



26.08.2015

Warn- und Alarmdienst Rhein (WAP) Intensivierte Gewässerüberwachung (INGO) NRW

Pyrazol im Rhein

Zusammenfassung Sofortbericht:

Am Dienstag, 18.08.2015, erhielt das LANUV NRW über die WAP-Meldeschiene eine Warn- und Suchmeldung der IHWZ R7 über Pyrazol-Befunde im Rhein von max. 7 µg/l am 18.08.2015 in Lobith (Rhein-km 863,2). Lt. dieser Meldung gab es weitere Pyrazol-Funde in weiter zurückliegenden Rückstellproben **bis einschließlich April 2015**.

Nach Erstellung einer geeigneten Analysenmethode (LC/MS-MS) in der Internationalen Messstation Bimmen/Lobith wurden in 12h-Mischproben des Rheins aus Bimmen Pyrazol-Konzentrationen von bis zu 8,2 µg/l (19.08.2015, 06:00 Uhr – 19.08.2015, 18:00 Uhr) und in Stichproben aus Lobith von bis zu 7,0 µg/l (21.08.2015, 07:00 Uhr).

Tagesmischproben vom 15.08.2015 und 16.08.2015 aus Bad Honnef (Rhein-km 640 rechts) und Bad Godesberg (Rhein-km 647,9 links) waren ohne Befund. Es erfolgte Meldung durch die IHWZ R6 über die WAP-Meldeschiene am 21.08.2015.

Folgebericht:

Die Rückmeldung über Befunde an Pyrazol von Rhein-Energie Köln (Rhein-km 680) an die RIWA (Verband der Flusswasserwerke „Rijnwaterbedrijven“) konnte nicht bestätigt werden. Proben der Station „X21“ in Leverkusen (Rhein-km 698,8) waren ohne Befund.

Die Messung von Pyrazol in den von der „Max Prüss“ genommenen Proben des Rheins ergab, dass die Einleitung zwischen Rhein-km 710 und Rhein-km 720 links-rheinisch erfolgen muss (siehe Tabelle 2; gelbe Hervorhebung).

Eine Stichprobe des Rheins von Rhein-km 720, links ergab eine Pyrazol-Konzentration von 22 µg/l (24.08.2015, 12:05 Uhr), in der Stichprobe von Rhein-km 710 war kein Pyrazol nachweisbar.

An der Internationalen Messstation Bimmen-Lobith werden weiterhin Pyrazol-Konzentrationen von fast 10 µg/l gemessen.

Weitere Details zu der im Sofortbericht angekündigten Untersuchung von Proben aus den INGO-Stationen und sowie aus der Beprobung des Rheins durch die „Max Prüss“ entnehmen Sie bitte den Tabellen 1 und 2.

Tab. 1: Pyrazol-Konzentrationen im Rhein in **Mischproben**

Messstelle	Probenahme		Konz. in µg/l
	Anfang	Ende	Pyrazol
Bad Honnef	15.08.2015 00:00	16.08.2015 00:00	ohne Befund
Bad Honnef	16.08.2015 00:00	17.08.2015 00:00	ohne Befund
Bad Godesberg	15.08.2015 00:00	16.08.2015 00:00	ohne Befund
Bad Godesberg	16.08.2015 00:00	17.08.2015 00:00	ohne Befund
X21 - Leverkusen	17.08.2015 08:00	18.08.2015 08:00	ohne Befund
X21 - Leverkusen	18.08.2015 08:00	19.08.2015 08:00	ohne Befund
Duisburg-Homberg	16.08.2015 08:00	17.08.2015 08:00	9,4
Duisburg-Homberg	17.08.2015 08:00	18.08.2015 08:00	9,1
Lobith	21.08.2015 00:00	22.08.2015 00:00	7,4
Lobith	22.08.2015 00:00	23.08.2015 00:00	6,5
Kleve-Bimmen	19.08.2015 06:00	19.08.2015 18:00	8,2
Kleve-Bimmen	19.08.2015 18:00	20.08.2015 06:00	7,7
Kleve-Bimmen	20.08.2015 06:00	20.08.2015 18:00	9,7
Kleve-Bimmen	20.08.2015 18:00	21.08.2015 06:00	10
Kleve-Bimmen	21.08.2015 06:00	21.08.2015 18:00	8,8
Kleve-Bimmen	21.08.2015 18:00	22.08.2015 06:00	7,7
Kleve-Bimmen	22.08.2015 06:00	22.08.2015 18:00	7,7
Kleve-Bimmen	22.08.2015 18:00	23.08.2015 06:00	7,2
Kleve-Bimmen	23.08.2015 06:00	23.08.2015 18:00	7,4
Kleve-Bimmen	23.08.2015 18:00	24.08.2015 06:00	8,1
Kleve-Bimmen	24.08.2015 18:00	25.08.2015 06:00	9,1
Kleve-Bimmen	25.08.2015 18:00	26.08.2015 06:00	8,9

Tab. 2: Pyrazol-Konzentrationen im Rhein in **Stichproben**

Probenahme			Konz. in µg/l
Messstelle	Anfang	Ende	Pyrazol
km 675 links	24.08.2015 15:45	Stichprobe	ohne Befund
km 703 links	24.08.2015 13:30	Stichprobe	ohne Befund
km 710 links	24.08.2015 12:55	Stichprobe	ohne Befund
km 720 links	24.08.2015 12:05	Stichprobe	22
km 720 mitte	24.08.2015 12:05	Stichprobe	11
km 720 rechts	24.08.2015 12:05	Stichprobe	minimaler Peak
Stürzelberg	17.08.2015 13:40	Stichprobe	21
Düsseldorf-Flehe	18.08.2015 07:25	Stichprobe	2,0
km 780 links	24.08.2015 07:30	Stichprobe	13
km 780 mitte	24.08.2015 07:30	Stichprobe	11
km 780 rechts	24.08.2015 07:30	Stichprobe	7,6
Lobith	18.08.2015 08:03	Stichprobe	5,8
Lobith	19.08.2015 11:00	Stichprobe	5,6
Lobith	19.08.2015 19:00	Stichprobe	5,4
Lobith	20.08.2015 03:00	Stichprobe	5,3
Lobith	20.08.2015 11:00	Stichprobe	6,5
Lobith	20.08.2015 19:00	Stichprobe	6,4
Lobith	21.08.2015 03:00	Stichprobe	7,0
Lobith	21.08.2015 07:00	Stichprobe	7,0
Lobith	23.08.2015 11:00	Stichprobe	6,5
Lobith	23.08.2015 19:00	Stichprobe	6,4
Lobith	24.08.2015 07:00	Stichprobe	7,4
Lobith	25.08.2015 07:00	Stichprobe	8,5
Lobith	26.08.2015 07:00	Stichprobe	8,1
Kleve-Bimmen	18.08.2015 08:00	Stichprobe	7,2

Die Pyrazol-Konzentrationen wurden anhand einer Kalibrierung für den Bereich von 2.0 bis 8.0 µg/l ermittelt. Höhere Konzentrationen wurden unter Extrapolation der Kalibriergeraden abgeschätzt. Die Analytik wurde an der Q-Trap per MRM-Scan durchgeführt. Die Identität der Substanz wurde durch Auswertung dreier weiterer Massenübergänge gesichert, die Quantifizierung durch Spiking belasteter Proben bestätigt.

Noch ausstehend sind die Proben der potentiellen Einleiter, die in dem nun eingegrenzten Rheinabschnitt gestern (Dienstag, 25.08.2015) genommen wurden und nach Aufbereitung in Bimmen gemessen werden. Weitere Meldungen folgen, sobald diese Ergebnisse vorliegen.

Stoffbewertung Pyrazol:

Pyrazol, CAS-Nr. 288-13-1, ist gut wasserlöslich und als schwer biologisch abbaubar (<15% in 28d) eingestuft. Bioakkumulation ist aufgrund eines niedrigen Log Kow von 0,26 nicht zu erwarten.

Pyrazol ist lt. Stoffdatenbank „Rigoletto“ (UBA) in Wassergefährdungsklasse 3 (stark wassergefährdend) eingestuft. (Die Angaben im Sofortbericht (WGK 1) stammten aus Sicherheitsdatenblättern von Sigma-Aldrich und Merck. Dabei handelte es sich um Selbsteinstufungen der Firmen.)

Verschiedene Derivate des Pyrazols haben Bedeutung in der Medizin, der Landwirtschaft sowie als Farbstoffe.

Wie in Tabelle 3 dargestellt, liegen die Ökotox-Daten für Pyrazol im zwei- bis vierstelligen mg/l-Bereich. Eine Gefährdung für die Biozönose des Rheins ist bei der gemessenen Pyrazol-Konzentration von max. 7 µg/l nicht zu erwarten.

Tab. 3: Ökotox-Daten Pyrazol

	Spezies	Konz.	Quelle
Fische			
LC50	Leuciscus idus (Orfe)	2200 mg/l, 96 h	ECHA
NOEC	Leuciscus idus (Orfe)	1000 mg/l, 96 h	ECHA
LC50	Lepomis macrochirus (Blauer Sonnenbarsch)	66-111 mg/l, 96 h	Sigma Aldrich
LC50	Lepomis macrochirus (Blauer Sonnenbarsch)	78 mg/l, 96 h	Merck
Daphnien			
EC50	Daphnia magna	24 – 60 mg/l, 48 h	Sigma Aldrich
EC50	Daphnia magna	31,7 mg/l, 48 h	Merck
EC50	Daphnia magna	>100 mg/l, 48 h	ECHA
Algen			
EC50	Desmodesmus subspicatus	70,6 mg/l, 72 h (Vermehrung)	ECHA
EC50	Desmodesmus subspicatus	41,4 mg/l, 72 h (Wachstum)	ECHA

Angaben zur Auswirkung auf die Trinkwassergewinnung können zurzeit noch nicht gemacht werden, da hierzu keine Daten vorliegen. Der Fachbereich 52 des LANUV (Grundwasser, Wasserversorgung und Trinkwasser, Lagerstättenabbau) wurde angefragt, eine Einschätzung zu Pyrazol abzugeben.

Informationswege

Die Wasserschutzpolizei KK Umweltschutz wurde benachrichtigt, um ggfls. weitere Ermittlungen einzuleiten.

Die Bezirksregierung Düsseldorf wird benachrichtigt und um eine Meldung über den Warn- und Alarmdienst Rhein (WAP) gebeten.

Die Betreiber der Trinkwassergewinnungsanlagen am Rhein werden über den Warn- und Alarmdienst Rhein (WAP) über vorliegende Schadstoffwellen informiert. Die Trinkwasserversorger können im Bedarfsfall eigenverantwortlich anlagen-spezifisch erforderliche Maßnahmen des Trinkwasserschutzes rechtzeitig einleiten.

