



## Folgebericht 3

04.09.2015

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

## Pyrazol im Rhein

#### Zusammenfassung Sofortbericht:

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:

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:

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:

Gelb markiert in den nachstehenden Tabellen 1 und 2 finden Sie die aktuellen Befunde von Pyrazol im Rhein bei Kleve/ Bimmen und Lobith. Die Einträge dauern unvermittelt an. Die Vollzugsbehörden sind informiert; der Einleiter ist bekannt. Die Einleitung von Pyrazol wurde noch nicht gestoppt.

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

Messstelle	Probenahme		Konz. in µg/l Pyrazol
	Anfang	Ende	
Kleve-Bimmen	18.08.2015 08:00	Stichprobe	7,2
Kleve-Bimmen	19.08.2015 06:00	19.08.2015 18:00	8,2
Kleve-Bimmen	19.08.2015 18:00	20.08.2015 06:00	7,7
Kleve-Bimmen	20.08.2015 06:00	20.08.2015 18:00	9,7
Kleve-Bimmen	20.08.2015 18:00	21.08.2015 06:00	10
Kleve-Bimmen	21.08.2015 06:00	21.08.2015 18:00	8,8
Kleve-Bimmen	21.08.2015 08:35	Stichprobe	12
Kleve-Bimmen	21.08.2015 12:30	Stichprobe	9,8
Kleve-Bimmen	21.08.2015 18:00	22.08.2015 06:00	7,7
Kleve-Bimmen	22.08.2015 06:00	22.08.2015 18:00	7,7
Kleve-Bimmen	22.08.2015 18:00	23.08.2015 06:00	7,2
Kleve-Bimmen	23.08.2015 06:00	23.08.2015 18:00	7,4
Kleve-Bimmen	23.08.2015 18:00	24.08.2015 06:00	8,1
Kleve-Bimmen	24.08.2015 06:00	24.08.2015 18:00	9,4
Kleve-Bimmen	24.08.2015 08:10	Stichprobe	8,4
Kleve-Bimmen	24.08.2015 18:00	25.08.2015 06:00	9,1
Kleve-Bimmen	25.08.2015 08:00	Stichprobe	9,0
Kleve-Bimmen	25.08.2015 18:00	26.08.2015 06:00	8,9
Kleve-Bimmen	26.08.2015 06:00	26.08.2015 17:50	8,4
Kleve-Bimmen	26.08.2015 08:30	Stichprobe	11
Kleve-Bimmen	26.08.2015 22:00	27.08.2015 06:00	9,9
Kleve-Bimmen	27.08.2015 06:00	27.08.2015 18:00	10
Kleve-Bimmen	27.08.2015 08:35	Stichprobe	8,2
Kleve-Bimmen	27.08.2015 18:00	28.08.2015 06:00	8,6
Kleve-Bimmen	28.08.2015 06:00	28.08.2015 18:00	10
Kleve-Bimmen	28.08.2015 09:45	Stichprobe	9,2
Kleve-Bimmen	28.08.2015 18:00	29.08.2015 06:00	8,9
Kleve-Bimmen	29.08.2015 06:00	29.08.2015 18:00	9,9
Kleve-Bimmen	29.08.2015 18:00	30.08.2015 06:00	8,2
Kleve-Bimmen	30.08.2015 06:00	30.08.2015 18:00	6,5
Kleve-Bimmen	30.08.2015 18:00	31.08.2015 06:00	8,6
Kleve-Bimmen	01.09.2015 11:00	01.09.2015 18:00	7,9
Kleve-Bimmen	01.09.2015 18:00	02.09.2015 06:00	8,3
Kleve-Bimmen	02.09.2015 06:00	02.09.2015 18:00	7,6
Kleve-Bimmen	02.09.2015 18:00	03.09.2015 06:00	5,6
Kleve-Bimmen	03.09.2015 06:00	03.09.2015 18:00	4,0

Tab. 2: Pyrazol-Konzentrationen im Rhein bei Lobith und Orsoy

Probenahme	Anfang	Ende	Konz. in µg/l
Messstelle			Pyrazol
Lobith	18.08.2015 08:03	Stichprobe	5,8
Lobith	19.08.2015 11:00	Stichprobe	5,6
Lobith	19.08.2015 19:00	Stichprobe	5,4
Lobith	20.08.2015 03:00	Stichprobe	5,3
Lobith	20.08.2015 11:00	Stichprobe	6,5
Lobith	20.08.2015 19:00	Stichprobe	6,4
Lobith	21.08.2015 00:00	22.08.2015 00:00	7,4
Lobith	21.08.2015 03:00	Stichprobe	7,0
Lobith	21.08.2015 07:00	Stichprobe	7,0
Lobith	22.08.2015 00:00	23.08.2015 00:00	6,5
Lobith	23.08.2015 11:00	Stichprobe	6,5
Lobith	23.08.2015 19:00	Stichprobe	6,4
Lobith	24.08.2015 07:00	Stichprobe	7,4
Lobith	24.08.2015 11:00	Stichprobe	7,6
Lobith	24.08.2015 19:00	Stichprobe	7,9
Lobith	25.08.2015 07:00	Stichprobe	8,5
Lobith	25.08.2015 11:00	Stichprobe	7,9
Lobith	25.08.2015 19:00	Stichprobe	8,0
Lobith	26.08.2015 07:00	Stichprobe	8,1
Lobith	26.08.2015 11:00	Stichprobe	7,7
Lobith	26.08.2015 19:00	Stichprobe	7,1
Lobith	27.08.2015 07:00	Stichprobe	7,1
Lobith	28.08.2015 06:00	28.08.2015 18:00	7,8
Lobith	28.08.2015 07:00	Stichprobe	8,0
Lobith	28.08.2015 18:00	29.08.2015 06:00	7,2
Lobith	29.08.2015 06:00	29.08.2015 18:00	8,1
Lobith	29.08.2015 18:00	30.08.2015 06:00	7,1
Lobith	30.08.2015 06:00	30.08.2015 18:00	5,9
Lobith	30.08.2015 18:00	31.08.2015 06:00	5,7
Lobith	01.09.2015 06:00	01.09.2015 18:00	7,0
Lobith	01.09.2015 18:00	02.09.2015 06:00	7,1
Lobith	02.09.2015 06:00	02.09.2015 18:00	6,7
Lobith	02.09.2015 18:00	03.09.2015 06:00	4,4
Lobith	03.09.2015 06:00	03.09.2015 18:00	3,2
Lobith	03.09.2015 18:00	04.09.2015 06:00	6,4

Orsoy links	02.09.2015 07:59	Stichprobe	<b>12</b>
Orsoy mitte	02.09.2015 07:58	Stichprobe	8,9
Orsoy rechts	02.09.2015 07:57	Stichprobe	6,4
Orsoy links	04.09.2015 07:19	Stichprobe	<b>13</b>
Orsoy mitte	04.09.2015 07:18	Stichprobe	9,9
Orsoy rechts	04.09.2015 07:17	Stichprobe	6,9

Die aktuellen Höchstbefunde belaufen sich auf 13 µg/L Pyrazol in einer Stichprobe vom 04.09.2015 bei Orsoy, links.

### **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 3 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. 3: Ökotox-Daten Pyrazol

	<b>Spezies</b>	<b>Konz.</b>	<b>Quelle</b>
<b>Fische</b>			
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
<b>Daphnien</b>			
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
<b>Algen</b>			
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  $>3 \mu\text{g/l}$  [...] 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  $3 \mu\text{g/l}$  führt“. Eine chronische Studie liegt, unabhängig vom Applikationsweg für Pyrazol derzeit jedoch nicht vor. Daher ergibt sich nach Einschätzung des **UBA ein GOW von  $3,0 \mu\text{g/l}$  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.