



22.03.2013

-Sofortbericht-

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

Tetrapropylammonium (TPA, Kation)

**im Rhein bei Bad Honnef (km 640 re) und Bad Godesberg (647,5 li)
und Bimmen/Lobith (km 865 li /862 re)**

Tetrapropylammonium (TPA, Kation)

**im Rhein bei Bad Honnef (km 640 re) und Bad Godesberg (647,5 li)
und Bimmen/Lobith (km 865 li /862 re)**

Im Rahmen der zeitnahen Gewässerüberwachung traten beim LC/MS-Screening seit 2012 häufiger Messsignale einer unbekannten Substanz auf. Die Größenordnung der

anhand von internen Standards abgeschätzten Konzentrationsbereiche ergab regelmäßig Konzentrationen unter der Informationsschwelle des WAP. Eine sichere Identifizierung der Substanz gelang zunächst nicht. Auffallend war, dass höhere Messsignale regelmäßig in etwa 7-tägigem Rhythmus auftraten.

Eine kontinuierliche Überwachung des Stoffes konnte aus labortechnischen Gründen nur in der IMBL erfolgen. Sporadische Messungen von Proben aus Bad Godesberg und Bad Honnef belegen jedoch, dass die stoffliche Belastung bereits im Mittelrhein vorliegt.

Bei regelmäßig auftretenden Messsignalen unbekannter Substanzen an den Messstationen der zeitnahen Gewässerüberwachung versucht das LANUV routinemäßig auch dann eine Identifizierung der Substanzen zu erreichen, wenn die Abschätzung der vorliegenden Konzentrationsbereiche keine Überschreitung der Informationsschwelle vermuten lässt.

Die Aufklärung der Gewässerbelastung wurde enger Zusammenarbeit mit den Ober- und Unterliegern angegangen. Den niederländischen Kollegen in Lelystad ist es nunmehr gelungen, die immer wieder in den Rheinproben auftretenden Massesignale (unbekannte Substanz m/z 186) dem **Tetrapropylammonium** (Kation) zuzuordnen. Das dazugehörige Anion kann nicht identifiziert werden. Eine CAS-Nr. für das Kation existiert nicht.

Vor der Identifizierung des Stoffes lagen alle an internen Standards geschätzten Spitzenkonzentrationen der TPA-Wellen unter $1 \mu\text{g/l}$. Grundsätzlich ermöglichen derartige Abschätzungen eine erste Beurteilung der vorliegenden Belastungsniveaus, sind aber stoffspezifisch bei der Verwendung einer ESI-Quelle extrem unzuverlässig. Gerade die ohnehin als Kationen vorliegenden quaternären Alkylammonium-Ionen sollten einen besonders hohen Response zeigen. In der Vergangenheit wurden so z.B. die Konzentration von Tetrabutylammonium um den Faktor 20 zu hoch geschätzt.

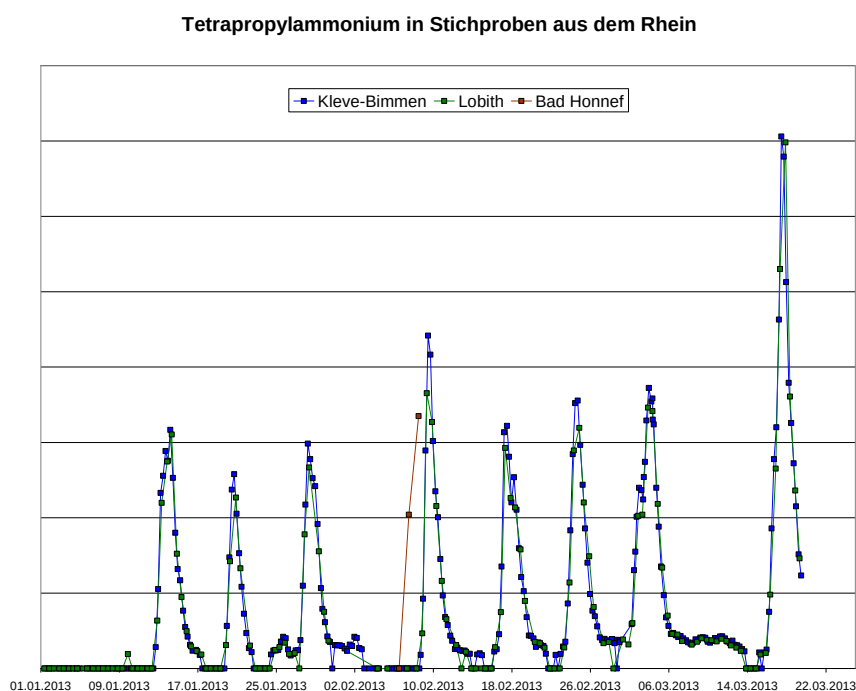


Fig. 1: Verlauf der durch die TPA-Belastung verursachten Messsignale in Stichproben aus dem Rhein ab Januar 2013; relative Peakflächen unter Bezug auf den Internen Standard Atrazin-D5,

Da auch bei der 186er-Substanz ein erster Verdacht auf eine solche Verbindung bestand, wurde die Einhaltung der Informationsschwelle für mit hoher Wahrscheinlichkeit als „nicht überschritten“ eingestuft.

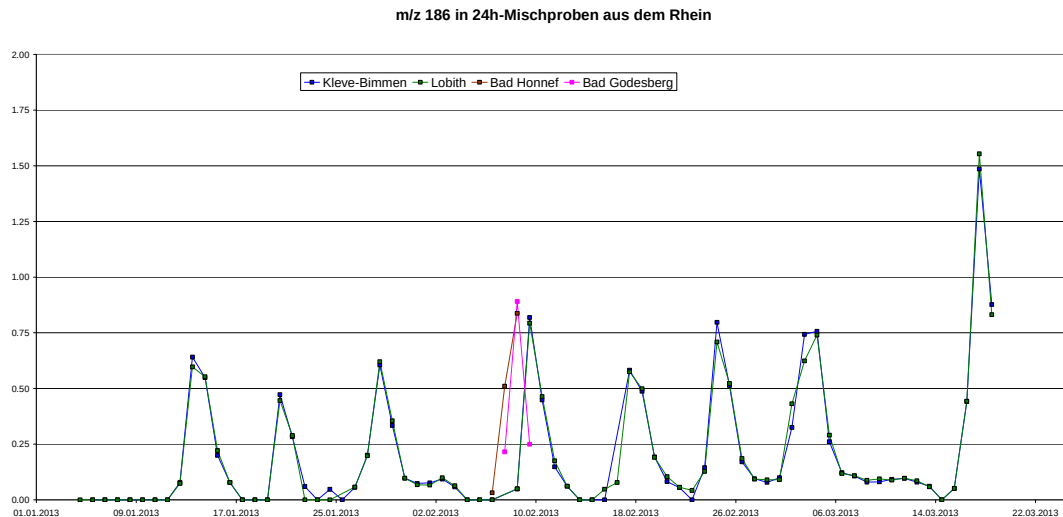


Fig. 2: anhand des Internen Standards geschätzte TPA-Konzentrationen in µg/l

Nach erfolgter Identifikation des Stoffes ist es nunmehr möglich, die Konzentrationen dieser Verbindung auch sicher zu quantifizieren. Hierbei stellte sich heraus, dass die relative Schätzung am internen Standard zu einer zu niedrigen Einschätzung der vorliegenden Konzentrationen führte.

Unter Extrapolation der am 21.3.2013 für den Bereich von 0,5 bis 10 µg/l erstellten Kalibrierkurve ergeben sich für die zuletzt im Bereich der IMBL beobachtete Welle Spitzenkonzentrationen von über 12 µg/l, die allerdings auch den bisherigen Spitzenwert darstellt. Nach neuesten Erkenntnissen lagen die Spitzenwerte der bisher vorliegenden Wellen jeweils im Konzentrationsbereichen um 5 µg/l.

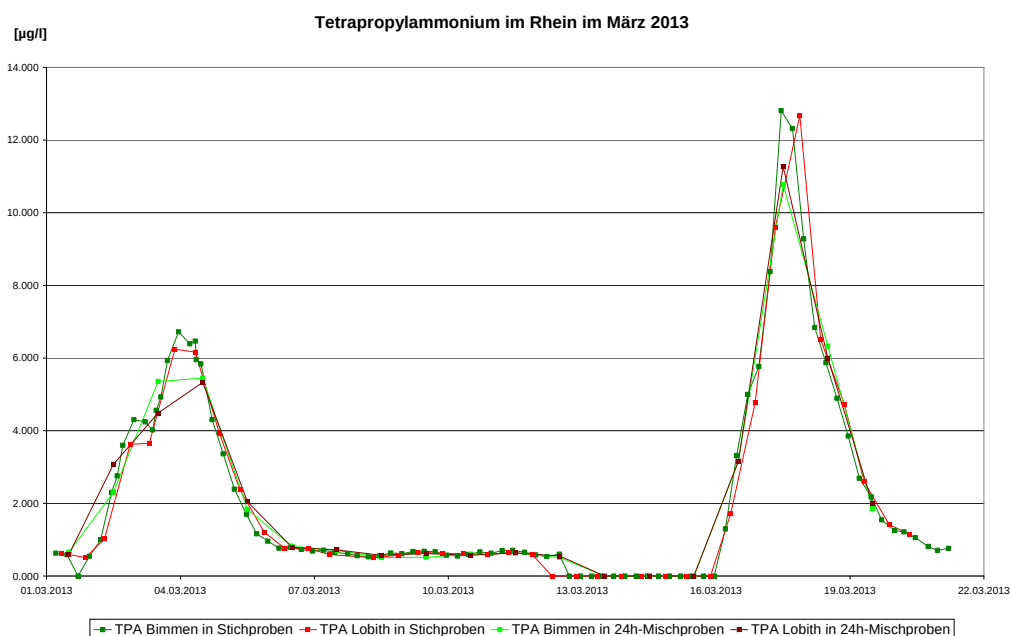


Fig. 3: TPA-Konzentrationen in µg/l, ermittelt unter rückwirkender Anwendung der Kalibrierung vom 21.3.2013

Die Welle vom letzten Wochenende ist bereits über die deutsch-niederländische Grenze abgeflossen. Diese „historische“ Meldung erfolgt auch deshalb, weil die Wellen bisher rhythmisch auftreten und an den kommenden Wochenenden erneute Wellen oberhalb der Informationsschwelle zu erwarten sind.

Die Quelle der Belastung liegt eindeutig im Bereich oberhalb von NRW. Die Oberlieger werden sowohl über eine Suchmeldung (WP) als auch über interne Kommunikationswege informiert und gebeten, die Ursache aufzuklären. Nach erfolgter Stoffidentifikation ist eine Ursachenermittlung möglich.

Eine belastbare ökotoxikologische Bewertung des eingeleiteten Stoffes kann nicht erfolgen, da Angaben zum Anion fehlen. Ein Vergleich mit den ökotoxikologischen Daten ähnlicher Verbindungen ergibt keinen Hinweis auf eine besonders hohe Toxizität. Eine akute Schädigung der Biozönose des Rheins ist bei den vorliegenden Stoffkonzentrationen im µg/l-Bereich nicht zu erwarten.

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.