



24.07.2024

Sofortbericht Warn- und Informationsdienst Ruhr (WIP)

Information

Tetraoxaundecan (CAS-Nr. 4431-83-8) ehemals Unbekannte mz 59_89 und TMDD (CAS 126-86-3) in der Ruhr nachgewiesen

Im April berichteten wir im Rahmen von WIP-Sofort- und Folgeberichten über den Nachweis einer Unbekannten Substanz der Massezahlen 59_89 aus der Ruhr bei Hattingen mit bis zu 28 µg/L. Diese Unbekannte konnte nach aufwendigen Untersuchungen durch unser Labor im Mai identifiziert werden:

2,5,7,10-Tetraoxaundecan (CAS-Nr. 4431-83-8) = Unbekannte mz 59_89

Am 23.07.2024 meldete das Labor, dass bei Routineproben im Rahmen unserer Intensivierten Gewässerüberwachung (INGO) in Stichproben aus der Ruhr von Hattingen (km 56,7) bis Mühlheim (km 14,43) Tetraoxaundecan mit bis zu 2,2 µg/L und TMDD in Fröndenberg (km 111,9) mit bis zu 1,2 µg/L nachgewiesen wurden. Da diese Werte unterhalb der Meldeschwelle zum WIP liegen, wurden die betroffenen Behörden und Wasserverbände im Rahmen eines Informativen Berichtes über die Befunde in Kenntnis gesetzt (Titel: INFORMATIVER BERICHT: Tetraoxaundecan (ehemals Unbekannte mz 59_89) und TMDD in der Ruhr nachgewiesen).

Heute übermittelte das Labor Analyseergebnisse weiterer Proben. Hiernach sind die Befunde von Tetraoxaundecan von 2,2 µg/L (Mischprobe vom 21.07.2024 auf den 22.07.2024) auf 3,3 µg/L (Mischprobe vom 22.07.2024 auf den 23.07.2024) in Hattingen (Ruhr km 56,7) angestiegen.

Da mit diesem Befund die Meldeschwelle des WIP von 3 µg/L überschritten wurde, ziehen wir die gestern als Informative Meldung versandte Information hoch auf den Status: *WIP Information*.

In den nachstehenden Tabellen finden Sie die nachgewiesenen Konzentrationen des Tetraoxaundecans und des TMDD der gestrigen und heutigen Meldung.

Einzelheiten entnehmen Sie bitte den Tabelle 1 und 2 (Maximalbefund rote Schrift; aktuelle Befunde gelb hinterlegt)

Tab. 1: Tetraoxaundecan und TMDD in der Ruhr (Quelle: Informativer Bericht 23.07.2024)

Probenahme				Konz. in µg/l	
Messstelle	Stationierung km	Anfang	Ende	2,5,7,10-Tetraoxaundecan	TMDD
Fröndenberg (Ruhr)	111,9	15.07.24 08:00	17.07.24 08:00	< 0.5	1.2
Fröndenberg (Ruhr)	111,9	17.07.24 08:00	18.07.24 08:00	< 0.5	1.1
Hattingen (Ruhr)	56,7	17.07.24 08:00	19.07.24 08:00	1.0	0.76
Hattingen (Ruhr)	56,7	19.07.24 08:00	21.07.24 08:00	0.67	0.68
Hattingen (Ruhr)	56,7	21.07.24 08:00	22.07.24 08:00	2.2	0.63
Mülheim (Ruhr)	14,43	17.07.24 08:00	19.07.24 08:00	2.1	< 0.5
Mülheim (Ruhr)	14,43	19.07.24 08:00	21.07.24 08:00	2.0	0.59
Mülheim (Ruhr)	14,43	21.07.24 08:00	22.07.24 08:00	1.3	0.61

Die Konzentrationen von 2,5,7,10-Tetraoxaundecan und TMDD wurden anhand einer gültigen Kalibration von 0.5-4.5µg/L, berechnet.

Tab. 1: Tetraoxaundecan und TMDD in der Ruhr, WIP

Probenahme				Konz. in µg/l	
Messstelle	Stationierung km	Anfang	Ende	2,5,7,10-Tetraoxaundecan	TMDD
Fröndenberg (Ruhr)	111,9	18.07.24 08:00	20.07.24 08:00	< 0.5	1.9
Fröndenberg (Ruhr)	111,9	20.07.24 08:00	22.07.24 08:00	< 0.5	2.5
Hattingen (Ruhr)	56,7	22.07.24 08:00	23.07.24 08:00	3.3	0.64

Wetter (Ruhr)	81,49	22.07.24 08:20		2.6	0.59
---------------	-------	----------------	--	-----	------

Die Konzentrationen von 2,5,7,10-Tetraoxaundecan und TMDD wurden mittels SPE-GC/MS, an einer gültigen Kalibration von 0.5-4.5µg/L berechnet.

Die Einträge von TMDD (Surfynol) liegen demnach im Bereich von oh/Fröndenberg (km 111,9). Tetraoxaundecan wird ab Wetter (km 81,49) im Gewässer festgestellt.

Weitere Untersuchungen folgen.

Bewertung:

TMDD (Surfynol)

Wassergefährdungsklasse: WGK 1 – schwach wassergefährdend

Verwendungszweck:

- Tensid in Druckertinten, Lacken, Metallreinigern, Textilfarben, Reinigungsmitteln, Zement und Pestiziden

Anlagen und Produktionsprozesse, aus denen TMDD emittiert werden kann:

In deutschen Kläranlagen befindet sich eine kontinuierliche TMDD-Konzentration der Größenordnung 1 µg/l. Der Stoff ist mikrobiell schwer abbaubar und stabil in Wasser.

Mögliche Quellen für TMDD sind:

- industrielle Kläranlagendirekteinleiter
- Auslaugen aus Verpackungsmaterialien
- Haushaltsabwässer (vermutlich überwiegend aus Recyclingtoilettenpapier und anderen Altpapierprodukten)

- Emissionen können von Papierrecyclingunternehmen oder Herstellern von Druckerfarben stammen Eine Untersuchung der TMDD-Konzentrationen in Abwässern, Kläranlage und Fließgewässern legte den Schluss nahe, dass Farben und Druckertinten eine wesentliche TMDD-Quelle darstellen.

Ökotoxikologische Daten:

Fische:

LC50 <i>Pimephales promelas</i> (Fettkopflritze):	36 mg/l (96 h)
LC50 <i>Cyprinus carpio</i> (Karpfen):	42 mg/l (96 h)
NOEC <i>Cyprinus carpio</i> (Karpfen):	10 mg/l (96 h)
LC50 <i>Scophthalmus maximus</i>	43 mg/l (96h)

Krebse/Wirbellose:

NOEC <i>Daphnia magna</i> (Großer Wasserfloh):	43 mg/l (48 h)
EC50 <i>Daphnia magna</i> (Großer Wasserfloh):	88 - 91 mg/l (48 h)
LC50 <i>Acartia tonsa</i> :	166 mg/l (48 h)

Algen

NOEC <i>Pseudokirchneriella subcapitata</i> :	1 mg/l (72 h)
EC50 <i>Pseudokirchneriella subcapitata</i> :	15 mg/l (72 h)
EC50 <i>Pseudokirchneriella subcapitata</i> :	82 mg/l (72 h)
EC50 <i>Skeletonema costatum</i> :	112 mg/l (72h)

Bakterien

EC50 Belebtschlamm	~630 mg/l (30 min)
--------------------	--------------------

Biokonzentrationsfaktor (BCF): keine Angaben

Log Kow (20°C): 2,8

Biologische Abbaubarkeit: - nicht leicht biologisch abbaubar
- inhärent biologisch abbaubar

PNEC-Werte (abgeschätzt): Süßwasser: 0,04 mg/l

Grenz- und Orientierungswerte

Gewässerschutz – gesetzlich verbindliche Grenzwerte			
OgewV: Kein Grenzwert			
Gewässerschutz – Orientierungswerte			
TMDD	Präventiver Vorsorgewert (PV)	10 µg/l	
Trinkwasser – gesetzlich verbindliche Grenzwerte			
TrinkwV: Kein Grenzwert			
Trinkwasser – Orientierungswerte			
TMDD	Spezifischer Vorsorgewert (VWs)/ Trinkwasserspezif. Zielwert (TWZ _{mittel})	10 µg/l	
Abwasser – gesetzlich verbindliche Anforderungen an das Wasser vor Vermischung			
Keine Daten verfügbar.			

Bewertung:

2,5,7,10-Tetraoxaundecan

Wassergefährdungsklasse: keine Angaben

Verwendungszweck:

Alternatives Lösemittel als Ersatz für NMP. NWP, Glykole, Aromaten – brennbar

Ökotoxikologische Daten:**Relevante PNEC- und andere Schwellenwerte**

Endpunkt	Schwellenwert	Organismus	Umweltkompartiment	Expositionsdauer
PNEC	62,54 mg/l	Wasserorganismen	Süßwasser	kurzzeitig (einmalig)
PNEC	6,25 mg/l	Wasserorganismen	Meerwasser	kurzzeitig (einmalig)
PNEC	10 mg/l	Wasserorganismen	Kläranlage (STP)	kurzzeitig (einmalig)
PNEC	234,6 mg/kg	Wasserorganismen	Süßwassersediment	kurzzeitig (einmalig)
PNEC	23,46 mg/kg	Wasserorganismen	Meeresediment	kurzzeitig (einmalig)
PNEC	542,7 µg/kg	terrestrische Organismen	Boden	kurzzeitig (einmalig)

(Akute) aquatische Toxizität

Endpunkt	Wert	Spezies	Quelle	Expositionsdauer
LC50	>100 mg/l	Fisch	ECHA	96 h
EC50	>100 mg/l	wirbellose Tiere	ECHA	24 h
ErC50	>100 mg/l	Alge	ECHA	72 h

(Chronische) aquatische Toxizität

Endpunkt	Wert	Spezies	Quelle	Expositionsdauer
EC50	>1.000 mg/l	Mikroorganismen	ECHA	3 h

Persistenz und Abbaubarkeit

Theoretischer Sauerstoffbedarf: 1,754 mg/mg

Theoretisches Kohlendioxid: 1,876 mg/mg

Prozess der Abbaubarkeit

Prozess	Abbaurrate	Zeit
Sauerstoffverbrauch	4,3 %	28 d

Bioakkumulationspotenzial

Reichert sich in Organismen nicht nennenswert an.

n-Octanol/Wasser (log KOW)	-0,69 (22 °C) (ECHA)
----------------------------	----------------------

Grenz- und Orientierungswerte

Keine Angaben

Bisherige Alarmfälle TMDD: Okt. 2022; Juli 2022, Sept. 2020, Febr. 2023 ansonsten ganzjährig informativ

Bisherige Alarmfälle Tetraoxaundecan: Okt. 2023, Febr. 2024, Apr.2024 (als Unbekannte 59_89)

Informationswege:

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

Die Nachrichtenbereitschaftszentrale (NBZ) des LANUV wird informiert und um eine Meldung über den Warn- und Informationsdienst Ruhr (WIP) als

INFORMATION

an den Meldekopf der AWWR gebeten.

Die Bezirksregierungen Düsseldorf und Arnsberg werden benachrichtigt.

Die Betreiber der Trinkwassergewinnungsanlagen an der Ruhr werden über den Meldekopf der AWWR über vorliegende Schadstoffwellen informiert. Die Trinkwasserversorger können im Bedarfsfall eigenverantwortlich anlagenspezifisch erforderliche Maßnahmen des Trinkwasserschutzes rechtzeitig einleiten.

Sofern uns weitere Analyseergebnisse vorliegen, werden wir Sie umgehend informieren.

