



im Landesamt für Umwelt, Wasserwirtschaft  
und Gewerbeaufsicht Rheinland-Pfalz

# **Tätigkeitsbericht 2005**

## **Teil 1 Arbeitsbericht**

Baden-Württemberg



Hessen



Rheinland-Pfalz







im Landesamt für Umwelt, Wasserwirtschaft  
und Gewerbeaufsicht Rheinland-Pfalz

# Tätigkeitsbericht 2005

## Teil 1 Arbeitsbericht

Bearbeiter:

**Dipl.-Biol. Dr. Peter Diehl**  
RA Sigrid Antoni  
Dipl.-Ing. (FH) Anke Lauer  
Dipl.-Ing. (FH) Steffen Luckas  
Dipl.-Ing. (FH) Steffen Schwab  
TA Ina Kolland  
TA Gerlinde Weber

17.2006

Worms, August 2006

Die in diesem Bericht präsentierten Messdaten und Diagramme werden auch wieder auf einer CD-ROM zur Verfügung gestellt, die Interessierte bei der Rheingütestation Worms anfordern können.

Rheingütestation Worms  
im Landesamt für Umwelt, Wasserwirtschaft  
und Gewerbeaufsicht Rheinland-Pfalz  
Am Rhein 1  
67547 Worms

Tel.: 06241/92111-0  
Fax.: 06241/92111-49  
e-Mail: [rgs.worms@luwg.rlp.de](mailto:rgs.worms@luwg.rlp.de)

## **Vorwort**

Die Rheingütestation Worms ist seit ihrer Inbetriebnahme im Mai 1995 ein gelungenes Beispiel für länderübergreifende Zusammenarbeit im Gewässerschutz. Sie liegt im „Drei-Länder-Eck“ direkt unterhalb des Ballungsraums Rhein-Neckar mit seinen wichtigen kommunalen und industriellen Abwassereinleitern und wird folgerichtig gemeinsam von den drei Ländern Baden-Württemberg, Hessen und Rheinland-Pfalz unter der Betriebsführung des Landesamtes für Wasserwirtschaft Rheinland-Pfalz, das 2004 mit dem Landesamt für Umweltschutz und Gewerbeaufsicht zum neuen Landesamt für Umwelt, Wasserwirtschaft und Gewerbeaufsicht (LUWG) zusammengeführt wurde, betrieben.

Das Jahr 2005 war das 10. Betriebsjahr, in dem das vereinbarte Mess- und Untersuchungsprogramm vollständig bearbeitet werden konnte. Die in diesem Bericht niedergelegten Betriebsergebnisse zeigen anschaulich, wie sehr der Rhein bei Worms durch die Einflüsse von seinem linken und seinem rechten Ufer her geprägt ist und welcher teilweise großen Dynamik die Konzentrationen der Wasserinhaltsstoffe unterliegen. Gleichzeitig wird aus ihnen deutlich, wie sich die Rheinwasserqualität einerseits weiter verbessert hat, andererseits auch immer wieder schädlichen Einflüssen ausgesetzt ist.

Die Messdaten und die Diagramme werden auch wieder auf einer CD-ROM zur Verfügung gestellt, die Interessierte bei der Rheingütestation Worms anfordern können.

Die Auswertung und Interpretation der Daten war ohne eine intensive Zusammenarbeit mit den Fachbehörden der beteiligten Länder nicht möglich. Ihnen allen sei dafür gedankt. Gleichzeitig gilt der Dank auch den Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern der Rheingütestation Worms für die mit großem Engagement geleistete Umweltschutz-Arbeit und die gelungene Information der Öffentlichkeit. Mit großer Freude wird bemerkt, welche umfassende Gesamtleistung von dem Team in der Rheingütestation erbracht wird.

Mit dem Dank verbunden ist die Zuversicht, dass auch unter zukünftig erschwerten Rahmenbedingungen die bislang so gedeihliche Zusammenarbeit der drei Länder beim Gewässerschutz am Rhein fortgesetzt werden kann.

Mainz, im August 2006

Abteilung Wasserwirtschaft



(Sven Lühje)



## INHALT TEIL 1

	<b>Seite</b>
<b>ZUSAMMENFASSUNG</b>	<b>1</b>
<b>EINFÜHRUNG</b>	<b>3</b>
<b>ABSCHNITT 1</b>	
<b>Kontinuierliche Messungen, Summenkenngrößen anorganische Kenngrößen und Biotests</b>	<b>5</b>
<b>1.1 Allgemeines</b>	<b>5</b>
<b>1.2 Abfluss</b>	<b>5</b>
<b>1.3 Betriebsergebnisse</b>	<b>7</b>
1.3.1 Das Messprogramm	7
1.3.2 Messtechnik und Darstellung	8
1.3.2.1 Routinemessungen	8
1.3.2.1.1 kontinuierliche Messungen	8
1.3.2.1.2 Laborwerte	9
1.3.2.2 Sonderuntersuchungen	9
1.3.3 Erläuterungen zu den Ergebnissen	10
1.3.3.1 Kontinuierliche Messungen	10
1.3.3.1.1 Wassertemperatur	10
1.3.3.1.2 Elektrische Leitfähigkeit	10
1.3.3.1.3 pH-Wert	11
1.3.3.1.4 Sauerstoffgehalt	11
1.3.3.1.5 Fluoreszenz	12
1.3.3.1.6 SAK 254	13
1.3.3.1.7 Trübung	13
1.3.3.1.8 Besonderheiten: kurzzeitige Spitzenwerte rechtsrheinisch	13
1.3.3.2 Laboruntersuchungen IM	14
1.3.3.2.1 Chlorid	14
1.3.3.3 Laboruntersuchungen E14	15
1.3.3.3.1 Allgemeines zu den anorganischen Kenngrößen	15
1.3.3.3.2 Ammonium-Stickstoff	15
1.3.3.3.3 Nitrit-Stickstoff	16
1.3.3.3.4 Nitrat-Stickstoff	16
1.3.3.3.5 Gesamt-Stickstoff	16
1.3.3.3.6 Ortho-Phosphat-Phosphor	17
1.3.3.3.7 Gesamt-Phosphor	17
1.3.3.3.8 Sulfat	17
1.3.3.3.9 DOC	18
1.3.3.3.10 TOC	18
1.3.3.3.11 AOX	18
1.3.3.3.12 Alkali- und Erdalkalimetalle	19

	<b>Seite</b>
1.3.4 Biotests	<b>20</b>
1.3.4.1 Daphnientests	<b>20</b>
1.3.4.2 Algentest	<b>22</b>
1.3.4.3 Emission von Triacetonamin (TAA) durch rechtsrheinischen Direkteinleiter bei Rhein-km 441 im Dezember 2005	<b>23</b>
1.3.4.3.1 Auffällige Messwerte Leitung 4 (rechts)	<b>23</b>
1.3.4.3.2 Laborexperimente zur Überprüfung des Daphnien-„Hinweises“	<b>24</b>
 <b>ABSCHNITT 2 Organische Spurenstoffe (Analytik) und GC/MS-Screening</b>	 <b>29</b>
<b>2.1 Organische Mikroverunreinigungen</b>	<b>29</b>
2.1.1 Messwerte des Routine-Programms 2005	<b>29</b>
2.1.2 Vergleich 2005 mit 2004	<b>31</b>
2.1.2.1 Komplexbildner	<b>31</b>
2.1.2.2 Schwerflüchtige organische Einzelsubstanzen	<b>31</b>
2.1.2.3 PSM-Wirkstoffe	<b>32</b>
2.1.2.3.1 Triazine und Phenylharnstoffe	<b>32</b>
2.1.2.3.2 Phenoxyalkancarbonsäuren und weitere Herbizide sowie Arzneimittelwirkstoffe	<b>32</b>
2.1.3 Zusammenfassung	<b>32</b>
<b>2.2 GC/MS-Screening</b>	<b>33</b>
2.2.1 GC/MS-Screening an den Messwasserleitungen 1 und 4	<b>33</b>
2.2.2 Kurzbeschreibung der Methoden	<b>33</b>
2.2.2.1 Aktuelle Screening-Methode an der Messwasserleitung 1	<b>33</b>
2.2.2.2 Aktuelle Screening-Methode an der Messwasserleitung 4	<b>34</b>
2.2.3 Ergebnisse	<b>34</b>
 <b>ABSCHNITT 3 Laufende Geschäfte</b>	 <b>37</b>
<b>3.1 Einleitung</b>	<b>37</b>
<b>3.2 Messstation</b>	<b>38</b>
3.2.1 Ständige Aufgaben	<b>38</b>
3.2.1.1 Verwaltung der Rheingütestation	<b>38</b>
3.2.1.2 Probenahme und Messung der Wasserqualität des Rheins bei Worms	<b>39</b>
3.2.1.3 Auswertung und Verdichtung der im Stationsbetrieb gewonnenen Daten	<b>39</b>
3.2.1.4 Chemisch-physikalische Überwachung akuter Gewässerverunreinigungen	<b>39</b>

	<b>Seite</b>	
3.2.1.5	Betreiben von Biotests zur zeitnahen Erkennung unerwünschter Veränderungen der Wasserqualität	41
3.2.1.6	Screening auf organische Spurenstoffe	42
3.2.1.7	Durchführung von Analysen im stationeigenen Labor	42
3.2.1.8	Öffentlichkeitsarbeit zum Thema Rheingütestation in Form von Führungen und Vorträgen	42
3.2.1.9	Betreuung der Radioaktivitätsmessenrichtungen im Auftrag Bundes	43
3.2.2	<b>Sonderaufgaben</b>	<b>43</b>
3.2.2.1, 2.3., 2.4	Sonderaufgaben im Zusammenhang mit der Optimierung der Stationstechnik	43
3.2.2.2	Spezial- und Sonderuntersuchungen	43
3.2.2.5	Ausrichtung von Tagungen und Vortragveranstaltungen der Rheingütestation	44
3.2.2.6	Sonstiges	44
<b>3.3</b>	<b>Gütestelle</b>	<b>44</b>
3.3.1	Aufgaben	44
3.3.2	Ständige Aufgaben	44
3.3.2.1	Erstellung der Zahlentafeln Rhein 2000/2001, Restarbeiten	44
3.3.2.2	Erstellung der Zahlentafeln Rhein 2002	44
3.3.2.3	Pflege der Zahlentafeln im Internet	44
3.3.2.4	Mitarbeit bei Aufgaben des ehem. Arbeitsausschusses „Gewässerqualität“ (DK-A)	44
3.3.2.5	Fortschreibung des DUR	45
3.3.2.6	Abgleich der in den Rheinmessstationen gewonnenen Messdaten	45
3.3.2.7	Expertenkreis „Biomonitoring“	45
3.3.2.8	Obmannschaft IKS-Expertengruppe „Warn- und Alarmplan Rhein (Sapa)“	45
3.3.2.9	Öffentlichkeitsarbeit zum Thema Gütestelle Rhein (Vorträge usw.)	45
3.3.3	Sonderaufgaben	46
3.3.3.1	Sonderberichte der Gütestelle	46
<b>ABSCHNITT 4</b>	<b>Erläuterungen zu den Kenngrößen</b>	<b>47</b>
<b><u>Hinweis:</u></b>	<b>Teil 2 enthält</b>	
<b>Anhang 1</b>	kontinuierliche Messungen, Summenkenngrößen, anorganische Kenngrößen und Biotests:	Tabellen und Diagramme
<b>Anhang 2</b>	Organische Spurenstoffe (Analytik):	Tabellen und Diagramme
<b>Anhang 3</b>	Protokollausdrucke kontinuierliche Messungen Laboranalysen	



# RHEINGÜTESTATION WORMS

## TÄTIGKEITSBERICHT 2005

### TEIL 1 ARBEITSBERICHT

#### ZUSAMMENFASSUNG

Die von den drei Bundesländern Baden-Württemberg, Hessen und Rheinland-Pfalz gemeinsam betriebene Rheingütestation Worms legt hiermit ihren Tätigkeitsbericht 2005 vor. Der Betrieb der Station konnte in seinen wesentlichen Aufgaben weitgehend lückenlos aufrecht erhalten werden. Wie in den Vorjahren werden die Ergebnisse der Trendüberwachung ebenso wie auffällige Befunde der zeitnahen Alarmüberwachung dokumentiert und bewertet.

Wesentliche Aufgabe der Gewässer-Überwachungsstation Worms ist die zeitnahe Überwachung der Wasserqualität des Rheins unterhalb der im Raum Mannheim/Ludwigshafen ansässigen Industrie. Zu dieser „Alarmüberwachung“ werden kontinuierlich arbeitende Biotestsysteme sowie moderne Übersichtsanalyseverfahren eingesetzt, die eine halbquantitative Erfassung einer Vielzahl besonders gefährlicher organischer Spurenstoffe ermöglicht (Screening-Analytik mittels Gaschromatographie/Massenspektrometrie).

Im Jahre 2005 war bei den kontinuierlich arbeitenden und an ein automatisches Alarmierungssystem angeschlossenen Biotests, nämlich dem Dynamischen Daphnientest und dem DF-Algentest, kein Biotest-Alarm der höchsten Meldestufe zu verzeichnen. Allerdings gab es eine Reihe von Biotestreaktionen auf niedrigerem Alarm-Niveau, wobei der „Hinweis“ Ende Dezember in der Messwasserleitung 4 besonders hervorzuheben ist, der mit der Veränderung mehrerer Online-Parameter sowie einer erhöhten Konzentration an Triacetonamin einherging. Im Screening wurde die „Gelbe Lampe Hessen“ erreicht (s. folgender Absatz).

In der Übersichtsanalytik (GC/MS-Screening) wurden auffällige Befunde in einer den Vorjahren vergleichbaren Häufigkeit registriert. Es gab im Zusammenhang mit einer gemeldeten Emission aus einem Industriebetrieb einen Alarm der Stufe „Rote Lampe“, sowie zweimal die „Gelbe Lampe Hessen“ ( $> 1 \mu\text{g/L}$ ). Eine detaillierte Auswertung der übrigen Auffälligkeiten wird gemeinsam mit den Ergebnissen aus 2004 in einem getrennt publizierten Teilbericht erfolgen.

Das Trendmessprogramm der Rheingütestation Worms ist weitgehend dem Deutschen Untersuchungsprogramm Rhein angepasst, das im Jahre 2005 letztmalig in der bisherigen Form durchgeführt wurde. Die Ergebnisse in Worms bestätigen im Wesentlichen den allgemeinen Befund: der Strom ist hinsichtlich der meisten untersuchten Kenngrößen chemisch nur noch mäßig belastet. Durch die Lage des Untersuchungsortes Worms bedingt ist die Belastung über den Flussquerschnitt hinweg sehr unterschiedlich: linksrheinisch ist der Einfluss der Kläran-

lage der BASF deutlich spürbar, während sich auf der rechten Seite verschiedene Einleiter im Raum Mannheim und Lampertheim, vor allem jedoch die Mündungsfahne des Neckars bemerkbar machen. In der Strommitte schließlich ist der Wasserkörper weitgehend frei von nahe gelegenen Einflüssen. In der linksrheinischen Fahne des Industrieabwassers findet sich eine größere Zahl von organischen Mikroverunreinigungen, wenn auch meist in recht niedrigen Konzentrationen. Dabei handelt es sich vor allem um Stoffe, die als Zwischen- oder Endprodukte bei den Produktionsprozessen in der chemischen Industrie entstehen, teilweise aber auch um Abbauprodukte aus der Abwasserreinigung. Gegenüber den Ergebnissen des Vorjahres gab es hier weitere Änderungen zum Positiven. Der allgemeine Trend zur Abnahme bei Anzahl und Konzentration der verschiedenen untersuchten organischen Spurenstoffe setzte sich fort. Noch nie seit Beginn der Messungen in Worms war die Zahl der festgestellten organischen Mikroverunreinigungen so gering. Die Ammonium-Konzentration blieb bis auf wenige Ausnahmen auf dem inzwischen bekannt niedrigen Niveau, was den Sauerstoffhaushalt im Fluss weiter entlastet hat. Erneut wurde für Ammonium-Stickstoff die Chemische Gewässergüteklasse I-II erreicht.

Die Rheingütestation war auch 2005 wiederum das Ziel von Besuchern aus aller Welt. 62 Gruppen, davon 12 aus dem Ausland (z. B. aus Osteuropa, den GUS-Staaten, China, Korea, USA, Frankreich, Brasilien, Neu-Seeland und Arabischen Ländern) erhielten in Form von Vorträgen und Führungen Einblick in die Arbeit der Rheingütestation und damit in die Qualität der Gewässerüberwachung am Rhein. Schulklassen aus Worms besuchten die Station ebenso wie Regierungsvertreter aus China. Auch als Tagungsort wurde die Rheingütestation genutzt, denn sechs Gremien nutzten den Info-Raum zu zum Teil mehrtägigen Arbeitssitzungen.

Eine für die Zukunft der Rheingütestation bedeutsame Entscheidung gab es im November 2005: nachdem das Land Hessen ein Jahr zuvor die Drei-Länder-Vereinbarung gekündigt hatte, einigten sich die drei Länder nun auf ein einjähriges Moratorium zum Weiterbetrieb. Dieses Jahr sollte genutzt werden, das Arbeitskonzept der Rheingütestation vor dem Hintergrund eines um 25 % verringerten Budgets zu modifizieren, um den Fortbestand über 2006 hinaus zu sichern.

## EINFÜHRUNG



Abb. 1: Über die Wasserspiele an der Außenwand der Turmbastion wird das in die Station geförderte Rheinwasser zurück in den Fluss geleitet. In Stein gemeißelt: die Wappen der drei kooperierenden Bundesländer.

Im Mai 1995 nahm die Rheingütestation Worms als eine der größten und modernsten Gewässer-Überwachungsstationen am Rhein ihren Betrieb auf. Das Jahr 2005 war damit das zehnte durchgehende Messjahr. Wie in den meisten Jahren zuvor konnten die festgelegten Messprogramme über das ganze Jahr hinweg weitgehend lückenlos bearbeitet werden.

Der hier vorliegende **TEIL 1** des Berichts referiert die Ergebnisse der kontinuierlichen Messungen sowie der im Laufe des Jahres gewonnenen Daten aus Laboranalysen. Darüber hinaus gibt er eine Übersicht über die Erledigung der Aufgaben, die vom Beirat der Rheingütestation in einem Arbeitsplan festgelegt wurden.

Der ABSCHNITT 1 befasst sich mit den kontinuierlich gemessenen Kenngrößen, den Summenkenngrößen, den anorganischen Kenngrößen und den Biotests.

Der ABSCHNITT 2 ist ausführlicher den organischen Mikroverunreinigungen gewidmet. Hier finden sich Tabellen und Diagramme im Anhang 2.1. Die Ergebnisse des GC/MS-Screenings werden in einem eigenen Bericht getrennt veröffentlicht.

Eine Dokumentation der laufenden Dienstgeschäfte der Rheingütestation Worms wird als ABSCHNITT 3 geliefert. Diesem Kapitel sind Details über die technischen Abläufe und Besonderheiten zu entnehmen. Hierin wird auch dargestellt, welche Aufgaben in der Rheingütestation als Gütestelle Rhein wahrgenommen wurden.

Im ABSCHNITT 4 schließlich werden die wichtigsten Kenngrößen näher erläutert.

Im **TEIL 2** des Tätigkeitsberichts werden in Tabellen und Diagrammen die Messergebnisse der Rheingütestation Worms dokumentiert. In den Anhängen 1.2 bis 1.4 zu diesem Teil sind Ganglinien und Periodenmittelwerte der Kenngrößen in Tabellen und größtenteils farbigen Diagrammen dargestellt. Der Anhang 1.5 listet die Biotestergebnisse auf. Anhang 3.1 enthält als Ergänzung zu Abschnitt 1 Protokollausdrucke aus der stationsinternen Datenbank mit den im Messjahr registrierten Extremwerten.

# ABSCHNITT 1

## KONTINUIERLICHE MESSUNGEN, SUMMENKENNGRÖSSEN, ANORGANISCHE KENNGRÖSSEN UND BIOTESTS

### 1.1 ALLGEMEINES

2005 konnten die Messprogramme hinsichtlich der chemischen Analytik weitgehend lückenlos bearbeitet werden. Die kontinuierlichen Messungen waren nur an wenige Tagen unterbrochen, wenn die aufgrund der örtlichen Abfluss- und Strömungsverhältnisse mechanisch stark beanspruchten Messwasserpumpen ausfielen und nicht sofort repariert werden konnten.

Das Probenahme- und Analysenschema ist dem Anhang 1.1 zu entnehmen.

Der erfasste Zeitraum entspricht – außer für die Ganglinien (hier: Kalenderjahr) – dem Messjahr des Deutschen Untersuchungsprogramms Rhein (DUR) 2005, nämlich 27.12.2004 bis 25.12.2005.

### 1.2 ABFLUSS

Die dargestellten Messwerte (Anhang 1.2.1.1 bis 1.2.1.4) wurden aus den täglich übermittelten 5-Uhr-Pegelständen des Pegels Worms anhand eines der offiziellen Abflusstafel angepassten selbst entwickelten Algorithmus berechnet. Es handelt sich also um vorläufige Abflüsse, nicht um amtliche Werte. Dargestellt sind die auf die Messperioden des Deutschen Untersuchungsprogramms Rhein (DUR) verdichteten Werte. Die Statistik in den Tabellen bezieht sich auf die Periodenmittel.

Das Abflussgeschehen wies drei Spitzen auf (Abb. 1.2.1), die höchste davon mit 2914 m<sup>3</sup>/s am 25.08.2005. Es gab aber kein ausgesprochenes Hochwasser-Ereignis. Im Gegenteil: das Jahr war wieder durch verhältnismäßig niedrige Abflüsse geprägt. Der niedrigste Abfluss lag mit 539 m<sup>3</sup>/s im November (29.11.2005). Der Mittelwert der täglichen Abflusswerte lag bei nur 1220 m<sup>3</sup>/s und der Mittelwert der Periodenmittel bei 1230 m<sup>3</sup>/s (2002: 1810 m<sup>3</sup>/s, 2003: 1100 m<sup>3</sup>/s, 2004: 1220 m<sup>3</sup>/s) und damit deutlich unter dem langjährigen Mittel von 1420 m<sup>3</sup>/s (1931-2001). Das Abflussverhältnis von Rhein und Neckar betrug durchschnittlich rund 10:1.

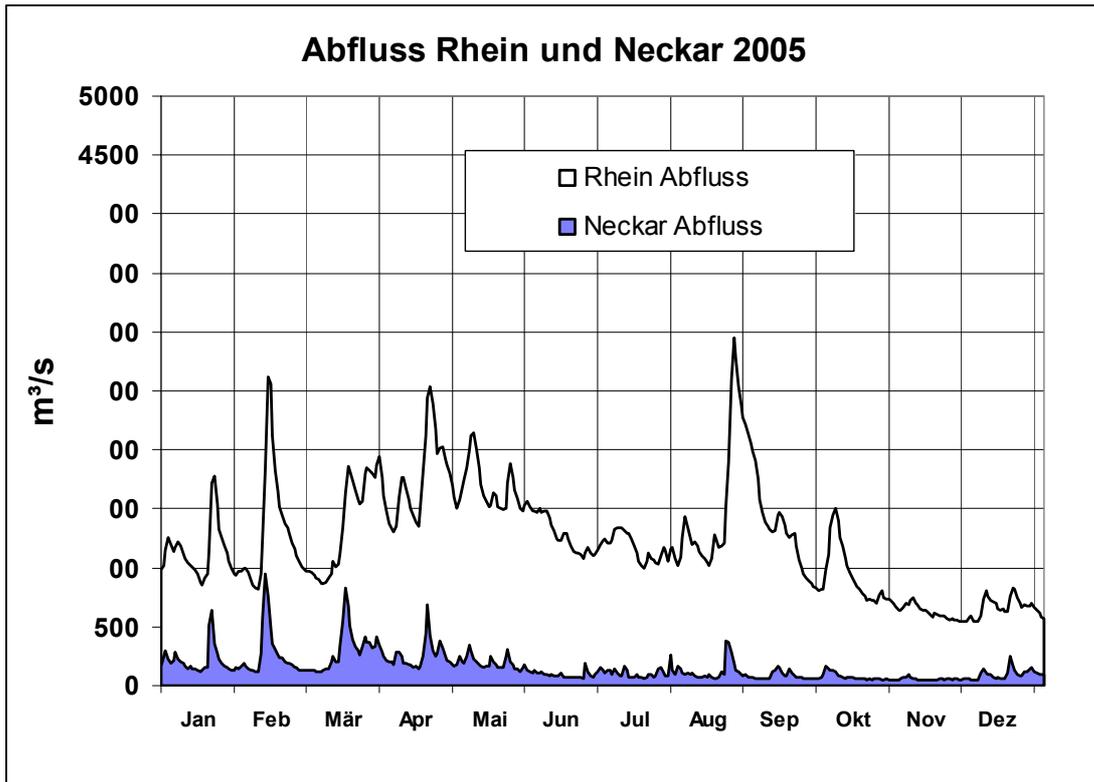


Abb. 1.2.1: Abfluss des Rheins und des Neckars bei Worms 2005

Die Wasserstandsschwankungen hatten in der Regel messbare Auswirkungen auf die Rheinwasserqualität (vgl. Ganglinien für Wassertemperatur Anhang 1.2.2.1, für Sauerstoffgehalt Anhang 1.2.5.1, für SAK Anhang 1.2.7.1, für die Trübung Anhang 1.2.8.1 und für Chlorid Anhang 1.3.1.1).

## 1.3 BETRIEBSERGEBNISSE

### 1.3.1 Das Messprogramm

Tab. 1.3.1: Das Messprogramm 2005 der RGS Worms

#### UNTERSUCHUNGSPROGRAMM WASSER 2005

Kenngröße		Probenart	MWL1	MWL2	MWL3	MWL4	gew. MWL 1+2+3+4
<b>On-line-Messung</b>							
	Wassertemperatur	K	X	X	X	X	-
	pH-Wert	K	X	X	X	X	-
	Sauerstoffgehalt	K	X	X	X	X	-
	el. Leitfähigkeit	K	X	X	X	X	-
<b>Chargenmessung</b>							
	Trübung	K	X	X	X	X	-
	SAK 254	K	X	X	X	X	-
	Fluoreszenz (Rhodamin)	K	X	X	X	X	-
<b>Kontinuierliche Biotests</b>							
	Dyn. Daphnientest	K	X	-	-	X	-
	DF-Algentest	K	X	-	-	(X) optional	-
	bbe-Daphnientoximeter (Test)	K	X	-	-	-	-
<b>GC/MS-Screening</b>							
	(Festphasenextraktion XAD)	1M	X	-	-	3M, 4M	-
<b>Analysen im RGS-eigenen Labor</b>							
	Chlorid	1M	X	X	X	X	-
	Gesamt-N	1M	-	-	-	-	-
	DOC	1M	-	-	-	-	-
	Chlorid	E14	-	-	-	-	-
	Ammonium-N	E14	-	-	-	-	-
	Nitrat-N	E14	-	-	-	-	-
	Gesamt-N	E14	-	-	-	-	-
	ortho-Phosphat-P	E14	-	-	-	-	-
	DOC	E14	-	-	-	-	-
<b>Analysen in Fremdvergabe (LFW)</b>							
	Chlorid	E14	-	-	-	-	-
	Sulfat	E28	-	-	-	-	X
	Ammonium-N	E14	-	-	-	-	X
	Sonderuntersuchung	E14	X	X	X	X	-
	Nitrit-N	E14	-	-	-	-	X
	Nitrat-N	E14	-	-	-	-	X
	Gesamt-N	E14	-	-	-	-	X
	Sonderuntersuchung	E14	X	X	X	X	-
	ortho-Phosphat-P	E14	-	-	-	-	X
	Gesamt-P	E14	-	-	-	-	X
	DOC	E14	-	-	-	-	X
	TOC	E14	-	-	-	-	X
	AOX	E14	-	-	-	-	X
	Sonderuntersuchung	E14	X	-	-	-	-
	Na, K, Ca, Mg	E14	-	-	-	-	X
	Schwermetalle						
	Cd, Cr, Cu, Fe, Pb, Ni, Zn	28M	-	-	-	-	-
	Hg	E28	-	-	-	-	-
<b>Analysen in Fremdvergabe (TZW)</b>							
	Organ. Spurenstoffe		MWL1	MWL2	MWL 3+4 (4:1)		gew. MWL 1+2+3+4
			Sonderunter- suchung				
	5 Komplexbildner		14M28	-	-	-	14M28
	44 Schwerflüchtige Einzelstoffe		14M28	-	-	-	14M28
	69 PBSM-Wirkstoffe u.a.		14M28	-	-	-	14M28
<b>Sonderuntersuchungen</b>							
<b>(Probenbereitstellung)</b>							
	bei Biotestalarman (Screening, Analytik)	6hM	X	(X)	(X)	X	-
	Überprüfung Abflussfaktoren	E	X	X	X	X	-

Gegenüber 2004 wurde die Liste der zu untersuchenden organischen Mikroverunreinigungen beibehalten.

## **1.3.2 Messtechnik und Darstellung**

### **1.3.2.1 Routinemessungen**

#### **1.3.2.1.1 Kontinuierliche Messungen**

In allen 4 Messwasserleitungen (MWL) parallel werden kontinuierlich die Kenngrößen Wassertemperatur, pH-Wert, elektrische Leitfähigkeit und Sauerstoffkonzentration gemessen.

In Anhang 1.2 sind neben den aus den Tagesmittelwerten erzeugten Ganglinien auch die auf die Messperioden des Deutschen Untersuchungsprogramms Rhein (DUR) verdichteten Werte wiedergegeben. Diese Periodenmittel werden sowohl für jede einzelne Messwasserleitung als auch als gewichteter Mittelwert über den Rheinquerschnitt aufgeführt.

Aufgrund der Ergebnisse einer Auswertung der bis einschließlich 2000 durchgeführten Sondermessungen zur Überprüfung der Abflussfaktoren wurden diese gegenüber den Vorjahren modifiziert. Die neue Wichtung lautet seit 01.01.2001: MWL1:MWL2:MWL3:MWL4 = 20:40:30:10 (vorher: MWL1:MWL2:MWL3:MWL4 = 12:36:42:10). Diese Faktoren wurden 2005 weiterhin laufend überprüft und erwiesen sich als weiterhin gültig.

Die Messgeräte für die Kenngrößen Trübung, Spektraler Absorptionskoeffizient bei 254 nm (SAK 254) und Fluoreszenz (Anregung bei 546 nm, Abstrahlung bei 590 nm: Rhodamin-Fluoreszenz) werden alternierend halbstundenweise mit dem Messwasser aus einer anderen Leitung beschickt, so dass innerhalb von 2 Stunden der gesamte Rheinquerschnitt erfasst wird (sog. Chargenmessungen).

In Anhang 1.2 sind für diese Kenngrößen Ganglinien sowie die Periodenmittel als Tabellen und Diagramme aufgeführt.

Für alle kontinuierlich gemessenen Kenngrößen finden sich in Anhang 3.1 Tabellen mit den Extremwerten.

#### 1.3.2.1.2 Laborwerte

##### Analysen im Labor der RGS:

Regelmäßig wurde Chlorid im Labor der RGS bestimmt, und zwar in Tagesmischproben aus allen 4 Leitungen. Die im Rahmen des an das Deutsche Untersuchungsprogramm Rhein (DUR) angelehnten Messprogramms anfallenden Analysen wurden gegen Entgelt im Zentrallabor des Landesamtes für Umwelt, Wasserwirtschaft und Gewerbeaufsicht bzw. beim Technologiezentrum Wasser in Karlsruhe durchgeführt.

##### Analysen in Fremdvergabe

Im Rhythmus des DUR werden dem Zentrallabor des LUWG gewichtete Mischungen (s. o.) von Stichproben (E14) aus den 4 Messwasserleitungen zugestellt, die auf die Kenngrößen des DUR analog zum Messprogramm der Rheinwasser-Untersuchungsstation Mainz-Wiesbaden (Messstelle 4 des DUR) analysiert werden. Es handelt sich um die Kenngrößen Ammonium-Stickstoff, Nitrit-Stickstoff, Nitrat-Stickstoff, Gesamt-Stickstoff, ortho-Phosphat-Phosphor, Gesamt-Phosphor, Sulfat, DOC, TOC, AOX sowie die Metalle Natrium, Kalium, Calcium und Magnesium (vgl. Tabelle 1.3.1). Schwermetalle wurden 2005 wie im Vorjahr nicht untersucht.

Das Technologie-Zentrum Wasser (TZW) in Karlsruhe analysiert im Auftrag der Rheingütestation Worms im Rhythmus des DUR 14-Tages-Mischproben (14M) auf eine Reihe von organischen Spurenstoffen. Wie schon seit 2001 wurden die Analysen aus der Messwasserleitung 1 und aus einer Mischprobe aus den Leitungen 1-4 (im Verhältnis 20:40:30:10) durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Analysen werden in Abschnitt 2 dieses Berichtes gesondert referiert.

#### **1.3.2.2 Sonderuntersuchungen**

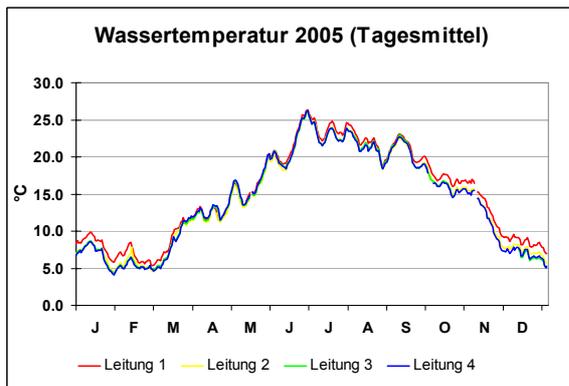
Im Zusammenhang mit bekannt gewordenen Schadensereignissen, stationsinternen Biotestalarmen, aber auch Fragestellungen zur Qualitätssicherung im RGS-Labor wurden einige Sonderuntersuchungen mit Analysen im stationseigenen Labor bzw. mit Fremdvergabe der Wasserproben durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind nicht Gegenstand dieses Berichtes. Sie wurden zum großen Teil in eigenen Vermerken dokumentiert. Näheres ergibt sich auch aus Abschnitt 3 dieses Berichts.

### 1.3.3 Erläuterungen zu den Ergebnissen

#### 1.3.3.1 Kontinuierliche Messungen

##### 1.3.3.1.1 Wassertemperatur (Anhang 1.2.2.1, 1.2.2.2)

Die Einflüsse der BASF-Abwasserfahne (MWL 1, linksrheinisch) und der Mündungsfahne des Neckars (MWL 3 u. 4, rechtsrheinisch) waren das ganze Jahr über, vor allem aber in der zweiten Jahreshälfte zu registrieren. Fast regelmäßig lag die Temperatur linksrheinisch über der an den anderen Entnahmestellen. Besonders von März bis Juni erwärmte der Neckar den Rhein rechts bis auf Werte in ähnlicher Größenordnung wie Kühlwasser und Abwasser links. Manche Abflussspitze führte zu leichten Temperaturrückgängen, was z. B. besonders im August auffällt. Die höchste Temperatur (26,3 °C links) wurde bemerkenswert früh gemessen. Im Vorjahr war die höchste Temperatur (26,2 °C links) erst im August gemessen worden.

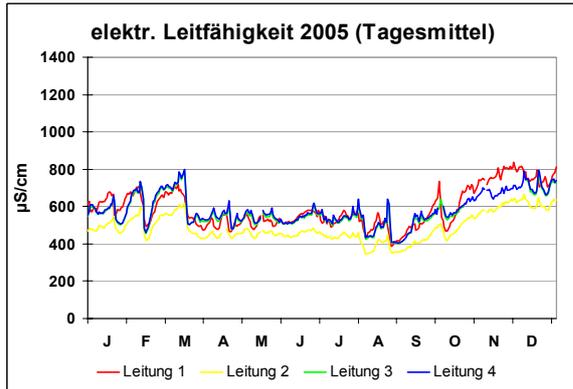


Mittelwert der Periodenmittel: 15,0 °C  
 Maximalwert: 26,3 °C (MWL 1, 29.06.2005)  
 Minimalwert: 4,1 °C (MWL 4, 30.01.2005)

Abb. 1.3.1: Wassertemperatur, Jahresgang 2005

##### 1.3.3.1.2 Elektrische Leitfähigkeit (Anhang 1.2.3.1, 1.2.3.2)

Die Leitfähigkeit ist seit September 2002 nach der Einstellung der Arbeit in den elsässischen Kaliminen nicht mehr durch den Wochenrhythmus geprägt. Der Einfluss der BASF-Abwasserfahne machte sich jedoch weiterhin linksrheinisch durch stets höhere Messwerte als an den anderen Entnahmestellen bemerkbar. Rechtsrheinisch war sie insbesondere bei niedrigen Abflüssen durch den Neckar und die diversen Emissionen im Raum Mannheim gegenüber der Flussmitte (MWL 2) erhöht.

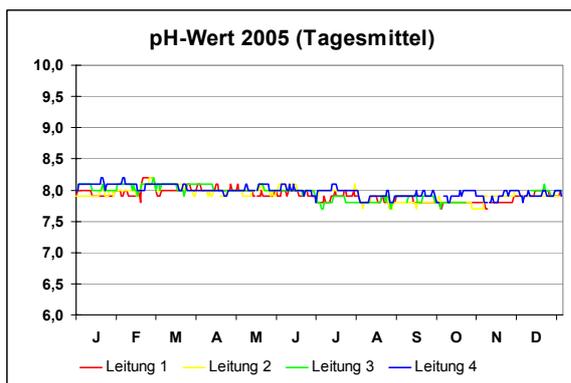


Mittelwert der Periodenmittel: 587 µS/cm  
 Maximalwert: 836 µS/cm (MWL 1, 28.11.2005)  
 Minimalwert: 345 µS/cm (MWL 2, 05.08.2005)

Abb. 1.3.2: elektr. Leitfähigkeit, Jahresgang 2005

#### 1.3.3.1.3 pH-Wert (Anhang 1.2.4.1, 1.2.4.2)

Der pH-Wert zeigte im Allgemeinen einen recht ausgeglichenen Verlauf über den gesamten Querschnitt hinweg. In den Sommermonaten zeigte sich rechtsrheinisch – bedingt durch den CO<sub>2</sub>-Verbrauch der im Neckar wachsenden Planktonalgen – ansatzweise ein Tagesrhythmus.

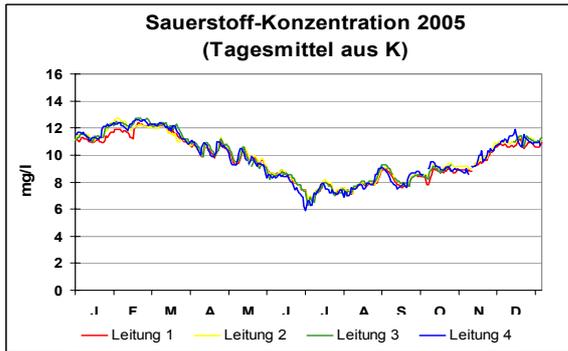


Mittelwert der Periodenmittel: 7,9  
 Maximalwert: 8,2 (MWL 1, 2, 3, 4 Frühjahr)  
 Minimalwert: 7,7 (MWL 1-3, mehrfach)

Abb. 1.3.3: pH-Wert, Jahresgang 2005

#### 1.3.3.1.4 Sauerstoffgehalt (Anhang 1.2.5.1 bis 1.2.5.3)

Der Sauerstoffgehalt blieb über den gesamten Beobachtungszeitraum recht hoch. Selbst bei den hohen Wassertemperaturen im Sommer sank der Sauerstoffgehalt nicht unter 5,9 mg/L. Rechtsrheinisch war in den Frühjahrs- und Sommermonaten – bedingt durch Algenblüten im staugeregelten Neckar – ein deutlicher Tagesrhythmus zu registrieren. Anhang 1.2.5.3 macht klar, wie stark der Sauerstoffgehalt von der Wassertemperatur abhing. Die Kurven verlaufen durchgehend fast spiegelbildlich.



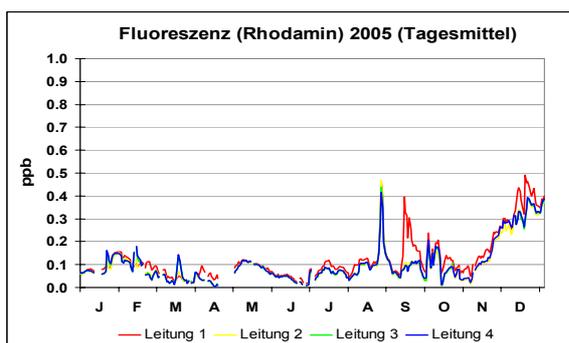
Mittelwert der Periodenmittel:	9,6 mg/L
Maximalwert:	12,7 mg/l (MWL 2,3, Frühjahr)
Minimalwert:	5,9 mg/L (MWL 4, 30.06. 2005)
10-Perzentil	6,5 mg/l im Querschnitt
⇒	7,5 mg/l im Querschnitt
	Chem. Gewässergüteklasse nach LAWA: II
Transport:	12,8 kg/s

Abb. 1.3.4: Sauerstoffgehalt, Jahresgang 2005

### 1.3.3.1.5 Fluoreszenz (Anhang 1.2.6.1, 1.2.6.2)

Durch Voruntersuchungen in der Planungsphase der Rheingütestation Worms war bekannt, dass die Abwasserfahne der BASF eine auffällige Fluoreszenz in dem für Rhodamin typischen Wellenlängenbereich aufweist. Deshalb wird diese Fluoreszenz kontinuierlich überwacht.

Die linksrheinisch registrierte Fluoreszenz war meistens, nicht jedoch immer höher als die an den anderen Messstellen (Abb. 1.3.5). Wie im Vorjahr lag sie allerdings deutlich unter dem Niveau der 90er Jahre, wobei sie immer wieder bemerkenswerte Spitzen aufwies. Veränderungen des Betriebszustandes der BASF-Kläranlage, insbesondere Speicherbeckenschaltungen konnten weiterhin durchweg anhand dieser Kenngröße besonders gut nachvollzogen werden (vgl. Jahresbericht 1997: Abb. 1.3.5). Insgesamt verliert die Messung der Rhodamin-Fluoreszenz aber weiter ihre Bedeutung als Indikator für die BASF-Abwasserfahne (vgl. Abb. 1.3.6).



Mittelwert der Periodenmittel:	0,12 ppb
Maximalwert:	0,490 ppb (MWL 1, 16.12.2005)
Minimalwert:	0,003 ppb (MWL3, 4, 17.04.2005)

Abb. 1.3.5: Fluoreszenz (Rhodamin), Jahresgang 2005

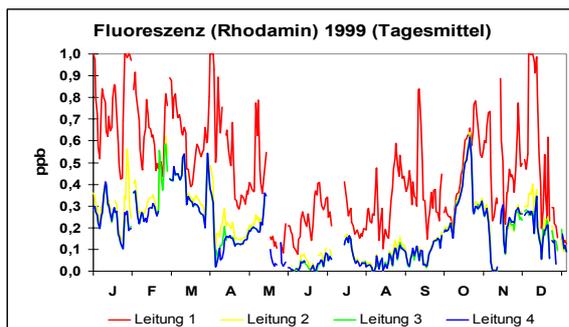


Abb. 1.3.6: Fluoreszenz (Rhodamin), Jahresgang 1999

#### 1.3.3.1.6 SAK 254 (Anhang 1.2.7.1, 1.2.7.2)

Der SAK zeigte einen Verlauf in allen 4 Leitungen, der weitgehend den Abflussverhältnissen folgte. Insbesondere die Abflussspitzen von Januar bis Mai sowie Ende August führten zu Spitzenwerten. Deutliche Erhöhungen gab es auch bei starken Regenereignissen. Parallel dazu erhöhte sich auch die Trübung, was darauf schließen lässt, dass die Erhöhungen des SAK durch naturbürtige Stoffe, wie z. B. Huminstoffe, und nicht durch anthropogene Stoffe verursacht wurde. Eine eindeutig nur anthropogenen Ursachen zuzurechnende SAK-Erhöhung war 2005 nicht zu registrieren.

Mittelwert der Periodenmittel:	6,9 l/m
Maximalwert:	19,9 l/m (alle Leitungen 25.08/26.08.2005)
Minimalwert:	2,7 l/m (MWL 2, 21.09.2005)

#### 1.3.3.1.7 Trübung (Anhang 1.2.8.1, 1.2.8.2)

Die Trübung wurde erwartungsgemäß in allen 4 Messwasserleitungen in unterschiedlichem Maße zum einen durch Regenereignisse und Abflussspitzen (Januar, Februar, März, August!), zum anderen vor allem linksrheinisch durch Änderungen im Betriebszustand der BASF-Kläranlage beeinflusst. Meist gingen kurzzeitige Erhöhungen der Trübung mit Erhöhungen des SAK und anderer online gemessener Kenngrößen einher. Rechtsrheinisch war im Allgemeinen die Trübung stärker als linksrheinisch und in der Mitte. Besonderheiten standen im Zusammenhang mit punktuellen Emissionen noch unbekannter Ursache (vgl. Tätigkeitsberichte 2002 bis 2004).

Mittelwert der Periodenmittel:	9,6 TE/F
Maximalwert:	> 100 TE/F (alle Leitungen 25.08/26.08.2005, vgl. SAK und Abfluss-Spitzen)
Minimalwert:	3,0 TE/F (MWL 1, 25.07.2005)

#### 1.3.3.1.8 Besonderheiten: kurzzeitige Spitzenwerte rechtsrheinisch

Seit April 2002 gab es an den beiden rechtsrheinischen Messstellen 3 und 4 mehrere Male auffällige Veränderungen der Messwerte. Einzelheiten dazu sind in den Tätigkeitsberichten 2002-2004 erläutert und Fax-Vermerken zu entnehmen, die den zuständigen Behörden in Baden-Württemberg und Hessen vorliegen. Auch 2005 gab es diese Peaks sporadisch wieder, wenn auch nicht mehr in der Häufigkeit der Vorjahre, ohne dass es möglich war, Aufschlüsse über den Verursacher zu bekommen.

### 1.3.3.2 Laboruntersuchungen 1M

#### 1.3.3.2.1 Chlorid (Anhang 1.3.1)

Die Konzentration an Chlorid verlief weitgehend parallel zur elektrischen Leitfähigkeit (vgl. Anhang 1.3.1.1 mit 1.2.3.1). Die Chloridkonzentration war linksrheinisch durchweg höher als in der Mitte und rechts. Die am Niederrhein (Trinkwasserentnahme) als kritisch einzustufende Konzentration von 200 mg/L wurde wie regelmäßig seit 1998 niemals überschritten (s. Anhang 1.3.1.3). Dies belegt den Rückgang von Chlorideinträgen. Da das 90-Perzentil wie in den drei Vorjahren über den Querschnitt gerechnet deutlich unter 100 mg/L lag, konnte der Rhein 2005 über den gesamten Querschnitt der Chemischen Gewässergüteklasse II zugeordnet werden.

Mittelwert der Periodenmittel:	61 mg/L
Maximalwert:	129 mg/L (MWL 1, 28.11.2005)
Minimalwert:	21 mg/L (MWL 2, 08.08.2005)
90-Perzentil:	zwischen 67 und 108 mg/L in den einzelnen Leitungen ⇒ Chem. Gewässergüteklasse nach LAWA: II
Transport:	61 kg/s

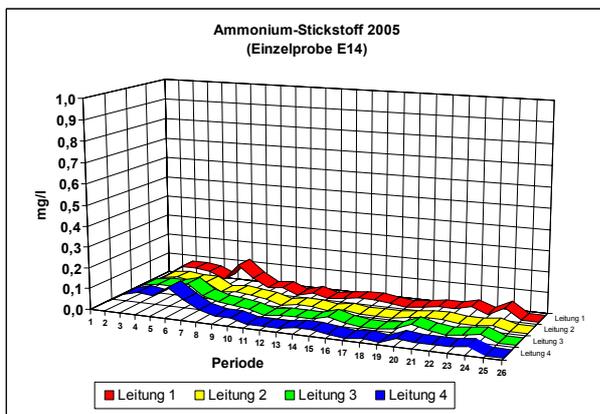
### 1.3.3.3 Laboruntersuchungen E14

#### 1.3.3.3.1 Allgemeines zu den anorganischen Kenngrößen (Anhang 1.4.1 bis 1.4.11)

Im Jahre 2005 konnte das komplette Messprogramm abgearbeitet werden. Alle Kenngrößen – bis auf Chlorid – wurden im Zentrallabor des Landesamts für Umwelt, Wasserwirtschaft und Gewerbeaufsicht Rheinland-Pfalz analysiert.

#### 1.3.3.3.2 Ammonium-Stickstoff (Anhang 1.4.1.1 bis 1.4.1.3)

Bis 2001 hatte die Konzentration an Ammonium-Stickstoff an der linksrheinischen Entnahmestelle 1 regelmäßig deutlich (bis zu 8-fach) über den Werten an den anderen Probestellen gelegen. Darin hatte sich der Einfluss der Abwasserfahne der BASF-Kläranlage mit ihrer bis zum Beginn des Umbaus 1998 nur unzureichenden Nitrifizierung widerspiegelt. Nach Abschluss des Umbaus 2001 war recht schnell in der Abnahme der Messwerte für Ammonium-Stickstoff zu spüren. Im Jahre 2004 lag die Ammonium-Konzentration linksrheinisch im wesentlichen auf gleichem Niveau wie an den anderen Probestellen. Der höchste Wert wurde sogar in MWL 4 und nicht mehr – wie früher – in MWL 1 gemessen. Es wurde deshalb an allen Messstellen die Chemische Gewässergüteklasse I-II und damit der beste Stand seit Beginn der Messungen erreicht.



Mittelwert: 0,05 mg/L  
 Maximalwert: 0,14 mg/L (14.03.2005, MWL 4)  
 Minimalwert: < 0,01 mg/L (mehrfach alle MWL)  
 90-Perzentil: zw. 0,07 und 0,09 mg/L in den einzelnen Leitungen  
 ⇒ Chem. Gewässergüteklasse nach LAWA: I-II  
 Transport: 0,047 kg/s (aus Proben E14)

Abb. 1.3.7: Ammonium-N bei Worms 2005

#### 1.3.3.3.3 Nitrit-Stickstoff (Anhang 1.4.2.1)

Wie fast alle anorganischen Kenngrößen, außer Chlorid, Ammonium-Stickstoff und Gesamt-Stickstoff, wurde Nitrit-Stickstoff nicht getrennt aus allen vier Messwasserleitungen analysiert, sondern nur aus einer Mischprobe, in die alle vier Leitungen gewichtet eingingen. Die Wichtung entsprach den in Vorversuchen ermittelten Abflussfaktoren (vgl. Erläuterung Abschnitt 1.3.2.1.1). Die Konzentration an Nitrit-Stickstoff war im Jahresverlauf wieder sehr niedrig, was auf die gute Sauerstoffversorgung des Rheins zurückzuführen ist.

Mittelwert:	0,01 mg/L
Maximalwert:	0,03 mg/L (14.03.2005)
Minimalwert:	< 0,01 mg/L (20.06.2005)
90-Perzentil:	0,02 mg/L ⇒ Chem. Gewässergüteklasse nach LAWA: I-II
Transport:	0,020 kg/s

#### 1.3.3.3.4 Nitrat-Stickstoff (Anhang 1.4.3.1, 1.4.3.2)

Auch Nitrat-Stickstoff wurde aus einer Mischprobe, in die alle vier Leitungen gewichtet eingingen, analysiert. Die Konzentration an Nitrat-Stickstoff zeigt einen ähnlich ausgeprägten Jahresgang wie diejenige für Ammonium-Stickstoff. Auch hierin ist die temperaturbedingt unterschiedliche Stoffwechselaktivität von Organismen, die Stickstoff verwerten, widerspiegelt.

Mittelwert:	2,1 mg/L
Maximalwert:	3,0 mg/L (14.03.2005)
Minimalwert:	1,3 mg/L (29.08.2005)
90-Perzentil:	2,7 mg/L ⇒ Chem. Gewässergüteklasse nach LAWA: II-III
Transport:	2,6 kg/s (aus Proben E14)

#### 1.3.3.3.5 Gesamt-Stickstoff (TN) (Anhang 1.4.4.1 bis 1.4.4.3)

Stickstoff ist in bestimmten anorganischen Verbindungen ein wichtiger Pflanzennährstoff (Dünger, s. Nitrat). Mit dem Gesamtstickstoff wird in einem eigenen Analysengang die Summe aus Ammonium-, Nitrit-, Nitrat- und organischem Stickstoff erfasst. Gesamtstickstoff wurde 2005 erneut als E14 aus allen 4 Messwasserleitungen bestimmt. Es gab einen ausgeprägten Jahresgang, der allerdings zweimal (6. und 16. Periode) durch relativ hohe Werte „gestört“ wurde. Die Stickstoffkonzentration schwankte zwischen 1,1 und 4,2 mg/L. Die hohen Werte traten in den Wintermonaten auf, wenn die Stoffwechselaktivität Stickstoff verwertender Organismen besonders niedrig ist. Rechtsrheinisch war die Stickstoffkonzentration fast durchweg höher als in der Mitte und links.

Mittelwert (gewichtet über 4 Leitungen):	2,4 mg/L
Maximalwert:	4,2 mg/L (MWL 4, 19.12.2005)
Minimalwert:	1,1 mg/L (MWL 2, 29.08.2005)
90-Perzentil:	zw. 2,5 und 3,6 mg/L in den einzelnen Leitungen ⇒ Chem. Gewässergüteklasse nach LAWA: II (MWL 1, 2) bzw. II-III (MWL 3, 4)
Transport:	3,1 kg/s (aus Proben E14)

#### 1.3.3.3.6 Ortho-Phosphat-Phosphor (Anhang 1.4.5.1, 1.4.5.2)

Neben Stickstoff ist Phosphor der wichtigste Pflanzennährstoff (Dünger). Direkt verfügbar für Wasserpflanzen ist das gelöste ortho-Phosphat. Ortho-Phosphat wurde aus einer Mischprobe analysiert, in die alle vier Leitungen gewichtet eingingen (s. o.). Der Jahresgang war deutlich schwächer ausgeprägt als in den Vorjahren. Die Phosphat-Konzentration schien eher vom Abfluss als von anderen Faktoren abhängig zu sein. Die Transportmaxima lassen sich jeweils eindeutig mit dem erhöhten Abfluss in Verbindung bringen, sicherlich durch den zusätzlichen Eintrag von gelösten Phosphaten durch Abschwemmungen aus der Fläche.

Mittelwert:	0,05 mg/L
Maximalwert:	0,10 mg/L (Dez. 2005)
Minimalwert:	0,02 mg/L (mehrfach)
90-Perzentil:	0,09 mg/L ⇒ Chem. Gewässergüteklasse nach LAWA: II
Transport:	0,060 kg/s (aus gewichteten Proben E14)

#### 1.3.3.3.7 Gesamt-Phosphor (Anhang 1.4.6)

Gesamt-Phosphor wurde aus einer gewichtet aus allen vier Messstellen zusammengestellten Einzelprobe (E14) analysiert. Die Konzentration an Gesamt-Phosphor war weiterhin recht niedrig. Der Transport folgte fast exakt den Abflusswerten.

Mittelwert:	0,09 mg/L
Maximalwert:	0,12 mg/L (Dez. 2005)
Minimalwert:	0,05 mg/L (20.06.2005)
90-Perzentil:	0,11 mg/L ⇒ Chem. Gewässergüteklasse nach LAWA: II
Transport:	0,11 kg/s

#### 1.3.3.3.8 Sulfat (Anhang 1.4.7)

Auch Sulfat wurde aus einer aus allen vier Messstellen gewichtet zusammengestellten Einzelprobe E14 analysiert. Die Werte, die zwischen 29 mg/l und 71 mg/l schwankten, weisen auf anthropogene Einflüsse hin. Die Chemische Gewässergüteklasse lag bei II.

Mittelwert:	46 mg/L
Maximalwert:	71 mg/L (05.12.2005)
Minimalwert:	29 mg/L (29.08.2005)
90-Perzentil:	54 mg/L ⇒ Chem. Gewässergüteklasse nach LAWA: II
Transport:	54 kg/s

### 1.3.3.3.9 DOC (Anhang 1.4.8)

Auch der DOC wurde aus der gewichteten Einzelprobe E14 analysiert. Er wies über das Jahr einen relativ gleichmäßigen Verlauf auf und bewegte sich in einem für den Sauerstoffhaushalt unkritischen Bereich. Die Transportspitzen von bis zu 6,4 kg/s folgten exakt den Abflussspitzen.

Mittelwert:	2,4 mg/L
Maximalwert:	3,2 mg/l (25.04.2005)
Minimalwert:	1,7 mg/l (28.02.2005)
90-Perzentil:	2,8 mg/l
Transport:	3,0 kg/s

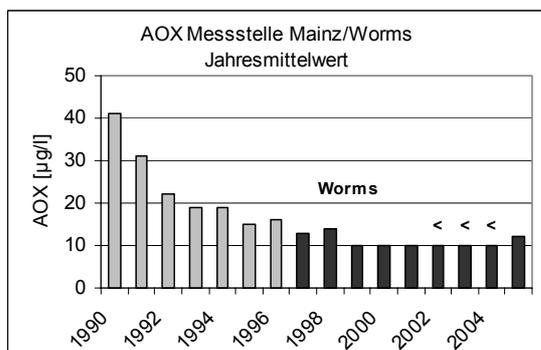
### 1.3.3.3.10 TOC (Anhang 1.4.9)

Der TOC (Einzelprobe E14) wies über das Jahr einen relativ gleichmäßigen Verlauf auf, der sich wie der DOC vor allem mit den Abflüssen veränderte. Er bewegte sich in einem für den Sauerstoffhaushalt unkritischen Bereich. Die Abflussspitzen führten zu einem deutlichen Anstieg des Transports (Maximum 7,5 kg/s im März).

Mittelwert:	2,9 mg/L
Maximalwert:	4,1 mg/L (28.03.2005)
Minimalwert:	2,4 mg/L (mehrfach)
90-Perzentil:	3,5 mg/L ⇒ Chem. Gewässergüteklasse nach LAWA: II
Transport:	3,6 kg/s

### 1.3.3.3.11 AOX (Anhang 1.4.10)

AOX wurde als E14 sowohl in der gewichteten Mischprobe als auch nur aus MWL1 analysiert. Die Konzentrationen in MWL 1 und in der Querschnitts-Mischprobe unterschieden sich in der Regel nur wenig. In den letzten Jahren ist die Konzentration – bedingt durch Verfahrensumstellungen in der Industrie, z. B. Sauerstoff- statt Chlorbleiche in der Zellstofffabrikation – kontinuierlich zurückgegangen.



Mittelwert:	12 µg/L
Maximalwert:	21 µg/L (MWL 1-4, 17.01.2005)
Minimalwert:	< 10 µg/l (mehrfach)
90-Perzentil:	17 µg/l
	⇒ Chem. Gewässergüteklasse nach LAWA: II
Transport:	12 g/s

Abb. 1.3.8: AOX-Konzentration 1990-1996 im Rhein bei Mainz (hellgrau) bzw. 1997-2005 bei Worms (dunkelgrau).

Die Messwerte der Rheingütestation Worms fügen sich nahtlos in dieses Bild: selbst in der Nähe wichtiger Emittenten ist die AOX-Konzentration im Allgemeinen nicht mehr als kritisch anzusehen. 2005 lag der Jahresmittelwert jedoch wieder über 10 µg/l (vgl. Abb. 1.3.8). Erstmals wurde 2005 der höchste Wert nicht mehr links, sondern in der Querschnittsprobe festgestellt.

#### 1.3.3.3.12 Alkali- und Erdalkalimetalle (Anhang 1.4.11)

Die Konzentrationen an Kalium, Natrium, Calcium und Magnesium schwankten mit steigenden und fallenden Abflüssen. Die Konzentrations-Verläufe waren gegenläufig zu den Abflüssen. Demnach werden sie vor allem durch Verdünnungseffekte bestimmt. Die Alkalimetalle liegen vor allem als Chloridverbindungen vor, wobei eventuelle Probleme mit dem Chlorid selbst in Verbindung stehen. Die Erdalkalimetalle bestimmen vor allem als Carbonate die Wasserhärte. Die gemessenen Konzentrationen lagen weit unter den für die Trinkwasseraufbereitung kritischen Werten.

Tab. 1.3.2: Konzentrationen der Alkali- und Erdalkalimetalle 2005.

	Kalium	Natrium	Calcium	Magnesium
Mittelwert:	3,6 mg/L	31 mg/L	68 mg/L	9,8 mg/L
Maximalwert:	6,0 mg/L	55 mg/L	83 mg/L	13 mg/L
Minimalwert:	2,7 mg/L	17 mg/L	55 mg/L	7,6 mg/L
90-Perzentil:	4,9 mg/L	46 mg/L	76 mg/L	11 mg/L
Transport:	4,1 kg/s	47 kg/s	78 kg/s	12 kg/s

## 1.3.4 Biotests

### 1.3.4.1 Daphnientests

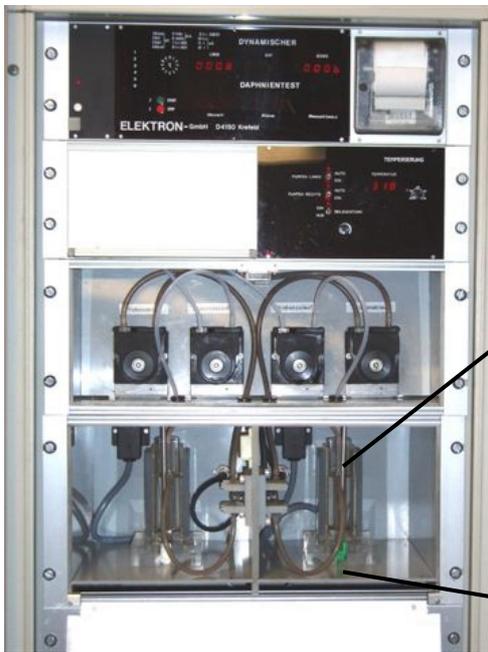


Abb. 1.3.11: Einer von zwei Dynamischen Daphnientests (Fa. Elektron) der Rheingütestation Worms mit Blick auf die geöffneten Messkammern.



Abb. 1.3.12: Nahaufnahme einer der Messkammern aus Glas in der Halterung mit seitlich integrierten Lichtschranken

Im Berichtszeitraum 2005 wurde kein Daphnienalarm der Klassifizierung „Meldestufe“ (2004: 0, 2003: 0, 2002: 0, 2001: 0, 2000: 1, 1999: 1, 1998: 1; 1997: 9) registriert. Insgesamt wurden auf der **Messwasserleitung 1** (linke Rheinseite) **22** Daphnienreaktionen (2004: **29**, 2003: **27**, 2002: **18**, 2001: **22**, 2000: **23**) und auf der **Messwasserleitung 4** (rechte Rheinseite) ebenfalls **22** Daphnienreaktionen (2004: **20**, 2003: **19**, 2002: **22**, 2001: **19**, 2000: **12**) aufgezeichnet (vgl. Anhang 1.5). Somit ist auf der linken Rheinseite ein Abbruch des ansteigenden Trends und auf der rechten Rheinseite eine nahezu gleichbleibende Zahl von Vorfällen über mehrere Jahre zu verzeichnen.

Die Rufbereitschaft wurde im Jahr 2005 insgesamt achtmal durch eine signifikante Veränderung der Daphnienaktivität in der Messwasserleitung 1 alarmiert:

14.05.2005	Ereignis	Hyperaktivität, Anstieg Leitfähigkeit L1
22.05.2005	Regenereignis	Anstieg Trübung und SAK
01.06.2005	Auffälligkeit	Herabstufung vom Ereignis, wegen gegengleicher Daphnienreaktion
02.06.2005	Ereignis	deutliche Daphnienreaktion, keine Validierung durch andere Parameter
28.06.2005	Auffälligkeit	Herabstufung vom Ereignis, wegen gegengleicher Daphnienreaktion
31.07.2005	Ereignis	SAK und Fluoreszenz leicht erhöht, Hyperaktivität, daher keine Meldestufe
08.09.2005	Auffälligkeit	Daphnienreaktion gegengleich, keine Validierung
10.09.2005	Auffälligkeit	Daphnienreaktion gegengleich, keine Validierung

In der Messwasserleitung 4 werden durch die vereinbarungsgemäß höheren Alarmschwellen seltener Daphnienalarme ausgelöst, die die Rufbereitschaft aktivieren. Mehrfach waren jedoch Veränderungen anderer Messparameter oder auch des GC/MS-Screenings von deutlichen Daphnienreaktionen begleitet:

28.-29.01.2005	Anstieg Leitfähigkeit und Trübung
19.03.2005	Anstieg Trübung und SAK
02.04.2005	Anstieg Trübung und SAK
02.06.2005	Anstieg SAK
16.08.2005	Starke Regenfälle führen zu einer Hochwassersituation
24.-26.08.2005	Hochwassersituation
15.11.2005	Anstieg SAK, Fluoreszenz und Trübung
12.12.2005	Anstieg SAK
23.12.2005	Screeningbefund Triacetonamin („Gelbe Lampe Hessen“!), Anstieg SAK, Trübung, Leitfähigkeit und Fluoreszenz

Die Anzahl der Fehlalarme betrug 5 an der linken Rheinseite und 3 an der rechten Rheinseite. Sechs Fehlalarme konnten auf technische Defekte oder Wartungsarbeiten innerhalb der Station zurückgeführt werden, während die Ursache für die übrigen beiden bis auf weiteres ungeklärt blieb.

Das bbe-Daphnientoximeter wurde 2005 weiter unabhängig vom Prozessleitsystem an der MWL 1 betrieben. Hier wurden gezielt Experimente zur Ermittlung der Empfindlichkeit durchgeführt, über deren Ergebnisse gesondert berichtet wird. Weiterhin blieb es bei der Erfahrung, dass ein direkter Vergleich der beiden Typen von Daphnientestgeräten nicht ohne weiteres möglich ist. Die weitere Optimierung des Gerätes und das Sammeln von Erfahrungen in der Praxis sind Ziel auch für 2006, so dass 2007 eine Umstellung auf das modernere System reibungslos erfolgen kann.



Abb. 1.3.13: Das bbe-Daphnientoximeter an seinem Standort in der Rheingütestation

Eine Zusammenstellung aller auffälligen Daphnientest-Ergebnisse findet sich im Teil 2, Anhang 1.5, dieses Tätigkeitsberichts. Das Kapitel 1.3.4.3 wiederum enthält den detaillierteren Bericht über ein reales Ereignis im Jahre 2005.

### 1.3.4.2 Algentest

#### 1.3.4.2 Algentest



Kulturröhrchen mit *Chlorella vulgaris*



Beimpfen der Nährlösung



Zuchtanlage



Bioreaktor des DF-Algentests

Abb. 1.3.14: Algenzucht in der RGS

Seit 1997 wird der DF-Algentest in der RGS betrieben. Nachdem im Rahmen einer Diplomarbeit wesentliche Arbeiten zur Optimierung durchgeführt worden waren (LfW-Bericht 210/99), lief der Algentest 2005 in seinem siebten Jahr im Routinebetrieb. Weitere Optimierungen ergaben sich aus der Diplomarbeit von Steffen Luckas (LfW-Bericht 209/03).

Als Verbesserungsmaßnahme des Gerätes wurde 2005 der Wärmetauscher erneuert. Dieser trennt die beiden Kammern nur durch eine Edelstahlfolie und nicht mehr durch eine Aluplatte. Durch diese Maßnahme wurde erreicht, dass zwischen der Temperatur des Probenwassers und des Referenzwassers nahezu keine Differenz mehr besteht.

Die Messwerte wurden online und offline mit den auch beim Daphnientest verwendeten, auf dem Adaptiven Hinkley-Detektor basierenden Algorithmen ausgewertet. Es wurde 2005 kein Algentestalarm registriert (2004: 0, 2003: 0, 2002: 0, 2001: 0, 2000: 0, 1999: 1 Alarm).

### 1.3.4.3 Emission von Triacetonamin (TAA) durch rechtsrheinischen Direkteinleiter bei Rhein-km 441 im Dezember 2005

#### 1.3.4.3.1 Auffällige Messwerte Leitung 4 (rechts)

In der Screening-Probe der Leitung 4 (rechtes Ufer) vom 20. – 23.12.2005 wurde – neben weiteren Stoffen – eine auffällig erhöhte Konzentration von 1,2 µg/L einer Substanz gefunden, die später als Triacetonamin identifiziert wurde. Vereinbarungsgemäß war damit die „Gelbe Lampe Hessen“ überschritten, weshalb die zuständigen Behörden in Hessen und Baden-Württemberg informiert wurden.

Es gab weitere Auffälligkeiten in den Messwerten:

- fast regelmäßig auftretende Peaks bei der elektr. Leitfähigkeit
- weitgehend korrespondierende Peaks beim Spektralen Absorptionskoeffizienten (SAK 254 nm)
- zuerst abnehmende Aktivität, dann wachsende Unruhe bei den Daphnien im Dynamischen Daphnientest (= „Hinweis“).

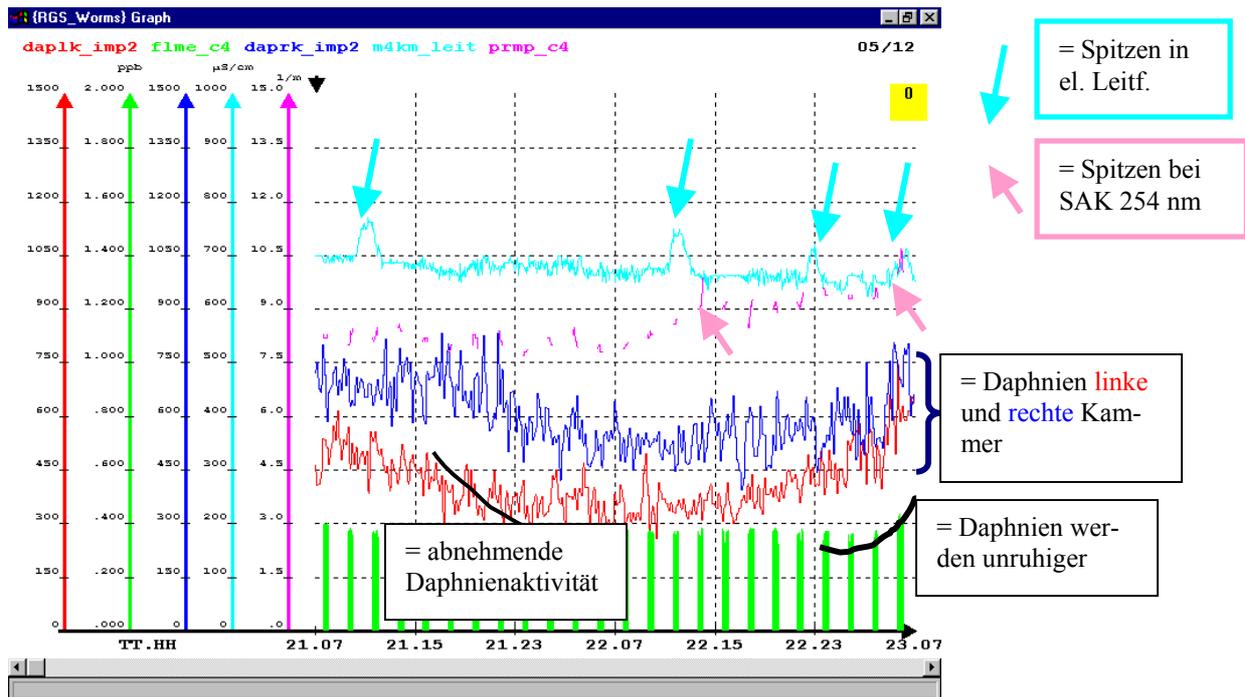


Abb. 1.3.15: Verlauf der kontinuierlich gemessenen Parameter zur Zeit der erhöhten Triacetonamin-Konzentration

Der Direkteinleiter bestätigte später eine Betriebsstörung und die Emission der detektierten Substanzen.

Unklar blieb jedoch bis auf weiteres, ob die Veränderungen der Daphnienaktivität ursächlich mit der Betriebsstörung zu tun hatten. Zur Aufklärung wurden in der RGS Laborexperimente durchgeführt.

#### 1.3.4.3.2 Laborexperimente zur Überprüfung des Daphnien-„Hinweises“

##### **Experiment I (13.01.2006): Abwasser** Direkteinleiter aufgestockt auf Rheinwasser

Auf der Grundlage der am 20.-24.12.05 herrschenden Abflussverhältnisse sowie der im Kläranlagenablauf ermittelten Konzentrationen wurde errechnet, dass im Rheinwasser ca. 25 µg/L TAA zu erwarten gewesen wären (im Screening gefunden: 1,2 µg/L). Aus den 4 vom HLOG bereitgestellten Abwasserproben wurde eine Mischprobe erstellt mit der (theoretischen) Konzentration von 135 mg/L TAA.

Daraus wurden folgende Verdünnungen des TAA mit Rheinwasser hergestellt:

1. 75 µL/L → ca. 10 µg/L → Applikation 10:40 h
2. 200 µL/L → ca. 27 µg/L → Applikation 11:30 h
3. 750 µL/L → ca. 100 µg/L → Applikation 12:30-14:50 h

##### Ergebnis:

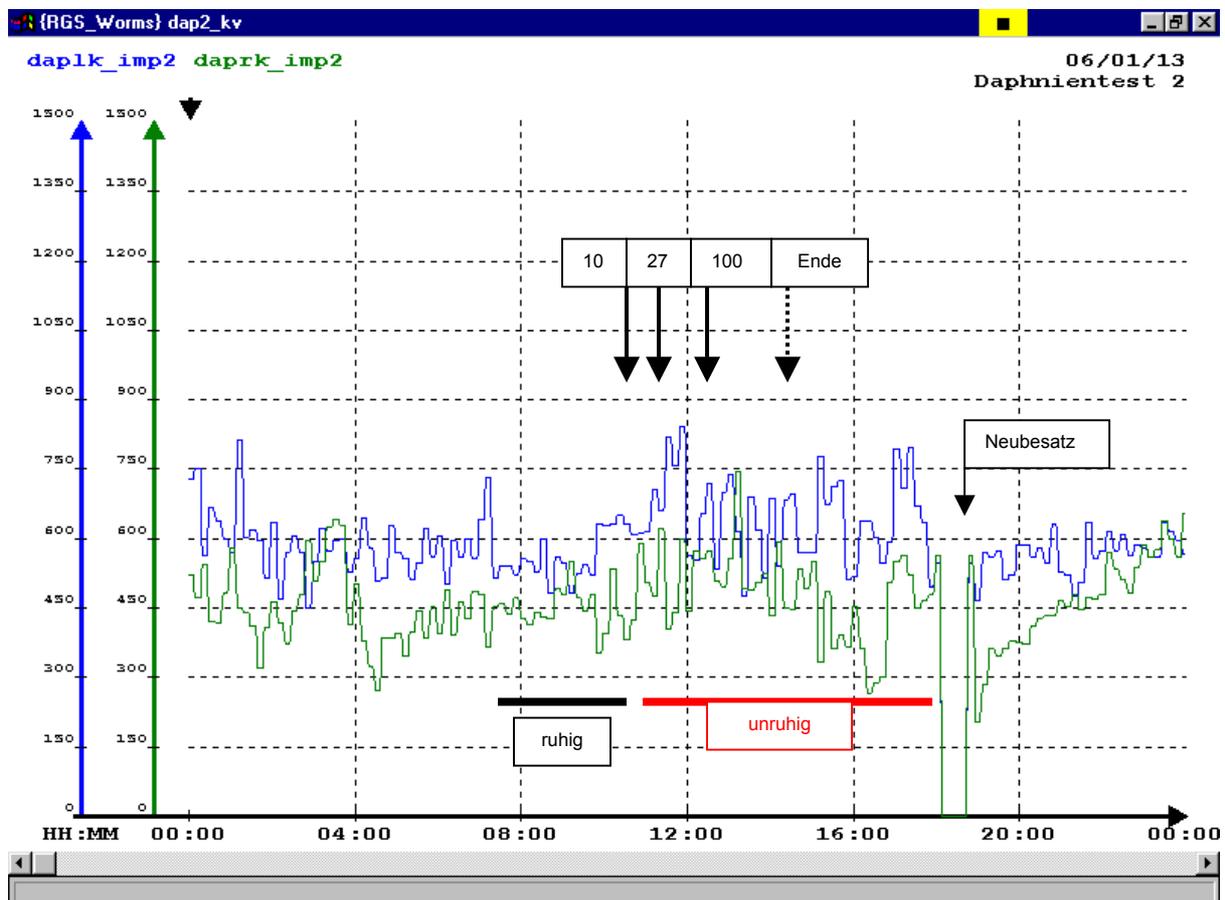


Abb. 1.3.16: Ergebnis Experiment I, Abwasser Industriebetrieb aufgestockt auf Rheinwasser

Nachdem die Testtiere ab ca. 07:30 h relativ ruhige und gleichmäßige Aktivität zeigten, wurden sie unmittelbar nach Testbeginn deutlich unruhiger. Allerdings waren sie auch in der Nacht zuvor unruhiger als am Morgen.

Die Aktivitätsveränderung ist statistisch nicht signifikant.

### Experiment II (16.01.2006): Triacetonamin aufgestockt auf Rheinwasser

Da denkbar war, dass in den mehrere Wochen alten Abwasserproben kein TAA mehr vorhanden war, wurden die Experimente mit TAA als Reinsubstanz, gelöst in Rheinwasser, wiederholt.

- |    |          |   |                           |
|----|----------|---|---------------------------|
| 1. | 10 µg/L  | → | Applikation 07:45 h       |
| 2. | 25 µg/L  | → | Applikation 09:25 h       |
| 3. | 100 µg/L | → | Applikation 11:00 h       |
| 4. | 500 µg/L | → | Applikation 13:00-15:30 h |

#### Ergebnis:

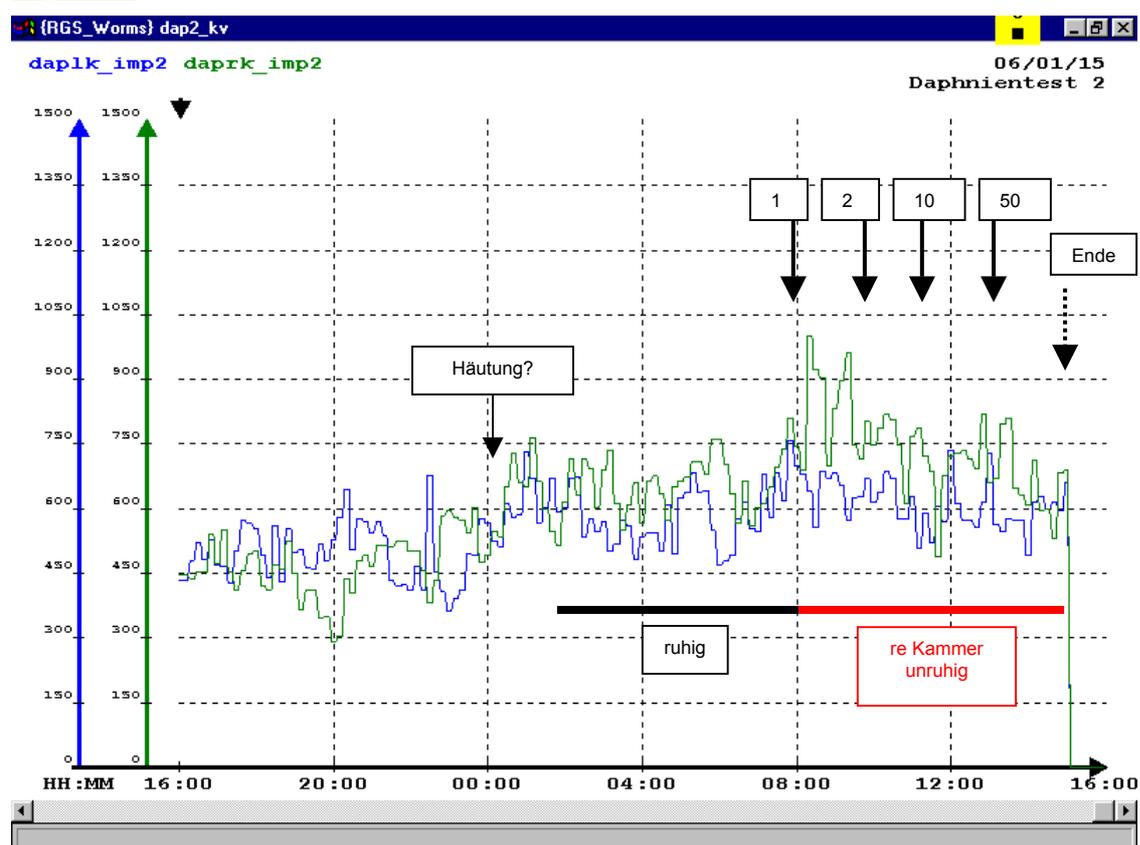


Abb. 1.3.17: Ergebnis Experiment II, Triacetonamin aufgestockt auf Rheinwasser

Um Mitternacht erhöhte sich das Aktivitätsniveau der seit 3 Tagen im Gerät befindlichen Testtiere sprunghaft. Derartige Aktivitätsänderungen sind als Folge von synchronen Häu-

tungsvorgängen bekannt (DE HOOGH 2006<sup>1</sup>). Ab ca. 00:30 h blieb das Aktivitätsniveau in relativ großer Bandbreite auf gleichmäßigem Niveau. Mit Beginn der ersten Applikation wurden die Daphnien in der rechten Kammer (grün) deutlich unruhiger mit erhöhter Durchschnittsaktivität. Die Daphnien in der linken Kammer zeigten keine Aktivitätsänderungen. Die Aktivitätsveränderung in der rechten Kammer ist statistisch nicht signifikant.

### Experiment III (17.01.2006):

**Triacetonamin** aufgestockt auf „künstlichem Süßwasser“ („KS-Wasser“) mit definierter **Schwebstoffmenge** (Montmorillonit)

Um von Matrixeffekten zu abstrahieren, wurden die Experimente mit der Reinsubstanz bei folgenden Konzentrationen im KS-Wasser wiederholt:

1. 10 µg/L → Applikation 12:00 h
2. 25 µg/L → Applikation 13:30 h
3. 100 µg/L → Applikation 15:00 h
4. 500 µg/L → Applikation 16:30 h-18:00 h

Die mit Montmorillonit eingestellte Schwebstoffkonzentration betrug 25 mg/L, was dem durchschnittlichen Wert für den Rhein entspricht (vgl. Zahlentafeln Rhein).

### Ergebnis:

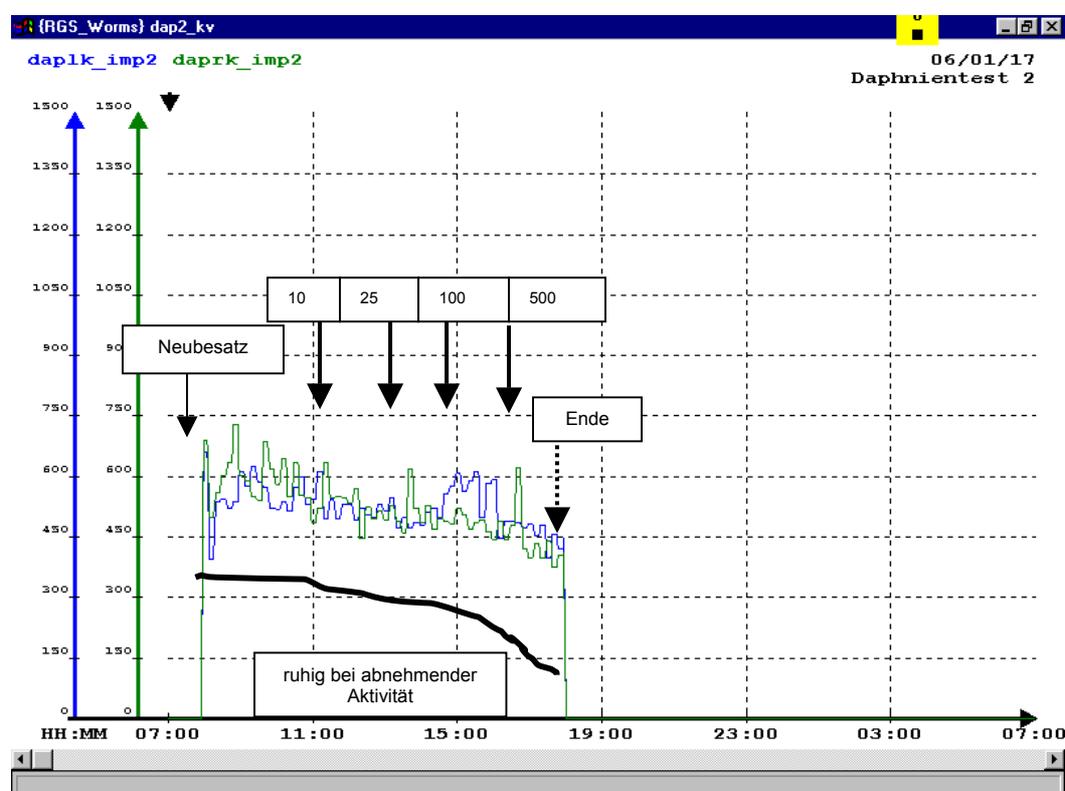


Abb. 1.3.18: Ergebnis Experiment III, Triacetonamin aufgestockt auf „ künstlichem Süßwasser“ („KS-Wasser“) mit definierter Schwebstoffmenge (Montmorillonit)

<sup>1</sup> C de Hoogh, AJ Wagenvoort, F Jonker, J van Leerdam, AC Hogenboom (2006): HPLC-DAD and Q-TOF MS Techniques Identify Cause of Daphnia Biomonitor Alarms in the River Meuse, Environ. Sci. Technol. **40**, 2678-2685

Am Morgen war das Gerät mit neuen, 24 Std. alten Daphnien besetzt worden. Nach einer Vorlaufzeit von 4 Std. begann die Versuchsreihe um 12:00 h. Die Daphnien zeigten von Beginn an sehr gleichmäßige Aktivität. Die Applikation von TAA führte bei keiner der eingesetzten Konzentrationen zu Aktivitätsänderungen. Allerdings ist über den gesamten Versuchsverlauf ein gleichmäßiges Abnehmen der Aktivität zu registrieren.

### **Fazit:**

Die Laborexperimente zeigten keine eindeutige Reaktion der Daphnien auf die Applikation von Triacetonamin. Triacetonamin wirkt in den eingesetzten Konzentrationen und mit der vorhandenen Matrix nicht toxisch bzw. aktivitätsverändernd.

Dafür können folgende Ursachen diskutiert werden:

1. Triacetonamin wirkt unter *anderen Randbedingungen*, nämlich solchen, wie sie im Dezember im Fluss vorlagen, aktivitätsverändernd. Diese Randbedingungen konnten grundsätzlich im Laborversuch nicht nachgestellt werden (Temperatur, Schwebstoffgehalt, Begleitsubstanzen, andere Individuen).
2. Die als „Hinweis“ (=Level 2 auf der 4-stufigen Skala möglicher Biotest-Reaktionen (Auffälligkeit→Hinweis→Ereignis→Alarm)) zu wertende Daphnienreaktion während der TAA-Emission im Dezember 2005 wurde durch einen oder mehrere *andere Stoffe* verursacht, die analytisch nicht erfasst werden konnten.
3. Gravierendster Unterschied zwischen den Laborversuchen und den Feldbeobachtungen ist, dass die Emission ab dem 19.12.05 über *mehrere Tage* auf die Daphnien im Dynamischen Daphnientest *einwirkte*. Wie den Originaldaten aus dem Bericht zur „Gelben Lampe Hessen“ zu entnehmen ist, erfolgte die erhöhte Emission schon seit mindestens zwei Tagen, bevor zunächst mit der Aktivitätsminderung und dann mit der gesteigerten Unruhe Daphnienreaktionen zu beobachten waren.

Unter den gegebenen Umständen war es leider nicht möglich, einen vergleichbaren Langzeitversuch in der RGS zu fahren.

Bei der deutlichen Korrelation des Daphnien-„Hinweises“ mit der tatsächlichen Emission ist es unwahrscheinlich, dass sich die Aktivität der Testorganismen im Dezember 2005 nur rein zufällig veränderte.

### Ermittlung der Wiederfindungsrate für TAA

Parallel zu den Experimenten mit TAA im Dynamischen Daphnientest wurde die Wiederfindungsrate der Substanz im GC/MS-Screening ermittelt. Dazu wurden 3 verschiedene Konzentrationen angesetzt, über XAD angereichert und im GC/MS gemessen.

Ergebnisse:

Eingesetzte Konzentration µg/L	Wiederfindung %
1	< BG
10	< BG
25	2,1

Diese Befunde passen zu der Beobachtung während der Betriebsstörung des Direkteinleiters im Dezember.

Die Emission führte zu einer theoretisch zu erwartenden Konzentration im Rhein von rd. 25 µg/L, ggf. mehr.

Mit 1,2 µg/L im Screening waren knapp 5 % wiedergefunden worden.

So steht fest, dass die ggf. wirksame Konzentration während der Betriebsstörung bei  $\geq 25$  µg/L gelegen haben muss. Die in den vorliegenden Experimenten eingesetzten Konzentrationen spiegelten also die realen Verhältnisse wider.

## ABSCHNITT 2

### ORGANISCHE SPURENSTOFFE (ANALYTIK) UND GC/MS-SCREENING

#### 2.1 ORGANISCHE MIKROVERUNREINIGUNGEN (Untersuchungen des Technologiezentrums Wasser, TZW)

##### 2.1.1 Messwerte des Routine-Programms 2005 (Anhang 2.1)

Für das Messprogramm wurden 14-Tages-Mischproben aus der Leitung 1 (linkes Ufer) sowie über den gesamten Rheinquerschnitt, d. h. aus den Leitungen 1-4 in einem definierten Verhältnis zusammengestellt. Seit 2001 sind aufgrund der Auswertung einer ganzen Reihe von Vergleichsmessungen die Abflussfaktoren, die das Mischungsverhältnis bestimmen, so umgestellt, dass sich folgendes Verhältnis ergibt (vgl. auch Abschn. 1.3.2.1.1):

MWL1 : MWL2 : MWL3 : MWL4 = 20 : 40 : 30 : 10.

Um den Probenaufwand so gering wie möglich zu halten, wurden nur in jeder zweiten Messprogramm-Periode 14-Tages-Mischproben (14M28) gewonnen.

Im Rahmen der Untersuchungen wurden insgesamt 129 Einzelstoffe analysiert, davon 5 Komplexbildner, 47 schwerflüchtige organische Einzelstoffe und 72 PSM-Wirkstoffe (14 Triazine, 8 Phenylharnstoffderivate, 8 Phenoxyalkancarbonsäuren, 19 weitere Herbizide, 10 Fungizide, 13 Insektizide) sowie 5 weitere Einzelstoffe (vgl. Tabelle Anhang 2.1.1). Davon wurden 9 Stoffe (2000: 28 Stoffe; 2001: 29 Stoffe, 2002: 20 Stoffe, 2003: 27 Stoffe, 2004: 12 Stoffe) mindestens einmal über der Bestimmungsgrenze nachgewiesen, während die übrigen 120 Stoffe niemals gefunden werden konnten. Die Zahl der nachgewiesenen Substanzen hat sich damit gegenüber den Vorjahren weiter verringert.

In der Tabelle Anhang 2.1.2 sind alle Stoffe zusammengefasst, die an den Messstellen in der Rheingütestation Worms (Leitung 1, Mischprobe Leitung 1-4) gefunden wurden. Es handelt sich 2005 um 3 Komplexbildner (Anhang 2.1.3) (2004: 3), 2 PSM-Wirkstoffe (Anhang 2.1.5, 2.1.6) (2004: 2) sowie 4 weitere Stoffe, darunter TPPO und der Arzneimittelwirkstoff Carbamazepin. Schwerflüchtige organische Einzelstoffe, sogenannte Industriechemikalien, wurden im Routinemessprogramm erstmals überhaupt nicht mehr festgestellt (2004: 3), was angesichts der nahe gelegenen Betriebe der Chemieindustrie ein bemerkenswertes Resultat ist (Anhang 2.1.4).

Ein Vergleich der Befunde 2005 mit den meisten Vorjahren ist nur bedingt möglich, da es die Trennung in verschiedene Bereiche des Querschnitts nicht mehr gab. Ein weiterer Grund für die eingeschränkte Vergleichbarkeit ist die Tatsache, dass alle Befunde seit 2003 aus Ersparnisgründen nur für jede zweite 14-Tages-Periode ermittelt werden konnten. Mit 2003 bzw. 2004 ist jedoch ein Vergleich möglich. Aus den Ergebnissen lässt sich ablesen, dass für eine Reihe von Substanzen die Haupteinträge von der linken Rheinseite kamen. Dies gilt insbesondere für EDTA und NTA (bei beiden aber auch deutliche Befunde über den gesamten Querschnitt, Abb. 2.1.1) sowie TPPO (Abb. 2.1.2). Die Konzentrationen lagen leicht unter den werten für 2004. Das bislang jedes Jahr gefundene Anthranilsäure-Isopropylamid (AIPA) wurde 2005 nicht mehr festgestellt.

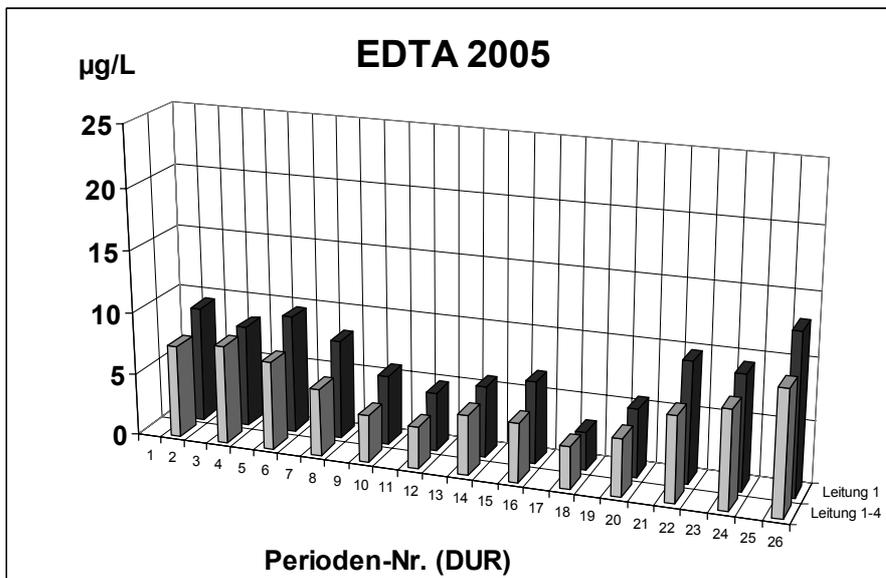


Abb. 2.1.1: EDTA im Rhein bei Worms 2005. Die Substanz ist auch in der Rheinmitte zu finden.

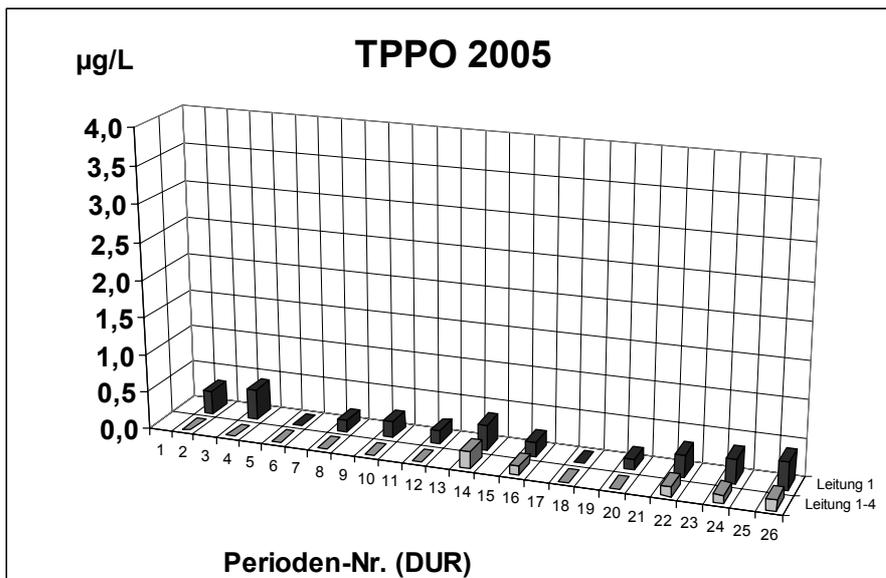


Abb. 2.1.2: Triphenylphosphinoxid (TPPO) bei Worms 2005. Die Substanz ist mit über den gesamten Querschnitt zu finden, wobei ausnahmslos die höchsten Konzentrationen links auftreten. Gegenüber 2004 haben sich die Konzentrationen noch einmal leicht verringert.

## **2.1.2 Vergleich 2005 mit 2004**

Insbesondere hinsichtlich der Aussagen über das Auftreten bzw. Nichtauftreten von Substanzen ist zu bedenken, dass die Messreihen nicht den gesamten Jahresverlauf repräsentieren.

### **2.1.2.1 Komplexbildner**

Die EDTA-Konzentration war 2005 gegenüber 2004 weiter gefallen (Mittelwert links 2005: 7,5 µg/L, 2004: 7,8 µg/L, 2003: 11,6 µg/L, 2002: 8,6 µg/L; Mittelwert Querschnitt 2005: 5,9 µg/L, 2004: 6,2 µg/L, 2003: 7,4 µg/L, 2002: 5,1 µg/l). Die Konzentrationen von NTA waren dagegen links gegenüber dem Vorjahr weiter leicht gestiegen, erreichten aber noch nicht das Niveau von 2002. DTPA blieb in der gleichen Größenordnung wie in den Vorjahren. Besondere Konzentrationsspitzen gab es nicht. ADA und PDTA wurden auch 2005 nicht gefunden. Diagramme finden sich in Anhang 2.1.3.

### **2.1.2.2 Schwerflüchtige organische Einzelsubstanzen**

Im Jahr 2004 waren schon deutlich weniger verschiedene organische Spurenstoffe gefunden worden als in allen Vorjahren. 2005 nun gab es gar keine positiven Befunde mehr für die 47 untersuchten gängigen Industriechemikalien.

Die standorttypischen, weil von der nahe gelegenen Industrie produzierten Stoffe TPPO, TCEP und TCPP wiesen dagegen weiterhin relativ hohe Konzentrationen auf.

Analog zu den meisten Vorjahren wurden bei den meisten Substanzen linksrheinisch höheren Konzentrationen gefunden als über den gesamten Querschnitt. Eine bemerkenswerte Ausnahme stellt der hohe TCPP-Peak in der 16. Messperiode dar.

Die Konzentrationen unterliegen von Periode zu Periode einer starken Dynamik, die mit der chargenweisen Produktion zu tun haben kann. Sie lagen meistens in ähnlicher Größenordnung wie in den Vorjahren. Diagramme finden sich in Anhang 2.1.4.

### 2.1.2.3 PSM-Wirkstoffe

#### 2.1.2.3.1 Triazine und Phenylharnstoffe

Die Herbizide Atrazin (Anwendungsverbot!) und Simazin sowie das Atrazin-Abbauprodukt Desethylatrazin wurde nicht mehr festgestellt. Auch die Phenylharnstoffe Diuron, Chlortoluron und Isoproturon konnten in keiner Probe nachgewiesen werden.

#### 2.1.2.3.2 Phenoxyalkancarbonsäuren und weitere Herbizide sowie Arzneimittelwirkstoffe

Zwei PSM-Wirkstoffe wurden 2005 gefunden: das regelmäßig am Jahresende auftretende Herbizid Bentazon (0,06 µg/L), sowie MCPP (Mecoprop, 0,06 µg/L in einer Probe im Sommer). Das Bentazon-Ausgangsprodukt AIPA (Anthranilsäure-Isopropylamid) war nicht mehr festzustellen.

Regelmäßig fast über das ganze Jahr wurde der Arzneimittelwirkstoff Carbamazepin (Antiepileptikum) gefunden, wobei die Konzentrationen in ähnlicher Größenordnung lagen wie in den Vorjahren und damit höher waren als bei den meisten anderen organischen Spurenstoffen. Der weit verbreitete Wirkstoff Clofibrinsäure (Lipidsenker) wurde dagegen in keiner Probe festgestellt. Diagramme finden sich in Anhang 2.1.6.

### 2.1.3 Zusammenfassung

Folgende im DUR 2005 vorgesehene organische Einzelstoffe wurden auch in Worms festgestellt: EDTA, NTA, DTPA, MCPP und Bentazon.

Darüber hinaus wurden weitere Stoffe gefunden, die nicht Bestandteil des DUR sind. Das liegt sicherlich an der besonderen Nähe zu wichtigen Emittenten. Hervorzuheben wäre das TPPO.

Der allgemeine Trend zur Abnahme bei Anzahl und Konzentration der verschiedenen untersuchten organischen Spurenstoffe setzte sich 2005 in verstärktem Maße fort. Die erhöhten Konzentrationen 2003 stellten also offenbar eine Ausnahmesituation dar.

## 2.2 GC/MS-SCREENING

### 2.2.1 GC/MS-Screening an den Messwasserleitungen 1 und 4

Im Jahr 2005 wurden die Proben der Messwasserleitung 1 wie im Tätigkeitsbericht 1998 ausführlich beschrieben, täglich angereichert und gescreent. Seit Herbst 2004 wird das Probenvolumen mit einer automatischen Durchflussmessung bestimmt. Von der Probennahme bis zum Ergebnis gab es keinerlei Probleme mit der eingearbeiteten Methodik. Bei der Auswertung der auffälligen Peaks wurden die Peakflächen wie schon im Vorjahr über den Totalionenstrom integriert. Nur bei der Überlagerung von Peaks wurden über die Summe von drei verschiedenen Massen die Peakflächen bestimmt.

### 2.2.2 Kurzbeschreibung der Methoden

#### 2.2.2.1 Aktuelle Screening-Methode an der Messwasserleitung 1

<b>Messstelle:</b>	Rhein bei Worms, Fluss-km 443,3, Messwasserleitung 1, linksrheinisch, erfasst Abwasserfahne der BASF-Kläranlage
<b>Filtration:</b>	Gelman Minicapsule 0,45 µm, Technik nach CORFÚ, RÜS Weil am Rhein
<b>Beprobung:</b>	24 Stunden, kontinuierlich von 06:00 Uhr bis 06:00 Uhr mit Zeitschaltuhr PT 810 S und Motorventil TMV 6 (Fa. Latek), Probenvolumen: ca. 6 - 8 Liter, Volumenbestimmung mit automatischer Durchflussmessung Endress & Hauser, Typ Promass 80A und Eco-Graph A RSG22;
<b>Festphase:</b>	XAD-Harz Supelpak 2B, Fa. Supelco; Reinigung mit Ethylacetat; Konditionierung mit Methanol
<b>Probenaufbereitung:</b>	1. Trocknung der Festphase; 2. Elution mit Ethylacetat 3. Zugabe von 1 µg des Internen Standards je Liter Probe (Gemisch von sieben n-Chloralkanen); 4. Einengen im Stickstoffstrom auf 1 ml mit Optocontrol FN 4204500, Fa. Barkey
<b>Messgerät:</b>	CTC-A200 SE Autosampler; GC mit GCQ-Massenspektrometer Fa. Axel Semrau bzw. Finnigan
<b>Trennsäule:</b>	HT 5; Länge 25 m; ID 0,22 mm; Filmdicke 0,1 µm
<b>GC/MS-Bedingungen:</b>	vgl. Tätigkeitsbericht 1997
<b>Auswertung:</b>	Ausgewertet wurden die Peaks, die höher als die Peaks des entsprechenden Internen Standards waren. Die Konzentrationen wurden nur über den Internen Standard abgeschätzt. Wiederfindungsraten und Responsefaktoren wurden vernachlässigt.

### 2.2.2.2 Aktuelle Screening-Methode an der Messwasserleitung 4

<b>Messstelle:</b>	Rhein bei Worms, Fluss-km 443,3 Messwasserleitung 4, rechtsrheinisch erfasst die Neckarfahne
<b>Filtration:</b>	Gelman Minicapsule 0,45 µm Technik nach CORFÚ, RÜS Weil am Rhein
<b>Beprobung:</b>	ca. 72 bzw. 96 Stunden, ohne automatische Zeitumschaltung Probenvolumen: ca. 15 - 20 Liter
<b>Festphase:</b>	XAD-Harz Supelpak 2B, Fa. Supelco; Reinigung mit Ethylacetat Konditionierung mit Methanol
<b>Probenaufbereitung:</b>	1. Trocknung der Festphase; 2. Elution mit Ethylacetat 3. Zugabe von 1 µg des Internen Standards je Liter Probe (Gemisch von sieben n-Chloralkanen); 4. Einengen im Stickstoffstrom auf 1 ml mit Optocontrol FN 4204500, Fa. Barkey
<b>Messgerät:</b>	CTC-A200 SE Autosampler; Gaschromatograph mit GCQ-Massenspektrometer Fa. Axel Semrau bzw. Finnigan
<b>Trennsäule:</b>	HT 5; Länge 25 m; ID 0,22 mm; Filmdicke 0,1 µm
<b>GC/MS-Bedingungen:</b>	vgl. Tätigkeitsbericht 1997
<b>Auswertung:</b>	Ausgewertet wurden die Peaks, die höher als die Peaks des entsprechenden Internen Standards waren. Die Konzentrationen wurden nur über den Internen Standard abgeschätzt. Wiederfindungsraten und Responsefaktoren wurden vernachlässigt.

### 2.2.3 Ergebnisse

Im Jahr 2005 gab es rechtsrheinisch an Messstelle 4 dreimal Ereignisse der Stufe „Gelbe Lampe Hessen“. Alarmer der Stufe „Rote Lampe“ und „Gelbe Lampe“ traten rechtsrheinisch nicht auf.

18.01. – 25.01.05	unbekannter Stoff mit Massen 56,170,72	1,4 µg/L
21.01. – 28.01.05	unbekannter Stoff mit Massen 173,113,59,85	1,1 µg/L
20.12. – 23.12.05	Triacetonamin	1,2 µg/L

Am 18.-21.01., 21.-28.01. und am 20.-23.12.2005 wurden an Messstelle 4 mehrere auch zuvor schon auffällige unbekannte Substanzen mit abgeschätzten Konzentrationen von bis zu 1,4 µg/L gefunden. Damit war jeweils die Meldeschwelle „Gelbe Lampe Hessen“ (1

µg/L) überschritten. Die zuständigen Behörden wurden unterrichtet. Zumindest für den Fall im Dezember konnte nachgewiesen werden, dass es sich bei einer signifikanten Substanz wie 2004 um Triacetonamin handelte. Verursacher der erhöhten Konzentration war ein süd-hessischer Industriebetrieb, der bei Rhein-km 441 direkt in den Rhein einleitet und der zum fraglichen Zeitpunkt eine Betriebsstörung hatte (vgl. auch Kap. 1.3.4.3).

An der linksrheinischen Messstelle 1 wurden 2005 drei Auffälligkeiten über 1 µg/L registriert (2004: n=0, 2003: n=6, 2002: n=2).

11.07. – 13.07.05	2,6-Di-tertiär-butyl-p-benzochinon	1,1 µg/l
17.10. – 20.10.05	Hydroxyrosenoxid (Isomer A)	6,2 µg/l
17.10. – 20.10.05	Hydroxyrosenoxid (Isomer B)	11,7 µg/l

Am 17. Oktober kam es bei einem benachbarten rheinland-pfälzischen Industriebetrieb zu einer vom Betrieb gemeldeten Betriebsstörung, bei der ein Stoff mit der Kurzbezeichnung Hydroxyrosenoxid aufgrund spezieller Verhältnisse in einer Produktionsanlage als Verunreinigung in besonderem Maße entstand und nicht vollständig in der Betriebskläranlage abgebaut werden konnte. Insgesamt wurden ca. 1,9 t Hydroxyrosenoxid in den Rhein emittiert. Im GC/MS-Screening traten in der linksrheinischen Probe vom 17.10.-18.10.2005 zwei unbekannte auffällige Peaks mit identischem Massenspektrum auf, bei denen es sich, wie sich bei Nachfrage bei dem betroffenen Industriebetrieb herausstellte, um zwei Isomere des Hydroxyrosenoxids handelte. Betrachtet man die Summe der beiden Isomere, so lag die abgeschätzte maximale Konzentration bei 17,9 µg/L und hatte damit den für derartige Fälle geltenden Alarmschwellenwert von 15 µg/L überschritten. Der Fall muss somit als Alarm der Alarmstufe „Rote Lampe“ eingestuft werden.

Anonymisierte linksrheinische Rückstellproben aus der Rheingütestation Worms und der RUST Mainz wurden anschließend im Labor des Industriebetriebs analysiert. Bei den Proben aus Worms wurde eine maximale Konzentration von 120 µg/L in der 6-Stunden-Mischproben vom 17.10.05, 18:00-24:00 Uhr, gefunden.

Vergleicht man die Screeningergebnisse mit den Werten der tatsächlich gefundenen Konzentrationen der Laboranalyse im korrespondierenden Zeitraum, ergibt sich ein durchschnittlicher Minderbefund um Faktor 18 bei den Screeningproben, was auf eine schlechte Wiederfindungsrate des recht polaren Hydroxyrosenoxids auf dem XAD-Harz schließen lässt. Dies zeigt, dass die Screeningmethode immer nur ein erstes vorläufiges Abschätzen der Konzentrationen bei Auffälligkeiten liefern kann.

Bei der im Juli detektierten Auffälligkeit, bei der ca. 1,1 µg/l 2,6-Di-tertiär-butyl-p-benzochinon gefunden wurde, war kein Alarmschwellenwert überschritten. Der Verursacher konnte leider nicht ermittelt werden.

Die Ergebnisse der übrigen Befunde werden in Kürze in einem eigenen Teilbericht veröffentlicht.

## ABSCHNITT 3

### LAUFENDE GESCHÄFTE

#### 3.1 EINLEITUNG

Das Jahr 2005 war das zehnte komplette Betriebsjahr für die im Mai 1995 in Betrieb genommene neue Rheingütestation Worms.

Zur sachgerechten Erledigung der Aufgaben wird gemäß Verwaltungsvereinbarung der Länder Baden-Württemberg, Hessen und Rheinland-Pfalz regelmäßig ein Arbeitsplan aufgestellt, über dessen Vollzug am Ende des Arbeitsjahres Bericht zu erstatten ist (vgl. Tabelle 3.1).

Tabelle 3.1: Arbeitsplan 2005 der Rheingütestation Worms

<b>Arbeitsplan 2005</b>				<b>Arbeitsplan 2005</b>			
1. Ständige Aufgaben 2. Sonderaufgaben				1. Ständige Aufgaben 2. Sonderaufgaben			
<b>A. Messtation</b>		Bearbeitungs- zeit	Ergebnis	<b>B. Gütestelle*</b>		Bearbeitungs- zeit	Ergebnis
1.1	Verwaltung der Rheingütestation	laufend		1.1	Erstellung der Zahlentafeln Rhein 2003	bis 03/05	CD-ROM
1.2	Probennahme und Messung der Wasserqualität des Rheins bei Worms	laufend	Bereitstellung von Daten	1.2	Erstellung der Zahlentafeln Rhein 2004	bis 10/05	CD-ROM
1.3	Auswertung und Verdichtung der im Stationsbetrieb gewonnenen Daten	laufend	Protokolle, Berichte	1.3	Pflege der Zahlentafeln Rhein im Internet	laufend	
1.4	Chemisch-physikalische Überwachung akuter Gewässerverunreinigungen im Rhein bei Worms	laufend	Berichte, Stellungnahmen	1.4	Fortschreibung Messprogramm entspr. WRRL	laufend	Messprogramm 2006
1.5	Betreiben von Biotests zur zeitnahen Erkennung unerwünschter Veränderungen der Wasserqualität	laufend	Protokolle, Berichte, Stellungnahmen	1.5	Abgleich der in den Rheinmessstationen gewonnenen Messdaten	laufend	Berichte
1.6	Screening auf organische Spurenstoffe	laufend	Protokolle, Berichte, Stellungnahmen	1.6	Expertenkreis "Biomonitoring" der DK	laufend	Berichte
1.7	Durchführung von Analysen im stationseigenen Labor	laufend	Protokolle, Berichte, Stellungnahmen	1.7	Obmannschaft IKSR/CC-Expertenkreis Sapa (Warn- und Alarmplan Rhein)	laufend	Berichte
1.8	Öffentlichkeitsarbeit zum Thema Rheingütestation in Form von Vorträgen und Führungen	nach Bedarf		1.8	Öffentlichkeitsarbeit zum Thema Rhein (Vorträge usw.)	nach Bedarf	
1.9	Betreuung der Radioaktivitäts-Messeinrichtungen im Auftrag des Bundes			2.1	Sonderbericht nach Vereinbarung mit DK	ganzjährig	
2.1	Optimierung der Stationstechnik, insbes. versuche zur Sicherung der analytischen bzw. messtechnischen Qualität - Überprüfung der Abflussfaktoren - Überprüfung der Spül- und Kalibrierzyklen	nach Bedarf	Protokolle, Berichte				
2.3	Erstellung eines Stationshandbuchs (Arbeitsanweisungen)	bis Ende 2005 nach Bedarf	Arbeitsanweisungen				
2.4	Ausrichtung von Tagungen u. Vortragsveranstaltungen in der Rheingütestation	nach Bedarf					
2.5	sonstiges	nach Bedarf					
2.6	Überarbeitung Messstationskonzept						

Der folgende Teil des Tätigkeitsberichts gibt eine Übersicht über die Tätigkeiten der Rheingütestation Worms im Jahr 2005 und hält sich in seiner Struktur an die Vorgaben des Arbeitsplanes. Die Betriebsergebnisse werden im Tätigkeitsbericht dokumentiert werden.

Im Folgenden werden die wichtigsten Tätigkeiten der Rheingütestation Worms stichpunktartig aufgelistet.

## 3.2 MESSSTATION

### 3.2.1 Ständige Aufgaben

#### 3.2.1.1 Verwaltung der Rheingütestation

Die Verwaltung der Rheingütestation umfasst Maßnahmen, die zum reibungslosen inneren Ablauf gehören, sowie Tätigkeiten, die das Verhältnis zu Dritten bestimmen. Von der Rheingütestation Worms im wesentlichen selbständig wurden bearbeitet:

**Hausverwaltung:** Vertragliche Regelung und Organisation von Hausmeisterdienst, Reinigungsdienst und der Wartungsarbeiten an Heizung, Klimaanlage und Aufzug sowie die Behebung von Schäden. Nach der Sanierung verschiedener Teile des Brückenturms traten die früher festzustellenden Wasserschäden nicht mehr auf. Durch die Installation eines Blockheizkraftwerks konnten schon spürbar Energie eingespart werden, wobei die Kosten durch starke Strompreiserhöhungen nicht im erhofften Maß sinken konnten. Dieses Blockheizkraftwerk lief weitestgehend störungsfrei. Um Störungen des Messbetriebs zu verhindern, wurde eine zusätzliche Kühlung für das GC-Labor installiert.

**Aufrechterhaltung des Mess- und Analysebetriebs:** Bestellwesen, Rechnungswesen, Aufbau und Führung der Präsenzbibliothek, Botendienste. Der Bau der Stege an den Brückenpfeilern, die auch der Erhöhung der Arbeitssicherheit dienen, wurde im November abgeschlossen. Die Baumaßnahmen für die zweite Rheinbrücke wurden 2005 verstärkt fortgesetzt. Dies führte zu fortdauernden Einschränkungen der Zufahrtsmöglichkeiten. Der Messbetrieb wurde nicht beeinträchtigt.

**Personalwirtschaft:** Organisation von Urlaub, Vertretungen und Rufbereitschaftsdienst. Die beiden BTAs nahmen im Herbst nach ihrer Elternzeit wieder ihren Dienst in der RGS auf.

**Außenverhältnis zu Dritten:** Verhältnis zur Nachbarschaft, Schriftverkehr mit Dritten: Bis auf den Beginn des Brückenneubaus gab es keine Besonderheiten. In diesem Zusammenhang gab es Abstimmungen wegen sporadisch auftretender Rheinwasserverunreinigungen durch die Baumaßnahmen (Beton).

#### **Grundsätzliches:**

Nach der Kündigung der Drei-Länder-Vereinbarung durch das Land Hessen am 23. November 2004 zum Ende des Jahres 2005 war die erste Jahreshälfte durch die Bemühungen geprägt, ein Konzept für einen sinnvollen Weiterbetrieb zu entwickeln und zu verhandeln. Die Bemühungen mündeten schließlich in ein Moratorium zum Weiterbetrieb bis Ende 2006.

Der Text dieser Vereinbarung lautet:

#### Vereinbarung

Diese Vereinbarung dient der gemeinsamen Aufrechterhaltung des Betriebs der Messstation am Rhein bei km 443,4 (Rheingütestation Worms) bis zum 24. November 2006 und somit der Aussetzung der von Hessen ausgesprochenen Kündigung vom 23. November 2004 bis zum 24. November 2006.

#### § 1

Die Vereinbarung über die Einrichtung und en Betrieb einer Messstation am Rhein bei km 443,4 vom 25. November 1990 gilt vom 25. November 2005 bis 24. November 2006 fort mit der Maßgabe, dass

- der Kostenschlüssel in § 5 der Vereinbarung abgeändert wird und die Länder Baden-Württemberg und Rheinland-Pfalz Kostenanteile zu je 2/5 und Hessen einen Kostenanteil zu 1/5 übernehmen,
- Neu- und Ersatzteilbeschaffungen (Investitionen) in Abänderung von Nummer 3 des Anhangs zu § 5 Abs. 1 der Vereinbarung nur mit Zustimmung der beteiligten Länder erfolgen können.

## § 2

Die an der Messstation beteiligten Länder Baden-Württemberg, Hessen und Rheinland-Pfalz erarbeiten bis Mitte 2006 einen Vorschlag zur Kosteneinsparung bei einem künftigen Weiterbetrieb der Messstation. Nach dessen Vorlage wird über den Weiterbetrieb über den 24. November 2006 hinaus entschieden und ggf. eine neue Vereinbarung getroffen. Sollte es zu keiner neuen Vereinbarung kommen, so lebt die zum 24. November 2005 von Land Hessen ausgesprochenen Kündigung zum 24. November 2006 wieder auf.

## § 3

Diese Vereinbarung tritt mit Wirkung zum 25. November 2005 in Kraft und zum 24. November 2006 außer Kraft.

Stuttgart, den 12.12.2005	Wiesbaden, den 02. Dez. 2005	Mainz, den 25. Nov. 2005
Umweltministerium Baden-Württemberg	Hessisches Ministerium für Umwelt, ländlichen Raum und Verbraucherschutz	Ministerium für Umwelt und Forsten Rheinland-Pfalz
Unterschrift: MD Birn	Unterschrift: Staatssekretär Seif	Unterschrift: Staatssekretärin Kraege

### 3.2.1.2 Probenahme und Messung der Wasserqualität des Rheins bei Worms

Im Jahre 2005 war eine weitgehend lückenlose Messwasserentnahme möglich. Die Ausfälle an den anderen Messwasserentnahmen beschränkten sich im wesentlichen auf die unumgänglichen Wartungsarbeiten an den Pumpen. Ab Ende Oktober kam es zu einem länger andauernden Ausfall der MWL 3 wegen eines Defekts an der Winde. Wegen des niedrigen Wasserstands verzögerten sich die Reparaturarbeiten bis Anfang Dezember. Die seit 1996 vertraglich geregelte Zusammenarbeit mit dem Wasser- und Schifffahrtsamt Mannheim bei Montagearbeiten an den Entnahmeeinrichtungen lief weiter sehr zufriedenstellend. Die Konti-Messungen (Wassertemperatur, Sauerstoffgehalt, pH-Wert, elektr. Leitfähigkeit) und die Chargenmessungen (Trübung, SAK, Fluoreszenz) liefen weitgehend störungsfrei, wobei dafür ein nicht unerheblicher Wartungsaufwand notwendig war. Nachdem weitere Messwertaufnehmer schadhaft waren, wurden sie komplett ersetzt. Ein defektes Durchflussmessgerät musste Anfang Dezember ersetzt werden.

### 3.2.1.3 Auswertung und Verdichtung der im Stationsbetrieb gewonnenen Daten

Das Prozessleitsystem (PLS) arbeitete nicht völlig störungsfrei, es kam weiterhin etwa alle 4 bis 5 Wochen zu Ausfällen, die aber glücklicherweise i. d. R. nicht zu gravierenden Datenausfällen führten. Allerdings führte im November ein Stromausfall in der gesamten Region zum Absturz des PLS, der nicht behebbare und noch andauernde Schäden zur Folge hatte. Es wurde damit erneut deutlich, dass das System seinen Anforderungen nicht voll gewachsen ist. Die Datenbank lief weiterhin zuverlässig. Wegen der Insolvenz der betreuenden Firma im November 2002 waren gewünschte Anpassungen an den laufenden Betrieb nicht mehr möglich. Die 1998 installierte Datenfernübertragung der Datenbankinhalte an die Landesanstalten/-ämter in Baden-Württemberg und Rheinland-Pfalz lief erfolgreich.

### 3.2.1.4 Chemisch-physikalische Überwachung akuter Gewässerverunreinigungen

Die Nähe zu links- und rechtsrheinischen Emittenten und dem rechtsrheinischen Neckarzufluss führte 2005 dazu, dass neben den Biotestalarman (vgl. 1.5) und den Screening-Befunden 16 Fälle (2004: 13 Fälle, 2003: 13 Fälle, 2002: 9 Fälle, 2001: 9 Fälle; 2000: 20 Fälle) von Sonderuntersuchungen notwendig waren, die im Zusammenhang mit Betriebsstörungen bzw. Störfällen der oberhalb liegenden Industrie bzw. der Schifffahrt in Verbindung standen. Positive Befunde aufgrund von Analysen aus Rückstellproben ergaben sich in 3 von 7 Fällen. Dazu kamen Bearbeitungen von Suchmeldungen aus dem Mittel- und Niederrheingebiet. Schließlich wurden 2005 wie in den Vorjahren zahlreiche Speicherbecken- bzw. Sicherheitsschaltungen im Bereich der zentralen Abwasserbehandlungsanlage des wichtigsten Emittenten anhand der Online-Messwerte nachvollzogen. Die seit 2002 gehäuft vorkommenden peak-artigen Erhöhungen der Trübung, des SAK und der elektrischen Leitfähigkeit an den Entnahmestellen 3 und 4 traten 2005 nicht mehr auf.

Die RGS war gemeinsam mit anderen Messstationen regelmäßig mit der Abarbeitung von WAP-Suchmeldungen befasst. Wie schon 2004 häuften sich Suchmeldungen aus NRW und den Niederlanden nach den Stoffen MTBE, ETBE und Diglyme. Nachdem der Hauptemittent für Diglyme im Gebiet Ober- und Mittelrhein bei Wiesbaden identifiziert wurde, lag in der zweiten Jahreshälfte 2005 der Schwerpunkt bei den Sonderanalysen auf MTBE bzw. ETBE. Aufgrund der Suchmeldung vom 23.11.2005 konnte einmalig festgestellt werden, dass die Verunreinigung in nächster Nähe zur RGS erfolgt sein musste. Eine genauere Aufklärung war jedoch nicht möglich.

Tabelle 3.2: Sonder-Untersuchungen bzw. -Maßnahmen bei akuten Gewässerverunreinigungen (ohne Screening-Befunde und Biotestalarmlen) bzw. Anfragen von Unterliegern 2005.

<b>Datum</b>	<b>Anlass</b>	<b>Arbeiten durch RGS</b>
17.01.2005	Auffälliger Screening-Befund in Bimmen-Lobith: Diglyme → Suchmeldung WAP Rhein	Koordination der Maßnahmen am Oberrhein: Probensicherung, Probentransport, Kontakte zu potenziellen Emittenten. Ergebnis: Quelle nicht oberhalb von Mainz
25./26.01.2005	Havarie bei Fa. Ciba, Grenzach Xylol und Sulfonsäuren	Beobachtung der Biotests und der Online-Messungen. Ergebnis: keine Auffälligkeiten. Bericht an Behörden
21.01.2005	Emission von 440 kg Formaldehyd durch BASF	Beobachtung der Biotests und der Online-Messungen. Ergebnis: keine Auffälligkeiten. Bericht an Behörden
27.01.2005	Auffällige Screening-Befunde in Bad Honnef: MTBE → Suchmeldung WAP Rhein	Mitwirkung bei der Koordination der Maßnahmen am Oberrhein: Probensicherung, Probentransport, Analysen
12.02.2005	Auffällige Screening-Befunde in Bimmen: MTBE, ETBE, Toluol → Suchmeldung WAP Rhein	Mitwirkung bei der Koordination der Maßnahmen am Oberrhein, Fließzeitberechnungen, Beobachtung der Biotests und der Online-Messungen. Ergebnis: keine Auffälligkeiten
12.02.2005	Auffälliger Screening-Befund in Bimmen-Lobith: Diglyme, Triglyme → Suchmeldung WAP Rhein	Beobachtung der Biotests und der Online-Messungen. Ergebnis: keine Auffälligkeiten Bereitstellung von Wasserproben
26./27.02.2005	Peakartige Erniedrigung des pH-Werts, rechtsrheinisch	Information der Behörden in Hessen und Baden-Württemberg (RP-U DA, LUBW)
16.02.2005	Emission von ca. 150 kg Nickel durch BASF	Beobachtung der Biotests und der Online-Messungen. Ergebnis: keine Auffälligkeiten. Informationsaustausch mit Behörden.
01.03.2005	Auffälliger Screening-Befund in Bimmen-Lobith: Diglyme → Suchmeldung WAP Rhein	Beobachtung der Biotests und der Online-Messungen. Ergebnis: keine Auffälligkeiten; Fließzeitberechnungen: Ausschluss einer Emission am südlichen Oberrhein Bereitstellung von Proben: Diglyme n.n.
13./14.07.2005	Emission von ca. 300 kg/24 h 1,3-Dimethoxypropan durch BASF	Sondermessprogramm: bis zu 10,8 µg/L in 6-h-Mischprobe Informationsaustausch mit Behörden in RLP
22.07.2005	LUBW meldet Screening-Auffälligkeit mit unbekannter Substanz	Informationsaustausch mit LUBW: keine Auffälligkeiten in Worms
05.07.2005	Betriebsstörung Fa. SCA, Mannheim: Emission von ca. 10 t CSB	Beobachtung der Biotests und der Online-Messungen. Sonderanalysen AOX, CSB, DOC, TOC, SAK 254 nm Ergebnis: keine Auffälligkeiten. Informationsaustausch mit Behörden.
Aug./Sep. 2005	Erhöhter Kieselsäuregehalt im Rhein durch Hochwasser	Informationsaustausch mit BASF über ggf. auftretende Probleme bei der Nutzung des Flusswassers

Datum	Anlass	Arbeiten durch RGS
20.09.2005	Erhöhte Rhodamin-Fluoreszenz linksrheinisch	Informationsaustausch mit BASF und SGD Süd; Verursacher bleibt unbekannt.
10.10.2005	Emission von 11 L n-Butylacrylat bei Rhein-km 349,2 → Information WAP Rhein 11.10.	Fließzeitberechnung Beobachtung der Biotests und der Online-Messungen. Ergebnis: keine Auffälligkeiten.
12.10.2005	Brand bei Fa. Ciba, Grenzach → Information WAP Rhein	Beobachtung der Biotests und der Online-Messungen. Ergebnis: keine Auffälligkeiten.
18.10.2005	BASF meldet Emission von Hydroxy-Rosenoxid (endgültig festgestellte Fracht: 1,9 t) → Information über WAP Rhein	Beobachtung der Biotests und der Online-Messungen. Befunde im Screening: bis 120 µg/L Biotest: keine Auffälligkeiten. Informationsaustausch mit BASF und Behörden
19./20.10.2005	BASF meldet Emission von ca. 400 kg NTA → Information über WAP Rhein	Beobachtung der Biotests, Analyse von Sonderproben im LUWG, gemeinsam mit Proben aus RUST Mainz: Ergebnis: Fracht geringer als gemeldet!
02.11.2005	Auffällige Screening-Befunde in Bad Honnef: ETBE → Suchmeldung WAP Rhein	Mitwirkung bei der Koordination der Maßnahmen am Oberrhein, Fließzeitberechnungen, Bereitstellung von Wasserproben für Analysen
22.11.2005	Information durch WSP Ludwigshafen: Ölfilm auf dem Rhein	Stichprobe von Rheinoberfläche, Beobachtung von Online-Messungen, Informationsaustausch mit WSP.
23.11.2005	Auffällige Screening-Befunde in Bad Honnef: MTBE, ETBE → Suchmeldung WAP Rhein	Mitwirkung bei der Koordination der Maßnahmen am Oberrhein, Fließzeitberechnungen, Bereitstellung von Wasserproben für Analysen. Berichterstattung mit Ergebnis: erhöhte Konzentrationen auch in Worms, Quelle bleibt bis auf weiteres unbekannt
24.11.2005	Betriebsstörung Fa. Rohm & Haas, Lauterbourg → Information über WAP Rhein	Fließzeitberechnung Beobachtung der Biotests und der Online-Messungen. Ergebnis: keine Auffälligkeiten.
06.12.2005	Auffällige Screening-Befunde in Düsseldorf: MTBE → Suchmeldung WAP Rhein	Sicherung Wasserproben, Informationsaustausch mit Behörden, kurze Berichterstattung

### 3.2.1.5 Betreiben von Biotests zur zeitnahen Erkennung unerwünschter Veränderungen der Wasserqualität

2005 war ein weitgehend lückenloser und zuverlässiger Betrieb der Daphnientestgeräte gewährleistet. Es wurde kein Daphnienalarm der „Meldestufe“ (2004: 0, 2003: 0, 2002: 0, 2001: 0; 2000: 1, 1999: 1, 1998: 1; 1997: 9) registriert.

Es gab jedoch an MWL 1 zwei als „Ereignis“ zu klassifizierende Vorkommnisse: am 14.05.05 wurde die Rufbereitschaft automatisch alarmiert, als die Daphnien eine Hyperaktivität zeigten, die mit Veränderungen bei mehreren Online-Parametern, vor allem der elektr. Leitfähigkeit korrelierte. Mit hoher Wahrscheinlichkeit war sie auf durch Regen bedingte erhöhte Ablaufmengen in einer oberhalb gelegenen Industriekläranlage zurückzuführen. Auch der zweite Fall einer stark erhöhten Daphnienaktivität am 21./22.05.05 stand im Zusammenhang mit heftigen Regenfällen sowie Veränderungen vor allem bei Trübung und SAK. Darüber hinaus konnten mehrere Dutzend auffällige Daphnientest-Befunde registriert und bearbeitet werden, bei denen in mehreren Fällen Zusammenhänge mit Emissionen oder diffusen Einträgen festzustellen waren.

**DF-Algentest:** Es wurde 2005 kein Algentestalarm registriert (2004: 0, 2003: 0, 2002: 0, 2001: 0; 2000: 0, 1999: 1 Alarm).

### 3.2.1.6 Screening auf organische Spurenstoffe

Das GC/MS-Screening wurde durchgehend im normalen Rhythmus an den Entnahmestellen 1 und 4 betrieben.

Tabelle 3.3: Screening-Befunde 2005

Datum	Anlass	Arbeiten durch RGS
18.-21.01.2005	Erhöhte Konzentrationen nicht identifizierter Substanzen im GC/MS-Screening rechtsrheinisch: → „Gelbe Lampe Hessen“	Unterrichtung der Behörden (RP-U Darmstadt, LfU Karlsruhe); Beobachtung der Online-Messungen und der Biotests.
17.-20.10.2005	Erhöhte Konzentrationen von 2 Isomeren des Hydroxyrosenoxids im GC/MS-Screening linksrheinisch → „Rote Lampe“	Gemeldete Emission der BASF (vgl. Tab. 3.2) Unterrichtung der Behörden, Analysen von Rückstellproben.
20.-23.12.2005	Erhöhte Konzentrationen Triacetonamin im GC/MS-Screening rechtsrheinisch (bis 1,2 µg/L): → „Gelbe Lampe Hessen“	Unterrichtung der Behörden (RP-U Darmstadt, LfU Karlsruhe); Beobachtung der Online-Messungen und der Biotests. Ergebnis: „Hinweis“ im Biotest. Durchführung von Aufstockungsexperimenten beim Dynamischen Daphnientest zur Ermittlung der Wirkung von Triacetonamin. Ergebnis: keine signifikante Wirkung.

Auffälligkeiten an MWL 1: Zwischen dem 11.07. und dem 13.07.05 fanden sich Konzentrationen der Substanz 2,6-Ditertiär-butyl-p-benzochinon bis maximal 1,1 µg/L. Zwischen dem 17.10. und dem 20.10.05 wurde das von einem Chemiebetrieb emittierte Hydroxyrosenoxid (vgl. WAP-Rheininformation) mit bis zu 17,9 µg/L festgestellt. Damit war die für die RGS festgelegte Alarmstufe „Rote Lampe“ erreicht.

Auffälligkeiten an MWL 4: Im Januar (18.01.-28.01.05) wurde für zwei – schon aus 2004 bekannte (vgl. Tätigkeitsbericht 2004) – Substanzen mit 1,4 bzw. 1,1 µg/L die Meldeschwelle der „Gelben Lampe Hessen“ überschritten. Im Dezember (20.-23.12.) gab es mit 1,2 µg/L eine „Gelbe Lampe Hessen“ nach der Emission von Triacetonamin durch den o. g. Chemiebetrieb. In dessen Abwasser fanden sich bis zu 150 µg/L der Substanz.

### 3.2.1.7 Durchführung von Analysen im stationeigenen Labor

Vereinbarungsgemäß wurde Chlorid im Labor der RGS analysiert, und zwar als 1M aus allen 4 Leitungen getrennt. Es gab keine Auffälligkeiten in den Messwerten.

### 3.2.1.8 Öffentlichkeitsarbeit zum Thema Rheingütestation in Form von Führungen und Vorträgen (vgl. auch 1.8 des Arbeitsplans)

2005 haben 62 Besuchergruppen die RGS besucht. Eine zusammenfassende Darstellung findet sich in der Abb. 1. Fast alle Besucher erhielten neben der Führung durch die Station einen Einführungsvortrag über die historische und aktuelle Situation des Rheins. Unter den Besuchergruppen waren einmal Studenten und Mitarbeiter einer ausländischen Universität, zweimal von ausländischen Schulen sowie siebenmal von ausländischen Dienststellen. 6 Arbeitssitzungen diverser Gremien wurden in der RGS abgehalten. Je ein TV-Team des Brasilianischen Fernsehens und des Hessischen Rundfunks kamen zu Dreharbeiten. Schließlich besuchte eine Journalistin des New Zealand Herald für mehrere Stunden die Station.

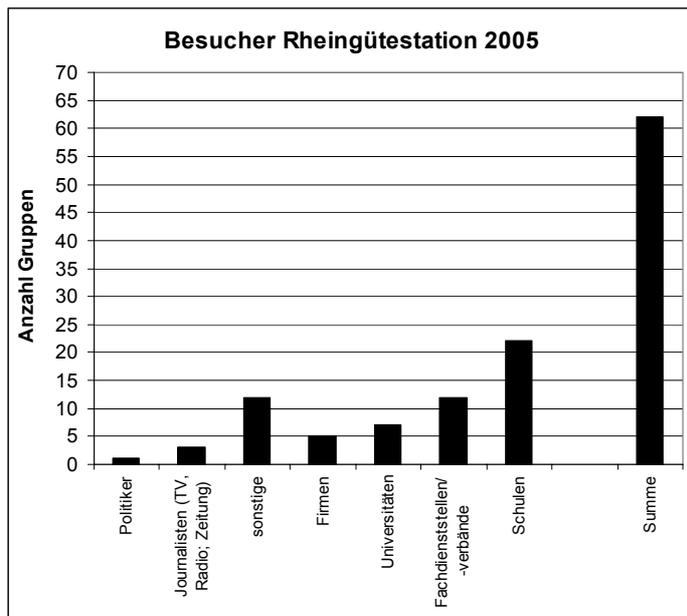


Abb. 3.1:  
Besucher in der Rheingütestation 2005

### 3.2.1.9 Betreuung der Radioaktivitätsmeseinrichtungen im Auftrag des Bundes

Die 1996 begonnene Betreuung des Radioaktivitätsmessplatzes durch das Personal der Rheingütestation Worms wurde 2005 entsprechend der vertraglichen Vereinbarung mit dem Bund erfolgreich fortgesetzt.

### 3.2.2 Sonderaufgaben:

#### 3.2.2.1, 2.3, 2.4 Sonderaufgaben im Zusammenhang mit der Optimierung der Stationstechnik

Die gemeinsam mit den Laborschiffen der Länder Rheinland-Pfalz und Baden-Württemberg durchzuführende Überprüfung der Abflussfaktoren wurde 2005 weitergeführt. Dabei bestätigten sich erneut die mit Beginn des Messjahres 2001 neu eingeführten Abflussfaktoren. Die Spül- und Kalibrierzyklen wurden laufend überprüft und ggf. angepasst (3.2.2.1). Die Arbeitsanweisungen wurden vervollständigt (3.2.2.4), wobei insbesondere auf die Bestimmungen der DIN EN ISO 9000 geachtet wurden. Das weiter fortzuschreibende umfangreiche Werk wird weiterhin mit den zuständigen Stellen im LUWG abgestimmt. Die bestehenden Wartungsverträge wurden wegen der bevorstehenden Einsparmaßnahmen zum großen Teil vorsorglich gekündigt, um dann noch einmal für ein Jahr verlängert zu werden.

#### 3.2.2.2 Spezial- und Sonderuntersuchungen

Sonderuntersuchungen des Rheins bei Worms waren aufgrund folgender Ereignisse erforderlich:

- „Gelbe Lampe Hessen“ im GC/MS-Screening Januar 2005 (vgl. Abschnitt 3.2.1.6);
- WAP-Suchmeldung Diglyme 01.03.2005: keine korrespondierenden Konzentrationserhöhungen;
- Betriebsstörung der Kläranlage bei Industriebetrieb rechts 05.07.2005: keine korrespondierenden Konzentrationserhöhungen;
- Emission von 1,3-Dimethoxypropan durch Industriebetrieb links 13./14.07.2005: korrespondierende Konzentrationserhöhungen festgestellt.
- Emission von Hydroxyrosenoxid durch Industriebetrieb links, 18.10.2005: korrespondierende Konzentrationserhöhungen festgestellt
- Gemeldete Emission von NTA aus einer oberhalb gelegenen Industriekläranlage am 20.10.2005. Die angebliche Rheinverschmutzung konnte nicht belegt werden.
- Suchmeldung gemäß WAP Rhein am 23.11.05: gesucht war die Substanz MTBE und ETBE. Dabei wurde eine Quelle in unmittelbarer Nähe zur RGS offenbar.
- „Gelbe Lampe Hessen“, Triacetonamin, im GC/MS-Screening Dezember 2005

Im Falle auffälliger Biotestbefunde wurden regelmäßig Rückstellproben einem gesonderten GC/MS-Screening unterzogen, wobei dies in keinem Falle zu auffälligen Ergebnissen führte.

### **3.2.2.5 Ausrichtung von Tagungen und Vortragsveranstaltungen der Rheingütestation**

Näheres ist dem Abschnitt 3.2.1.8 zu entnehmen.

### **3.2.2.6 Sonstiges**

In der RGS arbeiteten 2005 folgende Praktikanten:

24.01.–04.02.05	Tobias Peth, Jochen Riebel, Schüler der 11. Klasse, Betriebspraktikum
13.04.–17.06.05	Miguel García Hernández, Spanischer Umweltingenieur, freiwilliges Praktikum
02.05.–10.09.05	Simone Heib, Studentin FH Wiesbaden, Betriebspraktikum
11.07.–05.08.05	Anna Edelmann, Abiturientin, freiwilliges Betriebspraktikum
08.08.–19.08.05	Philipp Bärz, Schüler der 13. Klasse, freiwilliges Betriebspraktikum
22.08.–30.09.05	Patrick Maché, Student FH Bingen, Betriebspraktikum
18.08.–01.11.05	Alfredo Alligri, berufliche Wiedereingliederungsmaßnahme
03.10.–28.10.05	Christian Wolf, Student Universität Landau, Betriebspraktikum
12.12.–15.12.05	Laurence Sonnico, Kieron Titus, englische Schüler-Praktikanten

## **3.3 GÜTESTELLE**

### **3.3.1 Aufgaben**

Auf Beschluss der Deutschen Kommission zur Reinhaltung des Rheins war zum 01.01.1998 die „Gütestelle Rhein“ in der Rheingütestation Worms eingerichtet worden. Auf der 120. Sitzung Deutschen Rheinschutzkommission wurde die Finanzierung der Gütestelle bis einschließlich 2005 gesichert. Im Rahmen der Email-Abstimmung am 19.11.2004 beschloss die DK darüber hinaus die Finanzierung auch für das Jahr 2006, in dem das gleichzeitig beschlossene DUR 2005 ausgewertet werden muss.

### **3.3.2 Ständige Aufgaben**

#### **3.3.2.1 Erstellung der Zahlentafeln Rhein 2003**

Nachdem die Zahlentafeln 2002 im Frühjahr als CD-ROM erschienen waren, konnten auch die Zahlentafeln 2003 im Juni fertiggestellt und im August versandt werden.

#### **3.3.2.2 Erstellung der Zahlentafeln Rhein 2004**

Plausibilitätsprüfung und statistische Bearbeitung konnten abgeschlossen werden. Die Daten wurden in die Hydaba transferiert. Die Hauptzahlen wurden ermittelt und zusammengestellt. Mit der Erstellung der CD-ROM wurde begonnen.

#### **3.3.2.3 Pflege der Zahlentafeln im Internet**

In Zusammenarbeit mit der DK-Geschäftsstelle und der Fa. Init wurde ein Konzept zur Darstellung der Zahlentafeln im Internet erarbeitet und umgesetzt. Ab 01.09.2005 war der Zugang über die DK-Homepage frei geschaltet.

#### **3.3.2.4 Mitarbeit bei Aufgaben des ehem. Arbeitsausschusses „Gewässerqualität“ (DK-A)**

Der DK-A war im Herbst 2002 durch die DK aufgelöst worden. Der Leiter der Gütestelle bearbeitete daraufhin eigenständig das DUR 2005, beteiligte sich an der Erstellung und Prüfung des Internationalen Messprogramms 2005 und 2006 sowie an Aufgaben, die im Rahmen der WRRL von der Internati-

onalen Arbeitsgruppe „S“ zu leisten waren, insbesondere als Mitglied der Expertengruppe „Monitoring (Smon)“. Außerdem wurden Beiträge zur ARW-DK-Besprechungsgruppe geleistet.

### **3.3.2.5 Fortschreibung DUR**

Da das DUR mit dem Jahr 2005 auslief, wurde kein Entwurf für ein weiteres Messprogramm erarbeitet. Dafür beteiligte sich die RGS intensiv an der Diskussion auf internationaler Ebene (Expertengruppe Smon) zu einem internationalen Messprogramm ab 2006. Dazu wurden einige Auswertungen und Vorlagen erarbeitet.

### **3.3.2.6 Abgleich der in den Rheinmessstationen gewonnenen Messdaten**

Diese Tätigkeit ist integraler Bestandteil der Arbeit an den Zahlentafeln. Darüber hinaus ist sie zur Beantwortung von Anfragen Dritter an die Gütestelle erforderlich. Auch im Jahre 2005 gab es eine Reihe von umfangreicheren Anfragen, die zur Recherche bzw. Zusammenstellung größerer Datenmengen führten.

### **3.3.2.7 Expertenkreis „Biomonitoring“**

Die im Expertengruppe unter der Obmannschaft des Leiters der Gütestelle war im Jahre 2003 aufgelöst worden. Die Amtsleiter der Landesumweltämter bzw. vergleichbarer Behörden vereinbarten daraufhin, die weitere Arbeit der Expertengruppe unabhängig von Gremien zu unterstützen. Daraufhin hatte sich die Gruppe 2004 wieder zusammengefunden. Am 09.05.05 wurde eine Sitzung in Frankfurt abgehalten.

### **3.3.2.8 Obmannschaft IKSR-Expertengruppe „Warn- und Alarmplan Rhein (Sapa)“**

Die Expertengruppe tagte unter dem Vorsitz des Leiters der Gütestelle im Jahr 2005 zweimal. Zusätzlich gab es zwei Sondersitzungen, die allein dem Thema Orientierungswerte gewidmet war. Schließlich beteiligte sich die Expertengruppe an der Vorbereitung des Alarmmodell-Anwendertreffens am 09.09.05 sowie des WAP-Workshops am 14./15.11.05. Im Juli hatte der Leiter der Gütestelle die Gelegenheit, auf Einladung des UBA in Baku/Aserbaidschan den Warn- und Alarmplan sowie spezielle Fragen zur zeitnahen Intensivüberwachung in zwei Vorträgen zu präsentieren und zur Diskussion zu stellen.

### **3.3.2.9 Öffentlichkeitsarbeit zum Thema Gütestelle Rhein (Vorträge usw.)**

Zu Einzelheiten siehe 3.2.1.8 und 3.2.2.5.

Vorträge außerhalb der eigenen Verwaltung:

P. Diehl: „Vater Rhein in der Reha – Ist der Rhein noch ein Patient?“ Vortrag in der Vortragsreihe des „Wormser Umwelthauses“, 17.03.2005.

P. Diehl: „Frühwarnsysteme im Flusseinzugsgebiet Rhein – Struktur, Aufgaben, internationale Zusammenarbeit“, eingeladener Vortrag auf dem Schulungsseminar „Warn- und Alarmpläne in länderübergreifenden Flusseinzugsgebieten“, 18.07.-21.07.05 in Baku, Aserbaidschan.

P. Diehl: „Gewässer- und Alarmmonitoring am Rhein – Grundlagen, Entwicklung, praktische Erfahrungen“, eingeladener Vortrag auf dem Schulungsseminar „Warn- und Alarmpläne in länderübergreifenden Flusseinzugsgebieten“, 18.07.-21.07.05 in Baku, Aserbaidschan.

P. Diehl, W. Blohm: „River monitoring and Early Warning Systems at the Rhine and other rivers in Germany“, eingeladener Vortrag auf dem Workshop „Les biocapteurs, un panel de solutions au service de la protection et de la surveillance de la qualité de l'eau, Water quality and survey - Biomonitoring solutions am 29.09.05 in Nancy, Frankreich.

P. Diehl, E. Blübaum-Gronau, B. v. Danwitz, A. Gunatilaka, W. Kopf, M. Lechelt, M. Marten: „The need of standards for Biological Early Warning Systems (BEWS)“, eingeladener Vortrag auf dem

Workshop „Les biocapteurs, un panel de solutions au service de la protection et de la surveillance de la qualité de l'eau, Water quality and survey - Biomonitoring solutions am 29.09.05 in Nancy, Frankreich.

P. Diehl: „Die Rheingütestation Worms gestern – heute – morgen“ Vortrag in der Vortragsreihe des „Grünen Kreises“ Worms, 06.11.2005.

### **3.3.3 Sonderaufgaben**

#### **3.3.3.1 Sonderberichte der Gütestelle**

Über die Beiträge zur Entwicklung des künftigen Internationalen Messprogramms, insbesondere IKSR-Dokument Smon 50-05, hinaus wurden keine Sonderberichte angefordert. Mit der Arbeit an einem Sonderbericht zum Ist-Soll-Vergleich der DUR-Messstellen wurde begonnen.

## ABSCHNITT 4

### ERLÄUTERUNGEN ZU DEN KENNGRÖSSEN

#### Wassertemperatur:

Die Wassertemperatur wird durch das Wetter, am Rhein jedoch auch besonders durch Abwasser- und Kühlwassereinleitungen sowie durch die Wärmeabgabe der Schiffe beeinflusst. Als unbedenklich wird angesehen, wenn die Wassertemperatur nicht über 28 °C steigt.

#### pH-Wert

Maß für den Säuregehalt des Wassers. Verändert sich durch Abwassereinleitungen, aber auch biogen, z. B. durch die Photosyntheseaktivität von Planktonalgen (Anstieg durch „biogene Entkalkung“).

#### Elektrische Leitfähigkeit

Indirektes Maß für den Salzgehalt des Wassers. Im Rhein bei Worms ist die elektrische Leitfähigkeit eng mit dem Chloridgehalt korreliert.

#### Sauerstoff

Die Sauerstoffkonzentration unterliegt besonders Einflüssen aus der Witterung, aus Abwassereinleitungen sowie den Aktivitäten der Lebewesen (Photosynthese, Atmung, mikrobieller Abbau organischen Materials).

Die LAWA-Zielvorgabe sieht Werte > 6 mg/l für das Jahresminimum vor, was der Chemischen Gewässergüteklasse II entspricht.

#### Trübung

Wird durch die mitgeführten Schwebstoffe bestimmt und verändert sich stark mit Regenfällen, Hochwasserwellen, aber auch mit dem Betriebszustand von Kläranlagen (z. B. Schlammübertrieb).

#### SAK 254

Der Spektrale Absorptionskoeffizient im UV-Bereich (254 nm) wird vor allem durch Doppelbindungen in organischen Molekülen verursacht. Da neben Huminstoffen auch künstlich vom Menschen hergestellte Substanzen (z. B. Aromatische Kohlenwasserstoff-Verbindungen) den SAK 254 beeinflussen, gibt er in der gemeinsamen Betrachtung mit der Trübung Hinweise auf die organische Belastung des Wassers und den Anteil anthropogener Ursachen.

#### Fluoreszenz

In Worms wird die Fluoreszenz des Rheinwassers durch Rhodamin (Anregung bei 546 nm, Abstrahlung bei 590 nm) gemessen, da in diesem Wellenlängenbereich die Abwasserfärbung der BASF charakteristisch fluoresziert und Veränderungen der Messwerte Rückschlüsse auf den Betriebszustand der Kläranlage erlauben.

#### DOC, TOC

Mit dem gelösten organischen Kohlenstoff (engl. „dissolved organic carbon“) wird die Gesamtheit des gelösten organischen Materials erfasst. Dieses ist in den Flüssen einerseits natürlichen Ursprungs (Abbau von biologischem Material), andererseits bedingt durch Einleitung von Abwasser, das neben leicht abbaubaren Stoffen auch schwer abbaubare Substanzen aus der chemisch-synthetischen Produktion und Anwendung enthält. Der TOC (engl. „total organic carbon“) erfasst darüber hinaus auch unlösliche Kohlenstoffverbindungen.

#### Chlorid

Chlorid ist als Bestandteil des Kochsalzes im Wasser unschädlich, solange der natürliche Gehalt nicht wesentlich überschritten wird. Für den relativ hohen Chloridgehalt des Rheins bei Worms sind zahlreiche kommunale und industrielle Abwassereinleitungen im Einzugsgebiet verantwortlich. Nachdem der Kalibergbau im Elsass Ende 2002 eingestellt wurde, ist die Konzentration allerdings deutlich zurückgegangen.

#### Sulfat

Sulfat, das Salz der Schwefelsäure, befindet sich vor allem aufgrund natürlicher Vorgänge im Gewässer (geogen, biologischer Schwefelkreislauf). Anthropogen gelangt Sulfat in ähnlicher Größenordnung in den Rhein wie durch natürliche Ursachen.

Ammonium-Stickstoff

Ammonium ist eine wassergefährdende Stickstoffverbindung, aus der unter bestimmten Umständen (Temperatur, pH) im Gewässer das für Fische giftige Ammoniak entsteht. Ammonium wird bakteriell unter Sauerstoffverbrauch in Nitrat umgewandelt. Es gelangt in erster Linie aus Abwasser, aber auch aus der Landwirtschaft (Dünger) in die Flüsse. Zur besseren Vergleichbarkeit wird bei Analysen i. d. R. der Stickstoffanteil (Ammonium-Stickstoff) angegeben.

Ammonium-Stickstoff zählt zu den rhein-relevanten Stoffen. Die IKSR hat Zielvorgaben formuliert (0,2 mg/L).

Nitrit-Stickstoff

Nitrit entsteht als Zwischenprodukt natürlicher Ab- und Umbauvorgänge sowohl bei der Oxidation von Ammonium, als auch bei der Reduktion von Nitrat. In unverschmutztem Wasser ist Nitrit allenfalls in Spuren vorhanden. Zur besseren Vergleichbarkeit wird bei Analysen i. d. R. der Stickstoffanteil (Nitrit-Stickstoff) angegeben.

Nitrat-Stickstoff

Nitrat ist ein Pflanzennährstoff (Dünger) und gelangt vor allem mit gereinigtem Abwasser und Abschwemmungen aus landwirtschaftlichen Flächen in die Flüsse. Zur besseren Vergleichbarkeit wird bei Analysen i. d. R. der Stickstoffanteil (Nitrat-Stickstoff) angegeben.

Gesamt-Phosphor, ortho-Phosphat-Phosphor

Phosphor ist ein wichtiger Pflanzennährstoff (Dünger). Mit dem ortho-Phosphat-Phosphor werden die unmittelbar für die Pflanzen verfügbaren leicht löslichen Phosphoranteile erfasst, während sich im Gesamt-Phosphorwert auch schwerer lösliche und schwerer verfügbare weitere Phosphorverbindungen wiederfinden. Für Gesamt-P hat die IKSR eine Zielvorgabe formuliert (0,15 mg/L).

Natrium, Kalium, Calcium, Magnesium

Diese Metalle (Alkali- und Erdalkalimetalle) bilden als Kationen mit Anionen (z. B. Chlorid, Sulfat) mehr oder weniger gut lösliche Salze. Einerseits sind die Metalle als Spurenelemente essenziell für die Lebensgemeinschaft, andererseits weisen erhöhte Werte auf anthropogene Beeinträchtigungen hin.

Organische EinzelstoffeSchwerflüchtige Organische Verbindungen

Sie sind in Haushalt, Gewerbe und Industrie weit verbreitet. Sie dienen als Zwischenprodukte für chemische Synthesen, als Desinfektionsmittel, Holzschutzmittel, Kühlmittel u. a. Insbesondere halogenierte Kohlenwasserstoffverbindungen sind häufig toxisch und persistent. Letztere Substanzen werden in ihrer Summe über den AOX-Wert erfasst. Zahlreiche organische Spurenstoffe sind in den Verordnungen aufgelistet, mit denen die EG-Richtlinie 76/464 und die EG-Wasserrahmenrichtlinie umgesetzt werden. Einige sind als rhein-relevant festgelegt worden. Auf deutscher und/oder auf EU-Ebene wurden Qualitätsziele oder Qualitätsnormen, innerhalb der IKSR für eine Reihe von Stoffen auch Zielvorgaben formuliert. Die Zielvorgabe für AOX liegt bei 50 µg/L.

Pestizide, PSM-Wirkstoffe

Pestizide (PSM = Pflanzenschutzmittel) sind meist synthetisch hergestellte organische Stoffe von unterschiedlichem chemischem Aufbau, die zur Schädlingsbekämpfung eingesetzt werden. Pestizide stellen oftmals eine erhebliche Gefährdung der Gewässer und der Trinkwasserversorgung dar. Viele Pestizide sind sehr langlebig. Auch von ihren Zersetzungsprodukten können noch Schädwirkungen ausgehen. Zulassung und Einsatz dieser Stoffe sind gesetzlich geregelt. Gegenwärtig sind etwa 200 unterschiedliche Wirkstoffe zugelassen.

Man unterscheidet

Herbizide	zur Unkrautbekämpfung in der Landwirtschaft und auf Verkehrsflächen;
Insektizide	zur Bekämpfung von schädlichen Insekten;
Fungizide	zur Abtötung und Wachstumshemmung von Pilzen und Sporen;
Akarizide	zur Bekämpfung von Milben in Landwirtschaft, Obst- und Weinbau.

Nach ihren chemischen Eigenschaften unterteilt man auch in N/P-Pestizide (z. B. Atrazin, Metolachlor, Diazinon, Diuron), Organochlorpestizide (z. B. PCP) und Phenoxyalkancarbonsäuren (z. B. 2,4-D, Mecoprop). Zahlreiche PSM-Wirkstoffe sind in den Verordnungen aufgelistet, mit denen die EG-Richtlinie 76/464 und die EG-Wasserrahmenrichtlinie umgesetzt werden. Einige sind als rhein-relevant festgelegt worden. Auf deutscher und/oder auf EU-Ebene wurden Qualitätsziele oder Qualitätsnormen, innerhalb der IKSR für eine Reihe von Stoffen auch Zielvorgaben formuliert. Die Zielvorgabe für AOX liegt bei 50 µg/L.

Komplexbildner

Organische Substanzen (z. B. EDTA, NTA), die sich an Metallionen, insbesondere Schwermetallionen anlagern, so dass sich deren Umweltverhalten (z. B. Reaktions- und Lösungseigenschaften) verändern. Dadurch bleiben u. U. giftige Metalle im Ökosystem verfügbar und werden nicht, beispielsweise im Sediment, immobilisiert. Einige Komplexbildner sind selbst im Gewässer schwer abbaubar.

Besondere Einzelstoffe:

**MTBE:** Methyl-tert-butylether (MTBE) ist eine der meistproduzierten organischen Verbindungen. Die weltweite Jahresproduktion beträgt ca. 20 Millionen Tonnen, davon ca. 3 Millionen Tonnen in der EU. MTBE wird seit der zweiten Hälfte der 1970er Jahre verwendet um die Oktanzahl in unverbleitem Benzin zu erhöhen. Es diente damit hauptsächlich als Antiklopfmittel und hat in dieser Funktion die früher verwendeten Bleialkylverbindungen ersetzt. Seit Anfang der 1990er Jahre wurde MTBE in den USA und in einigen Ländern der EU auch als Oxygenat in Konzentrationen von 11 bis 15 Gewichtsprozent eingesetzt, um den Sauerstoffgehalt im Benzin zu erhöhen, damit die Verbrennung zu verbessern und damit die Emissionen von Kohlenmonoxid und unverbranntem Treibstoff zu reduzieren. MTBE ist gut wasserlöslich (ca. 50 g/L).

**Diglyme:** Diethylenglykoldimethylether, polar, gut wasserlöslich  
organisches Lösungsmittel bei einer Vielzahl chemischer Anwendungen, auch Additiv bei Farben und Lacken

Screening auf organische Spurenstoffe

Das tägliche GC/MS-Screening – eine Art Schnellanalyse mit Gaschromatograph und Massenspektrometer – gibt einen Überblick über Stoßbelastungen des Rheins mit einer Vielzahl künstlicher, organischer Verbindungen meist unbekannter Struktur. Zur Identifizierung wird ein Vergleich mit einer Spektrenbibliothek vorgenommen, die im Auswertecomputer als Datenbank vorliegt. In den Fällen, wo es Hinweise auf besonders hohe Konzentrationen gefährlicher Stoffe gibt, wird versucht, das Screeningergebnis mit Hilfe von Referenzsubstanzen zu konkretisieren.

Die Nähe zu einem großen industriellen Emittenten einer Vielzahl organischer Spurenstoffe macht es sehr schwierig, aus der Fülle der erhaltenen Spektren besonders relevante Stoffe herauszufinden, zumal im Gewässer viele der Stoffe umgelagert und umgewandelt werden.

Biotests (kontinuierliche Biotests, auch Biomonitoring)

In kontinuierlichen Biotests werden Testorganismen kontinuierlich oder im Takt weniger Minuten mit frischem Flusswasser in Kontakt gebracht. In den Messgeräten werden im Durchfluss Änderungen von stoffwechsel- oder verhaltensphysiologischen Parametern als Folge subletaler Effekte gemessen. Bei auffälligen Änderungen dieser Parameter kann ggf. automatisch ein „Alarm“ ausgelöst werden, der dann besondere Aktivitäten des Betriebspersonals nach sich zieht (Probensicherung, Sonderanalysen, Meldung an Aufsichtsbehörden usw.). In der Rheingütestation Worms werden derzeit 2 Dynamische Daphnientests (an den Messwasserleitungen 1 und 4), ein DF-Algentest (an Messwasserleitung 1) und im Testbetrieb ein bbe-Daphnientoximeter (an Messwasserleitung 1) betrieben.

