

# 4

## UNTERSUCHUNG ZU VORKOMMEN UND BEDEUTUNG VON 1,4-DIOXAN FÜR DIE TRINKWASSERGEWINNUNG AUS RHEIN- UFERFILTRAT

**Ocke Rörden, Christina Lammert  
und Carsten K. Schmidt**

*RheinEnergie AG  
Parkgürtel 24  
50823 Köln*

## 4.1 Einführung

1,4-Dioxan, ein cyclischer Diether, wird als wichtiges Lösemittel für Naturstoffe, Harze, Wachse, Zelluloseester und -ether, bei der Synthese von Pharmaka und Feinchemikalien, als Hilfsmittel bei elektrolytischen Verfahren, als Reaktionspartner bei metallorganischen Reaktionen oder auch bei der Herstellung von Polycarbonaten eingesetzt. Aber auch in Verbrauchsgütern wie z. B. Farben, Tinten, Frostschutzmittel, Putz- und Reinigungsmittel findet 1,4-Dioxan vielfältige Verwendung.

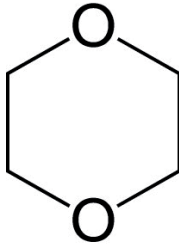
Die Komplexe des 1,4-Dioxans mit Brom bzw. Schwefelttrioxid sind schonende Bromierungs- bzw. Sulfonierungsmittel. Eine großtechnische Anwendung von 1,4-Dioxan bestand in der Stabilisierung des Lösungsmittels 1,1,1-Trichlorethan zur Vermeidung einer chemischen Reaktion mit Aluminium zu Aluminiumtrichlorid [1]. Vor diesem Hintergrund wird 1,4-Dioxan vielfach als Stabilisator in chlorierten Lösungsmitteln eingesetzt.

1,4-Dioxan wird großtechnisch aus der säurekatalysierten Reaktion von Ethylenoxid mit Schwefelsäure und Wasser über das entstehende 1,2-Ethandiol hergestellt. Es ist ein polares, aprotisches und vergleichsweise inertes Lösemittel, das aufgrund seiner ausgezeichneten thermischen und chemischen Stabilität in vielen Anwendungen Vorteile bietet.

1,4-Dioxan entsteht auch als Nebenprodukt bei der Herstellung von Ausgangsprodukten für Kosmetikartikel, z. B. Shampoos. Die 1,4-Dioxan-Gehalte in entsprechenden Produkten lagen 1986 in einem Bereich zwischen 20 und 400 mg/kg. Shampoos wiesen noch 1991 Gehalte zwischen 6 und 144 mg/kg auf. Heute sind sie jedoch deutlich geringer. Die Industrie wurde aufgrund der toxikologischen Eigenschaften verpflichtet, die Gehalte durch Optimierung der Prozessführung auf die technisch unvermeidbare Restkonzentration von 10 mg/kg zu begrenzen. Die direkte Verwendung von 1,4-Dioxan in Körperpflegeprodukten ist wegen der möglicherweise krebserzeugenden Wirkung auf Menschen nach EU-Kosmetikverordnung 1223/2009 (Anlage II, lfd. Nr. 343) nicht zulässig.

Wegen seiner kleinen Molekülgröße, der hohen Polarität, dem sehr kleinen Octanol/Wasser-Verteilungskoeffizienten sowie einer kleinen Henry-Konstante ist sowohl ein Übergang von der wässrigen Phase an Sedimente oder Böden sowie ein Ausgasen aus der wässrigen Phase in die Atmosphäre eher unwahrscheinlich. Auch eine Bioakkumulation ist nicht zu erwarten.

Hinsichtlich der Einträge von 1,4-Dioxan in die aquatische Umwelt ist vor dem Hintergrund der zahlreichen Anwendungsgebiete und des Auftretens als Verunreinigung in Pflegeprodukten, insbesondere in Shampoos, sowohl von diffusen als auch von industriellen Punktelastungen auszugehen.



|                            |                                                              |
|----------------------------|--------------------------------------------------------------|
| Name                       | 1,4-Dioxan                                                   |
| Trivialnamen, Synonyme     | Glycolethylether, Diethyldioxyd, Tetrahydro-1,4-dioxin       |
| CAS-Nr.                    | 123-91-1                                                     |
| Summenformel               | C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>                 |
| Molmasse                   | 88,11 g/mol                                                  |
| Kurzbeschreibung           | farblose, angenehm riechende, brennbare Flüssigkeit          |
| Schmelzpunkt               | 11,8 °C                                                      |
| Siedepunkt                 | 101 °C                                                       |
| Dampfdruck bei 20°C        | 37,88 hPa                                                    |
| Wasserlöslichkeit          | in jedem Verhältnis mischbar                                 |
| Dichte                     | 1,0337 g/cm <sup>3</sup>                                     |
| log Kow                    | -0,27                                                        |
| Henry-Koeffizient bei 25°C | 4,80 x 10 <sup>-6</sup> atm m <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> |

## 4.2 Bewertung

1,4-Dioxan ist nach EU-Chemikalienverordnung (EG-Nr. 1272/2008) in die Kategorie 2 der karzinogenen Stoffe, also mit Verdacht auf karzinogene Wirkung auf Menschen, eingestuft. Zu einer vergleichbaren Bewertung mit „möglicherweise krebserregend für den Menschen“ (Gruppe 2B) kommt auch die internationale Agentur für Krebsforschung (IARC), wohingegen die U.S.-EPA 1,4-Dioxan strenger bewertet, nämlich als „wahrscheinlich krebserregend beim Menschen“.

Der Ausschuss für Gefahrstoffe des Bundesministeriums für Arbeit und Soziales bewertet 1,4-Dioxan zusammenfassend als „typisches“ zytotoxisches, nicht genotoxisches Karzinogen.

In den WHO-Guidelines for Drinking Water Quality wurde 1,4-Dioxan erstmalig in der 3. Ausgabe in 2006 adressiert. Dort wird im ersten Anhang für Trinkwasser der noch gültige Richtwert von 50 µg/L genannt.

Um mögliche Risiken für den Verbraucher ausschließen zu können und aus dem Vorsorgedanken heraus werden neu identifizierte und für die Trinkwasserversorgung relevante Verbindungen hinsichtlich ihrer Toxizität für den Menschen bewertet. Bei unzureichender Datenlage für eine wissenschaftlich fundierte Bewertung einzelner Substanzen werden für diese seitens des Umweltbundesamtes (UBA) gesundheitliche Orientierungswerte (GOW) festgelegt [2]. Im Fall des 1,4-Dioxan ist die Datenlage jedoch so auskömmlich, dass seitens des UBA in der übergreifenden Bewertung für Trinkwasser ein Leitwert von 5 µg/L empfohlen wird [3].

Weiterhin fordert das UBA auf Grund des Verdachts auf ein krebserzeugendes Potential und aus Vorsorgegründen im Sinne des Minimierungsgebotes der Trinkwasserverordnung, die Konzentration von 1,4-Dioxan in Trinkwasser so niedrig wie möglich zu halten.

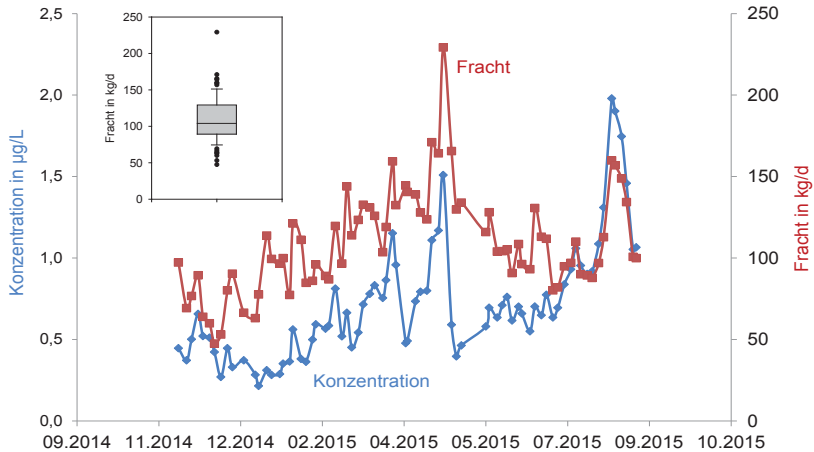
### 4.3 Vorkommen im Rheineinzugsgebiet

Im Jahr 2013 zeigten orientierende Untersuchungen am Main beispielhaft, dass 1,4-Dioxan offenbar bei den gängigen Verfahren der Trinkwasseraufbereitung nur unzureichend entfernt wird. 1,4-Dioxan konnte in 58 % der untersuchten Trinkwasserproben mit Konzentrationen von  $> 0,1 \mu\text{g/L}$  bei einer Maximalkonzentration von  $0,58 \mu\text{g/L}$  nachgewiesen werden [1]. Die ermittelten Konzentrationen im Trinkwasser lagen damit deutlich über dem allgemeinen Vorsorgewert von  $0,1 \mu\text{g/L}$  für teil- oder nicht bewertbare Stoffe in Trinkwasser, jedoch um eine Größenordnung unterhalb des UBA-Leitwertes für Trinkwasser.

Die analytische Bestimmung von 1,4-Dioxan gelingt auf Basis der EPA-Methode 522 [4]. Dabei erfolgt eine Anreicherung von 500 mL Wasserprobe über eine Festphasenextraktion an einer Autotrace-Workstation mit 1 Gramm Aktivkohle als Sorbens mit anschließender Elution mit Dichlormethan und gaschromatographischer Trennung (Trennsäule: DB-624ms, 30 m,  $0,25 \text{ mm ID}$  und  $1,4 \mu\text{m df}$ ) mit gekoppelter Massenspektrometrie (GC/MS) im SIM-Modus. Die Methodik ist robust und nachweisstark mit einer Bestimmungsgrenze von  $0,025 \mu\text{g/L}$ . Die Quantifizierung erfolgt über die Verwendung von Tetrahydrofuran- $d_8$  als internem Standard nach Kalibrierung über das Gesamtverfahren. Zur Vermeidung von falschen Befunden sollte die Blindwertfreiheit des zur Elution eingesetzten Dichlormethans überprüft werden. Entnommene Wasserproben sind ausgesprochen stabil. Sie können ohne Verluste 6 Wochen im Kühlschrank gelagert werden.

Im Rahmen intensivierter Rhein-Untersuchungen an der Messstelle Köln im Zeitraum zwischen November 2014 und September 2015 wurde für 1,4-Dioxan eine mittlere Konzentration von  $0,73 \mu\text{g/L}$  ermittelt, bei einer Maximalkonzentration von etwa  $2 \mu\text{g/L}$  und einer Minimalkonzentration von  $0,2 \mu\text{g/L}$  (Bild 1). Die durchschnittliche Fracht von 1,4-Dioxan im Rhein bei Köln liegt bei etwa  $110 \text{ kg pro Tag}$ . Die Extremwerte bewegen sich in einem Bereich zwischen 47 bis etwa  $230 \text{ kg/d}$ . Die vergleichende Betrachtung der Frachten und Konzentrationen zeigt eine gewisse Regelmäßigkeit mit ab- und zunehmender Tendenz und zwei Ma-

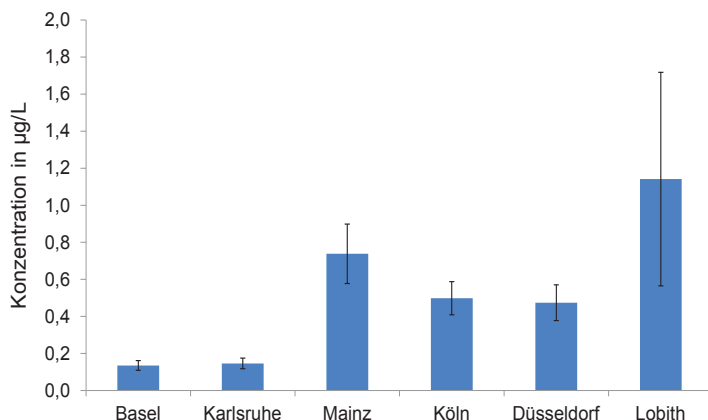
xima. Der Verlauf der Frachten im Jahresgang ist ohne signifikanten Einfluss der Wasserführung und weist auf eine „Grundbelastung“ aus diffusen Quellen, zeitweise überlagert von Punktemissionen aus Produktionsprozessen hin.



**Bild 4.1:** Konzentrationen und Frachten von 1,4-Dioxan im Rhein an der Messstelle Köln im Zeitraum 11/2014 bis 09/2015 (Stichproben).

Untersuchungen im Längsprofil des Rheins zwischen Basel und Lobith aus der ersten Jahreshälfte 2016 zeigen in Basel eine Konzentration von etwa 0,1 µg/L, die sich im weiteren Verlauf bis Karlsruhe kaum erhöht (Bild 2). Erst in Mainz ist ein auffälliger Konzentrationsanstieg für 1,4-Dioxan auf über 0,7 µg/L erkennbar, der sich über den weiteren Verlauf des Rheins bis Düsseldorf mit leicht fallender Tendenz fortführt. An der Messstelle Lobith ist ein weiterer Anstieg der 1,4-Dioxan-Gehalte auf im Mittel über 1 µg/L zu verzeichnen.

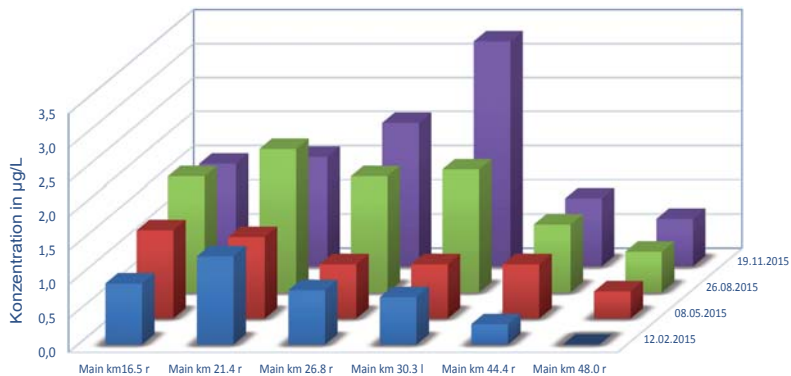
Wiederholte Beprobungen im Unterlauf des Mains an vier Terminen im Jahr 2015 zeigen eine gewisse Grundbelastung mit 1,4-Dioxan im Bereich von 0,3 bis 1,0 µg/L an den Messstellen Main-km 48,0 R und 44,4 R. Erst ab Main-km 30,3 L stromabwärts wird eine höhere Belastung mit Konzentrationen zwischen 2 und 3 µg/L beobachtet (Bild 3).



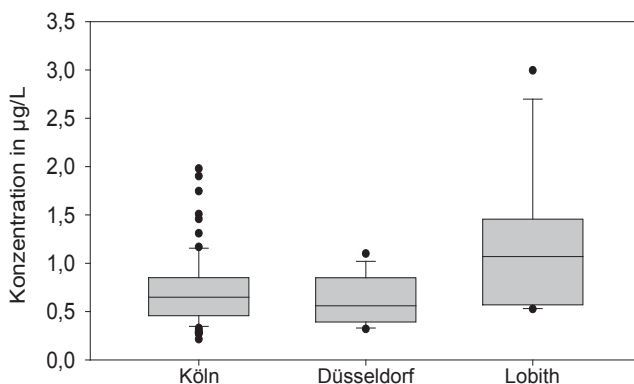
**Bild 4.2:** 1,4-Dioxan-Konzentrationen im Rhein-Längsverlauf. Mittelwerte aus monatlichen, parallel entnommenen Stichproben aus dem Zeitraum Januar bis Mai 2016 an jeweils gleichen Tagen (n=4, Lobith: n=7, jeweils vergleichbares Datum).

Als eine wesentliche Quelle der 1,4-Dioxan-Befunde im Main wurde in 2013 eine stromaufwärts gelegene Kläranlage diskutiert [6]. Hier wurde im Rahmen der abschließenden Abwasserreinigung eine anoxische Denitrifizierung mit Methanol als Kohlenstoffquelle verwendet, das einen Gehalt von etwa 0,2 % 1,4-Dioxan als Verunreinigung aufwies. Ob dieser Eintragsweg noch besteht, ist unklar. Denkbar sind auch der Eintrag über Nebenflüsse des Mains oder größere Emissionen seitens der Industrie.

Der im Rhein beobachtete Konzentrationsanstieg zwischen Karlsruhe und Mainz lässt sich durch die Main-Belastung nicht erklären. Die Messstelle Mainz liegt linksrheinisch bei Rhein-km 500,6 und ist vom Main nicht beeinflusst. Eine vollständige Einmischung des Mains in den Rhein liegt erst viele Kilometer unterhalb vor. Erfahrungsgemäß wird der Main nach vollständiger Durchmischung mit dem Rhein in einem Verhältnis von 1:10 verdünnt. Die im Main festgestellten 1,4-Dioxan-Gehalte würden selbst unter Annahme einer vollständigen Einmischung nicht ausreichen, um die Konzentrationen im Rhein um 0,7 µg/L anzuheben.



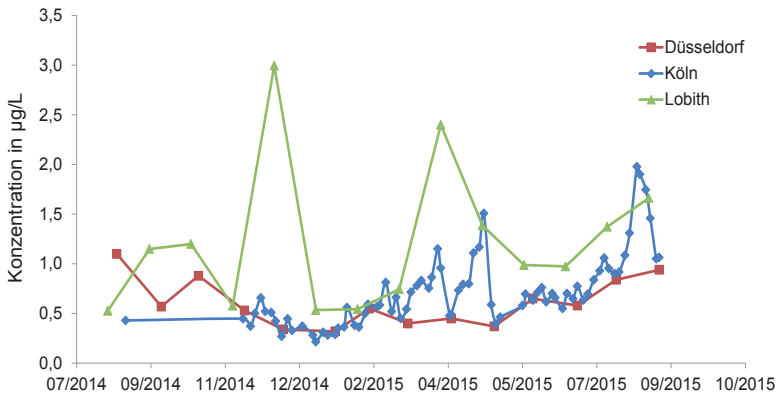
**Bild 4.3:** Konzentration von 1,4-Dioxan im unteren Längsverlauf des Mains an vier Terminen im Jahr 2015 (Stichproben).



**Bild 4.4:** Box-Plot-Darstellung der 1,4-Dioxan-Konzentrationen in Stichproben aus dem Zeitraum August 2014 bis August 2015. Die untere und obere Linie der Antennen markieren das 10- bzw. 90-Perzentil. Die Punkte unterhalb und oberhalb der Box markieren extreme Werte.

Bild 4 zeigt die Konzentrationsbereiche von 1,4-Dioxan an den Rhein-Messstellen Köln, Düsseldorf und Lobith in der Box-Plot-Darstellung. Die Maximalwerte liegen in Köln bei 2 µg/L, in Düsseldorf bei 1 µg/L und in Lobith bei 3 µg/L. Die Minimalwerte sind in Lobith mit etwa 0,5 µg/L doppelt so hoch wie diejenigen in Köln.

Die in Bild 5 dargestellten Konzentrationsverläufe zeigen anhand der Einzelwerte ein differenzierteres Bild der Konzentrationsverteilung und -entwicklung von 1,4-Dioxan im Rhein. Deutlich erkennbar sind Konzentrationsspitzen in Köln und Lobith, die aber zeitlich nicht miteinander korrelieren. Bei den scheinbar unterschiedlichen Verläufen an den Messstellen Köln und Düsseldorf ist die unterschiedliche Datendichte zu berücksichtigen. Die auffälligen Spitzen der Belastung in Lobith deuten aber ohne Zweifel auf eine nicht-kontinuierliche Punktquelle zwischen Düsseldorf und Lobith hin.



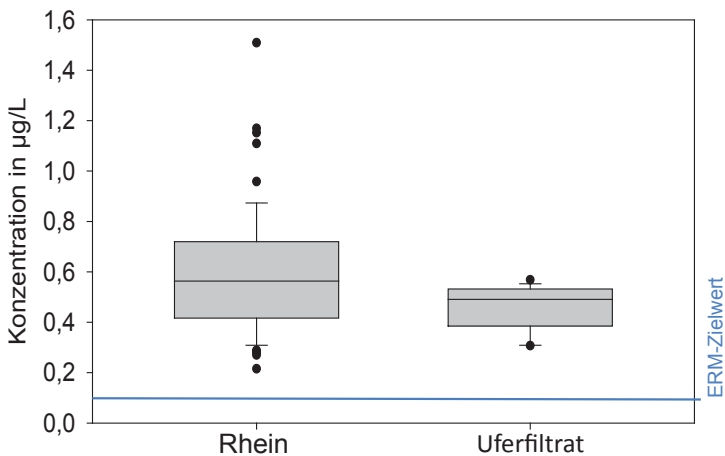
**Bild 4.5:** Verlauf der 1,4-Dioxan-Konzentrationen in Stichproben (Einzelwerte), Datensatz entspricht Bild 4.

Die Höhe der Konzentration, aber auch die Regelmäßigkeit der Spitzenwerte machen 1,4 Dioxan zu einem mengenmäßig prominenten Vertreter aus der Gruppe der im Rhein detektierten organischen Spurenstoffe. Nicht zuletzt auch wegen seiner möglicherweise krebserzeugenden Wirkung sollte 1,4-Dioxan bei zukünftigen Messprogrammen entsprechend adäquat berücksichtigt werden.

#### 4.4 Verhalten bei der Uferfiltration

Zur Untersuchung des Verhaltens von 1,4-Dioxan bei der Gewinnung von Rohwasser über die Uferfiltration in Wasserwerken und zur Bewertung der mikrobiellen Abbaubarkeit wurde ein gut charakterisierter Uferfiltrat-Standort am Niederrhein ausgewählt. Untersucht wurden wiederholt der Rhein im Vorfeld der

Uferpassage (n = 55) als auch die entsprechende Messstelle zwischen Uferlinie und Brunnengallerie (n = 17). Diese Messstelle ist vom landseitigen Grundwasser unbeeinflusst und liefert so 100 % Uferfiltrat. Die Aufenthaltszeit des infiltrierten Wassers in dem kiesig-sandigen Aquifer bis zum Erreichen der Messstelle liegt erfahrungsgemäß zwischen ein und zwei Monaten. Ein entsprechender zeitlicher Versatz für den Transport zur Messstelle wurde bei den zugrundegelegten Beobachtungszeiträumen berücksichtigt (Rhein: Nov. 2014 bis Juni 2015; Uferfiltrat Januar 2015 bis September 2015). Das Redoxmilieu ist durch aerobe Verhältnisse gekennzeichnet. Die Untersuchungsergebnisse aller Proben sind in Bild 6 in der Box-Plot Darstellung zusammengefasst.

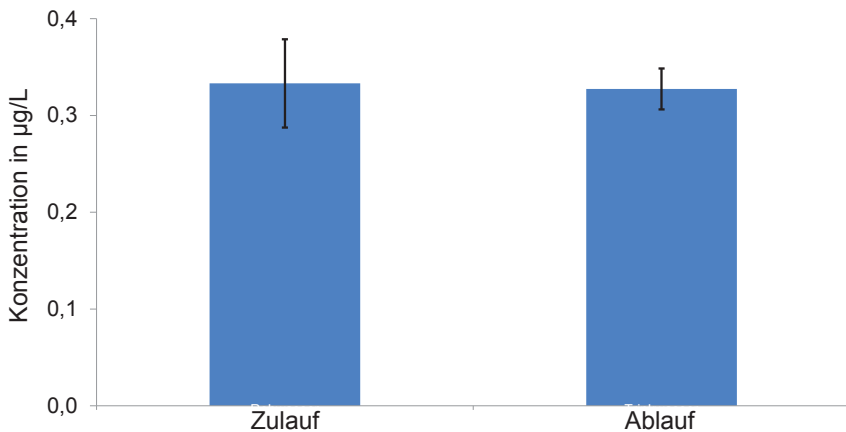


**Bild 4.6:** Box-Plot-Darstellung der 1,4-Dioxan-Konzentrationen im Rhein und dem dazugehörigen Uferfiltrat. Die untere und obere Linie der Antennen markieren das 10- bzw. 90-Perzentil. Die Punkte unterhalb und oberhalb der Box markieren extreme Werte.

1,4-Dioxan wird den Ergebnissen zufolge bei der Untergrundpassage allenfalls nur zu einem geringen Teil entfernt. Im Mittel liegen die Befunde in dem Betrachtungszeitraum für den Rhein bei 0,60 µg/L und für das Uferfiltrat bei 0,45 µg/L, was einem Rückhalt von etwa 25 % entspräche. Sämtliche Befunde liegen über dem Zielwert von 0,1 µg/L, den das IAWR-Fließgewässermemorandum (European River Memorandum, ERM) für 1,4-Dioxan vorsieht. Gemäß den Kriterien der ARW ist 1,4-Dioxan damit als wasserwerksrelevant einzustufen.

## 4.5 Verhalten bei der Aktivkohlefiltration im Wasserwerk

Zur Untersuchung der Wirksamkeit der Aktivkohlefiltration wurden sowohl das Rohwasser als auch das Wasser im Ablauf der Aktivkohlefilterstufe in einem Wasserwerk am Niederrhein untersucht. Eingesetzt werden Kokosnussskohlens zweier Hersteller. Der mittlere spezifische Durchsatz der aus mehreren Filtern unterschiedlicher Laufzeit bestehenden Aktivkohlefilterstufe beträgt im Mittel  $75 \text{ m}^3/\text{kg}$  und verfügte in dem Betrachtungszeitraum über die erforderliche Kapazität um beispielsweise perfluorierte Verbindungen effizient aus dem Rohwasser entfernen zu können.



**Bild 4.7:** 1,4-Dioxan-Konzentrationen im Zulauf und Ablauf einer Aktivkohlefilterstufe eines Wasserwerks am Niederrhein (Daten jeweils zweimonatliche Stichproben Januar 2015 – Juli 2015,  $n=4$ ).

Die Konzentration von 1,4-Dioxan im Zulauf zur Aktivkohlefilterstufe betrug im Mittel  $0,33 \text{ µg/L}$  mit einem Schwankungsbereich von  $0,26 - 0,39 \text{ µg/L}$  (Bild 7). Im Ablauf konnte eine nur marginal niedrigere Konzentration bei etwas geringerer Schwankungsbreite ermittelt werden. Eine Entfernung des 1,4-Dioxan findet bei der Aktivkohlefiltration entsprechend in der Praxis nicht statt. 1,4-Dioxan ist damit gemäß den Kriterien der ARW auch als trinkwasserrelevant einzustufen.

## 4.6 Zusammenfassung

1,4-Dioxan ist in Main und Rhein weiträumig und kontinuierlich in Konzentrationen deutlich über 0,1 µg/L nachweisbar. Mittlere Konzentrationen am Niederrhein liegen bei 0,7 µg/L, Spitzenwerte bei bis zu 3 µg/L. Die übergreifende Bewertung der Daten macht deutlich, dass sowohl diffuse Einträge als auch Punkteinleitungen zur Belastungssituation des Rheins mit 1,4-Dioxan beitragen. Der Zielwert des Europäischen Fließgewässermemorandums (European River Memorandum, ERM) von 0,1 µg/L wird im gesamten Rheinverlauf kontinuierlich und signifikant überschritten.

Die Untersuchungen zur Aufbereitung belegen das schlechte Rückhaltevermögen der Uferfiltration als auch die schlechte Entfernbarkeit mit Aktivkohle aus Wasser. Entsprechend ist 1,4-Dioxan sowohl wasserwerks- als auch trinkwasserrelevant.

Auch wenn die Befunde den seitens des UBA für Trinkwasser formulierten Leitwert von 5 µg/L für 1,4-Dioxan unterschreiten, sollte aus Vorsorgegründen vor dem Hintergrund des möglicherweise vorhandenen krebserzeugenden Potentials in Verbindung mit der ungewöhnlich hohen Mobilität im Grundwasserleiter und der daraus resultierenden Trinkwasserrelevanz an einer Minimierung der Einträge gearbeitet werden.

Mögliche Eintragspfade des 1,4-Dioxan in den Rhein können auf Basis der vorliegenden Daten nur vermutet werden. Für eine weitergehende Konkretisierung und Ermittlung relevanter Eintragsquellen sind weitere Untersuchungen erforderlich.

## 4.7 Literatur

- [1] K. Magg, A.M. Thoms, D.K. Stepien, W.Püttmann: Nachweis und räumliche Verteilung des Lösungsmittels 1,4-Dioxan im Trinkwasser der Stadt Frankfurt am Main (2013), 18. Jahrestagung SETAC GLB, Essen 23.-26.09.2013.
- [2] Bewertung der Anwesenheit teil- oder nicht bewertbarer Stoffe im Trinkwasser aus gesundheitlicher Sicht: Bundesgesundheitsbl - Gesundheitsforsch - Gesundheitsschutz 46 (2003) 249–251

- [3] Regulatorisch-toxikologische Bewertung von 1,4-Dioxan (CAS-Nr 123-91-1) im Trinkwasser. Umweltbundesamt: Antwort vom 15.07.2014 auf die Anfrage der Arbeitsgemeinschaft Rhein-Wasserwerke (ARW) vom 22.04.2014
  
- [4] EPA/600/R-08/101: Method 522, Determination of 1,4-Dioxane in drinking water by Solid Phase Extraction (SPE) and Gaschromatography / Mass Spectrometry (GC/MS) with Selected Ion Monitoring (SIM), Version 1.0, September 2008
  
- [5] D.K. Demers-Stepien: Occurrence, distribution and behavior of hydrophilic ethers in the aquatic environment. Dissertation, Universität Frankfurt/Main, 2013
  
- [6] D.K. Stepien, P. Diehl, J. Helm, A. Thomas, W. Püttmann: Fate of 1,4-dioxane in the aquatic environment: From sewage to drinking water. *Water Research* 48 (2014) 406-419