



## Endbericht

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

Tributylphosphat (TBP) CAS-Nr: 126-73-8

Der regionale Ursprung der an der Station Düsseldorf-Flehe am 07.10.11 in der 24-h Mischprobe von 08:00 Uhr bis 08:00 Uhr nachgewiesenen Tributylphosphat-Konzentration von 4,1 µg/l konnte näher eingegrenzt werden. Die Schadstoffwelle wurde vermutlich in der Nacht vom 06. auf den 07. Oktober, im Großraum Köln-Leverkusen verursacht.

Bei der Suche nach möglichen Einleitungsquellen wurden zusätzlich die Rückstellproben der Kläranlagenabläufe und der Brauchwassereinleitungen von zwei großen Chemiewerken in Leverkusen und Dormagen untersucht. Tributylphosphat war hier jeweils gar nicht oder nur in geringen Spuren nachweisbar. Die untersuchten Einleitungen kommen als Quellen der Belastung somit nicht in Frage.

Zur weitergehenden Ursachenforschung wurden auch die Proben aus der Rückstellstation „X 21“ des LANUV bei Rhein-km 698,8 in Leverkusen oberhalb der Einleitungen des Chemiewerkes untersucht. Tributylphosphat war in den Mischproben der Rückstellstation „X 21“ auf dem rechten Rheinufer in Konzentrationen von bis zu 20 µg/l nachweisbar.

| Messstelle<br>Bezeichnung                |           | PN -Anfang     | PN-Ende        | Tributyl-<br>phosphat<br>µg/L | Probe  |
|------------------------------------------|-----------|----------------|----------------|-------------------------------|--------|
| Rhein-Leverkusen X21<br>Rückstellstation | km 699 re | 06.10.11 08:00 | 06.10.11 16:00 | < 0.5                         | 8 h MP |
|                                          |           | 06.10.11 16:00 | 06.10.11 24:00 | 0.9                           |        |
|                                          |           | 07.10.11 00:00 | 07.10.11 08:00 | <b>20</b>                     |        |
|                                          |           | 07.10.11 08:00 | 07.10.11 16:00 | 6.7                           |        |
|                                          |           | 07.10.11 16:00 | 07.10.11 24:00 | 3.4                           |        |
|                                          |           | 08.10.11 00:00 | 08.10.11 08:00 | 5.6                           |        |
|                                          |           | 08.10.11 08:00 | 08.10.11 16:00 | 2.9                           |        |
|                                          |           | 08.10.11 16:00 | 08.10.11 24:00 | 1.9                           |        |
|                                          |           | 09.10.11 00:00 | 09.10.11 08:00 | 2.6                           |        |
|                                          |           | 09.10.11 08:00 | 09.10.11 16:00 | 2.4                           |        |
|                                          |           | 09.10.11 16:00 | 09.10.11 24:00 | 0.6                           |        |
|                                          |           | 10.10.11 00:00 | 10.10.11 08:00 | 0.86                          |        |

|             |           |                |                |      |         |
|-------------|-----------|----------------|----------------|------|---------|
| Rhein-Flehe | km 732 re | 05.10.11 08:00 | 06.10.11 08:00 | <0.5 | 24 h MP |
|             |           | 06.10.11 08:00 | 07.10.11 08:00 | <0.5 |         |
|             |           | 07.10.11 08:00 | 08.10.11 08:00 | 4.1  |         |
|             |           | 08.10.11 08:00 | 09.10.11 08:00 | 1.5  |         |
|             |           | 09.10.11 08:00 | 10.10.11 08:00 | 0.96 |         |
|             |           | 10.10.11 08:00 | 11.10.11 08:00 | <0.5 |         |
|             |           | 11.10.11 08:00 | 12.10.11 08:00 | <0.5 |         |
|             |           |                |                |      |         |
| Rhein-Flehe | km 732 re | 07.10.11 00:00 | 07.10.11 08:00 | <0.5 | 8 h MP  |
|             |           | 07.10.11 08:00 | 07.10.11 16:00 | 4.2  |         |
|             |           | 07.10.11 16:00 | 07.10.11 24:00 | 2.5  |         |
|             |           | 08.10.11 00:00 | 08.10.11 08:00 | 1.6  |         |
|             |           | 08.10.11 08:00 | 08.10.11 16:00 | 1.5  |         |
|             |           | 08.10.11 16:00 | 08.10.11 24:00 | 1.1  |         |
|             |           | 09.10.11 00:00 | 09.10.11 08:00 | 0.98 |         |

Erste Spuren finden sich bereits in der Mischprobe vom 06. Oktober, 16:00-24:00 Uhr. Die höchsten Konzentrationen waren mit 20 µg/l in der Mischprobe vom 07.10.11 von 0:00 – 08:00 Uhr nachweisbar. In den folgenden Proben fielen die Konzentrationen langsam wieder ab.

Ca. acht Stunden später erreichte das TBP die Station in Düsseldorf Flehe. Die Fließzeit für die ca. 32 km lange Flussstrecke entspricht mit ca 8 h der beim derzeit niedrigen Wasserstand anzunehmenden Fließgeschwindigkeit von ca. 4-5 km/h. Etwa 20 – 25 % der in Leverkusen messbaren Konzentrationen waren auch in D- Flehe noch nachweisbar. Als Ursache für den deutlichen Konzentrationsrückgang können sowohl biologische Abbauprozesse als auch Verdünnungseffekte für eine einseitig eingetragene Schadstoffmenge angenommen werden.

| Messstelle<br>Bezeichnung |           | PN-Anfang      | PN-Ende        | Tributyl-<br>phosphat<br>µg/L | Probe   |
|---------------------------|-----------|----------------|----------------|-------------------------------|---------|
| Bimmen                    | km 865 li | 08.10.11 12:00 | 08.10.11 18:00 | <0,5                          | 6 h MP  |
|                           |           | 08.10.11 18:00 | 08.10.11 00:00 | 0,7                           |         |
|                           |           | 09.10.11 00:00 | 09.10.11 06:00 | 2,3                           |         |
|                           |           | 09.10.11 06:00 | 09.10.11 12:00 | 2,0                           |         |
|                           |           | 09.10.11 12:00 | 09.10.11 18:00 | 1,2                           |         |
|                           |           | 09.10.11 18:00 | 09.10.11 00:00 | 1,0                           |         |
|                           |           | 10.10.11 00:00 | 10.10.11 06:00 | 0,8                           |         |
|                           |           | 10.10.11 06:00 | 10.10.11 12:00 | 0,8                           |         |
|                           |           |                |                |                               |         |
| Lobith                    | km 863 re | 08.10.11 06:00 | 08.10.11 18:00 | <0,5                          | 12 h MP |
|                           |           | 08.10.11 18:00 | 09.10.11 06:00 | 1,6                           |         |
|                           |           | 09.10.11 06:00 | 09.10.11 18:00 | 0,8                           |         |
|                           |           | 09.10.11 18:00 | 10.10.11 06:00 | 0,6                           |         |
|                           |           | 10.10.11 06:00 | 10.10.11 18:00 | < 0,5                         |         |
|                           |           |                |                |                               |         |
| Wupper-Opladen km         | 5,5       | 06.10.11 08:00 | 07.10.11 08:00 | <0.5                          | 24 h MP |

|  |  |                |                |      |  |
|--|--|----------------|----------------|------|--|
|  |  | 07.10.11 08:00 | 08.10.11 08:00 | <0.5 |  |
|  |  | 08.10.11 08:00 | 09.10.11 08:00 | <0.5 |  |

Ein Eintrag über die Wupper kann definitiv ausgeschlossen werden, da TBP in Mischproben der Wupper nicht nachgewiesen werden konnte. Die TBP-Welle hat erwartungsgemäß am Abend des 08.10.2011 die deutsch-niederländische Grenze erreicht. Im Maximum waren hier noch 2,3 µg/l TBP nachweisbar. Am Morgen des 10.10.2011 hat die Welle vollständig die IMBL passiert.

### **Ermittlungen zur Ursache der TBP Welle ergaben folgende Resultate :**

Die Chemiewerke in Leverkusen sind ein bedeutender Produzent von TBP. Der Transport hier erfolgt in der Regel in Tanks (in Containergestellen) oder anderen Gebinden. LKW - Transporte fanden nach Ermittlungen der WSP am 05.10 und 07.10. statt. Allerdings wurden hier keine außergewöhnlichen Vorfälle berichtet, ein Austritt von TBP wurde nicht festgestellt. Nachforschungen der BR-Köln zu diesen Transporten ergaben das gleiche Ergebnis.

Es muss davon ausgegangen werden, dass die Quelle der festgestellten TBP-Kontaminationen im Rheinabschnitt oberhalb der Chemiewerke in Leverkusen liegen. Nach Angaben von Dr. Müller (Currenta Leverkusen) werden große TBP-Mengen in China produziert und per Schiff, meist in Containern, auf dem Rhein transportiert. Der Wasserschutzpolizei liegen keine Erkenntnisse über den Transport per Tankschiff auf dem Rhein vor, so dass auch nach diesen Angaben von einem Transport in Gebinden ausgegangen werden kann.

Die Ergebnisse der Stichprobe vom 06.10.2011 (2,3 µg/l) von der Probenahmestelle Zons-Dormagen (km 718, li) passen nicht zu der am Folgetag auf dem rechten Ufer nachweisbaren Belastung. Es handelt sich hierbei vermutlich um ein zweites Ereignis, das ggf. auf einen schiffsbürtigen Eintrag hinweisen könnte.

Tributhylphosphat (TBP) gehört zu den nichthalogenierten Organophosphaten. Nach Angaben der Fa. Lanxess wird das in Leverkusen produzierte TBP in folgenden Anwendungsgebieten eingesetzt :

- Bauwirtschaft (Betonherstellung)
- Chemische Synthese
- Farbstoffe, Pigmente und optische Aufheller
- Gummi, Kautschuk, Latex
- Herstellung von Gummi, Kautschuk, Latex
- Herstellung von Kunststoffen (Weichmacher)
- Hydraulikflüssigkeiten

- Katalyse & chemische Prozesse
- Kunststoff & Polymere
- Pigmente
- Spezialitäten

TBP ist in die Wassergefährdungsklasse 2 (WGK 2) eingeordnet. Es ist giftig für Fische; Wirbellose und Algen. Es hat nur ein geringes Bioakkumulationspotential und ist im Wasser biologisch leicht abbaubar (Test: 92%, 28d, OECD 301D).

| Daten zur Ökotoxizität                         |                    |        |                |            |
|------------------------------------------------|--------------------|--------|----------------|------------|
| Versuchstier                                   | Endpunkt           | Effekt | Wert           | Effektzeit |
| Fische                                         |                    |        |                |            |
| Japanischer Reiskarp<br><i>Oryzias latipes</i> | Mortalität         | LC50   | 4.5 mg/l (+/-) | 4 d        |
| Crustaceen                                     |                    |        |                |            |
| Wasserfloh<br><i>Daphnia magna</i>             | Bewegungsfähigkeit | EC50   | 3.65 mg/l      | 48 h       |
| <i>Daphnia magna</i>                           | Mortalität         | LC50   | 6.6 mg/l (+/-) | 24 h       |
| <i>Daphnia magna</i>                           | Reproduktion       | NOEC   | 1.3 mg/l (+/-) | 504 h      |
| Algen                                          |                    |        |                |            |
| <i>Desmodesmus subspicatus</i>                 | Zellvermehrung     | EC10   | 0.4 mg/l (+/-) | 2 d        |

Durch die im Rhein gefundenen Konzentrationen wurden vermutlich keine akuten Toxizitäten auf die Biozönose hervorgerufen. Die Bezirksregierung Düsseldorf wurde über die Schadstoffwelle benachrichtigt und um eine Information 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 anlagenspezifisch erforderliche Maßnahmen des Trinkwasserschutzes rechtzeitig einleiten.