



16.10.2015

Folgebericht 9

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

Pyrazol im Rhein

Zusammenfassung Sofortbericht vom 21.08.2015:

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). Nach Erstellung einer geeigneten Analysenmethode (LC/MS-MS) in der Internationalen Messstation Bimmen/Lobith wurden in 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) ermittelt.

Tagesmischproben 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 vom 26.08.2015:

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.

Folgebericht 2 vom 01.09.2015:

Bei intensiven Überprüfungen relevanter industrieller Einleiter konnte der Verursacher des Pyrazol-Eintrags eindeutig identifiziert und der zuständigen BRK, der Wasserschutzpolizei, sowie der BRD (IHWZ R6) mitgeteilt werden, welche hieraufhin am 31.08.2015 IHWZ R7 über die WAP-Schiene (Antwort Suchmeldung) informierte. In der Folgemeldung informierten wir Sie über Befunde des Rheins bei Kleve/Bimmen bis zum 30.08.2015. Die Belastung mit Pyrazol dauerte weiterhin an.

Folgebericht 3 vom 04.09.2015:

Die Einträge dauerten unvermittelt an. Die Vollzugsbehörden sind informiert; der Einleiter ist bekannt. Die Einleitung von Pyrazol wurde noch nicht gestoppt. In Kleve-Bimmen und Lobith lagen die Pyrazol-Konzentrationen zwischen dem 01.09.2015 und 04.09.2015 bei ca. 3,2 – 8,3 µg/l. In Orsoy wurden im Querprofil am 02./04.09.2015 zwischen 6,4 µg/l und 13 µg/l Pyrazol gemessen.

Folgebericht 4 vom 16.09.2015:

Die Einträge dauerten nach wie vor an. Die Vollzugsbehörden sind informiert; der Einleiter ist bekannt. Die Einleitung von Pyrazol wurde noch nicht gestoppt.

In Kleve-Bimmen und Lobith lag die Pyrazol-Konzentrationen zwischen dem 03.09.2015 und 13.09.2015 in einem Bereich von 6 – 13 µg/l. Die Messungen wurden aufgrund eines Ausfalls der Analysentechnik in der Internationalen Messstation Bimmen-Lobith im Labor in Lelystad gemessen.

Folgebericht 5 vom 21.09.2015:

Die Einträge dauern nach wie vor an. Die Vollzugsbehörden sind informiert; der Einleiter ist bekannt. Die Einleitung von Pyrazol wurde noch nicht gestoppt.

In Kleve-Bimmen und Lobith lagen die Pyrazol-Konzentrationen zwischen dem 14.09.2015 und 16.09.2015 in einem Bereich von 8 – 11 µg/l. Die Messungen wurden aufgrund eines Ausfalls der Analysentechnik in der Internationalen Messstation Bimmen-Lobith im Labor in Lelystad gemessen.

Folgebericht 6 vom 25.09.2015:

Die Einträge dauern nach wie vor an. Die Vollzugsbehörden sind informiert; der Einleiter ist bekannt. Die Einleitung von Pyrazol wurde noch nicht gestoppt.

In Kleve-Bimmen und Lobith lagen die Pyrazol-Konzentrationen zwischen dem 17.09.2015 und 23.09.2015 in einem Bereich von 6 – 10 µg/l. Die Messungen wurden aufgrund eines Ausfalls der Analysentechnik in der Internationalen Messstation Bimmen-Lobith im Labor in Lelystad gemessen.

Folgebericht 7 vom 02.10.2015:

Die Einträge dauern nach wie vor an. Die Vollzugsbehörden sind informiert; der Einleiter ist bekannt. Die Einleitung von Pyrazol wurde noch nicht gestoppt.

In Kleve-Bimmen und Lobith lagen die Pyrazol-Konzentrationen zwischen dem 24.09.2015 und 30.09.2015 in einem Bereich von 3 – 10 µg/l. Die Pyrazol-Gehalte waren gegenüber der

letzten Meldung vom 25.09.2015 deutlich gesunken, lagen aber noch auf bzw. über der WAP-Meldeschwelle.

Die Messungen wurden aufgrund eines Ausfalls der Analysentechnik in der Internationalen Messstation Bimmen-Lobith im Labor in Lelystad gemessen.

Folgebericht 8 vom 09.10.2015:

Die Einträge dauern nach wie vor an. Die Vollzugsbehörden sind informiert; der Einleiter ist bekannt. Die Einleitung von Pyrazol wurde noch nicht gestoppt.

In Kleve-Bimmen und Lobith lagen die Pyrazol-Konzentrationen zwischen dem 01.10.2015 und 04.10.2015 in einem Bereich von 4 – 7 µg/l. Die Pyrazol-Gehalte waren gegenüber der letzten Meldung vom 02.10.2015 wieder etwas gestiegen, lagen aber noch unterhalb der Warnschwelle von 10 µg/l.

Die Messungen wurden aufgrund eines Ausfalls der Analysentechnik in der Internationalen Messstation Bimmen-Lobith im Labor der Rijkswaterstaat CIV, in Lelystad gemessen.

Folgebericht 9 vom 16.10.2015:

Die Einträge dauern nach wie vor an. Die Vollzugsbehörden sind informiert; der Einleiter ist bekannt. Die Einleitung von Pyrazol wurde noch nicht gestoppt.

In Kleve-Bimmen und Lobith liegen die Pyrazol-Konzentrationen zwischen dem 05.10.2015 und 14.10.2015 in einem Bereich von 6 – 12 µg/l (siehe Tabelle 1). Die noch ausstehenden Ergebnisse der Proben aus Lobith aus dem Zeitraum vom 12.-14.10.2015 sind wegen gerätetechnischer Probleme erst am Montag, 19.10.15 zu erwarten.

Die Pyrazol-Gehalte sind gegenüber der letzten Meldung vom 09.10.2015 wieder etwas gestiegen, und liegen teilweise oberhalb der Warnschwelle von 10 µg/l.

Die Messungen wurden aufgrund eines Ausfalls der Analysentechnik in der Internationalen Messstation Bimmen-Lobith im Labor der Rijkswaterstaat CIV, in Lelystad gemessen.

Die Analysen erfolgten nach Direktinjektion per LC-MS/MS. Die Konzentrationen wurden durch Standardaddition ermittelt. Das Labor gibt eine Messunsicherheit von 50% für die Daten an, da keine vollständig validierte Methode vorliegt.

Tab. 1: Pyrazol-Konzentrationen im Rhein bei Kleve-Bimmen und Lobith

Probenahmeort	Datum	Uhrzeit	Pyrazol [$\mu\text{g/l}$]
Bimmen	05.10.2015	06:00 - 18:00	7
Bimmen	05.10.2015	18:00 - 06:00	7
Bimmen	06.10.2015	06:00 - 18:00	7
Bimmen	06.10.2015	18:00 - 06:00	7
Bimmen	07.10.2015	06:00 - 18:00	8
Bimmen	07.10.2015	18:00 - 06:00	7
Bimmen	08.10.2015	06:00 - 18:00	7
Bimmen	08.10.2015	18:00 - 06:00	9
Bimmen	09.10.2015	06:00 - 18:00	7
Bimmen	09.10.2015	18:00 - 06:00	7
Bimmen	10.10.2015	06:00 - 18:00	8
Bimmen	10.10.2015	18:00 - 06:00	10
Bimmen	11.10.2015	06:00 - 18:00	12
Bimmen	11.10.2015	18:00 - 06:00	12
Bimmen	12.10.2015	06:00 - 18:00	11
Bimmen	12.10.2015	18:00 - 06:00	12
Bimmen	13.10.2015	06:00 - 18:00	11
Bimmen	13.10.2015	18:00 - 06:00	11
Bimmen	14.10.2015	06:00 - 18:00	10
Bimmen	14.10.2015	18:00 - 06:00	9
Lobith	05.10.2015	06:00 - 18:00	6
Lobith	05.10.2015	18:00 - 06:00	6
Lobith	06.10.2015	06:00 - 18:00	6
Lobith	06.10.2015	18:00 - 06:00	6
Lobith	07.10.2015	06:00 - 18:00	6
Lobith	07.10.2015	18:00 - 06:00	5
Lobith	08.10.2015	06:00 - 18:00	6
Lobith	08.10.2015	18:00 - 06:00	8
Lobith	09.10.2015	06:00 - 18:00	6
Lobith	09.10.2015	18:00 - 06:00	6
Lobith	10.10.2015	06:00 - 18:00	8
Lobith	10.10.2015	18:00 - 06:00	9
Lobith	11.10.2015	06:00 - 18:00	10
Lobith	11.10.2015	18:00 - 06:00	11

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.

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

Wie in Tabelle 2 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 nicht zu erwarten.

Tab. 2: 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

Relevanz von Pyrazol für die Trinkwassergewinnung

Laut aktuellen Informationen aus dem UBA liegen für Pyrazol keine Untersuchungen zur chronischen Toxizität vor, die toxikologischen Daten sind daher unvollständig. In diesen Fällen erfolgt i.d.R. eine Bewertung auf Grundlage der „Empfehlung des Umweltbundesamtes nach Anhörung der Trinkwasserkommission beim Umweltbundesamt“ zur „Bewertung der Anwesenheit teil- oder nicht bewertbarer Stoffe im Trinkwasser aus gesundheitlicher Sicht“, kurz nach dem GOW-Konzept. Gemäß dieser Empfehlung *können „Werte >3 µg/l [...] aus gesundheitlicher Sicht ohne weitere Überprüfung lebenslang geduldet werden, wenn mindestens eine chronisch-orale Studie vorliegt, aufgrund derer die Kontaminante toxikologisch (fast) vollständig bewertbar ist und die Bewertung nicht auf einen niedrigeren Wert als 3 µg/l führt“*. Eine chronische Studie liegt, unabhängig vom Applikationsweg für Pyrazol derzeit jedoch nicht vor. Daher ergibt sich nach Einschätzung des UBA ein **GOW von 3,0 µg/l für Pyrazol**.

Auch aus trinkwasserhygienischer Sicht sollte deshalb bei Nutzung der gesamten Bandbreite der Maßnahmenoptionen die Konzentration so niedrig gehalten werden, wie dies vernünftigerweise möglich ist.

Informationswege

Die Wasserschutzpolizei KK Umweltschutz wurde benachrichtigt, um ggfs. 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.

Sobald uns weitere Befunde vorliegen, werden wir Sie umgehend informieren.