

7

BELASTUNG DES RHEINS MIT 1,3,5-TRIOXAN – IDENTIFIKATION EINER PUNKTEINLEITUNG NAHE DER MAINMÜNDUNG IN DEN RHEIN

Dipl.-Ing. Martina Steinbach

Hessenwasser GmbH & Co. KG

Dr. Tjorben Posch,

Dr. Frederik Lessmann,

Dr. Carsten K. Schmidt

RheinEnergie AG

7.1 Einleitung

Der hydrophile Ether 1,3,5-Trioxan (im Folgenden kurz Trioxan, CAS Nummer: 110-88-3;), das cyclische Trimer des Formaldehyds, wird in der Kunststoffindustrie zur Herstellung von POM-Kunststoffen verwendet. Seine Neigung zur Freisetzung von Formaldehyd wird in Synthesen, die hochreines Formaldehyd benötigen, genutzt (Formaldehydquelle). Trioxan wird auch in Kombination mit Hexamin zu festen Stangen gepresst, um Hexamin-Brennstofftableten herzustellen, die u.a. von Militärs als Kochbrennstoff verwendet werden. Zu den registrierten Produzenten in Europa gehören auch Firmen, die ihren Sitz im Rheineinzugsgebiet haben. Die entsprechend der Verordnung Nr. 1907/2006 des Europäischen Parlaments und Rates (REACH) registrierten Tonnagen betragen heute 100.000 - 1.000.000 t/a [1].

Im Rahmen von REACH wurde Trioxan 2013 evaluiert. Hintergrund hierfür waren die weitverbreitete Anwendung und eine vermutete Umweltextposition. Nach derzeitigem Kenntnisstand ist Trioxan nur gering toxisch (NOAEL 300 mg/kg bw*d), eine Exposition des Menschen über Umwelt-Emissionen oder über das Trinkwasser sind generell eher von untergeordneter Bedeutung [2]. Im Jahr 2011 wurde Trioxan durch das Hessische Landesamt für Umwelt und Geologie bewertet. Hierbei wurde für Grundwasser ein Geringfügigkeitsschwellenwert (GFS) von 31 µg/l abgeleitet, sowie eine tolerable tägliche Trinkwasserkonzentration von 70 µg/l [3]. Drei Jahre später wurde durch die gleiche Behörde ein vorläufiger GFS von 70 µg/l festgesetzt [4]

Seitens des Umweltbundesamtes (UBA) wurde für Trinkwasser im Jahr 2020 schließlich ein gesundheitlicher Orientierungswert (GOW) von 3,0 µg/l festgelegt [5].

Zu Stabilität und Abbaubarkeit von Trioxan in der aquatischen Umwelt liegen widersprüchliche Daten vor. Teils wird eine langsame abiotische Abbaubarkeit mittels Hydrolyse und eine schnelle biotische Abbaubarkeit berichtet [2], teils wird Trioxan eine Persistenz in der Umwelt bescheinigt [6]. Eine Adsorption an Sediment ist unwahrscheinlich, da Trioxan mobile Stoffcharakteristika aufweist ($\log_{KOC} = -0,416$) [2].

Im Rahmen der hier vorgestellten Ergebnisse wurde die Ausbreitung von Trioxan im Rhein untersucht. Darüber hinaus deuten präsentierte Daten aus dem Main auf eine Punkteinleitung von Trioxan im Main nahe der Mündung in den Rhein hin.

7.2 Material und Methoden

Die Bestimmung von Trioxan erfolgte in allen Proben jeweils mit GC-MS. Die Proben an der Rheinmessstelle bei km 684,5 wurden mit einer Bestimmungsgrenze von 0,05 µg/L untersucht. Für alle anderen Proben betrug die Bestimmungsgrenze 0,2 µg/L. Zur Untersuchung standen verschiedene Wasserproben zur Verfügung. Eine Übersicht der untersuchten Proben ist in der folgenden Tabelle zusammengefasst.

Tabelle 7.1: Übersicht der auf Trioxan untersuchten Wasserproben

	Probenahmeturnus	Zeitraum	Anzahl Proben
Main-km 16,5	quartalsweise	seit 2020	8
Main-km 21, 4	quartalsweise	seit 2020	8
Main-km 26,8	quartalsweise	seit 2020	8
Main-km 30,3 Mainwasser- aufbereitung Rohwasser (Oberflächenwasser Main)	2x monatlich	seit 2020	39
Main-km 44,4	quartalsweise	seit 2020	8
Main-km 48,0	quartalsweise	seit 2020	8
Rhein-km 507,7 bei Wies- baden-Schierstein, Zustrom Main	monatlich	seit 2020	21
Rheinwasser-km 463	monatlich	seit 2020	29
Rheinwasser-km 507,7	mind. monatlich	seit 2020	30
Rhein-km 684,5	2x wöchentlich	seit Mitte 2021	63

7.3 Ergebnisse und Diskussion

Bei km 684,5 konnte Trioxan im Rhein seit Mitte 2021 nahezu kontinuierlich nachgewiesen werden. Die Konzentrationen lagen hier im Bereich von 0,10 - 0,45 µg/L. Der detaillierte Verlauf der Trioxankonzentration im Rhein relativ zur Wasserführung ist in Abbildung 1 dargestellt.

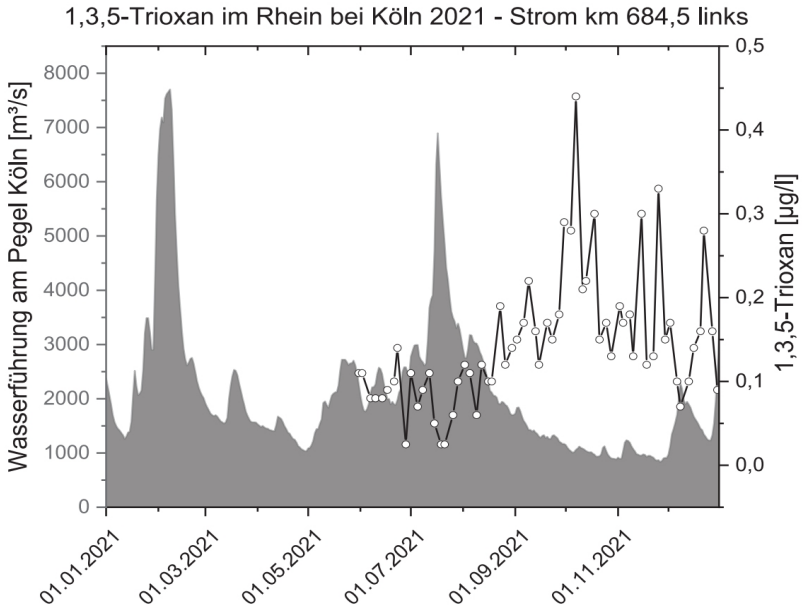


Bild 7.1: Verlauf der Trioxankonzentration im Rhein bei Köln

An den übrigen Rheinmessstellen bei km 463 und km 507 konnte Trioxan nicht nachgewiesen werden. Es ist jedoch zu beachten, dass die Proben dieser Messstellen mit der höheren Bestimmungsgrenze von 0,2 µg/L untersucht wurden.

Zusätzlich wurden zahlreiche Wasserproben an verschiedenen Messstellen des Mains untersucht. In Abhängigkeit von der Lage der Messstelle zeigte sich hier eine differenzierte Belastungssituation, die in der folgenden Abbildung dargestellt ist.

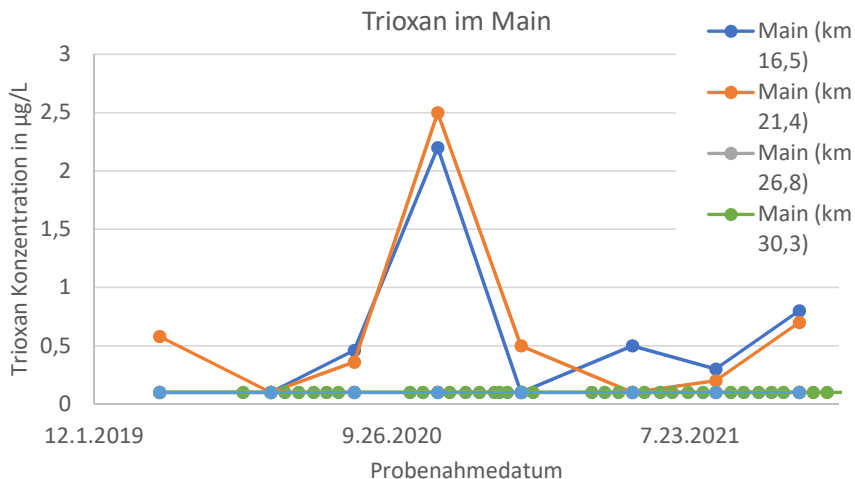


Bild 7.2: Verlauf der Trioxankonzentration an verschiedenen Main-Messstellen. Werte kleiner BG sind dargestellt als $0,5 \cdot \text{BG}$; hier $0,1 \mu\text{g/L}$.

Im untersuchten Zeitraum konnte in den Proben der Mainmessstellen bei Kilometer 16,5 und 21,4 beinahe durchgängig Trioxan oberhalb der Bestimmungsgrenze von $0,2 \mu\text{g/L}$ nachgewiesen werden. Die gemessenen Konzentrationen lagen zwischen $0,3 \mu\text{g/L}$ und $2,5 \mu\text{g/L}$ in der Spitze. In sämtlichen übrigen untersuchten Mainmessstellen stromaufwärts, sowie auch im Rohwasser der Mainwasseraufbereitungsanlage (km 30,3) konnte kein Trioxan oberhalb der Bestimmungsgrenze nachgewiesen werden. Eine Punkteinleitung zwischen km 21,4 und km 26,8 erscheint daher plausibel. Im betroffenen Gebiet liegt beidseitig des Mains ein großes Industrie- und Gewerbegebiet. Die folgende Abbildung zeigt die Lage der beiden betroffenen Mainmessstellen oberhalb und unterhalb der Punktquelle.



Bild 7.3: Lage der Main-Messstellen im Bereich Frankfurt-Höchst; Quelle Karte: Open-Streetmap

In den untersuchten Uferfiltratproben des Mains konnte Trioxan in Konzentrationen von 0,3 bis 1,1 $\mu\text{g/L}$ bestimmt werden. Da die gemessenen Konzentrationen hier in einer vergleichbaren Größenordnung liegen, wie die Befunde im Main, ist davon auszugehen, dass Trioxan über die Bodenpassage nicht oder nur zu einem geringen Teil zurückgehalten wird. Auf Basis der vorliegenden Ergebnisse kann Trioxan daher als wasserwerksrelevant eingestuft werden.

7.4 Schlussfolgerung

Aus gesundheitlicher Sicht ist die aktuelle Belastungssituation des Rheins mit Trioxan als unkritisch einzustufen. Die kontinuierlich gemessenen Konzentrationen im Bereich von 0,10 - 0,45 $\mu\text{g/l}$ überschreiten jedoch den ERM-Zielwert von 0,1 $\mu\text{g/L}$ für anthropogene naturfremde Stoffe [7]. Am Beispiel der präsentierten Daten für den Main zeigt sich, dass die Situation hier kritischer ist. In der Spitze werden hier für Trioxan bereits Konzentrationen erreicht, die im Bereich des GOW von 3,0 $\mu\text{g/L}$ liegen. Aufgrund seiner stofflichen Eigenschaften, insbeson-

dere seiner Mobilität, kann die vermehrte Einleitung von Trioxan in Gewässer ein Problem für die Trinkwassergewinnung aus Uferfiltrat darstellen. Sowohl die Uferfiltration selbst als auch bewährte Aufbereitungstechniken wie Aktivkohle, wie sie bei den ARW-Mitgliedsunternehmen üblich sind, sind nicht in der Lage, Trioxan aus dem Wasser zu entfernen [8]. Im Hinblick auf die langfristige Sicherung von Fließgewässern als Quelle zur Trinkwassergewinnung sollten entsprechende Trioxan-Punktquellen daher lokalisiert, einleitende Betriebe identifiziert und Minderungsmaßnahmen eingeleitet werden.

7.5 Referenzen

- [1] Chemicals regulation watchdog, zu finden unter: <https://watchdog.ecomole.com/en/listitem/344388/>, zugegriffen am 30.11.2021
- [2] Member State Poland, SUBSTANCE EVALUATION REPORT for 1,3,5 – Trioxan, 2014, zu finden unter: <https://echa.europa.eu/documents/10162/e5252677-8799-a9b2-bd8e-0ca23ba69fab>, Zugegriffen am 29.11.2021
- [3] R. Gühr, G. Rippen, Abteilung eines vorläufigen Geringfügigkeitsschwellenwertes für 1,3,5-Trioxan für den Pfad Boden – Grundwasser, Wiesbaden, 2011
- [4] R. Gühr, G. Rippen, Abteilung eines vorläufigen Geringfügigkeitsschwellenwertes für 1,3,5-Trioxan für den Pfad Boden – Grundwasser, Aktualisierung der Version vom 26.8.2011 mit zusätzlichen Daten zur Ökotoxikologie, Wiesbaden, 2014
- [5] Umweltbundesamt, Liste der nach GOW bewerteten Stoffe, 2020, zu finden unter: <https://tinyurl.com/2p9bvced>, zugegriffen am 01.12.2021
- [6] J. Weiß, B. Starke, J. Müller, U. Ewers, Deponie Flotzgrün, Gefährdungsbeurteilung Grundwasser, 2018 zu finden unter: <https://tinyurl.com/3dzyc4bb>, Zugegriffen am 29.11.2021
- [7] ERM – Koalition, Europäisches Fließgewässermemorandum zur qualitativen Sicherung der Trinkwassergewinnung, 2020, zu finden unter: https://www.awwr.de/fileadmin/awwr_de/content/download/european_river_memorandum_2020_de.pdf, zugegriffen am 01.12.2021

- [8] Posch T.N., Knode-Stenzel G., Rörden O., Steffens S., Lessmann F., Schmidt C. K., Untersuchungen zu Vorkommen und Bedeutung von 1,3,5-Trioxan für die Trinkwassergewinnung aus Uferfiltrat, Posterbeitrag Jahrestagung der Wasserchemischen Gesellschaft (WChG) 2022, online Konferenz