

Kernkraftwerk Leibstadt AG



Biozidbehandlung des Hauptkühlwassersystems

**Ergebnisse des Überwachungsprogramms
ergänzt durch eine chemische Risikoabschät-
zung für den Rhein**

3. November 2011

Biozide KKL, Projekt-Nr. 51'134, Revision 2.1

Zusammenfassung

Bei der periodischen Messung von Keimen im Hauptkühlwassersystem des Kernkraftwerks Leibstadt (KKL) wurden im Herbst 2010 *Legionella pneumophila* festgestellt. Im Wasser der so genannten Kühlturmtasse wurden wiederholt Werte um die 100'000 KBE/l (keimbildende Einheiten pro Liter Wasser) festgestellt [1]. Die Werte lagen damit während eines längeren Zeitraums deutlich über dem vom Bundesamt für Gesundheit festgelegten Eingreifwert für Wassersysteme von 10'000 KBE/l.

Nach der Feststellung der erhöhten Konzentration an Legionellen informierte das KKL umgehend die Behörden von Bund (Eidgenössisches Nuklearsicherheitsinspektorat ENSI, Bundesamt für Gesundheit BAG sowie Bundesamt für Umwelt BAFU) und Kanton Aargau (Kantonsärztlicher Dienst, Amt für Verbraucherschutz des Departements Gesundheit und Soziales und Abteilung Umwelt des Departements Bau, Verkehr und Umwelt) und stellte am 14. Dezember 2010 beim BAFU einen Antrag für den Biozideinsatz [2].

Am 15. Juni 2011 erteilte das ENSI dem KKL per Verfügung die Freigabe zum Einsatz von Bioziden für die geplante Legionellenbekämpfung [3]. Zudem wurde verfügt, dass das KKL je ein Überwachungsprogramm „Luft“ und „Fließgewässer“ erarbeitet [4].

Der vorliegende Bericht dokumentiert das Überwachungsprogramm des Biozideinsatzes und dessen Ergebnisse. Basierend auf den berechneten und abgeschätzten Emissionen wird eine Gefährdungsabschätzung für den Rhein gemacht.

Die Desinfektion erfolgte in zwei Schritten mit Natriumhypochlorit (28. Juni 2011) und Tetrakis(hydroxymethyl)phosphoniumsulfat THPS (30. Juni 2011) unter kontrollierten Bedingungen. Insgesamt wurden 1'800 kg Natriumhypochlorit und 2'100 kg THPS eingesetzt. Während der Behandlung wurden keine Chemikalien in den Rhein emittiert, jedoch wurden geringe Mengen an Chlor und flüchtigen organischen Chlorverbindungen (FOCI) über den Kühlturm an die Luft abgegeben. Diese Emissionen führten zu keinerlei Beeinträchtigung der Umgebung.

Am Ende der Behandlung wurden die aktiven Biozide chemisch zu, aus ökologischer Sicht, unbedenklichen Stoffen (Natriumchlorid und Natriumsulfat) oder zu wenig relevanten Stoffen (Trishydroxymethylphosphinoxid, THPO) umgesetzt, welche während einer Zeit von ca. 1 Woche in den Rhein emittiert wurden. Die Restkonzentrationen der eingesetzten Biozide lagen im behandelten Hauptkühlwasser unterhalb der Bestimmungsgrenze. Die Fracht an Chlor, welche in den Rhein eingeleitet wurde, dürfte weniger als 1 g betragen haben. Die Fracht an emittiertem THPS kann nicht abgeschätzt werden, jedoch dürfte sie ebenfalls gering gewesen sein.

Die ermittelten Mengen an emittierten Salzen sind zwar absolut gesehen gross, jedoch im Vergleich zur Fracht im Rhein klein, so dass sie analytisch kaum nachweisbar waren. Die während einer Woche in den Rhein eingetragenen Mengen an Chlorid und Sulfat entsprechen weniger als 0.02% der in dieser Zeit im Rhein enthaltenen Gesamtfracht. Die Jahresfracht von THPO im Rhein ist nicht bekannt. Aus einem Bericht der Internationalen Arbeitsgemeinschaft der Wasserwerke im Rheineinzugsgebiet ist bekannt, dass die Emission durch den Biozideinsatz zu einer zeit-

lich begrenzten Konzentration im Rhein bei Karlsruhe von 1.6 µg/l geführt hat [14]. Diese gemessene Konzentration stimmt gut mit der im Rahmen dieser Arbeit abgeschätzten Konzentration von ca. 6 µg/l für den Rhein bei Weil am Rhein überein.

Die Behandlung mit Natriumhypochlorit führt zur Bildung von adsorbierbaren organisch gebundenen Halogenen (AOX) und flüchtigen organischen Chlorverbindungen (FOCI). Die ermittelten Emissionen an AOX und FOCI sind ebenfalls gering im Vergleich mit der durchschnittlichen Belastung des Rheins. So entspricht die während einer Woche in den Rhein eingetragene Menge an AOX weniger als 0.5% der in dieser Zeit im Rhein enthaltenen Gesamtfracht.

Die Toxizität des Rheins und des eingeleiteten Kühlwassers wurden mit einem Leuchtbakterientoxizitätstest und einem Mutagenitätstest (Ames-Test) überwacht. Weder im Rhein noch im eingeleiteten Nebenkühlwasser konnte eine Toxizität beobachtet werden. Dies ist eine weitere Bestätigung dafür, dass die Restbiozidvergiftung funktionierte.

Die Anforderungen an die Einleitung des vermischten Abwassers aus der Durchlauf- und Kreislaufkühlung gemäss der Gewässerschutzverordnung (insbesondere auch Anhang 3.3) bzw. gemäss der Bewilligung des KKL zur Entnahme und Einleitung von Kühlwasser wurden für die vorgegebenen Parameter DOC, AOX, Aktivchlor und GUS eingehalten.

Basierend auf den Emissionen aus dem KKL wurde für verschiedene Standorte im Abstrombereich zwischen dem KKL und Weil am Rhein der erwartete Konzentrationsverlauf für die relevanten Stoffe (THPO, freies Chlor, AOX) abgeschätzt. Mit Ausnahme von THPO (z.B. 6 µg/l in Weil am Rhein) sind die zu erwartenden Konzentrationen so gering, dass sie analytisch nicht erfasst werden können bzw. unterhalb der Hintergrundbelastung des Rheins liegen. Die abgeschätzten Konzentrationen korrelieren mit den von der IAWR veröffentlichten THPO-Messungen in Karlsruhe und Bad Honnef. Messungen in Uferfiltratproben haben keine Befunde bezüglich THPO ergeben. Alle betrachteten Stoffe belasten den Rhein nur während Stunden bis wenigen Tagen, wobei die Maximalkonzentrationen nur kurzzeitig auftreten. Die Risikoabschätzung für den Rhein zeigt, dass aufgrund der abgeschätzten Maximalkonzentrationen im Rhein keine Gefährdung für Wasserlebewesen vorliegt. Dies gilt auch für die nahe dem KKL gelegene Fischtreppe, obwohl hier die konservativ abgeleitete Konzentration, bei der langfristig keine negativen Auswirkungen zu erwarten ist, kurzzeitig geringfügig überschritten wird. Es wurde hier jedoch mit einem sehr ungünstigen Verdünnungsverhältnis von Nebenkühlwasser und Rheinwasser gerechnet. Da der Rhein als Trinkwasserquelle genutzt wird, wurden die im Rhein abgeschätzten Konzentrationen mit toxikologisch begründeten Höchstkonzentrationen verglichen. Die Abschätzung ergab, dass selbst beim langfristigen Konsum von nicht aufbereitetem Rheinwasser mit der maximalen zu erwartenden Konzentration keine Gefährdung für die menschliche Gesundheit zu erwarten ist.

Obwohl die Emissionen aus toxikologischer Sicht keine Gefährdung darstellen, sind insbesondere die Emissionen von THPO frachtmässig relevant. Deshalb wird empfohlen, basierend auf den Erkenntnissen dieser Behandlung eine Strategie für die zukünftige Desinfektion des Kreislaufkühlwassersystems zu erarbeiten. Diese Strategie sollte ausgehend von Schwellenwerten für den Befall mit Legionellen die not-

wendigen Massnahmen und optimierten Behandlungsverfahren beinhalten und von den zuständigen Behörden akzeptiert sein. Basierend auf dieser Strategie sollten zukünftig notwendige Behandlungen ohne aufwändiges Bewilligungsverfahren durchgeführt werden können.

Inhalt

Zusammenfassung	i
1 Einleitung	9
1.1 Ausgangslage	9
1.2 Bewilligungsverfahren	9
2 Biozideinsatz	10
2.1 Konzept	10
2.2 Einsatz von Natriumhypochlorit	10
2.3 Einsatz von THPS	12
3 Überwachungsprogramm	13
3.1 Übersicht	14
3.1.1 Prozessüberwachung	14
3.1.2 Luftüberwachung	17
3.1.3 Überwachung des Rheinwassers	17
3.2 Ergebnisse der Prozessüberwachung	19
3.2.1 Oxidierende Behandlung	20
3.2.2 Nicht-oxidierende Behandlung	21
3.3 Ergebnisse Luftüberwachung	22
3.4 Ergebnisse Überwachungsprogramm „Fließgewässer“	23
3.5 Bilanzierung des Biozideinsatzes	24
3.5.1 Behandlung mit Natriumhypochlorit	24
3.5.2 Behandlung mit THPS	26
3.5.3 Vergleich mit Werten aus der Rheinüberwachungsstation Weil am Rhein	27
3.6 Abschätzung des zeitlichen Verlaufs der Schadstoffkonzentrationen	28
3.6.1 Freies Chlor	28
3.6.2 Adsorbierbare organisch gebundene Halogene (AOX)	29
3.6.3 THPO	30
3.7 Grobe Abschätzung der Rheinbelastung	31
4 Chemische Risikoabschätzung für den Rhein	33
4.1 Stoffeigenschaften von Natriumhypochlorit, THPS und der relevanten Abbau- und Reaktionsprodukte (THPO, AOX)	33
4.1.1 Physikalisch-chemische Eigenschaften	33
4.1.2 Ökotoxikologische Eigenschaften	35
4.1.3 Zusammenfassung der ökotoxikologischen Eigenschaften	39
4.1.4 Toxikologische Eigenschaften	39
4.1.5 Zusammenfassung der toxikologischen Eigenschaften	41
4.2 Schadstoffverhalten und Schadstofftransport	41
4.3 Abschätzung des Konzentrationsverlaufs im Rhein	42

4.3.1	Freies Chlor	44
4.3.2	Adsorbierbare organisch gebundenen Halogene (AOX)	45
4.3.3	THPO	46
4.3.4	Abschätzung der zu erwartenden Konzentrationen im Nahbereich des KKL	47
4.4	Risikobewertung für die aquatische Umwelt (Rhein)	47
4.4.1	Freies Chlor	48
4.4.2	THPO	48
4.4.3	THPS	48
4.4.4	Natriumthiosulfat	49
4.4.5	AOX	49
4.4.6	Zusammenfassung	49
4.5	Risikobewertung für den Menschen	50
4.5.1	THPS	50
4.5.2	THPO	50
4.5.3	Freies Chlor	50
4.5.4	Zusammenfassung	50
5	Risikomanagement	51
5.1	Risikominimierung	51
5.1.1	Schwellenwerte	52
5.1.2	Desinfektion im Bedarfsfall oder periodische Desinfektion	52
5.1.3	Optimierung des Behandlungsverfahrens	52
5.1.4	Reduktion der Emissionen in den Rhein	53
5.1.5	Abläufe und Verantwortlichkeiten	53
5.1.6	Bewilligungsverfahren	53
5.2	Vorschläge für das weitere Vorgehen	53
6	Diskussion	54
7	Fazit	54

Tabellen

Tab. 1	Eingesetzte Produkte in der oxidierenden Behandlung	11
Tab. 2	Eingesetzte Produkte in der nicht-oxidierenden Behandlung	13
Tab. 3	Durchgeführte Messungen im Hauptkühlwasser (VC)	16
Tab. 4	Durchgeführte Messungen im Nebenkühlwasser (VF) vor Einleitung in den Rhein.	17
Tab. 5	Durchgeführte Probenahmen und Bestimmung der Parameter im Rheinwasser	19

Tab. 6	Massenbilanz der oxidierenden Behandlung.....	25
Tab. 7	Massenbilanz der nicht-oxidierenden Behandlung.....	26
Tab. 8	Abgeschätzter Anteil der Fracht aus dem KKL an der gesamten Fracht im Rhein	27
Tab. 9	Maximal erwartete Konzentrationen in Weil am Rhein (vollständige Durchmischung)	33
Tab. 10	Sicherheitsfaktoren zur Ableitung des PNEC-Werts	35
Tab. 11	Natriumhypochlorit: Effekte auf Wasserorganismen	37
Tab. 12	THPS: Effekte auf Wasserorganismen.....	38
Tab. 13	THPO: Effekte auf Wasserorganismen	39
Tab. 14	PNEC-Werte: Übersicht.....	39
Tab. 15	Toxizitätsbasierte Trinkwasserwerte: Übersicht	41
Tab. 16	Anteil der Schadstofffracht im linken Rheinsegment an den ausgewählten Standorten.....	43
Tab. 17	Resultate der THPO-Analysen der Eawag.....	47

Abbildungen

Abb. 1	Vereinfachte Darstellung der Verknüpfung von Hauptkühlwassersystem (VC) und Nebenkühlwassersystem (VF) im KKL.....	15
Abb. 2	Verlauf von Leitfähigkeit und pH-Wert im Hauptkühlwasser VC während der beiden Behandlungsschritte	20
Abb. 3	Dosierung der Chemikalien der oxidierenden Behandlung und Messwerte der Abflut und des freien Chlors im Hauptkühlwasser	21
Abb. 4	Dosierung der Chemikalien der nicht-oxidierenden Behandlung und Messwerte der Abflut und des THPS im Hauptkühlwasser	22
Abb. 5	Verlauf des Gehalts an gesamten ungelösten Stoffen (GUS) im Rhein.....	23
Abb. 6	Verlauf des Gehalts an adsorbieren organisch gebundenen Halogenen (AOX) im Rhein	24
Abb. 7	Fit der letzten vier gemessenen Aktivchlorkonzentrationen.	28
Abb. 8	Verlauf der Konzentration an freiem Chlor in der Abflut des Hauptkühlwassers (Rechnung)	29
Abb. 9	Verlauf der gemessenen AOX-Konzentration in der Kühlturmtasse (KT) und in der Abflut erwartete Fracht	30

Abb. 10	Verlauf der erwarteten THPO-Fracht in der Abflut des Hauptkühlwassers	31
Abb. 11	Verdünnung des Hauptkühlwassers (VC) im Nebenkühlwasser (VF)	31
Abb. 12	Simulierte Konzentrationen an verschiedenen Stellen im Rhein.	32
Abb. 13	Tagesmittelwerte für den Abfluss des Rheins.	43
Abb. 14	Berechneter Konzentrationsverlauf des freien Chlors an verschiedenen Standorten für einen mittleren Abfluss des Rheins von 1'131 m ³ /s.....	44
Abb. 15	Berechneter Konzentrationsverlauf von AOX an verschiedenen Standorten für einen mittleren Abfluss des Rheins von 1'131 m ³ /s.....	45
Abb. 16	Berechneter Konzentrationsverlauf von THPO an verschiedenen Standorten für einen mittleren Abfluss des Rheins von 1'131 m ³ /s.....	46

Anhänge

Anhang 1	Literaturverzeichnis
Anhang 2	Messprotokoll Kühlwasser
Anhang 3	Messstellen und Protokoll Luftüberwachung
Anhang 4	Messstellen und Messprotokoll Rheinüberwachung
Anhang 5	Rohdaten Prozessüberwachung
Anhang 6	Sicherheitsdatenblätter
Anhang 7	Berechnete Konzentrationen im Rheinwasser

Begriffserklärungen

ADI	Erlaubte Tagesdosis (<i>engl.</i> acceptable daily intake)
AOX	adsorbierbare organisch gebundene Halogene, ein analytischer Summenparameter
DNEL	<i>derived no effect level</i> . Damit wird jene aus Versuchs- und Beobachtungsdaten abgeleitete Expositionshöhe bezeichnet, unterhalb der der Stoff die menschliche Gesundheit nicht beeinträchtigt.
DOC	<i>dissolved organic carbon</i> : analytischer Summenparameter des gelösten organischen Kohlenstoffs
DT ₅₀	Halbwertszeit einer Abbaureaktion: nach dieser Zeitspanne sind 50% der Ausgangssubstanz umgesetzt
Eawag	Wasserforschungs-Institut des ETH Bereichs, Dübendorf
EC ₅₀	mittlere akute effektive Wirkkonzentration: die statistisch errechnete Konzentration einer Substanz, bei der 50 % der exponierten Organismen innerhalb des Untersuchungszeitraums einen Effekt zeigen
FAC	<i>free available chlorine</i> : Menge des für die Desinfektion zur Verfügung stehenden freien Chlors im Wasser
FIV	Fremd- und Inhaltsstoffverordnung
FOCI	flüchtige organische Chlorverbindungen
GSchV	Gewässerschutzverordnung
GUS	analytischer Summenparameter der gesamten ungelösten Stoffe
IRIS	Integrated Risk Information System der USEPA
KKL	Kernkraftwerk Leibstadt
LC ₀ bzw. LC ₅₀	akute Letalkonzentration: die statistisch errechnete Konzentration einer Substanz, die bei keinem (bzw. 50 %) der exponierten Organismen innerhalb des Untersuchungszeitraums zum Tode führt
LOEL	<i>lowest observed effect level</i> : niedrigste Dosis eines verabreichten chemischen Stoffes, bei der im Tierexperiment noch Wirkungen beobachtet wurden
NOEC	<i>no observed effect concentration</i> : die höchste Prüfkonzentration, bei der im Vergleich zu einer Kontrolle ohne Prüfsubstanz innerhalb eines angegebenen Expositionszeitraums keine statistisch signifikante Wirkung vorliegt
PNEC	<i>predicted no effect concentration</i> : bezeichnet die vorausgesagte Konzentration eines Stoffes, bis zu der sich keine Auswirkungen auf die Umwelt zeigen
REACH	EU Verordnung zur Registrierung, Bewertung, Zulassung und Beschränkung chemischer Stoffe (<i>engl.</i> Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals)
RfD	Referenzdosis
TDI	<i>tolerable daily intake</i> : tolerierbare Tagesdosis
TRC	<i>total residual chlorine</i> : Menge des Chlors, die nach einer bestimmten Einwirkzeit im Wasser verbleibt. Summe von freiem und gebundenem Chlor
USEPA	United States Environmental Protection Agency
VC	Hauptkühlwassersystem (Kreislaufkühlung)
VF	Nebenkühlwassersystem (Durchlaufkühlung)
WHO	World Health Organization

1 Einleitung

1.1 Ausgangslage

Bei der periodischen Messung von Keimen im Hauptkühlwassersystem des Kernkraftwerks Leibstadt (KKL) wurden im Herbst 2010 *Legionella pneumophila* festgestellt. Im Wasser der so genannten Kühlturmtasse wurden wiederholt Werte um die 100'000 KBE/l (keimbildende Einheiten pro Liter Wasser) festgestellt [1]. Die Werte lagen damit während eines längeren Zeitraums deutlich über dem vom Bundesamt für Gesundheit festgelegten Eingreifwert für Wassersysteme von 10'000 KBE/l.

Bei Legionellen handelt es sich um wärmeliebende Bakterien, die in zahlreichen Arten vorkommen und weltweit in Oberflächenwässern und im Boden verbreitet sind. Sie können sich in öffentlichen und privaten Nassbereichen (Duschen, Whirlpools, Schwimmbäder, Saunen, Zierbrunnen), in Trinkwasserleitungen, Klimaanlage und Kühltürmen unerwünscht vermehren und die „Legionärskrankheit“ sowie das so genannte Pontiac-Fieber auslösen. Die Übertragung erfolgt in der Regel aerogen, meist durch Einatmen von erregerehaltigen Aerosolen. Die Verantwortlichen des Kernkraftwerks Leibstadt stufte die Legionellenbildung als ein ernst zu nehmendes Problem ein und stellten einen Antrag für die Desinfektion des Hauptkühlwassersystems mit Bioziden [2]. Durch die Desinfektion sollten sowohl die Mitarbeitenden des KKL als auch die Bevölkerung geschützt werden.

Der vorliegende Bericht dokumentiert das Überwachungsprogramm und die Ergebnisse des Biozideinsatzes und enthält zusätzlich zum Bericht Revision 1.0 vom 13. September 2011 die Abschätzungen des Risikos für den Rhein.

1.2 Bewilligungsverfahren

Nach der Feststellung der erhöhten Konzentration an Legionellen informierte das KKL umgehend die Behörden von Bund (Eidgenössisches Nuklearsicherheitsinspektorat ENSI, Bundesamt für Gesundheit BAG sowie Bundesamt für Umwelt BAFU) und Kanton Aargau (Kantonsärztlicher Dienst, Amt für Verbraucherschutz des Departements Gesundheit und Soziales und Abteilung Umwelt des Departements Bau, Verkehr und Umwelt) und stellte am 14. Dezember 2010 beim BAFU einen Antrag für den Biozideinsatz [2].

Das ENSI hat das Verfahren Ende März 2011 als Leitbehörde im konzentrierten Entscheidungsverfahren übernommen. In der Folge wurde der Einsatz von Bioziden mit den involvierten Behörden diskutiert. Aufgrund der Dimension des Hauptkühlwassersystems und einer Wassermenge von ca. 25'000 m³ bedingt eine Desinfektion eine beachtliche Menge an Bioziden. Dem zu erwarteten Nutzen für den Gesundheitsschutz stand vor allem die Belastung des Rheins durch das behandelte Kühlwasser gegenüber. Gemäss Ausführungen des BAFU hat der Einsatz von grossen Mengen Bioziden ein gewisses Potenzial bezüglich nachteiliger Auswirkungen auf die Umwelt. Angesichts des hoch zu gewichtenden Gesundheitsschutzes erachteten die kantonalen Fachstellen jedoch eine kurzzeitige Überschreitung der Einleitungsbedingungen in den Rhein unter Berücksichtigung der hohen Verdünnung als

tolerierbar unter der Voraussetzung, dass die vor der Einleitung durchgeführten Toxizitätstests die Einleitung zulassen.

Am 15. Juni 2011 erteilte das ENSI dem KKL per Verfügung die Freigabe zum Einsatz von Bioziden für die geplante Legionellenbekämpfung [3]. Zudem wurde verfügt, dass das KKL je ein Überwachsprogramm „Luft“ und „Fließgewässer“ erarbeitet [4].

2 Biozideinsatz

2.1 Konzept

Die Legionellenbekämpfung wurde bei laufendem Betrieb des KKL und somit des Kühlturmes durchgeführt. Um eine möglichst effektive Wirkung zu erzielen wurde eine zweistufige Desinfektion zur Bekämpfung der Legionellen gewählt, welche auf den Erfahrungen der Firma GE Water & Process Technologies beruhte. Durch den Einsatz eines oxidierenden wie auch eines nichtoxidierenden Biozids wurde eine effiziente Abtötung der Legionellen erwartet. Damit während der mehrstündigen Behandlung keine Biozide in den Rhein gelangen konnten, wurde für die zwei Behandlungsschritte das Niveau der Kühlturmtasse mit dem Volumen von ca. 25'000 m³ auf ca. 20'000 m³ abgesenkt und die Abflut geschlossen. Die Biozide wurden direkt in die Kühlturmtasse eingetragen, wo sie durch die hohe Pumprate des Hauptkühlwassersystems von 120'000 m³/h gemischt wurden. Nach erfolgter Restbiozidvernichtung wurde die Abflut in Betrieb genommen. Dieses Vorgehen wurde für beide Behandlungsschritte durchgeführt.

Im ersten Schritt kam das oxidierende Biozid Natriumhypochlorit (auch Chlorbleiche oder Javellewasser genannt) zum Einsatz (28. Juni 2011), bei welchem die desinfizierende Wirkung durch die Bildung von freiem Chlor erfolgt. Nach der Behandlung wurde das freie Chlor mit Natriumthiosulfat reduziert. Anschliessend wurde die Abflut wieder eingestellt und die anorganischen Reaktionsprodukte Natriumsulfat und Natriumchlorid an den Rhein abgegeben.

Im zweiten Schritt erfolgte am 30. Juni 2011 die Behandlung mit dem nicht-oxidierenden Biozid Tetrakis(hydroxymethyl)phosphoniumsulfat (THPS), welches in Gegenwart von Luftsauerstoff zum inaktiven Abbauprodukt Trishydroxymethylphosphinoxid (THPO) oxidiert wurde. Um die Inaktivierung von THPS zu beschleunigen wurde am Ende der Behandlung Wasserstoffperoxid zugegeben. Nach vollständiger Umsetzung von THPS zu THPO wurde die Abflut wieder in Betrieb genommen. Das Abbauprodukt wurde mit der Abflut in den Rhein emittiert.

In den folgenden Abschnitten werden die beiden Stufen der Desinfektion genauer erläutert. Das KKL führte ein detailliertes Behandlungsprotokoll [5].

2.2 Einsatz von Natriumhypochlorit

Die Desinfektion mit Natriumhypochlorit erfolgte über vier Stunden bei einer Konzentration an freiem Chlor von rund 5 ppm. Damit diese Konzentration erreicht wer-

den konnte, wurde Natriumhypochlorit in Portionen während den vier Stunden zudosiert. Dazu wurden nach Berechnungen 1.8 t Natriumhypochlorit (13.9 Tonnen 13 %-ige Lösung) benötigt. Um die Wirkung des Chlors auf den Biofilm zu erhöhen, wurden parallel 170 kg eines Biodispersgators (Spectrus BD1500) eingesetzt. Zur Schaumbekämpfung wurden 208 kg Antischaummittel (Foamtrol AF1440E) portionenweise zudosiert. Nach Abschluss der Behandlung wurde das verbleibende Chlor portionenweise mit insgesamt 225 kg Natriumthiosulfat zu Chlorid reduziert.

Die genaue zeitliche Abfolge und die Prozesskontrolle sind in Kapitel 3.1.1 beschrieben. Die Massenbilanz der Desinfektion ist in Kapitel 3.5 wiedergegeben.

Untenstehende Tab. 1 gibt einen Überblick über die verwendeten Produkte und die darin enthaltenen Hauptinhaltsstoffe. Weiter wird vermerkt, welchen prozentualen Anteil der angegebene Inhaltsstoff vom jeweiligen Produkt ausmacht, was der Verwendungszweck des Produktes ist und wie es gemäss Sicherheitsdatenblatt eingestuft wird. Die CAS-Nummer bezieht sich jeweils auf den angegebenen Inhaltsstoff.

Tab. 1 Eingesetzte Produkte in der oxidierenden Behandlung

Produkt	Inhaltsstoffe	CAS-Nummer	Gehalt (%)	Verwendung	Einstufung	rel. Dichte (kg/l)
Chlorbleiche	Natriumhypochlorit NaOCl	7681-52-9	13	Biozid	C, N, R31, R34, R50	1.27
Natriumthiosulfat	Na ₂ S ₂ O ₃ x 5 H ₂ O	10102-17-7	100	Reduktion Chlor	keine	1.73
Spectrus BD1500	Polymer aus Ethylen- und Propylenoxiden Natriumhydroxid	1310-73-2	<16 <0.5	Biodispersgator	R35	1.020
Foamtrol AF1440E	Emulsion von Poly- ethylenglykolester, Fettsäure, Glykol und Kohlenwasserstoffen	64742-47-8	> 20	Antischaummittel	Xn, R65, R66	0.86

Alle Sicherheitsdatenblätter der eingesetzten Produkte befinden sich im Anhang 6.

Die Chlorbleiche ist eine wässrige Lösung von Natriumhypochlorit mit antimikrobieller und bleichender Wirkung. Sie wird hauptsächlich zur Reinigung und Desinfektion angewendet. In der Schweiz regelt die Biozidprodukteverordnung (VBP, [6]) in Anlehnung an die europäische Biozidrichtlinie (BPD, [7]) das Inverkehrbringen und die Zulassung der Biozidprodukte und Wirkstoffe. Natriumhypochlorit ist in der Schweiz auch in der Produktart P11 (Schutzmittel für Kühl- und Verfahrenssystemen, speziell Durchflusssysteme) zugelassen. Natriumhypochlorit ist sehr giftig für Wasserorganismen, da es in wässriger Lösung Chlorradikale freisetzt, welche rasch mit ihrer Umgebung reagieren. Der EC₅₀-Wert (48 h) für *Ceriodaphnia dubia* liegt bei 0.005 mg/l.

Natriumthiosulfat wird als Reduktionsmittel zur Restchlorvernichtung eingesetzt. Der LC₅₀-Wert für Fische (*Pimephales promelas*) liegt bei >10'000 mg/l (96 h) und der EC₅₀-Wert für Daphnien bei 1'223 mg/l (48 h) (*Daphnia magna*).

Die beiden Hilfsprodukte Spectrus BD1500 und Foamtrol AF1440E weisen eine geringe bis mässige aquatische Toxizität auf:

Spectrus BD1500

- NOEL : 3'000 mg/l Regenbogenforelle
- LC₀ : 2'000 mg/l *Fathead minnow*
- LC₀ : 2'000 mg/l *Daphnia magna*
- LC₅₀ : > 3'000 mg/l *Ceriodaphnia*

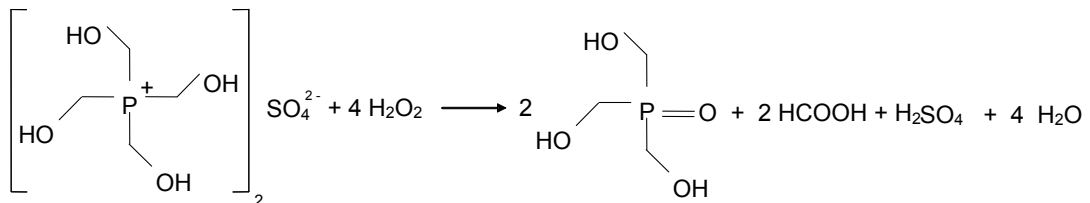
Foamtrol AF1440E

- LC₅₀ *Daphnia magna*: 98 mg/l (48 h)
- LC₅₀ Regenbogenforelle: 100 mg/l (96 h)
- NOEL *Daphnia magna*: 37 mg/l (48 h)
- NOEL Regenbogenforelle: 75 mg/l (96 h)

Beide Produkte sind biologisch nicht leicht abbaubar.

2.3 Einsatz von THPS

Der zweite Desinfektionsschritt erfolgte mit dem nicht-oxidierenden Biozid THPS (Produkt Spectrus NX1113). Die Zugabe der insgesamt 2.1 t THPS (2.8 t 75%-ige Lösung) erfolgte innerhalb von 30 Minuten zu Beginn der Behandlung. Die Konzentration von THPS fiel im Verlauf der 6-stündigen Behandlung von anfangs ca. 100 ppm auf ca. 20 ppm. Nach Abschluss der Behandlung wurde das restliche THPS durch die portionenweise Zugabe von insgesamt 1.3 t Wasserstoffperoxid (4.4 t 30%-ige Lösung) vollständig zu THPO oxidiert.



Die genaue zeitliche Abfolge und die Prozesskontrolle sind in Kapitel 3.1.1 beschrieben. Die Massenbilanz der Desinfektion ist in Kapitel 3.5 wiedergegeben.

Untenstehende Tab. 2 gibt einen Überblick über die verwendeten Produkte und die darin enthaltenen Hauptinhaltsstoffe. Weiter wird vermerkt, welchen prozentualen Anteil der angegebene Inhaltsstoff vom jeweiligen Produkt ausmacht, was der Verwendungszweck des Produktes ist und wie es gemäss Sicherheitsdatenblatt eingestuft wird. Die CAS-Nummer bezieht sich jeweils auf den angegebenen Inhaltsstoff.

Tab. 2 Eingesetzte Produkte in der nicht-oxidierenden Behandlung

Produkt	Inhaltsstoffe	CAS-Nummer	Gehalt (%)	Verwendung	Einstufung	rel. Dichte (kg/l)
Spectrus NX1113	Tetrakis(hydroxymethyl)phosphoniumsulfat 2:1 (THPS)	55566-30-8	75	Biozid	T, R23;Xn, R22; Xi, R41, R43; N, R50; Repr. Cat. 2;R61	1.39
MOL aktiv E 30	H ₂ O ₂	7722-84-1	30	Oxidation von THPS zu THPO	O, C, R 8-34	1.1-1.2
Spectrus BD1500	Polymer aus Ethylen- und Propylenoxiden Natriumhydroxid	1310-73-2	<16 <0.5	Biodispersgator	R35	1.02
Foamtrol AF1440E	Emulsion von Polyethylenglykolester, Fettsäure, Glykol und Kohlenwasserstoffen	64742-47-8	> 20	Antischaummittel	Xn, R65, R66	0.86

Alle Sicherheitsdatenblätter der eingesetzten Produkte befinden sich im Anhang 6.

THPS ist ein Biozid, welches zur Kontrolle von mikrobiellen Populationen in offenen Verdampfungskühlsystemen dient. Das Produkt wirkt gegen Algen sowie Protozoen und weist eine gute Wirkung gegen Legionellen auf. In der Schweiz regelt die Biozidprodukteverordnung (VBP) in Anlehnung an die europäische Biozidrichtlinie (BPD) das Inverkehrbringen und die Zulassung der Biozidprodukte und Wirkstoffe. Spectrus NX1113 ist in der Schweiz in der Produktart P11 (Schutzmittel für Flüssigkeiten in Kühl- und Verfahrenssystemen) zugelassen.

THPS enthält aus dem Produktionsprozess typischerweise einen gewissen Anteil an Formaldehyd (< 1%), welches zusätzlich beim Abbau von THPS als Abbauprodukt freigesetzt werden kann. Formaldehyd ist biologisch sehr gut abbaubar. THPS wirkt auf Organismen wie beispielsweise Algen, indem es primär die Permeabilität der äusseren Zellmembranen der Zelle erhöht, was dazu führt, dass Proteine und anderes zelluläres Material aus den Zellen abgegeben wird. Dazu kann es in sulfat-reduzierenden Bakterien den Sulfatreduktionsprozess unterbinden [8]. THPS ist teils sehr giftig für Wasserorganismen wie zum Beispiel Algen und weist gemäss dem EG Sicherheitsdatenblatt als tiefsten EC₅₀ einen Wert von 0.20 mg/l für die Grünalge *Pseudokirchneriella subcapitata* auf.

THPS ist leicht biologisch abbaubar und ist in wässrigen Lösungen nicht stabil. Es wird bereits unter dem Einfluss von Luftsauerstoff in Trishydroxymethylphosphinoxid (THPO) umgewandelt, welches weit weniger toxisch ist [9]. Der NOEC-Wert für Algen liegt beispielsweise bei >100 mg/l (*Scenedesmus suspicatus*) [10].

3 Überwachungsprogramm

Das Überwachungsprogramm wurde für einen zeitnahen und einmaligen Biozideinsatz im KKL konzipiert. Aufgrund der Dringlichkeit konnten nur auf dem Markt erhältliche Analysemethoden eingesetzt werden. Die Erstellung des Überwachungs-

programms und Bestimmung der Probenahmeorte und Probenahmezeiten berücksichtigten externe Gutachten und Simulationen sowie eigene Vorversuche des KKL ([11], [12]).

Für THPO – das Abbauprodukt von THPS – existierte zur Zeit der Biozidanwendung keine etablierte, quantitative Messmethodik (mündliche Auskunft der Eawag, Wasserforschungs-Institut der ETH).

Die Überwachung von Chloraminen konnte aus technischen Gründen nicht durchgeführt werden. Es konnte keine Methodik gefunden werden, welche den Summenparameter Chloramine in geringsten Konzentrationen in Luftproben verlässlich nachweisen kann (mündliche Auskunft Institut Bachema). Ein Hindernis stellt die Haltbarkeit der Proben und das Fehlen von geeigneten Standards dar.

Flüchtige organische Chlorverbindungen (FOCI) wurden nur im Kühlwasser und nicht auch in der Abluft gemessen, da die Verdünnung im grossen Luftstrom des Kühlturms die Verdünnung zu gross gewesen wäre.

3.1 Übersicht

Die Biozidbehandlung des Kühlwassers wurde von einem dreistufigen Überwachungsprogramm begleitet. Zum einen wurde ein Prozessüberwachungsprogramm entwickelt, das eine zeitnahe Kontrolle der zur Durchführung der Behandlung und deren Fortschritt erforderlichen Parameter (Aktivchlor, THPS, Leitfähigkeit, pH-Wert, Trübung) ermöglichte, zum anderen sollten durch wiederholte Probenahmen vor, während und nach den Behandlungen mögliche Auswirkungen auf die Umwelt dokumentiert werden. Wasserproben wurden sowohl im Hauptkühlwasser (VC) als auch im Nebenkühlwasser (VF) nach Zufluss der Abluft des Hauptkühlwassers und auch im Rhein genommen (nähere Angaben zu den Probenahmestellen in den Anhängen 2 und 4). Die Bestimmung der chemischen Parameter in den Proben erfolgte zum Teil durch das KKL-Personal selbst und zu einem anderen Teil durch das Institut Bachema, Schlieren.

Während der Hypochlorit-Behandlung wurde die Luft im Kühlturm und in der unmittelbaren Umgebung der Dosierstelle sowie auch in vier umliegenden Ortschaften von den Messgruppen der Werksfeuerwehren [REDACTED] und [REDACTED] auf Chlor und Chlorgeruch untersucht.

3.1.1 Prozessüberwachung

Neben den Routineparametern des Hauptwassersystems (Hydraulik, Temperatur, Leitfähigkeit, pH-Wert und Trübung) wurden vor, während und nach den Behandlungen Proben des Hauptkühlwassers (VC) auf den Gehalt von freiem Chlor (Aktivchlor), THPS, flüchtigen organischen Chlorverbindungen (FOCI) und Kohlenwasserstoffen (C₅-C₁₀) untersucht. Im VC und des mit der Abluft vermischten Nebenkühlwassers (VF) wurden gelöster organischer Kohlenstoff (DOC), gesamte unlöslige Stoffe (GUS), adsorbierbare organisch gebundene Halogene (AOX), Phosphat, Chlorid, Nitrat, Sulfat, Na, Mg, Ca, untersucht. Die Analytik der Routineparameter und der Ionen erfolgte durch das Betriebspersonal des KKL. Die Firma [REDACTED] überwachte Aktivchlor, THPS und die Leuchtbakte-

rientoxizität. Die Untersuchungen der zusätzlichen Parameter erfolgten im Institut [redacted]. Ferner wurden nach der Behandlung Ames-Tests an VF-Proben durchgeführt [redacted]. In Abb. 1 sind die beiden Probenahmestellen in den Kühlwässern (VC und VF) angegeben.

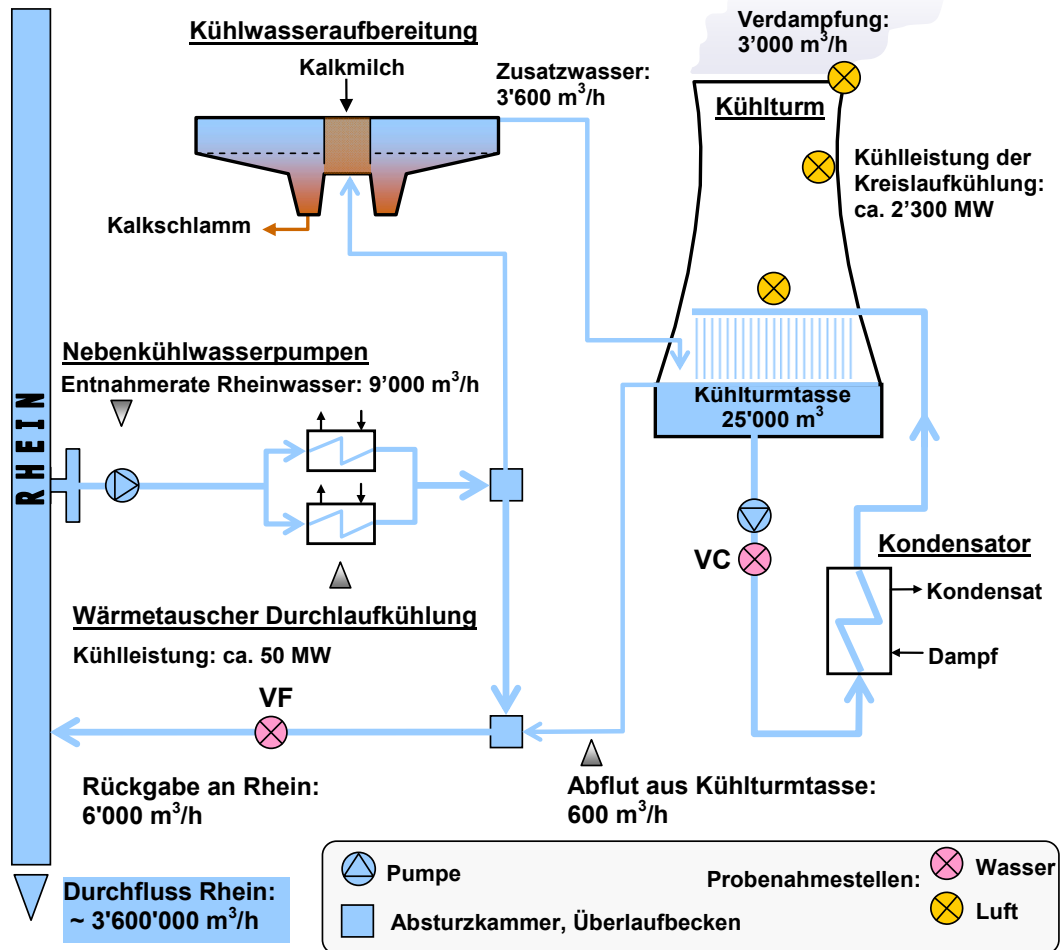


Abb. 1 Vereinfachte Darstellung der Verknüpfung von Hauptkühlwassersystem (VC) und Nebenkühlwassersystem (VF) im KKL.
 Gerundete Zahlen für den Zeitraum 30.6.2011 bis 4.7.2011

Tab. 3 und Tab. 4 fassen schematisch den Ablauf der Desinfektionen und die Zeitpunkte der Probenahmen in den Kühlwässern VC und VF zusammen.

Tab. 3 Durchgeführte Messungen im Hauptkühlwasser (VC)
Nicht angegeben sind die Routineparameter (online-Messungen) der Hydraulik, Temperatur, Leitfähigkeit, Trübung und pH-Wert.

Datum	Zeit	Aktivchlor THPS	GUS	DOC	AOX	Gesamt phosphor Chlorid	Nitrat	Sulfat	Natrium	Magnesium	Kalzium	Biotests	FOCI	KW
28.06.2011	03:30		x	x	x		x	x	x	x	x		X	x
	04:00	Beginn oxidierende Behandlung (Hypochlorit)												
	04:40	x												
	05:00	x												
	05:40		x	x	x		x	x	x	x	x		X	x
	05:47	x												
	06:15	x												
	07:10	x												
	08:00	x												
	08:23	x												
	08:43	x												
	08:45		x	x	x		x	x	x	x	x		x	x
	10:50		x	x	x		x	x	x	x	x	x	x	x
	11:00	x												
	11:20	x												
	12:00	Ende oxidierende Behandlung (Hypochlorit)												
	13:05		x	x	x		x	x	x	x	x	x*	x	x
	17:00		x	x	x		x	x	x	x	x		x	x
	21:40		x	x	x		x	x	x	x	x		x	x
29.06.2011	07:45		x	x	x		x	x	x	x	x		x	x
	17:00		x	x	x		x	x	x	x	x		x	x
30.06.2011	03:45		x	x	x	x	x	x	x	x	x		x	x
	03:50	Beginn nicht-oxidierende Behandlung (THPS)												
	04:50	x												
	05:50	x												
	06:00		x	x	x	x	x	x	x	x	x			
	06:50	x												
	07:50	x												
	08:50	x												
	09:50	x												
	10:30	x												
	11:00		x	x	x	x	x	x	x	x	x	x		
	11:30	Ende nicht-oxidierende Behandlung (THPS)												
	12:30	x												
	14:35		x	x	x	x	x	x	x	x	x	x*		
	20:50		x	x	x	x	x	x	x	x	x			
01.07.2011	07:00		x	x	x	x	x	x	x	x	x			
	16:00		x	x	x	x	x	x	x	x	x			
04.07.2011	13:05		x	x	x	x	x	x	x	x	x			
05.07.2011	10:10		x	x	x	x	x	x	x	x	x			
06.07.2011	08:15		x	x	x	x	x	x	x	x	x			
07.07.2011	08:15		x	x	x	x	x	x	x	x	x			
08.07.2011	08:30		x	x	x	x	x	x	x	x	x			

* zusätzlich zum Leuchtbakterientest wurde der Ames-Test durchgeführt
grau hinterlegt ist der Beginn der Abflut

Tab. 4 Durchgeführte Messungen im Nebenkühlwasser (VF) vor Einleitung in den Rhein. Nicht angegeben sind die Routineparameter (online-Messungen) der Hydraulik, Temperatur, Leitfähigkeit, Trübung und pH-Wert.

Datum	Uhrzeit	GUS	DOC	AOX	Gesamt-phosphor	Chlorid	Nitrat	Sulfat	Natrium	Magnesium	Kalzium	Biotest
27.06.2011	14:03	x	x	x		x	x	x	x	x	x	
28.06.2011	04:00	oxidierende Behandlung (Hypochlorit) bis 12:00										
	14:15	x	x	x		x	x	x	x	x	x	x
	17:30	x	x	x		x	x	x	x	x	x	x*
	22:15	x	x	x		x	x	x	x	x	x	
29.06.2011	08:05	x	x	x		x	x	x	x	x	x	
	17:30	x	x	x		x	x	x	x	x	x	
30.06.2011	03:50	nicht-oxidierende Behandlung (THPS) bis 11:30										
	16:10	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	
01.07.2011	07:15	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	
	11:10	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x*
	16:15	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	
04.07.2011	13:30	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	

* zusätzlich zum Leuchtbakterientest wurde der Ames-Test durchgeführt

3.1.2 Luftüberwachung

Das Überwachungsprogramm wurde in Zusammenarbeit mit der Messgruppe der DSM und der Messgruppe der BASF durchgeführt. Überwacht wurden Chlorkonzentrationen in der Luft an Standorten auf dem Areal und in der Umgebung des KKL.

Zusätzlich wurde ab einer Konzentration von ca. 5 ppm Aktivchlor im Kühlwasser der Chlorgehalt in der Schwadenluft (im Kühlturm oberhalb der Einbauten), im Kühlturm auf 96 m Höhe (im Bereich der Ausgangstüre) sowie auf der Krone des Kühlturms bestimmt (je drei Messungen).

3.1.3 Überwachung des Rheinwassers

Neben dem Kühlwasser wurde auch das Rheinwasser vor, während und nach der Desinfektion beprobt. Zeitlich erfolgte die Erhebung der Messparameter vom Beginn bis zum Ende der Desinfektion. Das Überwachungsprogramm „Fließgewässer“ begann vor der Behandlung am 27.06.2011 um 14:30 und endete am 1. Juli 2010 mittags.

Im Auftrag vom KKL wurde an der Eawag eine Abschätzung der Durchgangszeiten für eine kurzfristige Einleitung (Abgabe 1 Minute) eines Tracers in den Rhein für drei Abflüsse (Hochwasser 2'777 m³/s, Mittelwasser 1'131 m³/s, Niedrigwasser 506 m³/s) berechnet [11]. Durch die Überlagerung der kurzen Peaks und unter Annahme einer möglichen Abflut wurde vom KKL ein hypothetischer Verlauf der Schadstoffkonzentrationen für die Standorte Wehrkraftwerk Albrück-Dogern und Wasserkraftwerk Laufenburg abgeschätzt. Aus Tritiummessungen (Durchführung KKL [12]) geht hervor, dass die Durchgangszeiten für die Fischtreppe und die Do-

tierturbine des Kraftwerks Dogern-Leibstadt vergleichbar sind aber die Verdünnung in der Fischtreppe geringer ist als nach der Dotierturbine. Aufgrund von diesen Berechnungen wurde die Einsatzplanung für die Probenahme durchgeführt.

In der vorgegeben Zeitspanne wurden die Messparameter mehrfach erhoben. Als geeignete Abstände im Rhein flussabwärts waren aus Sicht des KKL Orte, welche

- durch Mitarbeiter des KKL begangen werden können,
- eine sinnvolle Probenahme des Rheins ermöglichen,
- bei welchen sich möglicherweise noch Abbauprodukte aus dem eingeleiteten Wasser mit der angewendeten Analytik noch nachweisen lassen.

Die Beprobung des Rheins erfolgte demnach an den folgenden Standorten (Übersichtskarten in Anhang 4):

- vor dem Einlauf KKL,
- Wehrkraftwerk Dogern-Leibstadt nach der Dotierturbine,
- Wehrkraftwerk Dogern-Leibstadt innerhalb der Fischtreppe auf der linken Flusseite,
- Wasserkraftwerk Laufenburg auf der linken Flusseite.

Tab. 5 zeigt die im Einzelnen erhobenen Proben und die darin bestimmten Parameter.

Tab. 5 Durchgeführte Probenahmen und Bestimmung der Parameter im Rheinwasser

Probenahme	Leitfähigkeit	GUD	DOC	AOX	Gesamt-phosphor	Cl	Nitrat	Sulfat	Na	Mg	Ca	Biostat
Wehrkraftwerk												
27.06.2011 14:40	x	x	x	x		x	x	x	x	x	x	
oxidierende Behandlung (04:00 bis 12:00)												
28.06.2011 14:45	x	x	x	x		x	x	x	x	x	x	
28.06.2011 19:00	x	x	x	x		x	x	x	x	x	x	
29.06.2011 13:00	x	x	x	x		x	x	x	x	x	x	
30.06.2011 04:15	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	
nicht-oxidierende Behandlung (03:50 bis 11:30)												
30.06.2011 16:40	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	
01.07.2011 13:00	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	
Fischtreppe												
27.06.2011 14:30	x	x	x	x		x	x	x	x	x	x	
oxidierende Behandlung (04:00 bis 12:00)												
28.06.2011 15:00	x	x	x	x		x	x	x	x	x	x	
28.06.2011 19:15	x	x	x	x		x	x	x	x	x	x	x*
29.06.2011 13:15	x	x	x	x		x	x	x	x	x	x	
30.06.2011 04:30	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	
nicht-oxidierende Behandlung (03:50 bis 11:30)												
30.06.2011 16:50	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	
01.07.2011 13:15	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x*
Laufenburg												
27.06.2011 15:10	x	x	x	x		x	x	x	x	x	x	
oxidierende Behandlung (04:00 bis 12:00)												
28.06.2011 16:15	x	x	x	x		x	x	x	x	x	x	
28.06.2011 23:00	x	x	x	x		x	x	x	x	x	x	x*
29.06.2011 14:00	x	x	x	x		x	x	x	x	x	x	
30.06.2011 05:00	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	
nicht-oxidierende Behandlung (03:50 bis 11:30)												
30.06.2011 17:30	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	
01.07.2011 14:10	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	
Vor KKL												
oxidierende Behandlung (28.06.2011, 04:00 bis 12:00)												
28.06.2011 14:45	x	x	x	x		x	x	x	x	x	x	x*
nicht-oxidierende Behandlung (30.06.2011, 03:50 bis 11:30)												
01.07.2011 13:35	x	x			x	x	x	x	x	x	x	x*

* zusätzlich zum Leuchtbakterientest wurde der Ames-Test durchgeführt

3.2 Ergebnisse der Prozessüberwachung

Abb. 2 zeigt den Verlauf von Leitfähigkeit und pH-Wert während der Behandlung des Hauptkühlwassers. Durch Erhöhung der Zusatzwassermenge von 3'500 auf 4'000 m³/h wurde die Leitfähigkeit des Hauptkühlwassers vorgängig von 850 auf 620 µS/cm abgesenkt und stieg während der Chlor-Behandlung durch die geschlossene Abflut und die Zugabe der Chemikalien auf 1'030 µS/cm an. Bei der THPS-Behandlung wurde die Leitfähigkeit auf 770 µS/cm abgesenkt und stieg durch die Behandlung auf 910 µS/cm an. Der pH-Wert wird durch die Zudosierung

von Schwefelsäure im Bereich von 8.4 bis 8.5 eingestellt. Für die Natriumhypochlorit-Behandlung wurde der pH-Wert auf 8.2 abgesenkt, um die Wirksamkeit des Chlors zu erhöhen. Während der Biozid-Zugaben erhöht sich der pH-Wert bei Natriumhypochlorit (alkalisch) bzw. sank der pH-Wert bei THPS (sauer) kurzfristig.

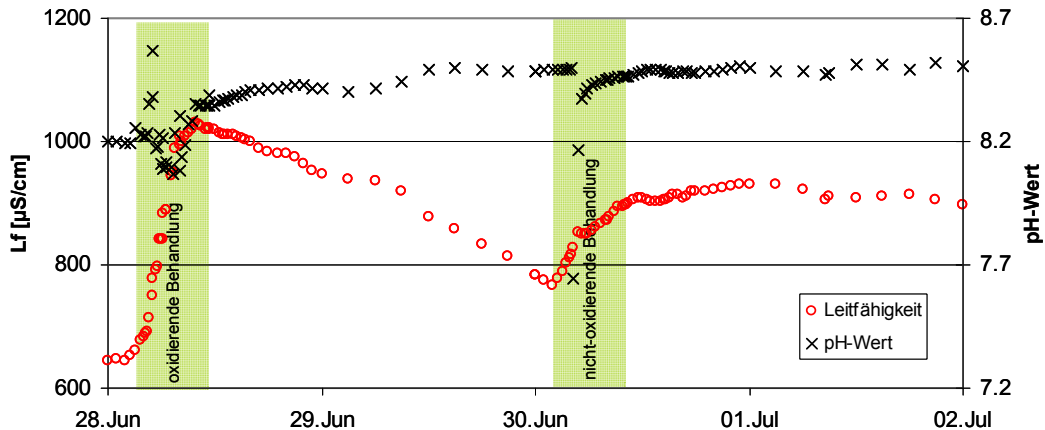


Abb. 2 Verlauf von Leitfähigkeit und pH-Wert im Hauptkühlwasser VC während der beiden Behandlungsschritte

3.2.1 Oxidierende Behandlung

In Abb. 3 sind die Dosierungen des Hypochlorits und die Messung des freien Chlors im Hauptkühlwasser VC angegeben. Nach Zugabe des Hypochlorits steigt die Konzentration des freien Chlors im VC bis auf 6.17 mg/l an (ca. 1.5 Stunden nach den ersten Hypochlorit-Zugaben). Danach sinkt der Wert auf ca. 1.2 mg/l und durch Zudosierung von Thiosulfat verbleiben am Ende der Behandlung <0.02 mg/l freies Chlor im Hauptkühlwasser (Bestimmungsgrenze). Diese Konzentration von <0.02 mg/l dürfte bei der Inbetriebnahme der Abflut weiter abgenommen haben, so dass über die Abflut höchstens Spuren von Chlor in den Rhein gelangten. Der vom BAFU als Grenzwert vorgeschlagene Wert von 0.05 mg/l (gemäss Anhang 3.3 Ziffer 28 der Gewässerschutzverordnung für die Einleitung von Wasser aus Schwimmbecken [13]) wird im VF zu jedem Zeitpunkt nach der Behandlung deutlich unterschritten.

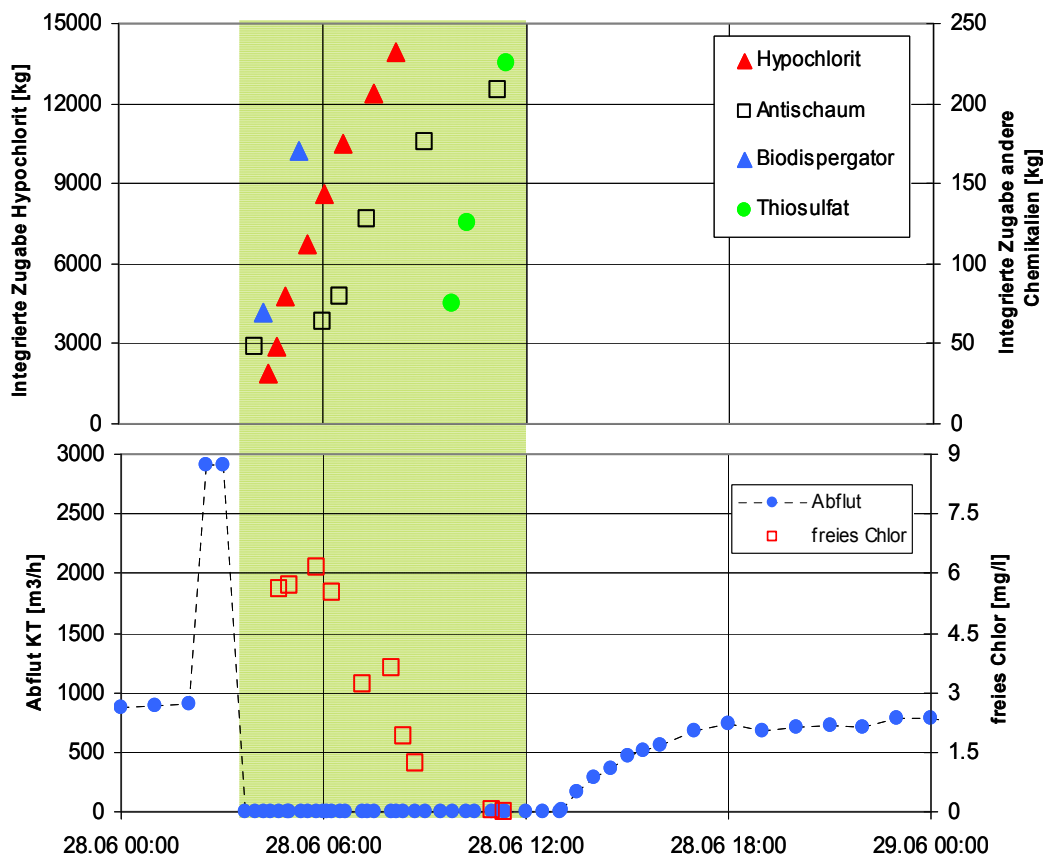


Abb. 3 Dosierung der Chemikalien der oxidierenden Behandlung und Messwerte der Abflut und des freien Chlors im Hauptkühlwasser

3.2.2 Nicht-oxidierende Behandlung

In Abb. 4 sind die Dosierungen der nicht-oxidierenden Behandlung und die Messung des THPS im Hauptkühlwasser VC angegeben. Nach Zugabe des THPS steigt die Konzentration im VC bis auf 96 mg/l an (direkt nach Beendigung der 30-minütigen Zugabe). Danach sinkt der Wert auf 30 mg/l und durch Zudosierung von H₂O₂ kann am Ende der Behandlung kein THPS mehr im Hauptkühlwasser nachgewiesen werden. Die Bestimmungsgrenze lag bei 2 mg/l. Aus einem Bericht der Internationalen Arbeitsgemeinschaft der Wasserwerke im Rheineinzugsgebiet [14] und der Literatur darf angenommen werden, dass THPS vollständig zu THPO umgesetzt worden war und es somit zu keinen messbaren Emissionen des Biozides in den Rhein gekommen ist. Damit wird der gemäss Gewässerschutzverordnung einzuhaltenden Grenzwert von 0.1 µg/l im VF sicher eingehalten, da zum einen die Abflut erst drei Stunden nach der Zugabe des Oxidationsmittels einsetzt, und zum anderen der hohe Volumenstrom der Abflut von 600 m³/h erst weitere drei Stunden später erreicht ist.

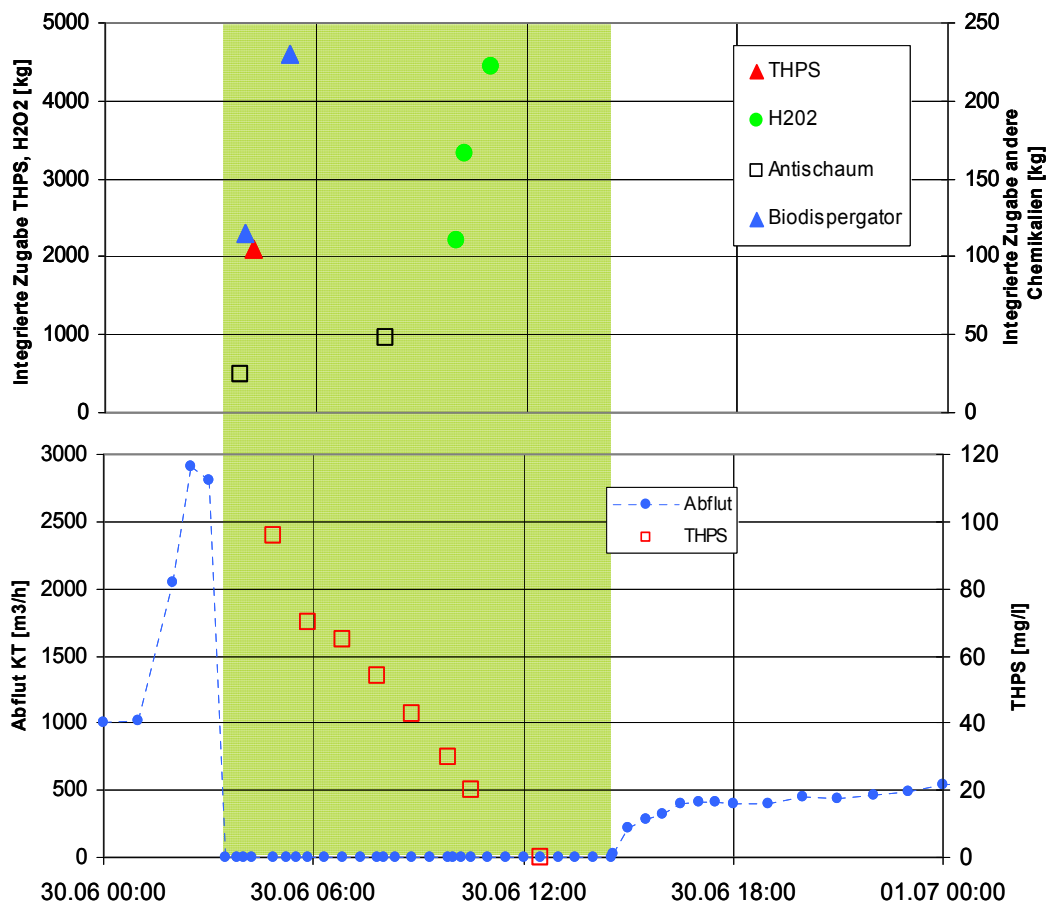


Abb. 4 Dosierung der Chemikalien der nicht-oxidierenden Behandlung und Messwerte der Abflut und des THPS im Hauptkühlwasser

Die Anforderungen an die Einleitung des vermischten Abwassers aus der Durchlauf- und Kreislaufkühlung gemäss der Gewässerschutzverordnung (insbesondere auch Anhang 3.3) bzw. gemäss der Bewilligung des KKL zur Entnahme und Einleitung von Kühlwasser wurden für die vorgegebenen Parameter DOC (Erhöhung um maximal 5 mg/l), AOX (0.08 mg/l) und GUS (20 mg/l, vorbehaltlich natürlicherweise höherer Werte im entnommenen Rheinwasser) eingehalten.

Die aktiven Substanzen der beiden Desinfektionsschritte betreffend kann gesagt werden, dass die Emissionen von Chlor und THPS in den Rhein sehr gering gewesen sein dürften und die geforderten Einleitbedingungen (0.05 mg Cl/l für das Aktivchlor und 0.1 µg/l für THPS) ebenfalls erfüllt wurden.

3.3 Ergebnisse Luftüberwachung

Schwacher Chlorgeruch konnte nur in unmittelbarer Umgebung der Dosierstelle wahrgenommen werden (Pumpenhaus), an anderen Stellen auf dem Areal des KKL war kein Chlorgeruch wahrnehmbar. Bei allen drei Messungen (4:20 Uhr, 5:20 Uhr und 5:50 Uhr) konnte im Bereich des Kühlturms kein Chlor nachgewiesen werden.

Chlorkonzentrationen von 0.1 bis 0.15 ppm konnten nur innerhalb des Kühlturms und im Pumpensumpf nachgewiesen werden.

In Schwaderloch, Leibstadt, Full-Reuenthal und Leuggern konnte zu keinem Zeitpunkt (4:30 Uhr, 6:15 Uhr und 7:30 Uhr) ein Chlorgeruch wahrgenommen werden. Die Geruchsschwelle von Chlorgas liegt bei 0.02 bis 1.0 ppm.

Details der Luftüberwachung finden sich in Anhang 3.

3.4 Ergebnisse Überwachungsprogramm „Fließgewässer“

Im Folgenden sind unterschiedliche Parameter des Überwachungsprogramms dargestellt. Die Zunahme der gesamten ungelösten Stoffe (GUS) am 30.06.2011 ist nicht auf die Einleitung des behandelten Kühlwassers aus dem KKL zurückzuführen (siehe Abb. 5), denn der Messwert am Standort „vor KKL“ vom 1. Juli zeigt ebenfalls einen starken Anstieg im Vergleich zum Messwert zwei Tage zuvor (Hochwasserereignis). Zum Vergleich ist der Durchschnittswert für GUS des Rheinwassers bei Weil am Rhein (Rheinüberwachungsstation) für das Jahr 2009 angegeben (aus [15]).

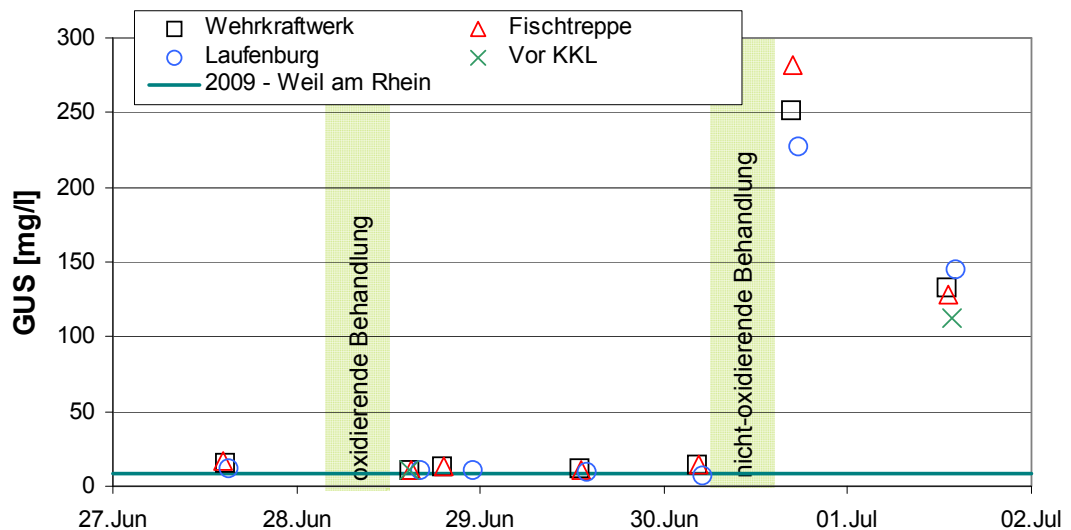


Abb. 5 Verlauf des Gehalts an gesamten ungelösten Stoffen (GUS) im Rhein

Der Grenzwert für GUS in Fließgewässern liegt gemäss der Gewässerschutzverordnung bei 20 mg/l.

Der Verlauf der AOX-Konzentration (Abb. 6) zeigt vor, während und nach den Behandlungen an allen Standorten keinen signifikanten Anstieg. Einzig die Werte von 8 µg Cl/l in der Fischtreppe (28. Juni, 19:15 Uhr) und von 7 µg Cl/l am Wehrkraftwerk (1. Juli, 13:00 Uhr) liegen um mehr als eine Standardabweichung vom Mittelwert entfernt. Zum Vergleich ist der Durchschnittswert für AOX des Rheinwassers bei Weil am Rhein (Rheinüberwachungsstation) für das Jahr 2009 angegeben (aus [15]).

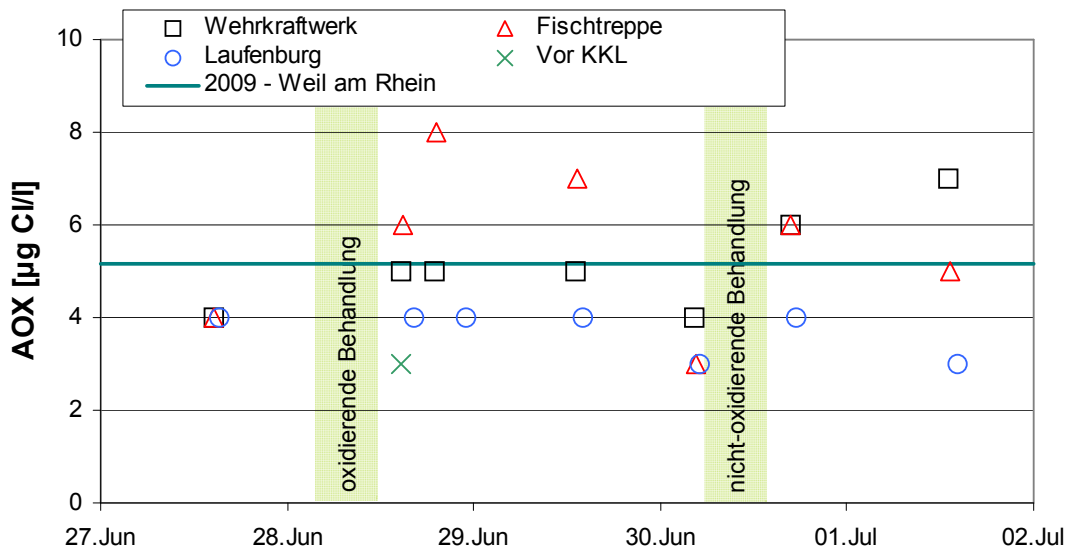


Abb. 6 Verlauf des Gehalts an adsorbieren organisch gebundenen Halogenen (AOX) im Rhein

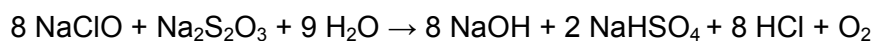
3.5 Bilanzierung des Biozideinsatzes

3.5.1 Behandlung mit Natriumhypochlorit

Im ersten Behandlungsschritt wurde insgesamt 1.8 t Natriumhypochlorit zugegeben. Das entstehende freie Chlor oxidiert alle oxidierbaren Stoffe im Medium (u.a. Biomasse) und wird zu einem geringen Teil an die Luft abgegeben. Die Reaktion mit organischem Material führt u.a. zur Bildung von AOX und FOCl. Zusätzlich können Chloramine gebildet werden.

Vor der Restvernichtung mit Natriumthiosulfat wurden 1.2 mg/l freies Chlor im Kühlwasser gemessen, was einer Menge von 24 kg entspricht.

Diese Menge freies Chlor und allfällige Spuren von verbliebenem Natriumhypochlorit wurde mit Natriumthiosulfat zu Natriumsulfat und Natriumchlorid umgesetzt. Die eingesetzte Menge Natriumthiosulfat von 225 kg reichte aus, um alles freie Chlor und zusätzlich theoretisch ca. 1/3 der eingesetzten Menge Natriumhypochlorit zu reduzieren:



Somit kann gesagt werden, dass das Natriumthiosulfat im Überschuss zugegeben wurde. Das verbleibende Natriumthiosulfat dürfte mit dem vorhandenen Luftsauerstoff im Kühlwasser rasch zu Natriumsulfat oxidiert worden sein. Messungen des KKL im Wasser der Kühlturmtasse haben Sauerstoffgehalte im Bereich der Sättigungskonzentration ergeben (KKL persönliche Mitteilung). Pro Stunde wurden über die Verrieselung des Kühlturmwassers ca. 600 kg Sauerstoff eingetragen ($120'000 \text{ m}^3$ mit einer Sauerstoffkonzentration von ca. 5 mg/l bei 32°C), was einem Mehrfachen der benötigten Menge an Sauerstoff entspricht.

Die gemessene Konzentration an freiem Chlor betrug bei Behandlungsende $<0.02 \text{ mg/l}$, was einer theoretisch verbleibenden Chlorfracht im Hauptkühlwasser von $<0.4 \text{ kg}$ entspricht. Eine Abschätzung der in die Luft abgegebenen Chlorfracht

kann nicht gemacht werden. Eine Abschätzung der an den Rhein abgegebenen Chlorfracht wird in Kapitel 3.6.1 gemacht.

In Tab. 6 sind die Mengen der wichtigsten eingesetzten Stoffe und der entstehenden Produkte angegeben (Kühlwasservolumen von 20'000 m³).

Tab. 6 Massenbilanz der oxidierenden Behandlung

Stoff	Molgewicht [g/Mol]	eingesetzte Menge [kg]	eingesetzte Menge [Mol]	entstehende Menge [Mol]	entstehende Menge [kg]	geschätzte Frachten in den Rhein aus Messwerten [kg]
NaOCl	74.5	1'800	24'161			
Cl ⁻	35.5			24'161	857	<<0.4
Na ₂ S ₂ O ₃ x 5 H ₂ O	248	225	1'100			
NaCl aus NaOCl	58.5			24'161	1'413	
Cl ⁻ aus NaOCl	35.5			24'161	857	1'600
Na ₂ SO ₄ aus Thiosulfat	142			2'200	312	
Sulfat aus Thiosulfat	96			2'200	205	800
H ₂ SO ₄ eingetragen durch Wasserkonditionierung	98	739			739	
AOX						<18
FOCl						<0.2

Die ins Hauptkühlwasser VC eingetragene Sulfatfracht betrug ca. 800 kg (Differenz von frischem Kühlwasser zu Abflut), was gut mit der Fracht über den Eintrag von Natriumthiosulfat und Schwefelsäure zur Wasserkonditionierung von insgesamt ca. 900 kg übereinstimmt.

Die ins Hauptkühlwasser VC eingetragene Chloridfracht betrug ca. 1'600 kg (Differenz von frischem Kühlwasser zu Abflut), was gut mit dem Eintrag von Natriumhypochlorit von 1'413 kg übereinstimmt.

Die entstehende AOX-Konzentration im Hauptkühlwasser betrug ca. 0.9 mg/l, was in etwa der 20-fachen mittleren Rheinkonzentration entspricht. Im Nebenkühlwasser lag die AOX-Konzentration immer unterhalb von 0.08 mg/l.

Die höchste gemessene Konzentration an FOCl in der Kühlturmtasse betrug 0.043 mg/l. Die Konzentration nach der Behandlung betrug noch 0.01 mg/l. Die Anforderungen der Gewässerschutzverordnung für eine Einleitung in ein Gewässer betragen für FOCl 0.1 mg Cl/l. Dieser Wert liegt deutlich oberhalb der gemessenen Konzentration von 0.01 mg/l. Da die entstandenen FOCl wie Dichlormethan und Trichlormethan biologisch und chemisch schlecht abbaubar sind, kann geschlossen werden, dass im Minimum ca. 660 g FOCl aus dem Kühlturm emittiert sein müssen und die Fracht in den Rhein maximal 200 g betragen konnte.

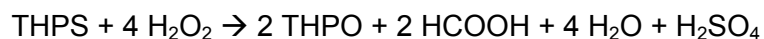
Im Verlauf der Behandlung wurde die Toxizität mittels Leuchtbakterientest überwacht. Bei diesem Test wird in einer Versuchsreihe eine Wasserprobe so oft verdünnt, bis die gemessene Leuchthemmung der einer unbelasteten Kontrollprobe entspricht. Nach Abschluss der Behandlung konnte im Hauptkühlwasser VC bei einer 24-fachen Verdünnung keine Toxizität mehr festgestellt werden (höchster ge-

messener Wert), während beim Nebenkühlwasser VF (enthält die Abflut des VC) auch bei einer 2-fachen Verdünnung keine Toxizität nachgewiesen werden konnte. Zusätzlich wurde die Toxizität mit dem Ames-Test (Mutagenitätstest) überwacht. Nach der Behandlung konnte im Hauptkühlwasser keine Toxizität festgestellt werden.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass durch die Restbiozidvernichtung das Natriumhypochlorit zu mehr als 99.9% eliminiert werden konnte und somit die in den Rhein eingetragene Menge an Chlor sehr gering war. Im Nebenkühlwasser VF konnte keine aquatische Toxizität festgestellt werden. Ein Vergleich der emittierten Stoffe mit der normalen Fracht im Rhein wird in Kapitel 3.5.3 gemacht.

3.5.2 Behandlung mit THPS

Im 2. Behandlungsschritt wurde eine Menge von 2.1 t THPS eingesetzt. THPS oxidiert bereits mit Luftsauerstoff unter Bildung von THPO. Nach erfolgter Behandlung wurde eine Konzentration von 30 mg/l in der Kühlturmtasse gemessen, was ca. 30% der eingesetzten Menge entspricht. Die verbleibende Fracht wurde mit 1.332 t Wasserstoffperoxid zu THPO oxidiert. Gemäss untenstehender Reaktionsgleichung entstehen Ameisensäure sowie Schwefelsäure.



Die Ameisensäure ist ein natürliches Produkt und ist biologisch sehr gut abbaubar. THPO ist biologisch abbaubar und wird zu CO₂ und Biomasse umgesetzt. Wieviel THPS bereits während der Behandlung mineralisiert wurde, kann aufgrund fehlender Messergebnisse nicht gesagt werden.

Die eingesetzte Menge an Wasserstoffperoxid würde theoretisch ausreichen um 4 t THPS zu oxidieren, was etwa der 10-fachen Menge der nach Abschluss der Behandlung verbleibenden Menge an THPS entspricht.

Das überschüssige Wasserstoffperoxid wird sowohl chemisch als biologisch rasch zu Wasser und Sauerstoff umgesetzt, da zahlreiche, im Wasser vorhandene Bakterien das Enzym Katalase besitzen, welches diese Reaktion durchführt.

Tab. 7 Massenbilanz der nicht-oxidierenden Behandlung

Stoff	Molmasse [g/Mol]	eingesetzte Menge [kg]	eingesetzte Menge [Mol]	entstehende Menge [Mol]	entstehende Menge [kg]	geschätzte Frachten aus Messwerten [kg]
THPS	406	2'100	5'200		0	
H ₂ O ₂	34	1'300	38'000		0	
THPO	140	0		10'400	1'460	
Phosphat	95					800
Ameisensäure	46			10'400	480	
H ₂ SO ₄	98			5'200	507	
Sulfat	96					1'300
H ₂ SO ₄ einge- tragen durch Wasserkondi- tionierung	98	645			645	

Die gemessene Fracht an Gesamtposphor bestand grösstenteils aus THPO (THPO wird im Aufschluss zu Phosphat aufgeschlossen).

Die ins Hauptkühlwasser VC eingetragene Sulfatfracht betrug ca. 1'000 kg (Differenz von frischem Kühlwasser zu Abflut), was ungefähr mit der Fracht über den Eintrag durch die Umwandlung von THPS zu THPO und über Schwefelsäure zur Wasserkonditionierung von insgesamt ca. 1'150 kg übereinstimmt.

Im Verlauf der Behandlung wurde die Toxizität mittels Leuchtbakterientest überwacht. Nach Abschluss der Behandlung konnte im Hauptkühlwasser VC und im Nebenkühlwasser auch bei einer 2-fachen Verdünnung keine Toxizität mehr festgestellt werden.

Zusätzlich wurde die Toxizität mit dem Ames-Test (Mutagenitätstest) überwacht. Nach der Behandlung konnte im Hauptkühlwasser keine Toxizität festgestellt werden.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass durch die Restbiozidvernichtung das THPS zu deutlich mehr als 98% eliminiert werden konnte und somit die in den Rhein eingetragene Menge an THPS sehr gering war. Insgesamt dürfte eine Menge von maximal 1'460 kg THPO in den Rhein eingetragen worden sein. Im Hauptkühlwasser VC und im Nebenkühlwasser VF konnte keine aquatische Toxizität festgestellt werden. Ein Vergleich der emittierten Stoffe mit der normalen Fracht im Rhein wird in Kapitel 3.5.3 gemacht.

3.5.3 Vergleich mit Werten aus der Rheinüberwachungsstation Weil am Rhein

Für AOX, Gesamtposphor, Chlorid und Sulfat sind von der Überwachungsstation Weil am Rhein durchschnittliche Konzentrationswerte im Rhein für das Jahr 2009 vorhanden. Mit dem durchschnittlichen Rheinabfluss von 963 m³/s im Jahr 2009 können damit die Stofffrachten abgeschätzt werden.

Tab. 8 Abgeschätzter Anteil der Fracht aus dem KKL an der gesamten Fracht im Rhein

Stoff	durchschnittliche Konz. Rhein [mg/l]	Gesamtfracht im Rhein [t/a]	Fracht aus KKL [t]	Anteil KKL [%]
AOX	0.0052	158	0.018	0.01
Gesamtposphor	0.05	1'747	0.322	0.02
Chlorid	12.4	376'577	1.600	0.004
Sulfat	25.9	786'561	2.100	0.003

Die Frachten aus der Biozidbehandlung sind im Vergleich mit den Jahresfrachten im Rhein sehr gering. Nimmt man vereinfachend an, dass sämtliche Emissionen aus der Biozidbehandlung innerhalb einer Woche in den Rhein emittiert wurden und vergleicht dies mit den durchschnittlichen Wochenfrachten, so liegen die Anteil aus dem KKL zwischen 0.5 % für AOX und 0.02% für Chlorid.

Es ist zu bemerken, dass sich bei der in Tab. 8 aufgeführten Gesamtposphor nicht um Phosphat, sondern um im THPO enthaltenes Phosphat handelt. Die 322 kg stellen also organisch gebundenen Phosphor dar.

3.6 Abschätzung des zeitlichen Verlaufs der Schadstoffkonzentrationen

3.6.1 Freies Chlor

Durch die Zugabe von Natriumhypochlorit werden im Hauptkühlwasser Chlorradikale gebildet. Ein Teil dieses freien Chlors verbleibt unumgesetzt im Hauptkühlwasser (siehe Abschnitt Prozessüberwachung).

Der Abfall der Konzentrationsmesswerte für das freie Chlor im Hauptkühlwasser wurde gemäss einer Reaktion 1. Ordnung durch ein Konzentrationsmodell beschrieben (Abb. 7). Aus den letzten Messwerten vor der Thiosulfatzugabe (1.9 mg/l bzw. 1.2 mg/l) kann grob eine Halbwertszeit für den Zerfall von ca. 30 Minuten abgeschätzt werden.

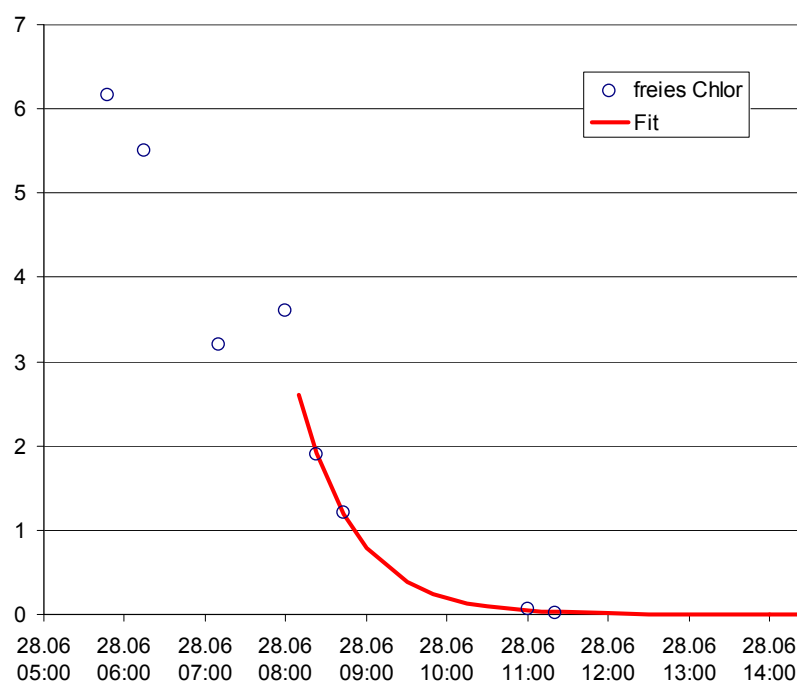


Abb. 7 Fit der letzten vier gemessenen Aktivchlorkonzentrationen.

Aus diesen modellierten Konzentrationen und der gemessenen Abflut wurde die Fracht des freien Chlors berechnet. Im Anschluss an die oxidierende Behandlung werden gemäss dieser Modellierung maximal 0.22 g/h mit der Abflut aus dem Hauptkühlwasser entfernt. Dieser Wert fällt rasch auf $<10^{-6}$ g/h ab (16 Stunden nach der letzten Chlorzugabe).

Die Fracht an freiem Chlor, die mit der Abflut in den Rhein ausgetragen wurde, betrug bis zum 5. Juli 2011 in der Summe ca. 0.3 g.

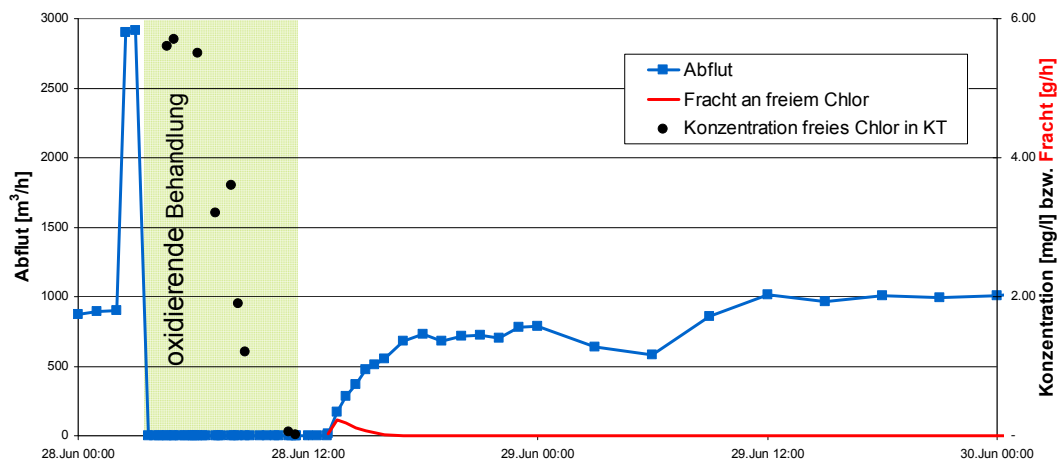


Abb. 8 Verlauf der Konzentration an freiem Chlor in der Abflut des Hauptkühlwassers (Rechnung)

3.6.2 Adsorbierbare organisch gebundene Halogene (AOX)

Die Zugabe von Natriumhypochlorit führt zur Bildung von Chlorradiikalen im Hauptkühlwassersystem. Diese Chlorradiikale reagieren unter anderem mit dem im Kühlwasser enthaltenen organischen Verbindungen unter Bildung von Chlor-organischen Verbindungen. Analytisch wird der Chlorgehalt des adsorbierbaren Teils dieser Verbindungen im Summenparameter AOX zusammengefasst (Einheit mg Cl/I).

In Abb. 9 sind die gemessenen AOX-Konzentrationen im Hauptkühlwasser angegeben. Mit den ebenfalls bekannten Werten für die Abflut kann die Fracht an AOX in der Abflut berechnet werden. Die AOX-Konzentration in der Kühlturmtasse betrug zum Ende der Natriumhypochlorit-Behandlung ca. 1 mg Cl/I, dies entspricht einer Masse von ungefähr 18 kg Chlor als AOX. Mit der Abflut der Kühlturmtasse wurden zu Anfang ca. 450 g Cl/h als AOX aus dem Hauptkühlwasser entfernt. Nach der nicht-oxidierenden Behandlung (keine Abflut) sank die Fracht von maximal 80 g Cl/h auf weniger als 10 g/h am 5. Juli (7 Tage nach Beendigung der oxidierenden Behandlung).

Der Peak vor der nicht-oxidierenden Behandlung stammt von der erhöhten Abflut, die zur Absenkung des Wasserstandes in der Kühlturmtasse eingestellt wurde.

Die Fracht an AOX, die gesamthaft mit der Abflut ausgetragen wurde, betrug bis zum 5. Juli 2011 in der Summe ca. 18 kg.

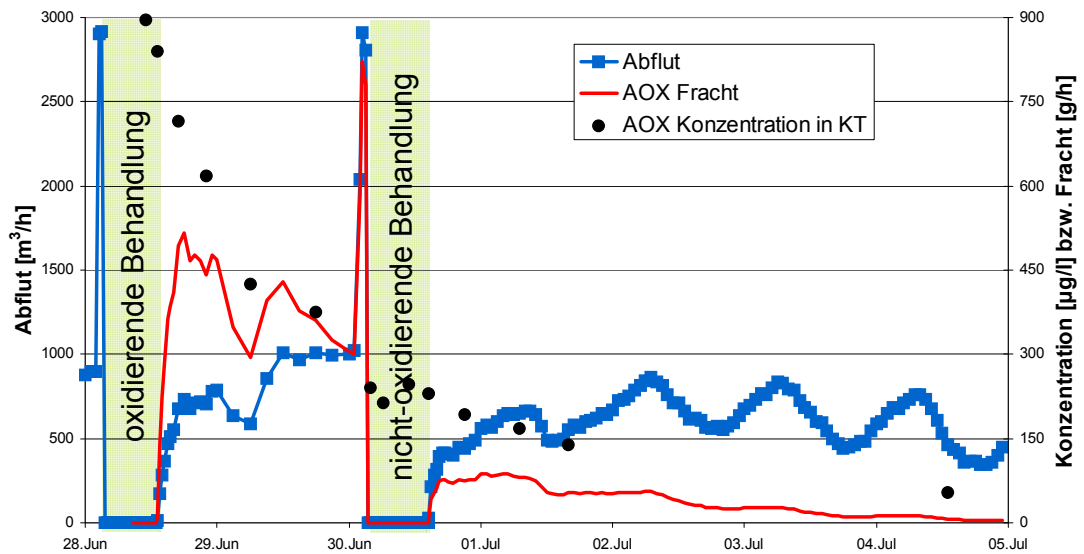


Abb. 9 Verlauf der gemessenen AOX-Konzentration in der Kühlturmtonne (KT) und in der Abflut erwartete Fracht

3.6.3 THPO

THPO ist das Abbauprodukt des Biozids THPS. Obwohl THPS schon mit Luftsauerstoff zu THPO umgewandelt wird, wurde zum Abschluss der nicht-oxidierenden Behandlung dem Hauptkühlwasser Wasserstoffperoxid zugesetzt. Die in 3.5.2 gezeigte Reaktion führt dann quantitativ zur Bildung von THPO aus THPS.

Zur Berechnung der THPO-Fracht in der Abflut des Hauptkühlwassers ist also nur die eingesetzte Menge an THPS und die Abflutmenge massgebend. In Abb. 10 ist der Verlauf der Fracht in der Abflut dargestellt. Direkt nach Beendigung der Behandlung betrug der Wert annähernd 30 kg/h um dann nach fünf Tagen auf ca. 2 kg/h abzufallen. Bei Annahme einer konstanten Abflut von ca. 600 m³/h ab dem 5. Juli sank die im Kühlkreislauf enthaltene THPO-Konzentration erst am 11. Juli unter 0.02 mg/l (11 Tage nach dem Zusatz der 2'100 kg THPS). Zu diesem Zeitpunkt befanden sich dann rechnerisch noch immer ca. 500 g THPO im Hauptkühlwasser. Erst 8 Tage später sank dieser Wert auf unter 1 g.

Die Fracht an THPO, die gesamthaft mit der Abflut ausgetragen wurde, beträgt bis zum 8. Juli 2011 in der Summe ca. 1'306 kg.

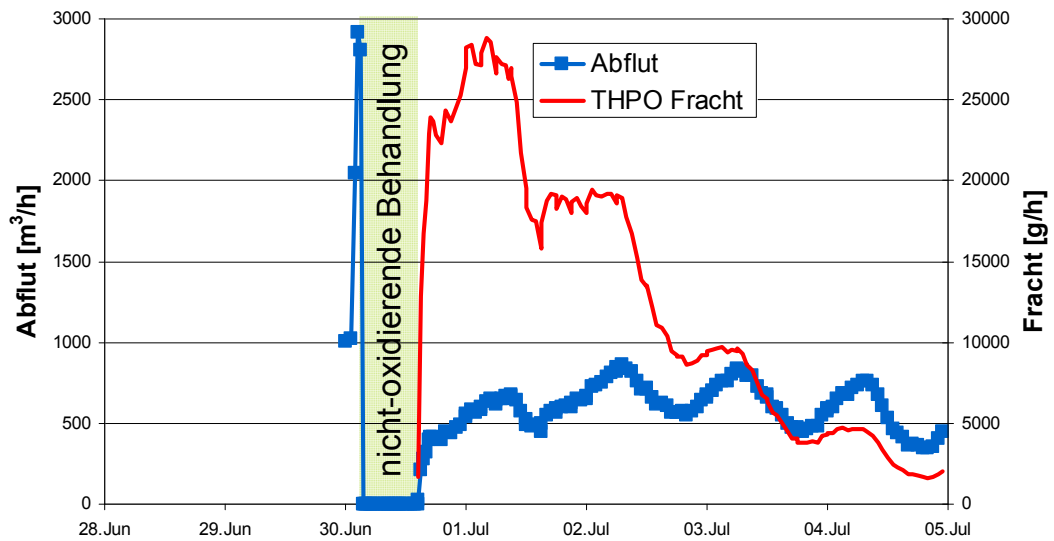


Abb. 10 Verlauf der erwarteten THPO-Fracht in der Abflut des Hauptkühlwassers

3.7 Grobe Abschätzung der Rheinbelastung

Die Abflut des Hauptkühlwassers (VC) wird in das Nebenkühlwasser (VF) geleitet. Anschliessend wird das Nebenkühlwasser in den Rhein abgegeben (siehe Abb. 1). Die Verdünnung des Hauptkühlwassers im Nebenkühlwasser hängt von den Abflussverhältnissen ab, diese sind für den Zeitraum der Biozidbehandlungen in Abb. 11 gezeigt. Die Verdünnung beträgt im Mittel 1:10.

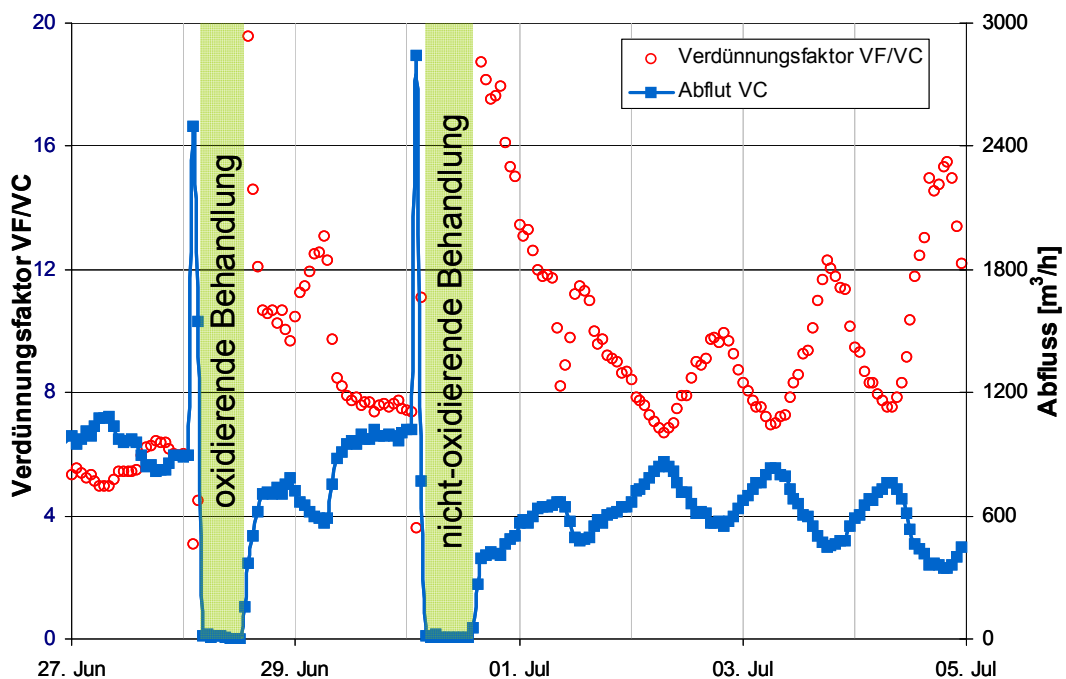


Abb. 11 Verdünnung des Hauptkühlwassers (VC) im Nebenkühlwasser (VF)

Sowohl der Abfluss im Rhein als auch die Menge des abgefluteten Kühlwassers waren während und nach der Behandlung nicht konstant. Deshalb wird die grobe Abschätzung mit durchschnittlichen Werten für die beiden Massenströme durchgeführt.

Die Studie der Eawag mit dem Rheinalarmmodell [11] zeigt, dass die vollständige Durchmischung des eingeleiteten Kühlwassers mit dem Rheinwasser bei einem mittleren Abfluss ($1'131 \text{ m}^3/\text{s}$) erst etwa 55 km unterhalb der Einleitstelle (also etwa am Kraftwerk Birsfelden) erreicht wird (siehe Abb. 12).

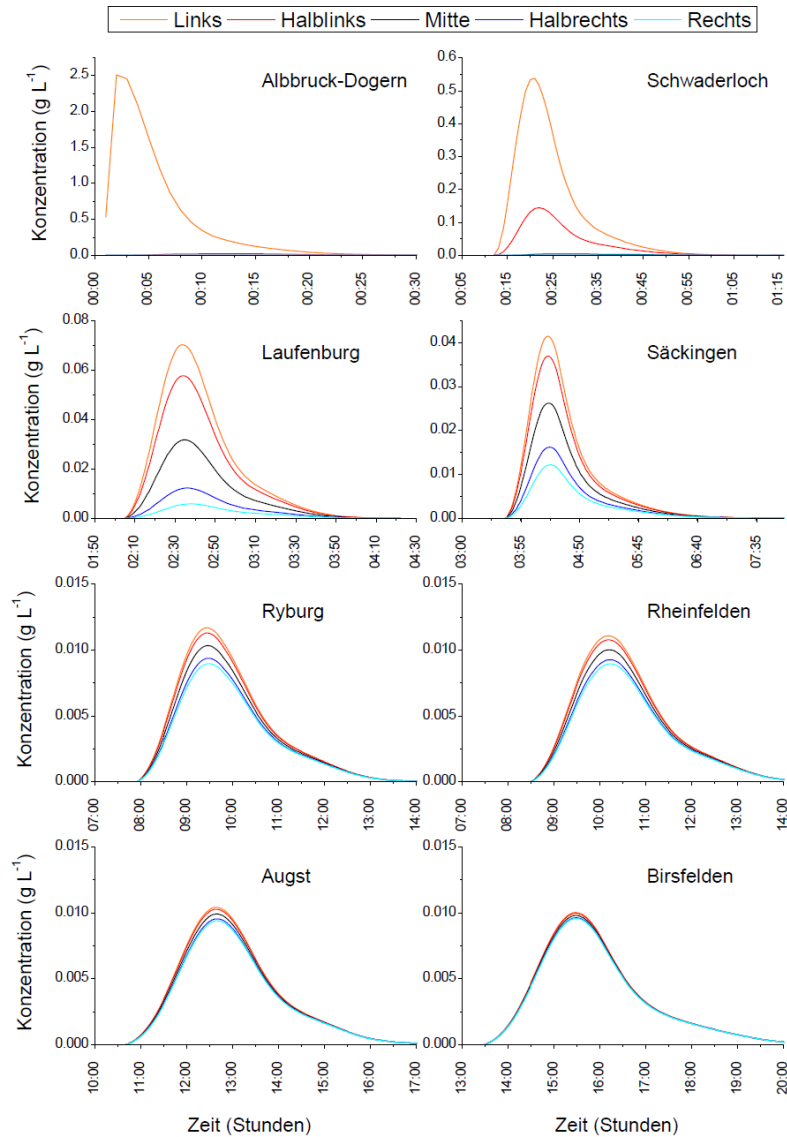


Abb. 12 Simulierte Konzentrationen an verschiedenen Stellen im Rhein. Berechnungen für einen mittleren Abfluss von $1'131 \text{ m}^3/\text{s}$ (aus [11]).

Tab. 9 fasst die Grobabschätzung der maximalen Konzentrationen der Schadstoffe zusammen, die sich theoretisch bei vollständiger Vermischung mit dem Rheinwasser ergeben. Dabei werden für die Schadstoffkonzentrationen die maximalen bekannten Werte im Hauptkühlwasser verwendet. Die Verdünnungen des Kühlwassers mit dem Rheinwasser sind für eine angenommenen Abfluss des VC von

600 m³/h und einen mittleren Abfluss des Rheins von 1'000 m³/s angegeben. Ein Abbau der Spezies entlang der Fließstrecke von der Einleitstelle bis nach Weil am Rhein ist dabei nicht berücksichtigt.

Tab. 9 Maximal erwartete Konzentrationen in Weil am Rhein (grobe Abschätzung bei vollständiger Durchmischung)

		maximale Konzentration im VC nach der Behandlung (bei Abflut >0 m ³ /h)	im Rhein bei Weil am Rhein	
			Verdünnung VC im Rhein	maximale Konzentration
freies Chlor ¹	µg/l	20	1:6'000	0.0033
AOX ²	µg/l	839	1:6'000	0.14
THPO ³	µg/l	58'400	1:6'000	9.7

¹ letzter Messwert im VC, gleichzeitig Bestimmungsgrenze des Verfahrens

² Messwert im VC bei Beginn der Abflut

³ berechneter Wert bei vollständiger Umsetzung des THPS zu THPO in 25'000 m³ Kühlwasser

Die maximalen Konzentrationen im Rheinwasser von freiem Chlor und AOX liegen rechnerisch deutlich unterhalb von 1 µg/l, die maximale THPO-Konzentration liegt jedoch mit ca. 10 µg/l darüber. Lokal, d.h. in geringerer Entfernung von der Einleitstelle werden sich jedoch wegen der nicht vollständigen Durchmischung des abgefluteten Kühlwassers mit dem Rheinwasser höhere Konzentrationen einstellen.

Im Bericht der IAWR [14] wird eine maximale THPO-Konzentration von ca. 1.6 µg/l im Rheinverlauf bei Karlsruhe am 5. Juli und 1 µg/l bei Bad Honnef am 8. Juli (nach Zufluss von Neckar, Main und Mosel) angegeben. Diese liegt also etwa eine Größenordnung tiefer als die vorhergesagte Konzentration für den Standort Weil am Rhein. Detaillierte Berechnungen unter Berücksichtigung der tatsächlichen Werte für die abgeflutete Kühlwassermenge und der darin enthaltenen Stofffrachten finden sich im Kapitel 4.3.

4 Chemische Risikoabschätzung für den Rhein

4.1 Stoffeigenschaften von Natriumhypochlorit, THPS und der relevanten Abbau- und Reaktionsprodukte (THPO, AOX)

4.1.1 Physikalisch-chemische Eigenschaften

Natriumhypochlorit

Natriumhypochlorit kommt in Form einer wässrigen Lösung mit einem Gehalt von 13-16% in den Handel. Die Lösung ist nicht stabil und entlässt in offenen Gefäßen Chlorgas an die Umgebung. Natriumhypochlorit kann durch abiotische, z. B. chemische oder photolytische Prozesse abgebaut werden. Wie bereits im Kapitel 2.2 beschrieben, setzt Natriumhypochlorit Chlorradikale frei, welche rasch mit oxidierbaren Stoffen reagieren (organische Stoffe, Ammonium, Reduktionsmittel). Dabei entstehen chlorierte Verbindungen, unter anderem AOX; siehe unten.

Eine Anreicherung von Natriumhypochlorit in Organismen, Sedimenten und Böden ist nicht zu erwarten. Gelangt Natriumhypochlorit in die Umwelt, ist mit einer raschen Elimination zu rechnen. Im Kapitel 3.6.1 wurde die Halbwertszeit der Elimination von Chlor in der Kühlturmtasse auf grob 30 Minuten geschätzt. Zur Elimination von Natriumhypochlorit in der Industrie werden gezielt Reduktionsmittel wie Natriumsulfit oder Natriumthiosulfat eingesetzt.

AOX

AOX (adsorbierbare organisch gebundene Halogene) entsteht bei der Anwendung von Natriumhypochlorit in Gegenwart von oxidierbaren organischen Verbindungen. AOX ist keine einzelne Verbindung sondern eine Vielzahl von Stoffen welche gemeinsame Merkmale aufweisen und sich über die verwendete Analytik definiert (an Aktivkohle adsorbierbare Stoffe, welche Halogenatome ausser Fluor enthalten). Die Chlorierung von organischen Molekülen erfolgt leichter bei Stoffen mit kurzen Kohlenstoffketten. Es entstehen beispielsweise Verbindungen wie Chlorphenole, Chloracetaldehyd, Chloracetonitrile und Chloressigsäuren. Auch entstehen bei der Chlorierung Verbindungen wie Chloroform, die jedoch flüchtig sind und daher nicht als AOX gemessen werden [19].

Da halogenierte Verbindungen generell relativ schlecht biologisch abbaubar sind, ist deren Verweilzeit in der Umwelt hoch. Die über den AOX-Wert erfassten Stoffe können, je nach betrachteter Verbindung, prinzipiell an Böden und Sedimente adsorbieren, womit ein Potential für Bioakkumulation nicht ausgeschlossen werden kann.

THPS

THPS ist ein ionisches Biozid mit geringer Flüchtigkeit und einer hohen Wasserlöslichkeit (THPS ist mit Wasser mischbar). Der Oktanol-/Wasserverteilungskoeffizient ($\log K_{ow}$) beträgt -9.8. THPS adsorbiert weder an mineralische noch an organische Oberflächen und hat kein Potenzial für Bioakkumulation. Eine Belastung von Sedimenten durch Adsorption ist nicht zu erwarten. THPS wird in Gegenwart von Luftsauerstoff rasch zum Hauptabbauprodukt THPO umgewandelt (siehe auch Kapitel 2.3). THPS wird durch Hydrolyse, Photolyse und Biodegradation abgebaut. Die Biodegradation führt zur Mineralisierung von THPS. In Grundwasser wird THPS mit einer Halbwertszeit von ca. 6 Tagen mineralisiert (Bildung von 69.6% CO_2 in 21 Tagen, [8]).

Unter anaeroben Bedingungen wird THPS ebenfalls zu THPO als Hauptabbauprodukt umgewandelt. Die Halbwertszeit bei einem pH-Wert von 7.7 und bei 23°C beträgt ca. 6 Tage [16].

Zur vollständigen Elimination von THPS werden gezielt Oxidationsmittel wie Wasserstoffperoxid eingesetzt.

THPO

THPO ist das Hauptabbauprodukt von THPS. THPO ist wenig flüchtig und sehr gut wasserlöslich. Der $\log K_{ow}$ beträgt -4.5. THPO besitzt kein Potenzial für Bioakkumulation. Aufgrund seiner Eigenschaften wird keine Adsorption an Sedimente und Bo-

den erwartet. THPO wird rasch mikrobiell mineralisiert. In Versuchen in einer Wasser/Sediment-Suspension wurde eine Halbwertszeit von 2 Tagen beobachtet. Die Mineralisation von THPO durch den biologischen Abbau führt zur Bildung von CO₂, Biomasse und Phosphat [10].

Als zweites Abbauprodukt von THPS ist Bishydroxymethylphosphorsäure (BMPA) bekannt, welches aber im Vergleich zu THPO mengenmässig eine untergeordnete Rolle spielt. Obwohl keine Stoffdaten für BMPA verfügbar waren, kann aufgrund der Struktur angenommen werden, dass BMPA ähnliche Stoffeigenschaften wie THPO aufweist.

4.1.2 Ökotoxikologische Eigenschaften

Im Rahmen von ökotoxikologischen Testverfahren werden die Effekte von chemischen Stoffen auf Wasserorganismen untersucht. Mit den erzielten Resultaten können Stoffe hinsichtlich ihrer Umweltgefährlichkeit eingestuft und falls notwendig gekennzeichnet werden. Mit den Daten aus diesen Testverfahren werden für einen Stoff auch diejenige Konzentration abgeleitet, die auch unter ständiger Belastung mit dem Stoff zu keinen Effekten für die Wasserorganismen führt. Für die Ableitung dieser sog. predicted no effect concentration (PNEC) werden Sicherheitsfaktoren angewendet. Die Vorgaben dazu stammen aus einer Leitlinie der Europäischen Union zur Bewertung von ökotoxikologischen Daten [22] im Rahmen der Chemikalienverordnung REACH. Die Tabelle mit den Sicherheitsfaktoren zur Ableitung des PNEC-Werts ist dieser REACH-Leitlinie [22] entnommen (siehe Tab. 10).

Die Grösse des Sicherheitsfaktors wird durch die Qualität der Daten bestimmt. Es werden bevorzugt Daten aus chronischen Tests verwendet. Liegen nur Daten aus akuten Tests vor, können diese allerdings mit einem entsprechend höheren Sicherheitsfaktor zur Ableitung des PNEC-Werts verwendet werden.

Tab. 10 Sicherheitsfaktoren zur Ableitung des PNEC-Werts
entnommen aus einer REACH-Leitlinie [22]

Available data	Assessment factor
At least one short-term L(E)C ₅₀ from each of three trophic levels (fish, invertebrates (preferred <i>Daphnia</i>) and algae) (i.e. base set)	1000
One long-term EC ₁₀ or NOEC (either fish or <i>Daphnia</i>)	100
Two long-term results (e.g. EC ₁₀ or NOECs) from species representing two trophic levels (fish and/or <i>Daphnia</i> and/or algae)	50
Long-term results (e.g. EC ₁₀ or NOECs) from at least three species (normally fish, <i>Daphnia</i> and algae) representing three trophic levels	10
Species sensitivity distribution (SSD) method	5-1 (to be fully justified case by case) ⁵⁾
Field data or model ecosystems	Reviewed on a case by case basis ⁶⁾

Die wichtigsten projektrelevanten Punkte aus Tab. 10 sind die folgenden:

- liegen nur die **Daten zur akuten aquatischen Toxizität** (Basisset mit Algen, Daphnien und Fischen), d.h. die LC₅₀/EC₅₀-Werte vor, wird der PNEC-Wert über einen Faktor **1000** vom tiefsten LC₅₀/EC₅₀-Wert abgeleitet;

- liegt nur **ein Wert zur chronischen Toxizität**, d.h. sog. NOEC- oder EC₁₀-Werte vor (zwingend Fische oder Daphnien; Werte für Algen allein sind nicht ausreichend) kann ein Faktor **100** angewendet werden;
- liegen **zwei chronische Werte** vor (Algen und/oder Daphnien und/oder Fische), reicht ein Sicherheitsfaktor von **50**;
- bei **drei chronischen Werten** (Algen, Daphnien und Fische) ist der Sicherheitsfaktor nur noch **10**

Die PNEC-Werte für die in dieser Studie relevanten Stoffe wurden entweder den entsprechenden EU-Risikobewertungsberichten entnommen oder wurden basierend auf Daten mit den Sicherheitsfaktoren gemäss Tab. 10 abgeleitet.

Es gilt zu beachten, dass die PNEC-Werte für die Bewertung einer chronischen (immerwährenden) Belastung im Rahmen einer Risikobewertung ausgelegt sind. Eine kurzfristige Überschreitung des PNEC-Werts führt daher nicht zwangsläufig zu nachteiligen Effekten in der Umwelt. Bei kurzfristigen Belastungen ist eine Überschreitung um einen Faktor 10 tolerierbar. Diese kurzfristigen Belastungen (korrekt: "intermittent release" = periodische oder sporadische Freisetzung) dürfen jedoch gemäss einer weiteren REACH-Leitlinie [23] nicht mehr als 12 mal pro Jahr und für jeweils nicht länger als 24 Stunden auftreten.

Natriumhypochlorit

Die ökotoxikologischen Eigenschaften für Natriumhypochlorit wurden im Rahmen der EU-Risikobewertung zusammengestellt (Tab. 11). Aus diesen Toxizitätsdaten berechnet die Autoren einen **PNEC-Wert für Natriumhypochlorit von 0.03 µg TRC/l** (TRC = Total Residual Chlorine = gesamtes freies Chlor) [19].

AOX

Wie in Abschnitt 4.1.1 erwähnt, entsteht AOX bei der Anwendung von Natriumhypochlorit in Gegenwart von oxidierbaren organischen Verbindungen. Da es sich bei AOX nicht um eine definierte Verbindung handelt, wird für diese Arbeit im Sinn einer worst-case Annahme die Ökotoxizität stellvertretend durch Chloressigsäure dargestellt.

Die ökotoxikologischen Eigenschaften für Chloressigsäure wurden im Rahmen einer EU-Risikobewertung zusammengestellt. Die EU leitet einen **PNEC-Wert für Chloressigsäure von 0.58 µg/l** ab [20].

Im Rahmen dieses Projekts wurde als worst-case **für AOX der PNEC-Wert von 0.58 µg/l** übernommen. Dieser Wert dürfte die Toxizität des in der Kühlturmtasse gebildeten AOX deutlich überschätzen.

Tab. 11 Natriumhypochlorit: Effekte auf Wasserorganismen

Wasserorganismen	Exposition	Toxizitätsdaten
Fische	akut	96 bzw. 168 Std. LC ₅₀ : 60 bzw. 33 µg TRC/l (Mortalität)
	chronisch	134 Tage NOEC: 5 µg TRC/l (Wachstum)
Daphnien	akut	24 Std. LC ₅₀ : 5 µg FAC/l (Immobilisierung)
<i>Ceriodaphnia</i>	chronisch	21 Tage NOEC: 32 µg/l (Reproduktion)
Algen	chronisch	7 Tage NOEC: 5 µg TRC/l 28 Tage NOEC: 2.1 µg TRC/l (Biomasseproduktion)
Muscheln	chronisch	36 Tage LC ₅₀ : 50 µg/l (Mortalität)
Zooplankton	Mesokosmos chronisch	24 Tage NOEC: 1.5 µg TRC/l (Zooplanktondichte)

Natriumthiosulfat

Natriumthiosulfat, welches als Reduktionsmittel zur Restchlorvernichtung eingesetzt wird, hat keine signifikanten Wirkungen auf Wasserorganismen. Gemäss Registrierungsdaten auf der Website der Europäischen Chemikalienagentur ECHA [21] wird **für Natriumthiosulfat ein PNEC-Wert von 800 µg/l** abgeleitet.

THPS

Die ökotoxikologischen Eigenschaften für THPS wurden 2010 in einem Beurteilungsbericht von Health Canada [8] zusammengefasst.

Die ökotoxikologischen Eigenschaften umfassen einerseits die biologische Abbaubarkeit resp. Biotransformation als auch die ökotoxischen Wirkungen auf Wasserorganismen.

Aerobe und anaerobe Wasser/Boden-Biotransformationsstudien haben gezeigt, dass THPS in der aquatischen Umwelt schnell zu CO₂ mineralisiert wird. Die Halbwertszeiten (DT₅₀) im aeroben und anaeroben Milieu waren 6 resp. 5 Tage. Geringe Anteile an THPO wurden im Überstand in diesen Biotransformationsstudien gemessen. Batchtests haben gezeigt, dass THPS nicht an die Sedimente adsorbiert und daher in der Wasserphase verbleibt, wo der Stoff abgebaut wird. [8].

Die Beurteilung der aquatischen Toxizität kann auf der Basis der Daten mit fünf Süßwasserspezies (Daphnien, 2 Fische, einzellige Grünalgen und Wasserlinsen) erfolgen, die durch Health Canada [8] aufgelistet wurden (Tab. 12).

Konzentrationen, bei denen längerfristig keine nachteiligen Wirkungen zu erwarten sind (predicted-no-effect-concentration, PNEC), können basierend auf den Daten aus kurzfristigen (akuten) und längerfristigen (chronischen) Tests über Sicherheitsfaktoren abgeleitet werden.

Die empfindlichsten Organismen in akuten Tests sind die Algen und die Daphnien. Die Fische reagieren weniger empfindlich auf THPS. Für Algen und Daphnien liegen auch chronische NOEC-Werte vor Tab. 12. Unter Berücksichtigung der Vorgaben der EU-Chemikalienverordnung REACH [22] kann ein PNEC-Wert bei Vorlie-

gen von zwei chronischen NOEC-Werten mit einem Faktor 50 aus dem tiefsten Wert berechnet werden (siehe auch Tab. 10).

Der tiefste NOEC-Wert wurde bei den Daphnien beobachtet. Der 21 Tage NOEC-Wert für die Reproduktion beträgt 32 µg/l (Tab. 12). Daraus berechnet sich ein **PNEC-Wert für THPS von 0.64 µg/l**.

Tab. 12 THPS: Effekte auf Wasserorganismen

Wasserorganismen		Exposition	Toxizitätsdaten
Fische	Regenbogenforelle	akut	96 Std. LC ₅₀ : 65.8 bis 110 mg/l 96 Std. NOEC: 13.6 mg/l (Mortalität)
	Sonnenbarsche	akut	96 Std. LC ₅₀ : 67.4 bis 208 mg/l 96 Std. NOEC: 67.4 mg/l (Mortalität)
Daphnien	<i>Daphnia magna</i>	akut	48 Std. EC ₅₀ : 19.4 mg/l 48 Std. NOEC: 10.4 mg/l (Immobilisierung)
		chronisch	21 Tage NOEC: 32 µg/l (Reproduktion)
Algen	<i>Pseudokirchneriella subcapitata</i>	akut/chronisch	96 Std. EC ₅₀ : 204 µg/l 96 Std. NOEC: 63 µg/l (Biomasseproduktion)
Pflanzen	<i>Lemna minor</i> (Wasserlinse)	akut/chronisch	7 Tage EC ₅₀ : 4 mg/l 7 Tage NOEC: 0.625 mg/l

THPO

Die ökotoxikologischen Eigenschaften für THPO wurden 2011 in einem Bericht von Enrici und Fraysse [10] zusammengefasst.

Die ökotoxikologischen Eigenschaften umfassen einerseits die biologische Abbaubarkeit resp. Biotransformation als auch die ökotoxischen Wirkungen auf Wasserorganismen.

Die von Health Canada [8] zitierten Biotransformationsstudien mit THPS haben gezeigt, dass nur geringe Mengen an THPO akkumulieren. THPO dürfte daher auch weitgehend biologisch abgebaut werden. THPO adsorbiert nicht an die Sedimente und verbleibt daher in der Wasserphase.

Die Beurteilung der aquatischen Toxizität kann auf der Basis der Daten mit drei Süswasserspezies (Daphnien, Regenbogenforelle und einzellige Grünalgen) erfolgen (Tab. 13).

Für THPO liegen nur die chronischen Daten für die Algen vor. Gemäss den REACH-Vorgaben (siehe auch Tab. 10) können daher diese Daten nicht zur Ableitung des PNEC-Werts verwendet werden. Aus dem tiefsten EC₅₀ bzw. LC₅₀-Wert aus dem Datenset mit Algen, Daphnien und Fischen lässt sich daher gemäss REACH [22] der PNEC-Wert über einen Sicherheitsfaktor von 1000 ableiten. Aus dem EC₅₀-Wert von >100 mg/l für Algen lässt sich demzufolge ein **PNEC-Wert für THPO von >100 µg/l** abschätzen.

Tab. 13 THPO: Effekte auf Wasserorganismen

Wasserorganismen		Exposition	Toxizitätsdaten
Fische	Regenbogenforelle	akut	96 Std. LC ₅₀ : >5'000 mg/l (Mortalität)
Daphnien	<i>Daphnia magna</i>	akut	48 Std. EC ₅₀ : >1'000 mg/l (Immobilisierung)
Algen	<i>Desmodesmus subspicatus</i>	akut/chronisch	96 Std. EC ₅₀ : >100 mg/l 96 Std. NOEC: >100 mg/l (Wachstumsrate)

Es gilt zu beachten, dass bei den Algen nicht höher als bis zu einer THPO-Konzentration von 100 mg/l geprüft wurde. Daher wird die EC₅₀ mit >100 mg/l angegeben und konsequenterweise wird ein PNEC-Wert von >100 µg/l abgeleitet (Sicherheitsfaktor von 1000). Marine Kieselalgen weisen jedoch eine deutlich höhere EC₅₀ von ca. 2'000 mg/l auf.

Der hohe EC₅₀-Wert für die marinen Kieselalgen sowie die Angabegrenze im Algentest gemäss Tab. 13 von >100 mg/l weisen darauf hin, dass der PNEC-Wert für THPO höher als 100 µg/l liegen dürfte. Da THPO nicht mehr biologisch aktiv ist, ist eine spezifische Algentoxizität wie bei THPS nicht mehr gegeben. Es ist daher zu erwarten, dass die EC₅₀ für Algen um einiges höher als 100 mg/l liegen dürfte. Der abgeleitete PNEC-Wert von >100 µg/l entspricht daher einem worst-case. Eine kurzfristige moderate Überschreitung dieses PNEC-Werts führt daher nicht zu negativen Effekten auf die aquatische Umwelt.

4.1.3 Zusammenfassung der ökotoxikologischen Eigenschaften

Die zuvor abgeleiteten PNEC-Werte werden im Rahmen der Risikobewertung für die aquatische Umwelt (Rhein) in Abschnitt 4.4 verwendet. Die PNEC-Werte sind in Tab. 14 zusammengefasst.

Tab. 14 PNEC-Werte: Übersicht

Stoff	PNEC-Wert	Sicherheitsfaktor ²
Natriumhypochlorit	0.03 µg TRC/l	50 (EU Risikobewertung)
AOX (am Beispiel Chloressigsäure)	0.58 µg/l	10 (EU Risikobewertung)
Natriumthiosulfat	800.00 µg/l	¹
THPS	0.64 µg/l	50 (eigene Ableitung)
THPO	>100.00 µg/l	1000 (eigene Ableitung)

¹ aus den Registrierungsdaten auf der Website der Europäischen Chemikalienagentur kann kein Sicherheitsfaktor abgeleitet werden

² verwendeter Sicherheitsfaktor für die Abschätzung des PNEC-Wertes

4.1.4 Toxikologische Eigenschaften

Bei Schadstoffen in der Umwelt spricht man bei der Risikoabschätzung für den Menschen von der tolerierbaren Tagesdosis (*engl.* tolerable daily intake, TDI). Unter Berücksichtigung der WHO-Konvention eines Körpergewichts von 60 kg und einer täglich konsumierten Trinkwassermenge von 2 Litern kann aus dem TDI ein toxizitätsbasierter Trinkwasserwert abgeleitet werden. Im Rahmen dieses Projekts wird angenommen, dass der TDI zu 100% aus dem Trinkwasser ausgeschöpft werden

kann; d.h. es bestehen keine weiteren Quellen für diese Stoffe in der Nahrung oder in der Luft. Bei absichtlich zugegebenen Stoffen, wie beispielsweise den Pflanzenschutzmittelrückständen auf Nahrungsmitteln, spricht man von einer erlaubten Tagesdosis (*engl.* acceptable daily intake, ADI). Die USEPA verwendet bei den nicht-krebserzeugenden Stoffen den Begriff „Referenzdosis“ (*engl.* reference dose, RfD).

TDI, ADI und RfD sind vergleichbar und werden in mg/kg Körpergewicht und Tag (mg/kg/Tag) angegeben.

Natriumhypochlorit

Die USEPA legte einen toxikologischen Referenzwert (RfD) für freies Chlor von 0.1 mg/kg/Tag fest [24].

Die WHO legt eine tolerierbare tägliche Aufnahme (TDI) von 0.15 mg/kg/Tag fest [25]. Unter Berücksichtigung eines Körpergewichts von 60 kg und einer täglichen konsumierten Trinkwassermenge von 2 Litern legte die WHO einen **Richtwert für freies Chlor von 5 mg/l** fest [25].

Die Fremd- und Inhaltsstoffverordnung (FIV [17]) hat für freies Chlor in Trinkwasser einen Toleranzwert von 0.1 mg/kg festgelegt. Dieser Wert ist um einen Faktor 50 tiefer als der toxikologisch basierte Richtwert der WHO und berücksichtigt auch die Geruchsschwellengrenze für freies Chlor.

AOX

Wie in Abschnitt 4.1.2 wird für AOX auch bei den toxikologischen Eigenschaften als worst-case stellvertretend Chloressigsäure verwendet.

Die USEPA legte einen toxikologischen Referenzwert (RfD) für Chloressigsäure von 0.002 mg/kg/Tag fest [24]. Unter Berücksichtigung eines Körpergewichts von 60 kg und einer täglichen konsumierten Trinkwassermenge von 2 Litern kann als worst-case ein toxizitätsbasierter Trinkwasserwert für **Chloressigsäure und damit stellvertretend für AOX von 60 µg/l** festgelegt werden.

Natriumthiosulfat

Gemäss den Registrierungsdaten unter REACH [21] wird für Natriumthiosulfat ein derived-no-effect-level (DNEL) von 14 mg/kg/Tag abgeleitet.

Die WHO führt Natriumthiosulfat bei den Lebensmittelzusatzstoffen in der Gruppe der Sulfite auf. Die festgelegte akzeptable tägliche Dosis (ADI) für diesen Gruppenparameter beträgt 0.7 mg/kg/Tag (angegeben als SO₂) [26]. Unter Berücksichtigung eines Körpergewichts von 60 kg und einer täglichen konsumierten Trinkwassermenge von 2 Litern kann daher grob ein **toxizitätsbasierter Trinkwasserwert für Natriumthiosulfat von 20 mg/l** festgelegt werden.

THPS

Das Office of Pesticide Programs der USEPA legte einen RfD von 0.016 mg/kg/Tag basierend auf einem LOEL von 5 mg/kg/Tag in einem chronischen Test mit Ratten unter Anwendung eines Sicherheitsfaktors von 300 fest [18]. Dieser RfD wurde

noch nicht vom Integrated Risk Information System (IRIS) der USEPA übernommen und gilt daher als vorläufig.

THPS ist kein Acetylcholinesterasehemmer, ist nicht genotoxisch und weist auch sonst keine weitere spezifische Toxizität auf. Der RfD-Wert kann daher zur Ableitung eines toxizitätsbasierten Trinkwasserwerts verwendet werden.

Unter Berücksichtigung eines Körpergewichts von 60 kg und einer täglichen konsumierten Trinkwassermenge von 2 Litern kann daher **ein toxizitätsbasierter Trinkwasserwert für THPS von 480 µg/l** festgelegt werden.

THPO

Die toxikologischen Eigenschaften für THPO wurden 2010 in einem Beurteilungsbericht von Health Canada [8] zusammengefasst. Nur wenige Daten sind vorhanden, aus denen sich kein TDI ableiten lässt. Die wenigen Daten weisen jedoch darauf hin, dass THPO eine geringere Toxizität als THPS aufweist. THPO ist nicht genotoxisch.

Im Sinne der Vorsorge wird empfohlen **für THPO einen toxizitätsbasierter Trinkwasserwert von 480 µg/l analog zu THPS** festzulegen.

4.1.5 Zusammenfassung der toxikologischen Eigenschaften

Die in diesem Abschnitt abgeleiteten toxizitätsbasierten Trinkwasserwerte werden im Rahmen der Risikobewertung für den Menschen in Abschnitt 4.5 verwendet. Die toxizitätsbasierten Trinkwasserwerte sind in Tab. 15 zusammengefasst.

Tab. 15 Toxizitätsbasierte Trinkwasserwerte: Übersicht

Stoff	Toxizitätsbasierter Trinkwasserwert
Natriumhypochlorit (freies Chlor)	5'000 µg/l
AOX (am Beispiel Chloressigsäure)	60 µg/l
Natriumthiosulfat	20'000 µg/l
THPS	480 µg/l
THPO ¹⁾	480 µg/l

¹⁾ im Sinne der Vorsorge gleicher Wert wie THPS

4.2 Schadstoffverhalten und Schadstofftransport

Natriumhypochlorit

Natriumhypochlorit reagiert in Wasser unter Bildung von Chlorradiikalen. Diese reagieren mit im Wasser vorhandenen oxidierbaren Verbindungen (unter anderem auch mit der Biomasse) und erreichen dadurch ihre biozide Wirkung. Die Reaktion mit organischen Verbindungen führt zur Bildung von chlororganischen Verbindungen, welche mittels des Summenparameters AOX (adsorbierbare organisch gebundene Halogene) zusammengefasst werden. Ein geringer Teil des „aktiven Chlors“ verbleibt nach der Behandlung im Wasser und wird mit dem Reduktionsmittel Natriumthiosulfat zu Natriumsulfat und Natriumchlorid umgesetzt (Restkonzentration <0.02 mg/l). Die nach der Behandlung verbleibende Konzentration wird im Rhein mit einer Halbwertszeit von ca. 0.5 Stunden weiter reduziert (siehe Kapitel 3.6.1).

AOX

AOX besteht aus einer Vielzahl von halogenierten organischen Verbindungen, welche unterschiedliche Eigenschaften aufweisen. Es ist damit zu rechnen, dass ein Teil des AOX an organisches Material adsorbiert und deshalb in Sedimenten zu finden ist. Eine Bioakkumulation einzelner Stoffe kann nicht ausgeschlossen werden. Da halogenierte Verbindungen generell eher schlecht biologisch abbaubar sind, muss damit gerechnet werden, dass ihre Konzentration im Rhein nur langsam abnehmen dürfte. Im Sinne einer konservativen Annahme wird angenommen, dass die vom KKL abgegebene Fracht im Rhein nicht abgebaut wird und auch keine Verlagerung in Sedimente stattfindet.

AOX kann sowohl aus natürlichen als auch aus anthropogenen Quellen stammen. Welche der beiden Quellen dominiert, lässt sich pauschal nicht beantworten, da es keine gesicherten Erkenntnisse über die natürlichen Synthesemengen halogenorganischer Verbindungen gibt. Halogenorganische Verbindungen aus natürlichen Quellen tragen zu einer AOX-Grundbelastung (Hintergrundkonzentration) von Böden, Grundwasser und Oberflächengewässer bei.

THPS

THPS ist sehr gut wasserlöslich und hat eine sehr geringe Flüchtigkeit. Da es zudem kaum an Partikel adsorbiert kann erwartet werden, dass THPS sich in der Umwelt vorwiegend in gelöstem Zustand im Wasser befindet. THPS ist in Wasser nicht stabil und wird durch Hydrolyse, Photolyse sowie Oxidation innerhalb kurzer Zeit in THPO umgewandelt. In der Literatur findet man einen DT_{50} -Wert für aerobe und anaerobe Gewässer von schätzungsweise fünf bis sechs Tagen [9]. Es genügt bereits die Anwesenheit von Luftsauerstoff, um THPS zum inaktiven Abbauprodukt THPO zu oxidieren.

THPO

THPO ist eine nicht-flüchtige, sehr gut wasserlösliche Substanz [10]. THPO hat keinerlei Potential zur Bioakkumulation, ist biologisch abbaubar und wird zu CO_2 und Biomasse umgesetzt. THPO dürfte deshalb im Rhein abgebaut und mineralisiert werden. Dabei entsteht Biomasse und Phosphat. THPO weist wie THPS keine Tendenz auf, an Schwebstoffen oder am Sediment zu adsorbieren.

Die Ameisensäure, welche bei der Oxidation von THPS als Nebenprodukt entsteht, ist ein natürliches Produkt und biologisch ebenfalls sehr gut abbaubar.

4.3 Abschätzung des Konzentrationsverlaufs im Rhein

Mit der Kenntnis der hydraulischen Verhältnisse sowohl im KKL (Kühlwasserabgabe) als auch im Rhein kann aus den, während und nach der Behandlung, im Kühlwasser gemessenen Konzentrationen die Belastung des Rheins abgeschätzt werden.

Kombiniert man die, in der Eawag-Studie angegebenen, 1-Minuten-Konzentrationsprofile des Rheinalarmmodells einer Stossbelastung mit den in Abb. 8 bis Abb. 10 gezeigten Schadstofffrachten der einzelnen Spezies, dann erhält man eine Vorher-

sage für den Konzentrationsverlauf im Rheinwasser. Mathematisch werden dazu die Konzentrationen im Rheinwasser an der Einleitstelle aus den Frachtab-schätzungen in der Abflut berechnet und auf 1-Minuten-Werte interpoliert. Hierbei werden für den Abfluss im Rhein die aus dem Rheinalarmmodell vorgegebenen Werte (hoch 2'277 m³/s, mittel 1'131 m³/s und niedrig 506 m³/s) verwendet.

Für die dem KKL nächstgelegenen Standorte (Schwaderloch, Laufenburg, Säckingen und Rheinfelden) muss gemäss der Eawag-Studie davon ausgegangen werden, dass das Kühlwasser noch nicht vollständig mit dem Rheinwasser vermischt ist und somit die Wassermenge, in die das Kühlwasser eingeleitet wird, geringer ist und die Konzentrationen entsprechend höher sind. In der Eawag-Studie wurde der Rhein entlang seiner Strömungsrichtung in fünf Segmente (links, halblinks, mittig, halbrechts und rechts) unterteilt, und die Konzentrationsverläufe wurden für jedes Segment separat berechnet. Normiert man die Gesamtbelastung an jedem Standort, so kann für das jeweilige Segment ein Anteil an der gesamten Schadstofffracht angegeben werden (siehe Tab. 16. 20% bei Weil am Rhein bedeuten, dass hier das Kühlwasser mit dem Rheinwasser vollständig durchmischt ist. Die jeweiligen Anteile fliessen in die Konzentrationsberechnung mit ein.

Tab. 16 Anteil der Schadstofffracht im linken der fünf Rheinsegment an den ausgewählten Standorten.

Standort	hoher Abfluss	mittlerer Abfluss	niedriger Abfluss
Weil am Rhein	20%	20%	20%
Rheinfelden	22%	23%	23%
Säckingen	29%	32%	32%
Laufenburg	35%	39%	40%
Schwaderloch	55%	65%	66%

Anschliessend werden diese berechneten Konzentrationen für die einzelnen Standorte bei den unterschiedlichen Abflussregimes mit den auf 1 normierten Konzentrationsprofilen aus dem Rheinalarmmodell gefaltet. Man erhält also eine Überlagerung der abgegebenen Frachten am Standort KKL mit dem Fließprofil des Rheins bei den verschiedenen im Modell betrachteten Standorten für die unterschiedlich hohen Abflüsse.

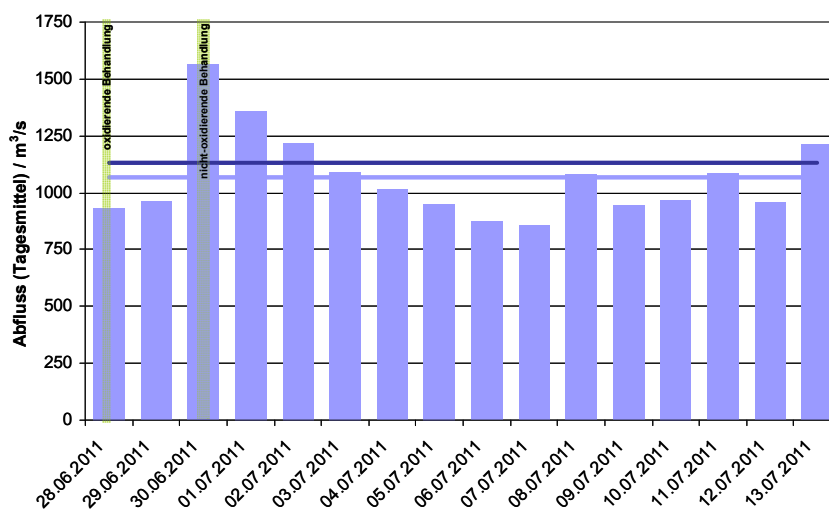


Abb. 13 Tagesmittelwerte für den Abfluss des Rheins.

Im Folgenden wurde für alle Standorte bis Weil am Rhein (vollständige Durchmischung) jeweils nur die Konzentration im linken der fünf Segmente berechnet.

Während und nach der Behandlung zeigte der Rhein das in Abb. 13 gezeigte Abflussverhalten. Der Abfluss am Standort KKL wurde berechnet aus der Summe der Abflüsse von Aare (Untersiggenthal, LH 2205) und Rhein (Rekingen, LH 2143) gemäss Abflussdaten der BAFU Website (<http://www.hydrodaten.admin.ch>). Die hellblaue Linie in der Abbildung entspricht dem Mittelwert der tatsächlichen Abflüsse (1'067 m³/s), die dunkelblaue Linie entspricht dem mittleren Abfluss der Eawag-Studie (1'131 m³/s). Der mittlere Abfluss im betrachteten Zeitraum ist also nur geringfügig kleiner als der im Rheinalarmmodell verwendete Wert, so dass die nachfolgenden Berechnungen der Belastung im Rhein mit diesem mittleren Abfluss von 1'131 m³/s erfolgten. Im Anhang 7 sind die Konzentrationsverläufe auch für die beiden anderen Abflussregimes an allen fünf Standorten gezeigt.

4.3.1 Freies Chlor

Die abgegebene Fracht an freiem Chlor von maximal 0.03 g/h (vgl. Abb. 8) fällt nach der oxidierenden Behandlung schnell ab, so dass dies nahezu einer Stossbelastung entspricht. Für die Berechnung der Konzentrationen im Rhein wurde – im Sinne eines worst-case – davon ausgegangen, dass das Chlor im Rheinwasser nicht abreagiert. Für fünf Standorte wurde der theoretische Konzentrationsverlauf im linken Rheinsegment bei einem mittleren Abfluss von 1'131 m³/s berechnet. Die maximale Konzentration an der Einleitstelle – unter der Annahme, dass sich das eingeleitete Kühlwasser mit einem Fünftel des Rheinwassers mischt – beträgt 0.22 ng/l.

Erwartungsgemäss die höchste Belastung findet sich am Standort, der dem KKL am nächsten gelegen ist (Schwaderloch, 3.64 km unterhalb der Einleitstelle). Die maximale Konzentration beträgt bei mittlerem Abfluss ca. 0.14 ng/l. Die Konzentration fällt nach 6 Stunden auf Werte unterhalb von 10⁻⁴ ng/l ab. Bei den weiter flussabwärts gelegenen Standorten sind die maximalen Konzentrationen geringer, jedoch steigt die Dauer der Belastung an. Diese Konzentrationen dürften im Rhein nicht erreicht werden, da das freie Chlor im Rheinwasser rasch eliminiert wird.

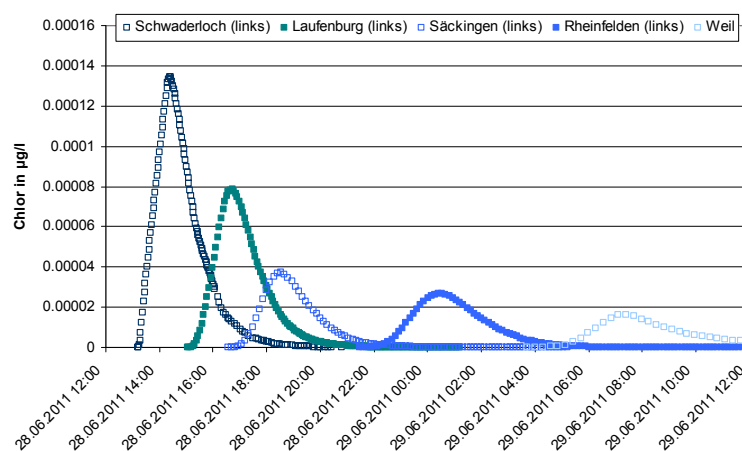


Abb. 14 Berechneter Konzentrationsverlauf des freien Chlors an verschiedenen Standorten für einen mittleren Abfluss des Rheins von 1'131 m³/s

Berücksichtigt man eine Umsetzung des freien Chlors im Rheinwasser mit einer abgeschätzten Halbwertszeit von ca. 30 Minuten (vgl. Abb. 7), dann verringern sich die Konzentrationen an den Standorten entsprechend der Fließdauern (Angaben in der Eawag-Studie) um die folgenden Faktoren: in Schwaderloch (21 Minuten) um den Faktor 1.6, in Laufenburg (154 Minuten) um den Faktor 35, in Säckingen (260 Minuten) um den Faktor 406, in Rheinfelden (611 Minuten) um den Faktor 1.3 Millionen und in Weil am Rhein (1'123 Minuten) um den Faktor 186 Millionen.

4.3.2 Adsorbierbare organisch gebundenen Halogene (AOX)

Die Menge an AOX, die mit dem Kühlwasser in den Rhein gelangt, ist mit gesamt-haft ca. 18 kg wesentlich höher als die des freien Chlors. Ausserdem ist die Fracht während der Abflut aus der Kühlturmtasse zwischen den beiden Behandlungsschritten annähernd konstant (ca. 450 g/h, vgl. Abb. 9) und steigt aufgrund der stark erhöhten Abflut vor dem zweiten Behandlungsschritt kurzzeitig stark an. Erst nach dem Ende des zweiten Behandlungsschritts verringert sie sich rasch. Es handelt sich hierbei also nicht um eine Stossbelastung, sondern vielmehr um eine länger andauernde Einleitung. Die maximale Konzentration an der Einleitstelle – unter der Annahme, dass sich das eingeleitete Kühlwasser mit einem Fünftel des Rheinwassers mischt – beträgt 0.96 µg/l.

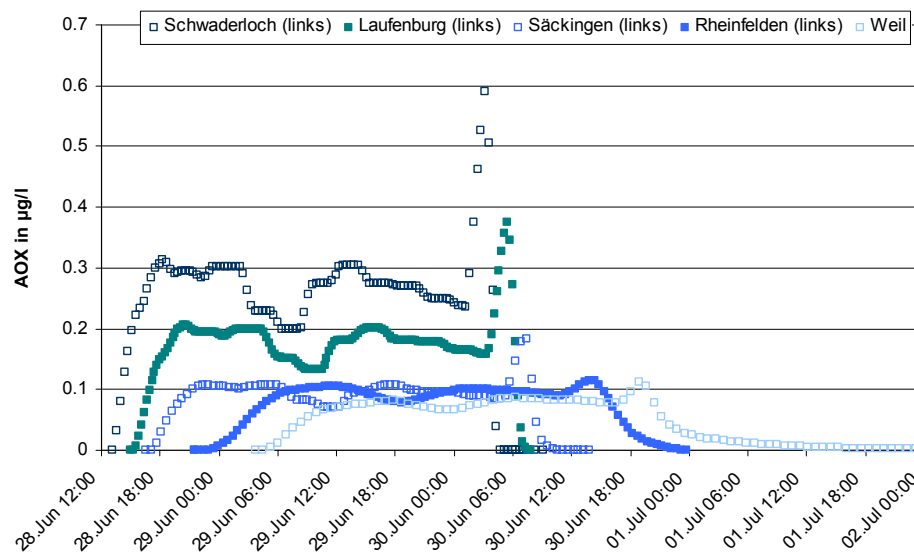


Abb. 15 Berechneter Konzentrationsverlauf von AOX an verschiedenen Standorten für einen mittleren Abfluss des Rheins von 1'131 m³/s

Die maximale Konzentration bei mittlerem Abfluss von 0.6 µg/l findet sich wie zu erwarten am Standort Schwaderloch. Die ausgeprägte Struktur im Konzentrationsverlauf nimmt mit zunehmendem Abstand von der Einleitstelle stark ab, so dass in Weil am Rhein die maximale Konzentration nur noch ca. 0.1 µg/l beträgt. Da nicht mit einem raschen Abbau des AOX zu rechnen ist, muss mit diesen Konzentrationen im Rhein gerechnet werden.

4.3.3 THPO

THPO wird erst nach Beendigung der nicht-oxidierenden Behandlung an den Rhein abgegeben (30. Juni 15:00 Uhr). Wie schon bei der Frachtabeschätzung erwähnt, wird das THPO über einen langen Zeitraum (mehr als eine Woche) mit der Abflut des Kühlwassers in den Rhein eingetragen. Die maximale Konzentration an der Einleitstelle – unter der Annahme, dass sich das eingeleitete Kühlwasser mit einem Fünftel des Rheinwasser mischt – beträgt 35 µg/l.

In Abb. 16 ist der resultierende Konzentrationsverlauf an den verschiedenen Standorten dargestellt. Die maximale Konzentration von ca. 23 µg/l (bei mittlerem Abfluss) findet sich wie zu erwarten am Standort Schwaderloch. In Weil am Rhein beträgt die maximale Konzentration noch ca. 6 µg/l. Zusätzlich aufgetragen sind noch die vom IAWR veröffentlichten Werte der Konzentration im Rhein bei Karlsruhe (maximal 1.6 µg/l) und bei Bad Honnef (maximal 1 µg/l).

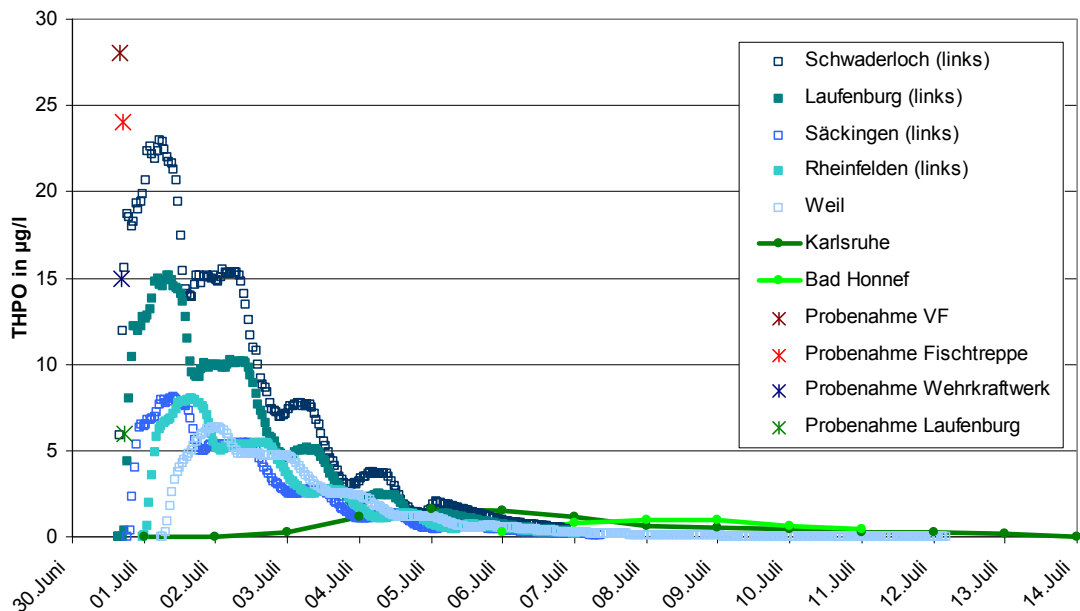


Abb. 16 Berechneter Konzentrationsverlauf von THPO an verschiedenen Standorten für einen mittleren Abfluss des Rheins von 1'131 m³/s. Zusätzlich dargestellt sind die Messungen bei Karlsruhe und Bad Honnef in Deutschland (ausgezogene Kurven) sowie die Zeitpunkte der Probenahmen für die THPO-Analytik der Eawag (siehe Tab. 17)

Berücksichtigt man den Wasserzufluss zum Rhein zwischen Weil und Karlsruhe (Pegel Maximiliansau, Rheinkilometer 362.3, ca. +50 m³/s) bzw. Weil und Bad Honnef (Pegel Bonn, Rheinkilometer 654.8, ca. + 650 m³/s) und die dadurch erwartete Verdünnung der für Weil am Rhein berechneten Konzentrationen, dann würde man folgende maximale Konzentrationen erwarten: 5.7 µg/l für Karlsruhe und 3.8 µg/l für Bad Honnef. Diese abgeschätzten Konzentrationen liegen rund einen Faktor 4 oberhalb der gemessenen Werte.

Nicht berücksichtigt ist bei dieser Abschätzung, dass aufgrund der langen Fließstrecke (Weil→Karlsruhe: 188 km; Weil→Bad Honnef: 483 km im Vergleich zu KKL→Weil: nur 65 km) und der darin befindlichen Staustufen und Flachwasserzonen das Konzentrationsprofil noch verbreitert wird, und somit das Maximum der

Konzentration entlang des Rheins immer kleinere Werte annimmt. Ausserdem könnte die Reduktion der Konzentration ein Indiz für den Abbau von THPO im Rhein sein, der aufgrund der vorliegenden Stoffdaten zu erwarten ist.

4.3.4 Abschätzung der zu erwartenden Konzentrationen im Nahbereich des KKL

Das KKL führte nach der nicht-oxidierenden Behandlung eine Probenahme im Kühlwasser und an verschiedenen Stellen im Rhein im Nahbereich der Einleitung des KKL durch. Die Eawag untersuchte vier dieser Proben auf den Gehalt an THPO (Abb. 16). Aufgrund der Probenauswahl ist nicht sichergestellt, dass für alle Probenahmestandorte die maximalen Konzentrationen im Rheinwasser analysiert wurde. Zudem konnten wegen des Fehlens von geeigneten Standards für die chemische Analytik keine absoluten Konzentrationen angegeben werden, sondern nur relative Intensitäten. In Tab. 17 sind diese Resultate zusammen mit der im Nebenkühlwasser berechneten Konzentration und den sich aus den relativen Intensitäten ergebenden Konzentrationen von THPO im Rhein aufgeführt.

Tab. 17 Resultate der THPO-Analysen der Eawag (A. Alder und H. Singer, 2011)

Probenahmestelle	Zeitpunkt	Relative Intensität [%] des THPO-Signals (Orbitrap)	abgeschätzte Konzentration in µg/l
VF6 (Nebenkühlwasser)	30.06, 16:10 Uhr	100	1'287
F5 (Fischtreppe)	30.06, 16:50 Uhr	16	205
W5 (Wehrkraftwerk)	30.06, 16:40 Uhr	8	103
L5 (Laufenburg)	30.06, 17:30 Uhr	0.3	3.9

Die Probenahmestellen in der Fischtreppe und am Wehrkraftwerk befinden sich ca. 750 m unterhalb der Einleitstelle des Kühlwassers. Die Probenahmestelle am Kraftwerk Laufenburg liegt 13.4 km unterhalb der Einleitstelle.

Der Einlauf der Fischtreppe befindet sich wie die Einleitstelle ebenfalls auf der linken Rheinseite, d.h. das Rheinwasser hat hier den höchsten Anteil an abgegebenem Kühlwasser und somit auch die höchsten Konzentrationen. Berechnet man aus dem Verhältnis VF-zu-Fischtreppe für THPO die Konzentrationen für AOX und freies Chlor (ohne Berücksichtigung eines eventuellen Abbaus), so erhält man in der Fischtreppe Werte von 12.6 µg/l für AOX und 0.69 ng/l für das freie Chlor. Der Konzentrationswert für Chlor ist als worst-case zu werten.

Die vom KKL durchgeführten Tracer-Messungen [12] ergeben eine Verdünnung des Nebenkühlwassers im Rhein, welche deutlich höher ist, als aus den THPO Bestimmungen der Eawag abgeschätzt (Faktor 10 bzw. Faktor 20 höher für die Fischtreppe und das Wehrkraftwerk). Es wird deshalb angenommen, dass eine Verdünnung des Nebenkühlwassers bis zur Fischtreppe von einem Faktor 6 einem worst-case Szenario entspricht.

4.4 Risikobewertung für die aquatische Umwelt (Rhein)

Basierend auf den abgeschätzten Konzentrationen der relevanten Stoffe für verschiedene Stellen entlang des Rheins (Kapitel 4.3) und den abgeleiteten sicheren

Konzentrationen für aquatische Organismen (*predicted no effect concentration*: PNEC-Werte: Kapitel 4.1.2) kann das Risiko für die aquatische Umwelt abgeschätzt werden. Ist der Quotient der erwarteten Konzentration für einen Stoff im Rhein und dem PNEC-Wert für diesen Stoff kleiner als 1, ist kein Risiko für aquatische Organismen zu erwarten.

Folgende Vereinfachungen werden getroffen:

- betrachtete Stellen im Rhein: Fischtreppe (worst-case) und Weil am Rhein
- erwartete Konzentrationen werden konservativ angenommen (worst-case)
- Belastung im Rhein kontinuierlich nicht kurzfristig
- betrachtet werden primär „freies Chlor“ und THPO
- Natriumthiosulfat, THPS und AOX werden nur grob betrachtet

4.4.1 Freies Chlor

Der PNEC-Wert für „freies Chlor“ beträgt 30 ng/l. Die für die worst-case Annahmen zu erwartenden maximalen Konzentrationen in der Fischtreppe und in Weil am Rhein betragen 0.7 ng/l bzw. 0.02 ng/l. Die entsprechenden Risiko-Quotienten betragen 0.02 bzw. 0.0007, was darauf schliessen lässt, dass von keiner Gefährdung des Rheins auszugehen ist. Aufgrund der konservativen Annahmen (geringe Verdünnung an der Fischtreppe, kurzzeitige Belastungsspitze, kein Abbau im Rhein) dürfte die tatsächliche Gefährdung noch geringer sein.

4.4.2 THPO

Der konservativ abgeleitete PNEC-Wert für THPO liegt bei >100 µg/l. Die unter worst-case Annahmen abgeschätzten maximalen Konzentrationen in der Fischtreppe und in Weil am Rhein betragen 205 µg/l bzw. 6 µg/l. Die entsprechenden Risiko-Quotienten betragen <2 für die Fischtreppe und <0.06 für Weil am Rhein. Die Überschreitung des PNEC-Werts um einen Faktor weniger als 2 dürfte nur während weniger Stunden angehalten haben. Durch die getroffenen worst-case Annahmen (geringe Verdünnung in Fischtreppe, kurzzeitige Belastungsspitze, konservativer PNEC-Wert) dürfte die tatsächliche Gefährdung aber überschätzt worden sein. Es kann deshalb davon ausgegangen werden, dass durch die Emission keine Gefährdung des Rheins verursacht wurde.

4.4.3 THPS

In Kapitel 3.5.2 wurde aufgrund der Stoffeigenschaften von THPS und der Zugabe von Wasserstoffperoxid davon ausgegangen, dass alles THPS zu THPO umgesetzt wurde, bevor mit der Abflut begonnen wurde. Es kann nun ausgehend von einem PNEC-Wert für THPS von 0.64 µg/l diejenige Konzentration an THPS in der Abflut berechnet werden, welche keine Gefährdung für Wasserlebewesen in der Fischtreppe bedeuten würde, d.h. die maximal zulässige Konzentration in der Abflut. Die Verdünnung des Nebenkühlwassers bis zur Fischtreppe beträgt im ungünstigsten Fall 1:6. Die Verdünnung der Abflut im Nebenkühlwasser beträgt ungefähr 1:10. Insgesamt wird also die Abflut bis zur Fischtreppe ca. 60-fach verdünnt. Dies be-

deutet, dass die Konzentration in der Abflut $<38 \mu\text{g/l}$ sein müsste, um den PNEC-Wert in der Fischtreppe nicht zu überschreiten. Es gilt jedoch zu bedenken, dass dieser Wert konservativ abgeschätzt wurde (geringe Verdünnung in der Fischtreppe) und das Konzentrationsmaximum nur während einer kurzen Zeit erreicht wurde. Aufgrund der raschen Oxidation von THPS zu THPO, welche zusätzlich durch die Zugabe von Wasserstoffperoxid beschleunigt wurde, kann angenommen werden, dass die maximal zulässige Konzentration in der Abflut von $38 \mu\text{g/l}$ nicht erreicht wurde.

4.4.4 Natriumthiosulfat

Natriumthiosulfat wurde am Ende der oxidativen Behandlung zur Elimination von Restchlor zugegeben, bevor mit der Abflut begonnen wurde. Der PNEC-Wert für Natriumthiosulfat liegt bei 0.8 mg/l . Eine Abschätzung der maximal zulässigen Konzentration in der Abflut (analog zur Abschätzung für THPS) ergibt einen Wert für Natriumthiosulfat von ca. 50 mg/l . Dieser Wert liegt über der zudosierten Konzentration von ca. 12 mg/l . Somit ist eine Gefährdung durch Natriumthiosulfat für die Fischtreppe nicht zu erwarten. Da Natriumthiosulfat rasch zu Sulfat oxidiert wird, dürfte die tatsächliche Konzentration in der Fischtreppe weit unterhalb des PNEC-Wertes liegen.

4.4.5 AOX

Für AOX kann kein genereller PNEC-Wert abgeleitet werden, da die Zusammensetzung der mit dem AOX gemessenen halogenierten Verbindungen nicht bekannt ist. Nimmt man als schlimmsten Fall an, dass der AOX nur aus Chloressigsäure besteht, kann mit einem PNEC-Wert von $0.58 \mu\text{g/l}$ gerechnet werden. Geht man von den oben erwähnten worst-case Annahmen für die Verdünnung des Nebenkühlwassers bis zur Fischtreppe von 6-fach aus, berechnet sich eine maximale Konzentration in der Fischtreppe von ca. $13 \mu\text{g/l}$. Diese Konzentration liegt etwa einen Faktor 20 höher als der PNEC-Wert für Chloressigsäure, wobei der PNEC-Wert als extrem konservativ zu betrachten ist. Durch die Verdünnung im Kreislaufkühlsystem sinkt die Konzentration rasch ab, so dass die hohe Belastung nur kurzzeitig stattfindet und daher eine Gefährdung von Wasserlebewesen in der Fischtreppe nicht zu erwarten ist. Zum Vergleich: die durchschnittliche AOX-Konzentration im Rhein beträgt ca. $5 \mu\text{g/l}$. Die erwartete maximale Konzentration aus der Biozidbehandlung in Weil am Rhein dürfte ca. $0.1 \mu\text{g/l}$ betragen haben (siehe 4.3.2).

4.4.6 Zusammenfassung

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass unter worst-case Annahmen für die Fischtreppe, 750 m unterhalb der Einleitstelle des Kühlwassers in den Rhein, nur der konservativ abgeleitete PNEC-Wert für THPO kurzfristig und geringfügig überschritten wird. Die abgeschätzten maximalen Konzentrationen sind nur für eine kurze Zeitdauer zu erwarten. Durch die starke Verdünnung rheinabwärts verringern sich die maximalen Konzentrationen rasch, was die Sicherheitsmarge zwischen erwarteter Konzentration und PNEC-Wert nochmals deutlich vergrößert. Es kann davon ausgegangen werden, dass selbst im Nahbereich der

Einleitung (Fischtreppe) keine Gefährdung der aquatischen Lebewesen im Rhein bestanden hat.

4.5 Risikobewertung für den Menschen

4.5.1 THPS

Die Amerikanische Umweltbehörde USEPA (U.S. Environmental Protection Agency) berechnete einen Wert für die erlaubte Tagesdosis (*acceptable daily intake*, ADI) beim Menschen von 0.016 mg/kg/Tag [18]. Nimmt man an, dass die Aufnahme nur über das Trinkwasser geschieht (2 Liter pro Tag), dürfte das Trinkwasser eine Konzentration von 0.48 mg/l aufweisen. Diese Konzentration liegt weit oberhalb der für Weil am Rhein zu erwartenden Konzentration.

4.5.2 THPO

Die wenigen toxikologischen Daten zu THPO weisen darauf hin, dass THPO eine geringere Toxizität als THPS aufweist. Da jedoch für THPO kein Wert für die tolerierbare Tagesdosis für den Menschen verfügbar ist, wird im Sinne eines worst-case vereinfacht angenommen, dass die Toxizität von THPO derjenigen von THPS entspricht (keine spezifische Toxizität von THPO). Somit dürfte das Trinkwasser aus toxikologischer Sicht 0.48 mg/l THPO enthalten. Diese Konzentration liegt ca. einen Faktor 10 oberhalb der in Weil am Rhein maximal zu erwartenden Konzentration.

Entlang des Rheins wird Rheinwasser über Uferinfiltration zu Trinkwasserzwecken genutzt. Gemäss IAWR [14] wurde in Uferfiltratproben während der Emission des KKL kein THPO gemessen. Dennoch stellt THPO eine potenzielle Gefährdung der Trinkwasserqualität dar (Reinheitsgebot des Trinkwassers), welche es zu minimieren gilt. Auch wenn das Uferfiltrat meist in mehreren Aufbereitungsschritten zu Trinkwasser verarbeitet wird und diese die Konzentration von THPO reduzieren dürften, kann nicht von einer vollständigen Entfernung ausgegangen werden.

4.5.3 Freies Chlor

Der Toleranzwert für freies Chlor der Fremd- und Inhaltsstoffverordnung (FIV, [17]) beträgt 0.1 mg/kg und liegt somit mehrere Zehnerpotenzen oberhalb der erwarteten worst-case Konzentrationen für den Rhein. Im Vergleich dazu liegt der toxikologisch begründete Trinkwasserwert der WHO bei 5 mg/l.

4.5.4 Zusammenfassung

Zusammenfassend stellen die im Rhein unter worst-case Annahmen abgeschätzten Konzentrationen für die menschliche Gesundheit keine Gefährdung dar. Der Trinkwasserpfad stellt wiederum den schlimmsten Fall dar (der Mensch trinkt das Rheinwasser direkt ohne Aufbereitung), so dass andere Expositionen wie z.B. das Duschen mit aus dem Rhein gewonnenem Trinkwasser oder das Schwimmen im Rhein weniger relevant sein dürften.

5 Risikomanagement

5.1 Risikominimierung

Die Behandlung des Kreislaufkühlwassers bei übermässigem Legionellenbefall ist aus Sicht des Gesundheitsschutzes notwendig. Der Einsatz von Bioziden zur Desinfektion führt unabhängig vom gewählten Biozid zu Emissionen. Aufgrund der Grösse des Kreislaufkühlwassersystems sind die Einsatzmengen zur Erreichung der notwendigen Biozidkonzentration und entsprechend die emittierten Frachten beträchtlich. Wie in Kapitel 3 dargestellt, wurde beim Biozideinsatz darauf geachtet, dass die Auswirkungen auf den Rhein möglichst gering ausfallen. Dies wurde durch folgende Massnahmen sichergestellt:

- die Wahl von Bioziden, welche am Schluss der Behandlung keine biozide Wirkung mehr aufweisen und grösstenteils als harmlose Produkte (Salze) vorliegen
- keine Emissionen während der Behandlungsphase
- eine Restbiozidvernichtung am Ende der Behandlungsphase
- systembedingte Abgabe der Produkte mit der Abflut über einen längeren Zeitraum (ca. eine Woche)

Natriumhypochlorit und THPS weisen ein gutes Umweltprofil auf, da sie während des Verfahrens in weit weniger giftige Reaktionsprodukte (Salze und THPO) umgewandelt werden. Die wirksame Konzentration ist jedoch relativ hoch, was zu grossen Einsatzmengen führt.

Die chemische Risikoabschätzung für den Rhein hat ergeben, dass die Behandlung mit Ausnahme des gebildeten THPO zu keiner Gefährdung von Mensch und Umwelt geführt hat. Die gemessenen und abgeschätzten Konzentrationen liegen deutlich unterhalb den abgeschätzten akzeptablen Umweltkonzentrationen. Eine Beurteilung der Umweltgefährdung durch den gebildeten AOX ist aus ökotoxikologischer Sicht sehr schwierig, da die Zusammensetzung nicht bekannt ist. Es handelt sich um eine Vielzahl von halogenierten Verbindungen, welche grösstenteils durch die Halogenierung von natürlichen Stoffen (DOC, Biomasse) entstanden sein dürfte.

Die Emission der entstehenden Salze, obwohl mengenmässig beträchtlich, ist im Vergleich zur Fracht im Rhein vernachlässigbar. Einzig die Konzentration des Abbauproduktes THPO wird im Rhein durch die Biozidanwendung deutlich erhöht. Die für die Messstation Weil am Rhein abgeschätzte maximale Konzentration beträgt 6 µg/l und überschreitet somit den Schwellenwert für eine regionale Suchmeldung von 3 µg/l für organische Mikroverunreinigungen. Die Frachtberechnung für THPO hat eine maximale Tagesfracht von 570 kg ergeben (30. Juni 14:00 bis 1. Juli 14:00). Diese Fracht liegt deutlich oberhalb des Schwellenwertes für eine Meldung der internationalen Rheinüberwachungsstation Weil gemäss Warn- und Alarmplan Rhein von 150 kg pro Tag. Die Gesamtfracht liegt bei ca. 1'300 kg.

Obwohl weder die erwarteten und gemessenen Höchstkonzentrationen noch die maximale Tagesfracht für aquatische Lebewesen im Rhein eine Gefährdung dar-

stellen dürften, ist die einmalige maximale Fracht von ca. 570 kg THPO pro Tag (30. Juni 14:00 bis 1. Juli 14:00) für die Rheinanliegerstaaten aus politischer Sicht als relevant einzustufen. Da der Rhein eine wichtige Trinkwasserressource ist, stellt die Belastung mit THPO eine potenzielle Quelle für die Verunreinigung von Trinkwasser dar. Gemäss Aussagen der IAWR [14] wurden in den untersuchten rheinnahen Uferfiltratproben kein THPO gemessen (Bestimmungsgrenze von 0.2 µg/l), dennoch wird THPO als potenzielle Gefährdung für die Trinkwasserqualität entlang des Rheins gesehen.

Im Hinblick auf möglicherweise weitere notwendige Biozidbehandlungen im KKL stellt sich die Frage, ob die Behandlung weiter optimiert und die resultierende Rheinbelastung durch Massnahmen zusätzlich reduziert werden kann. Die gewählte, zweistufige Behandlung entspricht dem Stand der Technik. Trotzdem stellt sich die Frage, ob beide Desinfektionsschritte notwendig sind bzw. ob eine Desinfektion ausschliesslich mit Natriumhypochlorit ausreichen würde. In vielen Kühlwassersystemen erfolgt die Behandlung mit Natriumhypochlorit periodisch damit einem verstärkten Aufkommen von Legionellen begegnet werden kann. Je nach Intervall der Anwendung und der Dosierung variiert die jährlich benötigte Menge an Natriumhypochlorit stark.

Zur Sicherstellung eines optimierten Betriebs der Kreislaufkühlung, bei gleichzeitiger Minimierung der Umweltbelastung, sollte eine von allen beteiligten Stellen von Bund und Kanton akzeptierte Strategie für die Desinfektion erarbeitet werden, welche die nachfolgenden folgende Punkte beinhaltet.

5.1.1 Schwellenwerte

Es gilt zu klären, welche Kriterien für die Beurteilung des mikrobiellen Zustandes des Kreislaufkühlsystems massgebend und welche Massnahmen (Meldung, Monitoring, Behandlung, Überwachung etc.) bei Erreichen der Kriterien erforderlich sind.

5.1.2 Desinfektion im Bedarfsfall oder periodische Desinfektion

In einem Entscheidungsbaum basierend auf den Schwellenwerten soll der entsprechenden Handlungsablauf inkl. Monitoring und (stufenweises) Behandlungsverfahren definiert werden. Der Entscheidungsbaums soll aufgrund der zukünftigen Erkenntnisse angepasst werden können.

5.1.3 Optimierung des Behandlungsverfahrens

Aufgrund der vorliegenden Ergebnisse soll das Behandlungsverfahren optimiert werden. Insbesondere soll geklärt werden:

- ob der Einsatz von Natriumhypochlorit alleine genügt
- welche Behandlungsdauer und damit verbunden welche Einsatzmenge an Biozid(en) notwendig ist
- ob bei einer Desinfektion mit Natriumhypochlorit auf den Einsatz von Natriumthiosulfat und von Dispergator verzichtet werden kann. Ein Verzicht wür-

de insbesondere bei häufigen Desinfektionen die Frachten an Salzen und Dispergator in den Rhein erheblich reduzieren.

5.1.4 Reduktion der Emissionen in den Rhein

Bei der Anwendung von Natriumhypochlorit sind keine umsetzbaren Massnahmen zur Reduktion von Emissionen bekannt (z.B.: FOCl, AOX). Beim Einsatz von THPS stellt sich die Frage, ob der Eintrag des entstehenden THPO reduziert werden könnte (z.B. durch Oxidation).

5.1.5 Abläufe und Verantwortlichkeiten

Die Abläufe und Verantwortlichkeiten für die Umsetzung der Strategie müssen festgelegt werden. Ebenso definiert werden müssen Aufgaben wie Meldung, Information und Kommunikation.

5.1.6 Bewilligungsverfahren

Die gewählte Strategie muss von den zuständigen Behörden bewilligt sein, so dass nicht für jede einzelne Behandlung eine Bewilligung notwendig wird.

5.2 Vorschläge für das weitere Vorgehen

Für das weitere Vorgehen wird folgender Ablauf zur Erarbeitung der Strategie vorgeschlagen:

1. **Festlegen der Schwellenwerte zur Beurteilung des hygienischen Zustands und der Legionellenbelastung im Kühlwassersystem des KKL:** Die Arbeitsgruppe sollte sich aus den betroffenen Parteien zusammensetzen und vom BAG geleitet werden.
2. **Evaluation Behandlungsverfahren und dessen Optimierung:** Das KKL evaluiert die möglichen Behandlungsverfahren und beurteilt Möglichkeiten zur Optimierung
3. **Vorschlag Behandlungsverfahren:** Das KKL schlägt ein Behandlungsverfahren vor, welches sowohl aus betrieblicher Sicht (Effektivität, betriebliche Abläufe, Lagerhaltung etc.) als auch bezüglich Umweltemissionen optimiert ist. Dieses Verfahren kann laufend an den Erkenntnisstand angepasst werden.
4. **Erarbeitung Strategie:** Das KKL erarbeitet eine Strategie zur Behandlung des Kreislaufkühlwassers, welche die in Kapitel 5.1 enthaltenen Punkte enthält.
5. **Bewilligung der Strategie:** Die Strategie wird mit den beteiligten Parteien besprochen und entsprechend angepasst.
6. **Anpassung der „Bewilligung betreffend die Entnahme von Kühlwasser aus dem Rhein und die Einleitung von Kühlwasser in den Rhein“ des KKL:** Nötigenfalls ist diese Bewilligung anzupassen.

6 Diskussion

Die detaillierte Erhebung und Dokumentation der Biozidbehandlung durch das KKL lieferte eine sehr gute Basis für die vorliegende Risikoabschätzung. Da die Behandlung mit zahlreichen Stoffen und die lokalen Gegebenheiten im Rhein kompliziert sind, mussten verschiedene Vereinfachungen gemacht werden, die jeweils zu einer konservativen Abschätzung führten. Sämtliche Aussagen bezüglich Konzentrationen und Gefährdung sind deshalb mit einer gewissen Sicherheitsmarge versehen. Die grössten Unsicherheiten bestehen bei den abgeschätzten Konzentrationen für THPO und THPS, weil für diese beiden Stoffe keine Spurenanalytik zu Verfügung stand. Die THPO-Messungen des TZW in Karlsruhe und Bad Honnef bestätigten jedoch die gemachten Abschätzungen bezüglich THPO.

7 Fazit

Der Einsatz der beiden Biozide Natriumhypochlorit und THPS wurde unter kontrollierten Bedingungen durchgeführt. Während der Behandlung wurden keine Chemikalien in den Rhein emittiert, jedoch wurden geringe Mengen an Chlor und FOCl über den Kühlturm an die Luft abgegeben. Diese Emissionen führten zu keinerlei Beeinträchtigung der Umgebung.

Am Ende der Behandlung wurden die aktiven Biozide chemisch zu, aus ökologischer Sicht, unbedenklichen Stoffen (Natriumchlorid und Natriumsulfat) oder zu wenig relevanten Stoffen (THPO) umgesetzt, welche während einer Zeit von ca. einer Woche in den Rhein emittiert wurden. Die Restkonzentrationen der eingesetzten Biozide waren im behandelten Hauptkühlwasser unterhalb der Bestimmungsgrenze. Die Fracht an Chlor, welche in den Rhein eingeleitet wurde, dürfte weniger als 1 g betragen haben. Die Fracht an emittiertem THPS kann nicht abgeschätzt werden, dürfte jedoch ebenfalls gering gewesen sein.

Die ermittelten Mengen an emittierten Salzen sind zwar absolut gesehen gross, jedoch im Vergleich zur Fracht im Rhein klein, so dass sie analytisch kaum nachweisbar waren. Die während einer Woche in den Rhein eingetragenen Mengen an Chlorid und Sulfat entsprechen weniger als 0.02% der in dieser Zeit im Rhein enthaltenen Gesamtfracht. Die Jahresfracht von THPO im Rhein ist nicht bekannt. Aufgrund der veröffentlichten Messungen der IAWR [14] ist bekannt, dass die Emission durch den Biozideinsatz zu einer zeitlich begrenzten Konzentration im Rhein geführt hat, welche mit 1.6 µg/l oberhalb der normalen Belastung des Rheins liegt. Diese gemessene Konzentration stimmt gut mit der im Rahmen dieser Arbeit abgeschätzten Maximalkonzentration von 6 µg/l für den Rhein bei Weil überein. Die ermittelten Emissionen an AOX und FOCl sind wiederum gering im Vergleich mit der durchschnittlichen Belastung des Rheins. Die während einer Woche in den Rhein eingetragene Menge an AOX entspricht weniger als 0.5% der in dieser Zeit im Rhein enthaltenen Gesamtfracht.

Die Toxizität des Rheinwassers und des eingeleiteten Kühlwassers wurden mit einem Leuchtbakterientoxizitätstest und einem Mutagenitätstest (Ames-Test) überwacht. Weder im Rheinwasser noch im eingeleiteten Nebenkühlwasser konnte eine

Toxizität beobachtet werden. Dies ist eine weitere Bestätigung dafür, dass die Restbiozidvernichtung funktionierte.

Die Anforderungen an die Einleitung des vermischten Abwassers aus der Durchlauf- und Kreislaufkühlung gemäss der Gewässerschutzverordnung (insbesondere auch Anhang 3.3) bzw. gemäss der Bewilligung des KKL zur Entnahme und Einleitung von Kühlwasser wurden für die vorgegebenen Parameter DOC, AOX, Aktivchlor und GUS eingehalten.

Die Emissionen aus dem KKL wurden zur Abschätzung des erwarteten Konzentrationsverlaufs für die relevanten Stoffe (THPO, freies Chlor, AOX) für verschiedene Standorte im Abstrombereich zwischen dem KKL und Weil am Rhein verwendet. Mit Ausnahme von THPO (6 µg/l in Weil am Rhein) sind die zu erwartenden Konzentrationen so gering, dass sie analytisch nicht erfasst werden können, bzw. unterhalb der Hintergrundbelastung des Rheins liegen. Die abgeschätzten Konzentrationen korrelieren mit den von der IAWR veröffentlichten THPO-Messungen in Karlsruhe und Bad Honnef. Messungen in Uferinfiltratproben haben keine Befunde bezüglich THPO ergeben.

Alle betrachteten Stoffe belasten den Rhein nur während Stunden bis wenigen Tagen, wobei die Maximalkonzentrationen nur kurzzeitig auftreten. Diese Maximalkonzentrationen wurden dann aus ökotoxikologischer und toxikologischer Sicht bewertet.

Die Risikoabschätzung für den Rhein zeigt, dass aufgrund der abgeschätzten Konzentrationen im Rhein keine Gefährdung für Wasserlebewesen vorliegt. Dies gilt auch für die nahe dem KKL gelegene Fischtreppe, bei welcher ein sehr ungünstiges Verdünnungsverhältnis von Nebenkühlwasser und Rhein angenommen wurde. Hier wird zwar die konservativ abgeleitete Konzentration, bei der bei einer langfristigen Belastung keine negativen Auswirkungen zu erwarten sind, kurzzeitig um weniger als einen Faktor 2 für THPO überschritten. Da jedoch sowohl die zu erwartenden Konzentration als auch die, für eine langfristige Exposition abgeleitete Konzentration bei der keine Auswirkungen zu erwarten sind sehr konservativ abgeschätzt wurden und diese „sichere Konzentration“ nur für wenige Stunden überschritten wird, ist mit keiner Beeinträchtigung der aquatischen Organismen zu rechnen.

Da der Rhein als Trinkwasserquelle genutzt wird, wurden die im Rhein abgeschätzten Konzentrationen mit toxikologisch begründeten Höchstkonzentrationen verglichen. Die Abschätzung ergab, dass selbst beim langfristigen Konsum von nicht aufbereitetem Rheinwasser mit der maximalen zu erwartenden Konzentration keine Gefährdung für die menschliche Gesundheit besteht.

Obwohl die Emissionen aus toxikologischer Sicht keine Gefährdung darstellen, sind insbesondere die Emissionen von THPO frachtmässig relevant. Regelmässige THPO-Emissionen in dieser Grössenordnung dürften von den Behörden kaum bewilligt werden. Deshalb wird empfohlen, basierend auf den Erkenntnissen dieser Behandlung, eine Strategie für die zukünftige Desinfektion des Kreislaufkühlwassersystems zu erarbeiten. Diese Strategie sollte ausgehend von verbindlichen Schwellenwerten für den Befall mit Legionellen die notwendigen Massnahmen und optimierten Behandlungsverfahren beinhalten und von den zuständigen Behörden

akzeptiert sein. Basierend auf dieser Strategie sollten in Zukunft notwendige Behandlungen ohne aufwändiges Bewilligungsverfahren durchgeführt werden können.

Der Projektleiter

[REDACTED]

[REDACTED]

[REDACTED]

[REDACTED]

[REDACTED]

[REDACTED], November 2011

Projekt: Biozide KKL, 51'134

Die [REDACTED] hat diese Untersuchung unter Einsatz ihres besten professionellen Könnens und in Übereinstimmung mit allgemein anerkannten Grundsätzen ausgeführt. Die Erkenntnisse und Schlussfolgerungen im Untersuchungsbericht stützen sich auf die der [REDACTED] zum Zeitpunkt der Berichtverfassung vorliegenden Informationen. Diese Erkenntnisse und Schlussfolgerungen können nicht unüberprüft auf zukünftige Verhältnisse übertragen werden.

Anhang 1

Literaturverzeichnis

- [1] Überwachung des Legionellengehalts im Hauptkühlwasser des Kernkraftwerks Leibstadt, technischer Bericht BET/11/0261, September 2011
- [2] Antrag des KKL an das BAFU für den Einsatz von Bioziden im Kühlwasser des Kernkraftwerks Leibstadt vom 14. Dezember 2010
- [3] Verfügung des ENSI: Freigabe zum Einsatz von Bioziden im Kühlwasser des Kernkraftwerks Leibstadt vom 15. Juni 2011
- [4] KKL: Überwachungsprogramm während des Biozideinsatzes im VC System, Aktennotiz AN/11/0186 vom 22. Juni 2011
- [5] KKL: Tabelle zur Dokumentation des Biozid Einsatz im VC, Juni 2011
- [6] Verordnung über das Inverkehrbringen von und den Umgang mit Biozidprodukten (Biozidprodukteverordnung, VBP) vom 18. Mai 2005, Stand 1. Mai 2011, SR 813.12
- [7] Richtlinie 98/8/EG, ABl. L 123 vom 24.4.1998, S. 1, zuletzt geändert durch Richtlinie 2008/31/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 11. März 2008, ABl. L 81 vom 20.3.2008, S. 57
- [8] Tetrakis (Hydroxymethyl) Phosphonium Sulfate: Evaluation Report ERC2010-02, Pest Management Regulatory Agency, Health Canada, Ottawa, Canada, Februar 2010
- [9] Environmental Health Criteria 218, "Flame retardants" (first draft): United Nations Environment Programme, the International Labour Organisation, and the World Health Organization, Geneva, Switzerland, 2000
- [10] Enrici, M. H., Fraysse, B.: „THPO, major degradant of THPS: Origin and environmental/toxicological properties“, confidential report, June 2011
- [11] Schmid, M.: „Simulation der Ausbreitung eines beim Kernkraftwerk Leibstadt eingeleiteten Tracers mit dem Rheinalarmmodell“, Eawag, Juni 2011
- [12] Ebner, J. K.: „Ermittlung der Verdünnung einer TR64 Probe im Rhein durch Bestimmung von Tritium“, Kernkraftwerk Leibstadt, Dokument PR/11/0032, Juni 2011
- [13] Gewässerschutzverordnung (GSchV) vom 28. Oktober 1998, Stand 1. August 2011, SR 814.201
- [14] Internationale Arbeitsgemeinschaft der Wasserwerke im Rheineinzugsgebiet: Schadstoffeinleitung am Hochrhein: http://www.iawr.org/docs/aktuell/arw_kkl1iawr.pdf
- [15] Jahresbericht 2009, Rheinüberwachungsstation Weil am Rhein, AUE Basel Stadt, 2010
- [16] Kaili Zhao et al., Materials Performance, August 2009, S. 62-66
- [17] Verordnung über Fremd- und Inhaltsstoffe in Lebensmitteln (Fremd- und Inhaltsstoffverordnung, FIV), vom 16. Juni 1995, Stand 1. Juni 2011, SR 817.021.23
- [18] New York State Department of Environmental Conservation, Division of Solid & Hazardous Materials, Bureau of Pesticides Management. 2004. Tetrakis (Hydroxymethyl) Phosphonium Sulphate (THPS), Registration of New Active Ingredient.
- [19] European Commission. 2007. European Union Risk Assessment Report on Sodium Hypochlorite. Final report.
- [20] European Commission. 2005. European Union Risk Assessment Report on Monochloroacetic Acid (MCAA). Final report.

- [21]** Europäische Chemikalienagentur (ECHA). ECHA CHEM. Information on Registered Substances. <http://apps.echa.europa.eu/registered/registered-sub.aspx>
- [22]** European Chemicals Agency. 2008. Guidance on information requirements and chemical safety assessment. Chapter R.10: Characterisation of dose [concentration]-response for environment.
- [23]** European Chemicals Agency. 2010. Guidance on information requirements and chemical safety assessment. Chapter R.16: Environmental Exposure Estimation.
- [24]** US Environmental Protection Agency (USEPA). Regional Screening Levels (Formerly PRGs). RSL Tables (Last updated June 2011).
- [25]** World Health Organization (WHO). 2011. Guidelines for drinking-water quality, fourth edition.
- [26]** World Health Organization (WHO). 2009. Evaluation of Certain Food Additives. WHO Technical Report Series 952.

Anhang 2

Messprotokoll Kühlwasser

Hauptkühlwassersystem: VC-Probenahmeleitung:

Mischung von Kühlwasser nach den Kühlwasserpumpen (20VC02D101 und 10VC03D101) aus den Leitungen VC05S123 und VC05S124. Bestehende online-Messungen vor Ort:
Leitfähigkeit: 20VC05A101; Trübung: 20VC05A102; pH: 20VC05A103

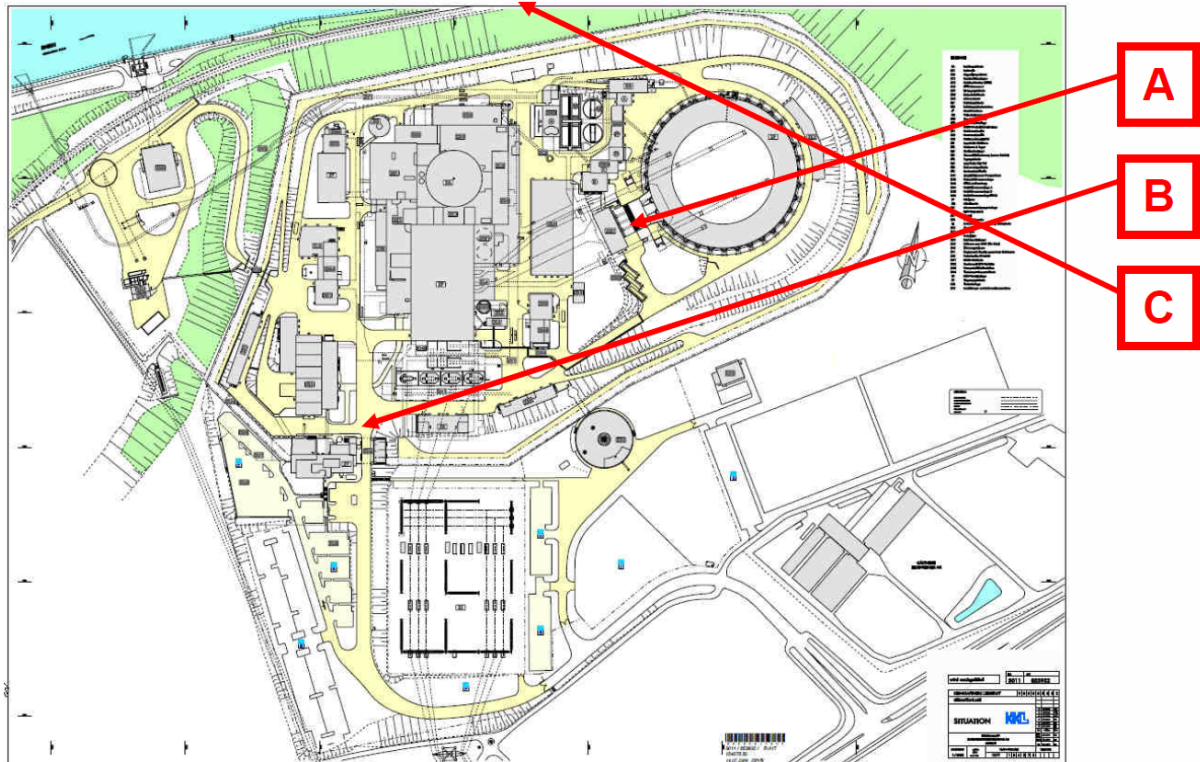
Vermischte Abflut (VF25) aus Durchlauf (VF)- und Hauptkühlung (VC):

Probewasser (Probenahmesystem VF25) aus Kontrollschacht ZM14Q286 nach der Absturzkammer 1. Bestehende online-Messungen vor Ort: Leitfähigkeit: 20VF25A202;
Trübung: 20VF25A201; pH: 20VF25A203

Anhang 3

Messstellen und Protokoll Luftüberwachung

Probenahmestellen der Luftüberwachung, innerhalb des Areals



A Pumpenhaus, unmittelbar beim Einsatzort

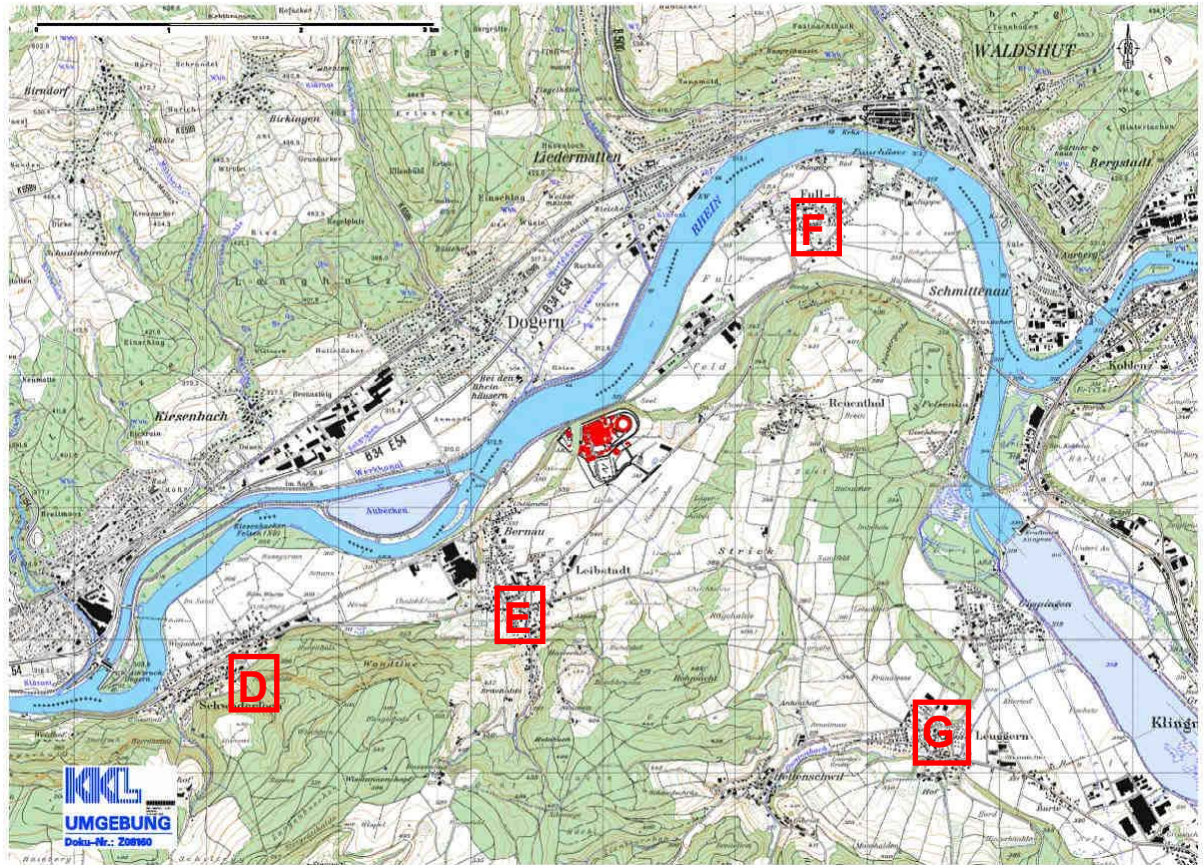
B Eingangsbereich Kraftwerksgelände

C Grenze zu Deutschland

Zusätzlich wurden noch im Innern des Kühlturms Messungen durchgeführt:

Auf 12 m Höhe mittig im Schwadendampf und am Rand, auf 96 m Höhe am Rand und am höchsten Punkt des Kühlturms (140 m)

Probenahmestellen der Luftüberwachung, ausserhalb des Areals



- D Schwaderloch
- E Full-Reuenthal
- F Leibstadt
- G Leuggern

Protokoll der Luftüberwachung

Einsatz Messgruppen Chemiewehr für KKW Leibstadt

Zusammenfassung

Das KKW Leibstadt hat am Dienstag 28.06.2011 ab 4 Uhr rund 14 t Javelwasser als Biozid im Kühlwasser (VC-System, Kühlturm) eingesetzt (batchweise dosiert über ca. 4 1/2 Stunden).

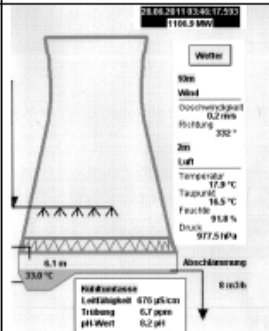
Ausserhalb des Areals in den umliegenden Ortschaften (Schwaderloch, Leibstadt, Full, Reuenthal, Leuggern) wurde während der gesamten Dosierzeit keinerlei Geruch wahrgenommen. Grenzwerte (MAK) wurden eingehalten.

Im Areal war lediglich im Bereich der Dosierstelle und des Pumpenhaus ein leichter Geruch wahrnehmbar. Die gemessenen Werte waren alle unter dem Grenzwert (MAK).

Im Kühlturm wurden Werte um 0.1 ppm gemessen, am höchsten Punkt des Kühlturms wurde dagegen bereits wieder 0 ppm gemessen.

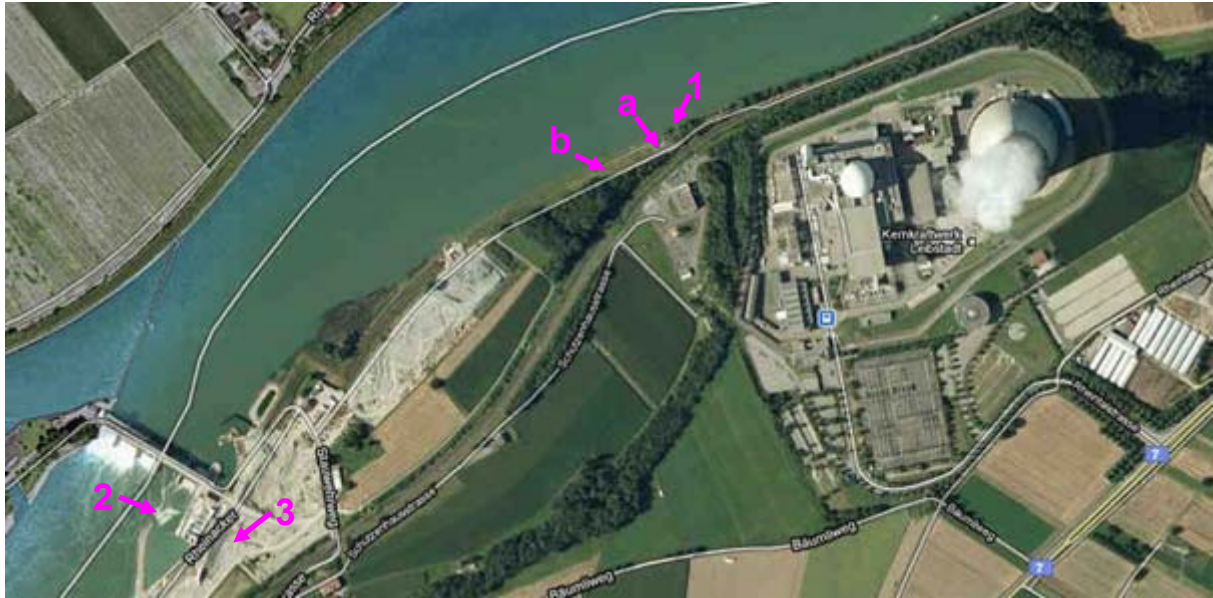
Die Geruchsschwelle ist für Chlor unter dem MAK-Wert. Folglich sind die Grenzwerte eingehalten, wenn nichts gerochen wird.

Protokoll

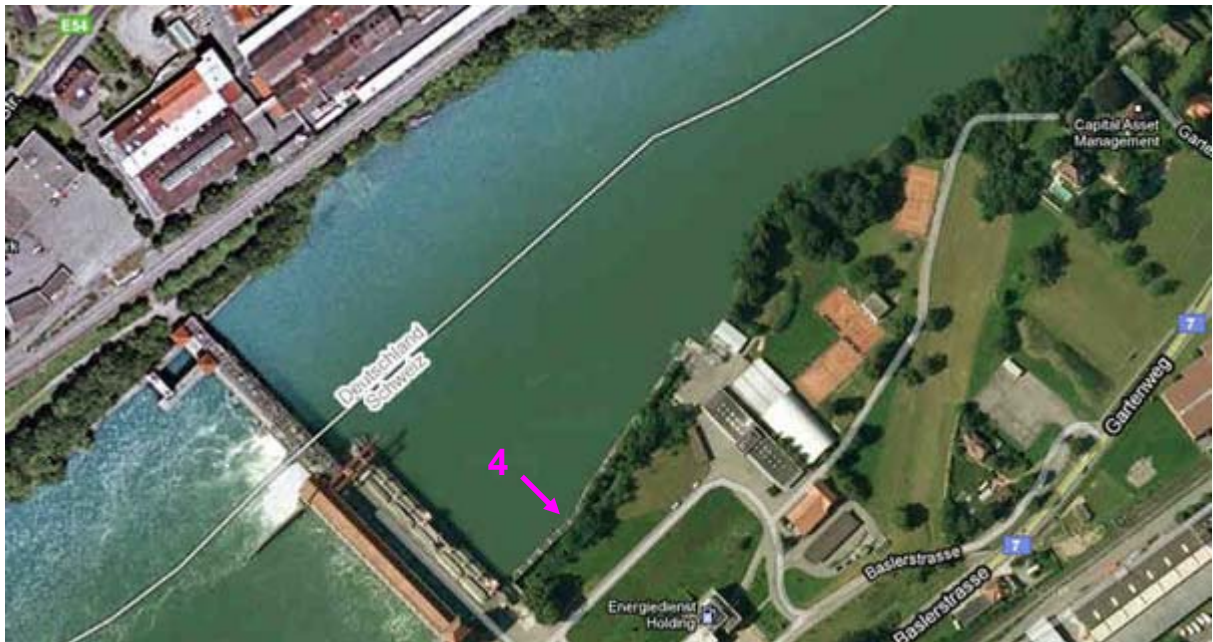
Zeit	Ort	Resultat	Wer
03:46	Windverhältnisse	 <p>The screenshot shows a weather station interface with the following data: Wind speed 9 km/h, Wind direction 027°, Air temperature 17.9 °C, Dew point 16.5 °C, Humidity 91.8%, and Pressure 977.5 hPa. It also displays a barometric pressure change of 0.1 mmHg and a wind direction of 8 m/s.</p>	KKL
04:20 und 05:20 und 05:50	Um den gesamten Kühlturm herum	Nur im Bereich der Dosierstelle ist ein leichter Geruch wahrnehmbar. Nördlich, östlich und südlich des Kühlturms kein Geruch wahrnehmbar. Elektronische Messung auf Chlor um den gesamten Kühlturm und im Bereich der Dosierstelle zeigen 0 ppm.	DSM
05:45	Maschinenraum	Kein Geruch wahrnehmbar. Elektronische Messung 0 ppm Chlor.	DSM
04:30 – 05:30	Schwaderloch, Leibstadt, Full, Reuenthal, Leuggern	Kein Geruch wahrnehmbar	BASF
05:55	Mitte Kühlturm auf ca. 12 m Höhe, im Schwadendampf	0.1 ppm Chlor	DSM
06:00	Mitte Kühlturm auf ca. 12 m Höhe, am Rand des Kühlturms im Bereich der Ausgangstüre	0.15 ppm Chlor	DSM
06:15	Kühlturm höchster Punkt	0 ppm Chlor	DSM
06:20	Kühlturm 96 m Höhe	0.1 ppm Chlor	DSM
06:15 – 07:00	Schwaderloch, Leibstadt, Full, Reuenthal, Leuggern	kein Geruch wahrnehmbar	BASF
07:00	Pumpensumpf	0.1 ppm Chlor	DSM
07:30 – 08:00	Schwaderloch, Leibstadt, Full, Reuenthal, Leuggern	kein Geruch wahrnehmbar	BASF

Anhang 4

Messstellen und Messprotokoll Rheinüberwachung



- 1 Rhein vor KKL (Einlauf)
 - a Einlauf KKL
 - b Rückgabe an Rhein
- 2 Nach Wehrkraftwerk (Rohrturbine) Dogern-Leibstadt
- 3 Umgehungsgewässer (Fischtreppe)



- 4 vor Wasserkraftwerk Laufenburg

Messwerte im Rheinwasser:

Probenahmedatum und Zeit	Probestelle	Leitfähigkeit (25°C) uS/cm	GUS mg/l	DOC mg/l	AOX ug/l	PO4 mg/l	Cl mg/l	NO3 mg/l	SO4 mg/l	Na mg/l	Mg mg/l	Ca mg/l	GL-Wert
Wehrkraftwerk													
27.06.2011 14:40	W0	316	16	1.5	4		7.6	4.2	26.6	6.3	7.1	49.9	
28.06.2011 14:45	W1	313	11	1.1	5		8.1	4.2	26.1	6.8	6.8	49.4	
28.06.2011 19:00	W2	313	14	1.5	5		8.3	4.1	26.4	6.3	7.0	48.8	
29.06.2011 13:00	W3	314	12	1.2	5		8.3	3.9	28.0	6.7	7.0	48.7	
30.06.2011 04:15	W4	307	14	1.3	4	0.26	7.8	3.9	27.3	6.3	6.7	48.2	
30.06.2011 16:40	W5	281	251	2	6	0.21	6.8	3.8	20.8	5.3	5.5	44.0	
01.07.2011 13:00	W6	284	133	1.7	7	0.18	5.8	3.8	19.1	4.8	5.6	45.2	
Fischtreppe													
27.06.2011 14:30	F0	314	17	1.4	4		7.8	4.3	26.6	6.3	6.9	49.7	
28.06.2011 15:00	F1	312	11	1.5	6		7.6	3.7	26.4	6.2	6.9	49.3	
28.06.2011 19:15	F2	315	14	1.7	8		8.4	4.3	26.9	6.9	6.8	49.2	2
29.06.2011 13:15	F3	316	11	1.3	7		8.6	4.1	28.3	7.3	6.8	49.1	
30.06.2011 04:30	F4	314	14	1.3	3	0.1	8.0	3.9	25.7	6.2	6.3	48.1	
30.06.2011 16:50	F5	281	281	2.2	6	0.25	6.7	3.9	19.6	5.4	5.2	44.1	
01.07.2011 13:15	F6	289	128	1.9	5	0.28	6.2	3.7	20.2	5.2	5.6	45.7	2
Laufenburg													
27.06.2011 15:10	L0	319	12	1.5	4		7.9	3.8	27.5	6.6	7.4	49.8	
28.06.2011 16:15	L1	316	11	1.3	4		8.1	3.9	27.9	6.5	7.4	49.4	
28.06.2011 23:00	L2	315	11	1.5	4		8.1	3.9	27.7	6.5	7.4	48.6	2
29.06.2011 14:00	L3	315	9	1.3	4		8.0	4.1	28.7	6.5	7.4	48.6	
30.06.2011 05:00	L4	313	8	1.3	3	0.06	8.3	4.3	29.2	6.5	7.3	47.9	
30.06.2011 17:30	L5	295	227	1.9	4	0.16	7.7	4.1	23.1	6.1	6.5	44.3	
01.07.2011 14:10	L6	289	146	1.9	3	0.13	6.1	3.4	19.4	4.9	6.3	45.3	
Vor KKL													
28.06.2011 14:45	vor KKL 1	310	11	1.2	3		7.8	3.9	24.7	6.4	6.6	49	2
01.07.2011 13:35	vor KKL 2	279	112			0.11	5.6	3.4	18.1	5	5.4	45.9	2

GUS: gesamte ungelöste Stoffe, DOC: gelöster organischer Kohlenstoff, AOX: adsorbierbare organisch gebundene Halogene

PO4: Gesamtphosphor als Phosphat, NO3: Nitrat, SO4: Sulfat, GL-Wert: Leuchtbakterientest

Anhang 5

Rohdaten Prozessüberwachung

In den nachfolgenden Tabellen sind die Dosierungen der Chemikalien der beiden Behandlungsschritte sowie die Messdaten der on-line-Überwachung (Abflut, Leitfähigkeit, pH-Wert, Trübung) und die Ergebnisse der Aktivchlor-, THPS- und Leuchtbakterientests angegeben.

1. Behandlungsschritt Desinfektion mit Chlor

Dat	Zeit	Aktion	Zugabe	Total	Total	Total	Total	Abflut	Lf	pH	Trüb	Cl2 freio	GL12
			Menge	NaOCl	Biodisp	Anti-S	Thio-SO4	KT	KT	KT	KT	KT	KT
			kg	kg	kg	kg	kg	m3/h	µS/cm	-	mg/l	mg/l	KT
28.6.	00:00	Durchfluss KZA erhöht						875	645	8.20	6		
	01:00	Durchfluss KZA erhöht						897	646	8.20	6		
	02:00	Beginn Absenken der Kühlturmtasse						899	644	8.19	6		
	02:30	Durchfluss KZA reduziert						2904	652	8.19	6		
	03:00	Durchfluss KZA reduziert						2915	661	8.25	6		
	03:40	Absenken (6.1m) beendet (ca - 5700 m3)						0	676	8.23	7		
	04:00	1. Zugabe Antischaum	48			48		0	684	8.22	7		
	04:15	1. Zugabe Biodispersgator	70		70			0	689	8.22	7		
	04:25	1. Zugabe Chlor	1900	1900				0	692	8.23	7		
	04:40	2. Zugabe Chlor	1000	2900				0	714	8.35	7	5.6	
	04:55	3. Zugabe Chlor	1900	4800				0	751	8.38	8		
	05:00	Chlorbestimmung						0	778	8.57	8	5.7	
	05:20	2. Zugabe Biodispersgator	100		170			0	792	8.17	9		
	05:33	4. Zugabe Chlor	1900	6700				0	797	8.18	9		
	05:47	Chlorbestimmung						0	841	8.23	10	6.17	
	06:00	2. Zugabe Antischaum	16			64		0	842	8.11	11		
	06:05	5. Zugabe Chlor	1900	8600				0	842	8.09	11		
	06:15	Chlorbestimmung						0	884	8.21	13	5.5	
	06:30	3. Zugabe Antischaum	16			80		0	888	8.12	15		
	06:38	6. Zugabe Chlor	1900	10500				0	890	8.09	14		
	07:10	Chlorbestimmung						0	944	8.10	15	3.2	
	07:20	4. Zugabe Antischaum	48			128		0	950	8.07	16		
	07:30	7. Zugabe Chlor	1900	12400				0	989	8.24	16		
	08:00	Chlorbestimmung						0	994	8.08	16	3.6	
	08:10	8. (letzte) Zugabe Chlor	1540	13940				0	1009	8.30	16		
	08:23	Chlorbestimmung						0	1000	8.14	17	1.9	
	08:43	Chlorbestimmung						0	1007	8.18	17	1.2	
	09:00	5. Zugabe Antischaum	48			176		0	1014	8.27	17		
	09:30							0	1020	8.28	16		
	09:50	1. ZugabeThiosulfat (Entgiftung)	75				75	0	1030	8.35	18		
	10:15	2. ZugabeThiosulfat	50				126	0	1028	8.35	19		
	10:30							0	1026	8.35	19		
11:00	Chlorbestimmung / GL12 Test						0	1020	8.35	19	0.06	32	
11:10	6. Zugabe Antischaum	32			208		0	1024	8.35	20			
11:20	Chlorbestimmung						0	1021	8.34	20	0.02		
11:25	3. ZugabeThiosulfat	100				225	0	1019	8.39	20			
12:00	Entgiftung abgeschlossen						0	1018	8.35	20			
12:30							0	1014	8.36	20			
13:00	GL 12 Test						0	1011	8.37	21		24	
13:05	Abflut Kühlturmtasse beginnt						14	1011	8.37	21			
13:30	Abflut erreicht 170 m3/h						173	1011	8.38	21			
14:00							284	1010	8.38	21			
14:30							366	1009	8.38	22			
15:00							473	1006	8.39	22			
15:30	Abflut erreicht 500 m3/h						508	1003	8.40	22			
16:00							551	1000	8.41	23			
17:00							678	990	8.41	23			
18:00							731	983	8.42	23			
19:00							680	982	8.41	24			
20:00							714	981	8.42	24			
21:00							720	974	8.43	24			
22:00							702	963	8.43	24			
23:00							778	954	8.42	24			
29.6.	00:00						786	947	8.41	24			
	03:00						635	938	8.40	24			
	06:00						584	936	8.42	23			
	09:00	7:00 Uhr Start Erhöhung Abflut auf 1000 m3/h					856	919	8.44	25			
	12:00						1012	878	8.49	24			
	15:00						967	859	8.50	23			
	18:00						1010	832	8.49	21			
	21:00						992	814	8.49	20			
00:00						1005	782	8.48	18				

2. Behandlungsschritt: Desinfektion mit THPS

Dat	Zeit	Aktion	Zugabe	Total	Total	Total	Total	Abflut	Lf	pH	Trüb	THPS	GL12
			Menge	THPS 100%	Biodisp	Anti-S	H2O2 30%	m3/h	µS/cm	KT	KT	KT	mg/l
			kg	kg	kg	kg	kg			-	mg/l	mg/l	-
30.6.	00:00	Durchfluss KZA erhöht						1005	782	8	18		
	01:00	Durchfluss KZA erhöht						1020	776	8	18		
	02:00	Beginn Absenken der Kühlturmtasse						2043	767	8	17		
	02:30	Durchfluss KZA reduziert						2913	778	8	17		
	03:00	Durchfluss KZA reduziert						2809	789	8	18		
	03:30	Absenken (6,2m) beendet (ca - 4800 m3)						0	802	8	19		
	03:50	1. Zugabe Antischaum	24			24		0	811	8	19		
	04:00	1. Zugabe Biodispergator	115		115			0	817	8	20		
	04:15	Start Zugabe THPS (Dauer 30 Min)	2100	2100				0	827	8	19		
	04:50	THPS-Bestimmung						0	852	8	16	96	
	05:15	2. Zugabe Biodispergator	115		230			0	851	8	17		
	05:30	1. Zugabe Antischaum						0	850	8	18		
	05:50	THPS-Bestimmung						0	851	8	20	70	
	06:20							0	856	8	20		
	06:50	THPS-Bestimmung						0	861	8	20	65	
	07:20							0	866	8	20		
	07:50	THPS-Bestimmung						0	871	8	21	54	
	08:00	2. Zugabe Antischaum	24			48		0	873	8	21		
	08:20							0	877	8	21		
	08:50	THPS-Bestimmung						0	886	8	21	43	
	09:20	Schwebstoffe im Rhein stark zunehmend						0	893	8	21		
	09:50	THPS-Bestimmung						0	895	8	21	30	
	10:00	1. Zugabe Wasserstoffperoxid	2220				2220	0	896	8	22		
	10:15	2. Zugabe Wasserstoffperoxid	1110				3330	0	897	8	22		
	10:30	THPS-Bestimmung						0	900	8	22	20	
	11:00	3. Zugabe Wasserstoffperoxid	1110				4440	0	907	8	22		
	11:30	Entgiftung abgeschlossen / GL12 Test						0	908	8	22		6
	12:00							0	907	8	22		
	12:30	THPS-Bestimmung						0	905	8	22	0	
	13:00	Schwebstoffe im Rhein grösser 500 mg/l						0	903	8	23		
13:30							0	903	8	22			
14:00							0	904	8	22			
14:30							0	906	8	23			
14:35	Abflut beginnt / GL12 Test						27	907	8	22		2	
15:00	Abflut erreicht 200 m3/h						213	909	8	23			
15:30							281	914	8	23			
16:00							319	915	8	23			
16:30							395	909	8	23			
17:00							416	912	8	23			
17:30							415	919	8	23			
18:00							405	920	8	23			
19:00							401	920	8	24			
20:00							447	922	8	24			
21:00							443	926	8	25			
22:00	Schwebstoffe im Rhein abnehmend						469	929	9	25			
23:00							491	930	9	27			
1.7.	00:00							537	931	8	29		
	03:00							582	931	8	30		
	06:00							620	922	8	30		
	08:30							655	905	8	29		
	09:00							679	912	8	29		
	12:00							527	910	9	29		
	15:00							451	911	9	30		
18:00							592	913	8	30			
21:00							599	905	9	29			
2.7.	00:00							648	897	9	28		
	06:00							816	859	8	25		
	12:00							713	834	9	22		
	18:00							565	834	9	21		
3.7.	00:00							657	829	9	20		
	06:00							824	799	9	18		
	12:00							676	786	9	16		
	18:00							476	803	9	16		
	00:00							574	819	9	16		

Anhang 6

Sicherheitsdatenblätter

- Chlorbleiche: EG-Sicherheitsdatenblatt Chemia Brugg: „Javellewasser“
http://chemia.ch/fileadmin/data/chemie/sdb/deutsch/Javellewasser_13_14_d_26.08.2010.pdf, 26. August 2010, (Link überprüft am 11. September 2011)
- Natriumthiosulfat: EG-Sicherheitsdatenblatt Chemia Brugg: „Natriumthiosulfat“
http://chemia.ch/fileadmin/data/chemie/sdb/deutsch/Natriumthiosulfat_d_16.06.2005.PDE, 22. September 2005 (Link überprüft am 11. September 2011)
- Spectrus BD1500: Sicherheitsdatenblatt GE Water&Process Technologies. „Spectrus BD1500“, 14. Oktober 2010, auf Anfrage als PDF erhältlich
(<http://www.geinstruments.com/library/msds>)
- Foamtrol AF1440: Sicherheitsdatenblatt GE Water&Process Technologies: „Foamtrol AF1440E“, 22. Juli 2010, auf Anfrage als PDF erhältlich
(<http://www.geinstruments.com/library/msds>)
- THPS:Sicherheitsdatenblatt GE Water&Process Technologies: „Sectrus NX1113“, 4. Oktober 2010, auf Anfrage als PDF erhältlich
(<http://www.geinstruments.com/library/msds>)
- Wasserstoffperoxid: Sicherheitsdatenblatt MOL Katalysatortechnik GmbH: „MOL aktiv E30“, 27. Mai 2005,
www.schwegmannnet.de/german/content/Betranw/BA%20MOLaktivE30.pdf, (Link überprüft am 11. September 2011)

Anhang 7

Berechnete Konzentrationen im Rheinwasser

Nachfolgend sind die vorhergesagten Schadstoffkonzentrationen im Rhein abgebildet.

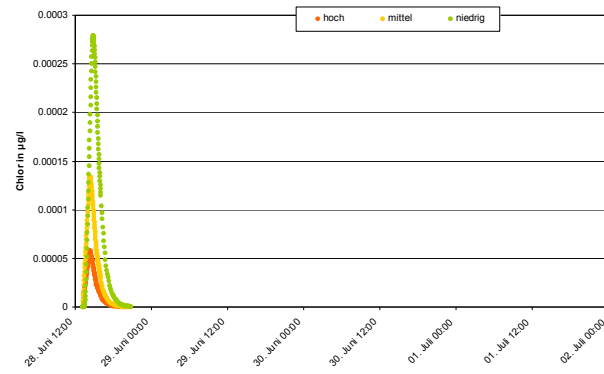
Mathematisch wurden dazu die Konzentrationen im Rheinwasser an der Einleitstelle aus den Frachtaberschätzungen in der Abflut berechnet und auf 1-Minutenwerte interpoliert. Hierbei wurden für den Abfluss im Rhein die aus dem Rheinalarmmodell vorgegebenen Werte (hoch 2'277 m³/s, mittel 1'131 m³/s und niedrig 506 m³/s) verwendet. Für die dem KKL nächstgelegenen Standorte (Schwaderloch, Laufenburg, Säckingen und Rheinfeldern) muss gemäss der Eawag-Studie davon ausgegangen werden, dass das Kühlwasser noch nicht vollständig mit dem Rheinwasser vermischt ist und somit die Wassermenge, in die das Kühlwasser eingeleitet wird geringer ist und die Konzentrationen entsprechend höher. In der Eawag-Studie wurde der Rhein entlang seiner Strömungsrichtung in fünf Segmente (links, halblinks, mittig, halbrechts und rechts) unterteilt, und die Konzentrationsverläufe wurden für jedes Segment separat berechnet. Die eingeleiteten Konzentrationen wurden für alle Standorte bis auf Weil am Rhein (vollständige Durchmischung) mit den entsprechenden Faktoren der Anteile multipliziert.

Anschliessend wurden diese berechneten Konzentrationen für die einzelnen Standorte bei den unterschiedlichen Abflussregimes mit den auf 1 normierten Konzentrationsprofilen aus dem Rheinalarmmodell gefaltet.

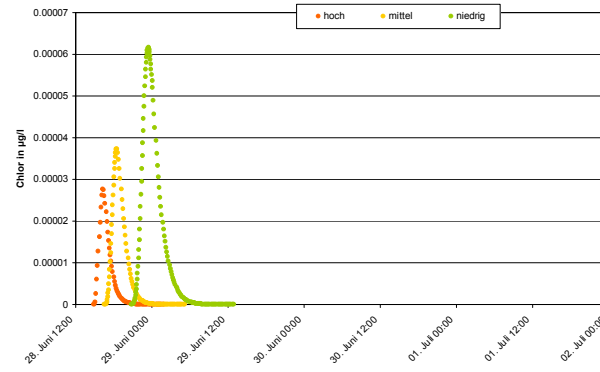
Die Berechnungen wurden für die drei Spezies „freies Chlor“, „AOX“ und „THPO“ durchgeführt. Aus der Eawag-Studie wurden von den verfügbaren Standorten die Standorte Schwaderloch, Laufenburg, Säckingen, Rheinfeldern und Weil am Rhein berücksichtigt.

Freies Chlor

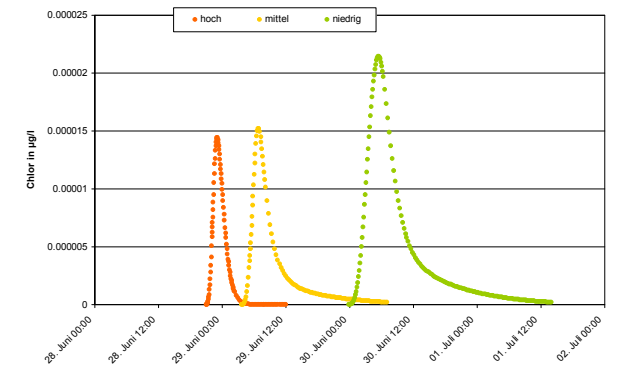
Schwaderloch



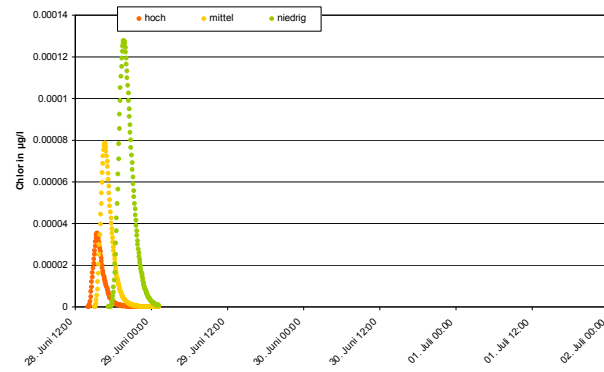
Säckingen



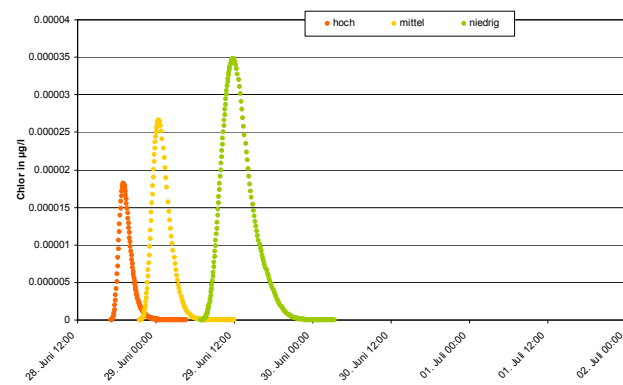
Weil am Rhein



Laufenburg

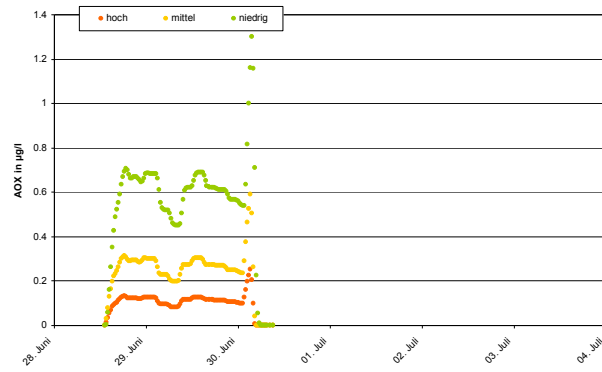


Rheinfelden

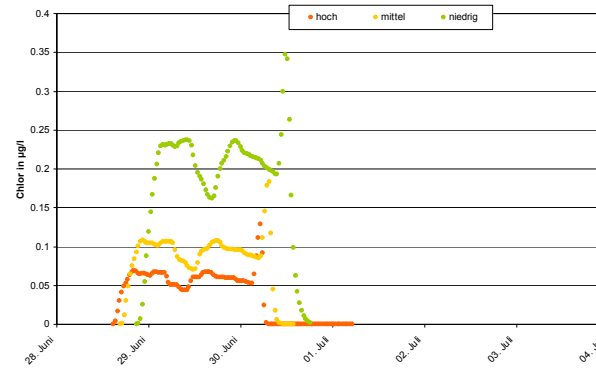


Adsorbierbare organisch gebundene Halogene (AOX)

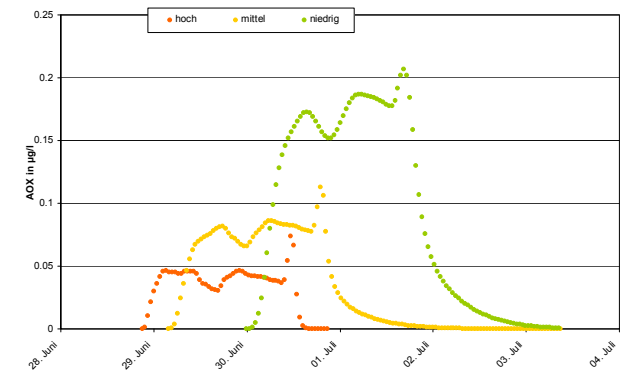
Schwaderloch



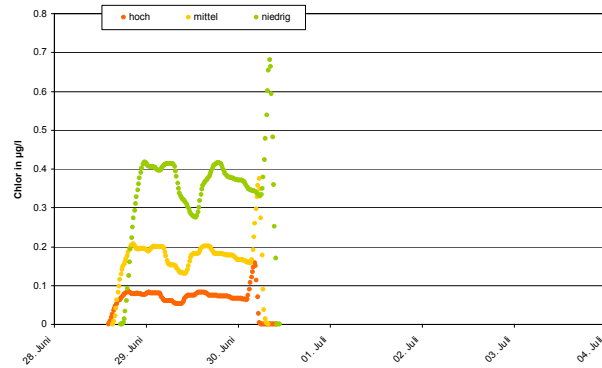
Säckingen



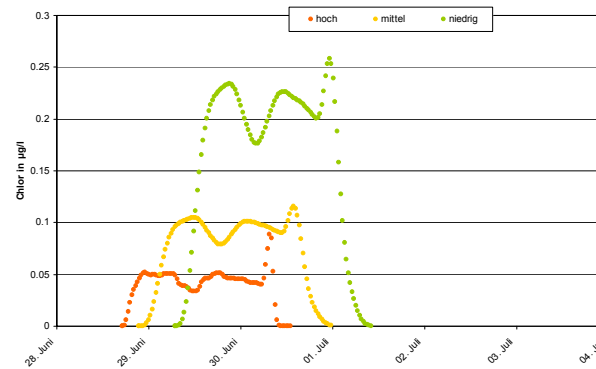
Weil am Rhein



Laufenburg

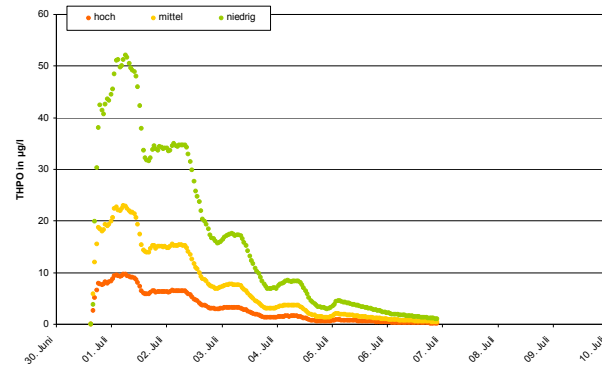


Rheinfelden

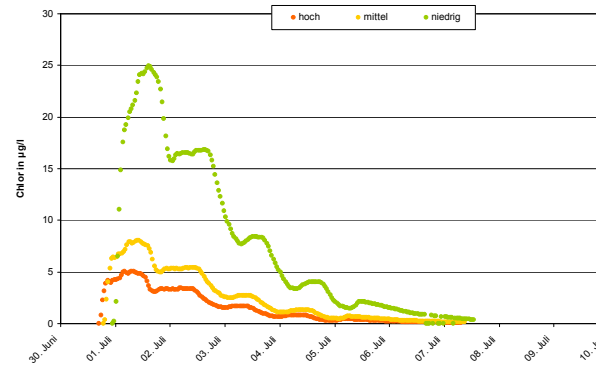


THPO

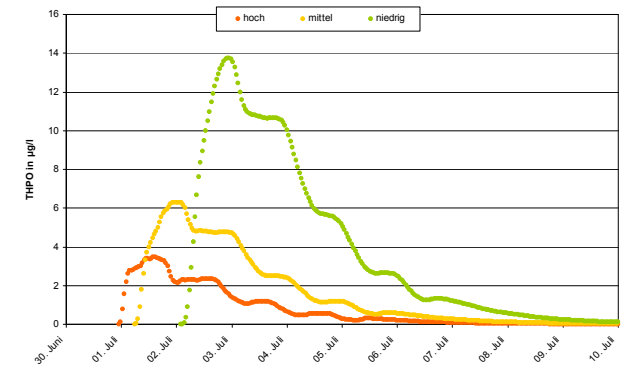
Schwaderloch



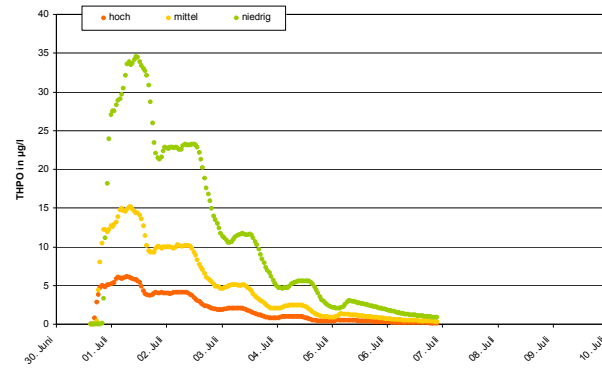
Säckingen



Weil am Rhein



Laufenburg



Rheinfelden

