



Melamin-Bericht

Internationale
Kommission zum
Schutz des Rheins

Commission
Internationale
pour la Protection
du Rhin

Internationale
Commissie ter
Bescherming
van de Rijn

Bericht Nr. 270



Impressum

Herausgeberin:

Internationale Kommission zum Schutz des Rheins (IKSR)
Kaiserin-Augusta-Anlagen 15, D 56068 Koblenz
Postfach 20 02 53, D 56002 Koblenz
Telefon +49-(0)261-94252-0, Fax +49-(0)261-94252-52
E-mail: sekretariat@iksr.de
www.iksr.org

Melamin-Einleitungen

Einleitung

Aufgrund steigender Melaminkonzentrationen im Rheinwasser im Jahr 2018 hat die niederländische Delegation um einen Informationsaustausch zum Thema Einleitungen, Normierungen und Genehmigungserteilungen in Bezug auf Melamin gebeten. Für diese Anfrage gab es zwei Gründe:

- i) die Melaminkonzentrationen erreichten im Rheineinzugsgebiet oft beinahe den (seinerzeit geltenden) niederländischen Ausnahmewert für die Trinkwasserentnahme von 5 Mikrogramm pro Liter und
- ii) um von den gegenseitigen Erfahrungen für die Normierung in Bezug auf Melamin zu lernen.

Der Ausnahmewert ist ein zeitlich begrenzter Wert. In den Niederlanden hat man sich im Jahr 2018 mit der Ableitung einer neuen Norm für Melamin im Trinkwasser (Trinkwasserrichtwert) befasst. Melamin ist aus human- und ökotoxikologischer Sicht unproblematisch, jedoch ändert sich dies beim Zusammenwirken von Melamin mit seinem Abbauprodukt Cyanursäure.

Melamin ist eine besonders schwer aus (Trinkwasser-)Aufbereitungsanlagen zu entfernende Substanz, sodass diese Norm auch für Oberflächengewässer in den Niederlanden gilt.

Allgemein

Auszug aus dem Sicherheitsdatenblatt gemäß REACH VO zu Melamin¹:

- Wassergefährdungsklasse: WGK 1 (schwach wassergefährdend)
- PNEC Melamin im Süßwasser = 0,51 mg/l

Informationen aus den Staaten und von der IAWR

Schweiz

Melamin wird derzeit weder im Oberflächengewässermonitoring noch im Langzeitmonitoring im Grundwasser analysiert. Bisher gibt es nur vereinzelte Messungen.

Im Sondermessprogramm der IKSR im Jahr 2017 wurde für Melamin im Rhein bei Weil am Rhein eine Konzentration von 0,23 µg/l bestimmt.

Im Rahmen der Pilotstudie „Screening Mikroverunreinigungen“ der Nationalen Grundwasserbeobachtung NAQUA wurde Melamin 2017 und 2018 an einzelnen Messstellen im Grundwasser nachgewiesen. An der Thur traten im flussnahen Grundwasser Konzentrationen von 0,06 µg/l auf. Im Grundwasser unterhalb des Thunersee wurden Konzentrationen von 0,03 µg/l nachgewiesen. Vor der Mündung des Rheins in den Bodensee sowie am Zusammenfluss von Emme und Reuss lagen die Werte unter 0,015 µg/l. Da der Anteil von Flusswasserinfiltrat an den betroffenen Messstellen bei mehr als 60 % liegt, dürfte Melamin durch die Infiltration von Flusswasser ins Grundwasser gelangt sein.

Melamin und Melaminharze werden in der Schweiz vor allem in den Branchen Holzverarbeitung, Bau, Textil sowie Farben und Lacke eingesetzt. Die Hauptverwendung von melaminhaltigen Produkten ist als Zusatz in Schmiermitteln, in Textil-

¹ <https://www.carlroth.com/medias/SDB-6034-DE-DE.pdf?context=bWVZdGVyYfHNIY3VyaXR5RGFOYXNoZWV0c3wyNDg1NjN8YXBwbGJYXRpb24vcGRmfHNIY3VyaXR5RGFOYXNoZWV0cy9oMwQvaGQ3Lzg5NDc4NjQ4NjI3NTAucGRmfDU1N2ZiMm11ODFKN2MOYTU1NTdlYjExMzUzZMjYyZWYzZmMmNmMwJiYzYONWJhYTYvODZiN2I0YzI1ZTIjNDI>

Imprägnierungsmitteln und in Tinten. Der Großteil der Firmen aus diesen Branchen arbeitet abwasserfrei. Bei den übrigen Betrieben liegen keine Hinweise auf Melamineinleitungen vor. Dies wurde im Betriebsabwasser jedoch nicht gemessen. Spezielle Einleitbedingungen für Melamin gibt es daher nicht. Das Betriebsabwasser muss aber entsprechend der Schweizer Gewässerschutzgesetzgebung nach dem Stand der Technik behandelt werden.

Melamin wird in den kommunalen Kläranlagen nicht entfernt und in deren Ablauf verbreitet in Konzentrationen von 2-3 µg/l festgestellt. Nach ersten Schätzungen wird rund 25-30 % der Melaminfracht mit dem kommunalen Abwasser in die Gewässer eingetragen. Im Abwasser von Kläranlagen mit relevanten industriellen Einleitern (z. B. chemische Industrie) werden (teilweise periodisch) höhere Belastungen von 12-15 µg/l Melamin festgestellt.

Große Mengen an Melamin werden in einzelnen Betrieben der Holzverarbeitungsbranche eingesetzt. Verwendet wird Melamin bzw. Melaminharzeinsatz bei der Beschichtung von Holzwerkstoffen wie Laminaten, Möbelplatten, Schaltafeln u. ä. mit anschließender Nass-Reinigung der Maschinen und Arbeitsgeräte. Diese Betriebe weisen nur eine auf Feststoffabtrennung ausgerichtete Abwasserbehandlung aus. In einem nächsten Schritt soll untersucht werden, wieweit diese Betriebe zur Melaminfracht in der Schweiz (z. B. Rhein bei Basel) beitragen. Basierend auf diesen Abklärungen werden allfällige Maßnahmen zur Reduktion der Stoffeinträge angestrebt. Dabei kommen v. a. Maßnahmen, welche an der Quelle, z. B. bei der Holzverarbeitung und beim betrieblichen Abwassermanagement, getroffen werden, in Frage.

Zu Einleitergenehmigungen liegen der Schweiz derzeit keine Erkenntnisse vor. Ist allerdings ein Stoff bekannt, muss der Verursacher alle nach Stand der Technik notwendigen Maßnahmen treffen, um Verunreinigungen der Gewässer zu vermeiden.

Frankreich

Melamin wird in Frankreich nicht erfasst.

Luxemburg

Melamin wird in Luxemburg nicht erfasst.

Deutschland

Baden-Württemberg:

In zwei Betrieben (ein Direkteinleiter in den Kocher, ein Indirekteinleiter in den Main) werden Melaminharze in einzelnen Produktionsprozessen eingesetzt. Dabei werden bei dem Betrieb am Kocher verbleibende Restmengen der Melaminharze an Zellstofffasern angelagert, wodurch Einträge über das Abwasser vernachlässigbar sind. Für den Betrieb am Main liegen weder Abwasser- noch Gewässeranalysen vor, so dass keine Aussage möglich ist, ob kleine Mengen an Melaminharz über das Spülwasser in die betriebseigene und kommunale Abwasserreinigungsanlage gelangen. Trotzdem kann davon ausgegangen werden, dass die in den Niederlanden nachgewiesenen Melaminkonzentrationen eine Quelle außerhalb Baden-Württembergs haben dürften.

Bayern:

Untersuchungen in der Vergangenheit auf Melamin an der Messstelle Kahl/Main haben keine Befunde gezeigt. Im bayerischen Teil des Main-Einzugsgebietes sind keine Melamineinleitungen bekannt.

Hessen:

Da sich im Oktober 2014 die AG S bereits mit dem Auftreten von Melamin im Rhein beschäftigt hat, wird in Hessen die Konzentration von Melamin im Main seit dem Jahr 2015 routinemäßig verfolgt.

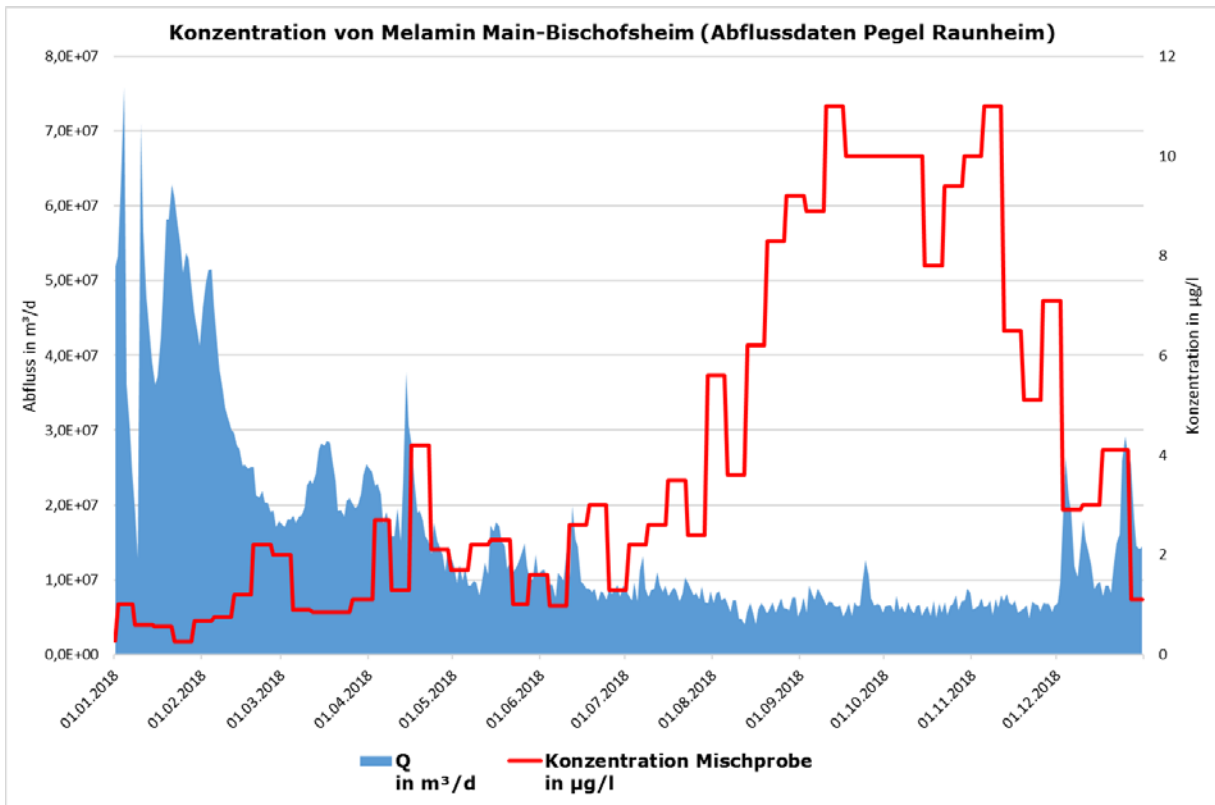


Abbildung 1: Konzentrationen von Melamin für die Messstation Bischofsheim am Main

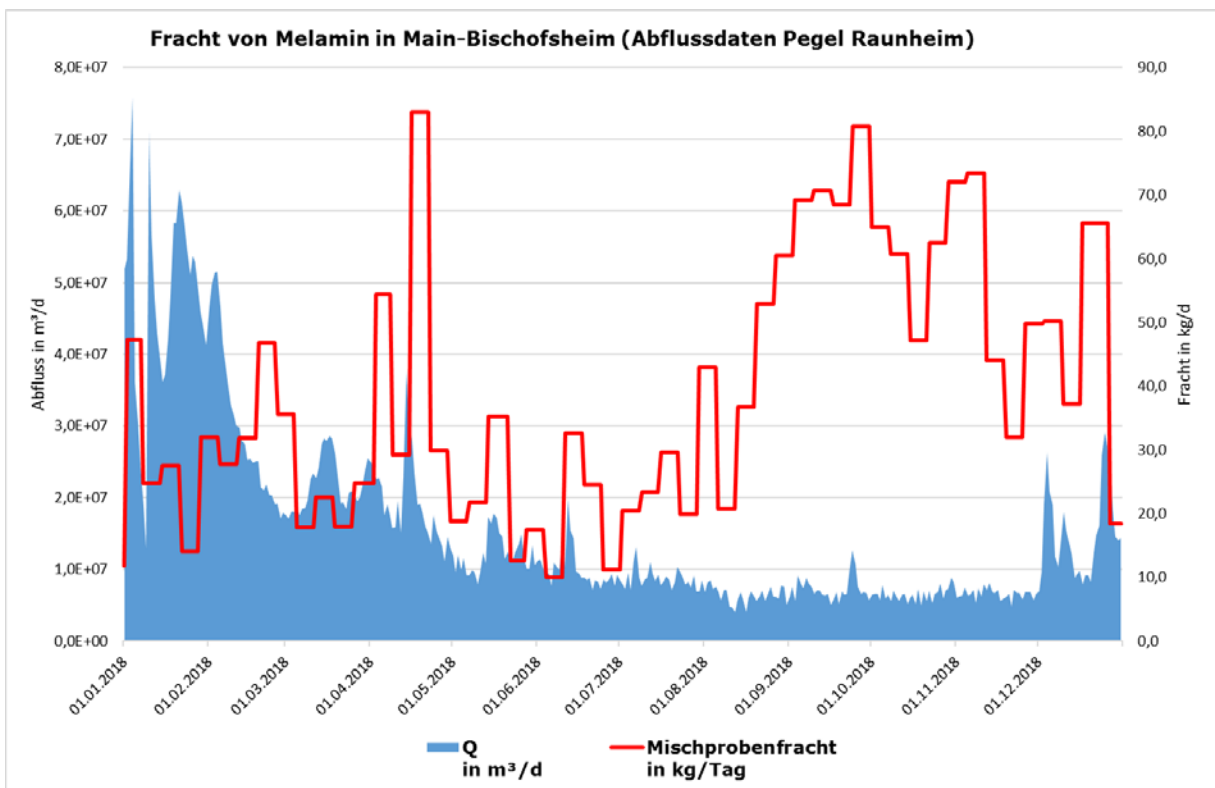


Abbildung 2: Fracht von Melamin für die Messstation Bischofsheim am Main

Im Verlauf des Jahres 2018 traten deutlich erhöhte Konzentrationen auf (Abb. 1), die zu Recherchen gemeinsam mit der oberen Wasserbehörde des Regierungsbezirkes Darmstadt geführt haben. Es wurde in diesem Fall als relevante Punktquelle die Abwasserableitung eines Emittenten auf dem Gelände einer Produktionsfirma des Industrieparks Frankfurt Fechenheim identifiziert. Es hatte sich gezeigt, dass die im Main gemessenen Konzentrationen und die berechneten Frachten (Abb. 2) mit den von der Produktionsfirma angegebenen Frachten gut übereinstimmen - auch unter Berücksichtigung der Fließzeit von Fechenheim bis zur Messstation Bischofsheim. Als Grund für die erhöhten Einträge im April 2018 wurden von der Produktionsfirma Reinigungsvorgänge im Betrieb des Emittenten genannt. Die erhöhten Frachten ab September 2018 wurden mit einer Grubensanierung und der Umfahrung der Grube begründet. Die vorgenannte obere Wasserbehörde hat geprüft, welche Handlungsoptionen bestehen, um an dieser Punktquelle den Eintrag von Melamin zu reduzieren und folgende Schritte veranlasst:

Der Emittent wurde aufgefordert, Maßnahmen zur Frachtminderung zu prüfen, insbesondere das regelmäßige Auftreten von Frachtspitzen ist zu verhindern. Der Anfall des mit Melamin belasteten Abwassers entsteht hauptsächlich bei regelmäßig durchzuführenden Reinigungen verschiedener Anlagenteile. Je nach Anlagenteil wird eine Reinigung täglich bis wöchentlich durchgeführt.

Bei dem Abwasseranfall des Emittenten handelt es sich um einen Teilstrom gemäß Anhang 22 der Abwasserverordnung aus einer rechtmäßig seit 01.01.1999 betriebenen Anlage. Der Buchstabe F des Anhangs 22 sieht für solche Teilströme Erleichterungen vor, so dass ein behördliches Eingreifen aus wasserwirtschaftlicher Sicht fast nur aufgrund von immissions- und ökotoxikologischen Betrachtungen im Gewässer möglich ist. Durch die identifizierte Punktquelle entsteht eine Konzentrationserhöhung von etwa 4–15 µg/l. Diese ist neben der Frachteinleitung abhängig von der Wasserführung des Mains. Aufgrund des noch recht großen Abstandes zum PNEC wird die Forderung von Maßnahmen über eine behördliche Anordnung als schwer umsetzbar angesehen, so dass im Moment auf eine freiwillige Durchführung zur Prüfung von Frachtminderungsmaßnahmen seitens des Emittenten abgezielt wird.

Nordrhein-Westfalen:

Melamin wird seit 2017 im Rahmen des nordrhein-westfälischen ECHO-Messprogramms untersucht. Einleiter sind in NRW nicht bekannt. Das Sondermessprogramm 2017 der IKSR hat gezeigt, dass die Melaminkonzentrationen für die Messstelle an der Emscher im Bereich von bis zu 13 µg/l, ansonsten bei rund 1 µg/l liegen.

Rheinland-Pfalz:

Auf dem Gelände einer Großfirma wurden seit 2014 zahlreiche Untersuchungen in den Sammlern durchgeführt und hierbei fünf Melamin-Emittenten ermittelt.

Bei jedem Emittenten wurden die einzelnen Verfahrensschritte geprüft und danach verschiedene Reduzierungsmaßnahmen erfolgreich umgesetzt.

Seit 2014 bis heute konnten so die mittleren Melamin-Tagesfrachten im Ablauf der Industrie-Kläranlage von rund 80 kg/d auf unter 50 kg/d reduziert werden.

Allerdings zeigen einzelne Tageswerte noch Spitzenwerte (bis nahezu 100 kg/d), deren Ursache in der Mehrzahl der Fälle bis heute leider noch nicht bekannt ist.

Die Großfirma ist dabei, die weiteren Ursachen zu klären. Auf Grundlage der Ergebnisse der Ursachenrecherche sollen dann weitere Reduktionsmöglichkeiten für die fünf Melamin-Emittenten untersucht werden.

Mit den bisherigen Reduktionsmaßnahmen ist die sichere Einhaltung der Melamin-Konzentration von < 1 µg/l im Rhein in Höhe der Messstation Worms gewährleistet.

Nur bei den derzeit noch kurzzeitig auftretenden Spitzenwerten wird eine Melaminkonzentration (einschließlich der Vorbelastung) von etwa 1 µg/l an der Messstation Worms erreicht.

Die Großfirma hat als Ergänzung der Zulaufmessung der Industrie-Kläranlage, seit 1. April 2017 eine zusätzliche spezielle Online-Messtechnik "IONOS" für die Analyse einiger aliphatischer Amine und Diamin sowie Alkanolamine (z. B. Melamin, MDEA) in Betrieb genommen. So können zukünftig erhöhte Konzentrationen dieser Stoffe, die aufgrund von außerhalb des Regelbetriebes liegenden unerwartet auftretenden Betriebsstörungen beruhen, frühzeitig erkannt werden. Die Belastungsstöße können dann in einem Speicherbecken aufgefangen werden und gelangen so nicht in den Rhein.

Saarland:

Es sind keine saarländischen Einleiter, bei denen Melamin zu begrenzen wäre, bekannt. Zu Melamin in den saarländischen Gewässern liegen keine Daten vor.

Niederlande

2019 hat Rijkswaterstaat die Einleitungen von vier Papierfabriken in Bezug auf Melamin analysieren lassen. Bei einer Firma (Smurfit Kappa Parenco am Nederrijn) wurde eine Konzentration von 300 µg/l festgestellt. Die Genehmigungs- und Vollzugsbehörde wird jetzt mit dem Einleiter Gespräche führen.

In den Niederlanden wurde als Trinkwasserrichtwert für die Summe von Melamin, Melem und Melam 0,28 µM² festgelegt. Wenn belegt wird, dass die Konzentration von Cyanursäure < 10 µg/l ist, gilt für die Summe von Melamin, Melem und Melam³ der Wert 2 µM.

Weitere Informationen zu diesem Thema finden Sie auf der Website Risiken von Substanzen (<https://rvs.rivm.nl/documenten/notitie-onderbouwing-drinkwaterrichtwaarde-melamine>).

² Dieser Wert entspricht 35 µg/l Melamin. Da der Trinkwasserrichtwert sich auf die Summe von Melamin, Melem und Melam bezieht, muss mit molaren Konzentrationen gearbeitet werden.

³ Das entspricht 250 µg/l Melamin.

Internationale Arbeitsgemeinschaft der Wasserwerke im Rheineinzugsgebiet (IAWR)

Von den Industriechemikalien ist Melamin der Parameter mit den meisten Überschreitungen der Zielwerte des Europäischen Fließgewässermemorandums (ERM, für Melamin 1 µg/ L). Dieser Stoff wird bei der Herstellung von Kunststoffgeschirr verwendet. Daneben wird er als Bestandteil von Arzneimittel benutzt. Dieser Parameter wurde an allen Standorten mit Ausnahme von Nieuwersluis gemessen und fast alle Messwerte überschritten den Zielwert (Abb. 3). Die Höchstwerte von 2017 (Lobith 2,4 µg/l, Nieuwegein 2,7 µg/l, Andijk 1,9 µg/l, Haringvliet 2,3 µg/l) sind mit denen von 2016 vergleichbar. Da 2017 Daten der letzten fünf Jahre vorlagen, konnte für Nieuwegein und Andijk ein Trend berechnet werden. An beiden Standorten ist ein steigender Trend erkennbar. Die meisten Zielwert-Überschreitungen fanden 2018 bei Lobith statt, es folgten Nieuwegein und Haringvliet und die wenigsten Überschreitungen wurden bei Andijk ermittelt. Die höchste Konzentration wurde wie bereits 2017 bei Lobith gemessen. Mit einem Wert von 5,3 µg/l ist dieser Höchstwert mehr als zweimal so hoch wie der 2017 ermittelte Wert. Außerdem wurde hier ein steigender Trend festgestellt. An den anderen Standorten sind die Höchstwerte mit denen des Vorjahrs vergleichbar

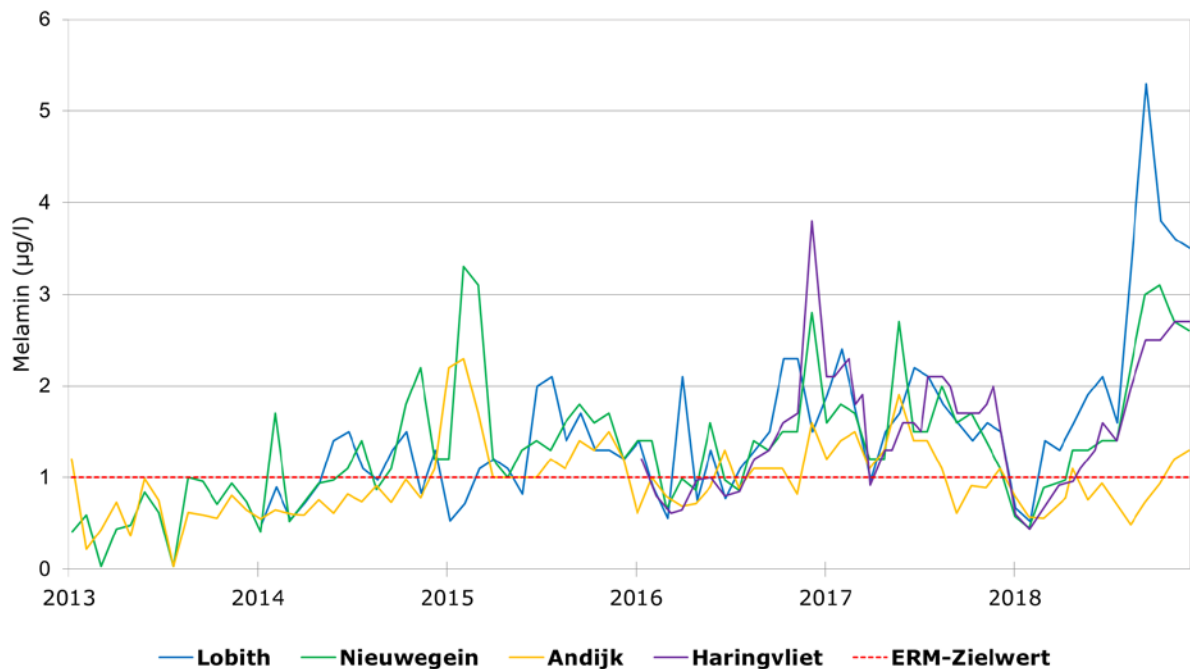


Abbildung 3: Melaminkonzentrationen an den Messstellen Lobith, Nieuwegein, Andijk, Haringvliet von 2013-2018 und Vergleich mit dem ERM-Zielwert.

Abbildung 4 zeigt, dass der Jahresdurchschnittswert von Lobith seit 2014 zunimmt und dass der Jahresdurchschnitt von Haringvliet 2017 höher war als 2016.

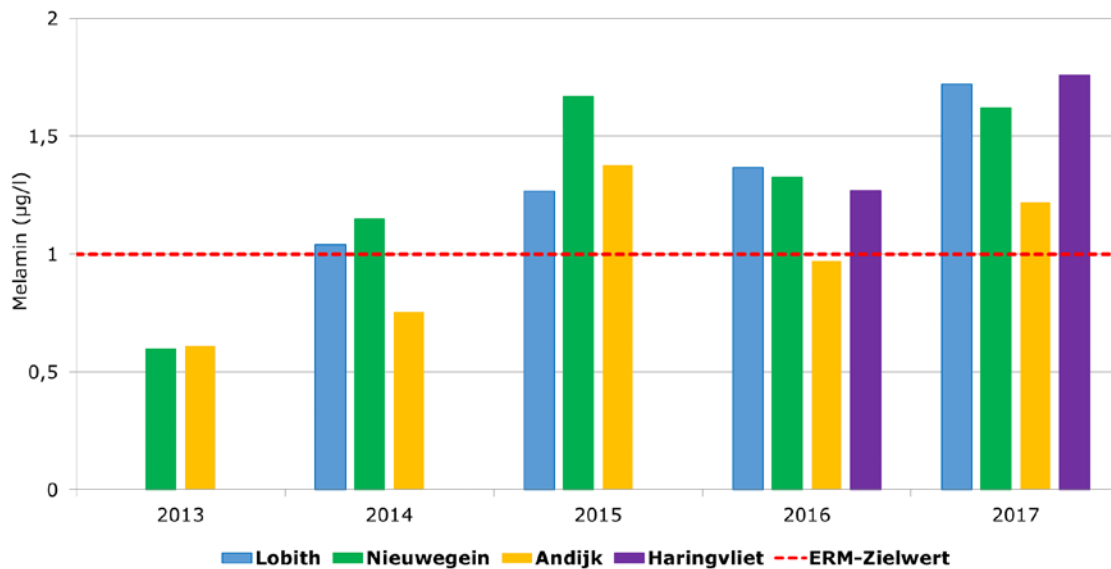


Abbildung 4: Melamin-Jahresdurchschnittskonzentrationen an den Messstellen Lobith, Nieuwegein, Andijk, Haringvliet von 2013-2018 und Vergleich mit dem ERM-Zielwert.

Die Konzentrationen von Melamin, welches in großen Mengen hergestellt wird, sind im Rheineinzugsgebiet relativ hoch und überschreiten häufig den ERM-Zielwert. Melamin wird sowohl in den Abläufen von kommunalen als auch von industriellen Kläranlagen regelmäßig nachgewiesen. Melamin wird bei der Uferfiltration abhängig von Verweilzeit und den vorliegenden Redoxbedingungen zum Teil entfernt. Aktuelle Daten zu Melamin sind in Tabelle 1 dargestellt.

Tabelle 1: Mittel- (Mw.) und Maximalwerte (Max.) der Konzentrationen von Melamin im Rheineinzugsgebiet (2015-2017) in µg/l

Messstelle	2015		2016		2017	
	Mw.	Max.	Mw.	Max.	Mw.	Max.
Felsenau (Aare)	0,19	0,25	0,14	0,21	-	-
Basel-Birsfelden	0,24	0,35	0,17	0,21	0,31	0,36
Karlsruhe	0,39	0,61	0,28	0,44	0,34	0,51
Mainz	1,3	2,3	0,83	1,6	1,1	2,4
Köln	1,2	2,5	1,1	2,1	1,2	2,2
Düsseldorf	1,2	2,2	1,0	2,1	1,4	2,1
Frankfurt (Main)	1,6	2,8	1,4	3,1	1,9	3,8

Der ERM-Zielwert (Abb. 5) wird an den Messstationen Basel und Karlsruhe von 2013-2019 nicht überschritten. Die Konzentrationen sind an der weiter rheinabwärts gelegenen Messstation Karlsruhe fast immer höher als die an der Messstation Basel.

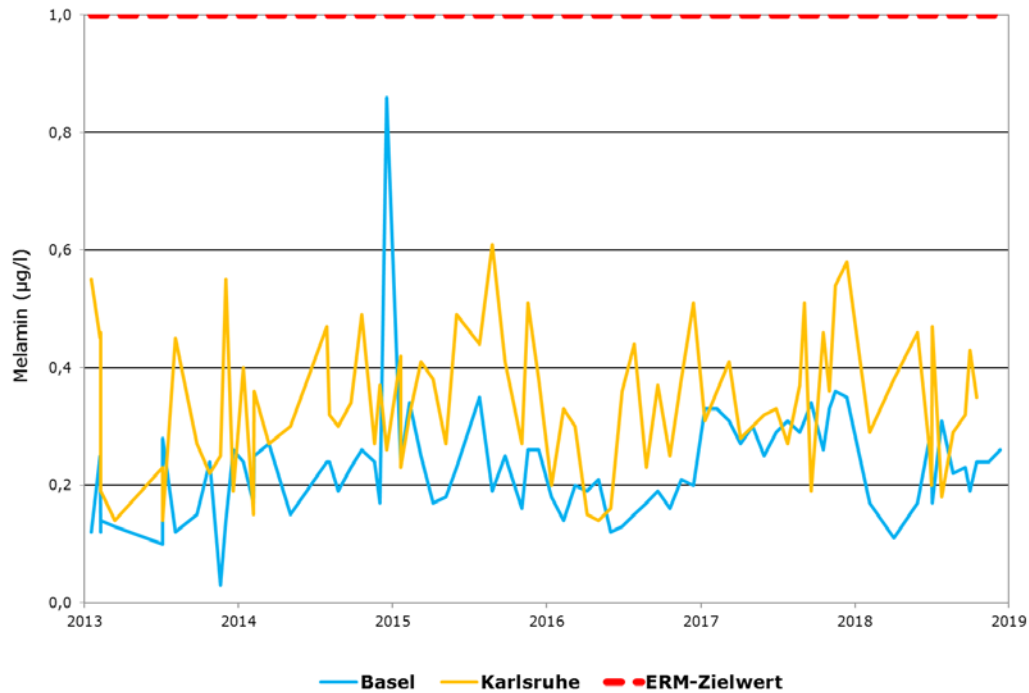


Abbildung 5: Melamin Konzentrationen an den Messstellen Basel und Karlsruhe und Vergleich mit dem ERM-Zielwert (2013-2019).

Die Messwerte der drei Messstellen (Abb. 6) schwanken von 2013-2019 um den ERM-Zielwert und liegen aber zum überwiegenden Teil über dem Zielwert. Die Phase der extremen Trockenheit Ende 2018 führte zu einem Anstieg der Konzentrationen.

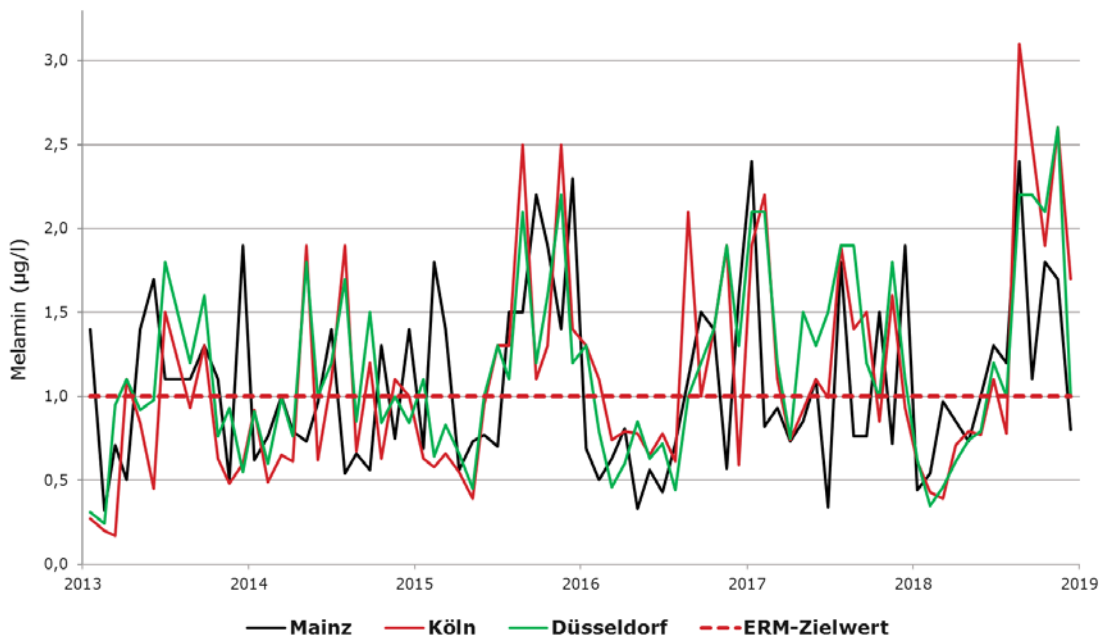


Abbildung 6: Melamin Konzentrationen an den Messstellen Mainz, Köln sowie Düsseldorf und Vergleich mit dem ERM-Zielwert (2013-2019).

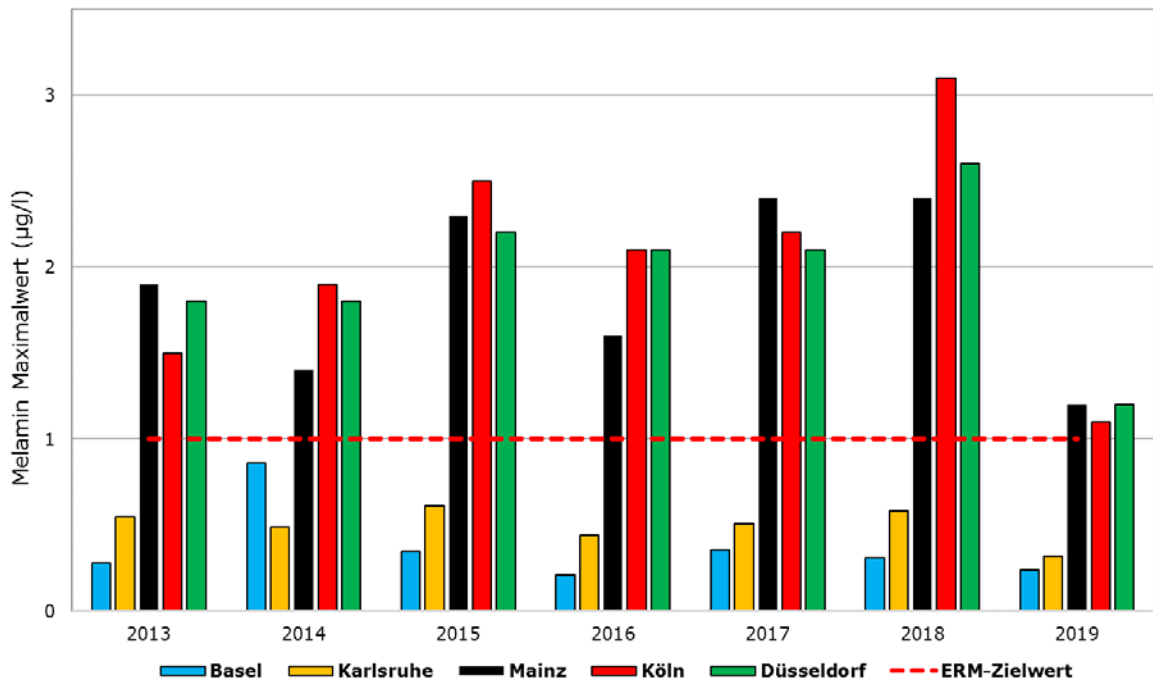


Abbildung 7: Melamin Spitzenkonzentrationen der Messstellen von Basel bis Düsseldorf und Vergleich mit dem ERM-Zielwert (2013-2019).

Während die Spitzenkonzentrationen (Abb. 7) der Messstellen Mainz, Köln sowie Düsseldorf, von 2013 bis 2019 den ERM-Zielwert überschreiten, unterschreiten die Messwerte der Messstellen Karlsruhe und Basel den ERM-Zielwert. Die Spitzenkonzentrationen der drei erstgenannten Messstellen steigen von 2013 bis 2018 an und fallen 2019 auf ca. die Hälfte der Werte von 2018 ab.

Der ERM-Zielwert wurde beim Niedrigwasser Ende Oktober 2018 an fast allen Messstellen überschritten. Der Spitzenwert wurde in der Emschermündung gemessen (Abb. 8).

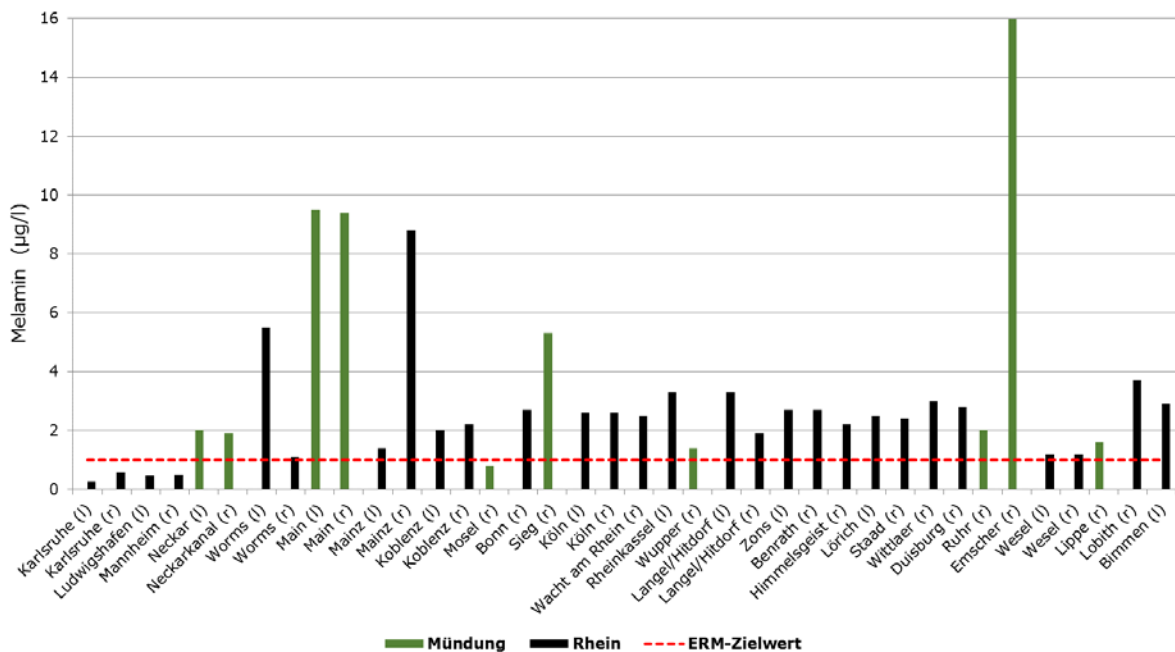


Abbildung 8: Rheinlängsprofil bei Niedrigwasser Ende Oktober 2018 und Vergleich mit dem ERM-Zielwert.

Fazit

Aufgrund einer Anfrage der niederländischen Delegation enthält dieser Bericht eine Übersicht zu Melamin im Rheineinzugsgebiet. Diese Übersicht geht für die Schweiz, die deutschen Bundesländer und die Niederlande auf Regelungen zu Melamin im Wasser (relevant vor allem für die Niederlande vor dem Hintergrund der Trinkwassergewinnung), sowie auf die Nutzung und Einleitungen von Melamin ein.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass Melamin im Wasser in den Niederlanden, verschiedenen deutschen Bundesländern und der Schweiz überwacht wird. In der Schweiz gibt es keine speziellen Genehmigungen für Melamineinleitungen, jedoch muss der Verursacher für eine Substanz alle Maßnahmen ergreifen, die nach dem Stand der Technik erforderlich sind, um Wasserverschmutzung zu vermeiden. In den Niederlanden und Deutschland wurden bei Untersuchungen mehrere Einleiter ermittelt, mit denen nun das Gespräch gesucht wird, um diese Einleitungen zu reduzieren.

Damit entspricht dieses Vorgehen den Beschlüssen der 16. Rheinministerkonferenz in Amsterdam. Dort wurde im Februar 2020 das Programm „Rhein 2040“ beschlossen. Für den Bereich der guten Wasserqualität (Kapitel 2.2.) streben die Staaten demnach eine gute Qualität von Wasser, Schwebstoff, Sediment und Biota im Rhein und seinen Zuflüssen sowie im Grundwasser an. So soll der Rhein weiter mit möglichst einfachen, naturnahen Aufbereitungsverfahren als Ressource für die Trinkwassergewinnung genutzt werden können. Unter Ziel 3 steht zudem beschrieben, dass die europäischen und die IKSR-Vorgaben für Schadstoffe weitest möglich eingehalten werden.

Im Zuge dessen werden die Staaten relevante Stoffe – darunter Melamin – und Eintragsquellen weiter überwachen und bei Bedarf Maßnahmen zu deren Reduktion ergreifen.

Literaturquellen

1. IAWR 2013; Europäisches Fließgewässermemorandum zur qualitativen Sicherung der Trinkwassergewinnung, Memorandum regarding the protection of European rivers and watercourses in order to protect the provision of drinking water (ERM)
2. RIWA 2018; RIWA Jahresbericht 2017 - Der Rhein-
3. RIWA 2019; RIWA Jahresbericht 2018 - Der Rhein-
4. ARW 2018; ARW Jahresbericht 2017
5. ARW 2019; ARW Jahresbericht 2018