



ECHO-Stoffbericht

Pyrazol

Zusammenfassung

Pyrazol ist ein Nebenprodukt der Acrylnitrilherstellung, das in den Niederlanden bei Rohwasseruntersuchungen für die dortige Trinkwassergewinnung im Rhein entdeckt wurde. Die Belastung des Rheins konnte bis zu einer Einleitung in Nordrhein-Westfalen zurückverfolgt werden, wo mehrere hundert Kilogramm pro Tag emittiert wurden, was im Rhein an der Messstation Bimmen-Lobith zeitweise zu Konzentrationen oberhalb von 10 µg/l führte. Erste Maßnahmen des Betreibers auf Veranlassung der Überwachungsbehörden haben die Konzentration im Rhein etwa halbiert.

Eine ubiquitäre Verbreitung in Nordrhein-Westfalen besteht nicht. Aufgrund der hohen Wasserlöslichkeit zusammen mit einer schlechten Abbaurate ist Pyrazol als potentiell trinkwasserrelevant einzustufen.

Aktuelle Messergebnisse lassen sich unter <http://www.elwasweb.nrw.de> recherchieren.

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 der Regel binnen vier Wochen 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 <http://www.lanuv.nrw.de/analytik/echo.htm> abgerufen werden.

Hintergrund

Im Rahmen der Rohwasserüberwachung kam es im August 2015 in den Niederlanden zu regelmäßigen Befunden von Pyrazol im Rhein oberhalb der Alarmgrenze von 3 µg/l für Industriechemikalien. Aufgrund dessen wurde seitens der Internationale Hauptwarnzentrale R7 (niederländische Rijkswaterstaat, RWS) eine Suchmeldung zur Ursache über den Warn- und Alarmplan Rhein (WAP) herausgegeben¹.

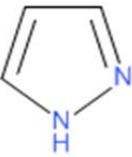
Im Rahmen der Suche nahm das Laborschiff „Max Prüss“ des LANUV Proben des Rheins, ausgehend von der Wasserkontrollstation (WKST) Bimmen-Lobith stromaufwärts. Neben dem Längs- wurde auch das Querprofil untersucht. Hierbei konnte eine einzelne Einleitung als Ursache der Belastung identifiziert werden. Zur Klärung der Frage, ob auch in anderen Gewässern in NRW Pyrazol auftritt, wurde ein ECHO-Messprogramm aufgelegt.

1 Stoffinformationen

1.1 Physikalisch-chemische Stoffeigenschaften

Pyrazol ist ein fünfgliedriger aromatischer Heterozyklus. (siehe Abb. 1).

Synonyme für Pyrazol sind 1H-Pyrazol und 1,2-Diazol. Pyrazol ist ein farbloser Feststoff mit pyridinartigem Geruch, der bei 69-70 °C schmilzt und bei 186-188 °C siedet².

 <p>Abb. 1: Pyrazol</p>	<p>Pyrazol Summenformel: C₃H₄N₂ CAS-Nr.: 288-13-1 Molmasse: 68,08 g/mol logP: 0,26³ Wasserlöslichkeit: 19,4 g/l³, aber auch 1.321 g/l (24,8 °C) und 190 g/l (9,6 °C) angegeben⁵</p>
--	--

¹ Internationale Kommission zum Schutz des Rheins (2016). *Warn- und Alarmplan Rhein* (- Meldungen 2015 -. Online verfügbar unter http://www.iksr.org/fileadmin/user_upload/Dokumente_de/Berichte/235_d.pdf, zuletzt geprüft am: 17.8.2016

² Eintrag zu 1H-Pyrazol. *RÖMPP Online*. Online verfügbar unter <https://roempp.thieme.de/>, zuletzt geprüft am: 17.8.2016

³ National Center for Biotechnology Information. *PubChem Compound Database* (CID=1048. Online verfügbar unter <http://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/summary/summary.cgi?cid=1048>, zuletzt geprüft am: 17.8.2016

1.2 Verwendung

Pyrazol an sich hat keine wirtschaftliche Bedeutung. Gewisse abgeleitete Produkte, sogenannte Derivate, besitzen jedoch eine Bedeutung in der Medizin, in der Landwirtschaft sowie als Farbstoff.

Eine große pharmazeutische Bedeutung haben verschiedene Wirkstoffe mit einem Pyrazolgrundgerüst, wie Analgetika (Pyrazolone), Antirheumatika (z.B. Phenylbutazon), COX-2-Hemmern, dem Histaminantagonisten Betazol, Sildenafil (Wirkstoff von Viagra®) und dem Antiemetikum (Mittel gegen Erbrechen) Granisetron.

In der Landwirtschaft nutzt man Pyrazolderivate als Herbizide, Akarizide und Insektizide. In der Lebensmittelindustrie wird u.a. der Azofarbstoff Tartrazin genutzt. Weitere Derivate werden als optische Aufheller für Textilien, Papier, Waschmittel und Kunststoffe genutzt.

1.3 Umweltverhalten

Pyrazol ist eine Substanz mit einer hohen Wasserlöslichkeit. Aufgrund der kompakten Struktur und der aromatischen Eigenschaft ist Pyrazol auf natürlichem Wege nur sehr schlecht abbaubar⁴. Innerhalb von 28 Tagen betrug der Abbau weniger als 15 %⁵. Aufgrund des log Kow-Wertes von 0,26 ist eine Biokonzentration nicht zu erwarten, da mit dem Verbleib des Stoffes in der Wasserphase zu rechnen ist. Aufgrund der hohen Stabilität und Mobilität in Oberflächenwässern besteht auch ein potentielles Risiko für das Grundwasser, was jedoch genauer validiert werden muss.

1.4 Vorkommen

Zum Vorkommen der Substanzen in der aquatischen Umwelt wurden bisher keine Untersuchungen durchgeführt. Aufgrund der geringen wirtschaftlichen Bedeutung von 1H-Pyrazol fanden entsprechende Untersuchungen lediglich für Derivate wie Pharmaka oder Pflanzenschutz- und -behandlungsmittel statt, auf welche hier aber nicht eingegangen wird.

⁴ INEOS GmbH. *Informationsveranstaltung: Pyrazol im Abwasser der ZABA Ineos Köln GmbH*. Köln (6.4.2016)

⁵ European Chemicals Agency. *Information from Registration Dossiers*. Online verfügbar unter <http://echa.europa.eu/>, zuletzt geprüft am: 17.8.2016

2 Toxizität

2.1 Wirkmechanismus

Pyrazol steht nach Eintrag in der Datenbank der European Chemicals Agency ECHA (2016)⁶ in Verdacht reproduktionstoxisch zu sein. Zum Wirkmechanismus liegen nach jetzigem Kenntnisstand keine Informationen vor.

2.2 Humantoxikologische Schwellenwerte

Das Umweltbundesamt (UBA) führt für Pyrazol einen gesundheitlichen Orientierungswert (GOW) (Stand Mai 2016)⁷ in Höhe von 3,0 µg/l auf. Dieser ergibt sich nach Einschätzung des UBA daraus, dass unabhängig vom Applikationsweg für Pyrazol derzeit keine chronische Studie vorliegt (ECHA 2015)⁸. Der GOW gilt nur vorläufig, bis ein Trinkwasserleitwert für die jeweilige Substanz vorliegt. Anhand der vorliegenden Literatur ist davon auszugehen, dass Pyrazol nicht genotoxisch und neurotoxisch ist, daher sind nach dem GOW-Konzept nach heutigem Kenntnisstand, bei Einhaltung eines Wertes für Pyrazol von ≤ 3,0 µg/l im Trinkwasser keine relevanten gesundheitlichen Wirkungen auf den Menschen zu erwarten⁹.

2.3 Ökotoxikologische Schwellenwerte

Toxikologische Effekte wurden beim Zebrafärbling (*Danio rerio*) beobachtet. Bei einer Konzentration von 2.000 mg Pyrazol/l wurde nach 72 Stunden eine Abnahme der Thyroxin-Aktivität um 25 % festgestellt¹⁰. Bei Tests mit dem Sonnenbarsch (*Lepomis macrochirus*) starb bei einer Testdauer von 96 Stunden die Hälfte der Tiere bei einer Pyrazol-Konzentration von 78 mg/l (LC₅₀)¹¹. Für *Daphnia magna* betrug die EC₅₀ im 48 Stunden-Test 31,7 mg/l⁷. Die EC₅₀ für eine nicht näher bezeichnete Alge im 72 Stunden-Test lag bei

⁶ ECHA (2016): Notification Details – CL Inventory: Notified classification and labelling according to CLP criteria.

<https://echa.europa.eu/information-on-chemicals/cl-inventory-database/-/discli/details/45460>

⁷ UBA: GOW-Liste Stand Mai 2016

⁸ Pyrazole - Brief Profile-ECHA: <https://echa.europa.eu/brief-profile/-/briefprofile/100.005.471> zuletzt geprüft am: 08.11.2016

⁹ E-Mail vom 01.09.2016 von Dr. Eckhardt an Frau Schweden FB 62.3

¹⁰ Thienpont, B.; Tingaud-Sequeira, A.; Prats, E.; Barata, C.; Babin P.J.; Raldua, D. (2011) *Zebrafish Eleutheroembryos Provide a Suitable Vertebrate Model for Screening Chemicals that Impair Thyroid Hormone Synthesis*. Environ. Sci. Technol.45(17): S. 7525-7532

¹¹ Sicherheitsdatenblatt „Pyrazol“ der Fa. Merck vom 21.11.2010 Pyrazol MSDS - 807572 - Merck Millipore

70,6 mg/l¹². In einer weiteren Studie konnten bei Wimperntierchen der Gattung *Tetrahymena* nach 60 Stunden bei 3,5 g/l Pyrazol histologische Effekte beobachtet werden¹³.

Die für Pyrazol recherchierbaren ökotoxikologischen Daten für verschiedene Wasserorganismen sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

Tabelle 1: Ökotoxikologische Daten für Pyrazol

Wirkung	Organismus	Toxizität
Akut	Wasserflöhe <i>Daphnia magna</i>	EC ₅₀ = 31,7 mg/l (48 h) ¹¹
	Fische <i>Lepomis macrochirus</i>	LC ₅₀ = 78 mg/l (96 h) ¹¹
	<i>Danio rerio</i>	EC ₂₅ = 2.000 mg/l (72 h) ¹⁰
	Algen (Wachstumsrate)	EC ₅₀ = 70,6 mg/l (72 h) ¹²
Chronisch	Wimperntierchen <i>Tetrahymena sp.</i>	EC ₅₀ = 3.500 mg/l (60 h) ¹³

2.4 Rechtliche Regelungen/Orientierungswerte

2.4.1 Trinkwasser

In der Trinkwasserverordnung (TrinkwV 2001) ist Pyrazol nicht geregelt. Es liegt somit kein Trinkwassergrenzwert vor.

Für Pyrazol wurde seitens des UBA ein GOW von 3,0 µg/l abgeleitet (siehe Kap. 2.2). Aus trinkwasserhygienischer Sicht ist aber die Konzentration des Stoffes so niedrig zu halten, wie dies vernünftigerweise möglich ist.

2.4.2 Oberflächenwasser

Es liegen keine rechtlichen Grundlagen zur Bewertung von Pyrazol in Oberflächengewässern vor.

Für die NRW-weite Bewertung von Pyrazol in Oberflächengewässern wird derzeit der Präventivwert von 10 µg/l angewendet. Dieser wird somit auch als Kriterium für weitere Meldungen im WAP verwendet.

¹² DMS Expert Center B.V. Product Safety (2015) *Hazard assessment Pyrazole, Cas 288-13-1*.

¹³ Schultz, W. (1983) *Aquatic Toxicology of Nitrogen Heterocyclic Molecules: Quantitative Structure Activity Relationships*. Dep. Animal Sci., College of Veterinary Medicine, Univ. of Tennessee, Knoxville, TN:38 p.

3 Analytik

3.1 Messprogramm

Vor dem Beginn des ECHO-Messprogrammes gab es keine Überwachung des Parameters Pyrazol in Nordrhein-Westfalen.

Details zu den Messstellen und Einzeldaten können in ELWAS-WEB recherchiert werden. Für die Bestandsaufnahme (ECHO-Messprogramm) wurden Proben aus folgenden Bereichen gezogen:

Oberflächenwasser (42 Proben)

Emscher (3), Erft (3), Lippe (3), Niers (1), Rhein (21), Ruhr (6), Sieg (2), Wupper (3)

Abwasserproben (42 Proben)

Erft (1), Rhein (32), Rur (4), Wupper (1), Wurm (4)

3.2 Methode

Zur analytischen Bestimmung wurde im Rahmen von ECHO ein schnelles Analysenverfahren mittels HPLC-MS/MS mit direkter Injektion entwickelt. Ein genormtes Verfahren ist nicht verfügbar.

Die chromatographische Trennung der Stoffe erfolgte dabei an einer Synergi Hydro-Umkehrphase (2,5 µm, 100 x 3 mm) durch Gradientenelution mit Acetonitril/Wasser in Gegenwart von Ameisensäure innerhalb von nur 11 Minuten. Die Substanzen werden im MRM-Modus (ESI positiv) mit jeweils zwei Massenübergängen (68,9>42,1 und 68,9>52,0) gemessen. Bei einem Injektionsvolumen von 90 µl der Oberflächenwasserprobe beträgt die untere Anwendungsgrenze 0,050 µg/l.

Die quantitative Bestimmung wird mit interner Standardisierung (Pyrazol d3) bei linearer Kalibrierung durchgeführt. Die Wiederfindungsraten für den internen Standard liegen in einem Bereich von 80 % bis 110 % und werden zur Korrektur der Analyseergebnisse herangezogen.

Besondere Anforderungen an die Probenahme und -lagerung bestehen nicht. Die Proben erwiesen sich bei kühler Lagerung (5° C) unter Ausschluss von Licht über einen Zeitraum von bis zu drei Monaten stabil.

3.3 Ergebnisse

Die analytische Bestimmung von Pyrazol ist möglich. Mit dem im LANUV entwickelten Verfahren kann eine untere Anwendungsgrenze für Oberflächenwasser von 0,050 µg/l und für gereinigtes Abwasser von 0,10 µg/l erreicht werden.

Die Einzelwerte der Suche nach der Pyrazol Quelle in Oberflächengewässern finden sich in Tabelle 2 und die Einzelwerte der gereinigten Abwässer in Tabelle 3.

Tabelle 2: Befunde von Pyrazol (µg/l) im Oberflächengewässer

Messstelle	Sep. 2015	Okt. 2015	Nov.2015	Dez.2015	Jan.2016
Rhein bei Bad Godesberg		0,12	1,6		
Rhein WKST Bad Honnef	0,18	0,11	1,8	0,58	1,4
Rhein bei Stürzelberg		20	28		
Rhein bei Düsseldorf-Flehe ¹⁴	2,2	2,0	2,8	1,5	2,7
Rhein WKST Kleve-Bimmen	11	8,3	10	6,5	7,7
Rhein bei Lobith		7,2	8,8		
Ruhr bei Fröndenberg	< 0,05	< 0,05	< 0,05		
Ruhr bei Mülheim		< 0,05	< 0,05		
Erft bei Eppinghoven	0,052	< 0,05	< 0,05		
Sieg bei Menden	0,052		< 0,05		
Wupper Opladen	0,055	< 0,05	< 0,05		
Lippe bei Wesel	0,068	< 0,05	0,053		
Emscher Mündung	0,066	0,11	0,15		
Niers bei Kessel			0,087		

Tabelle 3: Befunde von Pyrazol (µg/l) im gereinigten Abwasser kommunaler Kläranlagen

Messstelle	Sep. 2015	Okt. 2015	Nov.2015	Dez.2015
KA Düsseldorf-Süd, Ablauf	0,37			
KA Köln Stammheim, Ablauf	0,26			
KA Emmerich, Ablaufgerinne i.d. Rhein		< 0,10		

¹⁴ Die niedrigeren Gehalte liegen darin begründet, dass die Messstelle auf der rechten Rheinseite liegt und Pyrazol auf der linken Rheinseite stromaufwärts von Stürzelberg eingeleitet wird. Bis zur Station Flehe hat somit noch keine Querdurchmischung stattgefunden. Dies ändert sich im weiteren Verlauf, da Zuströme von Erft, Emscher, Ruhr und Lippe bis zur Station Kleve-Bimmen bzw. Lobith stattfinden.

Messstelle	Sep. 2015	Okt. 2015	Nov.2015	Dez.2015
Bayer Uerdingen M5/P5		1,5		
Auslass AW3 i.d. Rhein				
KA Dormagen-Rheinfeld		0,19		
Ablauf Nachklärung i.d. Rhein				
KA Neuss-Süd, Ablauf i.d. Erft		0,15		
KA Düsseldorf-Nord, Ablauf		0,19		
Venturimessung i.d. Rhein				
KA Neuss-Ost, Ablauf		0,88		
Flockungsfiltration i.d Rhein				
KA Buchenhofen, Ablauf		0,16		
Flockungsfiltration i.d. Wupper				
KA Aachen-Soers,		0,18	0,19	0,10
Ablauf Q i.d. Wurm				
KA Düren		0,30	0,39	0,29
Ablauf Q i.d. Rur				

Nachdem im Rahmen der Untersuchung der Verursacher der Pyrazolemission bekannt war, konnte sowohl der Auslass der Kläranlage (Tabelle 4), als auch die Vor- und Abläufe der Vorbehandlungsanlage (Tabelle 5) beprobt werden.

Tabelle 4: Messwerte von Pyrazol ($\mu\text{g/l}$) im Auslass B1 Currenta Dormagen

Probenahme	Messwert
01.10.2015	11.000
08.10.2015	10.000
20.10.2015	8.900
28.10.2015	11.000
05.11.2015	17.000
12.11.2015	12.000
20.11.2015	12.000
30.11.2015	8.900
08.12.2015	14.000
17.12.2015	12.000
07.01.2016	12.000
19.01.2016	12.000

Tabelle 5: Messwerte von Pyrazol ($\mu\text{g/l}$) im Zu- und Ablauf der Vorbehandlungsanlage

Messstelle	Probenahme	Messwert
Zulauf	05.11.2015	630.000
Ablauf	05.11.2015	580.000

Obwohl in der Tabelle 4 nicht weiter angegeben, wird der Auslass B1 weiterhin monatlich untersucht. Die Werte können ELWAS unter <http://www.elwasweb.nrw.de> entnommen werden. Auch an der Wasserkontrollstelle Bimmen/Lobith wird die Pyrazolkonzentration im Rhein durch die zeitnahe Gewässerüberwachung weiterhin überwacht.

Neben dem Rhein und seinen Zuflüssen in NRW wurden einige kleinere Flüsse sowie kommunale Kläranlagen als Einleiter untersucht.

Die erhöhten Konzentrationen von Pyrazol wurden nicht an der Wasserkontrollstelle Bad Honnef, an welcher der Rhein die Landesgrenze zu Nordrhein-Westfalen überschreitet, gemessen. Auch im stromabwärts liegenden Bad Godesberg waren keine Auffälligkeiten zu verzeichnen. An der Messstelle Stürzelberg betrug der Pyrazolgehalt jedoch fast 20 µg/l und war somit 10-mal höher als in Bad Godesberg. Ein Verursacher musste sich somit zwischen diesen beiden Messstellen finden. Letztlich wurde der Auslass B1 der Kläranlage des Currenta Chemieparks in Dormagen als Verursacher festgestellt. Die Konzentration von Pyrazol im Auslass betrug dabei mehrere tausend Mikrogramm je Liter.

Weitere vergleichbare Emittenten konnten nicht identifiziert werden. Andere untersuchte Oberflächengewässer waren unauffällig, ebenso wie die Abläufe kommunaler Kläranlagen. Ein diffuser Belastungshintergrund mit Konzentrationen < 1 µg/l aus oben genannten Abwendungen ist gegeben.

Im Chemiepark entsteht Pyrazol während der Acrylnitrilherstellung¹⁵ und wird mit Hilfe einer Vorbehandlungsanlage, deren Ablauf in die chemieparkweite, allgemeine Kläranlage gelangt, behandelt. Diese Vorbehandlung ist jedoch für Pyrazol wenig effektiv und reduziert die Pyrazolkonzentration um weniger als 10 %. Der Zulauf zur Vorbehandlung beträgt dabei mehrere tausend Mikrogramm je Liter.

Der Auslass B1 der Kläranlage des Chemieparks wird aktuell regelmäßig überwacht. Die Firma INEOS als Betreiber der Acrylnitrilproduktion ist aktuell damit beschäftigt, die Abwasserbeseitigung so umzubauen, so dass Pyrazol aus dem Abwasserstrom effektiver eliminiert wird.

¹⁵ Herwig, J.; Stüwe, A.; Grub, J. *Verfahren zur Reinigung von Acrylnitril-Abwasser*. Europäisches Patentamt. Veröffentlichungsnummer 0 465 968 A1. Veröffentlicht am 15.01.1992 im Patentblatt 92/03.

4 Bewertung der Relevanz

4.1 Relevanz für aquatische Systeme

Die an ausgewählten Messstellen durchgeführte Bestandsaufnahme zeigt, dass Pyrazol durch Abwassereinleitung in Gewässer eingetragen wird und in geringen Konzentrationen nachgewiesen werden kann..

Im Hinblick auf die Stabilität und Mobilität von Pyrazol in Oberflächengewässern sollte die Belastung von Uferfiltraten durch Pyrazol weiterhin berücksichtigt werden, da ein potentielles Eintragsrisiko für das Trinkwasser besteht.

4.1.1 Ableitung der Bewertungsgrundlage für die aquatische Biozönose

Bei der Ableitung einer PNEC (*predicted no effect concentration*) werden gemäß TGD Nr. 27¹⁶ Daten von Einzellern (Wimperntierchen) nicht berücksichtigt. Für die anderen getesteten Organismen liegen nur Daten aus Akuttests vor. Deshalb ist gemäß den Vorgaben der EU die PNEC aus dem niedrigsten akuttoxischen Wert unter Anwendung eines Sicherheitsfaktors von 1.000 abzuleiten. Damit ergibt sich auf der Basis der Daten für *Daphnia magna* ($EC_{50} = 31,7 \text{ mg/l}$ (48 h)) als PNEC eine Konzentration von $31,7 \text{ µg/l}$.

Um eine PNEC in einen maßnahmenrelevanten Orientierungswert zu überführen, muss eine breite Datenbasis vorliegen. Abgeleitete PNEC, die auf wenigen Testergebnissen beruhen, werden unterstützend bei der Festlegung von Präventivwerten herangezogen.

Für die NRW-weite Bewertung von Pyrazol wird konsequenterweise gemäß dem Vorsorgeprinzip der für Industriechemikalien geltende Präventivwert von 10 µg/l eingesetzt bis eine breitere Datenbasis vorliegt. Die für Pyrazol abgeleitete PNEC von $31,7 \text{ µg/l}$ liegt in einem vergleichbaren Konzentrationsbereich und stützt diese Entscheidung.

4.1.2 Relevanz der Messdaten für die aquatische Biozönose

Überschreitungen des Präventivwertes wurden an zwei Messstellen im Rhein nachgewiesen. Während die Messwerte an der Rhein WKST Kleve-Bimmen um den Präventivwert von 10 µg/l schwanken, wurden an der Messstelle Stürzelberg mit 20 µg/l und 28 µg/l jeweils deutliche Überschreitungen festgestellt. Dabei ist allerdings zu beachten, dass sich der Präventivwert auf Jahresdurchschnittskonzentrationen bezieht, die hier aufgeführten Messer-

¹⁶ EU Commission. Technical Guidance for Deriving Environmental Quality Standards. Guidance Document No. 27 (2011).

gebnisse aber nur Einzelmessungen abbilden. Es liegen für die Messstelle Stürzelberg keine Messdaten über ein vollständiges Jahr vor. Daher wird zur ersten Abschätzung der Relevanz für die Biozönose zunächst nur eine Überschreitung des doppelten Präventivwertes durch Einzelmessergebnisse gezählt. Die Messergebnisse in Stürzelberg überschreiten auch diesen Wert. Die nach TGD abgeleitete PNEC beruht zwar auf einer geringen Datenbasis, gibt aber einen guten Hinweis auf die Relevanz für die aquatische Biozönose. Die in Stürzelberg gemessene Konzentration von 28 µg/l liegt durchaus im Bereich der abgeleiteten PNEC. Für eine exaktere Einschätzung sind weitere Untersuchungen zur Ökotoxizität der Substanz sowie eine intensive Beobachtung der Umweltkonzentrationen in diesem Rheinabschnitt nötig.

4.2 Human – und Trinkwasserrelevanz

Pyrazol ist in der Datenbank der European Chemicals Agency (ECHA) in der Verordnung (EG) Nr. 1907/2006 (REACH-Verordnung)¹⁷ als Zwischenprodukt registriert. In der Verordnung (EG) Nr. 1272/2008 (CLP)¹⁸ liegt keine harmonisierte Einstufung, auch Legaleinstufung¹⁹ genannt, für Pyrazol vor. Nach CLP-Verordnung sind Stoffe, für die keine Legaleinstufung vorliegt eigenverantwortlich zu bewerten und einzustufen.

Des Weiteren wird Pyrazol nach der Verordnung über apothekenpflichtige und freiverkäufliche Arzneimittel²⁰ in Anlage 4 genannt und ist vom Verkehr außerhalb von Apotheken ausgeschlossen.

Für die Bewertung der Humanrelevanz von Pyrazol steht nur eine geringe Anzahl von Studien zur Verfügung. Nach den von den Firmen der ECHA bereitgestellten Einstufungen ist Pyrazol bei REACH als ein Stoff registriert, der nach länger andauernder oder wiederholter Exposition Organschäden verursacht, bei Hautkontakt und inhalativer Aufnahme toxisch wirkt, gesundheitsschädlich nach Verschlucken ist und ernsthafte Augenschäden und Hautreizungen verursacht.

Die mittlere letale Dosis LD₅₀ nach oraler Aufnahme im Tierversuch mit Ratten beträgt 1.010 mg/kg.²¹

¹⁷ REACH: *Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals*, EU-Chemikalienverordnung, am 1. Juni 2007 in Kraft getreten, [https://de.wikipedia.org/wiki/Verordnung_\(EG\)_Nr._1907/2006_\(REACH\)](https://de.wikipedia.org/wiki/Verordnung_(EG)_Nr._1907/2006_(REACH))

¹⁸ CLP: *Classification, Labelling and Packaging*, Einstufung, Kennzeichnung und Verpackung von Stoffen und Gemischen, CLP-Verordnung, am 20. Januar 2009 in Kraft getreten, [https://de.wikipedia.org/wiki/Verordnung_\(EG\)_Nr._1272/2008_\(CLP\)](https://de.wikipedia.org/wiki/Verordnung_(EG)_Nr._1272/2008_(CLP))

¹⁹ Legaleinstufungen sind innerhalb der EU verbindlich und werden im Anhang VI Teil 3 der CLP-Verordnung aufgeführt

²⁰ Verordnung über apothekenpflichtige und freiverkäufliche Arzneimittel vom 24. November 1988 (BGBl. I S. 2150), zuletzt durch Artikel 3 der Verordnung vom 19. Dezember 2014 (BGBl. I S. 2371) geändert,

²¹ RTECS-NR: UQ 4900000

In einer subakuten toxikologischen Studie (1998)²² mit Ratten zeigten sich bei den männlichen Tieren eine leicht reduzierte Wasseraufnahme sowie eine Erhöhung des Gehaltes an Gesamtprotein, Albumin, Globulin und Cholesterin im Blut. Der NOAEL (no-observed-adverse-effect-level) betrug 1,5 mg/kg Körpergewicht (KG). In weiblichen Tieren wurde ein Anstieg des Schilddrüsenhormons TSH sowie der Blutplättchenbildung beobachtet und es trat eine Reduktion des Hämoglobingehaltes und der Triglyceride im Blut auf. Der NOAEL betrug 1,9 mg/kg Körpergewicht (KG).

Basierend auf den zurzeit vorliegenden Daten ergeben sich keine Hinweise auf eine gentoxische und neurotoxische Wirkung von Pyrazol^{23,24}. Das UBA leitete, da keine Untersuchungen zur chronischen Toxizität vorliegen, aufgrund der unvollständigen toxikologischen Datenlage, einen GOW in Höhe von 3 µg/l für Pyrazol ab (s.o.).

Des Weiteren liegen von zwei Instituten²⁵, auf Basis der Daten einer Studie⁹ (Studiendauer 20 Tage) zur Entwicklungstoxizität mit Ratten, abgeleitete Trinkwassergrenzwerte vor. Da jedoch nicht eindeutig erwiesen ist, dass es sich hier um den empfindlichsten Wirkendpunkt für Pyrazol handelt und Daten zur chronischen Toxizität von Pyrazol fehlen, wird der vom UBA abgeleitete GOW für Pyrazol zur Bewertung herangezogen.

Pyrazol ist aufgrund seiner Stoffeigenschaften, d.h. der relativ schlechten natürlichen Abbaubarkeit, der hohen Wasserlöslichkeit und der Neigung in der Wasserphase zu verbleiben, als potenziell trinkwasserrelevant einzustufen (siehe auch Kap. 1.3.).

Bei den in Tabelle 1 dargestellten Messstellen u.a. an Rhein, Ruhr und Sieg handelt es sich um Messstellen in trinkwasserrelevanten Oberflächengewässern. An diesen Messstellen wurden Konzentrationen bis zu 28 µg/l (Rhein bei Stürzelberg) festgestellt. Der GOW von 3,0 µg/l wurde somit in einigen dieser bislang beprobten trinkwasserrelevanten Oberflächengewässermessstellen überschritten. Aufgrund der Stabilität und Mobilität von Pyrazol, sowie der dargestellten Belastungssituation in trinkwasserrelevanten Oberflächengewässern besteht für Pyrazol ein potenzielles Eintragsrisiko für das Grund- und Trinkwasser.

²² REACH: Exp Key Repeated dose toxicity: oral.001; Exp Key Developmental toxicity/teratogenicity.001

http://apps.echa.europa.eu/registered/data/dossiers/DISS-d976d693-a26d-253b-e044-00144f67d031/DISS-d976d693-a26d-253b-e044-00144f67d031_DISS-d976d693-a26d-253b-e044-00144f67d031.html (aufgerufen 08.11.2016)

²³ WIL Statement Pyrazole: WIL Research Europe B.V. Hambakenwetering 7, 5231 DD`s-Hertogenbosch, The Netherlands, Willemien Wieland, 06.10.2015

²⁴ Toxys ToxTracker Test report, Version 1.0, Toxys project code: 15009, Toxys B.V., Dr. G. Hendriks, 01.12.2015

²⁵ WIL Statement Pyrazole: WIL Research Europe B.V. Hambakenwetering 7, 5231 DD`s-Hertogenbosch, The Netherlands, Willemien Wieland, 06.10.2015 und Hazard assessment Pyrazole, Cas 288-13-1, DSM Expert Center B.V. Product Safety, Fenneke Linker, 01.10.2015

Oberflächengewässer, die zur Trinkwassergewinnung genutzt werden, sollten im Hinblick auf die Belastung durch Pyrazol weiter beobachtet werden.

Des Weiteren ist bei der bis dato vorliegenden Datenlage die Prüfung der Wirksamkeit von Trinkwassergewinnungs- und Aufbereitungsanlagen zu empfehlen. Inwieweit es zu einer Reduzierung von Pyrazol im Rahmen der Trinkwasseraufbereitung kommt, sollte je nach Art der Trinkwassergewinnung und Art der Trinkwasseraufbereitungsanlage untersucht werden, um einen Eintrag in das Trinkwasser auszuschließen.

Ausblick

Aufgrund des regional begrenzten Auftretens von Pyrazol finden keine landesweiten Routinemessungen statt. Die Messungen fokussieren sich auf den Auslass der Kläranlage des Emittenten und an der Internationalen Wasserkontrollstationen in Bimmen/Lobith. Dabei rückt vor allem die Wasserkontrollstation in Bimmen/Lobith in den Fokus, da dort die Quervermischung im Rhein nahezu abgeschlossen ist. Am Beispiel von Pyrazol wird jedoch deutlich, dass vor allem kleine, persistente Moleküle, die als Nebenprodukte aus Herstellungsprozessen anfallen und selber keine wirtschaftliche Bedeutung haben, für die weitere Nutzung der Oberflächengewässer, z.B. für die Trinkwassergewinnung, Probleme hervorrufen können.

Grundwässer wie auch aus Uferfiltraten gewonnene Trinkwasser am Rhein stromabwärts des Emittenten werden auch nach Installation der Ozonanlage weiterhin auf Pyrazol hin untersucht werden.

Aktuelle Ergebnisse lassen sich unter <http://www.elwasweb.nrw.de> 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