Zeitschrift: Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und Hygiene = Travaux de chimie alimentaire et d'hygiène

Herausgeber: Bundesamt für Gesundheit

Band: 82 (1991)

Heft: 5

Artikel: Trichloressigsäure in Oberflächen-, Grund- und Trinkwässern = Trichloroacetic acid in surface, ground and drinking waters

Autor: Artho, Anna / Grob, Konrad / Giger, Peter

DOI: https://doi.org/10.5169/seals-982426

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Mehr erfahren

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. En savoir plus

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. Find out more

Download PDF: 10.07.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, https://www.e-periodica.ch

Mitt. Gebiete Lebensm. Hyg. Band **82**, 487–491 (1991)
Eingegangen 12. Juli 1991. Angenommen 16. Juli 1991

Kurze Mitteilung – Communication brève

Trichloressigsäure in Oberflächen-, Grund- und Trinkwässern

Trichloroacetic Acid in Surface, Ground, and Drinking Waters

Anna Artho, Konrad Grob und *Peter Giger*
Kantonales Laboratorium, Zürich

Einleitung

Trichloressigsäure (TCA) wurde in den späten vierziger Jahren als Herbizid eingeführt, wird aber seit zwei Jahrzehnten kaum mehr als solches eingesetzt. Trotzdem sind die Konzentrationen von TCA in Wässern typischerweise zwischen 0,1 und 1 µg/l, zumeist also über dem für Pestizide geltenden Toleranzwert. Die heute in der Umwelt beobachtete TCA stammt aus der Umsetzung von Tetrachlorethylen und 1,1,1-Trichlorethan mit Hydroxylradikalen (1).

Frank et al. haben durch Begasungsversuche und Korrelationen von Belastung und beobachteten Schäden gezeigt, dass Tetrachlorethylen wahrscheinlich an der Auslösung der verbreitet beobachteten Baum-(Wald-)schäden beteiligt ist (2–4). Nadelverluste korrelieren mit den Konzentrationen von TCA in den Nadeln (5), wobei im Schwarzwald bis zu 120 µg/kg gefunden wurden. TCA ist ebenfalls in den Blättern von Laubbäumen nachweisbar. Die Tatsache, dass auch in Nadeln aus den Appalachen (USA) über 20 µg/kg TCA nachweisbar ist, zeigt die ubiquitäre Verbreitung des Herbizids.

Die Bedeutung der Umweltbelastung mit TCA geht auch aus einer einfachen Abschätzung hervor: Wird das in der Schweiz verbrauchte (und letztlich an die Luft abgegebene) Tetrachlorethylen (ca. 15000 t) zu 80% zur TCA umgesetzt und gleichmässig über die Fläche der Schweiz (ca. 41000 km^2) verteilt, so gehen jährlich ungefähr 3 kg TCA pro Hektare nieder. *Frank* (6) schätzte die entsprechenden Mengen für Westdeutschland auf 5 kg/ha. Bei einmaliger Gabe reichen aber bereits 2–3 kg/ha TCA zur Vernichtung der meisten Pflanzen.

Methode

Eine von *Frank et* al. (5) für die Bestimmung von TCA in Tannennadeln beschriebene Methode wurde an die Wasseranalytik angepasst. Alle Glaswaren wurden bei 100 °C ausgeheizt (wodurch allfällig vorhandenes TCA zersetzt wird). 20 ml einer Wasserprobe wurden 3 g Natriumchlorid, 10 Tropfen konz. Schwefelsäure und 2 µl einer Lösung von internem Standard (100 µg/ml des Natriumsalzes der Dichlorpropionsäure, DPA, als Säure berechnet) zugesetzt. Dann wurde zweimal mit 1 ml Methyl-*tert.*-butylether (MTBE, puriss., Fluka) extrahiert (1 min auf Vibrator-Mixer). Zur Methylierung der Carboxylgruppe wurde Diazomethan durch die vereinten Extrakte geleitet, bis die Lösung gelblich blieb. Blindproben («blanks») wurden mit den Reagenzien und dem Lösungsmittel sowie mit ausgekochtem Wasser gefahren.

Die GC-Analyse erfolgte auf einem modifizierten Carlo Erba 2100 Gerät mit ECD 400 (Argon/Methan, 30 ml/min) und mit einer 30 m x 0,29 mm i.d. Glaskapillare, belegt mit einem 2-µm-Film von PS-255 (einem Methylsilikon). Eingangsdruck: 0,5 bar (Wasserstoff). 2 µl splitlose (60 s) Einspritzung bei offener Ofentür, dann 5 °/min von 40 bis 200 °C. Zur Eichung des Responsefaktors wurden 10 µg/l TCA und DPA einem «sauberen» Wasser zugesetzt und wie oben beschrieben aufgearbeitet. Das Peakflächenverhältnis TCA:DPA betrug 4,0.

Resultate

Wasserproben wurden im Februar/März 1991 erhoben. Wie die Tabelle 1 zeigt, bewegten sich die gefundenen TCA-Konzentrationen in 7 von 9 Proben ungechlorter Wässer im Bereich einiger 0,1 µg/l, in den meisten Fällen also über dem für Pestizide geltenden Toleranzwert. Das Leitungswasser Nr. 5 war mit keinen Desinfektionsmitteln behandelt, während Nr. 4 leicht gechlort wurde (wie auch von anderen Studien bekannt ist (7, 8), erhöht die Chlorung des Wassers die TCA-Konzentration).

Bei der Wasserprobe Wädenswil Nr. 8.1 handelt es sich um eine Probe von der Seeoberfläche aus dem Uferbereich in der Nähe der Wasserfassung des Seewasserwerkes Appital. Die nicht gechlorte Probe 8.2 wurde unmittelbar neben der Rohwasseransaugstelle des Wasserwerkes Appital 30 m unter der Wasseroberfläche entnommen. Die Probe 8.3 besteht aus an der gleichen Stelle angesaugtem gechlortem Seewasser. Chlorung erhöhte die TCA-Konzentration um einen Faktor mehr als 30. Dieses Wasser wurde mit Aluminiumsulfat geflockt und zur pH-Korrektur mit Calciumhydroxid versetzt. Nach einer Schnellfiltration durch ein Zweischichtfilter wurde es ozoniert und über einen Aktivkohlefilter geleitet. Zum Netzschutz wurde dem Reinwasser (Probe 8.4) eine Spur Chlordioxid zugegeben, welches nach dem Chlor/Chlorit-Verfahren hergestellt wurde. Durch die ganze Aufbereitung sank die TCA-Konzentration wieder um einen Faktor 3.

Tabelle 1. Konzentrationen von Trichloressigsäure (TCA [µg/l]) in einigen Zürcher Wasserproben. Wasserfassung Höhe über Meer (m)

Nr.	Wasser	Ort	TCA	Höhe	Wasserbildung
1	Bachwasser	Winterthur	< 0,1	445	Wald
2	Quellwasser	Oberengstringen	0,2	550	Wald
3	Grundwasser	Hittnau	0,4	660	Wiese, Acker, Wald
4	Leitungswasser	Richterswil	0,6	500	Wiese, Acker, Wald
5	Leitungswasser	Ossingen	0,3	420	Wiese, Acker, Wald
6	Grundwasser	Affoltern a. A.	0,6	480	Wiese, Acker
7	Quellwasser	Fehraltorf	0,3	590	Wiese, Acker
8.1	Seeoberfläche	Wädenswil	0,15	407	
8.2	Seewasser 30 m	Wädenswil	< 0,1		
8.3	gechlort	Wädenswil	3,0		
8.4	Reinwasser	Wädenswil	1,0		

Diskussion

TCA wird im Boden decarboxyliert, was zu hohen Chloroformkonzentrationen in der Bodenluft führt (9). Deswegen sind TCA-Konzentrationen im Niederschlagswasser meistens höher als im Grundwasser. *Renner* und *Mühlhausen* (10) fanden in Regenwässern an 8 verschiedenen westdeutschen Standorten im Mittel 1,6 (0,1–3,0) µg/l TCA. Im Bodensickerwasser lagen die Werte im Mittel knapp unter 1 µg/l, in 3 Grundwässern noch bei 0,04–0,3 µg/l.

Chlorung eines Wassers kann die TCA-Konzentration stark erhöhen: Wie *Lahl* et al. (7) zeigten, traten in 7 deutschen Schwimmbadwässern Konzentrationen von 18–136 µg/l auf. In 9 im Laboratorium gechlorten Oberflächenwässern aus Carolina, USA, schwankten die Gehalte zwischen etwa 100 und 2000 µg/l; in normal aufbereiteten Trinkwässern der gleichen Gegend zwischen 4,2 und 53,8 (Mittel ca. 30 µg/l) (8).

Die gefundenen TCA-Konzentrationen sind noch erstaunlich gering, wenn man die Menge der aus Tetrachlorethylen und 1,1,1-Trichlorethan entstehenden TCA auf die Niederschlagsmenge umrechnet. Bei einem jährlichen Niederschlag von rund 1 m und unter Voraussetzung, dass alle «hausgemachte» TCA in der Schweiz niederginge, müsste die TCA-Konzentration im Regenwasser in der Grössenordnung von 500 µg/l liegen. Dieser Vergleich zeigt, dass nur ein geringer Teil der TCA aus der Atmosphäre gewaschen wird. Ein namhafter Teil dürfte zerfallen, bevor sie ausgewaschen wird oder (evtl. via eines lipophileren TCA-Vorläufers [6]) direkt von den Pflanzen aufgenommen werden.

Man mag einwenden, dass der Toleranzwert für Pestizide nicht für TCA anwendbar sei, da TCA nicht mehr als Pestizid benutzt wird und offensichtlich aus Tetrachlorethylen und 1,1,1-Trichlorethan stammt. Andererseits sollten aber diese hohen Konzentrationen auf die Umweltbelastung vor allem mit Tetrachlorethylen

hinweisen. Wegen der hohen Konzentrationen von TCA in Pflanzen sowie der hohen Phytotoxizität sollte TCA jedenfalls mehr Beachtung finden, was natürlich vor allem Konsequenzen für die Verwendung von Tetrachlorethylen hat. Da keine Immissionsgrenzwerte für Tetrachlorethylen gelten, können heute Beschränkungen nur mit übermässiger Belastung von Lebensmitteln (11) oder der Überschreitung des Pestizidtoleranzwertes begründet werden.

Zusammenfassung

Die Konzentrationen der Trichloressigsäure (TCA) überschritten in 7 von 9 analysierten zürcherischen Trink-, Grund- und Oberflächenwässern den Toleranzwert für Pestizide (0,1 µg/l). TCA wird heute zwar nicht mehr als Herbizid eingesetzt, sondern stammt aus dem Abbau von Tetrachlorethylen und 1,1,1-Trichlorethan, ist aber das wahrscheinlich wichtigste ubiquitäre Herbizid in unserer Umwelt. Eine Senkung der TCA-Belastung würde vor allem eine Einschränkung des Tetrachlorethylenverbrauchs bedingen.

Résumé

Dans 7 de 9 échantillons d'eau de boisson, d'eaux souterraines et superficielles zurichois analysés, les concentrations en acide trichloracétique (TCA) étaient plus élevées que la valeur de tolérance pour pesticides (0,1 µg/l). Le TCA n'est plus utilisé aujourd'hui comme pesticide, mais provient de la dégradation du perchloréthylène et du trichloro-1,1,1-éthane. Cependant, le TCA est probablement toujours le pesticide le plus répandu. Il faudrait limiter l'utilisation du perchloréthylène afin de réduire la contamination par TCA.

Summary

Concentrations of trichloroacetic acid (TCA) in 7 of 9 local water samples (drinking waters, ground and surface waters) exceeded the limit for pesticides (0.1 µg/l). TCA is no longer used as a herbicide, but is a degradation product of tetrachloroethylene and 1,1,1-trichloroethane. However, it is probably the most widely spread herbicide in our environment. A decrease of the TCA pollution would primarily call for a reduction of the tetrachloroethylene consumption.

Literatur

1. *Frank, W.* and *Frank, H.:* Concentrations of airborne C1- and C2-halocarbons in forest areas in West Germany: Results of three campaigns in 1986, 1987 and 1988. Atmosph. Environm. **24A**, 1735–1739 (1990).
2. *Frank, H.* and *Frank, W.:* Photochemical activation of chloroethenes leading to destruction of photosynthetic pigments. Experientia **42**, 1267–1269 (1986).
3. *Frank, H.:* Neuartige Waldschäden und luftgetragene Chlorkohlenwasserstoffe. Z. Umweltchem. Ökotox. **4**, 7–11 (1989).

4. *Frank, H.* and *Frank, W.:* Uptake of airborne tetrachloroethene by spruce needles. Environ. Sci. Technol. **23**, 365–367 (1989).
5. *Frank, H., Vincon, A., Reiss, J.* and *Scholl, H.:* Trichloroacetic acid in the foliage of forest trees. HRC **13,** 733–736 (1990).
6. *Frank, H.:* Airborne chlorocarbons, photooxidants, and forest decline. Ambio **20**, 13–18 (1991).
7. *Lahl, U., Stachel, B., Schröer, W.* und *Zeschmar, B.:* Bestimmung halogenorganischer Säuren in Wasserproben. Z. Wasser-, Abwasser-Forsch. **17,** 45–49 (1984).
8. *Norwood, D.L., Christman, R.F., Johnson, J.D.* and *Hass, J.R.:* Using isotope dilution mass spectrometry to determine aqueous trichloroacetic acid. J. AWWA **78**, 175–180 (1986).
9. *Frank, H., Frank, W.* and *Thiel, D.:* C1- and C2-halocarbons in soil-air of forests. Atmosph. Environm. **23**, 1333–1335 (1989).
10. *Renner, I.* und *Mühlhausen, D.:* Immissionsbelastungen – Konsequenzen für die Grundwasserqualität. Untersuchungen zu halogenorganischen Verbindungen hinsichtlich ihres Pfades vom Regen in das Grundwasser. VDI-Berichte Nr. 745, 483–495 (1989).
11. *Grob, K., Artho, A.* und *Egli, J.:* Verunreinigung von Lebensmitteln mit Perchlorethylen aus der Luft: Begrenzung für die Luft statt für die Lebensmittel. Mitt. Gebiete Lebensm. Hyg. **82**, 56–65 (1991).

Dr. Konrad Grob
Anna Artho
Peter Giger
Kantonales Laboratorium
Postfach
CH-8030 Zürich