

Basel, Leverkusen, Rhenen, de verkeerde (water)weg

Binnen een tijdsbestek van nog geen maand werden we opgeschrikt door een drietal grote lozingen in de Rijn.

De oorzaken waren verschillend:

1. Een produktiefout bij Bayer te Leverkusen.
2. Een kwajongensstreek bij de zeepfabriek Rhenus te Rhenen.
3. Een brand in een opslagplaats van chemicaliën van de chemische fabriek Sandoz te Basel.



ING. R. DE GROOT



ING. R. WILLEMSE



DR. IR. A. P. MEIJERS

Bij de NV WRK, die water inneemt en voorzuivert ten behoeve van onder andere de waterleidingbedrijven van Noord-Holland en de gemeente Amsterdam, wordt de kwaliteit van het Rijnwater, speciaal met het oog op dit soort verontreinigingen, intensief bewaakt.

Hiertoe worden op het meetpunt van de Dienst Binnenwateren/RIZA van Rijkswaterstaat de organische verontreinigingen op een kunstharskolom geadsorbeerd. Deze kolom wordt periodiek op het laboratorium te Nieuwegein geanalyseerd. De normale frequentie is twee maal per week; bij calamiteiten wordt deze opgevoerd tot één of meerdere malen per dag. Hiernaast worden dan steekmonsters genomen om het kwaliteitsverloop nauwlettend te volgen.

Op basis van dit kwaliteitsverloop in Lobith en het debiet van de Beneden-Rijn valt dan te bepalen wanneer de verontreiniging het innamepunt nadert. Op grond van deze gegevens wordt dan weer het analyseprogramma voor de Lek bij Hagestein en ons innamepunt in het Lekkanaal te Nieuwegein bepaald.

Vervolgens wordt op grond van onder andere toxicologische gegevens een grenswaarde vastgesteld. Wijzen de analyses uit dat deze grenswaarde wordt overschreden, dan wordt, nadat de directie van de WRK hiertoe heeft besloten, de inname van water gestaakt.

1. De lozing bij Bayer

Op 14 oktober werd via het internationale waarschuwingssysteem van de Rijn (Warn- und Alarmdienst Rhein) per telex de melding ontvangen dat bij Bayer te Leverkusen een lozing van chloorbenzeen; 1,2 dichloorbenzeen en 1,4 dichloorbenzeen had plaatsgevonden. De respectievelijke hoeveelheden bedroegen: 1,9 ton/dag; 1,2 ton/dag en 1,7 ton/dag.

Bovendien werd gemeld dat de lozing ca. 2 dagen had geduurd. Later kwam de aanvulling dat de uitstoot van de betreffende chemicaliën had plaatsgevonden van 13 oktober 14.00 uur tot 15 oktober 14.00 uur.

Aansluitend bleek uit rechtstreeks contact met Bayer, dat de lozing reeds op 13 oktober 0.00 uur was begonnen. Bij de toenmalige afvoer van de Rijn betekende dit dat het front van de verontreiniging Lobith reeds bereikt kon hebben. Om het verloop in Lobith vast te kunnen stellen was dus haast geboden. Daar de Dienst Binnenwateren/RIZA zelf sinds ruim een jaar ook op een soortgelijke manier de kwaliteit in Lobith volgt kon snel op de

situatie worden ingespeeld.

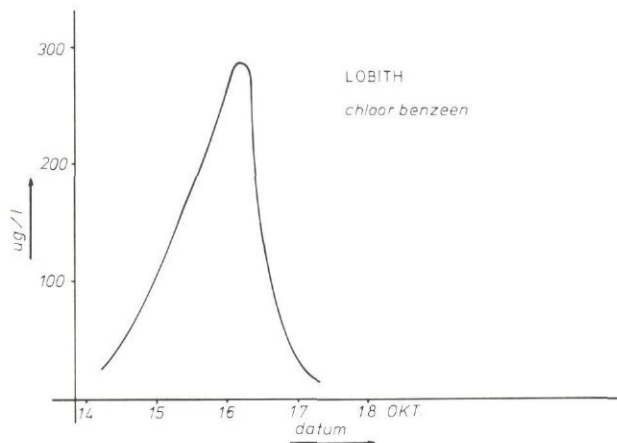
De geloosde stoffen waren goed met het besproken meetsysteem te meten.

De genomen steekmonsters werden, gezien de vluchtigheid van de stoffen, met de uitblaasmethode volgens Grob geïsoleerd. Identificatie en kwantificering gebeurde met de GS/MS. Naast de door Bayer gemelde stoffen werd ook de bij de mens kanker- verwekkende stof benzeen aangetoond.

Het verloop van de concentratie van chloorbenzeen in Lobith is weergegeven in afb. 1.

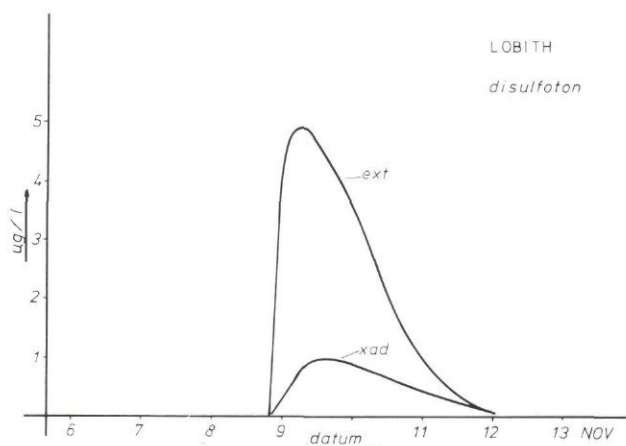
De concentratie van 1,4 dichloorbenzeen was 1/3 van die van chloorbenzeen. De afvoer was in die periode zo laag dat het water via de Beneden-Rijn circa 3 weken nodig had om ons innamepunt te bereiken.

Aangezien de waterlooppkundige situatie op dat moment niet duidelijk was, moest er rekening mee worden gehouden dat het water via de Waal en het A'dam-Rijnkanaal ons innamepunt toch eerder zou bereiken. Hierdoor waren we genoodzaakt de kwaliteit in het A'dam-Rijnkanaal te volgen.



Afb. 1 - Concentratie verloop van chloorbenzeen te Lobith.

Afb. 2 - Concentratie verloop van disulfoton, met extractie en XAD adsorptie bepaald te Lobith.



Toen op 21 oktober bleek dat er slechts enkele tienden van microgrammen per liter van de verontreinigingen bij Tiel waren te meten, konden we concluderen dat de verontreinigingen niet langs deze weg konden komen. Hierop besloten we onze aandacht weer op de Beneden-Rijn te concentreren. Door op 23 oktober op een aantal plaatsen een monster te nemen kon de verontreiniging tussen Rhenen en Renkum worden gelokaliseerd. De concentraties waren echter zo ver gedaald, dat niet voor overschrijding van grenswaarden behoefde te worden gevreesd. Latere analyses hebben dan ook geen bovennormale waarden in Hagestein aangetoond. Nog vermeld dient te worden dat de metingen te Lobith uitwijzen, dat vermoedelijk een veelvoud van de gemelde hoeveelheid stoffen geloosd moet zijn.

2. De lozing bij Rhenus

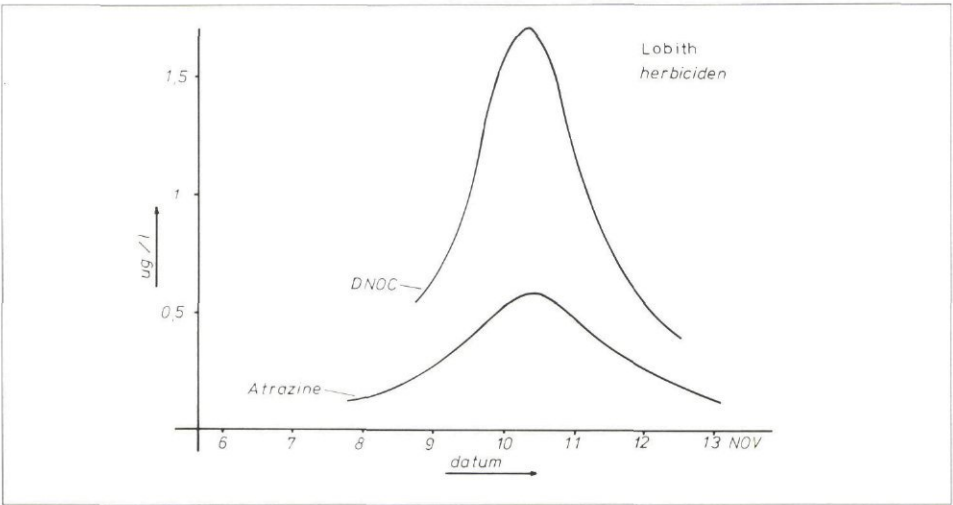
Op maandag 3 november werd een melding van Rijkswaterstaat ontvangen, dat op 2 november bij de zeepfabriek Rhenus te Rhenen een lozing had plaatsgevonden van

21 ton soja-vetzuren, 50 ton lijnolie-vetzuren en 21000 liter terpentijn. De afsluiters van de opslagtanks waren door onbekenden opengedraaid. De hoeveelheid, die daadwerkelijk in het water was terechtgekomen was niet bekend. Op maandagmorgen 3 november was de verontreiniging door Rijkswaterstaat geconstateerd. Er dreven grote vetplakken op de rivier. Op 3 november werd direct een monster bij Hagestein genomen. Dit monster werd geanalyseerd op het voorkomen van terpentijn. Toxicologisch was dit namelijk de meest schadelijke stof. Uit de resultaten bleek echter dat van de betreffende lozing geen spoor te meten was. De analyse van de vetzuren nam zoveel tijd in beslag dat niet op de uitkomsten kon worden gewacht. Hoewel deze stoffen niet toxisch zijn, zijn ze bij de waterzuivering toch ongewenst omdat niet bekend is of ze andere stoffen kunnen mobiliseren en of ze misschien de filters verstoppert. Daarom werd besloten op voorhand de inname van water te staken. Latere analyses van monsters genomen bij Hagestein konden niet bevestigen dat er

inderdaad terpentijn in de Beneden-Rijn was terecht gekomen. Analyse van het monster genomen op 3 november bij Hagestein met behulp van zure XAD isolatie en GC/MS bevestigde de aanwezigheid van onverzadigde vetzuren met 16 tot 18 koolstofatomen. Dit zijn typische representanten van plantaardige oliën. Een kwantitatieve analyse was door tijdgebrek niet mogelijk; onze aandacht werd opgeëist door een derde lozing.

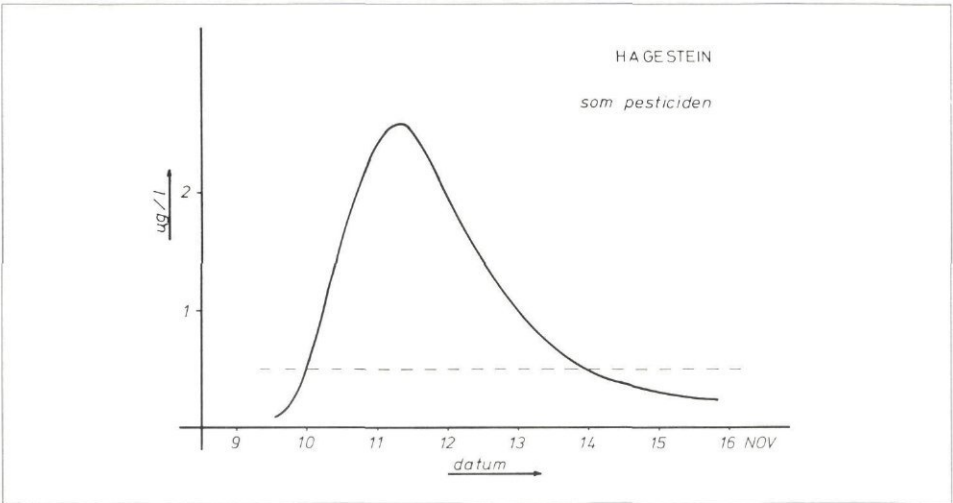
3. De lozing bij Sandoz

Op zaterdag 1 november kwam als gevolg van een brand bij het Zwitserse bedrijf Sandoz een hoeveelheid bestrijdingsmiddelen met het bluswater in de Rijn terecht. De eerste melding kwam telefonisch op 1 november om 19.15 uur binnen, gevolgd door een telex op 2 november om 15.18 uur. Er werd melding gemaakt van een lozing van een onbekende hoeveelheid fosforzuren esters. Op 3 november werd een nadere specificatie doorgegeven: disulfoton, thiometon, etrimfos, propetamfos, fenitrothion, parathion, oxadixyl. De geschatte hoeveelheid bedroeg 30 ton. Het Landesuntersuchungsamt te Offenburg had van een paar van deze stoffen enkele tientallen microgrammen per liter gemeten. Na inventarisatie van de nu in snelle opvolging binnenkomende telexen bleek dat deze lijst nog diende te worden aangevuld met atrazine en dinitro-o-cresol, twee onkruidbestrijdingsmiddelen. Een eerste berekening van de looptijd van Basel tot Lobith leverde de verwachting op dat de verontreiniging Lobith niet voor zondag 9 november zou bereiken. Dit gegeven gaf ons de gelegenheid ons eerst met lozing nummer 2 bezig te houden. Op 5 november werd gestart met de voorbereiding van de analyse van de bij Sandoz geloosde stoffen. Uit berichten vanuit Duitsland was inmiddels gebleken dat de bij de brand eveneens geloosde kleurstof Rhodamine B uitstekend kon dienen als tracer om de 'gifgolf' te volgen. Hiernaast kwamen af en toe summier resultaten van pesticidenanalyses binnen. De gehalten hiervan bedroegen aanvankelijk enkele tientallen microgrammen per liter, met een neiging om te zakken, naarmate de afstand tot Basel groter werd. Tevens werd duidelijk dat in de Boven-Rijn massaal vissterfte was opgetreden. Ook toxicologische tests met watervlooiën gaven binnen 24 uur 100% sterfte te zien. Inmiddels was dus wel duidelijk dat hier sprake was van een ecologische ramp. Als grenswaarde voor de inname, werd uitgegaan van de onlangs vastgestelde IAWR B-norm. De grens werd gelegd bij 0,5 µg/l voor het totaal van de pesticiden. Deze grens en het feit dat verwacht kon



Afb. 3 - Concentratie verloop van de herbiciden DNOC en atrazine te Lobith.

Afb. 4 - Concentratie verloop van organofosfor pesticiden te Hagestein.



worden dat deze stoffen gemakkelijk aan het rivierslib geadsorbeerd zouden kunnen worden, maakte een aanpassing van onze analysetechniek noodzakelijk. De analyse diende zodanig opgezet te worden dat een hoeveelheid van 0,01 microgram per liter nog meetbaar zou zijn. Met het oog op de slibgebondenheid van de verontreinigingen werd als isolatietechniek gekozen voor extractie met dichloormethaan. Om de vereiste analysegrens van 0,01 µg/l te halen werd het extract geconcentreerd tot 50 µl. Om de betrokken stoffen in een complexe matrix tot lage concentraties te kunnen volgen, werd als analysetechniek capillaire gaschromatografie in combinatie met chemische ionisatie-massaspectrometrie gekozen. De massaspectrometer werd bovendien in de 'single ion monitoring' mode gebruikt. Op deze wijze was de gestelde analysegrens zonder problemen haalbaar. Als kwantificeringsmethode werd gekozen voor de interne standaardmethode. De identiteit van de gekwantificeerde stoffen werd eenmalig met electron-impact ionisatie geverifieerd. Van de als standaarden

aanwezige stoffen was alleen metoxuron op deze wijze niet te analyseren (te polair). Met modelproeven werden responsfactoren bepaald. De laatste berekeningen hadden inmiddels aangetoond dat het front van de gifgolf Lobith op zondag 9 november om 1 uur 's nachts zou bereiken. Vanaf dit tijdstip werd het concentratieverloop met bovenomschreven methode gevolgd. Naast deze methode bleef ook de adsorptiemethode operationeel. Uit de gevonden waarden (afb. 2) kan afgeleid worden, dat het maximum van de pesticidengolf Lobith op 9 november om ca. 8 uur passeerde. Het golf-front passeerde enige uren eerder dan de berekening voorspelde. Uit afb. 3 blijkt dat de herbiciden ca. 1 dag later hun maximale waarden in Lobith bereikten. Hieruit zou men kunnen concluderen dat deze stoffen later of op een andere plaats werden geloosd dan de pesticiden. Rijkswaterstaat had intussen maatregelen genomen om de verontreiniging zo snel mogelijk door ons stelsel van waterlopen naar de Noordzee te laten wegstromen en de

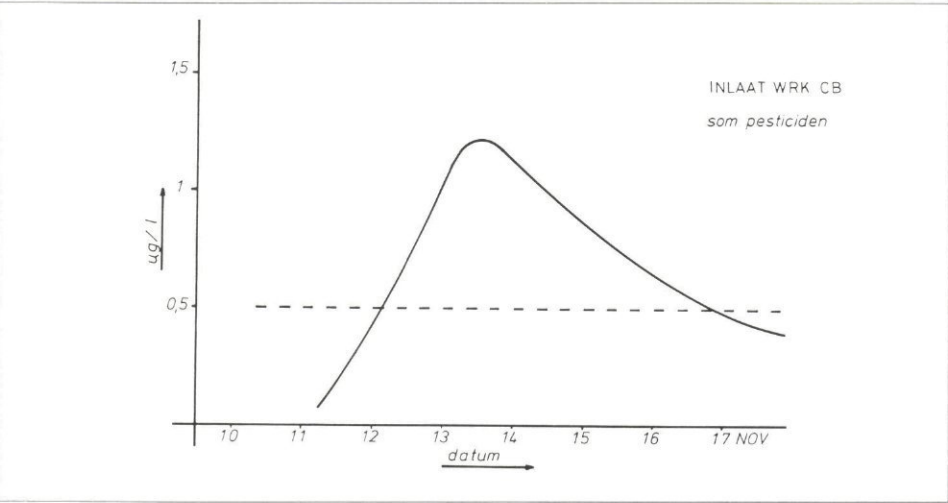
doorstroming via de IJssel naar het IJsselmeer zo klein mogelijk te houden. Berekening van de looptijd Lobith-Hagestein leverde een waarde van ca. 1 dag op. Op grond hiervan en door extrapolatie van de reeds beschikbaar zijnde gegevens uit Duitsland en Lobith, besloot de directie van de NV WRK de inname van water door het pompstation 'Cornelis Biemond' te Nieuwegein op zondag 9 november om 10.00 uur te stoppen. Het concentratieverloop op de Lek te Hagestein en in het Lekkanaal ter hoogte van ons innamepunt werd nauwlettend gevolgd. De resultaten van de metingen werden weergegeven in afb. 4 en afb. 5.

Op 12 november in de vroege ochtend werd de vastgestelde grenswaarde ter plaatse van ons innamepunt overschreden. Deze overschrijding duurde bijna vijf dagen. Nadat de metingen tweemaal hadden uitgewezen, dat de waarde weer beneden de grenswaarde lag werd de inname van water op 18 november hervat. Ter bewaking van het innamepunt van het pompstation 'Prinses Juliana' werden ook monsters op het IJsselmeer genomen. Analyse van deze monsters (zie afb. 6), bij de op dat moment heersende westenwinden, gaven geen overschrijding van de grenswaarde te zien.

● ● ●

Mestbacteriën 'lusten' geen dioxine

Een onderzoek naar microbiologische reinigingsmethoden voor met dioxine vervuilde grond heeft geen positief resultaat opgeleverd. Dit heeft Duphar BV bekend gemaakt na een proef die ongeveer een jaar heeft geduurd. Het bedrijf zegt actief te blijven speuren naar andere reinigingsmogelijkheden. Het onderzoek is gestart in de eerste helft van 1985. De gebruikte grond was afkomstig van een braakliggend fabrieksterrein van Duphar in Amsterdam. Daar werd in 1984 verontreiniging met dioxinen en furanen ontdekt. Deze grond is behandeld met een mengsel van bacteriën en mest. Na een verblijftijd van negen maanden volgde analytisch onderzoek. Dit heeft inmiddels aangetoond dat er geen sprake is van afbraak van de verontreiniging. Een zelfde proef is uitgevoerd met verontreinigd slib van de bodem van het Noordzeekanaal – dit in samenwerking met Rijkswaterstaat. Ook hier is een positief resultaat uitgebleven.



Afb. 5 - Concentratie verloop van organosfosfor pesticiden bij inlaat WRK 'Cornelis Biemond'.

Afb. 6 - Concentratie verloop van organische pesticiden in het IJsselmeer ter hoogte van de Ketelbrug en boei UK 16.

