

# 3

## TFA-UNTERSUCHUNGEN IM RHEINEINZUGSGEBIET

**Heinz Jürgen Brauch, Michael Feig,  
Karsten Nödler und Marco Scheurer**

*DVGW-Technologiezentrum Wasser (TZW)*

*Karlsruher Straße 84*

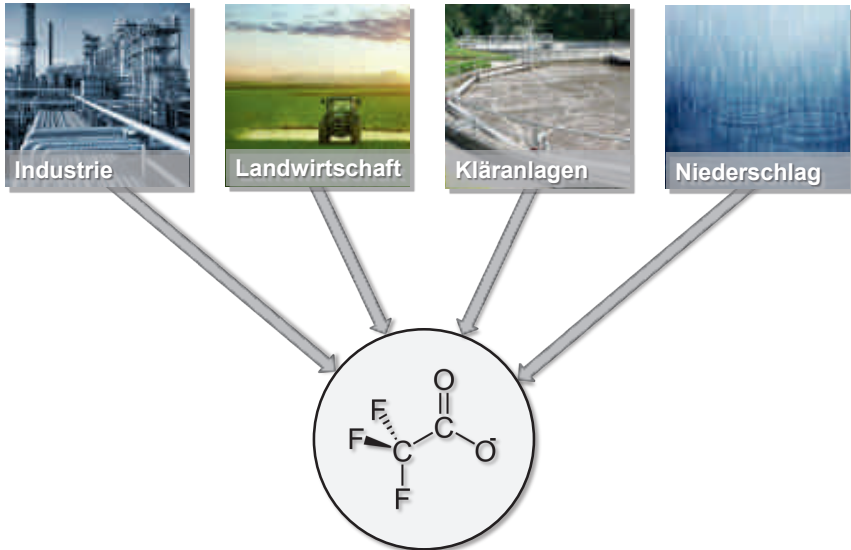
*76139 Karlsruhe*

### 3.1 Einleitung

Trifluoracetat (TFA) ist das Salz der Trifluoressigsäure und liegt in der aquatischen Umwelt als Anion vor. TFA wird als sehr persistent und mobil eingeschätzt. Trifluoressigsäure wird weltweit überwiegend zur Produktion von Pflanzenschutz- und Arzneimittelwirkstoffen verwendet, da durch die Einführung der  $\text{CF}_3$ -Gruppe in die entsprechenden Moleküle die Wirksamkeit verbessert wird. Bei der europäischen Chemikalienagentur ECHA sind für Trifluoressigsäure und das entsprechende Kaliumsalz (TFA-K) jährliche Import bzw. Produktionsmengen von 1000 - 10.000 t gelistet. Hauptproduzent von Trifluoressigsäure in Europa ist die Firma Solvay Fluor GmbH, deren TFA-Einleitungen am Neckar die Trinkwasserqualität in der Region Heidelberg/ Mannheim und weiter unterhalb der Einmündung des Neckars in den Rhein beeinträchtigt haben.

Obwohl durch eine Reihe von Maßnahmen und Anforderungen der zuständigen Behörden, intensive Kontakte von ARW und AWBR mit der Solvay Fluor GmbH und durch eine erweiterte Abwasserbehandlung die TFA-Konzentrationen im Vergleich zu 2016 zum Teil deutlich zurückgegangen sind, werden die derzeit vorliegenden TFA-Konzentrationen in Neckar und Rhein immer noch maßgeblich von den Direkteinleitungen der Firma beeinflusst.

Als Eintragungspfade von TFA in die aquatische Umwelt wurden, wie aus Bild 3.1 ersichtlich ist, neben der Industrieeinleitung durch Solvay Fluor GmbH weitere Emissionsquellen identifiziert. Seit Jahren ist bekannt, dass sehr leichtflüchtige fluoridierte Verbindungen photochemisch in der Atmosphäre zu TFA transformiert und mit dem Niederschlag wieder in die terrestrische und aquatische Umwelt eingetragen werden. Vor allem als Kältemittel in vielen mobilen und stationären Klimaanlageanlagen, als Treibmittel in der Schaumstoffherstellung und als Testmittel für Rauchmelder sowie als Dosieraerosole für Arzneimittel und Inhalationsanästhetika in der Medizin finden sie heute eine weit verbreitete Anwendung. Dabei überwiegt bei weitem der Einsatz als Kältemittel in Klimaanlageanlagen, der zu einem deutlichen Anstieg der Produktion und Verwendung beigetragen hat.



**Bild 3.1:** Quellen für TFA-Vorkommen in der Umwelt

Während vor der Jahrtausendwende noch die sogenannten Fluorkohlenwasserstoffe (FCKW) als Kältemittel eingesetzt wurden, ist inzwischen ihr Einsatz durch das Montreal-Protokoll zum Schutz der Ozonschicht weitgehend reduziert und weltweit verboten. Bereits seit Beginn der 90er Jahre wurden als Ersatzstoffe die teilhalogenierten Fluorkohlenwasserstoffe (HFKW) eingesetzt, die heute noch zum Großteil als Kältemittel in stationären und mobilen Kälte- und Klimaanlage verwendet werden. Die wichtigste Verbindung ist dabei noch immer 1,1,1,2-Tetrafluorethan (R134a). Aufgrund ihres vergleichsweise hohen Treibhauspotenzials werden inzwischen in der EU und weltweit als wichtige Ersatzstoffe die ungesättigten Fluorkohlenwasserstoffe (Hydrofluorolefine – HFO) entwickelt. Insbesondere bei PKW- Klimaanlage muss seit Januar 2017 das neue Kältemittel R1234yf (2,3,3,3-Tetrafluorpropen) aufgrund von EU-Vorgaben eingesetzt werden.

Die ungesättigten HFO haben im Gegensatz zu R134a (1,1,1,2-Tetrafluorethan) sehr kurze atmosphärische Lebensdauern (meist nur wenige Tage) und weisen daher deutlich geringere Treibhauspotenziale als die HFKW auf. Allerdings wird das neue Kältemittel R1234yf fast vollständig zu TFA transformiert, was dazu führt, dass zukünftig die TFA-Emissionen allein durch die erforderliche Umstel-

lung bei neuen PKWs in Europa auf bis zu 19.000 t pro Jahr ansteigen, was 5-fach höher ist als die bisher emittierten TFA-Mengen von R134a.

Ein weiterer, zunehmend wichtigerer Eintragspfad für TFA insbesondere in das Grundwasser ist die Verwendung von fluorhaltigen Pflanzenschutzmitteln mit  $CF_3$ -Strukturen, da TFA bei Abbau- und Transformationsprozessen im Boden wieder freigesetzt wird und relativ rasch aufgrund der hohen Persistenz und Mobilität die zur Trinkwassergewinnung genutzten Grundwasserressourcen erreicht. Zahlreiche Untersuchungen in verschiedenen Bundesländern haben erkennen lassen, dass bei Vorfeld-, Roh- und Grundwasseruntersuchungen (auch in Wasserschutzgebieten) erhöhte TFA-Konzentrationen festzustellen sind. Neben den atmosphärischen Einträgen von TFA sind daher immer häufiger Beeinträchtigungen der Grundwasserbeschaffenheit durch den Einsatz von fluorierten Pflanzenschutzmitteln lokal und regional zu beachten. Etwa 40 % der in Deutschland zugelassenen Pflanzenschutzmittel verfügen im Molekül über entsprechende  $CF_3$ -Strukturen und sind daher als potenzielle Vorläufersubstanzen (Präkursoren) für TFA-Befunde einzustufen.

Auch Kläranlagen sind relevante Eintragspfade für TFA in die Gewässer. Durch biologische und oxidative Prozesse bei der Abwasserbehandlung wird beispielsweise aus Arzneimittelwirkstoffen und anderen Vorläufersubstanzen mit  $CF_3$ -Strukturen TFA freigesetzt und in die Oberflächengewässer eingetragen. Bei orientierenden Untersuchungen des TZW lagen die TFA-Gehalte der Kläranlagenabläufe in der Regel zum Teil deutlich höher als die entsprechenden Zulaufwerte. Festzuhalten ist, dass TFA aufgrund der hohen Persistenz und Mobilität inzwischen verbreitet in Oberflächen- und Grundwasserressourcen nachgewiesen werden kann.

### 3.2 Befunde und Entwicklung

Nach dem Bekanntwerden der TFA-Einleitungen am oberen Neckar haben die Arbeitsgemeinschaften der Wasserwerke TFA an den Hauptmessstellen in ihr Untersuchungsprogramm aufgenommen. Zusätzliche Untersuchungen zur Dokumentation des Verlaufs dieser Schadstoffbelastung erfolgen seitdem an den Messstellen Mannheim/Neckar (AWBR) und Wiesbaden/Rhein (ARW). Somit verfügen ARW und AWBR über eigenständige und unabhängige Daten als

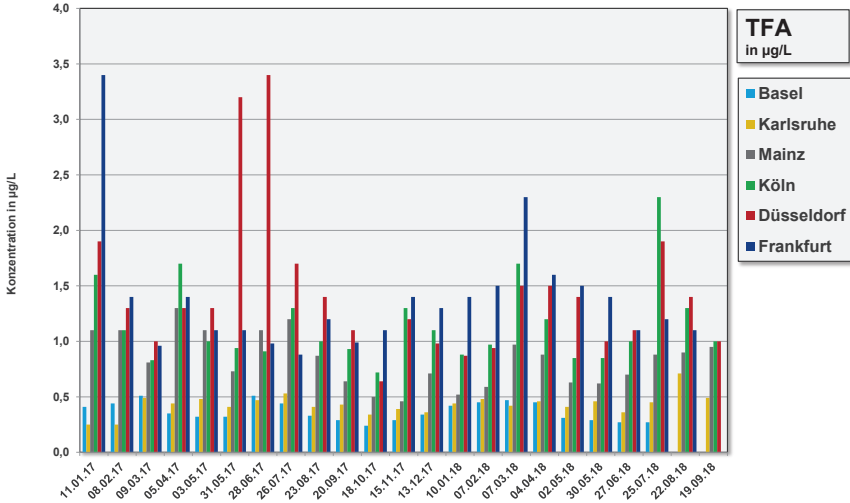
Grundlage für Gespräche mit Behörden und Verursacher. In Tabelle 1 sind die Mittel- und Maximalwerte dieser Untersuchungen dokumentiert.

**Tabelle 3.1:** Tabelle 1: Mittel- und Maximalwerte von TFA an den Messstellen von ARW und AWBR

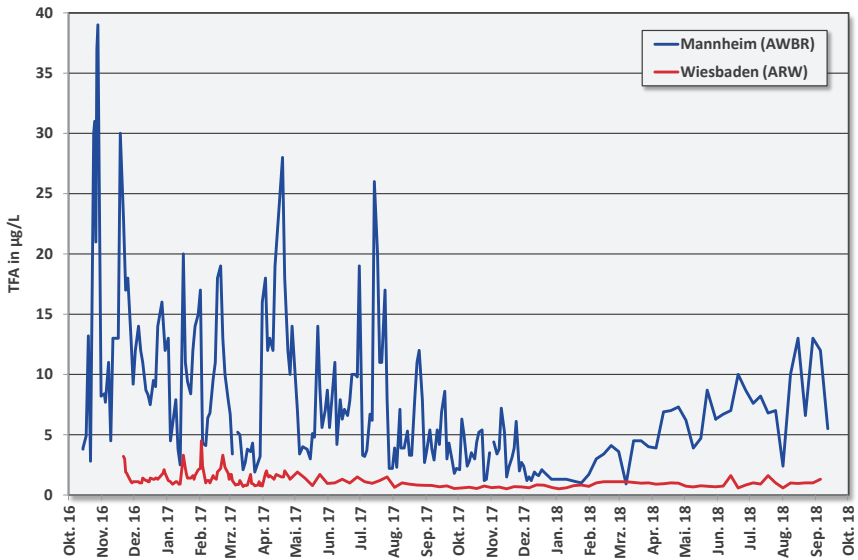
	2016		2017		2018	
	Mw.	Max.	Mw.	Max.	Mw.	Max.
Basel	-	-	0,37	0,51	0,37	0,47
Karlsruhe	-	-	0,40	0,53	0,47	0,71
Mannheim/Neckar	14	39	6,9	28	5,4	13
Mainz	-	-	0,89	1,3	0,72	0,97
Wiesbaden	1,5	3,2	13	4,5	0,9	1,6
Köln	-	-	1,1	1,7	1,2	2,3
Düsseldorf	-	-	1,6	3,4	1,3	1,9
Frankfurt/Main	-	-	1,3	3,4	1,5	2,3

Der Tabelle 3.1 kann entnommen werden, dass nach Bekanntwerden der TFA-Einträge und den folgenden Gesprächen eine Reduzierung der TFA-Konzentrationen an den betreffenden Messstellen erfolgt ist. Dies ist vor allem auf die Verlagerung der TFA-Herstellung nach Frankreich zurückzuführen. Die verbleibende und aus Sicht der Wasserversorger noch immer zu hohe Belastung des Neckars zeigt Maximalkonzentrationen von TFA, die es weiter zu reduzieren gilt.

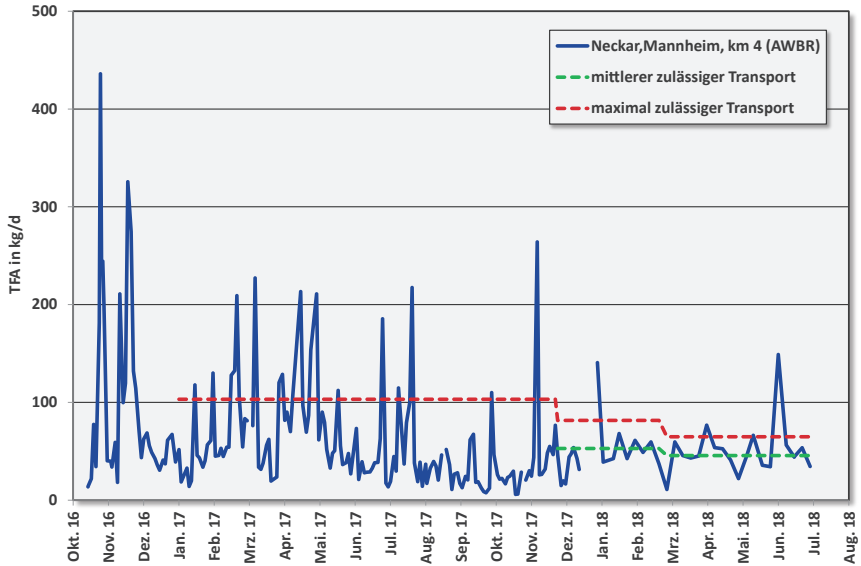
In Bild 3.2 sind die Untersuchungsdaten von ARW und AWBR am Rhein dargestellt. Sie spiegeln das auch von anderen Gewässern bekannte Belastungsniveau mit TFA aus den verschiedenen oben beschriebenen Quellen wider. Die Zunahme im Rheinlängsprofil ist ebenfalls deutlich zu erkennen und der Anstieg auf der Rheinstrecke Karlsruhe bis Mainz auf den Einfluss des Neckars zurückzuführen. Am Oberrhein liegen die Werte im Bereich unterhalb 0,5 µg/L und erreichen am Niederrhein Werte um 1 µg/L und darüber. Auf diesem Niveau liegen auch die Befunde im Main.



**Bild 3.2:** TFA-Befunde an den Messstellen von ARW und AWBR (2017 – 2018)



**Bild 3.3:** TFA-Dauerbeobachtung von ARW und AWBR an den Messstellen Mannheim (Neckar) und Wiesbaden (Rhein) seit dem IV. Quartal 2016



**Bild 3.4:** Entwicklung der TFA-Transporte in Mannheim/Neckar

Bei den im Rahmen der Langzeitbeobachtung gemessenen Konzentrationen (Bild 3.3) ist festzustellen, dass der im Jahr 2018 zu beobachtenden Anstieg an der Messstelle Mannheim vor allem mit der zunehmenden Auslastung von Produktionsbetrieben bei Solvay Fluor GmbH einhergeht, bei denen TFA eingesetzt wird oder anfällt und somit höhere TFA-Gehalte im Abwasser resultieren. Die abgegebenen TFA-Mengen liegen stets unterhalb der mit den Genehmigungsbehörden vereinbarten Zahlenwerte. Für 2018 liegen die bisherigen Transporte im Mittel bei 51 kg/d (2,1 kg/h) und damit um die Hälfte niedriger als zu Beginn der Untersuchungen (2016: 101 kg/d). Die von der AWBR an der Messstelle Mannheim/Neckar nachgewiesenen TFA-Transporte sind in Bild 3.4 dargestellt.

Ursächlich für die in 2018 zunehmenden Konzentrationen sind die witterungsbedingt niedrigen Wasserführungen im Neckar. Hier fällt lediglich ein kurzzeitig höherer Transport Ende Juni 2018 auf (Mannheim, 13.06.2018 mit 80 kg/d), der auch an der Messstelle Wiesbaden nachweisbar ist.

### 3.3 Fazit

Durch Entdeckung der TFA-Belastung am Neckar und darauffolgende Gespräche mit Behörden und Verursacher konnte mittlerweile eine deutliche Entlastung am Neckar erzielt werden. Weiterhin liegen die Konzentrationen jedoch auf einem Niveau, das aus Sicht der Wasserversorger weiter reduziert werden sollte. Ziel ist die baldmögliche Unterschreitung des GOW von 3 µg/L und mittelfristig die Einhaltung des Vorsorgewertes der Wasserversorger von 1 µg/L. Insbesondere die von TFA beeinflussten begleitenden Grundwässer werden sich bei der vorliegenden Situation erst in recht langen Zeiträumen erholen können. Des Weiteren ist das anthropogen verursachte TFA ubiquitär verbreitet und es ist aufgrund z. B. der seit 2017 in Klimageräten einzusetzenden Kältemittel R1234yf zukünftig mit steigenden Hintergrundwerten zu rechnen.