



07.02.2017

Folgebericht

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

Unbekannte Substanz im Rhein bei Lobith und Kleve-Bimmen identifiziert als Hexandinitril (Adiponitril, CAS: 111-69-3)

Wie im Sofortbericht vom 05.02.2017 gemeldet, wurde in Mischproben aus Lobith (Rhein km 863,3 rechts) und Kleve-Bimmen (Rhein-km 865, li) per SPE-GC/MS eine unbekannte Substanz gefunden, die aufgrund des Massespektrums Hexandinitril zugeordnet wurde. Die Konzentration wurde abgeschätzt gegen Perdeutero-1,4-dibrombenzol mit 4,9 µg/l.

Ergänzung zu den Befunden

Die vermutete **Identität** des Materials als Hexandinitril hat sich nach Injektion einer Lösung der Reinsubstanz **bestätigt**: Massenspektrum und Retentionszeit stimmen überein. Die Konzentrationsschätzungen waren jedoch viel zu niedrig.

In Kleve-Bimmen wurden bis zu 14 µg/l ermittelt (Tab. 1, Tab. 2). Frachtschätzungen liefern rund 950 kg anhand der Konzentrationen vom linken Ufer und ca. 800 kg, wenn man die etwas niedrigeren Konzentrationen vom rechten Ufer zugrunde legt.

Tabelle 1: Hexandinitril-Konzentrationen in 12-h-Mischproben

| Probenahme | | | Konz. in µg/l |
|--------------|----------------|----------------|---------------|
| Messstelle | Anfang | Ende | Hexandinitril |
| Lobith | 02.02.17 18:00 | 03.02.17 06:00 | < 0.5 |
| Lobith | 03.02.17 06:00 | 03.02.17 18:00 | 10 |
| Lobith | 03.02.17 18:00 | 04.02.17 06:00 | 5.1 |
| Lobith | 04.02.17 06:00 | 04.02.17 18:00 | 0.8 |
| Lobith | 04.02.17 18:00 | 05.02.17 06:00 | < 0.5 |
| Kleve-Bimmen | 02.02.17 18:00 | 03.02.17 06:00 | < 0.5 |
| Kleve-Bimmen | 03.02.17 06:00 | 03.02.17 18:00 | 12 |
| Kleve-Bimmen | 03.02.17 18:00 | 04.02.17 06:00 | 5.9 |
| Kleve-Bimmen | 04.02.17 06:00 | 04.02.17 18:00 | 0.9 |
| Kleve-Bimmen | 04.02.17 18:00 | 05.02.17 06:00 | < 0.5 |

Tab. 2: Hexandinitril-Konzentrationen in 4-h-Mischproben

| Probenahme | | | Konz. in µg/l |
|--------------|----------------|----------------|---------------|
| Messstelle | Anfang | Ende | Hexandinitril |
| Kleve-Bimmen | 03.02.17 12:00 | 03.02.17 16:00 | 14 |
| Kleve-Bimmen | 03.02.17 16:00 | 03.02.17 20:00 | 12 |
| Kleve-Bimmen | 03.02.17 20:00 | 04.02.17 00:00 | 7.0 |
| Kleve-Bimmen | 04.02.17 00:00 | 04.02.17 04:00 | 3.3 |
| Kleve-Bimmen | 04.02.17 04:00 | 04.02.17 08:00 | 1.4 |

Weitere 4-h-Mischproben standen nicht mehr zur Verfügung.

Am Morgen des 3.2.2017 wurden routinemäßig Stichproben entlang des Niederrheins genommen (Tab. 3) - je 100 ml und zusätzlich je 1 Liter in Götterswickerhamm, Wesel (Rhein) und Rees, die nachträglich ebenfalls auf Hexandinitril untersucht wurden.

In den Chromatogrammen der Proben aus Orsoy, von denen nur 40 ml angereichert wurden, war das Massenspektrum des Hexandinitrils überhaupt nicht zu erkennen und auch nicht in dem einer Probe aus der Lippe bei Wesel. An allen anderen Stellen stromabwärts gab es deutliche Befunde.

Die Probenahme-Stelle Götterswickerhamm liegt am rechten Ufer in der Fahne der Emscher-Mündung. Eine Einleitung aus der Emscher hätte aber nicht zu höheren Konzentrationen am linken Ufer im Bereich der IMBL führen können. Proben aus der Emscher liegen vor und werden noch untersucht. Der Befund aus Götterswickerhamm zeigt aber, dass das Material auch oberhalb der Einfahrt in den Wesel-Datteln-Kanal im Rhein vorkam.

Tab. 3: Hexandinitril-Konzentrationen in Stichproben; die mit einem Stern gekennzeichneten Werte wurden unter Extraktion von nur 40 ml Probe ermittelt

| Probenahme | | | Konz. in µg/l |
|-------------------|----------------|------|---------------|
| Messstelle | Anfang | Ende | Hexandinitril |
| * Orsoy links | 03.02.17 07:23 | | kein Peak |
| * Orsoy mitte | 03.02.17 07:22 | | kein Peak |
| * Orsoy rechts | 03.02.17 07:21 | | kein Peak |
| Götterswickerhamm | 03.02.17 07:51 | | 1.7 |
| Wesel (Rhein) | 03.02.17 08:46 | | 2.3 |
| * Xanten | 03.02.17 09:10 | | 10 |
| Rees | 03.02.17 09:41 | | 9.4 |
| Wesel (Lippe) | 03.02.17 08:12 | | kein Peak |

Die Proben aus Wesel (Rhein), Xanten und Rees wurden sicher aus dem abfallenden Teil der Welle genommen. Die muss schon am Vormittag an der deutsch-niederländischen Grenze angekommen sein, sonst könnte die 12 h Mischprobe nicht ähnlich hohe Werte liefern wie die 4 h Fraktionen vom Nachmittag allein.

Details zur Analytik und Kalibrierung

Der stark tailende Peak eluiert von einer XLB-Säule knapp hinter Triglyme, eingeklemmt zwischen dem Surrogat-Standard Perdeuteronaphthalin und dem Internen Standard Perdeutero-1,4-dibrombenzol (Fig. 1).

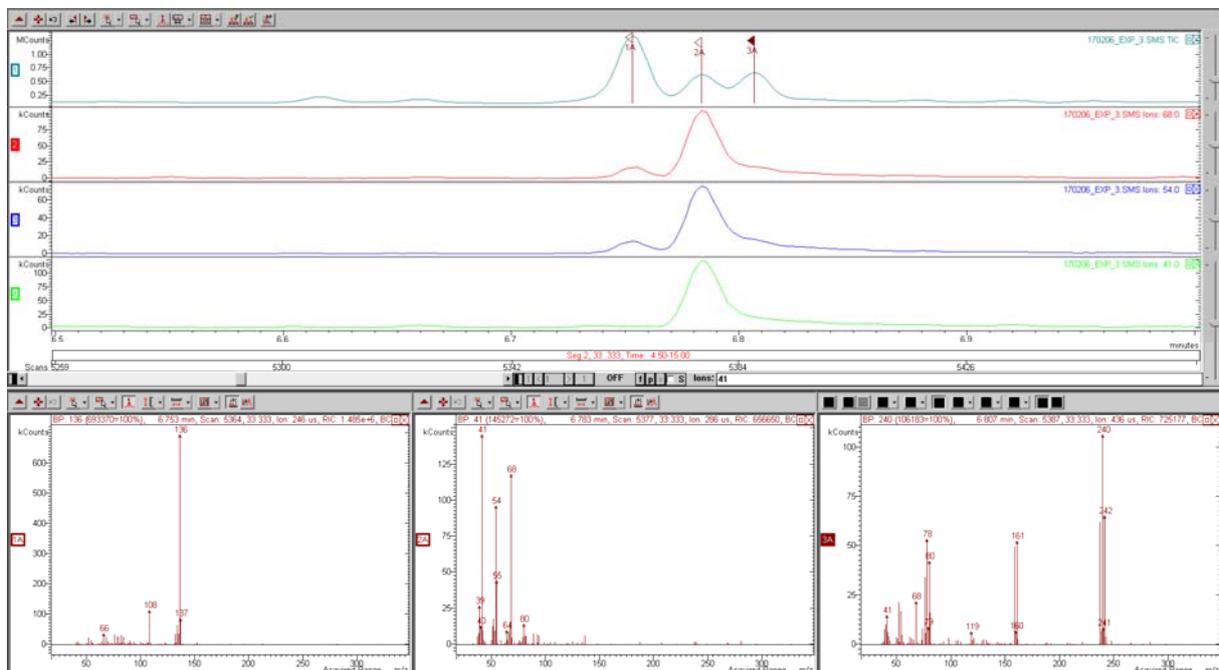


Fig. 1: 5 µg/l Hexandinitril (Mitte) zwischen je 1 µg/l Perdeuteronaphthalin (links) und Perdeutero-1,4-dibrombenzol (rechts)

Perdeuteronaphthalin liefert außerdem erhebliche Mengen der für Hexandinitril charakteristischen Fragmente m/z 68 und m/z 54 (Fig. 1). Die Abschätzung anhand des TIC-Chromatogramms ist in diesem Fall deshalb besonders vage.

Zur Response-Ermittlung wurden 5 µg/l Hexandinitril zur Tagesmischprobe aus Kleve-Bimmen vom 1.2.2017 dotiert, an diesem Tag war die Substanz nicht nachgewiesen worden. Die Lösung wurde mit dem gesamten SPE-GC/MS-Verfahren analysiert. Sämtliche im Folgenden angegebenen Konzentrationen wurden unter Bezug auf dieses einzelne Experiment berechnet. Zur Quantifizierung wurde das stark verrauschte Signal in der Ionenspur m/z 41 verwendet.

Stoffbewertung

Informationen zu Hexandinitril (Adiponitril):

Summenformel: C₆H₈N₂

Der Stoff ist in Wasser löslich (50 g/l bei 20 °C).

EU-Gefahrstoffkennzeichen: T (giftig).

LD₅₀ (Ratte, oral) 155 mg/kg

Ein LC50-Wert für Fisch (Spezies unbekannt) wird mit 1930 mg/l angegeben.

Verwendung:

Adiponitril wird in großem Umfang zu Hexamethyldiamin hydriert. Durch Hydrolyse der Nitrilgruppen kann Adipinsäure hergestellt werden. Beide Produkte werden für die Herstellung von Polyamiden benötigt.

Informationswege:

Die Wasserschutzpolizei KK Umweltschutz wurde benachrichtigt, um ggfls. weitere Ermittlungen einzuleiten.

Die Bezirksregierung Düsseldorf wird 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 anlagen-spezifisch erforderliche Maßnahmen des Trinkwasserschutzes rechtzeitig einleiten.