

# 5

## BEEINTRÄCHTIGUNG DER BESCHAFFENHEIT DES RHEINS DURCH TRIFLUORACETAT (TFA)

**Heinz-Jürgen Brauch, Michael Fleig,  
Karsten Nödler und Marco Scheurer**

*DVGW-Technologiezentrum Wasser (TZW)  
Karlsruher Straße 84  
76139 Karlsruhe*

## 5.1 Einleitung

Im Rahmen von Forschungsarbeiten am TZW wurde im August 2016 die Verbindung Trifluoracetat (TFA) als bislang nicht beachteter organischer Spurenstoff im Neckar und den begleitenden Grundwässern sowie in Roh- und Trinkwasserproben identifiziert. Die ermittelten Konzentrationen lagen im hohen zweistelligen  $\mu\text{g/L}$ -Bereich und damit weit über den üblichen Gehalten von organischen Spurenstoffen in Fließgewässern. TFA ist das Salz der Trifluoressigsäure, welche bislang vor allem als photochemisches Transformationsprodukt von hochflüchtigen Fluorkohlenwasserstoffen (FKW) bekannt war. Die extrem hohen TFA-Gehalte (bis zu  $100 \mu\text{g/L}$  im Neckar) ließen vermuten, dass es sich um eine regelmäßige und dauerhafte Einleitung eines Industrieunternehmens handeln musste. Nach weiteren Recherchen konnte die Chemiefirma Solvay Fluor GmbH in Bad Wimpfen (km ca. 100) als Einleiter und Hersteller von TFA identifiziert werden. TFA bzw. Trifluoressigsäure (TFAA) wird unter anderem als Synthese-Baustein für moderne Pflanzenschutzmittel- und Arzneimittelwirkstoffe verwendet.

Trifluoressigsäure ist in der REACH-Datenbank mit einer Tonnage von 1.000 bis 10.000 t pro Jahr gelistet. Als Registrant wird die Firma Solvay Fluor GmbH in Bad Wimpfen angegeben. Trifluoressigsäure weist keine mutagene Wirkung auf, ist nicht bioakkumulierbar und die akute Toxizität wird als sehr gering eingeschätzt. Nach Literaturangaben und durch weitere Untersuchungen des TZW konnten verschiedene Eintragspfade und TFA-Quellen identifiziert werden. Neben der bereits erwähnten Industrieeinleitung am Neckar sind vor allem der photochemische Abbau zu TFA aus hochflüchtigen Fluorkohlenwasserstoffen, die als Kältemittel und Inhalations-Anästhetika verwendet werden, und atmosphärische Einträge infolge von Niederschlägen von Bedeutung. Des Weiteren wurden mikrobielle Abbauprozesse in Kläranlagen und in der aquatischen Umwelt von weiteren Vorläufer-substanzen wie zum Beispiel Pflanzenschutzmittel- und Arzneimittelwirkstoffe mit  $\text{CF}_3$ -Strukturen als relevante Eintragspfade in Oberflächengewässer und Grundwasser erkannt. Daneben kann auch bei der Verbrennung von Fluorpolymeren TFA gebildet werden.

## 5.2 Vorkommen von TFA im Rheineinzugsgebiet

Seit Bekanntwerden der TFA-Belastungen werden von der AWBR regelmäßige Untersuchungen am Neckar (Messstelle Mannheim - km 4) sowie von der ARW im Rhein bei Wiesbaden-Schierstein (km 507) durchgeführt. Die TFA-Konzentra-

tionen im Neckar bei Mannheim (ab Oktober 2016) und im Rhein bei Wiesbaden-Schierstein sind in Bild 5.1 dargestellt. Diese Messungen werden durch intensive Untersuchungen der Landesanstalt für Umwelt, Messungen und Naturschutz Baden-Württemberg (LUBW) an der Messstelle Gundelsheim/Neckar (wenige Kilometer unterhalb der Einleitungsstelle) in täglichen Mischproben und in Wochenmischproben bei Mannheim sowie ebenfalls durch tägliche Messungen an der Wassergütestation Worms (Rhein) ergänzt.

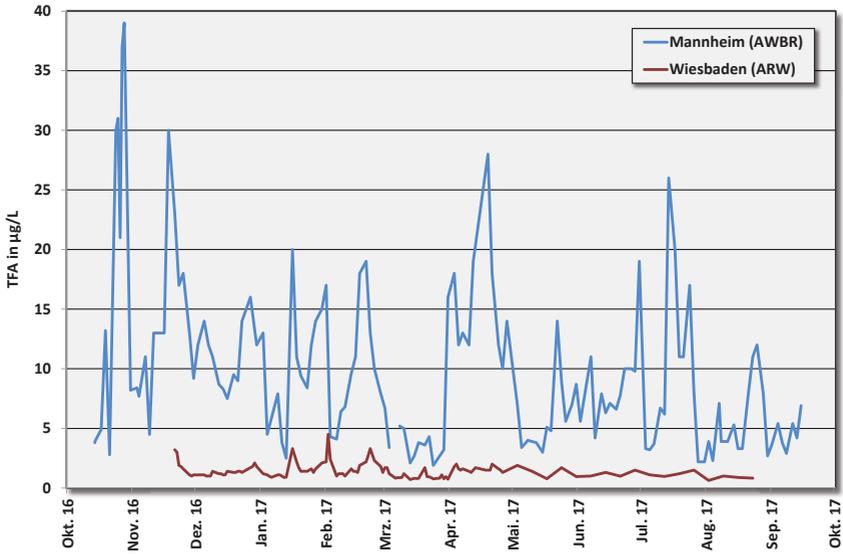
Die stark schwankenden TFA-Konzentrationen im Neckar werden vor allem durch wechselnde Produktionskampagnen beim einleitenden Betrieb verursacht. In den begleitenden Grundwässern sowie in Roh- und Trinkwässern am unteren Neckar werden dagegen durch Ausgleichs- und Mischungsvorgänge im Untergrund weitgehend gleichmäßige, aber sehr hohe TFA-Gehalte ermittelt. Nach Information der zuständigen Behörden durch ARW und AWBR und ersten Reduzierungsmaßnahmen beim Einleiter gingen die TFA-Gehalte im Neckar mit gewisser zeitlicher Verzögerung zurück, da die Produktion von Trifluoressigsäure am Standort Bad Wimpfen eingestellt wurde und somit geringere Einleitungsmengen resultierten.

Die TFA-Konzentrationen im Rhein bei Wiesbaden spiegeln ebenfalls den Rückgang der Einleitungsmengen wider, wenn auch auf deutlich geringerem Niveau. Um die Jahreswende 2016/2017 wurden TFA-Gehalte zwischen 1 und 4 µg/L im Rhein bei Wiesbaden gefunden, wohingegen die Zahlenwerte im zweiten und dritten Quartal 2017 zwischen 1 und 2 µg/L lagen.

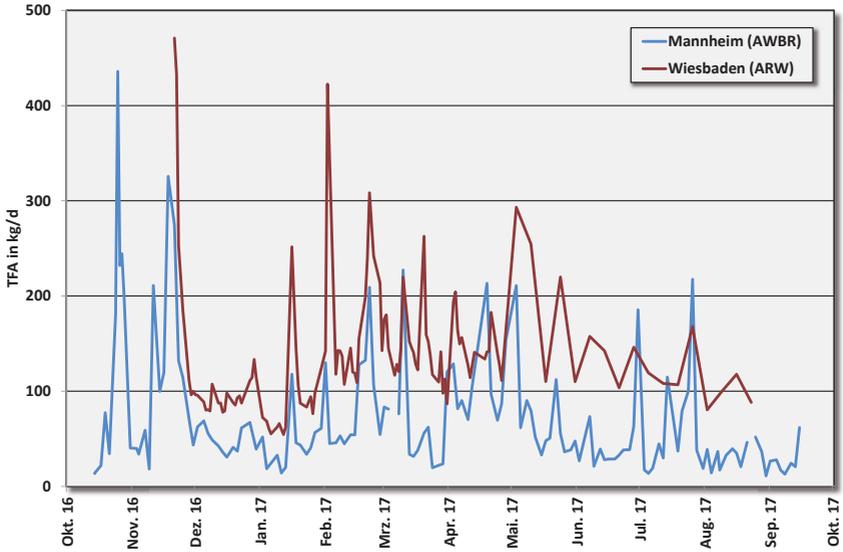
Um erste Abschätzungen bezüglich der eingeleiteten TFA-Mengen vornehmen zu können, wurden aus den gemessenen Konzentrationen Transporte für die Messstellen Mannheim (Neckar) und Wiesbaden (Rhein) errechnet, die in Bild 5.2 dargestellt sind.

Aus Bild 5.2 geht hervor, dass die noch sehr hohen TFA-Transporte im Jahresverlauf 2016 aufgrund der ersten Reduzierungsmaßnahmen beim Einleiter zurückgegangen sind. Nach wie vor wird jedoch die Hauptbelastung an der Messstelle Wiesbaden durch TFA-Transporte aus dem Neckar verursacht.

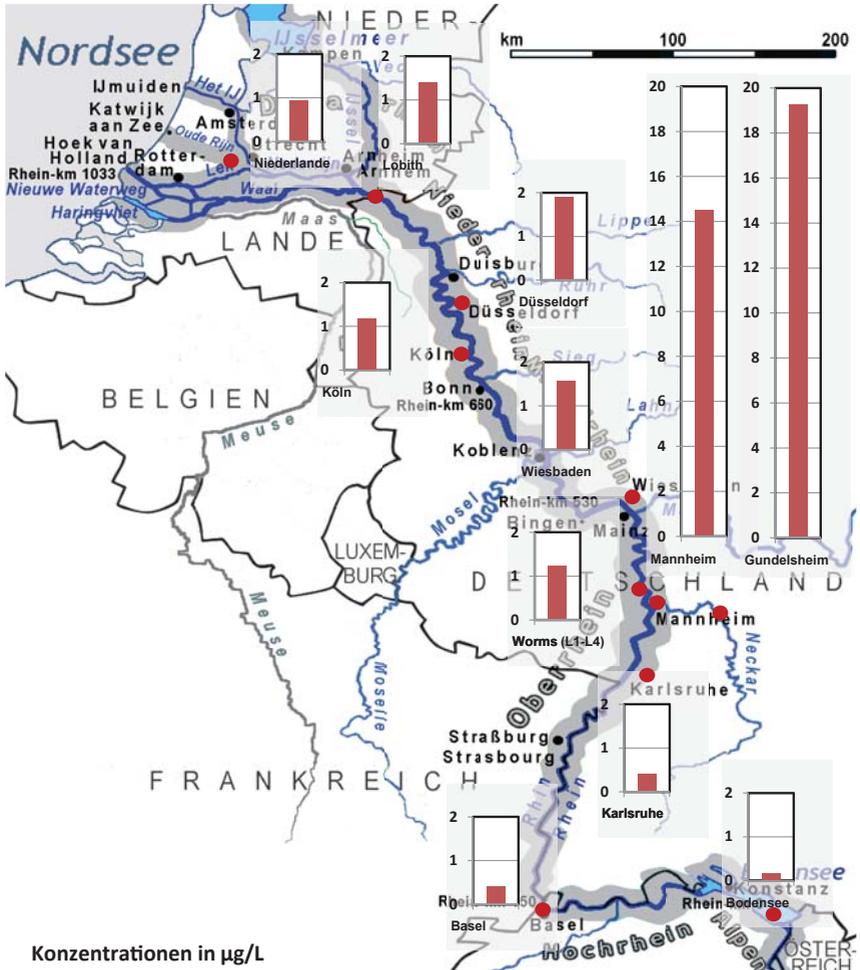
Eine erste Übersicht über die TFA-Belastungen im Rheineinzugsgebiet ist in Bild 5.3 zu erkennen. Angegeben sind hier die Mittelwerte aus mehreren Einzelwerten (Stichproben), die von Mitgliedswerken der ARW, AWBR und RIWA zur Verfügung gestellt wurden.



**Bild 5.1:** TFA-Konzentrationen im Neckar bei Mannheim und im Rhein bei Wiesbaden (2016/2017)



**Bild 5.2:** TFA-Transporte im Neckar bei Mannheim und im Rhein bei Wiesbaden (2016/2017)



**Bild 5.3:** TFA-Konzentrationen im Rheineinzugsgebiet (Mittelwerte - 2016)

Erwartungsgemäß sind alle Wasserwerke unterhalb der Neckarmündung in den Rhein, die Uferfiltrat als Rohwasser entnehmen, von der TFA-Belastung betroffen. Trotz großer Verdünnung liegen derzeit die TFA-Gehalte am Mittel- und Niederrhein und stromabwärts in den Niederlanden im Mittel zwischen 1 und 2 µg/L.

Weitere systematische TZW-Untersuchungen auf TFA ergaben Konzentrationen von 0,2 bis 0,3 µg/L im Bodensee, wobei einzelne Zuflüsse zum Teil erheblich höher belastet waren. TFA-Konzentrationen in Hoch- und Oberrhein liegen im Mittel zwischen 0,3 und 0,5 µg/L, die vor allem auf die bislang bekannten Eintragspfade und Quellen zurückzuführen sind. Untersuchungen im Neckar oberhalb der Einleitungsstelle bei Bad Wimpfen ergaben im Mittel TFA-Gehalte zwischen 0,5 µg/L bis 1 µg/L, die im Vergleich zum Oberrhein mit höheren Abwasseranteilen zu erklären sind.

Festzuhalten ist, dass durch die hohen Belastungen des Neckars mit TFA eine Erhöhung der TFA-Konzentrationen im Rhein unterhalb der Neckarmündung auf > 1µg/L erfolgt, obwohl der Neckar nur max. 10 % zur Wasserführung des Rheins beiträgt. Auswirkungen der hohen TFA-Gehalte sind insbesondere in Mittel- und Niederrhein festzustellen, wie aus den Daten in Tabelle 5.1 hervorgeht. Hier sind Mittelwerte von TFA mit entsprechenden Minima und Maxima an unterschiedlichen Entnahmestellen im Rheineinzugsgebiet aufgeführt.

**Tabelle 5.1:** Mittel- und Maximalwerte der Konzentrationen von TFA in Rhein und Main (2017)

	Mittelwert	Minimal-/Maximalwert
Basel	0,41	0,32 - 0,51
Karlsruhe	0,42	0,25 - 0,53
Mainz	1,1	0,73 - 1,3
Köln	1,2	0,83 - 1,7
Düsseldorf	1,9	1,0 - 3,4
Lobith	1,4	0,87 - 2,1
Frankfurt / Main	1,4	0,88 -3,4
Angaben in µg/L		

### 5.3 Bewertung

Gemäß den Vorgaben des Europäischen Fließgewässermemorandums (ERM) wäre für TFA zumindest ein Zielwert (Höchstwert) von 1 µg/L einzuhalten. Dieser Zahlenwert wurde und wird immer noch im Rheineinzugsgebiet zum Teil deutlich überschritten.

Bezüglich der physikalisch-chemischen und biologischen Stoffeigenschaften ist TFA als sehr gut wasserlöslich, mobil und persistent einzustufen. Eine Entfernung/Rückhalt bei einer Uferpassage konnte nicht festgestellt werden. Auch die Adsorption an Aktivkohle ist nicht wirksam, so dass TFA als kleine, mobile und persistente Kontaminante im Wasserkreislauf praktisch nicht entfernbar ist.

Die vorliegenden toxikologischen Daten weisen auf keine besondere Gefährdung bzw. Risiko hin. Nach dem Threshold of Toxicological Concern (TTC)-Konzept kann ein Wert von 4,5 µg/L im Trinkwasser abgeleitet werden. Die Neubewertung von TFA als nicht relevanten Metaboliten von verschiedenen Pflanzenschutzmitteln ergab einen GOW von 3 µg/L (Stand Januar 2017).

## 5.4 Fazit/Ausblick

Die hohen Einleitungsmengen von TFA in den Neckar und die derzeit vorliegenden TFA-Konzentrationen in Roh- und Trinkwasserressourcen sind für ARW und die Arbeitsgemeinschaften der Wasserwerke im Rheineinzugsgebiet nicht akzeptabel und müssen vor allem aus Vorsorgegründen deutlich reduziert werden. ARW und AWBR sind in Gesprächen mit der Firma Solvay und haben in verschiedenen Schreiben an die zuständigen Behörden auf die nicht akzeptable Gewässerunreinigung hingewiesen. Derzeit sind bei der Firma Solvay in Bad Wimpfen prozesstechnische Maßnahmen und Pilotversuche zur Abwasserbehandlung angelaufen, die in Abstimmung mit dem Umweltministerium Baden-Württemberg und dem Regierungspräsidium Stuttgart bis Jahresende 2017 abgeschlossen werden sollen. Danach soll die großtechnische Umsetzung erfolgen. Derzeit soll eine Konzentration von 10 µg/L TFA im Neckar (Maßnahmewert) nicht überschritten werden, die jedoch häufiger auch im Jahr 2017 nicht eingehalten wurde.

ARW und AWBR fordern kurz- bis mittelfristig eine Reduzierung der Einleitungen in den Neckar auf maximal 3 µg/L, damit vor allem die Wasserversorgungsunternehmen am unteren Neckar den GOW von 3 µg/L zeitnah einhalten können. Längerfristig muss der Zielwert von 1 µg/L im Rheineinzugsgebiet aus Vorsorgegründen unterschritten werden.

