKW; im US-amerikanischen Raum auch als Hydrofluorolefine, HFOs bezeichnet). HFCKW und HFKW wurden als Ersatz für die die Ozonschicht schädigenden Fluorchlorkohlenwasserstoffe (FCKW) eingeführt und unter anderem als Kältemittel und Schaumtreibmittel eingesetzt. Mittlerweile werden HFCKW und HFKW oft durch Stoffe der Gruppe der uHFKW, die ein niedriges Treibhauspotential haben, ersetzt.

In der Troposphäre können viele dieser Verbindungen mit Hydroxyl- und Chlorradikalen reagieren und so zu Trifluoracetylchlorid (CF_3COCl) oder Trifluoracetylfluorid (CF_3COF) umgewandelt werden, die wiederum in Gegenwart von Luftfeuchtigkeit schnell zu TFA hydrolysieren (Behringer et al. 2021). Bedingt durch die niedrige Henry-Konstante und die hohe Wasserlöslichkeit wird TFA in erster Linie durch feuchte Deposition aus der Atmosphäre ausgetragen (Bowden et al. 1996). Niederschlag gilt nach aktuellem Kenntnisstand deshalb als die wichtigste diffuse Quelle von TFA für die nichtmarine Umwelt.

Eine 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. Anhand eines sehr umfangreichen Datensatzes konnte gezeigt werden, dass weder zwischen ländlichen und urbanen Gebieten noch zwischen küstennahen und küstenfernen Gebieten statistisch signifikante Unterschiede in den TFA-

Gehalten der dortigen Niederschläge vorhanden sind. 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 eine TFA-Hintergrundbelastung von ca. 0,3–0,4 µg/L in ausschließlich von Niederschlägen beeinflussten Wasserkörpern bedingt (Freeling et al. 2020).

Klein (1997) konnte niederschlagsgewichtete TFA-Gehalte in Bayreuth von 0,079 µg/L (Beobachtungszeitraum: April 1995 bis März 1996) bzw. 0,106 µg/L (Oktober 1995 bis September 1996) nachweisen. Eine ähnliche niederschlagsgewichtete durchschnittliche TFA-Konzentration von 0,116 µg/L wurde für die Schweiz für den Zeitraum von Mai 1996 und Juli 1997 ermittelt. In der aktuellen Studie von Freeling et al. (2020) lag die niederschlagsgewichtete durchschnittliche TFA-Konzentration für Deutschland bei 0,335 µg/L. Diese mittlere Konzentration ist drei- bis viermal höher als in den genannten Monitoringstudien von 1995/96, was auf einen deutlichen Anstieg der TFA-Niederschlagskonzentrationen in Deutschland innerhalb der letzten Jahrzehnte hinweist. Die Beobachtung stehen zudem 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. Bei einer in China durchgeführten Studie wurde zwischen 2002 und 2012 bereits ein 17-facher Anstieg der TFA-Konzentration in urban geprägten Wasserkörpern ermittelt, der überwiegend auf einen Anstieg der atmosphärischen Deposition von TFA innerhalb dieses Zeitraums zurückgeführt wurde (Zhai et al. 2015).

TFA wurde bereits in Pflanzen detektiert. Diese Gehalte sind, neben Einträgen aus anderen Quellen wie v.a. Pestizide, 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 per- und polyfluorierte Alkylverbindungen (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 hingegen nur in Pflanzenproben gefunden, die von den kontaminierten Standorten stammten. Die höchsten Konzentrationen wurden in den untersuchten blättrigen Matrices nachgewiesen und betrugen 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.

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 Pflanzen könnten steigende Einträge von TFA infolge der atmosphärischen Deposition zu einem Anstieg der TFA-Konzentration in Pflanzen führen. Systematische Monitoringdaten zum Anstieg von TFA in Pflanzen und anderen Biota innerhalb der letzten Dekaden liegen bisher nicht vor.

Ziel des Forschungsprojektes war es deshalb, Pflanzenproben verschiedener Baumarten der Umweltprobenbank des Bundes (UPB) aus unterschiedlichen Jahren und Probenahmegebieten auf ihre TFA-Gehalte zu untersuchen, um die Ergebnisse zeitnah in aktuelle Diskussionen zur Verwendung fluorierter Kälte- und Treibmittel einbringen zu können.

Hierzu sollte eine am TZW: DVGW-Technologiezentrum Wasser entwickelte, validierte und etablierte Analysemethode zur Quantifizierung von TFA in gefriergetrockneten Pflanzenproben nach Sacher et al. (2019) eingesetzt werden. Die Analysemethode sollte darüber hinaus auf ihre Anwendbarkeit auf Nadelbaumproben getestet werden, da vermutet wurde, dass Nadeln von Fichte und Kiefer verschiedene Baumharze enthalten, die sich negativ auf die chromatographische Trennung sowie auf die Ionisierung von TFA im Electrospray-Interface des eingesetzten Tandem-Massenspektrometers auswirken können.

Material und Methodik

Probenahme

Der auf TFA analysierte Probensatz umfasst 49 Laubbaumproben und 6 Nadelbaumproben aus der Umweltprobenbank (UPB). Folgende Baumarten aus den Probenahmegebieten Nationalpark Berchtesgaden, Nationalpark Bayerischer Wald, Nationalpark Harz, Solling, Verdichtungsraum Leipzig und dem Saarländischen Verdichtungsraum wurden untersucht: Rotbuche (*Fagus sylvatica*, n=25), Pyramidenpappeln (*Populus nigra 'Italica'*, n=24), Gemeine Fichte (*Picea abies*, n=3), Waldkiefer (*Pinus sylvestris*, n=3). Die Methodenentwicklung und -validierung erfolgte anhand von Buchenblätterproben aus dem Bornhöveder Seegebiet (Probenahme: 1987) und Nadelproben der Gemeinen Fichte aus dem Nationalpark Berchtesgaden (Probenahme: 1985). Die jährliche Probenahme für die Laubbaumarten Rotbuche und Pyramidenpappeln erfolgte im Spätsommer von August bis Mitte September vor Beginn der Blattverfärbung. Gesammelt wurden die Blätter ohne Stiel. Proben der Nadelbaumarten Gemeine Fichte und Waldkiefer wurden im Frühjahr ab März bis Ende Mai vor Beginn des Neuaustriebs genommen. 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 untersuchten Probenahmegebiete innerhalb Deutschlands. Detailausschnitte der Probenahmeflächen innerhalb der Probenahmegebiete sind im Anhang (Abbildung 5–Abbildung 10) aufgeführt. Tabelle 1 enthält eine Übersicht über die in diesem Projekt 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. NP: Nationalpark; VR: Verdichtungsraum.

Baumart	Probenahmegebiet	1989	1990	1991	1992	1993	1994	1995	1996	1997	1998	1999	2000	2001	2002	2003	2004
Rotbuche	NP Berchtesgaden		x										x				
Rotbuche	NP Bayerischer Wald	x											x				
Rotbuche	NP Harz			x									x				
Rotbuche	Solling											x					
Pyramidenpappel	VR Leipzig			x				x			x		x			x	
Pyramidenpappel	Saarländischer VR			x				x			x		x			x	
Gemeine Fichte	NP Harz				x												
Waldkiefer	VR Leipzig				x												
Baumart	Probenahmegebiet	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014	2015	2016	2017	2018	2019	2020
Rotbuche	NP Berchtesgaden		x						x		x		x		x		
Rotbuche	NP Bayerischer Wald		x						x				x		x		
Rotbuche	NP Harz		x			x			x				x		x		
Rotbuche	Solling			x						x				x		x	
Pyramidenpappel	VR Leipzig		x			x		x		x			x		x		x
Pyramidenpappel	Saarländischer VR		x			x		x		x			x		x		x
Gemeine Fichte	NP Harz														x		x
Waldkiefer	VR Leipzig														x	x	

Messverfahren und Validierung

Chemikalien

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

Extraktion

Die beschriebene Extraktionsmethode für gefriergetrocknete Pflanzenmatrices wurden im Rahmen eines früheren Forschungsprojektes am TZW entwickelt und validiert (Sacher et al. 2019) und bereits in einem weiteren Forschungsvorhaben zur Extraktion von TFA aus diversen blättrigen Pflanzenmatrices erfolgreich angewandt (Behringer et al. 2021).

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 ursprüngliche in Sacher et al. (2019) beschriebene Methode sieht eine Probeneinwaage von 1 g vor. Aufgrund der geringen Masse an verfügbarem Probenmaterial wurde in dieser Studie die Einwaage auf 0,25 g vermindert und analog dazu das Volumen an Extraktionsmittel verringert. Da das Massenverhältnis zwischen Probe und Extraktionsmittel erhalten blieb, ist von keiner Veränderung der Sensitivität der Analysemethode auszugehen. Durch die geringe durchschnittliche Partikelgröße des sehr fein vermahlenen Pflanzenmaterials kann zudem davon ausgegangen werden, dass die entnommenen Aliquote die chemische Zusammensetzung der Gesamtprobe ausreichend genau repräsentieren. Die üblicherweise in Pflanzenmaterial anzutreffenden TFA-Gehalte erlaubten eine fünffache Verdünnung des vereinten Extrakts mit Reinstwasser. Die Injektion des verdünnten Extraktes verhindert eine übermäßige Matrixbelastung des Analysesystems.

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 vier 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 unverdünntes 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.

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.

Validierung

Die Validierung der Analysemethode basierte auf der Extraktion von Buchenplätterproben aus dem Bornhöveder Seegebiet (Probenahme: 1987) sowie anhand von Fichtennadelproben aus dem Nationalpark Berchtesgaden (Probenahme: 1985). Für jeden Typ Pflanzenmatrix (Blätter bzw. Nadeln) wurden jeweils dieselben Parameter zur Methodvalidierung erhoben. Die genannten Matrices wurden ausgewählt, da bei diesen von einer niedrigen TFA-Belastung ausgegangen wurde.

Die Ableitung der Bestimmungsgrenze erfolgte anhand der in der DIN 32645 beschriebenen Leerwertmethode, indem jede der zwei Matrices in siebenfacher Ausführung eingewogen, extrahiert und auf TFA analysiert wurde. Der α -Fehler wurde auf 0,1 festgelegt. Die für die Leerwertmethode benötigte Geradensteigung wurde aus der Analyse von elf Kalibrierpunkten (20, 50, 100, 200, 500, 700, 1000, 2000, 3000, 5000, 10000; jeweils in ng/L; Standards angefertigt in Reinstwasser) und anschließender einfacher linearer Regression abgeleitet. Als Maß der Reproduzierbarkeit wurde der Variationskoeffizient der ermittelten TFA-Konzentration bei siebenfacher Analyse derselben Probe berechnet. Die Richtigkeit der Methode, ausgedrückt als mittlere prozentuale Wiederfindung, wurde durch Analyse von sieben weiteren Proben, die zuvor jeweils mit einer bekannten Konzentration an TFA versetzt wurden, ermittelt.

Für Baumblätter lag der Variationskoeffizient der ermittelten TFA-Gehalte mit 4 % in einem sehr guten Bereich. Die abgeleitete Bestimmungsgrenze von TFA für Baumblätter betrug 18 µg/kg Trockengewicht (TG), bei einer Wiederfindung von 99 %. Für Baumnadeln wurde ebenfalls ein Variationskoeffizient von 4 % erreicht. Die Bestimmungsgrenze von TFA für Baumnadeln betrug 30 µg/kg TG, bei einer Wiederfindung von 106 %. Die Ergebnisse bestätigen, 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.

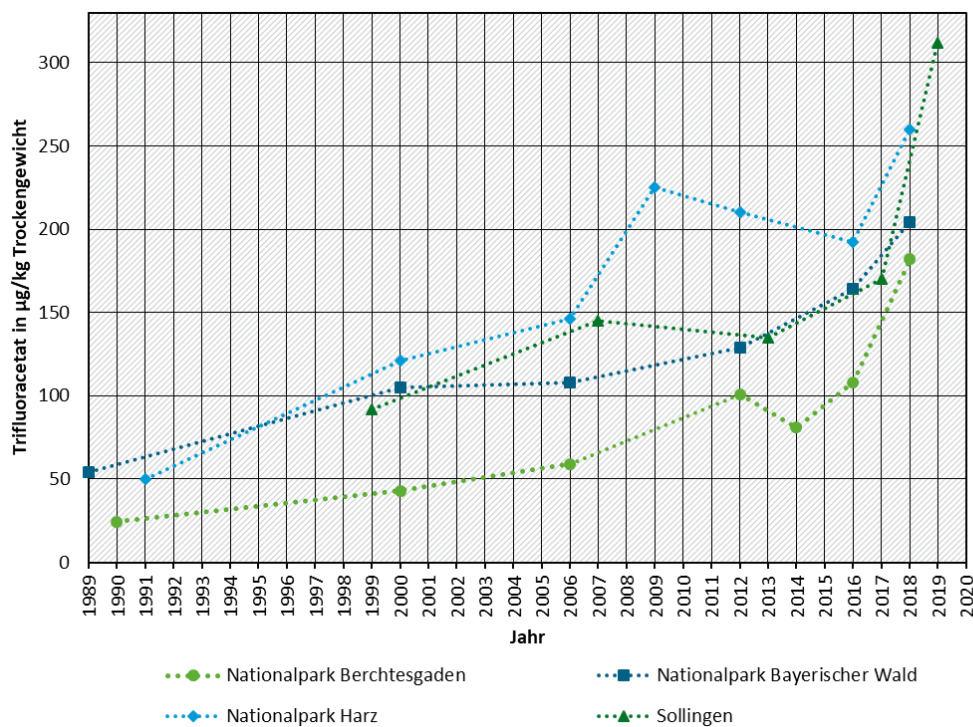
Zur weitergehenden Überprüfung der TFA-Methode wurde die erste und letzte Umweltprobe (d. h. das erste und letzte beprobte Jahr) eines jeden Probenahmestandortes jeweils in doppelter Ausführung eingewogen, extrahiert und analysiert. Anschließend wurde die relative prozentuale Differenz (RPD) eines jeden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

Ergebnisse

TFA-Gehalte in Blättern

Die TFA-Gehalte der untersuchten Blattproben bewegten sich alle im zwei- bis dreistelligen $\mu\text{g}/\text{kg}$ -Bereich (bezogen auf das Trockengewicht TG). Proben unterschiedlicher Standorte derselben Baumart lagen jeweils in einem ähnlichen Konzentrationsbereich. Die Konzentrationen der Rotbuchenproben bewegten sich zwischen 24 $\mu\text{g}/\text{kg}$ TG (1989; Nationalpark Berchtesgaden) und 312 $\mu\text{g}/\text{kg}$ TG (2019; Solling) (Abbildung 2). Paarweise durchgeführte Wilcoxon-Rangsummentests deckungsgleicher Jahre (2000, 2006, 2012, 2016, 2018) offenbarten einen signifikanten Unterschied ($p < 0,05$) in den Mediankonzentrationen von TFA in Buchenblättern der Standorte Nationalpark Berchtesgaden und Nationalpark Harz. Die mittlere RPD der Replikate der Buchenblätter ($n=8$) betrug lediglich 2,3 % (Maximum: 7,6 %). Dies verdeutlicht erneut eine gute Übereinstimmung der Ergebnisse der aus der Gesamtprobe gebildeten Probenaliquote. Die Ergebnisse in tabellarischer Form finden sich in Tabelle 3 bis Tabelle 6 im Anhang.

Abbildung 2: Zeitliche Entwicklung der Trifluoracetat-Gehalte in Blättern der Rotbuche für untersuchte Probenahmegebiete. Duplikate sind als arithmetische Mittelwerte der Einzelwerte dargestellt.



Quelle: eigene Darstellung, TZW Karlsruhe

Gegenüber den Proben der Rotbuche lagen die TFA-Gehalte in den Proben der Pyramidenpappeln auf einem allgemein höheren Niveau. Diese lagen zwischen 156 $\mu\text{g}/\text{kg}$ TG (1991; Saarländischer Verdichtungsraum) und 1058 $\mu\text{g}/\text{kg}$ TG (2020; Saarländischer Verdichtungsraum) (Abbildung 3). Paarweise durchgeführte Wilcoxon-Rangsummentests deckungsgleicher Jahre (1991, 1995, 1998, 2000, 2003, 2006, 2009, 2012, 2016, 2018, 2020) zeigten auf einem Signifikanzniveau von $\alpha=0,05$ keine signifikanten Unterschiede in den

Mediankonzentrationen von TFA in Pappelblättern der Standorte Verdichtungsraum Leipzig und Saarländischer Verdichtungsraum. Die mittlere RPD der Replikate der Pappelblätter (n=4) betrug 2,3 %. Die Ergebnisse in tabellarischer Form finden sich in Tabelle 7 und Tabelle 8 im Anhang.

Abbildung 3: Zeitliche Entwicklung der Trifluoracetat-Gehalte in Blättern der Pyramidenpappel für untersuchte Probenahmegebiete. Duplikate sind als arithmetische Mittelwerte der Einzelwerte dargestellt.

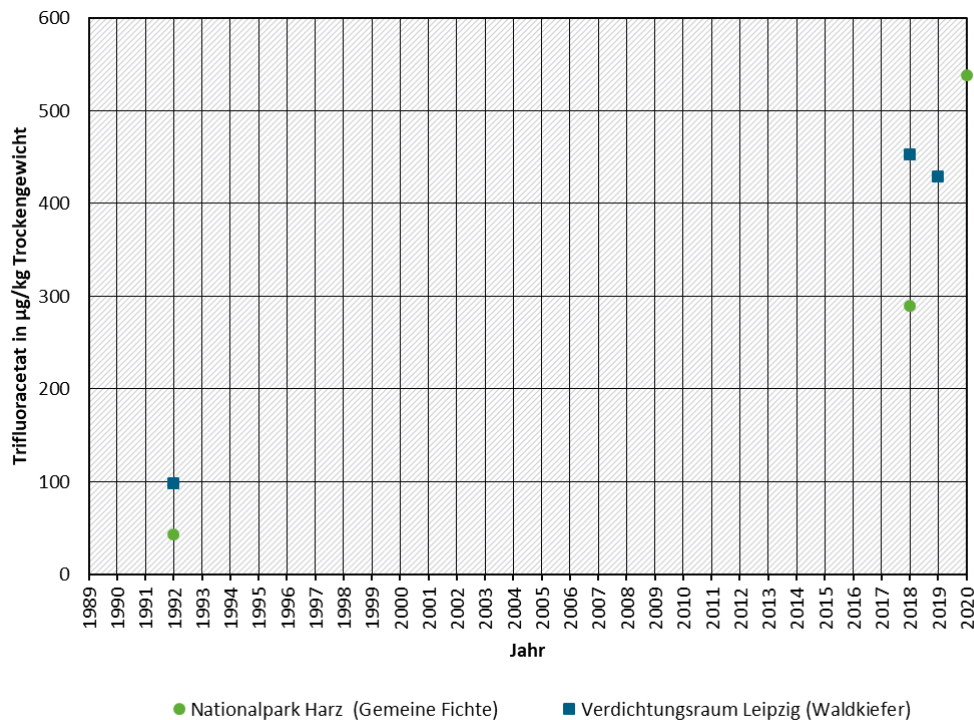


Quelle: eigene Darstellung, TZW Karlsruhe

TFA-Gehalte in Nadeln

Die TFA-Gehalte untersuchter Nadelproben lagen ebenfalls im zwei- bis dreistelligen µg/kg-Bereich (bezogen auf das TG). Die TFA-Gehalte der Nadeln der Gemeinen Fichte aus dem Nationalpark Harz bewegten sich zwischen 43 µg/kg TG (1992) und 538 µg/kg TG (2020). Die mittlere RPD der Replikate der Fichtennadeln (n=2) betrug 1,1 %. Eine ähnliche Konzentrationsspanne wiesen die Nadelproben der Waldkiefer aus dem Verdichtungsraum Leipzig auf (98 µg/kg TG (1992) bis 453 µg/kg TG (2019)) (Abbildung 4). Die mittlere RPD der Replikate der Kiefernadeln (n=2) lag bei 3,6 %. Die Ergebnisse in tabellarischer Form finden sich in Tabelle 9 und Tabelle 10 im Anhang.

Abbildung 4: Zeitliche Entwicklung der TFA-Gehalte in Nadeln der Waldkiefer und der Gemeinen Fichte. Duplikate sind als arithmetische Mittelwerte der Einzelwerte dargestellt.



Quelle: eigene Darstellung, TZW Karlsruhe

Langzeittrends von TFA in untersuchten Proben

Zur Identifikation zeitlicher Trends in den Zeitreihen der TFA-Gehalte der Laubbaumblätter wurde für jeden Standort und 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.

Mit Ausnahme des Standorts Solling wurden an allen untersuchten Laubbaum-Standorten signifikante ($p < 0,05$) positive zeitliche Trends der TFA-Konzentration durch den Mann-Kendall-Test angezeigt. Die Steigungen der Theil-Sen-Linien lagen zwischen $4,1 \text{ (}\mu\text{g/kg TG)/a}$ und $24,3 \text{ (}\mu\text{g/kg TG)/a}$ (Tabelle 2). Die Ergebnisse deuten demnach auf einen signifikanten Anstieg der TFA-Gehalte in Pflanzenproben innerhalb des Untersuchungszeitraums hin. Diese Beobachtung steht in Einklang mit Hinweisen zum Anstieg der TFA-Gehalte im Niederschlag in Deutschland seit Mitte der 1990er-Jahre (Freeling et al. 2020).

Für die Nadelbaumarten wurden aufgrund der geringen Zahl an Datenpunkten keine statistischen Tests durchgeführt.

Tabelle 2: Ergebnisse der Mann-Kendall-Tests zur Identifikation zeitlicher Trends von TFA in Zeitreihen untersuchter Pflanzenarten in sechs Probenahmegebieten.

Pflanzenart	Probenahmegebiet	Kendalls Tau	p-Wert	Steigung in (µg/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

Kendalls Tau: Rangkorrelationskoeffizient nach Kendall; p-Wert: Signifikanzwert; Steigung: Steigung der Theil-Sen-Linie

Einige Standorte (Pyramidenpappel: Saarländischer Verdichtungsraum (Tabelle 7) und Verdichtungsraum Leipzig (Tabelle 8); Rotbuche: Nationalpark Berchtesgaden (Tabelle 3), Nationalpark Harz (Tabelle 5) und Solling (Tabelle 6)) zeigten keinen weiteren Anstieg bzw. einen relativen Rückgang der TFA-Gehalte im Zeitraum von ca. 2009 bis 2016 (Pyramidenpappeln) bzw. 2007 bis 2016 (Rotbuchen), während in den Folgejahren ein erneuter starker Anstieg in der TFA-Gehalte zu verzeichnen ist. Dies kann damit erklärt werden, dass in einer Trendbetrachtung außer dem Zeitfaktor zahlreiche weitere Variablen (sog. exogene Variablen), die häufig zufälliger, physikalischer Natur sind, oft einen beträchtlichen Einfluss auf die Reaktionsvariable haben. Eine Erklärung in der diskontinuierlichen Entwicklung der TFA-Gehalte liegt möglicherweise in besonderen meteorologischen Bedingungen (solare Einstrahlung, Niederschlagsmenge, Evaporation, etc.) in diesen Jahren, da davon auszugehen ist, dass diese sowohl die Bildung von TFA aus Vorläufersubstanzen in der Atmosphäre, die Deposition von TFA, als auch pflanzenphysiologische Prozesse (Biomassezuwachs, Transpirationsleistung, etc.) auf einer großen räumlichen Skalenebene maßgeblich steuern.

Durch Messungen von weiteren Blattproben aus Jahren zwischen den hier gemessenen Jahrgängen könnten die Zeitreihen verfeinert werden. Für die Nadelproben könnte die Messung von Proben in dazwischenliegenden Jahren den Befund der ansteigenden TFA-Gehalte konsolidieren.

Basierend auf den Ergebnissen dieser Studie ist davon auszugehen, dass eine weitere Zunahme des atmosphärischen Eintrags von TFA ebenfalls zu einem Anstieg der TFA-Gehalte in Pflanzenproben (und möglicherweise anderer Biota) führen wird.

2 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.; Rüdenauer, I.; Gartiser, S. (2021): Persistente Abbauprodukte halogenierter Kälte- und Treibmittel in der Umwelt: Art, Umweltkonzentrationen und Verbleib unter besonderer Berücksichtigung neuer halogenierter 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, SETAC, Pensacola, Brüssel, 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, Elsevier, Amsterdam, 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: EurlSrm_residue-Observation_TFA-DFA.
- 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, ASC Publications, Washington, DC, S. 11210 – 11219.
- 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, Environ Sci Process Impacts.
- 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.
- 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, Pergamon-Elsevier Science Ltd, Oxford, Vereinigtes Königreich, S. 460 – 471.

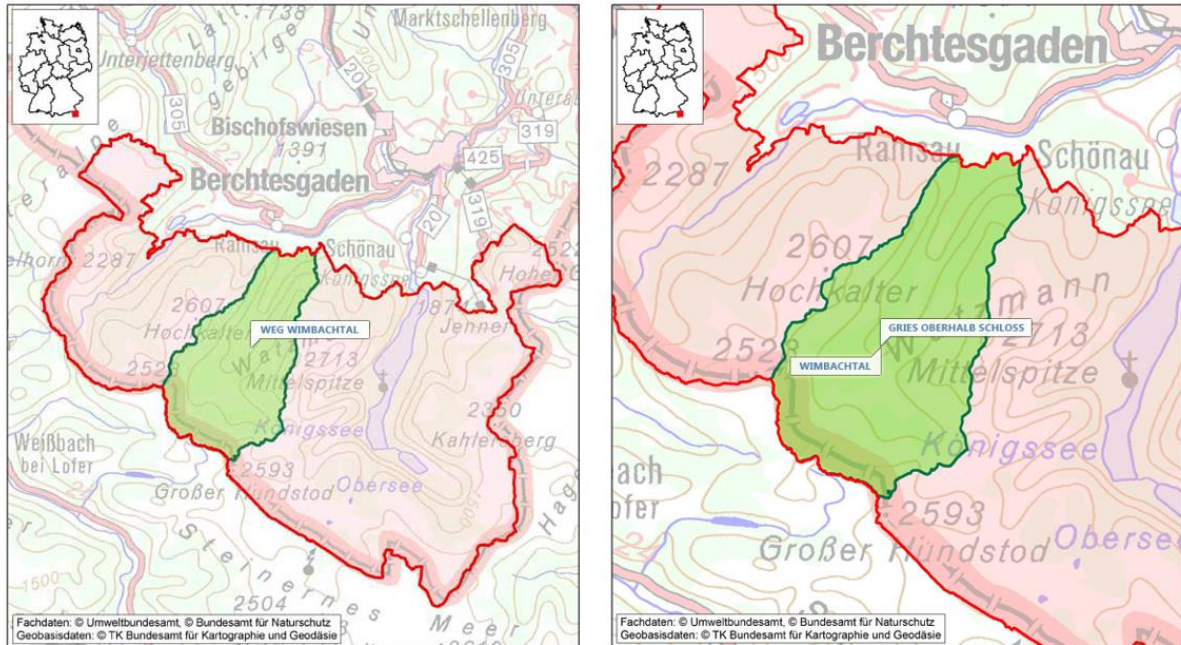
Scott, B.F.; Macdonald, R.W.; Kannan, K.; Fisk, A.; Witter, A.; Yamashita, N.; Durham, L.; Spencer, C.; Muir, D.C.G. (2005): Trifluoroacetate profiles in the Arctic, Atlantic, and Pacific Oceans. In: *Environmental science & technology*, 39, 17, Environ Sci Technol, S. 6555 – 6560.

Zhai, Z.; Wu, J.; Hu, X.; Li, L.; Guo, J.; Zhang, B.; Hu, J.; Zhang, J. (2015): A 17-fold increase of trifluoroacetic acid in landscape waters of Beijing, China during the last decade. In: *Chemosphere*, 129, Chemosphere, S. 110 – 117.

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.

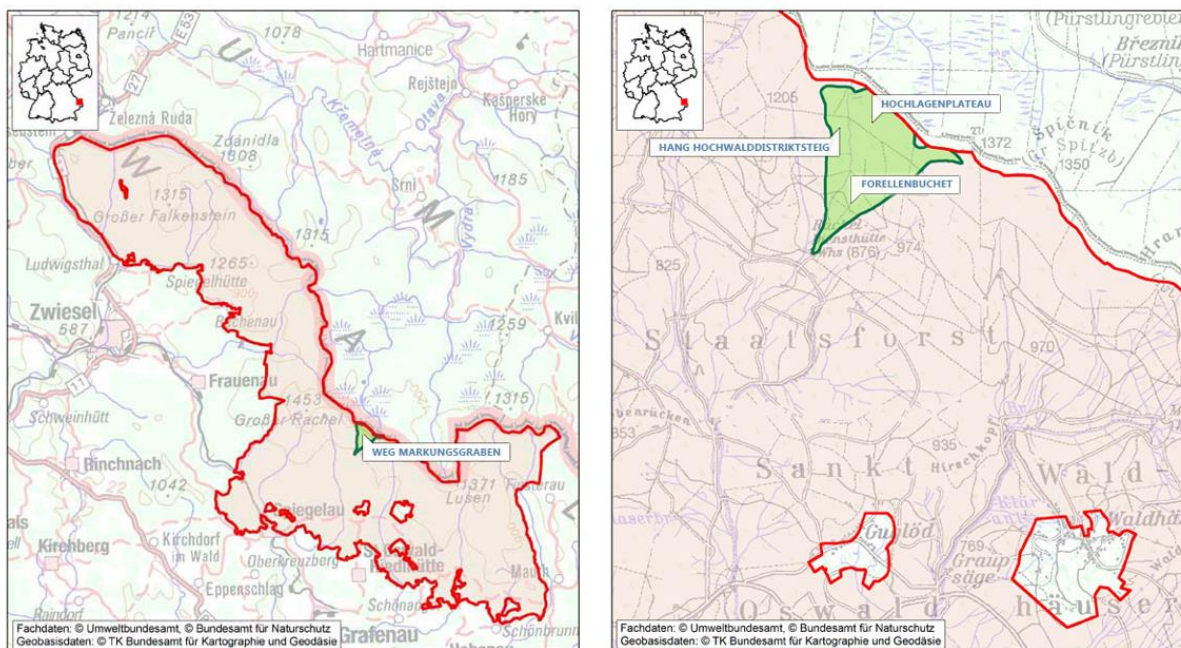
A Anhang

Abbildung 5: Detailkarten des Probenahmegebietes „Nationalpark Berchtesgaden“.
Buchenblätterproben wurden auf der Probenahmefläche „Gries oberhalb Schloss“ entnommen.



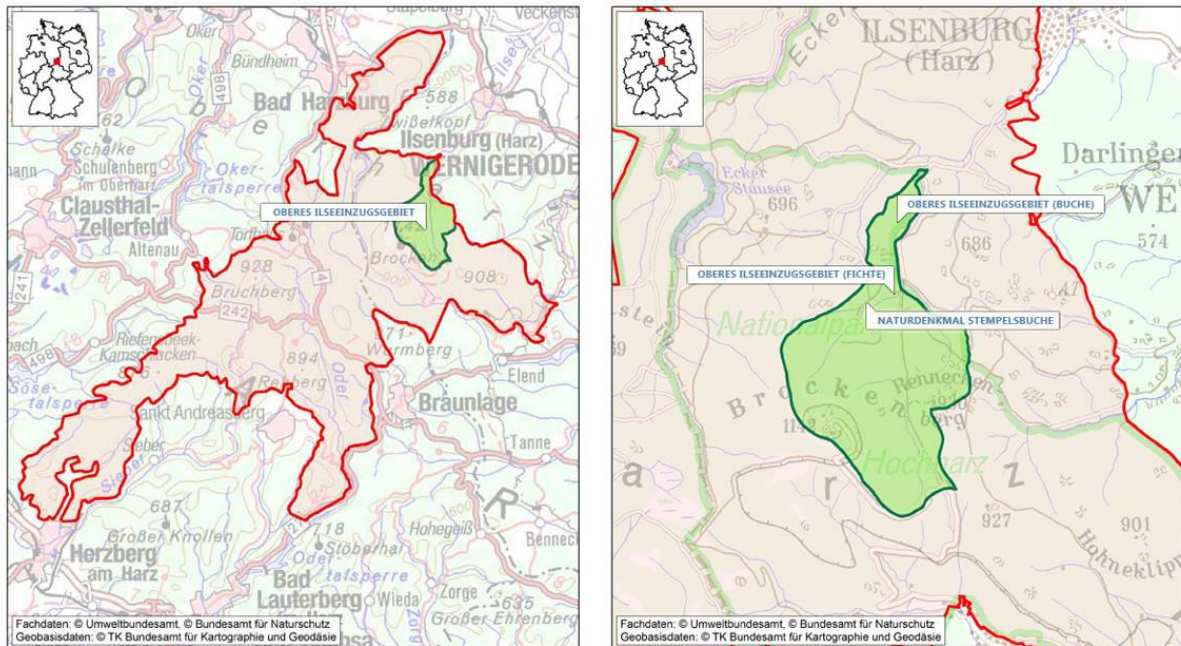
Quelle: Umweltprobenbank des Bundes, https://www.umweltprobenbank.de/de/documents/profiles/sampling_areas

Abbildung 6: Detailkarten des Probenahmegebietes „Nationalpark Bayerischer Wald“.
Buchenblätterproben wurden auf der Probenahmefläche „Hang Hochwalddistriktsteig“ entnommen.



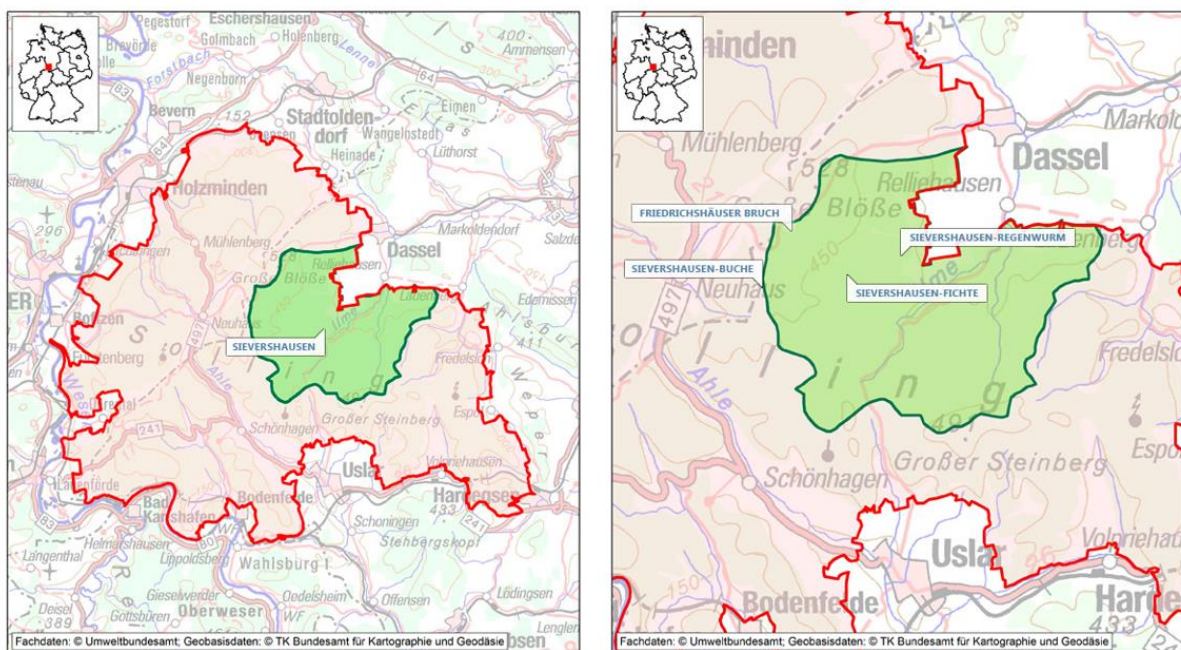
Quelle: Umweltprobenbank des Bundes, https://www.umweltprobenbank.de/de/documents/profiles/sampling_areas

Abbildung 7: Detailkarten des Probenahmegebietes „Nationalpark Harz“. Buchenblätter- und Fichtennadelproben wurden auf der Probenahmefläche „Oberes Ilseeinzugsgebiet“ entnommen.



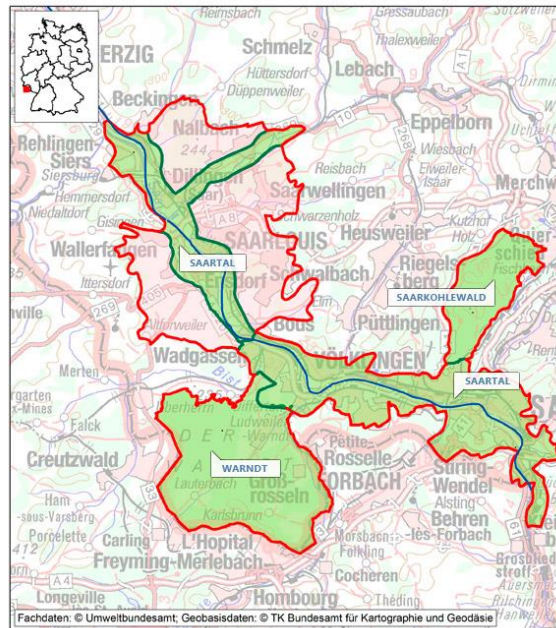
Quelle: Umweltprobenbank des Bundes, https://www.umweltprobenbank.de/de/documents/profiles/sampling_areas

Abbildung 8: Detailkarten des Probenahmegebietes „Solling“. Buchenblätterproben wurden auf der Probenahmefläche „Sievershausen-Buche“ entnommen.



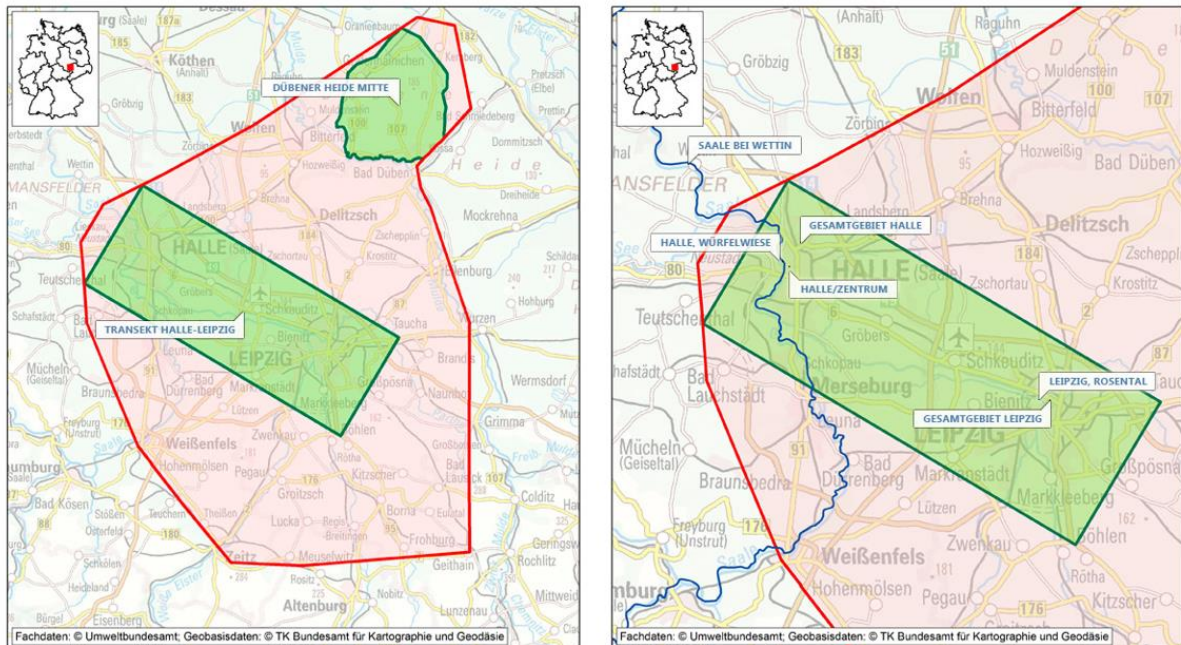
Quelle: Umweltprobenbank des Bundes, https://www.umweltprobenbank.de/de/documents/profiles/sampling_areas

Abbildung 9: Detailkarte des Probenahmegebietes „Saarländischer Verdichtungsraum“.
Pappelblätterproben wurden auf der Probenahmefläche „Saartal“ entnommen.



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

Abbildung 10: Detailkarten des Probenahmegebietes „Verdichtungsraum Leipzig“.
Pappelblätterproben wurden auf der Probenahmefläche „Gesamtgebiet Leipzig“ entnommen. Kiefernadelproben stammen von der Fläche „Dübener Heide Mitte“.



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

Tabelle 3: TFA-Gehalte in µg/kg Trockengewicht in Blattproben der Rotbuche (*Fagus sylvatica*) im Probenahmegebiet Nationalpark Berchtesgaden. RPD: relative prozentuale Differenz.

Jahr	Mittelwert	Replikat 1	Replikat 2	RPD in %
1990	24,5	24	25	2
2000	43	-	-	-
2006	59	-	-	-
2012	101	-	-	-
2014	81	-	-	-
2016	108	-	-	-
2018	182	181	183	1

Tabelle 4: TFA-Gehalte in µg/kg Trockengewicht in Blattproben der Rotbuche (*Fagus sylvatica*) im Probenahmegebiet Nationalpark Bayerischer Wald. RPD: relative prozentuale Differenz.

Jahr	Mittelwert	Replikat 1	Replikat 2	RPD in %
1989	54	54	54	<1
2000	105	-	-	-
2006	108	-	-	-
2012	129	-	-	-
2016	164	-	-	-
2018	204	203	205	1

Tabelle 5: TFA-Gehalte in µg/kg Trockengewicht in Blattproben der Rotbuche (*Fagus sylvatica*) im Probenahmegebiet Nationalpark Harz. RPD: relative prozentuale Differenz.

Jahr	Mittelwert	Replikat 1	Replikat 2	RPD in %
1991	50	48	52	8
2000	121	-	-	-
2006	146	-	-	-
2009	225	-	-	-
2012	210	-	-	-
2016	192	-	-	-
2018	260	264	256	3

Tabelle 6: TFA-Gehalte in µg/kg Trockengewicht in Blattproben der Rotbuche (*Fagus sylvatica*) im Probenahmegebiet Solling. RPD: relative prozentuale Differenz.

Jahr	Mittelwert	Replikat 1	Replikat 2	RPD in %
1999	92	94	90	4
2007	145	-	-	-
2013	135	-	-	-
2017	170	-	-	-
2019	312	312	312	<1

Tabelle 7: TFA-Gehalte in µg/kg Trockengewicht in Blattproben der Pyramidenpappel (*Populus nigra 'Italica'*) im Probenahmegebiet Verdichtungsraum Leipzig. RPD: relative prozentuale Differenz.

Jahr	Mittelwert	Replikat 1	Replikat 2	RPD in %
1991	253,5	251	256	2
1995	199	-	-	-
1998	285	-	-	-
2000	464	-	-	-
2003	498	-	-	-
2006	490	-	-	-
2009	675	-	-	-
2011	440	-	-	-
2013	366	-	-	-
2016	698	-	-	-
2018	942	-	-	-
2020	972	964	980	2

Tabelle 8: TFA-Gehalte in µg/kg Trockengewicht in Blattproben der Pyramidenpappel (*Populus nigra 'Italica'*) im Probenahmegebiet Saarländischer Verdichtungsraum. RPD: relative prozentuale Differenz.

Jahr	Mittelwert	Replikat 1	Replikat 2	RPD in %
1991	156,5	158	155	2
1995	200	-	-	-
1998	240	-	-	-
2000	281	-	-	-
2003	319	-	-	-
2006	526	-	-	-
2009	665	-	-	-
2011	486	-	-	-
2013	386	-	-	-
2016	394	-	-	-
2018	676	-	-	-
2020	1058	1038	1078	4

Tabelle 9: TFA-Gehalte in µg/kg Trockengewicht in Nadelproben der Gemeinen Fichte (*Picea abies*) im Probenahmegebiet Nationalpark Harz. RPD: relative prozentuale Differenz.

Jahr	Mittelwert	Replikat 1	Replikat 2	RPD in %
1992	43	43	43	<1
2018	290	-	-	-
2020	538,5	542	535	1

Tabelle 10: TFA-Gehalte in µg/kg Trockengewicht in Blattproben der Waldkiefer (*Pinus sylvestris*) im Probenahmegebiet Verdichtungsraum Leipzig. RPD: relative prozentuale Differenz.

Jahr	Mittelwert	Replikat 1	Replikat 2	RPD in %
1992	98,5	95	102	7
2018	453	-	-	-
2019	429,5	430	429	<1