



F-Gase und Gewässerschutz

Trifluoressigsäure (TFA)



Die wichtigsten Treibhausgase

Treibhausgase sind Gase in der Erdatmosphäre, die den Wärmehaushalt der Erde verändern. Zu den wichtigsten zählen:

Kohlendioxid	Methan	Distickstoff-oxid	Fluorierte Treibhausgase
CO_2	CH_4	N_2O	HFKW, FKW, SF_6 , NF_3
Quellen:			
Verbrennung fossiler Brennstoffe, Industrie, Abholzung	Reisanbau, Viehhaltung, Mülldeponien, Klärwerke, Verbrennen von Biomasse	Künstliche Düngemittel, Viehhaltung, Verbrennen fossiler Brennstoffe	nicht natürlich; Treibgase, Kühl- und Löschmittel oder in Schallschutzfenstern

F-Gase und Klimaerwärmung („Treibhauseffekt“)

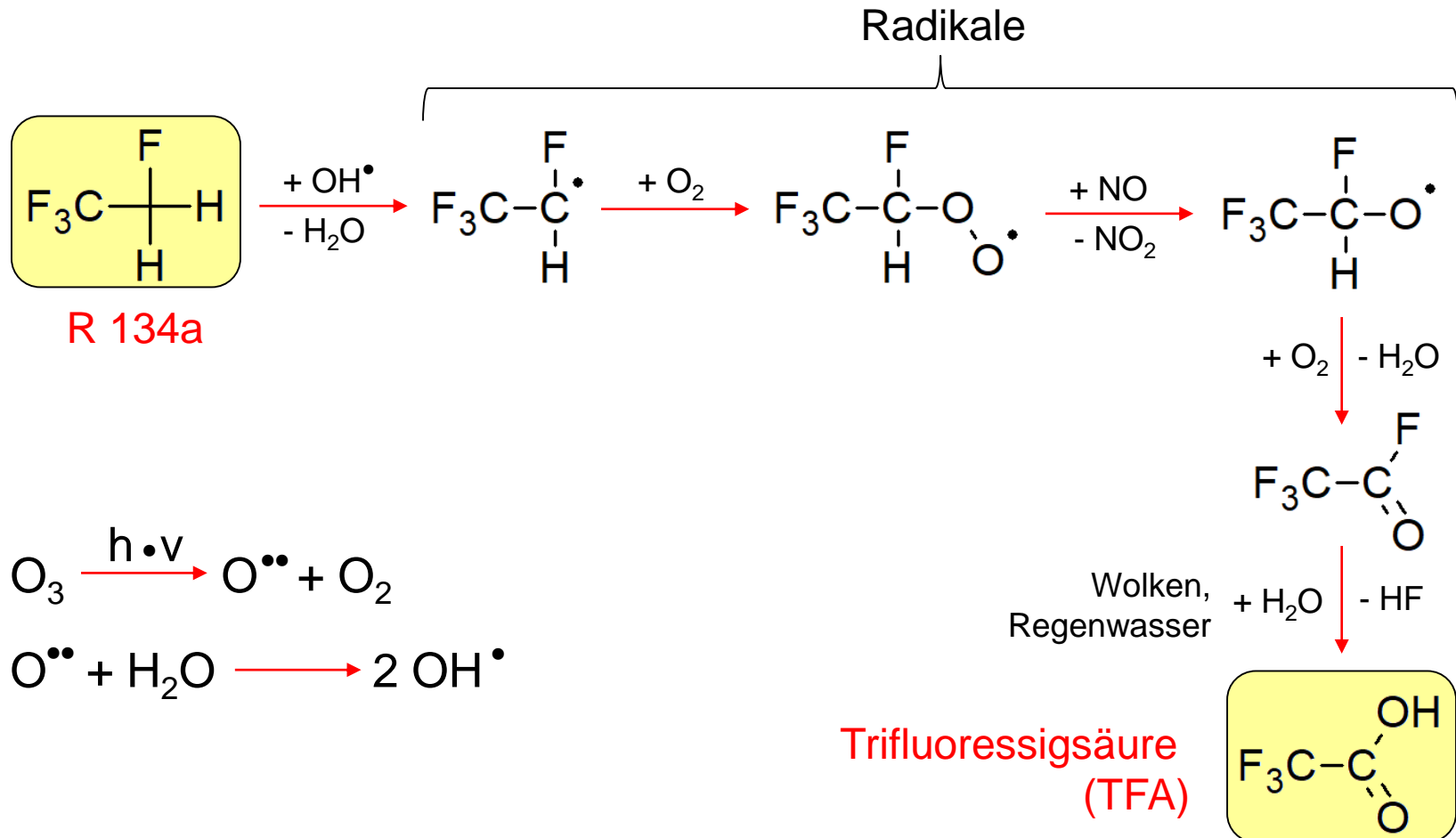
Der Treibhauseffekt





F-Gase: Atmosphärische Bildung von Trifluoressigsäure

Beispiel: R 134a (1,1,1,2-Tetrafluorethan)



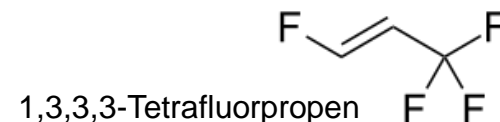
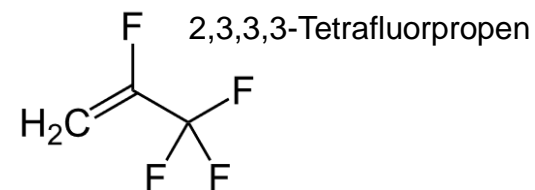


TFA-Bildung bei diversen F-Gasen

HFC/HFO	TFA Formation
HFC-125	No TFA formation
HFC-152a	
HFC-134a	Minor TFA formation (<20%)
HFC-143a	No TFA formation
HFC-227ea	TFA formation (100%)

HFC/HFO	TFA Formation
HFC-236fa	No TFA formation
HFC-365mfc	No TFA formation
HFC-43-10mee	Minor TFA formation
HFO-1234yf	TFA formation (100%)
HFO-1234ze	No TFA formation
HFO-1225ye	TFA formation (100%)

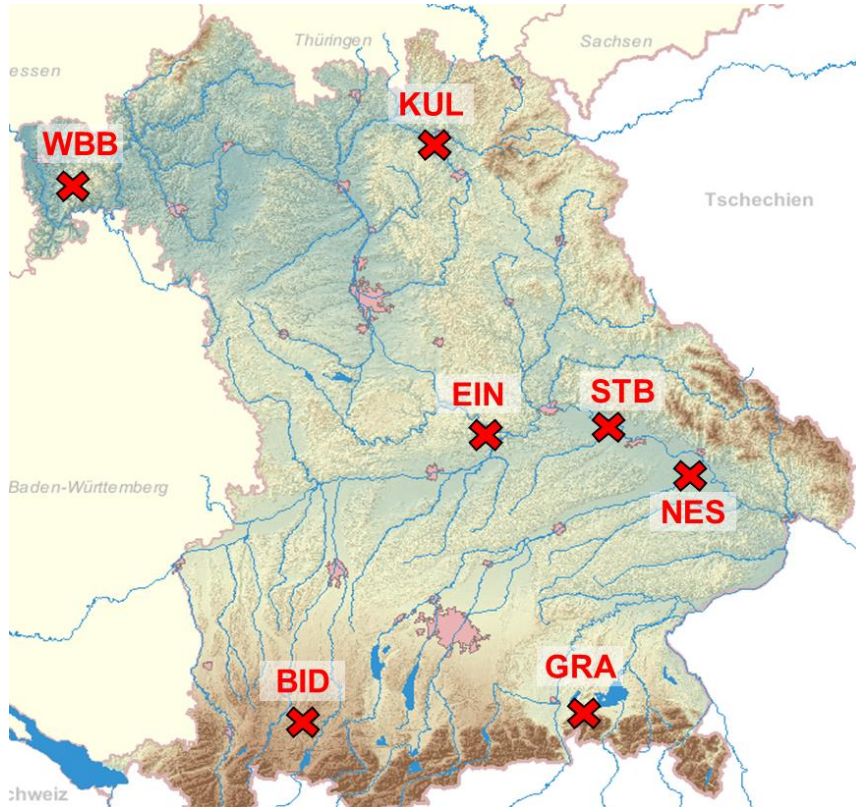
HFO = Hydrofluorolefin
HFC = Hydrofluorcarbon



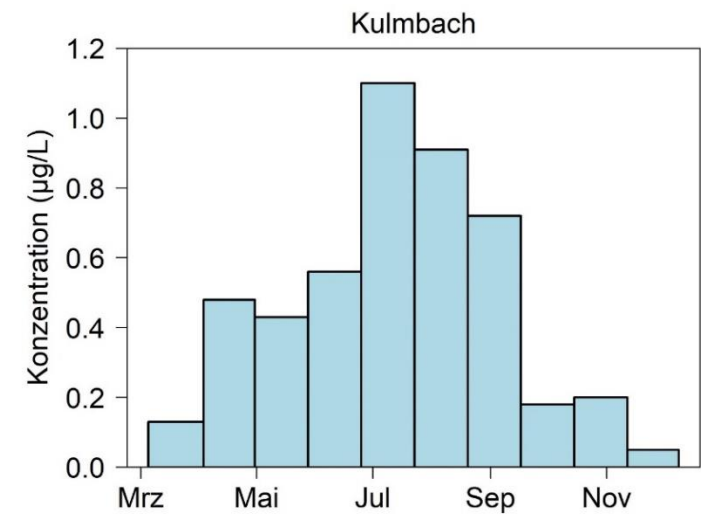
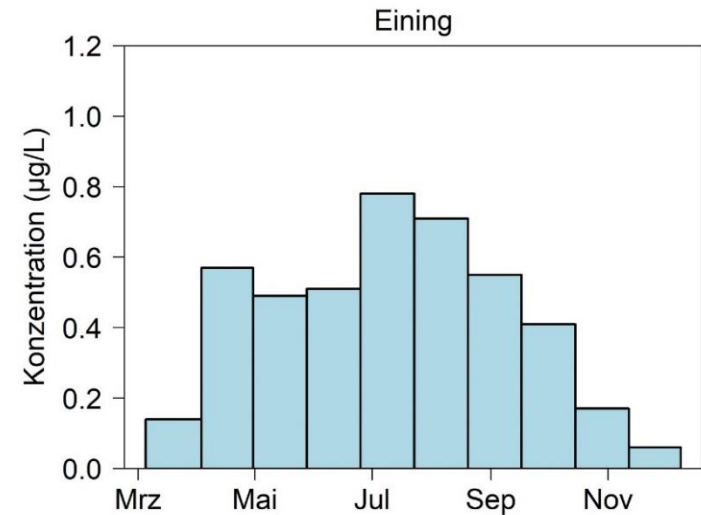
Quelle:
EFCTC (European
Fluorocarbons Technical
Committee): Special Review on
Understanding TFA (2016)



TFA - Niederschlagsmonitoring



WBB: Weibersbrunn
KUL: Kulmbach
EIN: Eining
STB: Straubing
BID: Bidingen
NES: Neusling
GRA: Grassau



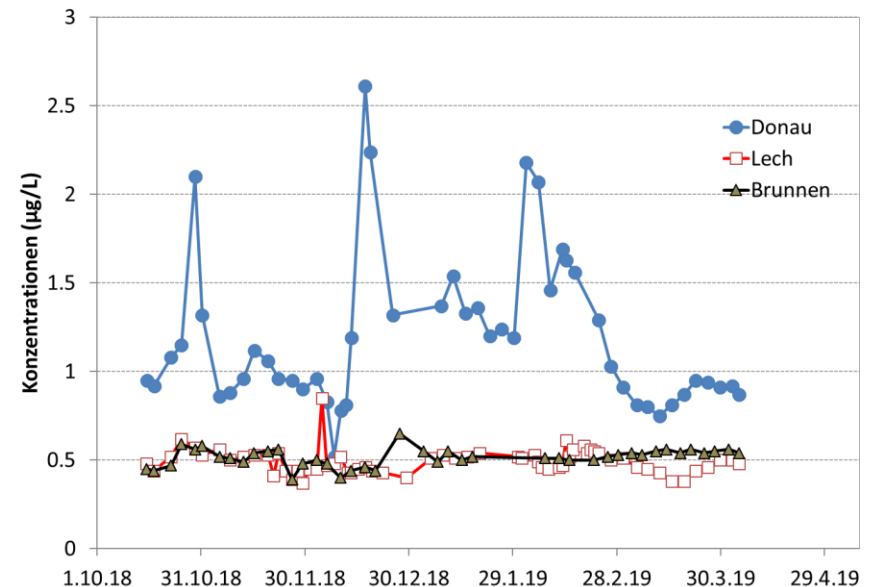


TFA – Emissionsquellen und Eintragspfade

- Atmosphärischer Eintrag nach photochemischem Abbau von hochflüchtigen FKW-Kältemitteln
- Industrieemissionen, Bedeutung als Lösemittel für Proteine und als Reagens für chemische Prozesse (REACH: Tonnage 1.000 - 10.000 t/a)
- Verwendung und photochemischer Abbau von Inhalations-Anästhetika (Flurane) wie Desfluran, Isofluran, Sevofluran (50 % der neu entwickelten Pharmaka-Wirkstoffe enthalten F)
- Einsatz von Pflanzenschutzmitteln mit CF_3 -Strukturen (~ 100 PSM-Wirkstoffe z. B. Diflufenacin, Flufenacet, Tritosulfuron; ca. 1/3 der modernen PSM enthalten Fluor)
- Kläranlagen-Abläufe (Bildung von TFA durch mikrobiellen Abbau/Ozonung)
- „Fossiles“ geogenes TFA in Kunstdünger? (Begleitsalz in Kalisalzen aus über 250 Mio. Jahre alten Evaporiten des ehem. Zechsteinmeeres?)

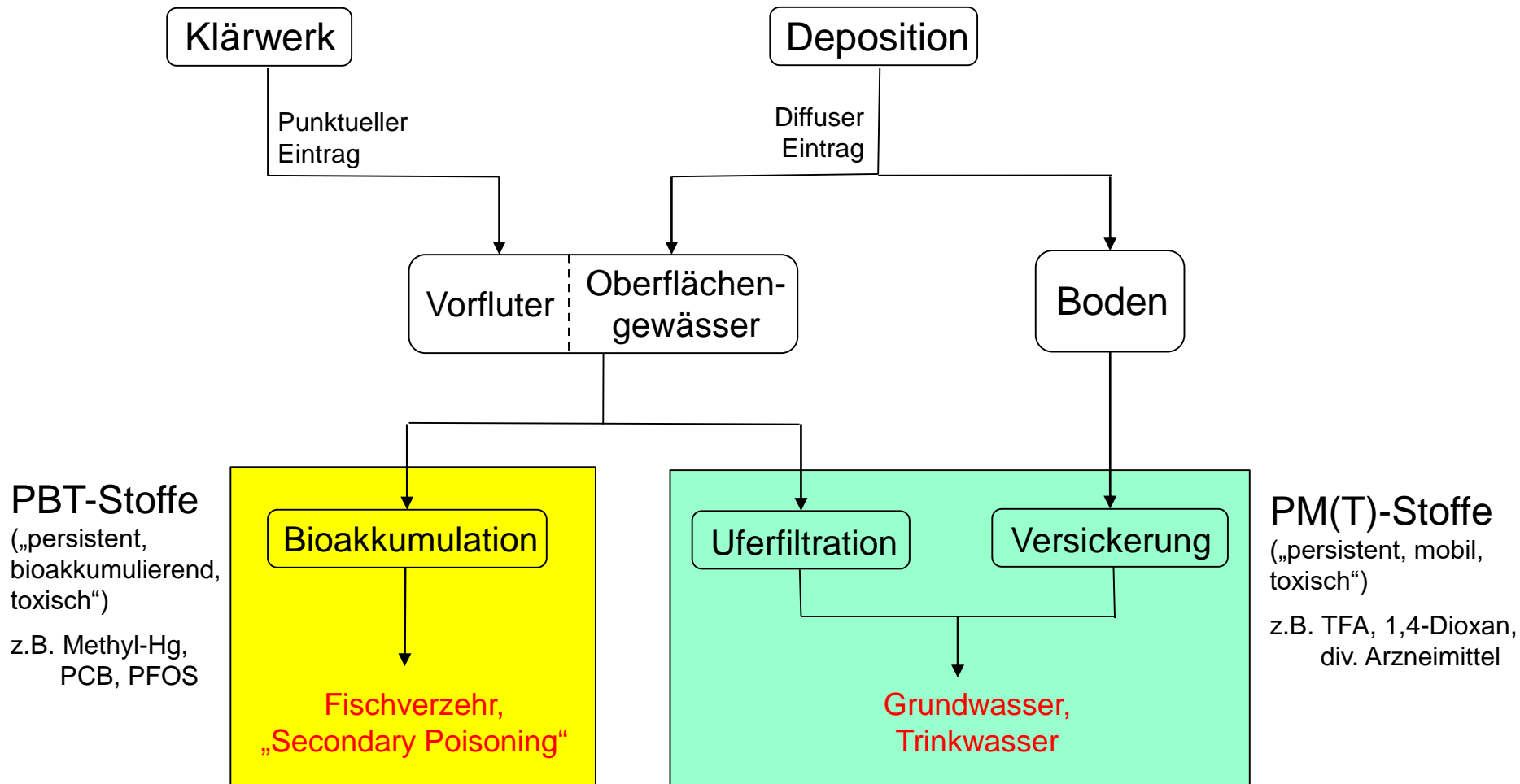
TFA – Bayerisches Gewässermonitoring

- Niederschlagswasser: ca. 0,05 – 1,1 µg/L (bayernweit 7 Messstellen)
- Kläranlagenabläufe: 0,56 – 8,6 µg/L (10 KA, April/Mai 2017)
- Oberflächengewässer: ca. 0,2 – 1 µg/L
- Grundwasser:
 - 2017: < 0,05 – 3,9 µg/L (n = 18)
 - 2018: 0,17 – 6,4 µg/L (n = 82)





Zwei Pfade stofflicher Belastungen von Gewässern





Stoffliche Eigenschaften von Trifluoressigsäure (TFA)

- Sehr schlechte Abbaubarkeit sowohl im Boden als auch im Wasser
(= hohe **Persistenz**)

P

- Sehr hohe Wasserlöslichkeit: vollständig mischbar ($> 10 \text{ g/cm}^3$)
- Sehr geringe Tendenz zur Adsorption an Bodenpartikel

Hohe
Mobilität

M

- Relativ geringe **Toxizität**:

(T)

Säuger: $\text{LD}_{10} = 500 \text{ mg/kg KG (oral, akut)}$;

$\text{NOAEL} = 8,4 \text{ mg/kg KG/d (oral, chronisch)} \rightarrow \text{Trinkwasser:}$

$\text{GOW} = 3,0 \text{ } \mu\text{g/L}^*$

Aquatisch: Fische: $\text{LC}_{50} (96 \text{ h}) > 1000 \text{ mg/L}$

Daphnien: $\text{EC}_{50} (48 \text{ h}) > 1000 \text{ mg/L}$

$\text{NOEC} (21 \text{ d}) > 25 \text{ mg/L}$

Grünalgen: $\text{EC}_{10} (72 \text{ h}) = 1 \text{ mg/L}$

Oberflächengewässer:
 $\text{PNEC} = 100 \text{ } \mu\text{g/L (REACH)}^{**}$

*) $\text{GOW} = \text{Gesundheitlicher Orientierungswert}$

**) $\text{PNEC} = \text{Predicted No Effect Concentration}$



TFA - Bewertung aus Sicht der Wasserversorgung:

- Zwar: Keine akute Toxizität und keine CMR-Eigenschaften („carcinogen, mutagen, reproduktionstoxisch“)
- Aber: Sehr gut wasserlöslich, mobil und persistent
- Rein vorsorgliche Risikobewertung: GOW = 3,0 µg/L (nicht relevanter PSM-Metabolit)
- Rückhalt/Entfernung bei Boden- bzw. Uferpassage kaum relevant und wahrscheinlich
- GAC-Filtration nicht wirksam („*granular activated carbon*“)
- Transformation mit Ozon/AOP nicht zu erwarten („*advanced oxidation process*“)