

# 2

## AKTUELLE INFORMATIONEN ZUM WARN- UND ALARMPAN RHEIN

**Michael Fleig, Heinz-Jürgen Brauch**

*DVGW-Technologiezentrum Wasser*

*Karlsruher Straße 84*

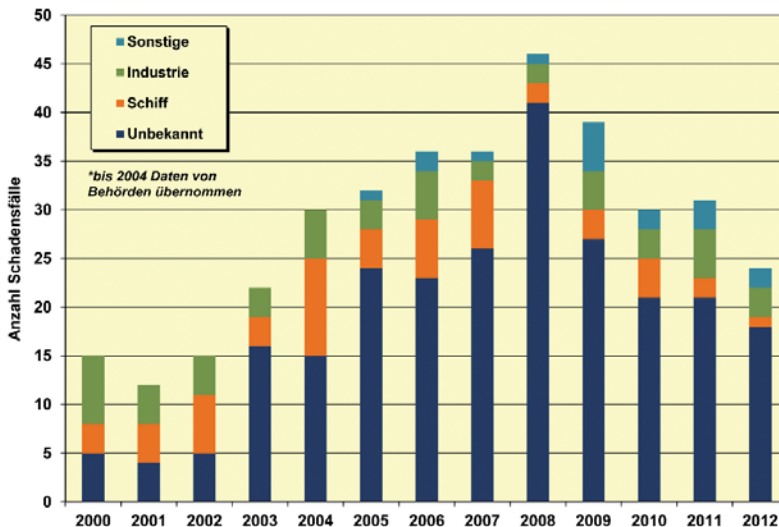
*76139 Karlsruhe*

## 2.1 Einleitung

Die Arbeitsgemeinschaften der Wasserwerke am Rhein sind seit vielen Jahren in den Warn- und Alarmplan (WAP) Rhein eingebunden. Informationen werden dabei über die Bezirksregierung in Düsseldorf und die Stadtwerke Düsseldorf als Brückenkopf innerhalb von ARW und AWBR sowie an die holländischen Kollegen der RIWA weitergegeben. Meldungen, die eine Gefährdung der Trinkwasserversorgung aus dem Rhein besorgen lassen oder die aufgrund eines spezifischen Schadstoffes (z.B. Pestizid oder Biozid) oder des Konzentrationsverlaufs eines Messparameters i.d.R. in Zusammenarbeit mit den Behörden entlang des Rheins durch begleitende Messungen der Wasserwerke verfolgt und verifiziert. Auf diese Weise konnten bereits in den vergangenen Jahren wertvolle Datenreihen erhalten werden, die eine wesentliche Grundlage für die Weiterentwicklung des Alarmplanes und des damit verknüpften Fließzeitenmodells darstellen.

## 2.2 Statistik zum Berichtsjahr 2012

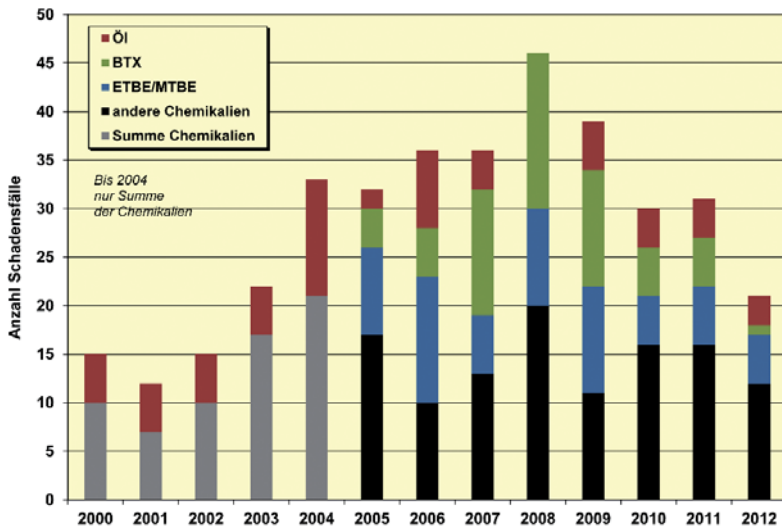
Die vorliegenden Meldungen des Warn- und Alarmplans Rhein wurden für das Kalenderjahr 2012 wieder in Hinblick auf mögliche Quellen bzw. Verursacher sowie die Art der eingeleiteten Stoffe erfasst. In den folgenden Grafiken sind diese Zusammenstellungen für die Jahre 2000 bis 2012 dargestellt.



**Bild 2.1:** Anzahl der über den WAP Rhein gemeldeten Fälle nach Ursache

Wie aus der Grafik ersichtlich ist, schwankt die Anzahl der Meldungen in Bezug auf Einleitungen aus der Industrie oder von Schiffen nur in unwesentlichem Umfang. Erfreulicherweise hat in den letzten beiden Jahren die Meldehäufigkeit in Bezug auf Verunreinigungen durch Schiffe – meist handelte es sich hier um die Kraftstoffadditive MTBE oder/und ETBE – abgenommen.

Auffällig ist hingegen die deutliche Zunahme der Meldungen mit unbekannter Quelle seit etwa 2003. Dies ist vor allem auf eine intensivierte Rheinüberwachung und vermehrte Meldetätigkeiten in Nordrhein-Westfalen zurückzuführen. Häufig handelt es sich hierbei um die Feststellung von auffälligen Verunreinigungen in Routineproben, die zum Zweck der Identifizierung des Verursachers meist an die oberhalb liegenden Stellen weitergegeben wurde.



**Bild 2.2:** Anzahl der über den WAP Rhein gemeldeten Fälle nach Stoffgruppen

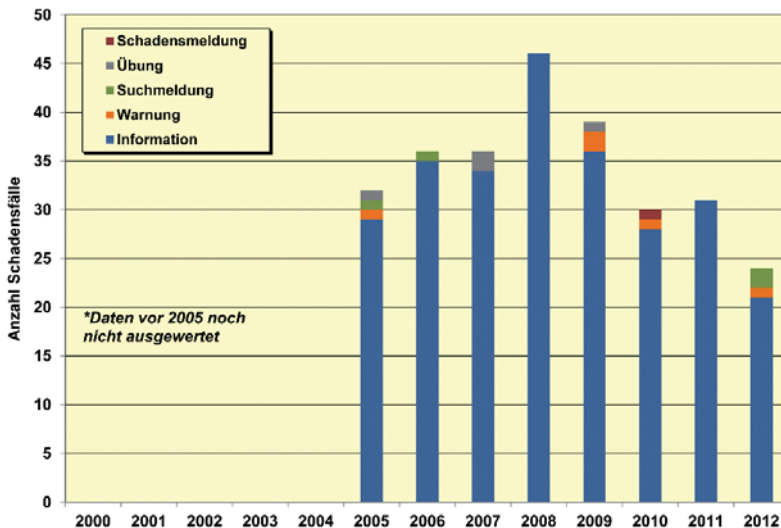
Bis einschließlich 2004 wurden die Meldungen in Bezug auf Chemikalien wenig differenziert und sind daher nur als Summe dargestellt. Seit 2005 werden die Gruppen der BTX-Aromaten und Kraftstoffadditive MTBE/ETBE getrennt aufgeführt (Bild 2.2).

Die Meldehäufigkeit für die primär an der Gewässeroberfläche auftretenden Verunreinigungen mit Mineralöl hat sich grundsätzlich in den letzten Jahren wenig verändert. In diese Gruppe fallen außerdem Meldungen von Be-/Entladungsunfällen in den verschiedenen Rheinhäfen.

Für die BTX-Aromaten wurde im Jahr 2012 gegenüber dem Zeitraum 2005 bis 2011 erstmals im Jahr 2012 eine deutlich geringere Zahl an Meldungen registriert. Eine grundsätzliche Aussage, ob sich hier eine dauerhafte Verbesserung abzeichnet, kann erst in einigen Jahren getroffen werden.

Für die Kraftstoffadditive MTBE und ETBE zeigt sich in den letzten drei Jahren eine deutliche Reduzierung der Meldungen gegenüber früheren Jahren. Ob die in etwa halbierte Meldehäufigkeit auf eine verbesserte Situation insbesondere bei der Reinigung von Tankschiffen zurückzuführen ist, lässt sich aus den Meldungen allein nicht ableiten, ist jedoch zu vermuten.

Für alle anderen Chemikalien schwankt die Meldehäufigkeit in der Summe seit Jahren im Bereich von ca. 10 bis 20 Meldungen je Kalenderjahr.



**Bild 2.3:** Anzahl der über den WAP Rhein gemeldeten Fälle nach Art der Meldung

Die statistische Auswertung in Bezug auf die Art der Meldung, die über den Warn- und Alarmplan Rhein abgesetzt wurde, zeigt eindeutig die vorrangige Nutzung als Medium zur zeitnahen Verteilung von Gewässergüteinformationen (Bild 2.3). Dies korrespondiert mit der Häufigkeit der Meldungen aus dem Rheinabschnitt in Nordrhein-Westfalen, wo die meisten Auffälligkeiten, zu denen Meldungen generiert werden, auf die regelmäßige Gewässerüberwachung zurückgeführt werden können. Hinzu kommen wenige Fälle, die als Warnung oder Suchmeldung abgesetzt werden.

### 2.3 Besondere Fälle im Berichtsjahr 2012

Auf einige Vorkommnisse im Berichtsjahr 2012 soll gesondert eingegangen werden.

#### *Iopamidol am Hochrhein*

Bereits am 05. Februar 2009 kam es zu einer ersten Einleitung von 370 kg Iopamidol in den Hochrhein bei km 30 (rechts). Verursacher war ein in der Stadt Singen ansässiges Unternehmen, das Iopamidol zu vertriebsfertigen Pharmaka weiterverarbeitet. Durch einen Bedienungsfehler gelangte ein kompletter Ansatz über die Gemeinschaftskläranlage Bibertal-Hegau in den Rhein. Mit den damals in der Kläranlage (Einlauf und Auslauf) und am Rhein bei Karlsruhe und Worms durchgeführten Untersuchungen konnte die Eintragsmenge gut bilanziert und entscheidende Hinweise zur Weiterentwicklung des Fließzeitenmodells gegeben werden.

Am Nachmittag des 23. August 2012 wurde erneut eine Einleitung des Röntgenkontrastmittels Iopamidol an derselben Stelle festgestellt. Die Einleitung war wiederum auf einen Fehler in diesem Betrieb zurückzuführen, die Eintragsmenge wurde mit ca. 300 kg angegeben. Aus Berechnungen mit dem Fließzeitenmodell für den Rhein ergab sich eine zu erwartende Konzentration von rechnerisch 3,6 µg/L bei km 436 (Landesgrenze Baden-Württemberg / Rheinland-Pfalz). In Höhe Landesgrenze Rheinland-Pfalz / Nordrhein-Westfalen (Bad Honnef) lag die zu erwartende Konzentration aufgrund der Verdünnung durch Nebengewässer (Neckar, Main, Mosel etc.) bei knapp unter 3 µg/L. Die tatsächlichen Messungen ergaben deutlich niedrigere Werte und erreichten die Messstationen, an denen Proben entnommen wurden, früher als erwartet. Über 24 Stunden (31.08.12 12:00

bis 01.09.12 12:00) wurde eine gleichbleibende Konzentration an der Messstelle Bad Honnef (Rhein-km 640 rechts) in Höhe von 1,1 µg/L gemessen.

Die Abweichung der Prognose des Fließzeitenmodells gegenüber den tatsächlich gemessenen Konzentrationen wurde durch den Iopamidol-Schadensfall vom 23. August 2012 erneut bestätigt. Neben einigen Unstimmigkeiten im Modell dürfte dies insbesondere auf die Einleitungscharakteristik der Kläranlage zurückzuführen sein, wie bereits beim erstmaligen Schadensfall im Februar 2009 festgestellt worden war [1].

### **Aminoterephthalsäure im Main**

Am 18.07.2012 und 21.07.2012 kam es in kurzer Folge zu zwei Einleitungen von Aminoterephthalsäure in den Main. Bei Aminoterephthalsäure handelt es sich um eine durch eine Betriebsstörung unerwarteterweise gebildete Substanz (ein Transformationsprodukt), die eigentlich bei Normalbetrieb nicht entstehen sollte. Die anfänglich angenommenen Mengen lagen bei 1,6 t bzw. 0,5 t. Bekannt war zwar die Aufenthaltszeit in der Kläranlage (ca. 24 Stunden), nicht jedoch deren Abbaugrad und Rückhalt in der Kläranlage. Die Warnung wurde daher vorsorglich herausgegeben. Für den Stoff waren darüber hinaus keine (ökö-)toxikologischen Daten bekannt oder kurzfristig recherchierbar. Die theoretisch zu erwartenden Konzentrationen wurden bei Maximaleintrag und bekannter Wasserführung für Nordrhein-Westfalen zu < 1 µg/L errechnet.

Wie schwierig auch heute noch die korrekte Beurteilung von Schadensmeldungen ist, zeigt sich an diesem Beispiel daran, dass nachträglich die tatsächlich in den Main eingeleitete Mengen zuerst auf maximal 100 kg (Erstmessung mit HPLC bei einer Bestimmungsgrenze von 1 mg/L) und dann auf ca. 10 kg (Messung mit HPLC-MS) berichtigt werden mussten und somit Entwarnung für die Unterlieger gegeben werden konnte.

### **MTBE und ETBE**

Bereits seit Jahren sind kurzzeitige Belastungen mit MTBE und/oder ETBE im Rhein zu beobachten. Meist werden diese durch die regelmäßige Überwachung der Behörden vorrangig in Nordrhein-Westfalen festgestellt. Für das Jahr 2012 sind die maximal festgestellten Konzentrationen der über den Warn- und Alarmplan Rhein an Wasserversorger gemeldeten Fälle in Tabelle 2.1 aufgeführt.

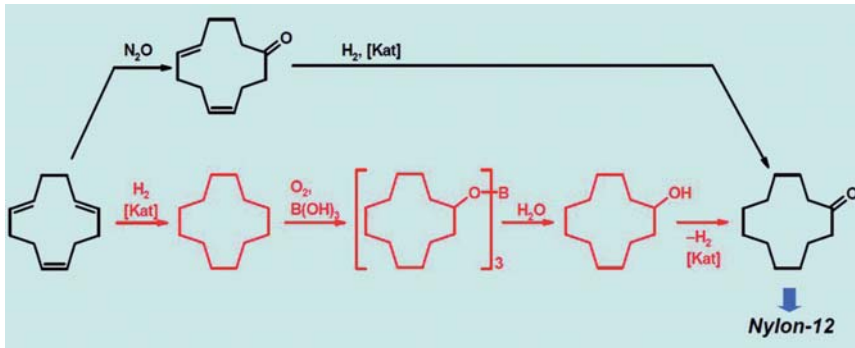
**Tabelle 2.1:** Im Jahr 2012 über den WAP Rhein gemeldete Schadensfälle mit MTBE/ETBE

Art der Meldung	Datum Zeit	Ort	MTBE (µg/L)	ETBE (µg/L)
Information, Suchmeldung	17.01.2012 23:00	Bad Honnef (km 640 r)	7,0	-
Information	14.07.2012 23:00	Bimmen (km 862 m)	3,1	-
Information	04.08.2012 00:00	Düsseldorf (km 735 r)	3,5	-
Information, Suchmeldung	02.11.2012 15:00	Bad Honnef (km 640 r)	25	-

Gegenüber den Vorjahren ist die Zahl der Meldungen über entsprechende Befunde, die im Rahmen der regelmäßigen Gewässerüberwachung festgestellt werden, deutlich zurückgegangen. Bei allen über den Warn- und Alarmplan Rhein gemeldeten Fällen handelt es sich um Befunde der behördlichen Gewässerüberwachung. Die Konzentrationsverläufe beschreiben meist kurzfristige Belastungen, die vermutlich auf Einleitungen aus Schiffen (Tankreinigung) zurückgeführt werden können. Dabei treten z. T. lokal auch kurzfristig hohe Konzentrationen auf. Eine Gefährdung für die Trinkwasserversorgung entlang des Rheins, die von diesen Fällen nicht ausgeht, ist zwar nicht zu befürchten, jedoch wird seitens der Wasserversorger das Vorkommen vermeidbarer Gewässerbelastungen grundsätzlich kritisch gesehen.

### Cyclododecanon

Ende September 2009 wurde bei der BASF AG ein neues Verfahren zur Herstellung von Cyclododecanon mit einer Jahreskapazität von ca. 30.000 t in Betrieb genommen. Dieses bietet zwei Vorteile: zum einen erfolgt die Herstellung nunmehr dreistufig (ein katalytischer Verfahrensschritt – bisher fünfstufiges Verfahren mit drei katalytischen Schritten), zum anderen wird erstmals Lachgas (N<sub>2</sub>O) als Oxidationmittel eingesetzt. Lachgas wird dabei aus einem anderen Produktionszweig bezogen, bei der es bisher als Abfallprodukt aufwändig zerstört werden musste. In der neuen Anlage reduzieren sich die Abfallmengen; Abwasser soll nahezu nicht mehr anfallen.



**Bild 2.4:** Vergleich altes (rot) und neues Verfahren zur Herstellung von Cyclododecanon

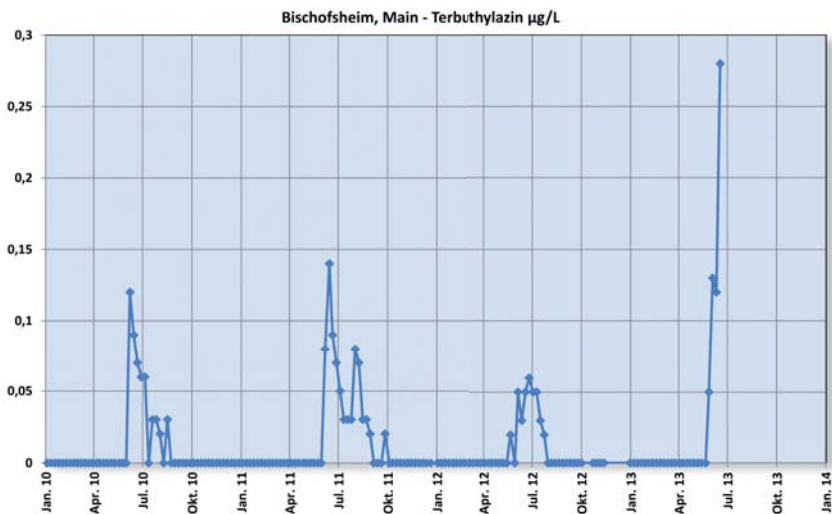
Am 12.09.2012 kam es um 18 Uhr zum Austritt von ca. 500 kg Cyclododecanon (CAS-Nummer 830-13-7). Der Eintrag in den Rhein verteilte sich lt. Werksangaben über ca. 118 Stunden. Die zu erwartenden Konzentrationen lagen im unteren  $\mu\text{g/L}$ -Bereich. Obwohl Cyclododecanon der Wassergefährdungsklasse 2 zugeordnet wird, waren aufgrund der Verdünnung keine nachteiligen Auswirkungen auf Biozönose oder Wassergewinnung zu erwarten.

Am diesem Beispiel wird einmal mehr deutlich, wie die Trinkwassergewinnung am Rhein trotz moderner Produktionsverfahren und der allgemein angestiegenen Sicherheitsbemühungen weiterhin einem deutlichen Risiko durch industrielle Anlagen ausgesetzt ist.

### Terbutylazin

Das Maisherbizid Terbutylazin wird schon seit vielen Jahren in den Gewässern des Rhein-ein-zugs-ge-biets analysiert. Am 02. Juli 2013 wurde eine Meldung über den Warn- und Alarmplan Rhein abgesetzt, da bei der Gewässerbeobachtung in Nordrhein-Westfalen mit  $0,11 \mu\text{g/L}$  die Meldeschwelle überschritten war. Am Beispiel von Untersuchungen im Main (Quelle: HLOG-Untersuchungsprogramm) wird deutlich, dass positive Befunde oberhalb der Bestimmungsgrenze als jährlich wiederkehrende anwendungsbedingte Ereignisse zu bewerten sind (Bild 2.5):





**Bild 2.5:** Verlauf der Konzentrationen von Terbutylazin im Main bei Bischofsheim

Die beispielhaft wiedergegebenen Befunde mehrjähriger Untersuchungen zeigen das Auftreten jeweils zur Jahresmitte. Die gefundenen Konzentrationen im Main begründen die Befunde im Rhein in Nordrhein-Westfalen allerdings nicht alleine, da die Wasserführung des Mains nur zu einem geringen Anteil von ca. 10 % zur Wasserführung des Niederrheins beiträgt.

Aus einer Recherche über diesen Herbizidwirkstoff lässt sich eine Zunahme der eingesetzten Mengen von Terbutylazin im Maisanbau ableiten. Zwischen 2000 und 2011 hat sich die Anbaufläche von Mais in Deutschland um knapp 70% vergrößert. Gleichzeitig wurde der Anteil der mit Terbutylazin behandelten Flächen von 61% (2000) auf 86 % (2011) gesteigert. Innerhalb von 11 Jahren hat sich somit die maximal zulässige Einsatzmenge an Terbutylazin mehr als verdoppelt [2]. Unklar ist noch, ob diese Entwicklung zukünftig weitergehen wird oder bereits das Maximum überschritten wurde.

## 2.4 Fazit

Die regelmäßige Überwachung der Fließgewässer auf kurzfristige oder unfallbedingte Verunreinigungen ist aufgrund der über den Warn- und Alarmplan Rhein weitergegebenen Meldungen insbesondere bei unbekanntem Verursacher weiterhin angezeigt.

Insbesondere der wiederholte Fall einer Einleitung von Iopamidol bereits am Hochrhein hat deutlich gemacht, dass Zeitprognosen bezüglich des Eintreffens der Schadstoffwelle und der Erwartungswert der maximal auftretenden Konzentrationen deutlich von der realen Situation abweichen können. Für die Planung von Vorsorge- und Schutzmaßnahmen seitens der Wasserwerke am Rhein sind derzeit die Berechnungen mit dem Fließzeitenmodell noch nicht ausgereift genug und nur orientierend zu verwenden. Eine Überarbeitung des Fließzeitenmodells unter der Berücksichtigung der bisherigen Erfahrungen beim Vergleich von Berechnungsdaten mit Messdaten ist daher zwingend erforderlich.

Der Schadensfall mit Aminoterephthalsäure am Main zeigt zudem, dass eine Beeinträchtigung von Fließgewässern nicht nur durch in chemischen Prozessen bekanntermaßen eingesetzten Substanzen erfolgen kann. Im Rahmen von Betriebsstörungen können durchaus auch nicht erwartete Transformationsprodukte entstehen und in die Gewässer eingetragen werden.

Die Anzahl der Schadensfälle mit MTBE/ETBE ist in den letzten Jahren deutlich rückläufig. Dennoch werden nach wie vor Verunreinigungen mit diesen Stoffen durch die regelmäßige Gewässerüberwachung festgestellt, die wahrscheinlich auf Einleitungen aus Schiffen zurückzuführen sind.

Der Schadensfall mit Cyclododecanon veranschaulicht, dass selbst bei modernen industriellen Verfahren mit einem Minimum an Abwasseranfall ein Risiko des Schadstoffeintrages in den Rhein und damit eine Gefährdung der Trinkwasserversorgung nicht gänzlich ausgeschlossen werden kann.

Für das Pestizid Terbutylazin wurden regelmäßig zur Jahresmitte erhöhte Konzentrationen festgestellt, die 2012 erstmals zu einer Meldung führten und sich anwendungszeitbedingt erklären lassen. Die Zunahme der Maisanbauflächen und des Anteils der mit Terbutylazin behandelten Flächen lassen einen Anstieg der in

die Gewässer eingetragenen Menge erwarten und bedürfen einer weitergehenden Überwachung.

## 2.5 Literatur

- [1] Michael Fleig, Heinz-Jürgen Brauch (DVGW-Technologiezentrum Wasser, Karlsruhe)  
„Anforderungen an die Überwachung der Rohwasserbeschaffenheit“  
AWBR-Jahresbericht 2008, S. 89-91)
  
- [2] M. Schulte, M. Steinheuer, B. Dürfer, T. Räder (Syngenta Agro GmbH, Maintal)  
“Was machte Terbutylazin zum Basiswirkstoff der chemischen Unkrautbekämpfung im mitteleuropäischen Maisanbau? Eine Nutzenbetrachtung“  
25th German Conference on Weed Biology and Weed Control (March 13-15, 2012, Braunschweig, Germany)

