



ECHO-Stoffbericht

1,4-Dioxan

Zusammenfassung

Das Lösemittel 1,4-Dioxan findet breite Verwendung. Wegen seiner guten Wasserlöslichkeit und geringen Molekülgröße ist es analytisch nur schwer fassbar. Aufgrund der geringen (ökotoxikologischen Relevanz stand es lange nicht im Fokus der Überwachung. Aufgrund eines Befundes von rund 50 µg/l in der Lippe bei Wesel in 2016 wurde die Methodik in die zeitnahe Gewässerüberwachung aufgenommen. Dies geschah auch vor dem Hintergrund des vom Umweltbundesamt (UBA) empfohlenen Trinkwasser-Leitwertes von 5 µg/l. Der erste Bericht stellte die Ergebnisse der Untersuchungen seit 2016 zusammen.

Diese Version (stand Januar 2019) enthält weitere Ergebnisse der Suche nach Eintragsquellen, zwei Korrekturen von Tippfehlern bei den Angaben der Frachten in Tabelle 3 und eine Fortschreibung der Messreihen regelmäßig untersuchter Messstellen. Ein neues Kapitel 4.3 beschreibt die Relevanz der identifizierten Einleitungen. Die Informationen zu Kapitel 1.2, Verwendung, wurden umfangreich erweitert.

Im Rhein an der Grenze zu den Niederlanden wird seit Einführung der Messung eine „Grundbelastung“ von Dioxan in der Größenordnung zwischen 1 und 2 µg/l gemessen. Es kommt vereinzelt zu Konzentrationsspitzen größer 5 µg/l, die auf industrielle Einleitungen in Emscher, Lippe und Rhein zurückzuführen sind.

Industrielle Einleiter in NRW mit Abwasserfrachten im Bereich von mehreren kg pro Tag sind bekannt.

Aktuelle Messergebnisse lassen sich in den öffentlichen Systemen [ELWAS](#) und [Hygon](#) recherchieren. Über 1,4-Dioxan wird auch im Rahmen der [Meldungen](#) des Warn- und Alarmplanes Rhein öffentlich berichtet.

Was ist ECHO?

Aktuelle Ereignisse bringen immer wieder Stoffe oder Stoffgruppen in die Diskussion, zu denen bisher keine Belastungsinformationen für die aquatische Umwelt in Nordrhein-Westfalen und darüber hinaus verfügbar sind.

Um dennoch kurzfristig Relevanzaussagen u.a. zum Einfluss auf die Trinkwasserversorgung machen zu können, wurde das ECHO-Programm etabliert. ECHO verfolgt das Ziel, neue Stoffe mit möglicher Gewässerrelevanz quasi „auf Zuruf“ zu bewerten.

Im Rahmen des ECHO-Programms kann für derartige Einzelstoffe/Stoffgruppen in kurzer Zeit eine Relevanzaussage getroffen werden. Das Programm beinhaltet jeweils eine rasche Methodenentwicklung und die Durchführung eines an die Fragestellung angepassten Messprogramms.

Die ECHO-Stoffberichte können unter

https://www.lanuv.nrw.de/umwelt/umweltanalytik/echo_schnelle_relevanzpruefung_fuer_neue_stoffe/ abgerufen werden.

Hintergrund

Im Screening der zeitnahen Gewässerüberwachung am Rhein und seinen Nebenflüssen fiel die Substanz 1,4-Dioxan kurzzeitig als besonders hohes Signal in der Lippe auf. Zudem sind in Messungen der RIWA steigende 1,4-Dioxan-Konzentrationen im Rhein seit 2014 an der Grenze NL-NRW zu beobachten.

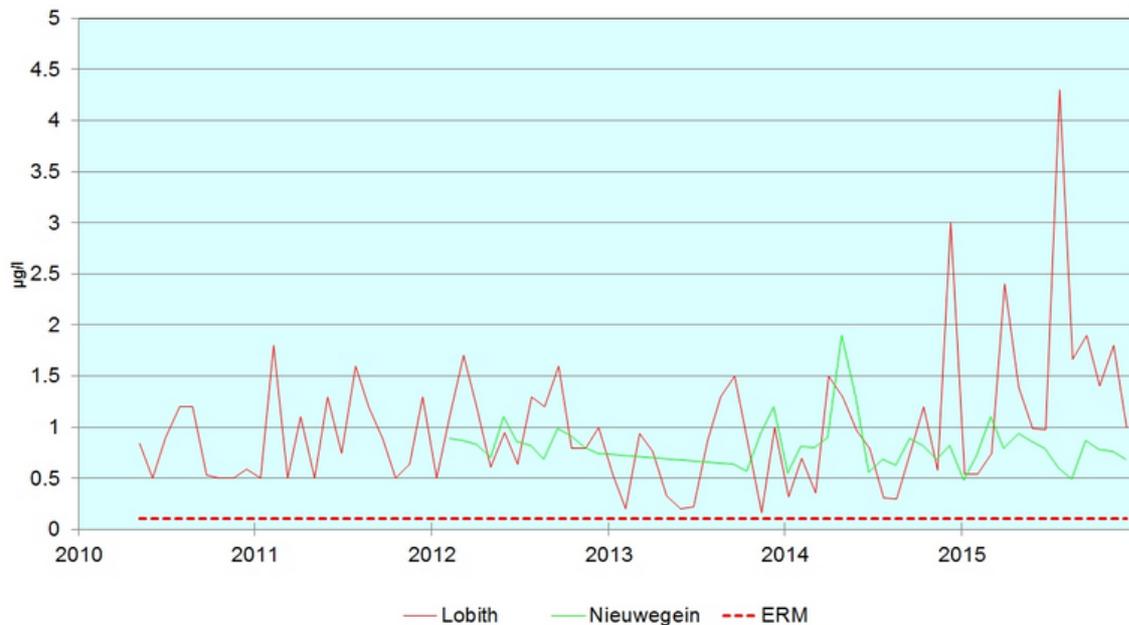


Abbildung 1: Der Verlauf von 1,4-Dioxan bei Lobith (seit 2010) und bei Nieuwegein ab 2012 ¹

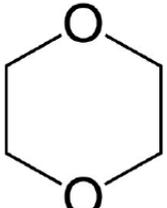
Der Trinkwasser-Leitwert des UBA von 5 µg/l wurde im Rhein in Messungen von der RIWA bis 2016 zwar nicht erreicht, jedoch war vor dem Hintergrund des Schutzgutes „Trinkwassergewinnung“ an Rhein und Lippe zu prüfen, in welchen Konzentrationen 1,4-Dioxan im Rhein und seinen Zuflüssen zu finden ist und mögliche Quellen zu identifizieren.

In den Jahren 2017 und 2018 wurde der Trinkwasserleitwert des UBA von 5 µg/l und der Trinkwasserleitwert der RIWA (NL) von 3 µg/L bei Überprüfungen des Rheins überschritten. Eine detaillierte Darstellung der Messwerte des Rheins und der Lippe ist Abbildung 2 und Abbildung 3 der Ergebniszusammenstellung zu entnehmen.

¹ Jahresbericht RIWA 2015, <https://www.riwa-rijn.org/veroeffentlichungen/grafiken-jahresbericht/?lang=de>

1 Stoffinformationen

1.1 Physikalisch-chemische Stoffeigenschaften

	<p>1,4-Dioxan Summenformel: C₄H₈O₂ CAS-Nr.: 123-91-1 Molmasse: 88,11 g/mol Log K_{ow}: -0,27² Wasserlöslichkeit: mischbar</p>
---	--

1.2 Verwendung

1,4-Dioxan wird als Lösungsmittel bei der Produktion von Klebstoffen, Abbeizmitteln, Farbstoffen, Entfettern, Gewebereinigern, Papier und Elektronik verwendet. Weiter entsteht 1,4-Dioxan als Nebenprodukt bei einigen chemischen Produktionsprozessen, weshalb es in Spuren auch in Alltagsprodukten wie Flüssigwaschmitteln und Flüssigseifen enthalten sein kann.³

Im Detail^{4 5 6 7 8 9 10} finden sich in der Literatur speziell zum Thema Herkunft/Verwendung von 1,4-Dioxan fünf Bereiche, in denen 1,4-Dioxan eingesetzt wird bzw. entsteht und über die der Stoff in die Gewässer gelangen kann:

- als Reaktionsnebenprodukt (A)
- aus der Verwendung als Lösemittel (B)
- aus der Verwendung als Einsatzstoff (C)
- aus häuslichen Abwässern (D)

² Technical Fact Sheet – 1,4-Dioxane, US-EPA, November 2017

³ Pressemitteilung Nr. 44/2016 des Bayerischen Landesamtes für Umwelt vom 30. November 2016

⁴ Demers-Stępień, D. (2013): Occurrence, distribution and behavior of hydrophilic ethers in the aquatic environment, Dissertation, Goethe-University Frankfurt am Main

⁵ Environmental Defense Fund, <https://www.edf.org/health/14-dioxane>, aufgerufen am 12.11.18

⁶ Preliminary Information on Manufacturing, Processing, Distribution, Use, and Disposal: 1,4-Dioxane (February 2017), Office of Chemical Safety and Pollution Prevention U.S. EPA

<https://www.epa.gov/sites/production/files/2017-02/documents/14-dioxane.pdf>

⁷ BUA Stoffbericht 80, 1,4-Dioxan, 1992, herausgegeben vom Beratergremium für umweltrelevanten Altstoffe der Gesellschaft Deutscher Chemiker, VCH Weinheim

⁸ Screening Assessment for the Challenge 1,4-Dioxane, Environment Canada, Health Canada (March 2010) https://ec.gc.ca/ese-ees/789BC96E-F970-44A7-B306-3E32419255A6/batch7_123-91-1_en.pdf

⁹ Bericht der Sachverständigen Arbeitsgruppe „Bewirtschaftung und Schutz der Gewässer“ (Februar 2017) https://www.bundeskanzleramt.gv.at/documents/131008/731591/12_14_SVAG-BSG_niederschrift-Stand_31_3_17_NB.pdf/2a049455-f56d-4699-b470-d60c5838d899

¹⁰ European Commission – Joint Research Centre Institute for Health and Consumer Protection European Chemicals Bureau (ECB) (2002): European Union Risk Assessment Report 1,4-dioxane <https://echa.europa.eu/documents/10162/a4e83a6a-c421-4243-a8df-3e84893082aa>

- aus der Weiterverwendung/Recycling von Synthese-Nebenprodukten, die nicht weitergehend aufgereinigt wurden (E)

A 1,4-Dioxan kann als Nebenprodukt entstehen:

- bei Ethylierungsreaktionen (Tensidherstellung)
z. B. bei der Sulfatierung von Alkoholethoxylaten zur Herstellung von Natrium Laureth Sulphate für Kosmetika, bei der Herstellung von Alkylethersulfaten (anionische Tenside), von anderen ethoxylierten Substanzen wie Alkyl-, Alkylphenol-, und Fettamin-ethoxylaten, von Polyethylenglycolen und ihren Ethern und von Sorbitanester-ethoxylaten
- allgemein bei Synthesen, an denen Ethylenoxid beteiligt ist
- der Synthese von Polyestern (auf der Stufe Veresterungen)
- in der Triethylenglykol-Synthese (für Seifen und andere Toilettenartikel)
- bei der Produktion von PET Plastik

B 1,4-Dioxan wird als Lösemittel verwendet bei der Herstellung/chemischen Synthese von:

- Klebstoffen
- Lackentfernern
- Mitteln für die Entfettung
- Farben und Lacken
- Pharmaprodukten
- in der Pharmaindustrie u. a. bei Wirkstoffsynthesen
- (Fabrik)reinigern
- Papier
- Elektronik
- Tierarzneimitteln
- natürlichen Health Care Produkten
- Fetten
- Farbstoffen
- Textilien (als Netz- und Dispersionsmittel)
- Membranfiltern

Verwendung für/zum/von/als

- die Extraktion von tierischen und pflanzlichen Ölen
- Lösen von Naturstoffen
- Lösen von verschiedenen Cellulosekomponenten (Celluloseester und Celluloseether)

- Lösen von Harzen, Wachsen, Ölen und Fetten
- Oxonium-Komplexen von Dioxin mit Salzen, Mineralsäuren, Halogenen und Schwefeltrioxid als Katalysatoren und Reagenzien für wasserfreie Säurereaktionen, Bromierungen und Sulfonierungen
- Komponente von Korrosionsinhibitoren
- Komponente von Antioxidantien

C 1,4-Dioxan wird als Einsatzstoff/Intermediat verwendet bei der Herstellung von:

- Kunststoff (POM-C - HOSTAFORM®) (durch Co-Polymerisation von Formaldehyd und 1,4-Dioxan)
- Insektiziden
- Herbiziden
- Weichmachern
- Monomeren

D häusliche Abwässer - möglicher Eintrag über:

- Kosmetika
- Shampoos und Waschlotionen (Sodium Laurethsulfat-, Polyethylen-, Polyethylenglycol-, und Cetearth-haltig),
- Waschmittel
- Klebstoffe
- Deodorants
- Haushalts- und Industriereiniger
- Emulgatoren
- Netzmitteln
- Schaumbildner
- Emulsionen
- Arzneimittel zur äußeren Anwendung
- Ausräucherungsmittel
- Poliermittel
- Verunreinigungen in Antifrostschutzmitteln

E folgende Recyclingprodukte wurden als 1,4-Dioxin-haltig identifiziert

- Methanol als Nebenprodukt aus einer chemischen Produktion – eingesetzt als kostengünstiges Substrat für die nachgeschaltete Denitrifikation in einer kommunalen Kläranlage
- Salzsäure aus der Organikaproduktion

Die Entstehung von 1,4-Dioxan als Nebenprodukt bei der Herstellung von Ethoxylaten wird als eine der Hauptquelle für das Vorkommen in der Umwelt angesehen. Die ursprüngliche Hauptverwendung als Stabilisator chlorierter Kohlenwasserstoffverbindungen, die zu Zersetzungsreaktionen neigen (v. a. 1,1,1-Trichlorethan), ist nicht mehr zugelassen.

1.3 Umweltverhalten

1,4-Dioxan ist vollständig mischbar mit Wasser und biologisch so gut wie nicht abbaubar. 1,4-Dioxan weist keine hydrolysierbaren Gruppen auf und Ether werden generell als nicht hydrolysierbar klassifiziert. Ein photochemischer Abbau im Wasser findet nicht statt. Aufgrund der gemessenen log Pow-Werte zwischen -0,27 und -0,42 ist eine Bioakkumulation von 1,4-Dioxan unwahrscheinlich. Entsprechend ist auch keine Adsorption von 1,4-Dioxan an Sedimenten zu erwarten.

1.4 Vorkommen

Dass 1,4-Dioxan persistent in der Umwelt vorkommt, ist seit längerem bekannt. So weisen die Messprogramme der Internationalen Kommission zum Schutz des Rheines¹¹ und der Wasserwerke am Rhein (ARW für D¹² und RIWA für NL¹³) seit 2011 Messwerte im unteren µg/l-Bereich aus. Letztere zeigen auch, dass 1,4-Dioxan bei der Trinkwasseraufbereitung kaum entfernt wird.

¹¹ IKS Rheinstoffliste 2017, https://www.iks.org/fileadmin/user_upload/Dokumente_de/Berichte/242d.pdf

¹² Jahresbericht der ARW 2016, <http://www.arww.org/dokumente/jahresbericht/>

¹³ Jahresbericht RIWA 2015, <https://www.riwa-rijn.org/veroeffentlichungen>

2 Toxizität

2.1 Wirkmechanismus

Bei niedriger Exposition wird 1,4-Dioxan beim Menschen nach fast vollständiger Resorption zu 2-Hydroxyethoxyessigsäure (2-HEAA) oxidiert und mit dem Urin ausgeschieden. Bei Ratten wurde als weiterer Metabolit Dioxan-2-on bestimmt, das mit 2-HEAA in einem pH-abhängigen Gleichgewicht steht. In tierexperimentellen Studien tritt bei Dosierungen zwischen 10 und 100 mg/kg Körpergewicht (KG)/d eine Sättigung des Metabolismus ein und 1,4-Dioxan akkumuliert im Blut. Nachfolgend wird angenommen, dass es zur Bildung von Dioxan-2-ol und 2-Hydroxyethoxyacetaldehyd kommt. Letzteres wird als zytotoxische Substanz vermutet. Aufgrund der vorliegenden Studienergebnisse wird davon ausgegangen, dass es erst nach Sättigung des Metabolismus und Akkumulation zu toxischen Effekten kommt, d.h. nach Überschreiten eines Schwellenwertes.¹⁴

Dioxan kann beim Menschen Reizwirkungen (Atemtrakt, Gastrointestinaltrakt, Augen), eine Depression des Zentralnervensystems sowie nephro- und heptatoxische Effekte verursachen. Darüber hinaus zeigen tierexperimentelle Trinkwasserstudien eine kanzerogene Wirkung von Dioxan.¹⁴ Zu den induzierten Tumoren der Leber und Nasenhöhle werden verschiedene Hypothesen zum Wirkungsmechanismus diskutiert^{15,16}, während zu anderen induzierten Tumoren Informationen dazu fehlen. Solange keine anderweitigen Informationen zur kanzerogenen Wirkung beim Menschen vorliegen, wird von einer Humanrelevanz ausgegangen.¹⁷

2.2 Humantoxikologische Schwellenwerte

Auf Basis der derzeitigen Erkenntnisse aus tierexperimentellen Untersuchungen mit hohen Dosen hat Dioxan allenfalls ein schwach genotoxisches Potenzial, das vermutlich in erster Linie auf zytotoxische Effekte zurückgeht.^{18,19} Somit kann für die in der Umwelt vorkommenden

¹⁴ DFG (2003, 2007). *Toxikologisch-arbeitsmedizinische Begründungen von MAK-Werten*. Gesundheitsschädliche Arbeitsstoffe. 1,4-Dioxan. Wiley-VCH.

¹⁵ Kano H et. al. (2009). *Carcinogenicity studies of 1,4-dioxane administered in drinking-water*. Food and Chemical Toxicology 47 (2009). S. 2776-2784.

¹⁶ Dourson M et. al. (2017). *Update: Mode of action (MOA) for liver tumors induced by oral exposure to 1,4-dioxane*. Regulatory Toxicology and Pharmacology 88 (2017) 45-55.

¹⁷ US EPA (Environmental Protection Agency) (2013). *Toxicological Review of 1,4-Dioxane (CAS-Nr. 123-91-1)*. IRIS, EPA Report EPA/635/R-11/003F. Washington, DC.

¹⁸ ECHA (2018). *CLH report. Proposal for Harmonised Classification and Labelling, based on Regulation (EC) No 1272/2008 (CLP Regulation), Annex VI, Part 2, International Chemical Identification: 1,4-Dioxane*. Version number 2.0, 02/2018.

¹⁹ HCN (Health Council of the Netherlands) (2015). *1,4-Dioxane – Re-evaluation of the carcinogenicity and genotoxicity*. Publication No. 2015/26. The Hague.

Dioxankonzentrationen ein gesundheitlich sicherer Wert abgeleitet werden. Nach dem Umweltbundesamt²⁰ liegen zzt. relevante Bewertungen von der Weltgesundheitsorganisation (WHO)²¹ und der US-amerikanischen Umweltbehörde (US EPA)¹⁷ vor. Diese haben maximale Konzentrationen im Trinkwasser in Höhe von 48 µg/l (WHO, TDI-Konzept²²), 5,4 µg/l (WHO, 10⁻⁶ Risiko, Linearität ohne Interspezies-Scaling) und 0,35 µg/l (US EPA, 10⁻⁶ Risiko, Linearität mit Interspezies-Scaling) zum Ergebnis. Die Ableitungen basieren auf den Studienergebnissen von Yamazaki et al.²³ (1994, Ratten, oral, Lebertumore, NOAEL 16 mg/kg KG/d), vom National Cancer Institut, NCI²⁴ (1978, Ratten, oral, Nasenkarzinome) bzw. von Kano et al.¹⁵ (2009, Mäuse, oral, Leberzelladenome und -karzinome).

Die beiden Ableitungen der WHO kommen zu vergleichbaren maximalen Trinkwasserkonzentrationen von 48 µg/l nach dem TDI-Konzept bzw. von 54 µg/l bei einem zusätzlichen lebenslangen Risiko von 10⁻⁵ für Karzinome der Nasenhöhle.²¹ Nach dem Umweltbundesamt führt die Annahme einer linearen Dosis-Wirkungsbeziehung jedoch wahrscheinlich zu einer Überschätzung des Risikos aufgrund des vermutlich vorliegenden Schwellenwertes und empfiehlt daher einen Trinkwasser-Leitwert von 5 µg/l für Dioxan. Aus Vorsorgegründen und wegen des Verdachts auf ein krebserzeugendes Potenzial sollte die Konzentration im Trinkwasser jedoch so niedrig wie möglich gehalten werden.²⁰

2.3 Ökotoxikologische Schwellenwerte

Für 1,4-Dioxan liegt eine Vielzahl ökotoxikologischer Daten vor, die zu einem großen Teil in einem Risk Assessment Report der EU von 2002²⁵ (Grundlage ist die Datenlage aus 1994) und einem Screening Assessment aus Kanada aus dem Jahre 2010²⁶ zusammengefasst sind. Eine Recherche nach neueren Daten durch das LANUV war ergebnislos. Aufgrund der großen Menge an Daten von sehr unterschiedlicher Qualität werden in Tabelle 1 nur die Daten

²⁰ Umweltbundesamt (2014). *Regulatorisch-toxikologische Bewertung von 1,4-Dioxan (CAS-Nr. 123-91-1) im Trinkwasser*. Schreiben Dr. Tamara Grummt vom 15.07.2017 an die Arbeitsgemeinschaft Rhein-Wasserwerke (ARW).

²¹ WHO (World Health Organization) (2005). *1,4-Dioxane in Drinking-water. Background document for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality*. WHO/SDE/WSH/05.08/120.

²² TDI-Wert: Duldbare Dosis eines Schadstoffes, die bei lebenslanger täglicher Aufnahme keine schädlichen Wirkungen hervorruft (Tolerable Daily Intake). Der TDI wird durch Division des NOAELs durch einen Sicherheitsfaktor (i.d.R. 100) festgelegt. (Trinkwasserkonsum 2l/d, 60 kg KG, 10% Allokation)

²³ Yamazaki K et al. (1994). *Two-year toxicological and carcinogenesis studies of 1,4-dioxane in F344 rats and BDF1 mice - drinking studies*. In: Sumino, K. (Ed.), *Proceedings: Second Asia-Pacific Symposium on Environmental and Occupational Health 22-24 July, 1993*. Kobe, S. 193-198. International Center for Medical Research. Kobe University School of Medicine.

²⁴ NCI (National Cancer Institute) (1978). *Bioassay of 1,4-dioxane for possible carcinogenicity*. NCI-CG-TR-80. Bethesda, MD. Technical Report Series No. 80 124 S.

²⁵ European Commission (2002) *European Union risk assessment report, 1,4-dioxane, Volume 21* EUR 19833 EN

²⁶ Environment Canada (2010) *Screening Assessment for the Challenge 1,4-Dioxane, Chemical Abstracts Service Registry Number 123-91-1*

vorgestellt und diskutiert, die für die Ableitung der ökotoxikologischen Bewertung von 1,4-Dioxan herangezogen wurden.

Akuttoxische Daten liegen für Algen der Ordnung *Chlorococcales* (EC_{50} , 24h = 3200 mg/l)²⁷, für die Krebstiere *Daphnia magna* (EC_{50} , 24h = 4700 mg/l)^{25, 26}, *Ceriodaphnia dubia* (EC_{50} , 48h = 163 mg/l)^{25, 26} und *Gammarus pseudolimnaeus* (LC_{50} , 96h = 2274 mg/l)²⁶ sowie für die Fische *Lepomis macrochirus* (LC_{50} , 48h = 4269 mg/l)²⁸ und *Ictalurus punctatus* (LC_{50} , 96h = 6155 mg/l vor²⁹).

Auch zur chronischen Toxizität existieren Daten für drei trophische Ebenen: für die Primärproduzenten *Microcystis aeruginosa* (Cyanobakterien, NOEC, 8d = 575 mg/l)^{25, 26} und *Pseudokirchneriella subcapitata* (heute *Raphidocelis subcapitata*, NOEC, 72h = 580 mg/l)³⁰, für den Kleinkrebs *Ceriodaphnia dubia* (Reproduktionstest, NOEC, 7d = 625 mg/l)²⁵ und den Fisch *Oryzias latipes* (LOEC, 28d = 6933 mg/l)²⁶.

Tabelle 1: Ökotoxikologische Daten für 1,4-Dioxan

Wirkung	Organismus	Toxizität
Akut	Grünalgen <i>Chlorococcales</i>	EC_{50} = 3200 mg/l (24h) ²⁷
	Wirbellose <i>Daphnia magna</i>	EC_{50} = 4700 mg/l (24h) ^{25, 26}
	Wirbellose <i>Ceriodaphnia dubia</i>	EC_{50} = 163 mg/l (48h) ^{25, 26}
	Wirbellose <i>Gammarus pseudolimnaeus</i>	LC_{50} = 2274 mg/l (96h) ²⁶
	Fische <i>Lepomis macrochirus</i>	EC_{50} = 4269 mg/l (48h) ²⁸
	Fische <i>Ictalurus punctatus</i>	LC_{50} = 6155 mg/l (96h) ²⁹
Chronisch	Cyanobakterien <i>Microcystis aeruginosa</i>	NOEC = 575 mg/l (8d) ^{25, 26}
	Grünalgen <i>Pseudokirchneriella subcapitata</i>	NOEC = 580 mg/l (72h) ³⁰
	Wirbellose <i>Ceriodaphnia dubia</i>	NOEC = 625 mg/l (7d) ²⁵
	Fische <i>Oryzias latipes</i>	LOEC = 6933 mg/l (28d) ²⁶

²⁷ Krebs, F. (1991) Bestimmung der biologischen Schädigung wassergefährdender Stoffe im Assimilations-Zehrungs-Test (AZ-Test), Deutsche Gewässerkundliche Mitteilungen 35, S. 161–170

²⁸ Brooke, L. T. (1987) Report of the flow-through and static acute test comparisons with fathead minnows and acute tests with an amphipod and a cladoceran, Memo format, to Loren Larson, August 31, 1987, zitiert aus Datenbank ECOTOX, zuletzt geprüft am 06.03.2018

²⁹ National Industrial Chemicals Notification and Assessment Scheme (1998) 1,4-Dioxane, Full public report no. 7

³⁰ Aquatic Japan MoE, J-Check, http://www.safe.nite.go.jp/jcheck/top.action?request_locale=en, zuletzt geprüft am 06.03.2018

2.4 *Rechtliche Regelungen/Stoffbewertung/Orientierungswerte*

2.4.1 *Trinkwasser*

Für den Stoff 1,4-Dioxan liegt nach TrinkwV kein Trinkwassergrenzwert vor. Es gilt der vom UBA abgeleitete Trinkwasser-Leitwert von 5 µg/l. Darüber hinaus fordert das UBA auf Grund des Verdachts auf ein krebserzeugendes Potenzial und aus Vorsorgegründen im Sinne des Minimierungsgebotes der Trinkwasserverordnung, die Konzentration von 1,4-Dioxan in Trinkwasser so niedrig wie möglich zu halten³¹. In den Niederlanden gilt ein Leitwert von 3 µg/l.

2.4.2 *Oberflächenwasser*

Für Oberflächengewässer liegen keine gesetzlich verbindlichen Grenzwerte vor. Es existiert ein EU RAR (2002), in welchem eine PNEC von 57,5 mg/l abgeleitet wird, die als Orientierungswert für die NRW-weite Bewertung herangezogen wird. Für trinkwasserrelevante Wasserkörper gilt der Trinkwasser-Leitwert von 5 µg/l.

³¹ Antwort vom 15.07.2014 auf die Anfrage der Arbeitsgemeinschaft Rhein-Wasserwerke (ARW) vom 22.04.2014

3 Analytik

3.1 Messprogramm

Für die Bestandsaufnahme wurden Proben aus folgenden Bereichen gezogen:

Zeitnahe Gewässerüberwachung

Seit Mitte 2017 tägliche Untersuchungen an den Messstellen Kleve-Bimmen und Lobith, dazu Proben aus der Lippemündung bei Wesel in mehrtägigem Abstand und einzelne andere Proben aus dem Messnetz der zeitnahen Gewässerüberwachung inklusive eines Lippe-Längsprofils zur Identifikation eines Einleiters. Weitere Messungen entlang des Rheins folgten.

Oberflächenwasser

Im Rahmen der monatlichen Untersuchung der IKSR-Überblicksmessstellen Kleve-Bimmen und Bad Honnef im Rhein sowie der Emscher-Mündung wurden Stichproben durch ein externes Labor untersucht. Eine Probe aus der Mündung der Rur bei Vlodrop wurde ebenfalls untersucht.

Kommunales Abwasser

Zur Ermittlung der Belastung des kommunalen Abwassers wurden zunächst 10 Proben aus größeren Kläranlagen untersucht. Aufgrund der Befunde der abschnittswisen Untersuchung des Rheins wurden eine weitere Anlage gezielt beprobt.

Industrielle Einleiter

Das Untersuchungsprogramm der Abwassereinleitung wurde zunächst für 10 Proben um den Stoff 1,4-Dioxan ergänzt. Im Weiteren wurden aufgrund der Erkenntnisse zusätzlichen Probenahmen durchgeführt. Zusammen mit der Konzentration in µg/l ist in Tabelle 3 auch die Fracht aus der bei der Probenahme ermittelten Abwassermenge berechnet worden. Die Angaben sind in g/0,5 h ausgewiesen, da sich die qualifizierten Stichproben auf diesen Zeitraum beziehen.

3.2 Methode

In der Internationalen Messstation Kleve- Bimmen wird 1,4-Dioxan mit einer Modifikation der dort routinemäßig eingesetzten Purge&Trap GC-MS bestimmt. Die Purge-Zeit wurde für Dioxanmessungen von 3 min auf 30 min verlängert. Die Kalibration ist gültig für einen Messbereich von 0,5 – 4,5 µg/l. Die anderen Proben wurden an ein externes Labor vergeben. Die Bestimmungsgrenze hier beträgt 1 µg/l.

3.3 Ergebnisse

Die Ergebnisse der zeitnahen Gewässerüberwachung am Rhein bei Kleve-Bimmen und Lobith sind wegen der großen Anzahl an Messungen nur grafisch dargestellt. Gleiches gilt für die Daten der Lippemündung bei Wesel.

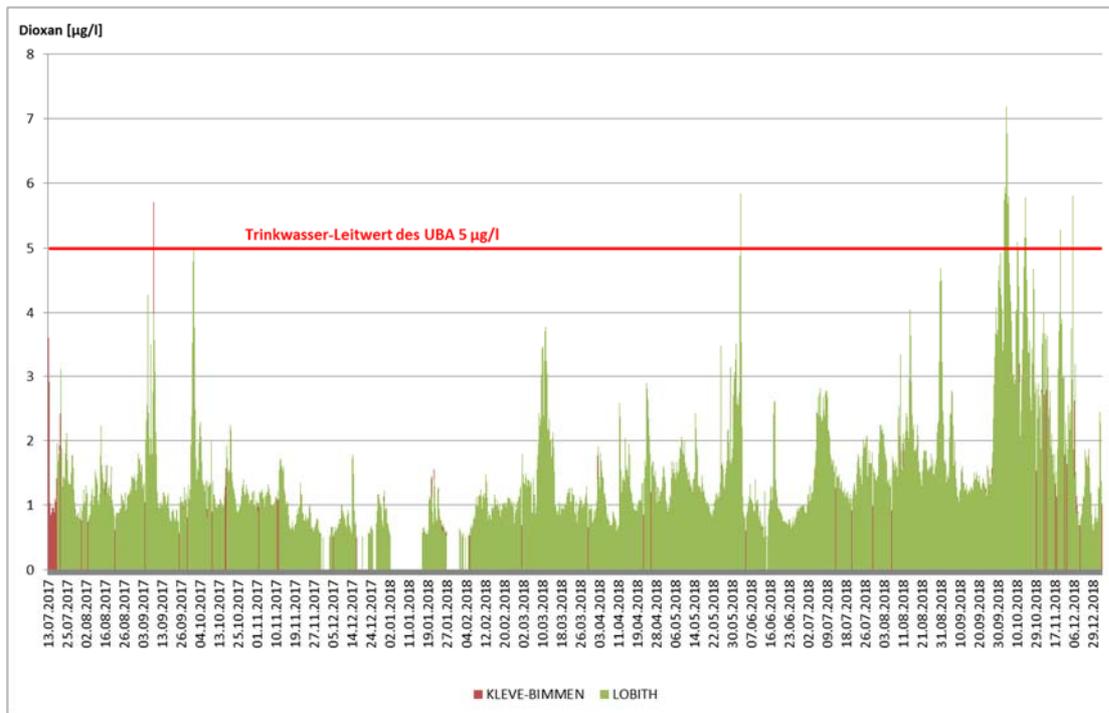


Abbildung 2: 1,4-Dioxin Befunde 2017/2018 im Rhein bei Kleve-Bimmen und Lobith (durch die große Datendichte werden viele Messwerte aus Bimmen (rot) durch die Werte aus Lobith (grün) überdeckt)

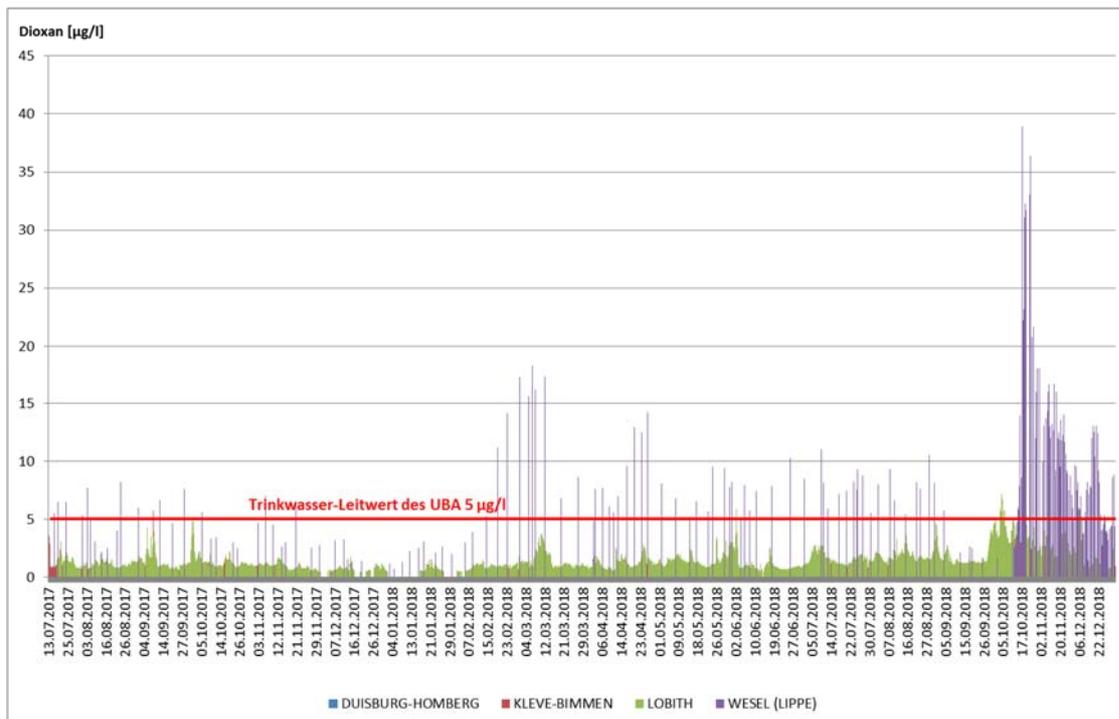


Abbildung 3: 1,4-Dioxin Befunde in der Lippe bei Wesel im Vergleich zum Rhein bei Kleve-Bimmen/Lobith und Duisburg Homberg

Tabelle 2: weitere Messwerte für 1,4-Dioxan aus Rhein und Nebengewässern mit Relevanz für die Ermittlung der Quellen

Messstelle	Probenahme	[µg/l]	
Rhein - Bad Honnef	31.07.2017	<1	
	15.08.2017	<1	
	01.09.2017	1,1	
	19.09.2017	<1	
	11.10.2017	<1	
	07.11.2017	<1	
	04.12.2017	<1	
	18.12.2017	<1	
	09.01.2018	<1	
	06.02.2018	<1	
	06.03.2018	<1	
	04.04.2018	<1	
	28.05.2018	<1	
	26.06.2018	<1	
	24.07.2018	<1	
	21.08.2018	1,3	
	18.09.2018	<1	
	15.10.2018	1,2	
	- Orsoy links	10.10.2018	2,0
	- Orsoy mitte	10.10.2018	4,5
- Orsoy rechts	10.10.2018	6,6	
- Götterswickerhamm	10.10.2018	7,4	
- Xanthen	10.10.2018	6,4	
- Rees	15.10.2018	3,2	
- Duisburg-Homberg	02.10.2018	1,4	
- Duisburg-Homberg	03.10.2018	1,3	
- Duisburg-Homberg	04.10.2018	1,5	
- Düsseldorf-Flehe	02.10.2018	1,3	
- Düsseldorf-Flehe	03.10.2018	1,4	
- Düsseldorf-Flehe	04.10.2018	1,4	
- km 779.7 links	05.10.2018	1,6	
- km 779.7 Mitte	05.10.2018	3,7	
- km 779.7 rechts	05.10.2018	5,2	
- km 736.8 rechts	11.10.2018	1,4	
- km 737.2 rechts	11.10.2018	300	
- km 737.8 rechts	11.10.2018	13	
- km 739.4 rechts	11.10.2018	8	
Emscher - Mündung	01.08.2017	50	
	31.08.2017	51	
	14.09.2017	7,9	
	20.09.2017	7,7	
	12.10.2017	7,1	
	08.11.2017	4,6	
	07.12.2017	5,1	

	18.12.2017	8,1
	10.01.2018	14
	07.02.2018	15
	07.03.2018	8,6
	29.05.2018	91
	27.06.2018	28
	25.07.2018	100
	22.08.2018	33
	19.09.2018	10
	17.10.2018	37
Ruhr – Mülheim	29.09.2018	<0,5
	30.09.2018	<0,5
	01.10.2018	<0,5
Rur bei Vlodrop	22.03.2018	<1

Tabelle 3: Messwerte für 1,4-Dioxan aus kommunalen und industriellen Einleitungen, Frachtberechnung aus dem der Probenahme zugehörigen Abflusswert pro ½ h
* Korrektur zum ersten Bericht

Messstelle	Probenahme	Konzentration [µg/l]	Fracht [g/0,5 h]
KA Wuppertal-Buchenhofen	22.02.2018	< 1	---
KA Wuppertal-Kohlfurth	22.02.2018	< 1	---
KA Hünxe	22.02.2018	< 1	---
KA Marl Lenkerbeck	08.02.2018	< 1	---
KA Marl Ost	14.02.2018	< 1	---
KA Emmerich	19.02.2018	76	16
KA Emmerich	29.08.2018	40	7,6
KA Kalkar Hönnepel	19.02.2018	< 1	---
KA Kleve Salmorth	19.02.2018	< 1	---
KA Haltern West	16.02.2018	< 1	---
KA Dattelner Mühlenbach	22.02.2018	< 1	---
KA Düsseldorf Süd	06.10.2018	2.000	Rückstellprobe ohne Wassermenge
KA Düsseldorf Süd	08.10.2018	3.300	3.400
Industrieller Einleiter in Leverkusen	21.02.2018	6,1	12 *
Industrieller Einleiter in Hürth (H)	27.02.2018	13	2
Industrieller Einleiter in Hürth (K)	25.02.2018	2,8	0,5
Industrieller Einleiter in Hürth (K)	08.03.2018	19	1,9

Industrieller Einleiter in Dormagen	27.02.2018	170	250
Industrieller Einleiter in Köln Godorf	28.02.2018	16	keine Abw-Menge ermittelt
Industrieller Einleiter in Wesseling	01.03.2018	< 1	---
Industrieller Einleiter in Köln Godorf	05.02.2018	2,5	0,25 *
Industrieller Einleiter in Uerdingen	21.02.2018	11	5,2
Industrieller Einleiter in Marl	21.02.2018	1200	1240
Indirekteinleiter (P) zur KA Düsseldorf-Süd	16.10.2018	47	0,47
Indirekteinleiter zur KA Emmerich	28.08.2018	4.800	29
Indirekteinleiter (C) zur KA Düsseldorf-Süd	16.10.2018	2.100	179
Indirekteinleiter (C) zur KA Düsseldorf-Süd	26.11.2018	38.000	3.000
Kraftwerk Düsseldorf P 15 Gesamteinleitung	17.10.2018	16	keine Abw-Menge ermittelt
Kraftwerk Düsseldorf Ablauf Neutrabecken 1 und 2	17.10.2018	< 1	keine Abw-Menge ermittelt
Indirekteinleiter in Essen, P1 zur Emscher	30.10.2018	99.000	2.500
Indirekteinleiter in Essen, P1 zur Emscher	26.11.2018	4.700	63
Indirekteinleiter in Essen, P3 zur Emscher	26.11.2018	3.300	31
Industrieller Einleiter in Wesseling, P2	11.12.2018	<1	---

4 Bewertung der Relevanz

4.1 Relevanz für aquatische Systeme

Im Rhein liegen die Messwerte meist im Bereich um die Bestimmungsgrenze mit Spitzen von bis zu 5 µg/l, die im Rahmen der zeitnahen Gewässerüberwachung in Bimmen und Lobith detektiert wurden. Im Mündungsbereich von Lippe bzw. Emscher wurden in nahezu allen Proben Konzentrationen oberhalb der Bestimmungsgrenze gemessen. In Ruhr und Rur wurde kein 1,4-Dioxan gefunden.

4.1.1 Ableitung der Bewertungsgrundlage für die aquatische Biozönose

Für 1,4-Dioxan liegt ein EU Risk Assessment Report (2002²⁵) vor, in welchem eine PNEC von 57,5 mg/l abgeleitet wird. Dieser Wert wird aktuell als Orientierungswert für die NRW-weite Bewertung herangezogen.

Da die Ableitung bereits deutlich älter als der aktuelle technische Leitfaden zur Ableitung von PNEC-Werten ist, wurde der Wert noch einmal kritisch überprüft und festgestellt, dass als Basis zur Ableitung der PNEC der chronische Wert für *Microcystis aeruginosa* von 575 mg/l über 8 Tage verwendet wurde. Diese Testdauer entspricht nicht mehr den aktuellen Anforderungen des TGD 27 von 2011³². Stattdessen kann die PNEC-Ableitung auf die für die Alge *Pseudokirchneriella subcapitata* (heute *Raphidocelis subcapitata*) über 72 h ermittelte NOEC von 580 mg/L gestützt werden (vgl. Tabelle 1). Die Ableitung erfolgt ansonsten analog zu dem Vorgehen im EU RAR über einen Sicherheitsfaktor von 10. Die daraus resultierende PNEC von 58 mg/l für 1,4-Dioxan in der aquatischen Umgebung unterscheidet sich nur marginal von der 2002 abgeleiteten PNEC. Der Änderungsvorschlag wird aktuell mit dem UBA abgestimmt. Bis zu einer Entscheidung wird der kaum abweichende Orientierungswert gemäß EU RAR (2002) in NRW zur Bewertung herangezogen. Die Bewertung der vorliegenden Messdaten bleibt dadurch unverändert, da alle Messwerte deutlich unter beiden PNEC-Konzentrationen liegen.

4.1.2 Relevanz der Messdaten für die aquatische Biozönose

Alle Messwerte liegen deutlich unter dem als Bewertungsgrundlage verwendeten Orientierungswert von 57,5 mg/l (vgl. Kapitel 4.1.1). Somit wird nach derzeitigem Kenntnisstand davon ausgegangen, dass die gemessenen Konzentrationen keine negativen Effekte auf die aquatische Biozönose verursachen.

4.2 Human – und Trinkwasserrelevanz

Nach europäischem Gefahrstoffrecht ist 1,4-Dioxan als möglicherweise kanzerogen, Kategorie 2, und als Substanz, die schwere Augenreizungen verursacht und die Atemwege reizen kann, harmonisiert eingestuft³³. Zudem liegt bei der europäischen Chemikalienagentur

³² European Commission (2011): Guidance Document No. 27. Technical Guidance for Deriving Environmental Quality Standards

³³ ECHA (2018). C&L-Inventory (CLP-Verordnung (EG) Nr. 1272/2008), 1,4-Dioxan. Index-Nr. 603-024-00-5. Datenbankstand 13.03.2018

(ECHA) ein Vorschlag zur Änderung der gefahrstoffrechtlichen Einstufung von Dioxan vor³⁴. Der Gesundheitsrat der Niederlande (HCN) empfiehlt eine Neueinstufung als möglicherweise mutagen, Kategorie 2, sowie eine schärfere Einstufung als wahrscheinlich karzinogen, Kategorie 1B^{18,19}. Im REACH-Dossier ist für die Substanz ein oraler DNEL (derived no-effect-level) für die Allgemeinbevölkerung von 0,24 mg/kg KG/d hinterlegt (Faktor 40, keine weiteren Angaben)³⁵.

Des Weiteren gibt es für Dioxan einen nationalen Arbeitsplatzgrenzwert von 73 mg/m³ und für den Metaboliten 2-HEAA einen BAT-Wert (Biologischer-Arbeitsstoff-Toleranz-Wert) von 400 mg/g Kreatinin im Urin^{36,37}. Nach europäischem Recht ist Dioxan in Kosmetika bis auf technisch unvermeidbare Restgehalte verboten³⁸. Als nationaler technischer Richtwert für Verunreinigungen in Kosmetika gilt derzeit 10 mg Dioxan pro kg Fertigerzeugnis³⁹. Der Wissenschaftliche Ausschuss für Verbrauchersicherheit der EU (SCCS)⁴⁰ bewertet einen Restgehalt von maximal 37 mg/kg in Kosmetika als sicher für die Verbraucher.

Die letale Dosis LD₅₀ nach einmaliger oraler Aufnahme von Dioxan in Studien mit Ratten beträgt 4200⁴¹ - 7339⁴² mg/kg KG und mit Mäusen 5300⁴¹ - 5850⁴² mg/kg KG.

In einer Studie mit Ratten wurden 2 Stunden nach einmaliger oraler Applikation von Dioxan in Höhe von 1050 mg/kg KG/Tag in zwei Bereichen des Zentralen Nervensystems reduzierte Konzentrationen der Neurotransmitter Dopamin und Serotonin festgestellt^{17,42}.

Zur Untersuchung reproduktionstoxischer Effekte von Dioxan liegt nur eine orale Studie zur Entwicklungstoxizität mit Ratten vor. Nach Exposition vom 6.-15. Trächtigkeitstag zeigten sich bei der höchsten Dosisgruppe von 1035 mg/kg KG/d bei Muttertieren und Feten Effekte auf das Körpergewicht. Anhand der Ergebnisse wurde ein NOAEL für Maternal- und Entwicklungstoxizität in Höhe von 520 mg/kg KG/d abgeleitet.¹⁴ Die verringerte Ossifikation des Sternums bei Feten in der Hochdosisgruppe wurde nicht als teratogener Effekt

³⁴ ECHA (2018). *Verzeichnis der Absichtserklärungen. Vorschläge für neue harmonisierte Einstufungen und Kennzeichnungen (CLP-proposals)*. 1,4-dioxane, 07.08.2014, Niederlande.

³⁵ ECHA (2018). *Datenbank Registrierte Stoffe, Registrierungsdossier für 1,4-Dioxan (123-91-1), letzte Modifizierung 02.10.2017*. Datenbankstand 10.03.2018.

³⁶ AGS (2018). *Technische Regeln für Gefahrstoffe, TRGS 900 "Arbeitsplatzgrenzwerte (AGW)"*. BArBl. Januar 2006, zuletzt geändert und ergänzt GMBI 2018 S. 258 (Nr. 15) v. 02.05.2018.

³⁷ AGS (2018). *Technische Regeln für Gefahrstoffe, TRGS 903 "Biologische Grenzwerte (BGW)"*. GMBI 2013 S. 364-372 v. 4.4.2013 (Nr. 17), zuletzt ber. GMBI 2018 S. 9 (Nr. 1) v. 29.01.2018.

³⁸ EU (2018). *Verordnung (EG) Nr. 1223/2009 des Europäischen Parlaments und des Rates vom 30. November 2009 über kosmetische Mittel, Anlage II lfd. Nr. 343*.

³⁹ Appel K E (1988). *Zur gesundheitlichen Bewertung von 1,4-Dioxan*. Bundesgesundheitsbl. 31, Nr. 2 1988 S.37-46.

⁴⁰ SCCS (Scientific Committee on Consumer Safety) (2015). *SCCS opinion on the Report of the ICCR Working Group: Considerations on Acceptable Trace Level of 1,4-Dioxane in Cosmetic Products*.

⁴¹ RTECS (2014). *Registry of Toxic Effects of Chemical Substances*. p-dioxane. The National Institute for Occupational Safety and Health.

⁴² EU RAR (2002). *European Union Risk Assessment Report 1,4-DIOXANE, CAS No: 123-91-1, EINECS No: 204-661-8, Risk Assessment*. Final Report, 2002. The Netherlands.

bewertet^{42,43}. In einer Kanzerogenitätsstudie mit Mäusen wurde eine reduzierte Mineralisation in den Testes bei einer Dosis von 250 mg/kg KG/d festgestellt.⁴³ In den weiteren vorliegenden Tierstudien wurden keine histopathologischen Effekte auf Reproduktionsorgane ermittelt^{43, 44}. Zahlreiche in vitro und in vivo Studien untersuchten genotoxische Effekte von Dioxan mit überwiegend negativem Ergebnis^{42,44,45}. Einige in-vivo Studien mit positiven Ergebnissen deuten darauf hin, dass Dioxan bei hohen Konzentrationen durch zytotoxische Effekte schwach genotoxisch sein könnte. Aufgrund mehrerer Mikronukleus-Tests (Knochenmark, Leber) mit positiven Befunden kann jedoch ein genotoxisches Potenzial als sekundärer Wirkmechanismus prinzipiell nicht ausgeschlossen werden (Mirkova 1994, Roy et al. 2005)^{18,19}. Vom HCN wird daher eine EU-Neueinstufung als mutagen, Kategorie 2, empfohlen. In der Gesamtschau wird Dioxan von den meisten nationalen und internationalen Gremien als nicht genotoxisch bewertet^{17,40,42}.

Hinsichtlich des krebserzeugenden Potenzials wird Dioxan unterschiedlich bewertet. Studien zu beruflich Exponierten zur Kanzerogenität von Dioxan zeigen keine Hinweise. Aufgrund unzureichender Daten ist eine Bewertung dabei nur begrenzt möglich¹⁹. Von der EU^{33,42} ebenso wie von der WHO⁴⁶ ist Dioxan als möglicherweise krebserzeugend eingestuft (Kategorie 2 bzw. 2B). Die EPA klassifiziert die Substanz dagegen als wahrscheinlich krebserzeugend¹⁷. Der HCN schlägt ebenfalls eine EU-Einstufung als wahrscheinlich kanzerogen vor^{18,19}. Der Vorschlag beruht auf den Studien von Kasai et al. 2009⁴⁷ und Kano et al. 2009¹⁵, die bei verschiedenen Spezies und Organen eine kanzerogene Wirkung zeigen. Das UBA empfiehlt einen Trinkwasser-Leitwert in Höhe von maximal 5 µg/l (s.o.). Zur Bewertung der Humanrelevanz wird dieser Trinkwasser-Leitwert herangezogen.

Der Stoff 1,4-Dioxan ist persistent in der Umwelt und tritt dementsprechend auch in trinkwasserrelevanten Gewässern, wie z.B. dem Rhein auf (siehe Kap. 1.3 und 1.4). Aufgrund seiner Mobilität und der Neigung des Stoffes in der Wasserphase zu verbleiben, besteht für 1,4-Dioxan ein Eintragsrisiko für das aus Oberflächenwasser gewonnene Trinkwasser. Die in Kapitel 3.3 dargestellten Messergebnisse für Oberflächenwassermessstellen, die sich in Gewässerabschnitten befinden, aus denen mittels Uferfiltration Wasser für die Trinkwassergewinnung entnommen wird, belegen das Vorkommen von 1,4-Dioxan in

⁴³ EU-SCOEL (2004). *Recommendation from the Scientific Committee on Occupational Exposure Limits for 1,4-dioxane*. SCOEL/SUM/112 June 2004.

⁴⁴ ATSDR (Agency for Toxic Substances and Disease Registry) (2012). Toxicological profile for 1,4-dioxane.

⁴⁵ NICNAS (National Chemicals Notification and Assessment Scheme) (1998). *1,4-Dioxane. Priority Existing chemical No. 7*. Commonwealth of Australia. Full Public Report 126.S.

⁴⁶ IARC (International Agency for Research on Cancer) (1999). *Re-evaluation of Some Organic Chemicals, Hydrazine and Hydrogen Peroxide*. IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans. Vol. 71. Lyon, France.

⁴⁷ Kasai T et al. (2009). *Two-year inhalation study of carcinogenicity and chronic toxicity of 1,4-dioxane in male rats*. Inhalation Toxicology 21(11) S.889-897.

nordrhein-westfälischen Gewässern. Der vom UBA abgeleitete Trinkwasser-Leitwert von 5 µg/l wird im Oberflächengewässer in den meisten Fällen unterschritten Einzelne, teils relativ hohe Überschreitungen des Trinkwasser-Leitwerts treten vor allem an Messstellen im Rhein auf. Aufgrund der nicht vorhandenen technischen Möglichkeiten zur Entfernung von 1,4-Dioxan im Rahmen der Trinkwasseraufbereitung sind die gefundenen Konzentrationsmaxima im Gewässer zu vermeiden.

Untersuchungen zur Rohwassergewinnung über die Uferfiltration belegen das schlechte Rückhaltevermögen für 1,4-Dioxan. Darüber hinaus ist von einer schlechten Entfernbarekeit des Stoffes mittels Aktivkohlefiltration bei der Trinkwasseraufbereitung auszugehen⁴⁸. Aufgrund seiner Stoffeigenschaften und der bislang nur schlechten Möglichkeit zur Entfernung des Stoffes aus dem Rohwasser ist 1,4-Dioxan als potenziell wasserwerks- bzw. trinkwasserrelevant einzustufen.

Trinkwasserrelevante Oberflächengewässer sollten im Hinblick auf die Belastung durch 1,4-Dioxan weiter beobachtet werden. Bei einer wiederholten und/ oder längerfristigen Überschreitung des Trinkwasser-Leitwerts von 5 µg/l ist eine Untersuchung der Eintragspfade bzw. der in Frage kommenden Emittenten notwendig und sollten Minderungsmaßnahmen am Ort der Entstehung umgesetzt werden. Weiterhin ist die Wirksamkeit der bestehenden Trinkwasseraufbereitungsanlagen im Hinblick auf die Elimination und Einhaltung des Trinkwasser-Leitwerts zu prüfen. In Oberflächengewässern, die zur Trinkwassergewinnung genutzt werden, sollte der Trinkwasser-Leitwert nicht überschritten werden.

4.3 *Relevanz identifizierter Einleitungen*

Für die Bewertung der Relevanz der einzelnen Einleitungen wurden auch Daten Dritter herangezogen, die die Messungen des LANUV ergänzen und Frachtabuschätzungen ermöglichen.

Die Fracht des Rheins an der deutsch-niederländischen Grenze bei Kleve-Bimmen bzw. Lobith errechnet sich aus den Daten der LANUV Messungen zu 200 – 250 kg/d als kontinuierlich abfließende Menge. Für die vier Berichte aus der Alarmüberwachung im Jahr 2018 mit Konzentrationen über 3 µg/l ergeben sich aufgrund der unterschiedlichen Abflüsse des Rheins kurzzeitig Frachten von 700 kg/d am 11.3.2018,

⁴⁸ ARW 2015: Jahresbericht, Kapitel 4: Örken, Lammert und Schmidt, "Untersuchung zu Vorkommen und Bedeutung von 1,4-Dioxan für die Trinkwassergewinnung aus Rheinuferfiltrat" RheinEnergie AG. Regulatorisch-toxikologische Bewertung von 1,4-Dioxan (CAS-Nr 123-91-1) im Trinkwasser

1040 kg/d am 02.06.2018,
390 kg/d am 31.08.2018 und
540 kg/d am 03.10.2018.

Der Rhein erreicht NRW in Bad Honnef mit einer Fracht von rund 100 kg/d. Die Differenz ergibt sich aus mehreren Quellen in NRW. Die vom LANUV ermittelten Einleitungen sind in Tabelle 3 aufgeführt. Zusammen mit Daten der Selbstüberwachung, der Einleiter ergibt sich folgendes Bild.

4.3.1 Einleitungen in die Emscher

Ein wesentlicher Einleiter ist ein industrieller Einleiter in Essen. Dieser stellt eine Vielzahl von grenzflächenaktiven Chemieprodukten auf Basis fettchemischer Rohstoffe und modifizierter Siliconverbindungen sowie Polyether als Zwischenprodukte für die Herstellung organomodifizierter Siloxane her. Die Produkte sind Spezialchemikalien u.a. für die Herstellung von Haut- und Haarpflegeprodukten sowie Wasch- und Reinigungsmitteln. Im sogenannten Tensidebetrieb werden unter anderem Alkoxylate, Ester, Amide, Betaine, Desinfektionsmittel (Hygieneprodukte) und Mischungen hergestellt. 1,4-Dioxan wird am Standort nicht eingesetzt. Es kann jedoch bei Ethoxylierungsreaktionen im Tenside- und Polyether-Betrieb als Nebenprodukt entstehen. Eine Abwasserbelastung mit 1,4-Dioxan war der Firma bisher nicht bekannt, da zunächst nachvollziehbar angenommen wurde, dass nur über Behälterreinigungen allenfalls geringe Mengen ins Abwasser gelangen können. Erste Analysen der Firma ergaben für den 28.11.2018 im Gesamtablauf 11 mg/l und in einem Teilstrom < 0,5 mg/l 1,4-Dioxan. Weitere Analysen zur genaueren Lokalisierung wurden bereits in Auftrag gegeben. Außerdem prüft die Firma, welche verfahrenstechnischen Änderungen bzw. Behandlungsarten des Abwassers möglich sind. Darüber hinaus ist festzustellen, dass es in diesem Jahr keine Produktionsänderungen oder wesentliche Produktionssteigerungen gab, die ursächlich bzw. mitursächlich für die im Vergleich zu den vergangenen Jahren erhöhte Dioxanfracht im Rhein sein könnten.

Die vorliegenden Messergebnisse schwanken stark, die Hochrechnung auf Tagesfrachten ist nur ein erster Anhaltspunkt. Zusammen mit den Ergebnissen des LANUV ergeben sich für den industriellen Einleiter Frachten zwischen 3 und 120 kg/d. Die starken, vermutlich produktionsbedingten Unterschiede spiegeln sich in den festgestellten Konzentrationsschwankungen der Messergebnisse an der Emschermündung (Tabelle 2) wieder.

Ein industrieller Einleiter in Witten, setzt an diesem Standort Glykole, ca. 2450 t/a Ethylenglykol in 2017, als Rohstoff bei der Polyesterproduktion ein. Bei der Herstellung entsteht organisch belastetes Reaktionswasser, möglicherweise mit 1,4-Dioxan. Dieses Reaktionswasser wird verbrannt. Es ist nicht Bestandteil des in die Emscher abgeleiteten Mischabwassers.

Eine fachtechnische Überprüfung und Bewertung der Betriebe weiterer potentiell für Dioxaneinleitungen bedeutsamen Branchen im Emschereinzugsgebiet der Bezirksregierung Münster hat keinerlei Hinweise auf relevante Einleitungen von Dioxan in diesem Teilgebiet ergeben.

Von der Emschergenossenschaft sind Probenahmen in den Abläufen der Kläranlagen Alte Emscher, Emschermündung, Bottrop und Dortmund-Deusen ausgeführt worden und die Durchführung der Dioxan-Analysen ist beauftragt. Weiterhin wurde eine Probenahme und Analyse des ökologisch renaturierten Oberlaufes der Emscher veranlasst.

4.3.2 Einleitungen in die Lippe

Vom LANUV wird die Lippemündung regelmäßig auf 1,4-Dioxan untersucht. Die Konzentrationen schwanken um 5 µg/l mit Spitzen bis 40 µg/l. Zusammen mit den Abflüssen ergeben sich Frachten um 15 kg/d mit Spitzen von 50 kg/d.

1,4-Dioxan wird bei einem industriellen Einleiter in Bergkamen in einem Destillationsbetrieb gelagert und in den letzten zwölf Monaten ausschließlich für die Drospirenon-Synthese in der PUB bereitgestellt. Alle Nebenausbringungen an Dioxan - auch das bei der Produktion entstehende dioxanhaltige Prozesswasser - werden separat gesammelt und als Abfall verbrannt. Der Ablauf der Kläranlage wird durch die Firma auch auf Dioxan analysiert. Die wenigen Befunde in den letzten zwei Jahren Messungen betrug weniger als 20 ppb (µg/l).

Ursprung des in der Lippe gemessenen 1,4-Dioxan ist die Abwassereinleitung aus der Kläranlage Ost eines industriellen Einleiters in Marl. Das Dioxan ist im Abwasser der Kläranlage Ost beständig in einer Menge von <1 kg/h bis maximal ca. 2,6 kg/h enthalten. An einer Verbesserung der Abwassersituation wird im Austausch zwischen Anlagenbetreiber und der Bezirksregierung Münster gearbeitet.

4.3.3 Einleitungen in den Rhein

Aufgrund der abschnittswisen Beprobung des Rheines mit dem Laborschiff der Max Prüss und durch die Wasserschutzpolizei wurde die Kläranlage Düsseldorf-Süd als relevanter

Einleiter identifiziert. Die Fracht betrug am Untersuchungstag 3,4 g/0,5 h. Zusammen mit der zugehörigen Wochenmischprobe lässt sich eine Fracht von 100 - 160 kg/d abschätzen.

Da fast alle anderen untersuchten kommunalen Kläranlagen ohne Befund sind, lässt sich ein relevanter Anteil über kommunales Abwasser (siehe Kapitel 1.2 D) ausschließen.

Ein industrieller Indirekteinleiter in Düsseldorf leitet das gesamte Werksabwasser in die Kanalisation der Stadt Düsseldorf ein. Alle anderen Betriebe am Standort leiten in das private Kanalnetz des Betreibers ein. Die vom LANUV entnommenen Abwasserproben entstammten aus dem Ablauf der ZASA (Zentrale Abwasser-Sicherungs-Anlage) der Kanalnetzbetreiberin. Hier werden alle Abwässer des Werksgeländes vergleichmäßig, bevor sie der KA Düsseldorf Süd zugeführt werden.

Durch werksinterne Untersuchungen wurde ermittelt, dass bei vier Anlagen Dioxan in nennenswertem Umfang im Abwasser auftritt. Alle vier Anlagen werden von einer Firma betrieben. Von dieser wurde im Zeitraum vom 29.10.2018 -16.11.2018 täglich interne Messungen vorgenommen. Die Ergebnisse liegen der Bezirksregierung Düsseldorf vor. Eine externe Validierung von Messwerten wurde durch die Kanalnetzbetreiberin vorgenommen.

Die ermittelten durchschnittlichen Dioxanemissionen betragen:

- | | |
|-----------------------|-----------|
| 1. EO-Anlage: | 1,8 kg/d |
| 2. Sulfierung G: | 2,1 kg/d |
| 3. Sulfierung H: | 10,3 kg/d |
| 4. Veredelungsbetrieb | 2-3 kg/d |

Aktuelle Werte zu den „Dioxan-relevanten“ Betriebseinheiten werden derzeit eruiert. Aufgrund der größtenteils diskontinuierlichen Betriebsweisen der Anlagen liegt die tägliche durchschnittliche Emission von Dioxan aller o. g. Anlagen zwischen 10 und 13 kg. Dies zeigen die täglichen Messungen vom 29.10. bis 16.11. 2018.

Im Veredelungsbetrieb wurde ein Produkt identifiziert, bei dem mehr Dioxan anfällt. Dieses Produkt wird ca. ein- bis zweimal pro Monat gefertigt, so dass es nicht sofort gefunden wurde. Durch die Produktion wurde temporär die Dioxan-Gesamtemission aller Anlagen auf ca. 50 kg/d erhöht. Als erste Sofortmaßnahme wird das Abwasser aus diesem Produktionsschritt (ca. 2 t) nun aufgefangen und extern zur Verbrennung gegeben. Nach der Separierung dieses Abwassers fallen nur noch durchschnittlich 2-3 kg/d Dioxan in dieser Anlage an. Mit der Betreiberin wurde ein Fortführen des Monitoring und Überprüfung der Prozessoptimierung zur weiteren Dioxan-Minimierung vereinbart.

Die aus den LANUV Proben abschätzbaren Frachten am Ablauf der ZABA von 8,6 bzw 144 kg/d passen zu den o. g. Angaben und zu den Befunden am Ablauf der KA Düsseldorf-Süd –

immer unter Berücksichtigung der großen Unsicherheit bei der Hochrechnung des Befundes einer Stichprobe auf eine Tagesfracht bei veränderlichen Abwasserströmen.

Bei einem industriellen Indirekteinleiter in Emmerich am Rhein wurde im Rahmen der amtlichen Überwachung am 28.08.2018 an der Messstelle „Gesamtabwasser“ eine 1,4-Dioxankonzentration von 4.800 µg/l festgestellt (entspricht 28,8 g/0,5h). Das Abwasser wird der Kläranlage Emmerich zugeleitet.

Bereits seit den 1990er Jahre ist die Belastung des Produktionsabwassers mit Dioxan bekannt. Es wurden daraufhin verschiedene Versuche der Dioxan-Eliminierung durchgeführt.

Dioxanhaltiges Abwasser fällt in zwei Produktionsschritten an, in denen das Dioxan als Nebenprodukt entsteht:

- bei der Ethoxylierung von Fettalkoholen
- bei der Veresterung von Polyethylenglykolmonomethylether.

Maßnahmen zu Reduzierung wurden bereits durchgeführt. Die Frachten der KA Emmerich liegt unter 1 kg/d.

Ein industrieller Einleiter in Dormagen in den Rhein wird regelmäßig in Selbstüberwachung kontrolliert. Die Frachten lagen in 2018 zwischen 6 und 24 kg/d. Maßnahmen für eine weitergehende Behandlung, die für die Pyrazol-Emissionen vereinbart wurden, befinden sich in der Umsetzung. Die neu errichtete Ozonanlage (60 m³/h) für die Pyrazol- und 1,4 Dioxan-Behandlung wurde im Dez. 2018 angefahren und wird zukünftig die Dioxanfrachten der Firma zurückhalten.

Fazit:

1,4-Dioxan – wie auch andere Vertreter der polaren, persistenten und aufwendig zu analysierenden Stoffe – stellt eine neue Herausforderung für die technische Abwasserreinigung, die Trinkwasseraufbereitung und die Analytik dar. Aufgrund der geringen Toxizität besteht für die aquatischen Lebensgemeinschaften keine akute Gefahr. Vor dem Hintergrund des Trinkwasser-Leitwertes von maximal 5 µg/l und des Verdachts auf ein krebserzeugendes Potential ist die 1,4-Dioxan-Belastung aus Vorsorgegründen so niedrig wie möglich zu halten und es sind Konzepte zur Vermeidung des Eintrages von 1,4-Dioxan zu entwickeln.

Ausblick

Die Konzentration von 1,4-Dioxan wird analytisch im Rahmen der zeitnahen Gewässerüberwachung an der deutsch-niederländischen Grenze weiterverfolgt. Ergänzend wird der Messverpflichtung der IKSR nachgekommen. Relevante Einleiter werden von den

Bezirksregierungen in die Pflicht genommen, ihre Prozesse zu analysieren und 1,4-Dioxan-Emissionen zu minimieren. Eine Bilanzierung der Einsatzbereiche und eine Reduzierung der Eintragspfade in den Abwasserströmen scheint derzeit die geeignetste Methode, die Grundlast gering zu halten.

Aktuelle Ergebnisse lassen sich in den öffentlichen Systemen [ELWAS](#) und [Hygon](#) recherchieren.

Impressum

Herausgeber

Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz
Nordrhein-Westfalen (LANUV)
Leibnizstraße 10, 45659 Recklinghausen
Telefon 02361 305-0
Telefax 02361 305-3215
E-Mail: poststelle@lanuv.nrw.de

Ansprechpartner für ECHO:

Dr. Klaus Furtmann, klaus.furtmann@lanuv.nrw.de, Tel. 0211 1590-2321

Dieser Bericht enthält inhaltliche Beiträge aus verschiedenen Abteilungen des LANUV und von den Bezirksregierungen.