



im Landesamt für Umwelt, Wasserwirtschaft
und Gewerbeaufsicht Rheinland-Pfalz

Tätigkeitsbericht 2009

Teil 1 Arbeitsbericht

Baden-Württemberg



Hessen



Rheinland-Pfalz





im Landesamt für Umwelt, Wasserwirtschaft
und Gewerbeaufsicht Rheinland-Pfalz

Tätigkeitsbericht 2009

Teil 1 Arbeitsbericht

Bearbeiter:

WA Dipl.-Biol. Dr. Peter Diehl
RA Sigrid Antoni
TA Ina Kolland
TA Britta Kramer
TA Dipl.-Ing. (FH) Steffen Schwab
TA Gerlinde Weber
TA Andreas Werner

04/2010

Worms, April 2010

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
Internet: www.rheinguetestation.de

Vorwort

Die Rheingütestation Worms ist seit ihrer Inbetriebnahme im Mai 1995 ein gelungenes Beispiel für länderübergreifende Zusammenarbeit im Gewässerschutz im „Drei-Länder-Eck“ direkt unterhalb des Ballungsraums Rhein-Neckar mit seinen wichtigen kommunalen und industriellen Abwassereinleitern. Folgerichtig wird sie gemeinsam von den drei Ländern Baden-Württemberg, Hessen und Rheinland-Pfalz unter der Betriebsführung des Landesamtes für Umwelt, Wasserwirtschaft und Gewerbeaufsicht (LUWG) betrieben. Mit der Unterzeichnung einer neuen Drei-Länder-Vereinbarung im September 2006 hatten die beteiligten Länder deutlich gemacht, dass sie die gemeinschaftliche Überwachung des Rheins bei Worms weiterhin für notwendig halten. Trotz der aufgrund der Mittelkürzungen und ab 2009 auch der durch die Brückensanierung deutlich veränderten Rahmenbedingungen konnte das vereinbarte Mess- und Untersuchungsprogramm auch im 14. Betriebsjahr vollständig bearbeitet werden.

Die in diesem Bericht und auf der CD-ROM niedergelegten Betriebsergebnisse zeigen anschaulich, welcher teilweise großen Dynamik die Konzentrationen der Wasserinhaltsstoffe im Rhein bei Worms durch die Einflüsse vom linken und rechten Ufer unterliegen. Die Messergebnisse belegen, dass sich die Rheinwasserqualität einerseits weiter verbessert hat, andererseits auch immer noch schädlichen Einflüssen ausgesetzt ist. Besonders die stoßweise auftretenden Belastungen können nur mit einer zeitnahen Intensivüberwachung aufgespürt und verfolgt werden.

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 beispielhaftem Engagement geleistete Umweltschutz-Arbeit.

Mit dem Dank verbunden ist die Zuversicht, dass die Rheingütestation auch zukünftig ihren wertvollen Beitrag zum Gewässerschutz leisten kann.

Mainz, im April 2010

Abteilung Gewässerschutz



(Peter Loch)

INHALT TEIL 1

	Seite
ZUSAMMENFASSUNG	1
EINFÜHRUNG	3
ABSCHNITT 1	
Kontinuierliche Messungen, Summenkenngrößen anorganische Kenngrößen und Biotests	5
1.1 Allgemeines	5
1.2 Abfluss	5
1.3 Betriebsergebnisse	7
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	8
1.3.2.2 Sonderuntersuchungen	9
1.3.3 Erläuterungen zu den Ergebnissen	9
1.3.3.1 Kontinuierliche Messungen	9
1.3.3.1.1 Wassertemperatur	9
1.3.3.1.2 Elektrische Leitfähigkeit	9
1.3.3.1.3 pH-Wert	10
1.3.3.1.4 Sauerstoffgehalt	10
1.3.3.1.5 SAK 254 und Trübung	11
1.3.3.1.6 Langjährige Reihen	11
1.3.3.1.6.1 Wassertemperatur	11
1.3.3.1.6.2 Sauerstoff	12
1.3.3.1.6.3 elektrische Leitfähigkeit	12
1.3.3.2 Laboruntersuchungen E28	13
1.3.3.2.1 Allgemeines zu den anorganischen Kenngrößen	13
1.3.3.2.2 Ammonium-Stickstoff	13
1.3.3.2.3 Nitrit-Stickstoff	13
1.3.3.2.4 Nitrat-Stickstoff	14
1.3.3.2.5 Gesamt-Stickstoff	14
1.3.3.2.6 Ortho-Phosphat-Phosphor	15
1.3.3.2.7 Gesamt-Phosphor	15
1.3.3.2.8 Chlorid	15
1.3.3.2.9 Sulfat	16
1.3.3.2.10 DOC, TOC	16
1.3.3.2.11 AOX	16
1.3.3.2.12 Alkali- und Erdalkalimetalle	17
1.3.3.2.13 Schwermetalle (gelöst)	17

	Seite
1.3.4 Biotests	18
1.3.4.1 Daphnientoximeter	18
1.3.4.1.1 Routineüberwachung	18
1.3.4.1.2 Sonderversuche und außergewöhnliche Befunde	20
1.3.4.2 Algentest	26
ABSCHNITT 2 Organische Spurenstoffe (Analytik) und GC/MS-Screening	29
2.1 Organische Mikroverunreinigungen	29
2.1.1 Messwerte des Routine-Programms 2009	29
2.1.2 Vergleich 2009 mit 2008	30
2.1.2.1 Komplexbildner	30
2.1.2.2 Leichtflüchtige organische Einzelsubstanzen	30
2.1.2.3 Schwerflüchtige organische Einzelsubstanzen, PAK	31
2.1.2.4 PSM-Wirkstoffe, Arzneimittelwirkstoffe	32
2.1.3 Vergleich mit den Umweltqualitätsnormen (UQN) nach EU-WRRL	33
2.1.4 Zusammenfassung	34
2.2 GC/MS-Screening	35
2.2.1 GC/MS-Screening an den Messwasserleitungen 1 und 4	35
2.2.2 Kurzbeschreibung der Methoden	35
2.2.2.1 Aktuelle Screening-Methode an der Messwasserleitung 1	35
2.2.2.2 Aktuelle Screening-Methode an der Messwasserleitung 4	36
2.2.3 Ergebnisse	36
ABSCHNITT 3 Laufende Geschäfte	41
3.1 Einleitung	41
3.2 Messstation	42
Grundsätzliches	42
3.2.1 Ständige Aufgaben	42
3.2.1.1 Verwaltung der Rheingütestation	42
3.2.1.2 Probenahme und Messung der Wasserqualität des Rheins bei Worms	42
3.2.1.3 Auswertung und Verdichtung der im Stationsbetrieb gewonnenen Daten	43

	Seite	
3.2.1.4	Chemisch-physikalische Überwachung akuter Gewässerverunreinigungen	43
3.2.1.5	Betreiben von Biotests zur zeitnahen Erkennung unerwünschter Veränderungen der Wasserqualität	44
3.2.1.6	Screening auf organische Spurenstoffe	44
3.2.1.7	Durchführung von Analysen im stationseigenen Labor	44
3.2.1.8	Öffentlichkeitsarbeit zur Rheingütestation in Form von Führungen und Vorträgen	45
3.2.1.9	Betreuung der Radioaktivitätsmessenrichtungen im Auftrag Bundes	45
3.2.2	Sonderaufgaben	45
3.2.2.1, 2.3., 2.4	Sonderaufgaben im Zusammenhang mit der Optimierung der Stationstechnik	45
3.2.2.2	Spezial- und Sonderuntersuchungen	46
3.2.2.5	Ausrichtung von Tagungen und Vortragsveranstaltungen der Rheingütestation	46
3.2.2.6	Sonstiges	46
3.3	Gütestelle	47
3.3.1	Aufgaben	47
3.3.2	Ständige Aufgaben	47
3.3.2.1	Aufträge der DK Rhein	47
3.3.3	Sonderaufgaben	47
3.3.3.1	Konzepterstellung Geschäftsstelle Rhein	47
ABSCHNITT 4	Erläuterungen zu den Kenngrößen	49
<u>Hinweis:</u>	Teil 2 enthält	
Anhang 1	kontinuierliche Messungen, Summenkenngrößen, anorganische Kenngrößen und Biotests:	Tabellen und Diagramme
Anhang 2	Organische Spurenstoffe (Analytik):	Tabellen und Diagramme
Anhang 3	Protokollausdrucke kontinuierliche Messungen	

RHEINGÜTESTATION WORMS

TÄTIGKEITSBERICHT 2009

TEIL 1 ARBEITSBERICHT

ZUSAMMENFASSUNG

Die von den drei Bundesländern Baden-Württemberg, Hessen und Rheinland-Pfalz gemeinsam betriebene Rheingütestation Worms legt hiermit ihren Tätigkeitsbericht 2009 vor. Trotz der aufgrund der Mittelkürzungen deutlich veränderten Rahmenbedingungen konnte das vereinbarte Mess- und Untersuchungsprogramm auch im 14. Betriebsjahr vollständig bearbeitet 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 2009 war bei den kontinuierlich arbeitenden und an ein automatisches Alarmierungssystem angeschlossenen Biotests, nämlich den bbe-Daphnientoximetern und dem DF-Algentest, kein Biotest-Alarm der höchsten Meldestufe zu verzeichnen. Allerdings gab es eine Reihe von Biotestreaktionen auf niedrigerem Alarm-Niveau, die tlw. auch mit Veränderungen der chemisch-physikalischen Wasserqualität korreliert werden konnten. Besonders auffällig war dabei die über mehrere Tage hinweg erhöhte Letalität der Testiere während der Niedrigwasserperiode im September und Oktober.

In der chemischen Intensivüberwachung (GC/MS-Screening) lag die Zahl auffälliger Befunde etwa auf dem Niveau der Vorjahre. Zweimal (18.06.09: Triethylphosphat, Oktober: TMME) wurden in der linksrheinischen Leitung 1 Alarme der Stufe „Gelbe Lampe“ registriert. Rechtsrheinisch wurde die „Gelbe Lampe Hessen“ ($> 1 \mu\text{g/L}$) mehrfach überschritten, vor allem für die aus bekannten Quellen stammende Substanz Triacetonamin (TAA). Diese Substanz war auch dafür verantwortlich, dass im September 2009 sogar die Meldeschwelle „Rote Lampe“ überschritten wurde, was zur zeitnahen Information der zuständigen Behörden führte. Da das geringe Schädigungspotenzial der Substanz jedoch inzwischen belegt ist, wurde – anders als noch im Dezember 2008 – der Warn- und Alarmdienst Rhein nicht aktiviert.

Daneben war die Emission von HPN (Hydroxypivalinsäureneopentylglykolester) durch einen bedeutenden Industriebetrieb im Juni 2009 Anlass für umfangreiche Untersuchungen und Berichte.

Das Trendmessprogramm der Rheingütestation Worms musste 2009 der Tatsache angepasst werden, dass ab März die Messwasserleitung 2 stillgelegt werden musste. Der Grund dafür war die beginnende Sanierung der Nibelungenbrücke. Die Proben für die Überblicksüberwachung wurden deshalb 2009 mit Unterstützung der Messschiffe MS „Burgund“ und MS „Max Honsell“ gewonnen. Der aufwändige Einsatz der Schiffe erforderte eine Reduktion der Probenahmefrequenz auf 13 Messungen im Jahr (E28). Die Zahl der überwachten Kenngrößen blieb gegenüber 2008 weitgehend unverändert. Ungeachtet der dadurch verminderten Menge an Analysedaten konnte der Trend der letzten Jahre bestätigt werden, dass der Strom hinsichtlich der meisten untersuchten Kenngrößen nur noch mäßig belastet ist. Der vorliegende Bericht belegt diese Aussage auch durch erstmals für Worms dokumentierte Langzeittrends. Wie im Vorjahr war die Zahl der festgestellten organischen Mikroverunreinigungen gering. Allerdings wurden wiederum leicht- und schwerflüchtige organische Spurenstoffe – wenn auch in niedrigen Konzentrationen – gefunden. Die Treibstoff-Additiva MTBE und ETBE werden seit März 2009 täglich überwacht. Dadurch konnten ausgeprägte Konzentrationsspitzen bis zu fast 1,5 µg/L registriert werden.

Eine Überprüfung der Umweltqualitätsnormen für die untersuchten prioritären, prioritären gefährlichen und rheinrelevanten Stoffe bestätigt die trotz der Nähe bedeutender Einleitungen relativ geringe Belastung des Stroms.

Die Rheingütestation war auch 2009 wiederum das Ziel von Besuchern aus aller Welt. 60 Gruppen, davon 12 aus dem Ausland, erhielten in Form von Vorträgen und Führungen Einblick in die Arbeit der Rheingütestation und damit in die Qualität der Gewässerüberwachung am Rhein. Auch als Tagungsort für 4 Gremiensitzungen wurde die Rheingütestation genutzt. Gerne angenommen wurde wieder das Angebot als Außerschulischer Lernort mit fünf Lernstationen, an denen die Schülerinnen und Schüler unter Aufsicht, jedoch weitestgehend eigenständig experimentieren konnten. Zwei TV-Teams (SWR und HR) und einmal Zeitungsjournalisten berichteten überregional über die Arbeit der Rheingütestation. Höhepunkt der Öffentlichkeitsarbeit war der Besuch des rheinland-pfälzischen Ministerpräsidenten Beck mit einer Delegation bestehend aus Umweltministerin Conrad, Landtagsabgeordneten, dem Oberbürgermeister der Stadt Worms und Führungskräften der BASF im April 2009.

EINFÜHRUNG



Abb. 1: Hochrangige Besucher am 24. April 2009: Stationsleiter Dr. Peter Diehl (li.) begrüßte (v. l. n. r.) Oberbürgermeister Michael Kissel, Dr. Harald Schwager (Vorstand BASF SE), Ministerpräsident Kurt Beck, Staatsministerin Margit Conrad und MdL Jens Guth.

Die Rahmenbedingungen des Messbetriebs hatten sich gegenüber 2008 weiter verändert. Wegen der anstehenden Brückensanierung musste am 1. März auch die Messwasserleitung 2 am linken Brückenpfeiler außer Betrieb genommen werden. Das Messprogramm (Überblicksmessprogramm nach EG-Wasserrahmenrichtlinie) wurde in der Folge mit Unterstützung der Messschiffe MS „Burgund“ und MS „Max Honsell“ umgesetzt und in Anpassung an den erhöhten Aufwand auf einen vierwöchentlichen Rhythmus umgestellt. Wie in den meisten Jahren zuvor konnte das Messprogramm über das ganze Jahr hinweg weitgehend lückenlos bearbeitet werden. Allerdings war es nun durch die Stilllegung der Entnahme in der Rheinmitte nicht mehr möglich, durchgehend repräsentative Messwerte für die kontinuierlich gemessenen Kenngrößen zu erheben.

Der hier vorliegende **TEIL 1** des Berichts referiert die Ergebnisse der kontinuierlichen Messungen sowie der im Laufe des Jahres gewonnenen Daten aus Laboranalysen. Auch die im Rahmen der Alarmüberwachung gewonnenen Erkenntnisse werden referiert. Darüber hinaus gibt Teil 1 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](#).

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 Mittel- und Extremwerten.

ABSCHNITT 1

KONTINUIERLICHE MESSUNGEN, SUMMENKENNGRÖSSEN, ANORGANISCHE KENNGRÖSSEN UND BIOTESTS

1.1 ALLGEMEINES

2009 konnten die Messprogramme hinsichtlich der chemischen Analytik weitgehend lückenlos bearbeitet werden. Die kontinuierlichen Messungen an den Leitungen 1 und 4 (linkes bzw. rechtes Ufer) waren nur an wenigen 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 Internationalen Rheinmessprogramms „Chemie“, nämlich 29.12.2008 bis 27.12.2009.

1.2 ABFLUSS

Bei den dargestellten Messwerten ([Anhang 1.2.1.1](#) bis [1.2.1.4](#)) handelt es sich um die von der Bundesanstalt für Gewässerkunde (BfG) übermittelten amtlichen Werte. Dargestellt sind die auf die Messperioden des Internationalen Rheinmessprogramms „Chemie“ verdichteten Werte. Die Statistik in den Tabellen bezieht sich auf die Periodenmittel.

Das Abflussgeschehen wies mehrere kleinere Spitzen auf ([Abb. 1.2.1](#)), die höchste davon mit 2490 m³/s am 20.07.2009. Es gab aber kein ausgesprochenes Hochwasser-Ereignis. Das Jahr 2009 wies mehr und längere Perioden niedriger Abflüsse (< 1000 m³/s) auf als das Jahr 2008. Der niedrigste Abfluss lag mit 547 m³/s im Oktober (05.10.2009) in einer mehrere Wochen dauernden Niedrigwasserperiode und erreichte fast die Minimalstände aus dem Trockenjahr 2003. Der Mittelwert der täglichen Abflusswerte und der Mittelwert der Periodenmittel lagen mit 1260 bzw. 1250 m³/s deutlich unter dem langjährigen Mittel (1931-2001) von 1420 m³/s (vgl. Vorjahre: 2002: 1810 m³/s, 2003: 1100 m³/s, 2004: 1220 m³/s, 2005 1230 m³/s, 2006: 1400 m³/s, 2007: 1430 m³/s 2008: 1370 m³/s) Das Abflussverhältnis von Rhein und Neckar betrug durchschnittlich rund 10:1.

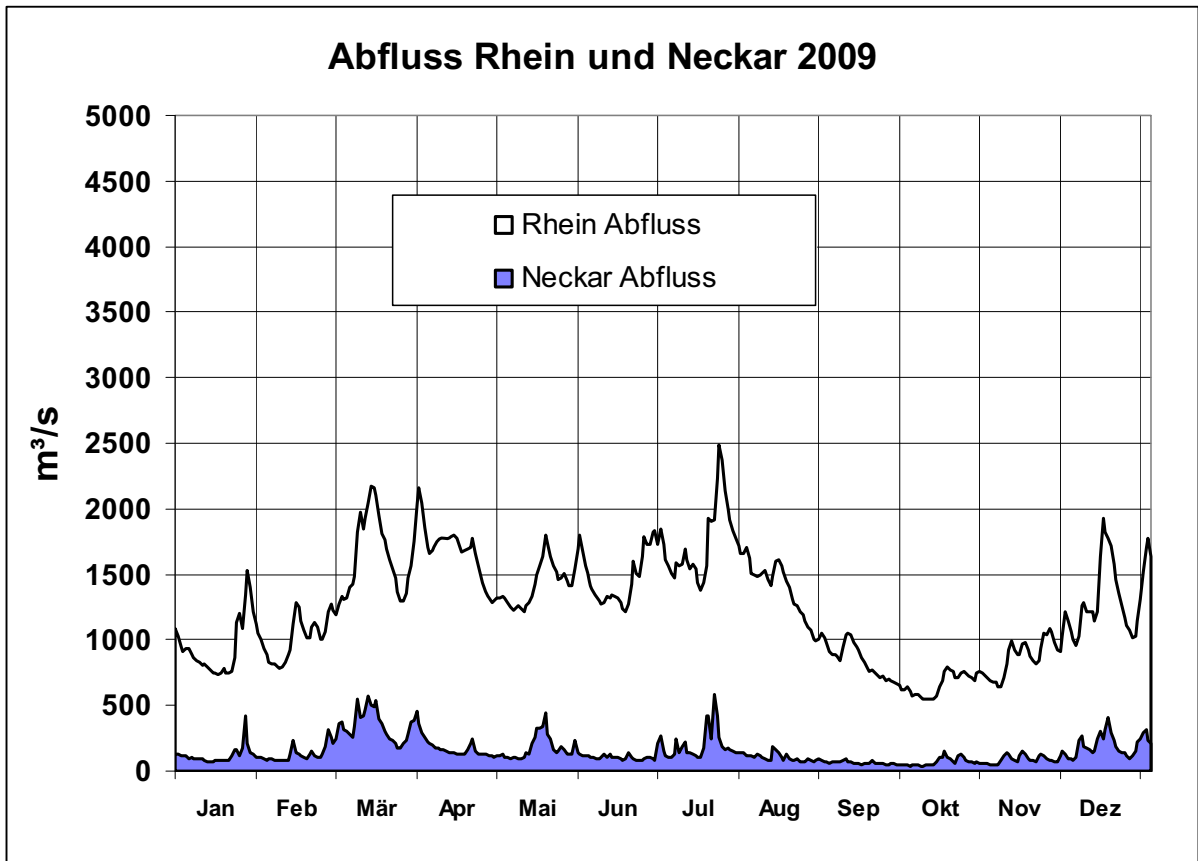


Abb. 1.2.1: Abfluss des Rheins und des Neckars bei Worms 2009

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 1.2.6.1](#) und für Trübung [Anhang 1.2.7.1](#)).

1.3 BETRIEBSERGEBNISSE

1.3.1 Das Messprogramm

Tab. 1.3.1: Das Messprogramm 2009 der RGS Worms

Beschluss 42. Beiratsitzung							
Messprogramm 2009							
Worms							
	Status IKS/R/EU (Legende unten*)	PN-Art (z.B. E14, 28M usw.)	Zyklus*	Analysen- labor			
Allgemeine Leitkenngroßen							
Abfluss		K	1	LUWG Mainz	Amin- und Anilinverbindungen:		
Wassertemperatur		K	1		3,4-Dichloranilin	1, 3	E28
Gelöster Sauerstoff		K	1		2,4-Dimethylanilin	3	E28
Sauerstoff-Sättigung		-	1		2,6-Dimethylanilin	3	E28
pH		K	1		N,N-Dimethylanilin		E28
Elektrische Leitfähigkeit abfiltrierbare Stoffe)		K (-K Trbg.)	1		Schwerflüchtige Einzelstoffe:		wg Demontage MWL2
Eutrophierende Stoffe		wg Demontage MWL2			1,2-Dichlorbenzol	3	E28
Ammonium-Stickstoff	1, 2	E28	1		1,3-Dichlorbenzol	3	E28
Nitrit-Stickstoff		E28	1		1,4-Dichlorbenzol	1, 3	E28
Nitrat-Stickstoff		E28	1		1,2,4-Trichlorbenzol	1, 3, 4, 5	E28
Gesamtstickstoff		E28	1		1,3,5-Trichlorbenzol	1, 5	E28
Orthophosphat-Phosphor		E28	1		Nitrobenzol		E28
Gesamt-Phosphor	1	E28	1		4-Nitrotoluol		E28
Summenkenngroßen					2-Amino-4-Nitrotoluol		E28
TOC		E28	1	TCBP	6	E28	
DOC		E28	1	TCPP	6	E28	
AOX	1	E28	1	Carbamazepin	6	E28	
Anorganische Stoffe				4-Chloranilin	1, 2, 3	E28	
Sulfat		E28	1	Hexachlorbutadien	1, 3, 4g	E28	
Chlorid		E28	1	PAK/Chlorinsektizide			
Kalium		E28	1	Anthracen	3, 4g	E28	
Natrium		E28	1	Fluoranthren	1, 4	E28	
Calcium		E28	1	Naphthalin	3, 4	E28	
Magnesium		E28	1	Benzo(a)pyren	1, 4g	E28	
Komplexbildner:		wg Demontage MWL2		Benzo(b)fluoranthren	1, 4g	E28	
EDTA	6	E28	1	Benzo(g,h,i)perylen	1, 4g	E28	
NTA	6	E28	1	Benzo(k)fluoranthren	1, 4g	E28	
DTPA	6	E28	1	Indeno(1,2,3cd)pyren	1, 4g	E28	
Triazine und weitere Einzelstoffe:		wg Demontage MWL2		Endosulfan (alpha-, beta-Endosulfan)	1, 3, 4, 5	E28	
Atrazin	1, 3, 4, 6	E28	1	γ-HCH	4g	E28	
Desethylatrazin	6	E28	1	Hexachlorbenzol		E28	
Simazin	1, 4, 6	E28	1	Phenole			
TPPO	6	E28	1	p-Nonylphenol	4g	E28	
AIPA		E28	1	para-tert.-Octylphenol	4	E28	
Phenylarnstoffderivate:		wg Demontage MWL2		Pentachlorphenol	1, 3, 4, 5	E28	
Chlortoluron	2, 6	E28	1	LKW			
Isoproturon	1, 4, 6	E28	1	1,2-Dichlorethan	1, 3, 4	E28	
Diuron	1, 4, 6	E28	1	Dichlormethan	3, 4	E28	
Phenoxyalkancarbonsäuren:		wg Demontage MWL2		Trichlormethan	1, 3, 4	E28	
2,4-D	1, 3	E28	1	MTBE	6	E28	
MCPA	2, 3	E28	1	ETBE	6	E28	
Mecoprop	2, 3	E28	1	Schwermetalle (gelöst)			
Bentazon	1, 2, 3	E28	1	Blei	4g	E28	
				Cadmium	4g	E28	
				Kupfer	4g	E28	
				Nickel	4g	E28	

Legende*

- 1 = rhein-relevanter Stoff gem. IKS/R bzw. IKS/R Zielvorgaben existent
- 2 = Rhein-relevante Stoffe nach Anlage VIII WRRL, 1-9
- 3 = Stoffe der Anhänge I und II der EU-Richtlinie 76/464/EWG
- 4, 4g = Prioritäre (gefährliche) Stoffe (Anlage X WRRL)
- 5 = OSPAR list of chemicals for priority action (identified 1998, 2000)
- 6 = Trinkwasser-relevante Stoffe (nach Vorschlag IAWR)

Schon 2006 war das Messprogramm in Anpassung an das Internationale Rheinmessprogramm „Chemie“ (Anforderungen der WRRL) gegenüber den Vorjahren verändert worden, z. B. durch Streichung einiger schwerflüchtiger Einzelstoffe und Pflanzenschutzmittel sowie durch Neuaufnahme von leichtflüchtigen Kohlenwasserstoff- und Phenolverbindungen. 2007 und 2008 musste das Messprogramm auch den geforderten Einsparmaßnahmen weiter angepasst werden. Demzufolge wurde auch 2009 u. a. auf die getrennte Analyse aus den verschiedenen Messsträngen verzichtet. Schließlich wurde durchweg ein 28-täglicher Probenahmerhythmus festgelegt, damit die Proben für das Messprogramm ausreichend kosteneffizient mit den beiden Messschiffen gezogen werden konnten.

1.3.2 Messtechnik und Darstellung

1.3.2.1 Routinemessungen

1.3.2.1.1 Kontinuierliche Messungen

In den 2 noch verbliebenen Messwasserleitungen (MWL) 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 Internationalen Rheinmessprogramms „Chemie“ verdichteten Werte wiedergegeben. Diese Periodenmittel werden nur für jede einzelne Messwasserleitung aufgeführt. Die mit den Abflussfaktoren (vgl. Tätigkeitsberichte 1996-2008) gewichteten Mittelwerte über den Rheinquerschnitt konnten nicht mehr ermittelt werden. Allerdings kamen die Abflussfaktoren MWL1:MWL2:MWL4 = 20:60:20 für die Überblicksüberwachung zum Tragen (s. [Kap. 1.3.3.2](#)).

Die Messgeräte für die Kenngrößen Trübung und Spektraler Absorptionskoeffizient bei 254 nm (SAK 254) werden alternierend halbstundenweise mit dem Messwasser aus einer anderen Leitung beschickt (sog. Chargenmessungen).

Für alle kontinuierlich gemessenen Kenngrößen finden sich in [Anhang 3.1](#) Tabellen mit den Mittel- und Extremwerten.

1.3.2.1.2 Laborwerte

Die im Rahmen des Internationalen Rheinmessprogramms „Chemie“ anfallenden Analysen wurden gegen Entgelt in den Laboren des Landesamtes für Umwelt, Wasserwirtschaft und Gewerbeaufsicht Rheinland-Pfalz (LUWG), der Landesanstalt für Umwelt, Messungen und Naturschutz Baden-Württemberg (LUBW) und des Technologiezentrums Wasser (TZW) in Karlsruhe durchgeführt. Näheres dazu ist der [Tabelle 1.3.1 \(S. 7\)](#) zu entnehmen.

Die Proben wurden entweder als 28-tägliche Einzelproben (E28) mit Unterstützung der Messschiffe gewonnen, die an den 3 verbliebenen Messstellen 1, 2 und 4 Proben entnahmen. Die Proben wurden dann im Labor der RGS über den Rheinquerschnitt entsprechend den Abflussfaktoren (MWL1:MWL2:MWL4 = 20:60:20) zu einer Querschnittsmischprobe vereinigt und den beauftragten Laboren nach angemessener Konservierung zugestellt.

1.3.2.2 Sonderuntersuchungen

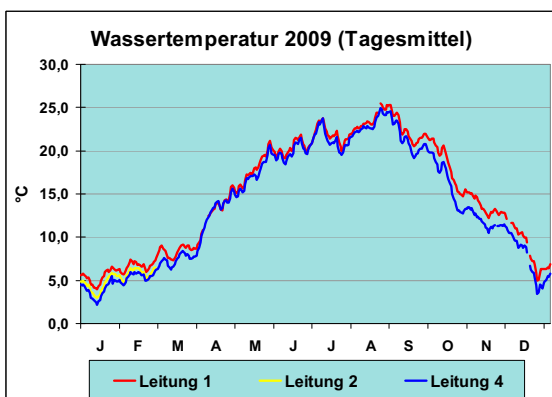
Sonderuntersuchungen erfolgten 2009 im Zusammenhang mit bekannt gewordenen Schadensereignissen, stationsinternen Biotest-Alarmen, aber auch Fragestellungen zur Qualitätssicherung im RGS-Labor. Sie sind nicht Gegenstand dieses Berichtes, sondern wurden zum großen Teil in eigenen Vermerken dokumentiert (vgl. auch [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 Industrie-Abwasserfahne (MWL 1, linksrheinisch) und der Mündungsfahne des Neckars (MWL 4, rechtsrheinisch) waren durch den Wegfall der Entnahmen in der Flussmitte nicht mehr zu belegen. Fast regelmäßig lag die Temperatur linksrheinisch über der am rechten Ufer, was auf den Einfluss der industriellen Kühl- und Abwässer zurückzuführen ist. Besonders von Mai bis Juli erwärmte der Neckar den Rhein jedoch rechts bis auf Werte in ähnlicher Größenordnung wie Kühlwasser und Abwasser links. Manche Abflussspitze führte vor allem im Sommer zu leichten Temperaturrückgängen. Die höchste Temperatur (25,5 °C links) wurde im August gemessen. Die niedrigste Temperatur lag mit 2,2 °C deutlich unter den Tiefstwerten der meisten Vorjahre. Nur 1997 war mit 1,9 °C einmal ein niedrigeres Jahresminimum erreicht worden.

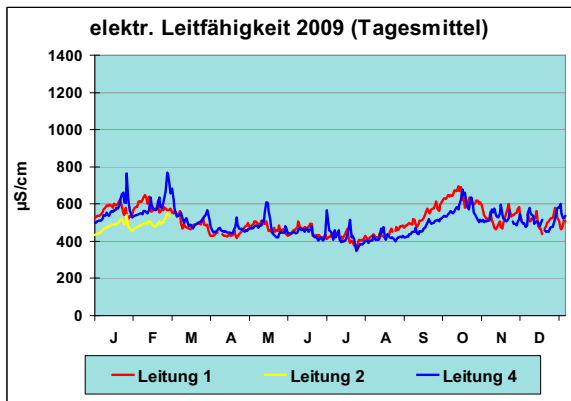


Mittelwert der Periodenmittel: MWL1: 15,0 °C, MWL4: 14,0 °C
 Maximalwert: 25,5 °C (MWL 1, 20.08. 2009)
 Minimalwert: 2,2 °C (MWL 4, 12.01.2009)

Abb. 1.3.1: Wassertemperatur, Jahresgang 2009

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

Der Einfluss der Industrie-Abwasserfahne machte sich linksrheinisch in der Regel durch höhere Messwerte als an den anderen Entnahmestellen (solange dort gemessen wurde) bemerkbar. Rechtsrheinisch war sie insbesondere bei niedrigen Abflüssen durch den Neckar und die diversen Emissionen im Raum Mannheim gegenüber der linken Rheinseite (MWL 1) erhöht.

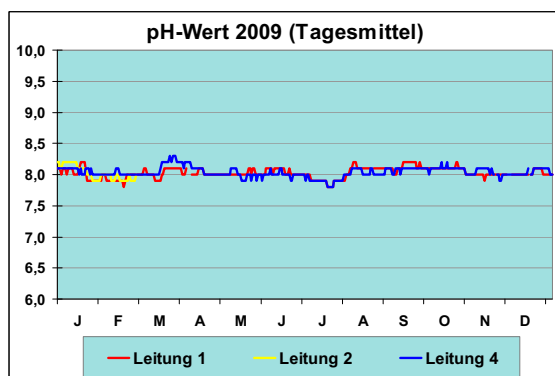


Mittelwert der Periodenmittel: MWL1: 508 µS/cm
 MWL4: 500 µS/cm
 Maximalwert: 697 µS/cm (MWL 4, 24.02.2009)
 Minimalwert: 324 µS/cm (MWL 4, 21.07.2009)

Abb. 1.3.2: elektr. Leitfähigkeit, Jahresgang 2009

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

Der pH-Wert zeigte im Allgemeinen an beiden Messstellen einen recht ausgeglichenen Verlauf. In den Sommermonaten zeigte sich rechtsrheinisch – bedingt durch den CO₂-Verbrauch der im Neckar wachsenden Planktonalgen – ansatzweise ein Tagesrhythmus.

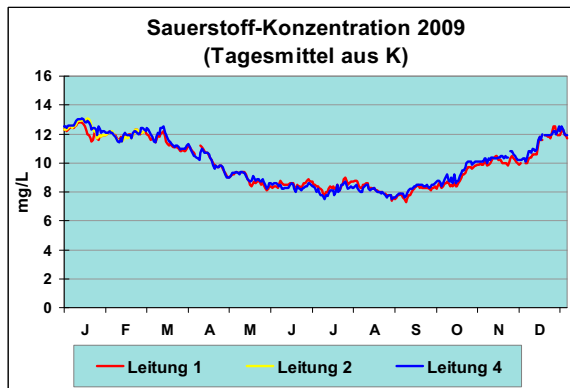


Mittelwert der Periodenmittel: MWL 1 und 4 8,0
 Maximalwert: 8,3 (MWL 4, März 2009)
 Minimalwert: 7,8 (MWL 1+ 4, Juli 2009)

Abb. 1.3.3: pH-Wert, Jahresgang 2009

1.3.3.1.4 Sauerstoffgehalt ([Anhang 1.2.5.1](#) bis [1.2.5.2](#))

Der Sauerstoffgehalt blieb über den gesamten Beobachtungszeitraum recht hoch. Selbst bei den höheren Wassertemperaturen im Sommer sank der Sauerstoffgehalt nicht unter 7,3 mg/L. Rechtsrheinisch war in den Sommermonaten – bedingt durch Algenblüten im staugeregelten Neckar – ein deutlicher Tagesrhythmus zu registrieren. Insgesamt war die Sauerstoffsituation 2009 ähnlich gut wie in den Vorjahren.



Mittelwert der Periodenmittel:	MWL1: 9,8 mg/L, MWL4: 9,9 mg/L
Maximalwert:	13,1 mg/L (MWL 4, 12.01.2009)
Minimalwert:	7,3 mg/L (MWL 1, 04.09. 2009)
10-Perzentil	> 8 mg/L

Abb. 1.3.4: Sauerstoffgehalt, Jahresgang 2009

1.3.3.1.5 SAK 254 ([Anhang 1.2.6.1](#), [1.2.6.2](#)) und Trübung ([Anhang 1.2.7.1](#), [1.2.7.2](#))

Der SAK und die Trübung wurden erwartungsgemäß in den 2 verbliebenen Messwasserleitungen in unterschiedlichem Maße zum einen durch Regenerereignisse und Abflussspitzen, zum anderen vor allem linksrheinisch durch Änderungen im Betriebszustand der nahe gelegenen großen Industrie-Kläranlage beeinflusst. Meist gingen kurzzeitige Erhöhungen der Trübung mit Erhöhungen des SAK und anderer online gemessener Kenngrößen einher. Rechtsrheinisch waren im Allgemeinen Trübung und SAK stärker als linksrheinisch. Der SAK war weitgehend durch naturbürtige Stoffe, wie z. B. Huminstoffe, und nicht durch anthropogene Stoffe bestimmt. Eine eindeutig nur anthropogenen Ursachen zuzurechnende SAK-Erhöhung war 2009 nicht zu registrieren.

SAK:

MW der Periodenmittel: MWL1 6,2 1/m, MWL4 8,7 1/m

Maximalwert: 29,6 1/m (MWL 4, 17.07.2009)

Minimalwert: 3,7 1/m (MWL 1, 17.08. 2009)

Trübung:

MW der Periodenmittel: MWL1 11,1 TE/F, MWL4 17,6 TE/F

Maximalwert: 117 TE/F (MWL 4, 25.01.2009)

Minimalwert: 3,5 TE/F (MWL 1, 03.01.2009)

1.3.3.1.6 Langjährige Reihen 1995-2009

Nach fast 15 Betriebsjahren der Rheingütestation ist es möglich und sinnvoll, über diesen Zeitraum eine zusammenhängende Betrachtung für die Kenngrößen Wassertemperatur, Sauerstoffgehalt und elektrische Leitfähigkeit anzustellen. Die Messwerte 1995-2009 sind in den [Abb. 1.3.5-1.3.7](#) für die Datensätze dargestellt, bei denen es für den Flussquerschnitt repräsentative Daten gibt. Weitere Details finden sich im [Anhang 1.4.1](#).

1.3.3.1.6.1 Wassertemperatur ([Anhang 1.4.1.1](#))

Trotz der hohen Temperaturspitzenwerte in den Jahren 2003-2006 ist insgesamt ein leicht negativer Trend der Wassertemperatur zu registrieren. Dieser findet sich in allen Messwasserleitungen, außer in der MWL 1.

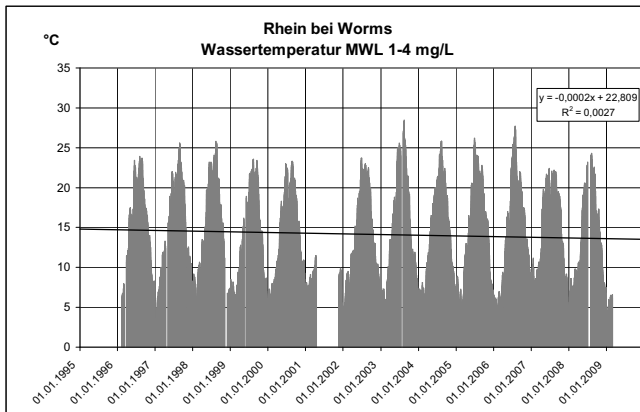


Abb. 1.3.5: Wassertemperatur 1995-2009

1.3.3.1.6.2 Sauerstoff ([Anhang 1.4.1.2](#))

Der Sauerstoffgehalt weist in den 15 betrachteten Jahren einen eindeutig positiven Trend auf. Es gibt sowohl höhere Jahresmaxima als auch höhere Jahresminima.

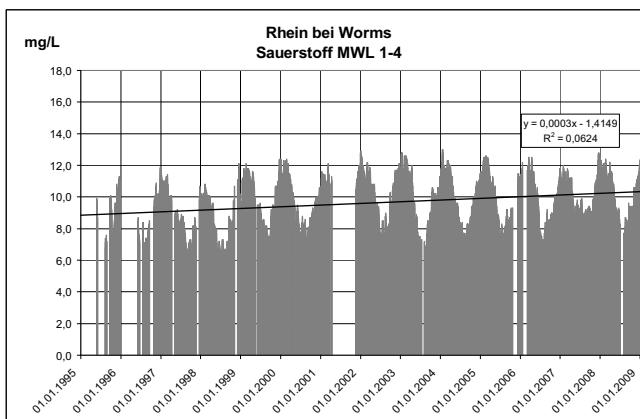


Abb. 1.3.6: Sauerstoff 1995-2009

1.3.3.1.6.3 elektrische Leitfähigkeit ([Anhang 1.4.1.3](#))

Die Leitfähigkeit weist in den 15 betrachteten Jahren einen eindeutig negativen Trend auf. Zunächst der Rückgang, ab Herbst 2002 die komplette Einstellung der Kalieinleitungen im Elsass machte sich hier bemerkbar.

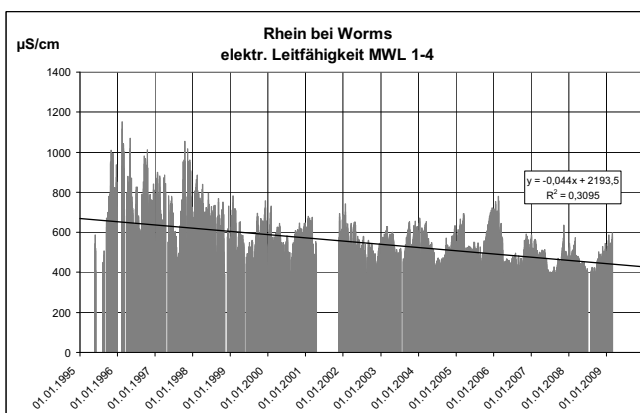


Abb. 1.3.6: elektr. Leitfähigkeit 1995-2009

1.3.3.2 Laboruntersuchungen E28

1.3.3.2.1 Allgemeines zu den anorganischen Kenngrößen (Anhang 1.3.1 bis 1.3.13)

Im Jahre 2009 konnte das komplette verringerte Messprogramm abgearbeitet werden. Alle Kenngrößen bis auf die Schwermetalle wurden im Zentrallabor des Landesamts für Umwelt, Wasserwirtschaft und Gewerbeaufsicht Rheinland-Pfalz analysiert. Die Analysen für die Schwermetalle erfolgten im Labor der Landesanstalt für Umwelt, Messungen und Naturschutz Baden-Württemberg.

1.3.3.2.2 Ammonium-Stickstoff (Anhang 1.3.1, 1.4.2.1)

Wie alle anorganischen Kenngrößen wurde Ammonium-Stickstoff aus einer Mischprobe analysiert, in die die drei verbliebenen Messstellen den Abflussfaktoren (vgl. Erläuterung Abschnitt 1.3.2.1.2) entsprechend gewichtet eingingen. Nach der deutlichen Reduktion der Ammonium-N-Konzentration in MWL 1 seit etwa 2003 infolge der der Ertüchtigung der BASF-Kläranlage (Abb. 1.3.7) wird seit 2007 auf die getrennte Analyse aus allen Leitungen verzichtet. Die Ammonium-N-Konzentration war 2009 mit einem Mittelwert von 0,02 µg/L und zahlreichen Messwerten unter der Bestimmungsgrenze weiterhin sehr niedrig.

Mittelwert: 0,02 mg/L
 Maximalwert: 0,07 mg/L (07.01.2008) Minimalwert: < 0,02 mg/L (mehrfach)
 Transport: 0,033 kg/s

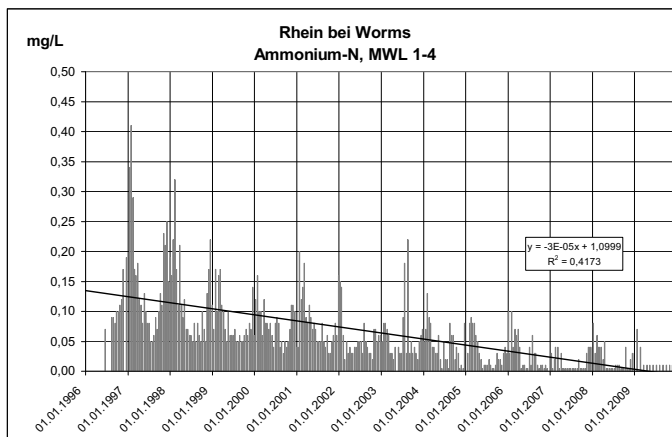


Abb. 1.3.7: Ammonium-N 1996-2009

1.3.3.2.3 Nitrit-Stickstoff (Anhang 1.3.2)

Die niedrige Konzentration an Nitrit-Stickstoff ist auf die gute Sauerstoffversorgung des Rheins zurückzuführen.

Mittelwert: 0,01 mg/L
 Maximalwert: 0,03 mg/L (08.06.2009)
 Minimalwert: < 0,01 mg/L (mehrfach)
 Transport: 0,020 kg/s

1.3.3.2.4 Nitrat-Stickstoff ([Anhang 1.3.3](#))

Die Konzentration an Nitrat-Stickstoff zeigt einen ausgeprägten Jahresgang mit niedrigeren Werten im Sommer. Hierin ist die temperaturbedingt unterschiedliche Stoffwechselaktivität von Organismen, die Stickstoff verwerten, widergespiegelt.

Mittelwert:	1,9 mg/L
Maximalwert:	2,8 mg/L (19.01.2009)
Minimalwert:	1,2 mg/L (31.08.2009)
Transport:	2,3 kg/s

1.3.3.2.5 Gesamt-Stickstoff (TN) ([Anhang 1.3.4](#), [1.4.2.2](#))

Mit dem Gesamtstickstoff wird in einem eigenen Analysengang die Summe aus Ammonium-, Nitrit-, Nitrat- und organischem Stickstoff erfasst. Gesamt-N wird seit 2007 aus einer gewichteten Mischprobe über den Gesamtquerschnitt analysiert. Es gab einen ausgeprägten Jahresgang, da der Gesamt-Stickstoff-Gehalt im Wesentlichen durch Nitrat-N bestimmt wird. Die Stickstoffkonzentration schwankte zwischen 1,4 und 2,9 mg/L. Die hohen Werte traten in den Wintermonaten auf, wenn die Stoffwechselaktivität Stickstoff verwertender Organismen besonders niedrig ist. Der BLMP-Bewirtschaftungszielwert von 3,0 mg/L für den Jahresmittelwert wurde an der Messstelle Worms eingehalten. Die mehrjährige Betrachtung (1996-2009, [Abb. 1.3.8](#)) belegt einen klaren Trend zu immer niedrigeren Konzentrationen.

Mittelwert:	2,0 mg/L
Maximalwert:	2,9 mg/L (Jan-Mrz 2009)
Minimalwert:	1,4 mg/L (31.08.2009)
Transport:	2,5 kg/s

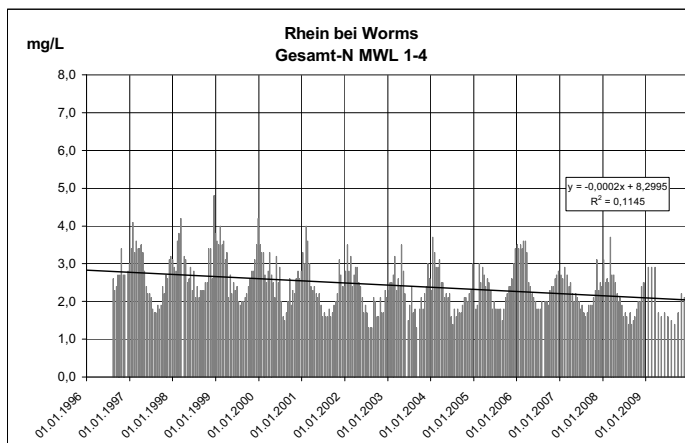


Abb. 1.3.8: Gesamt-N 1996-2009

1.3.3.2.6 Ortho-Phosphat-Phosphor (Anhang 1.3.5)

Neben Stickstoff ist Phosphor der wichtigste Pflanzennährstoff (Dünger). Direkt verfügbar für Wasserpflanzen ist das gelöste ortho-Phosphat. Ein eigentlich zu erwartender Jahresgang (Pflanzennährstoff, vgl. Stickstoff) war wie 2006 bis 2008 nicht zu erkennen. Die Phosphat-Konzentration schien eher mit dem Abfluss in Verbindung zu stehen (Verdünnungseffekte). Insbesondere die Transportmaxima lassen sich eindeutig mit erhöhten Abflüssen in Verbindung bringen, sicherlich durch den zusätzlichen Eintrag von gelösten Phosphaten durch Abschwemmungen aus der Fläche.

Mittelwert:	0,04 mg/L
Maximalwert:	0,06 mg/L (06.07., 26.10.2009)
Minimalwert:	0,02 mg/L (14.04., 03.08.2009)
Transport:	0,050 kg/s

1.3.3.2.7 Gesamt-Phosphor (Anhang 1.3.6)

Die Konzentration an Gesamt-Phosphor war weiterhin recht niedrig. Der Transport folgte im Wesentlichen den Abflusswerten (weiteres s. Abschnitt 1.3.3.2.6).

Mittelwert:	0,06 mg/L
Maximalwert:	0,09 mg/L (15.12.2009)
Minimalwert:	0,04 mg/L (14.04.2009)
Transport:	0,079 kg/s

1.3.3.2.8 Chlorid (Anhang 1.3.7)

Die seit einigen Jahren nur noch geringe Konzentration an Chlorid rechtfertigte die weitere Extensivierung der Überwachung, die aus 14-täglichen Einzelproben (gewichteten Mischprobe über den Querschnitt) bestand. Der langjährige Trend zur Verringerung der Konzentration setzte sich weiter fort (Abb. 1.3.9, vgl. auch elektr. Leitfähigkeit, [Kap. 1.3.3.1.2](#), [1.4.1.3](#)).

Mittelwert:	30 mg/L
Maximalwert:	56 mg/L (16.03.2009)
Minimalwert:	19 mg/L (31.08.2009)
Transport:	35 kg/s

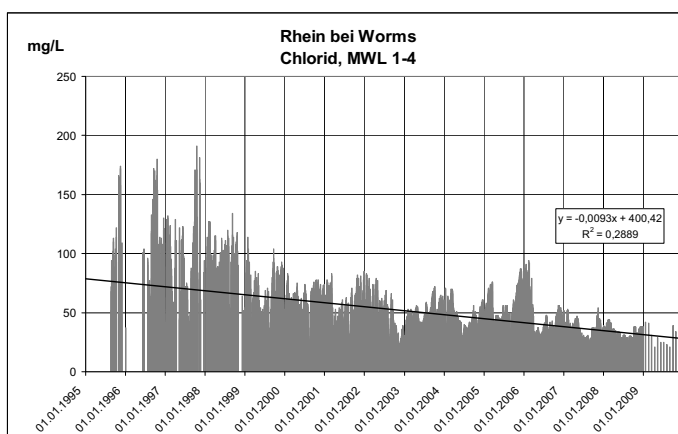


Abb. 1.3.9: Chlorid 1996-2009

1.3.3.2.9 Sulfat ([Anhang 1.3.8](#))

Die Werte, die zwischen 31 mg/L und 49 mg/L schwankten, weisen auf schwach ausgeprägte anthropogene Einflüsse hin. Der Maximalwert und der Transport lagen unter den Werten der Vorjahre.

Mittelwert:	39 mg/L
Maximalwert:	49 mg/L (19.01.2009)
Minimalwert:	31 mg/L (16.03., 15.12.2009)
Transport:	46 kg/s

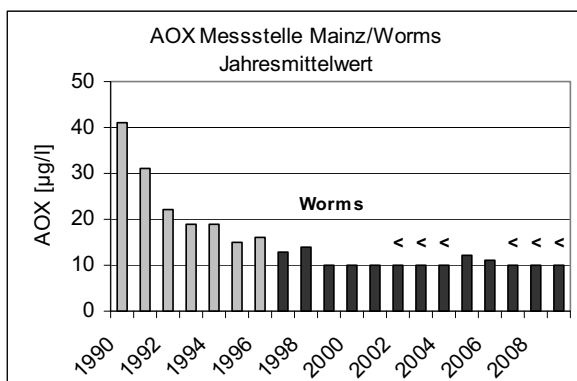
1.3.3.2.10. DOC, TOC ([Anhang 1.3.9](#) bzw. [1.3.10](#))

DOC und TOC wiesen über das Jahr relativ niedrige Werte auf. Sie bewegten sich in einem für den Sauerstoffhaushalt unkritischen Bereich. Die Transportspitzen folgten im Wesentlichen den Abflussspitzen.

DOC	Mittelwert:	2,1 mg/L	TOC	Mittelwert:	2,5 mg/L
	Maximalwert:	2,7 mg/L (16.03.2009)		Maximalwert:	3,9 mg/L (16.03.2009)
	Minimalwert:	1,7 mg/L (14.04.2009)		Minimalwert:	2,0 mg/L (11.05.2009)
	Transport:	2,6 kg/s		Transport:	3,1 kg/s

1.3.3.2.11 AOX ([Anhang 1.3.11](#))

Nachdem sich in den vergangenen Jahren die Konzentrationen in MWL 1 und in der Querschnitts-Mischprobe in der Regel nur wenig unterschieden hatten, wird der AOX seit 2008 lediglich in der gewichteten Mischprobe aus den drei verbliebenen Leitungen analysiert. Der Trend zum Rückgang der Konzentration bestätigte sich auch 2009. Der Jahresmittelwert lag wieder unter der Bestimmungsgrenze von 10 µg/L (vgl. Abb. 1.3.10).



Mittelwert:	< 10 µg/L
Maximalwert:	12 µg/L (19.01.2009)
Minimalwert:	< 10 µg/L (mehrfach)
Transport:	< 12 g/s

Abb. 1.3.10: AOX-Konzentration 1990-1996 im Rhein bei Mainz (hellgrau) bzw. 1997-2009 bei Worms (dunkelgrau).

1.3.3.2.12 Alkali- und Erdalkalimetalle ([Anhang 1.3.12](#))

Die Konzentrationsänderungen an Kalium, Natrium, Calcium und Magnesium werden vor allem durch Verdünnungseffekte bei sich änderndem Abfluss 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 2009 aus 28-täglichen Einzelproben.

	Natrium	Kalium	Calcium	Magnesium
Mittelwert [mg/L]	19	3,6	64	9,3
Maximalwert [mg/L]	25	3,6	71	10
Minimalwert [mg/L]	12	2,3	60	8,6
Transport [kg/s]	21	3,3	76	11

1.3.3.2.13 Schwermetalle (gelöst) ([Anhang 1.3.13](#))

Die Bestimmungen der Wasserrahmenrichtlinie erfordern die Analyse der gelösten Schwermetalle aus der Wasserphase, wenn sie prioritäre (p) oder prioritäre gefährliche (pg) Stoffe sind.

Alle Schwermetallkonzentrationen waren unauffällig. Die Umweltqualitätsnormen waren alle eingehalten (Tab. 1.3.3).

Tab. 1.3.3: Konzentrationen der gelösten Schwermetalle 2009 aus 28-täglichen Einzelproben.

	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
Status WRRL	pg			p	p	
UQN JD	≤ 0,08			20	7,2	
UQN ZHK	≤ 0,45			---	---	
Mittelwert [mg/L]	0,02	0,58	2,30	0,9	< 0,2	6
Maximalwert [mg/L]	0,03	1,08	4,09	1,7	0,21	9
Minimalwert [mg/L]	< 0,02	< 0,2	1,49	0,5	< 0,2	3
Transport [g/s]	0,027	0,69	2,8	1,1	< 0,13	7,8
Bewertung UQN						

1.3.4 Biotests

1.3.4.1 Daphnientoximeter

1.3.4.1.1 Routineüberwachung



Abb. 1.3.11 Die zwei bbe-Daphnientoximeter der Rheingütestation Worms an ihrem Standort im Gewölbe mit den vier geöffneten Messkammern und einem Zuchtglas Daphnien im Vordergrund.

In der RGS werden zwei Online-Daphnientoximeter der Fa. bbe Moldaenke betrieben. Die beiden Geräte arbeiten jeweils mit Rheinwasser der rechten oder linken Uferseite und alarmieren bei auffälligen Verhaltensänderungen der Testtiere die Rufbereitschaft der RGS. Somit kommt ihnen eine zentrale Funktion als Trigger in der Alarmüberwachung der RGS zu. Zusätzlich steht ein älteres Einkammer-Daphnientoximeter als Ersatzgerät bei Ausfällen und für Chemikalientests, Facharbeiten oder Diplomarbeiten zur Verfügung.

Das Messverfahren wurde ausführlich im Tätigkeitsbericht der Rheingütestation 2008 beschrieben.

Im Berichtszeitraum 2009 wurde kein Daphnienalarm der Klassifizierung „Meldestufe“ registriert. Insgesamt wurden auf der *Messwasserleitung 1* (linke Rheinseite) **9** Daphnienreaktionen und auf der *Messwasserleitung 4* (rechte Rheinseite) **14** Daphnienreaktionen aufgezeichnet (vgl. [Abb. 1.3.12](#) und [Anhang 1.5](#)).

Die Überwachung der **MWL1** durch das Daphnientoximeter ergab im laufenden Jahr nur **1 Hinweis**, der durch andere Parameter validiert werden konnte. Weitere **7 Auffälligkeiten** wurden ausgewertet. Die Überwachung der **MWL4** ergab im laufenden Jahr **9 Hinweise**, **1 Ereignis** und im Niedrigwasserzeitraum September bis Oktober 2009 eine dauerhaft erhöhte

Daphnienletalität, die jedoch nicht klassifiziert werden konnte. Außerdem wurden **4 weitere Auffälligkeiten** detektiert (Tab. 1.3.4, zur Begrifflichkeit siehe Tätigkeitsbericht 2008).

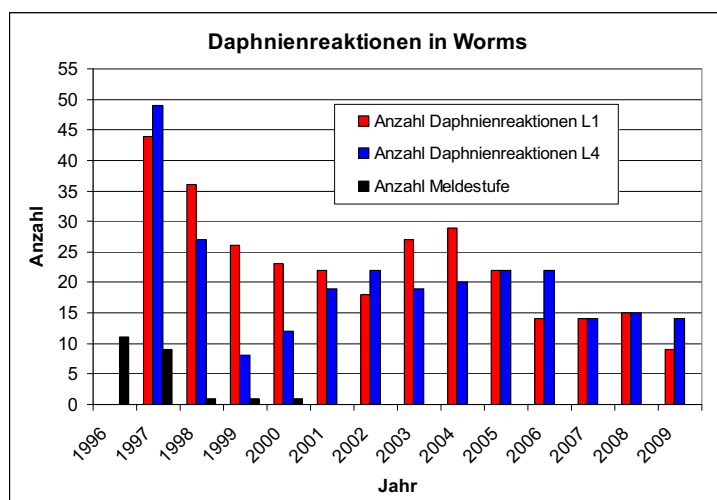


Abb. 1.3.12: Entwicklung der Zahl der Daphnientest-Alarme seit Inbetriebnahme der Station.

Tab. 1.3.4: Außergewöhnliche Befunde beim bbe-Daphnientoximeter 2009

Messwasserleitung 1		
Datum	Klassifizierung	Auffälligkeiten Online-Kenngrößen und / oder Chemische Begleitanalytik
6.-8.7.2009	Hinweis	Starke Regenfälle führen zu negativen Veränderungen in der Wasserqualität: Minimum Sauerstoffkonzentration und pH, Peaks in der Leitfähigkeit
Messwasserleitung 4		
Datum	Klassifizierung	Auffälligkeiten Online-Kenngrößen und / oder Chemische Begleitanalytik
16.-17.05.2009	Hinweis	Anstieg Trübung und SAK durch starke Regenfälle, evtl. Reaktion durch Belastung von Melamin
06.06.2009	Hinweis	Minima in den Daphnienkurven korrespondieren zeitlich mit Peaks in der Leitfähigkeit MWL4
07.06.2009	Hinweis	"
08.06.2009	Hinweis	"
11.06.2009	Hinweis	"
12.06.2009	Hinweis	"
14.06.2009	Hinweis	"
15.06.2009	Hinweis	"
6.-8.07.2009	Hinweis	starke Regenfälle mit Minima in Sauerstoff und pH, Peak in der Leitfähigkeit
September-Oktober 2009	Nicht klassifizierbar	Im Zeitraum September bis Oktober 2009 wurde bei den Testtieren in der Messwasserleitung 4 eine erhöhte Letalität beobachtet. Diese äußerte sich in der starken Abnahme der Anzahl der Testtiere gegen Ende der einwöchigen Testzeit. Immer wieder wurde in diesem Zeitraum durch die sinkende Anzahl der Daphnien gelber (2 mal) oder roter (3 mal) Toxalarm angezeigt
12.10.2009	Ereignis	Regenfälle nach Niedrigwasser

Technische Ausfälle und Fehllarmer

In der Überwachung der Messwasserleitung 4 mit dem Daphnientoximeter 2 gab es im Betriebsjahr 2009 längere technisch bedingte Ausfälle. So fiel das Gerät vom 30.12.2008 bis zum 04.02.2009 durch ein defektes Netzteil aus und ist seit dem 22.10.2009 bis Anfang April 2010 wegen dringend benötigter Umrüstungsarbeiten außer Betrieb. Die Überwachung der Messwasserleitung 4 wird seit dem 05.11.2009 mit dem Daphnientoximeter 1 gewährleistet. Das Zweikammergerät läuft mit jeweils einer Kammer auf MWL1 und MWL4.

Nach den vielen altersbedingten Ausfällen des Testsystems ist eine Hard- und Softwareauf-rüstung beider Geräte für das Betriebsjahr 2010 geplant.

Erfreulich ist der Rückgang der Fehllarmanzahl auf Null. Jedoch zeigte sich auch, dass die vom Hersteller vorgesehene Alarmeinstellung für den Betrieb eines Zweikammergerätes, mit der im laufenden Jahr 2009 gearbeitet wurde, die Gefahr birgt, optisch deutlich sichtbare Er-eignisse nicht als „Alarm“ auszugeben und die Rufbereitschaft auch nicht zu alarmieren. Da-her ist eine Umstellung der Onlineauswertung auf „Einzelkammerauswertung“, wie sie auch von anderen Betreibern des Testgerätes gefahren wird, für das Betriebsjahr 2010 vorgesehen. Dadurch wird die Anzahl der Fälle, in denen eine „Alarm“ ausgelöst wird, im kommenden Jahr möglicherweise ansteigen, ohne dass in jedem Fall eindeutig eine Korrelation mit weite-ren Messwerten erkennbar wäre. Die Gefahr, einen „reellen“ Alarm oder eine Fehlfunktion der Geräte und somit einen Betriebsausfall (z. B. über ein Wochenende) zu verpassen, wird dadurch jedoch deutlich minimiert.

1.3.4.1.2 Sonderversuche und außergewöhnliche Befunde

a) Methylisothiocyanat (MITC) im dynamischen und statischen Daphnientest

Im Oktober 2008 hatte es durch einen bedeutenden Chemiebetrieb eine Fehleinleitung von MITC gegeben. Nach Angaben des Emittenten war der Stoff ab einer Konzentration von 0,076 mg/L (EC50, 48 h) als daphnientoxisch anzusehen. Die Analysenergebnisse der Was-serproben aus Worms (Rhein-km 443,3) hatten eine linksrheinische Belastung von 2,7 bzw. 3,6 µg/L ergeben. Sie lagen damit um etwa den Faktor 20 unterhalb des vom Emittenten an-gegebenen EC50-Werts. Die bisherigen Erfahrungen der RGS mit den Daphnientoximetern und deren Vorgängersystem (Dynamischer Daphnientest) belegten in der Regel eine höhere Empfindlichkeit dieser dynamischen Systeme als der statische Test nach DIN, da hier die Immobilität, dort jedoch schon signifikante Verhaltensänderungen bewertet werden. Das

Daphnientoximeter hatte jedoch trotz der relativ hohen Konzentrationen an MITC im Rhein bei Worms kein auffälliges Verhalten gezeigt.

Ergebnisse Dynamischer Daphnientest im Labor

Im Rahmen einer Diplomarbeit (Tobias Staats, FH Bingen) konnte zudem gezeigt werden, dass mit einer MITC-Schadstoffwellensimulation im Daphnientoximeter Reaktionen erst bei einer Konzentration von etwa 1-2 mg/L auftreten.

Durchführung und Ergebnisse Statischer Daphnientest im Labor

Auf Anfrage wurde uns der Final Report (Nr. 58330) des Statischen Daphnientests für den Stoff MITC vom Emittenten zur Verfügung gestellt. Daraus wurde deutlich, dass dort Aceton als Lösungsmittel für die kristalline Reinsubstanz sowie M4-Medium mit 100 µg/L Aceton als Verdünnungswasser verwendet worden waren, um schließlich den o. g. EC50-Wert zu ermitteln. Der Verdacht, dass die Verfügbarkeit des Stoffes für die Testtiere durch die Verwendung von Aceton stark erhöht wird, was mit den Bedingungen im Rhein nicht zu vergleichen ist und folgerichtig zu Unterschieden zwischen Labor- und Freilandbefunden führen würde, sollte mit einem statischen Daphnientest im Labor der RGS überprüft werden. Dazu wurde ein Doppelansatz, d. h. einmal mit und einmal ohne Aceton, gefahren.

Als Verdünnungswasser wurde entsprechend der DIN für den Statischen Daphnientest KS-Wasser benutzt. Es wurden 10 Daphnien pro Becherglas eingesetzt. Das Testmedium wurde nach 24 h nicht erneuert. Die analytisch nachgewiesene Instabilität des MITC (siehe Final Report 58330) könnte hier durchschlagen, was jedoch durchaus beabsichtigt war.

Auswertung und Diskussion

Tab. 1.3.5: Ergebnis statischer Daphnientest Testreihe 1

Konzentration µg/L	Ansatz 1.1 (mit Aceton)				Ansatz 1.2 (ohne Aceton)			
	Anzahl Daphnien immobil nach 24 h		Anzahl Daphnien immobil nach 48 h		Anzahl Daphnien immobil nach 24 h		Anzahl Daphnien immobil nach 48 h	
	A	B	A	B	A	B	A	B
Kontrolle	0	0	0	0	0	0	0	0
50	0	0	0	0	0	0	1	0
100	0	0	0	1	0	0	0	0
150	0	0	0	0	0	0	3	3
200	0	0	1	0	0	0	0	0
250	0	1	0	1	0	0	0	0
300	6	5	10	9	0	0	0	0
350	0	0	2	1	0	0	0	0
400	0	0	0	0	0	1	0	1
450	7	6	8	8	0	1	0	1
500	1	0	1	0	0	0	0	0

Tab. 1.3.6: Ergebnis statischer Daphnientest Testreihe 2

Konzentration µg/L	Ansatz (ohne Aceton)	
	Anzahl Daphnien immobil nach 24 h	
	A	B
Kontrolle	0	0
400	10	10
800	10	10
1200	10	10
1600	10	10
2000	10	10
4000	10	10
6000	10	10

Tab. 1.3.7: Ergebnis statischer Daphnientest Testreihe 3

Konzentration µg/L	Ansatz 3.1 (mit Aceton)				Ansatz 3.2 (ohne Aceton)			
	Anzahl Daphnien immobil nach 24 h		Anzahl Daphnien immobil nach 48 h		Anzahl Daphnien immobil nach 24 h		Anzahl Daphnien immobil nach 48 h	
	A	B	A	B	A	B	A	B
Kontrolle	0	0	0	0	0	0	0	0
50	0	0	0	0	0	0	0	0
100	1	0	1	0	0	0	0	0
150	0	0	0	0	0	0	0	0
200	0	0	0	0	0	0	0	0
250	0	0	0	0	0	0	0	0
300	0	0	0	0	0	0	0	0
350	0	0	0	0	0	0	0	0
400	0	0	0	0	0	0	0	0
450	0	0	0	0	0	0	0	0
500	0	0	0	0	0	0	0	0

Die Auswertung und Interpretation des statischen Daphnientest mit MITC (Tab. 1.3.5-1.3.7) war nicht eindeutig möglich, machte jedoch eines deutlich: die Angabe einer Konzentration, die durch einen statischen Daphnientest ermittelt wurde, ist nur sehr eingeschränkt auf die Reaktion eines dynamischen Daphnientests zu übertragen.

Der statische Daphnientest beim Emittenten war nach OECD Richtlinie 202, also mit der für Chemikalien üblichen Vorgehensweise, erfolgt. Für die Betrachtung der Arbeit am Gewässer mit dem Daphnientoximeter müssen jedoch die Testbedingungen genau betrachtet werden:

1. Durch die schlechte Wasserlöslichkeit des Stoffes MITC wurde Aceton als Lösungsmittel verwendet (Lösen der kristallinen Reinsubstanz mit purem Aceton, Ansetzen der Konzentrationen im Verdünnungsmedium 100 µl/L Aceton)

Es ist nicht davon auszugehen, dass im Gewässer eine entsprechende Konzentration Lösungsmittel vorliegt. Die durchgeführten statischen Tests ohne Aceton zeigen deutlich, dass ein EC₅₀ (24 h) wesentlich höher liegen muss.

2. Der hohen Instabilität des MITC in Wasser wurde in statischen Test des Emittenten mit einer Erneuerung der Konzentrationen nach 24 Stunden begegnet.

Möchte man einen im statischen Test ermittelten Wert auf die Situation im Gewässer übertragen, müsste der Abbau eines Stoffes berücksichtigt werden. Dies führt bei der vorliegenden Chemikalie MITC zu einer wesentlich höher anzunehmenden EC50 (48 h) Konzentration. Die analytischen Wiederfindungsraten des MITC lassen annehmen, dass nach 48 Stunden kaum noch Wirkstoff vorhanden wäre (Wiederfindung nach 24 h: 23%-41,2%).

3. Eine im statischen Test ermittelte Konzentration setzt eine Einwirkzeit des Stoffes auf die Daphnien von 24 oder 48 Stunden voraus.

In der Praxis des dynamischen Daphnientoximeters am Gewässer werden Konzentrationserhöhungen eines Stoffes selten über mehrere Tage zu finden sein. Die Reaktion auf einen Stoff muss also innerhalb eines wesentlich kürzeren Zeitfensters erfolgen. Die schädigende Wirkung der meisten Chemikalien auf die Daphnien ist also nicht nur von der Konzentration, sondern auch von der Wirkzeit abhängig.

b) Häufung von als „Hinweis“ klassifizierten Verhaltensänderungen der Daphnien in MWL 4

Etwa in dem Zeitraum 6. bis 15. Juni 2009 konnte eine ganze Serie von Verhaltensänderungen der Daphnien mit Maxima in der Leitfähigkeit des Rheinwassers der MWL4 korreliert werden (Abb. 1.3.13, S. 24). Mit der Verringerung der Schwimmaktivität der Testorganismen (Abb. 1.3.13, oberste Kurve) und der vor allem damit verbundenen Erhöhung des Alarmparameters „Toxindex“ (unterste Kurve) gingen zeitlich recht regelmäßig auftretende Erhöhungen, der elektr. Leitfähigkeit und der Trübung sowie Veränderungen des Sauerstoffgehalts einher. Insgesamt ergab sich ein deutliches Muster regelmäßig auftretender Emissionen aus unbekannter Quelle. Diese Quelle konnte jedoch nicht ermittelt werden.

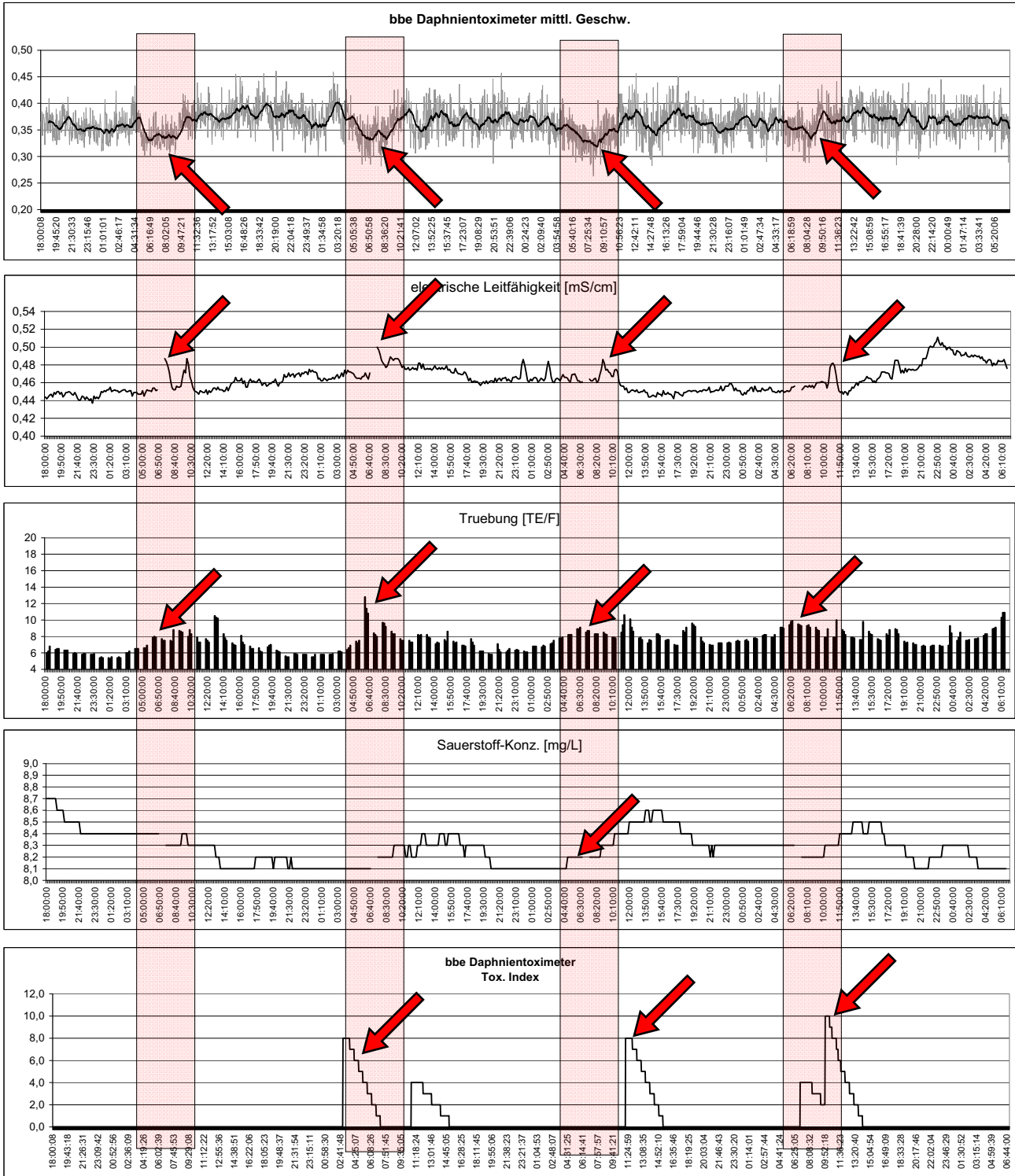


Abb. 1.3.13: Gegenüberstellung der Daphnienreaktion (oberste und unterste Kurve) und der Veränderung von 3 kontinuierlich gemessenen Kenngrößen im MWL 4 im Juni 2009

c) Erhöhte Letalität der Daphnien auf MWL4 von September bis Oktober 2009

Im Zeitraum von Anfang September bis Mitte Oktober war bei den in Messwasserleitung 4 eingesetzten Daphnien eine erhöhte Letalität im Laufe der einwöchigen Testdauer zu beobachten. Zu sehen war die mehr oder minder schnelle Abnahme des Parameters „Anzahl der Daphnien“, andere Parameter zeigten keine Auffälligkeiten wobei teilweise eine erhöhte Streuung durch die statistisch bedingt steigende Unsicherheit der Berechnung zu registrieren war. Die automatisch als „fehlend“ registrierten Testtiere konnten unter der Stereolupe als tote Exemplare in der Testkammer nachgewiesen werden.

Ein Zusammenhang mit dem zu diesem Zeitpunkt niedrigen Pegelstand des Rheins war nahe liegend. Aber auch ein Zusammenhang mit im Screening gemessenen erhöhten TAA (Triacetamin)-Konzentrationen in der MWL4 (Abb. 1.3.14) konnte nicht ausgeschlossen werden, auch wenn von TAA bekannt ist, dass die vorgefundenen Konzentrationen weit unter der in den Stoffdatenblättern genannten Daphnientoxizität lagen (zur Problematik der Übertragung von Daphnientoxizitätswerten auf die Ergebnisse im dynamischen Daphnientest ist weiter oben in diesem Kapitel näheres ausgeführt).

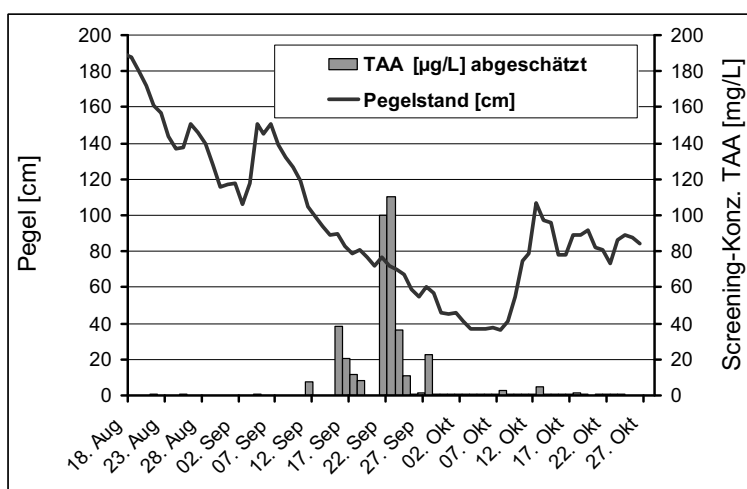


Abb. 1.3.14: Sinkender Wasserstand und erhöhte Triacetamin-Belastung an MWL4. Die Screening-Konzentrationen wurden gegen die internen Standards abgeschätzt (vgl. Kap. 2.2)

Fragestellung:

Kann die im September und Oktober 2009 aufgetretene erhöhte Letalität der Daphnien im Rheinwasser an MWL4 nur auf das zu dieser Zeit herrschende Niedrigwasser oder auch bzw. allein auf die gleichzeitig im Screening gefundene erhöhte Konzentration an TAA im Rheinwasser zurückgeführt werden?

Durchführung:

Jeweils 11 Daphnien wurden über eine Woche im Daphnientoximeter einer Konzentration von 2 mg/L TAA ausgesetzt.

Ansatz der Testlösung: 0,01g TAA + 0,125g Montmorillonit (künstlicher Schwebstoff) + abfiltrierte Futteralgen (*Chlorella vulgaris*) auf 5 L KS-Wasser

Um die Testbedingungen möglichst genau zu simulieren, wurde die Testlösung im Kreislauf ohne Temperierung durch das Peltier-Element, jedoch mit Ausgasung über Teflonwatte betrieben. Außerdem wurde die Testlösung täglich außer Samstag und Sonntag erneuert.

Auswertung und Diskussion:

Weil die Letalität der Daphnien (von 11 auf 9 Testtiere) bei den wesentlich höheren Konzentrationen an TAA während des Testzeitraums von einer Woche nicht signifikant angestiegen war, konnte eine alleinige letale Wirkung des TAA im angesprochenen Zeitraum ausgeschlossen werden. Damit wurden frühere Erfahrungen bestätigt, dass Niedrigwasser zu erhöhter Letalität der Testdaphnien führen kann, was mit der Aufkonzentration aller möglichen Schadstoffe im Flusswasser bzw. der dann eintretenden Kombinationswirkung zusammenhängen könnte. Nähere Untersuchungen waren dazu im Rahmen der Arbeitskapazitäten nicht möglich.

1.3.4.2 Algentest

Abb. 1.3.15: Algentest an seinem Standort in der RGS. Aufstellung von links nach rechts: Add-on für den täglich durchgeführten Empfindlichkeitstest mit Atrazin, Messgerät, Algenhälterung, Flasche mit Nährmedium für die Algen



Abb. 1.3.16: *Chlamydomonas reinhardtii*
(www.2.bp.blogspot.com/_DZH2cmCoois/Rw-YR_zsKI/AAAAAAAAAM/LtXdx_Wo3W4/s1600-h/chlamydomonas.jpg)

Seit 1997 wird der DF-Algentest in der RGS betrieben und ständig weiter optimiert. Der Biotest überwacht das Rheinwasser der Messwasserleitung 1 (linke Rheinseite). Als Testorganismus wird derzeit die Alge *Chlamydomonas reinhardtii* eingesetzt, die sehr empfindlich auf

Herbizide reagiert. Die Messwerte werden online mit den auch beim Daphnientest verwendeten, auf dem Adaptiven Hinkley-Detektor basierenden Algorithmen ausgewertet. Im Alarmfall wird die Rufbereitschaft der Rheingütestation über Cityruf informiert.

Im Berichtszeitraum 2009 wurden drei Ereignisse und zwei Auffälligkeiten (zur Begrifflichkeit siehe Tätigkeitsbericht 2008) registriert. Zudem traten drei Fehlalarme und sechs technisch bedingte Alarme auf.

Tab. 1.3.8: Außergewöhnliche Befunde im DF-Algentest 2009

DF-Algentest an Messwasserleitung 1:			
Datum	Zeit	Klassifizierung	Auffälligkeiten Online-Kenngrößen und / oder Chemische Begleitanalytik
14.01.2009	15:06	Auffälligkeit	Kontinuierlich gemessene Parameter zeigen keine Veränderungen, keine Emissionen bei der BASF
03.07.2009	04:30	Ereignis	Kontinuierlich gemessene Parameter zeigen keine Veränderungen, keine Emissionen bei der BASF, die Analyse der Proben in Mainz auf Triazine, Mecoprop, Phenylharnstoffe und weitere Herbizide ergaben keinen Befund
17.07.2009	01:26	Ereignis	Kontinuierlich gemessene Parameter zeigen keine Veränderungen, keine Emissionen bei der BASF
31.08.2009	12:36	Ereignis	Kontinuierlich gemessene Parameter zeigen keine Veränderungen, keine Emissionen bei der BASF
10.09.2009	01:29	Auffälligkeit	Kontinuierlich gemessene Parameter zeigen keine Veränderungen, keine Emissionen bei der BASF

Ausblick

Im nächsten Jahr soll ein Upgrade des Makros für die Alarmauswertung von der Excelversion 97 SR-1 auf die Excelversion 2003 vorgenommen werden, um die Alarmauswertung zu optimieren.

ABSCHNITT 2

ORGANISCHE SPURENSTOFFE (ANALYTIK) UND GC/MS-SCREENING

2.1 ORGANISCHE MIKROVERUNREINIGUNGEN

2.1.1 Messwerte des Routine-Programms 2009 (Anhang 2.1)

Nachdem die Leitung 3 aus Kostengründen stillgelegt werden musste, werden seit 2007 für das Messprogramm Proben über den Rheinquerschnitt aus den Leitungen 1, 2 und 4 im folgenden Verhältnis der Abflussfaktoren zusammengestellt (vgl. auch [Abschn. 1.3.2.1.1](#)):

MWL1 : MWL2 : MWL4 = 20 : 60 : 20.

Wegen der zusätzlichen Stilllegung der Leitung 2 war es 2009 nicht mehr möglich, diese Proben als 28-Tages-Mischproben (28M) zu gewinnen. Vielmehr wurden nun 28-tägliche Einzelproben (E28) von den Messchiffen MS „Burgund“ und MS „Max Honsell“ gezogen und für weitere Analysen bereitgestellt. Damit war eine für die Überblicksüberwachung gem. dem Internationalen Rheinmessprogramm „Chemie“ ausreichende Probenfrequenz gewährleistet. Insgesamt fanden 51 organische Einzelstoffe Eingang in das Messprogramm (Tab. 2.1).

Tab. 2.1: Stoffkategorien des RGS-Messprogramms 2009 (vgl. Tabelle Anhang 2.1.1).

2009	Anzahl Substanzen	Anzahl > BG	Analyselabor	Anhang im Tätigkeitsbericht
Komplexbildner	3	3	LUWG	2.1.2, 2.1.3
Leichtflüchtige Kohlenwasserstoffverbindungen	5	3	LUBW	2.1.2, 2.1.4
Schwerflüchtige Einzelstoffe	15	6	LUWG, TZW, LUBW	2.1.2, 2.1.5
Triazine	3	0	LUWG	2.1.2, 2.1.6
Phenylharnstoffe	3	0	LUWG	2.1.2, 2.1.6
Phenoxyalkancarbonsäuren	4	0	LUWG	2.1.2, 2.1.6
Amin- und Anilin-Verbindungen	4	0	TZW	2.1.2
Chlorpestizide	3	0	LUBW	2.1.2, 2.1.6
PAK	8	7	LUBW	2.1.2, 2.1.7
Phenole	3	2	LUBW	2.1.2, 2.1.8
Summe	51	21		

Davon wurden 21 Stoffe (2000: 28 Stoffe; 2001: 29 Stoffe, 2002: 20 Stoffe, 2003: 27 Stoffe, 2004: 12 Stoffe; 2005: 9 Stoffe, 2006: 11, 2007: 22; 2008 16) mindestens einmal über der Bestimmungsgrenze nachgewiesen, während die übrigen 30 Stoffe niemals gefunden werden konnten.

Darüber hinaus erfasste das Labor des LUBW im Rahmen von Sonderuntersuchungen 72 weitere Stoffe, von denen 11 mit Befunden oberhalb der Bestimmungsgrenze vermerkt wurden (Tab. 2.2).

Tab. 2.2: Stoffkategorien des LUBW-Sondermessprogramms 2009 (vgl. Tabelle Anhang 2.1.1).

Kategorie	Anzahl Substanzen	Anzahl > BG	Analyselabor	Anhang im Tätigkeitsbericht
Leichtflüchtige Kohlenwasserstoffverbindungen	18	4	LUBW	2.1.2, 2.1.4
Chlororganika	26	0	LUBW	2.1.2, 2.1.5
PAK	11	7	LUBW	2.1.2, 2.1.7
Bromierte Diphenylether	17	0	LUBW	---
Summe	72	11		

In den Tabellen [Anhang 2.1](#) und [2.2](#) sind alle Stoffe zusammengefasst, die an den Messstellen in der Rheingütestation Worms gefunden wurden. Es handelt sich 2009 um 3 *Komplexbildner* ([Anhang 2.1.3](#)) (2008: 3), 7 *leichtflüchtige Einzelstoffe* ([Anhang 2.1.4](#)), 6 *schwerflüchtige Einzelstoffe* ([Anhang 2.1.5](#), [2.1.8](#)), darunter wie in den Vorjahren TPPO und der Arzneimittelwirkstoff Carbamazepin, 2 *Phenole* ([Anhang 2.1.9](#)), und 14 *PAKs* ([Anhang 2.1.7](#)). Bemerkenswerterweise wurde kein *PSM-Wirkstoff* mehr gefunden (2008: 2) ([Anhang 2.1.6](#)).

2.1.2 Vergleich 2009 mit 2008

Ein Vergleich mit den Vorjahren ist wegen der geänderten Probenahmeart (E28 statt 28M bzw. 14M) nur eingeschränkt möglich.

2.1.2.1 **Komplexbildner**

Die EDTA-Konzentration lag 2009 Mittel auf dem vergleichsweise niedrigen Niveau des Vorjahres (Mittelwert 2009: 7,4; 2008: 4,4; 2007: 4,1; 2006: 6,0; 2005: 5,9; 2004: 6,2; 2003: 7,4; 2002: 5,1 µg/L). Die Spitzenkonzentration war mit 6,7 µg/L etwas höher als im Vorjahr, wo sie jedoch einen 28-Tages-Mittelwert repräsentierte (2008: 6,0; 2007: 6,1 µg/L; 2006: 15 µg/L). Die Konzentrationen von NTA (Mittelwert 2,6 µg/L) waren wieder leicht gestiegen (2008: 1,9 µg/L, 2007: 2,4 µg/L). Die Konzentration von DTPA war niedriger als in den Vorjahren. Besondere Konzentrationsspitzen gab es nicht. Das Auf und Ab folgte weitgehend – negativ korrelierend – den Abflüssen. Diagramme finden sich in [Anhang 2.1.3](#).

2.1.2.2 **Leichtflüchtige organische Einzelsubstanzen**

Erneut wurden wie seit 2006 *leichtflüchtige organische Spurenstoffe* untersucht ([Anhang 2.1.2](#), [2.1.4](#)). Befunde über der Bestimmungsgrenze gab es für folgende 7 Substanzen (2006: 13, 2007: 11; 2008 9): Benzol, Trichlormethan, Tetrachlorethen, Tribrommethan, Vinylchloro-

rid und vor allem MTBE und ETBE. Meist waren die Konzentrationen niedrig, d. h. deutlich unter $0,1 \mu\text{g/L}$. Bemerkenswerte Ausnahmen gab es für die beiden Kraftstoff-Additiva ETBE und MTBE. Beide konnten in jeder E28-Probe nachgewiesen werden, erreichten jedoch mit $0,15$ (MTBE) bzw. $0,13 \mu\text{g/L}$ (ETBE) nicht mehr die hohen Werte wie 2008.

Genaueren Aufschluss über das Vorkommen von MTBE und ETBE geben die täglichen Proben, deren Analyse im April 2009 aufgenommen wurde. Hier (Abb. 2.1) wird deutlich, dass an einzelnen Tagen Konzentrationsspitzen bis zu fast $1,5 \mu\text{g/L}$ auftraten, die Konzentration in der Regel jedoch nahe bei oder unter der Bestimmungsgrenze von $0,05 \mu\text{g/L}$ lag.

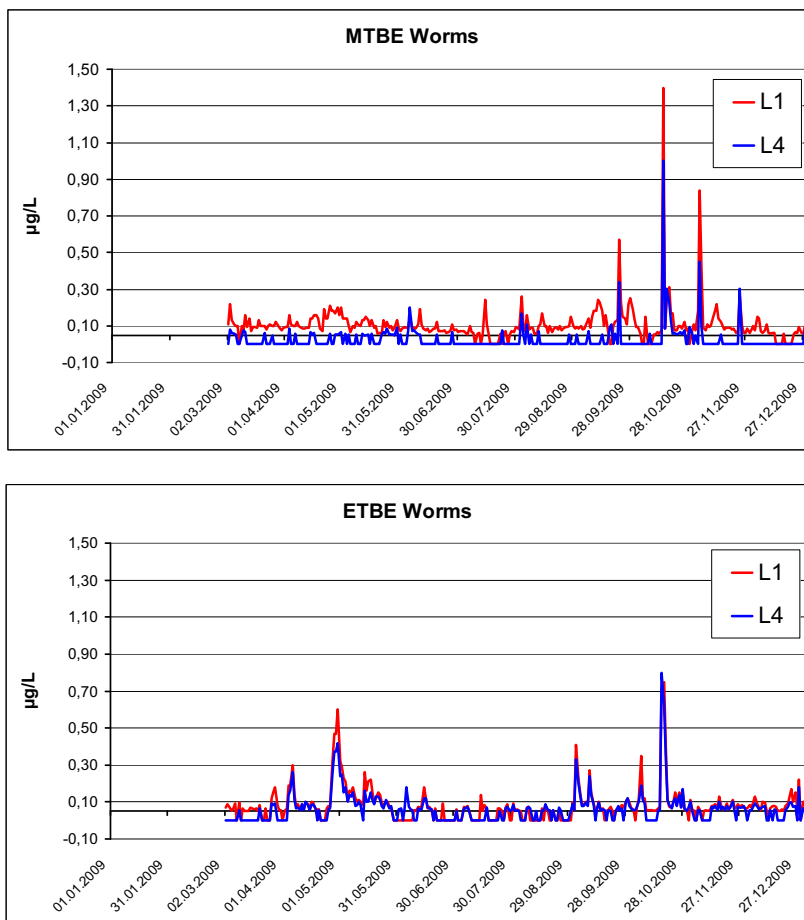


Abb. 2.1: tägliche Werte für MTBE und ETBE an der Messstelle Worms (L1: linkes Ufer, L4: rechtes Ufer)

2.1.2.3 Schwerflüchtige organische Einzelsubstanzen, PAK

Im Jahr 2004 waren schon deutlich weniger organische Spurenstoffe gefunden worden als in allen Vorjahren. 2005 gab es gar keine positiven Befunde mehr für die 47 untersuchten gängigen Industriechemikalien. 2006 gab es lediglich für 2,4-, 2,5- und 2,6-Dimethylanilin je einen positiven Befund im Februar. 2007 gab es in den Einzelproben E28 nur noch für drei Stoffe vereinzelt positive Befunde jeweils knapp über der Bestimmungsgrenze: 1,2-Dichlorbenzol, 1,4-Dichlorbenzol und 1,2,4-Trichlorbenzol. 2008 erbrachten folgende drei Substanzen

Nachweise: 1,2-Dichlorbenzol, 1,3-Dichlorbenzol und 1,4-Dichlorbenzol. 2009 schließlich wurden nur 1,2-Dichlorbenzol und 1,2,4-Trichlorbenzol knapp über der Bestimmungsgrenze gefunden ([Anhang 2.1.2](#), [2.1.5](#)).

Die standorttypischen, weil von der nahe gelegenen Industrie produzierten Stoffe TPPO, TCEP und TCPP wiesen dagegen weiterhin relativ hohe Konzentrationen auf ([Anhang 2.1.2](#), [2.1.8](#)). Die Konzentrationen unterliegen von Periode zu Periode einer starken Dynamik, die mit der chargenweisen Produktion einzelner Stoffe zu tun haben kann. Sie lagen meistens in ähnlicher Größenordnung wie in den Vorjahren.

Im Rahmen der LUBW-Sonderuntersuchungen wurden auch 2009 *PAK* in der Wasserphase untersucht ([Anhang 2.1.2](#), [2.1.7](#)). Der größte Teil der untersuchten *PAK* lag ein- oder mehrmals über der Bestimmungsgrenze. Die höchste Konzentration wurde für Naphthalin mit 0,014 µg/L gemessen.

2.1.2.4 PSM-Wirkstoffe, Arzneimittelwirkstoffe

In den Vorjahren hatte es immer vereinzelt positive Befunde für Triazine, Phenylharnstoffe, Phenoxyalkancarbonsäuren und weitere Herbizide gegeben. 2009 wurde jedoch in keiner der Proben ein positiver Befund festgestellt ([Anhang 2.1.2](#), [2.1.6](#)).

In ähnlichen Größenordnung wie 2007 und 2008 wurde fast über das ganze Jahr der Arzneimittelwirkstoff Carbamazepin (Antiepileptikum) gefunden ([Anhang 2.1.2](#), [2.1.8](#)).

2.1.3 Vergleich mit den Umweltqualitätsnormen (UQN) nach EU-WRRL und IKS

Eine Reihe der 2009 in Worms untersuchten organischen Mikroverunreinigungen sind prioritäre bzw. prioritäre gefährliche oder rheinrelevante Stoffe, für die die EU-Kommission bzw. die IKS Umweltqualitätsnormen aufgestellt bzw. entworfen haben. Die Tabelle 2.3 (S. 34) stellt die Befunde und diese UQN nebeneinander und ermöglicht so eine vorläufige Bewertung. Bei allen untersuchten Substanzen war die jeweilige UQN stets, zum größten Teil deutlich, unterschritten.

2.1.4 Zusammenfassung

Folgende im Internationalen Rheinmessprogramm Chemie 2009 enthaltene organische Einzelstoffe wurden auch in Worms festgestellt: Benzol, 1,2,4-Trichlorbenzol, Trichlormethan, Tetrachlormethan, Tetrachlorethen, MTBE, ETBE, EDTA, NTA, DTPA, TPPO, TCEP, TCPP, Carbamazepin, para-tert.-Octylphenol, iso-Nonylphenol sowie eine Reihe von PAKs.

Darüber hinaus wurden weitere Stoffe gefunden, die nicht Bestandteil des Internationalen Rheinmessprogramms Chemie 2009 sind, z. B. weitere PAKs und leichtflüchtige Kohlenwasserstoffverbindungen. Das liegt sicherlich an der besonderen Nähe zu wichtigen Emittenten.

Der allgemeine Trend zur Abnahme bei Anzahl und Konzentration der verschiedenen untersuchten organischen Spurenstoffe bestätigte sich auch 2009.

Tab. 2.3: Vergleich der Konzentrationen der prioritären bzw. prioritären gefährlichen Stoffe (gem. EU-WRRL) sowie der rheinrelevanten Stoffe (gem. IKS-R-Beschluss) mit der jeweiligen Umweltqualitätsnorm (UQN)

		Messwert in µg/L		UQN in µg/L		Bewertung
prioritäre (gefährliche) Stoffe						
EU-Nr.		Jahresmittelwert	Höchstwert	Jahresmittelwert	Höchstwert	
1	Alachlor	--	---	0,3	0,7	
2	Atrazin	< 0,01	< 0,01	0,6	2,0	
10	1,2-Dichlorethan	< 0,03	< 0,03	20	nicht anwendbar	
11	Dichlormethan	< 0,03	< 0,03	20	nicht anwendbar	
13	Diuron	< 0,05	< 0,05	0,2	1,8	
14	Endosulfan α-Endosulfan	< 0,002	< 0,002	0,005	0,01	
17	Hexachlorbutadien	< 0,002	< 0,002	0,1	0,6	
18	HCH γ-HCH	< 0,002	< 0,002	0,02	0,04	
19	Isoproturon	< 0,04	< 0,04	0,3	0,3	
24	Nonylphenol	< 0,006	< 0,006	0,3	2,0	
25	para-tert.-Octylphenol	< 0,006	< 0,006	0,1	nicht anwendbar	
27	Pentachlorphenol	< 0,006	< 0,006	0,4	1	
29	Simazin	< 0,01	< 0,01	1	4	
29a	Tetrachlorethen	0,03	0,05	10	nicht anwendbar	
29b	Trichlorethen	< 0,02	< 0,02	10	nicht anwendbar	
31	Trichlorbenzole	< 0,01	< 0,01	0,4	nicht anwendbar	
32	Trichlormethan	0,025	0,04	2,5	nicht anwendbar	
33	Trifluralin	---	---	0,03	nicht anwendbar	
Rheinrelevante Stoffe						
	Bentazon	< 0,03	< 0,03	73	450	
	4-Chloranilin	< 0,05	< 0,05	0,22	1,2	
	Chlortoluron	< 0,04	< 0,04	0,4	2,3	
	Dichlorvos	---	---	0,0006	0,0007	
	Dichlorprop	---	---	1,0	7,6	
	Dimethoat	---	---	0,07	0,7	
	Mecoprop (MCP)	< 0,03	< 0,03	18	160	
	MCPA	< 0,03	< 0,03	1,4	15	

2.2 GC/MS-SCREENING

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

Im Jahr 2009 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. Die gleiche Methodik wird seit September auch an der Messwasserleitung 4 angewendet. Die angestrebte Umstellung der Anreicherungs-Festphase von XAD auf LiChrolut EN wurde im Rahmen der technischen Angleichung der Probenahmemimik für beide Messwasserleitungen auch durchgeführt. 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

Messstelle:	Rhein bei Worms, Fluss-km 443,3, linksrheinisch, erfasst Abwasserfahne der BASF-Kläranlage
Filtration:	Pall Minicapsule-Filter 0,2 µm, Technik nach CORFÚ, RÜS Weil am Rhein
Beprobung:	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;
Festphase:	XAD-Harz Supelpak 2B, Fa. Supelco; Seit August 2009: LiChrolut EN (Fa. Merck, Darmstadt) Reinigung mit Ethylacetat; Konditionierung mit Methanol
Probenaufbereitung:	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 mittels Optocontrol FN 4204500, Fa. Barkey
Messgerät:	CTC-A200 SE Autosampler; GC mit GCQ-Massenspektrometer Fa. Axel Semrau bzw. Finnigan Seit August 2009: ITQ 1100 GC/MS ⁿ (Gaschromatograph mit massenselektivem Detektor ; Ion-Trap Technologie) und TriPlus Autosampler (Fa. Thermofisher/Finnigan)
Trennsäule:	HT 5; Länge 25 m; ID 0,22 mm; Filmdicke 0,1 µm

GC/MS-Bedingungen:	vgl. Tätigkeitsbericht 1997
Auswertung:	Ausgewertet wurden die Peaks, deren Peakfläche größer oder gleich der Peakflächen der entsprechenden im Chromatogramm nächstgelegenen 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

Messstelle:	Rhein bei Worms, Fluss-km 443,3 rechtsrheinisch; erfasst die Neckarfahne und andere Einleiter
Filtration:	wie Leitung 1 (Kap. 2.2.2.1)
Beprobung:	bis ca. 72 bzw. 96 Stunden, manueller Probenwechsel, Probenvolumen: ca. 5 - 10 Liter Ab 15.09.2009: Duplizierung der Probenahmemimik für Leitung 1 (vgl. Kap. 2.2.2.1).
Festphase:	vgl. Kap. 2.2.2.1
Probenaufbereitung:	vgl. Kap. 2.2.2.1
Messgerät:	vgl. Kap. 2.2.2.1
Trennsäule:	vgl. Kap. 2.2.2.1
GC/MS-Bedingungen:	vgl. Tätigkeitsbericht 1997
Auswertung:	vgl. Kap. 2.2.2.1

2.2.3 Ergebnisse

Das GC/MS-Screening wurde bis 30.09.2009 durchgehend im bis dato normalen Rhythmus (MWL1: tägliche Probenahme; MWL4: Probenahme über 3 bzw. 4 Tage) an den Entnahmestellen 1 und 4 betrieben. Zum 01.10.2009 wurde das Screening an MWL 4 auf einen täglichen Rhythmus umgestellt. Die dafür notwendigen Sach- und Personalkosten (eine viertel Stelle) werden von Hessen getragen.

Am 16.07.2009 wurde das neue GC-MS-System Thermo ITQ – zunächst im Probemodus – in Betrieb genommen. Nach der Lösung anfänglicher technischer Probleme wird dieser Messplatz im Routinebetrieb für das Screening und für andere gaschromatographische Aufgabenstellungen eingesetzt. Der vorherige Routinemessplatz („GCQ“) bleibt redundant im Stand-by-Betrieb.

Im Lauf des Jahres 2009 wurde schließlich die Festphasen XAD und LiChrolut EN testweise vorerst parallel betrieben und dann die Festphasenextraktion komplett auf LiChrolut EN umgestellt.

Auffälligkeiten an MWL 1:

Anfang Mai konnte Tributylphosphat („TBP“; CAS-Nr.:126-73-8) in einer kurzen Konzentrationswelle vom 05.-08.05.09 mit dem Maximum von 0,6 µg/L detektiert werden. Mit Hexamethoxymethylmelamin („HMMM“) wurde Mitte Mai – und in einer Welle 3 Wochen im Juli – wiederholt ein Stoff detektiert, der auch schon in manchen Jahren vorher als bekannt zugeordnet werden konnte. Melaminharze sind in verschiedenen technischen Modifikationen (und somit unter verschiedenen CAS-Nummern) im Handel; der hier mit einer maximalen abgeschätzten Konzentration von 2,1 µg/L im Mai 2009 detektierte Stoff ist auch unter dem Handelsnamen „Luwipal“ (CAS-Nr.: 68002-20-0) im Umlauf.

Zweimal im Berichtszeitraum (Juli und September) wurde Metazapyrazol (CAS-Nr.: 76415-54-4) mit einer maximalen Konzentration von 1,4 µg/L erfasst. Dies ist ein Nebenprodukt aus der Metazachlorherstellung. Wie auch im Fall des „Luwipal“ wurde hierbei die Emission durch den verursachenden Betrieb bestätigt.

Am 18.06.09 wurde für das linksrheinische Screening die „Gelbe Lampe L1“ ausgelöst, da die Messungen in der 24-h-Mischprobe eine Konzentration von 6,7 µg/L an Triethylphosphat („TEP“ auch: „Additiv F069“; CAS Nr.: 78-40-0) ergaben. Vorabinformationen wiesen auf diese Emission hin. Ursache sei eine außerplanmäßige Verwendung in einem Produktionsprozess als Ersatzstoff für Triisobutylphosphat („Etingal“).

In einer Konzentrationswelle während der ersten drei Septemberwochen mit einem Maximum von 2,5 µg/L wurde ein chromatographisch schwer erfassbarer Peak detektiert, der anhand der massenspektrometrischen Bibliothekssuche vorerst als N-Methylanilin (CAS-Nr. 100-61-8) identifiziert wurde. Weitere Recherchen ergaben, dass es sich um zwei Stoffe handelt, deren Massenspektren und chromatographische Retention extrem ähnlich waren. Zwei Reinstoffanalysen bestätigten, dass neben N-methylanilin noch ortho-Toluidin (oder 2-Methylanilin; CAS-Nr.:95-53-4) annähernd zeitgleich eluiert werden konnte und beides als Summe erfasst wurde.

Mitte August wurde erstmals der Stoff 2,2,3,3-Tetramethoxypropionsäuremethylester („TMME“, CAS-Nr.:92095-79-9) mit einer Konzentration von 1,5 µg/L erfasst. Zu diesem Zeitpunkt war ein anderer Stoff, nämlich N,N-Dimethyl-3-aminomethylpiperin (CAS-Nr.: 77142-34-8), auch zeitgleich in fast gleicher Konzentration messbar. Durch Rücksprache,

Bestätigung und Hilfestellung bei der eindeutigen Identifizierung sind diese Stoffe direkt zuzuordnen. Seit diesem Zeitpunkt schwanken die Konzentrationen des TMME zwischen 0,5 und bis dato maximal 5,6 µg/L, wodurch die „gelbe Lampe“ im Oktober 2009 erreicht wurde.

Seit August 2009 geht mit dem Auftauchen des TMME eine allgemeine Erweiterung des per Screening detektierten Stoffspektrums in Art und Menge einher, unabhängig vom Wechsel des Adsorbens von XAD auf LiChrolut und von der Umstellung auf ein neues GC/MS-System. Dieser Effekt wird 2010 intensiver beleuchtet werden.

Auffälligkeiten an MWL 4:

Das Stoffspektrum der Detektionen an der rechtrheinischen Entnahmestelle 4 fokussiert sich hauptsächlich auf die Substanzen der durch die Abwässer der Kläranlage eines Chemiebetriebes bei Lampertheim (Hessen) potenziell emittierten Stoffe. Es handelt sich meist um Stoffe aus der Gruppe der HALS (hindered amine light stabilisators), deren Hauptvertreter 2,2,6,6 Tetramethyl-4-Piperidon, auch „Triacetonamin“ (TAA) genannt, CAS-Nr. 826-36-8, im Berichtszeitraum häufig erfasst werden konnte.

Im gesamten Jahresverlauf 2009 kam es wiederholt zu teilweise erheblichen Emissionen von Triacetonamin. Am Jahresanfang klang die Ende 2008 detektierte Welle Mitte Februar aus, wobei maximale abgeschätzte Konzentrationen bis zu 6,7 µg/L gemessen wurden. Dadurch war die Meldeschwelle „Gelbe Lampe Hessen“ überschritten. Die IHWZ R4 (Wiesbaden) gab darauf hin eine Information nach WAP Rhein aus. Mitte Juni wurden Konzentrationen von 2,7 µg/L detektiert und am 15.09.09 Konzentrationen von bis zu 7,6 µg/L, was wieder durch Überschreitung der Meldeschwelle „Gelbe Lampe Hessen“ zu einer Rheininformation nach WAP führte. In den folgenden Tagen wurden per RGS-Screeningmethode zunächst 38 µg/L (16.09.09) und dann bis zu 100 µg/L (21.09.09) detektiert, was zur Folge hatte, dass die Meldeschwelle „Rote Lampe“ überschritten war und entsprechend informiert wurde. Im intensiven Austausch mit allen Beteiligten wurde für den Bezugszeitraum vom 11. bis 17.09.09 umfangreiche Vergleichsmessungen und Frachtberechnungen angestellt, die die Emissionen und die Screening-Ergebnisse grundsätzlich bestätigten. Die Werte erwiesen sich in der Tendenz als absolut vergleichbar, in der Größenordnung aber mit den Ergebnissen aus der RUS Mainz und den Messungen des Labors Bad Honnef (LANUV) als schwer korrelierbar. Dem begründeten Verdacht, dass die extreme Niedrigwassersituation die Plausibilität der Screeningwerte unter diesen Bedingungen erschwert, wurde und wird seit September 2009 mit strategischen Messungen nachgegangen. Dabei erwies sich die Interpretati-

on von Analyseergebnissen aus dem beauftragten Labor als schwierig, so dass noch keine endgültigen Aussagen getroffen werden können.

Eine weitere Konzentrationswelle an TAA wurde zwischen dem 16. und dem 31.12.09 detektiert, wobei das Maximum mit einer Konzentration von 14,9 µg/L hierbei in der 24h-Mischprobe vom 22.12.09 auf den 23.12.09 erhalten wurde.

Über die weiterhin schwankenden, teils recht hohen Konzentrationen von TAA und anderen HALS (s. o.) im Rhein wird im folgenden Jahresbericht 2010 berichtet.

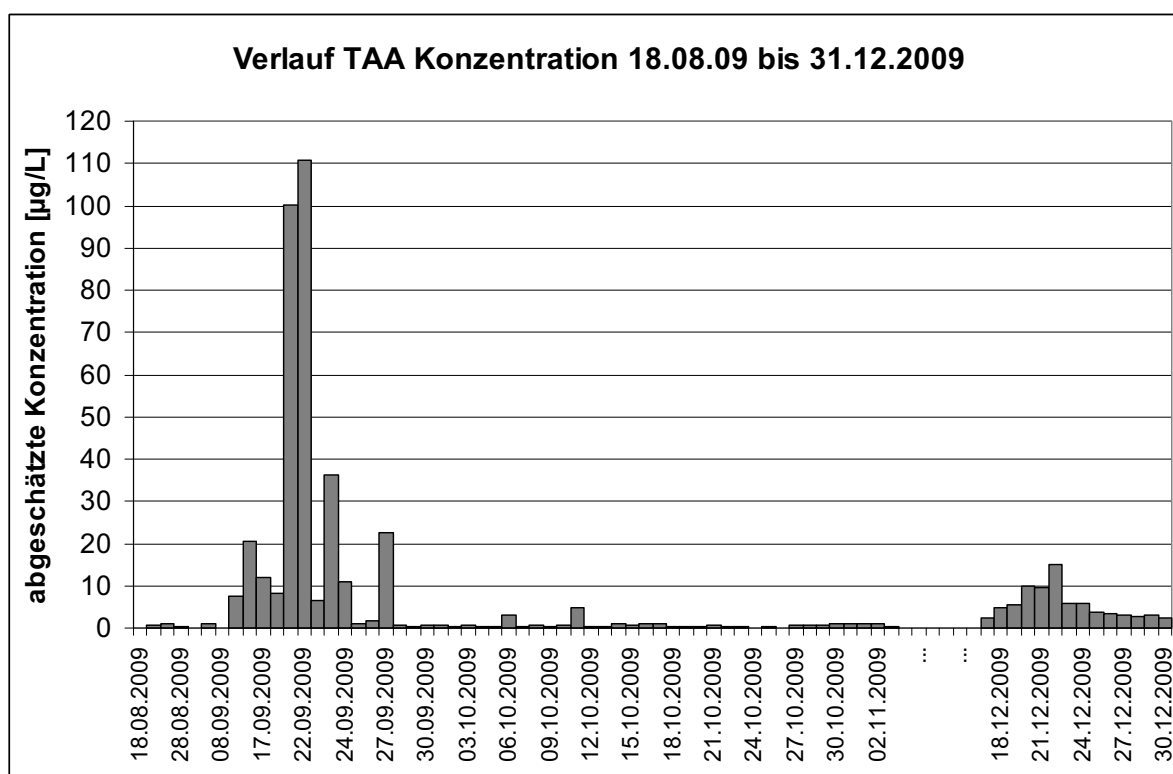


Abb. 2.1: Verlauf der abgeschätzten Triacetoneamin-Konzentrationen im GC/MS-Screening August bis Dezember 2009 (MWL 4).

Auffälligkeiten gleichzeitig an MWL 1 und MWL 4:

Es kam zu keiner Zeit im Berichtszeitraum zu korrelierenden Auffälligkeiten bei den beiden beprobten Leitungen 1 und 4.

ABSCHNITT 3

LAUFENDE GESCHÄFTE

3.1 EINLEITUNG

Das Jahr 2009 war das 14. 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 1)

Tabelle 1: Arbeitsplan 2009 der Rheingütestation Worms

Arbeitsplan 2009				Arbeitsplan 2009			
1. Ständige Aufgaben 2. Sonderaufgaben				1. Ständige Aufgaben 2. Sonderaufgaben			
A. Messstation		Bearbeitungs- zeit	Ergebnis	B. Gütestelle*		Bearbeitungs- zeit	Ergebnis
1.1	Verwaltung der Rheingütestation	laufend		1.1	Aufgaben ergeben sich aus den Beschlüssen der DK		
1.2	Probennahme und Messung der Wasserqualität des Rheins bei Worms	laufend	Bereitstellung von Daten				
1.3	Auswertung und Verdichtung der im Stationsbetrieb gewonnenen Daten	laufend	Protokolle, Berichte				
1.4	Chemisch-physikalische Überwachung Gewässerverunreinigungen im Rhein bei Worms	laufend	Berichte, Stellungnahmen				
1.5	Betreiben von Biotests zur zeitnahen Erkennung unerwünschter Veränderungen der Wasserqualität	laufend	Protokolle, Berichte, Stellungnahmen				
1.6	Screening auf organische Spurenstoffe	laufend	Protokolle, Berichte, Stellungnahmen				
1.7	Durchführung von Analysen im stationseigenen Labor	laufend	Protokolle, Berichte, Stellungnahmen				
1.8	Öffentlichkeitsarbeit zum Thema Rheingütestation in Form von Vorträgen und Führungen	nach Bedarf					
1.9	Betreuung der Radioaktivitäts-Messeinrichtungen im Auftrag des Bundes						
2.1	Optimierung der Stationstechnik, insbes. Sonderversuche zur Sicherung der analytischen bzw. messtechnischen Qualität, z. B. - Überprüfung der Abflussfaktoren - Überprüfung der Spül- und Kalibrierzyklen	nach Bedarf	Protokolle, Berichte				
2.2	Spezial- und Sonderuntersuchungen	bis Ende 2009 nach Bedarf					
2.3	Erstellung eines Stationshandbuchs (Arbeitsanweisungen)	bis Ende 2009 nach Bedarf	Arbeitsanweisungen				
2.4	Ausrichtung von Tagungen u. Vortragsveranstaltungen in der Rheingütestation	nach Bedarf					
2.5	sonstiges	nach Bedarf					
2.6	Anpassung Messstationskonzept						
				2.1	Konzepterstellung Geschäftsstelle Rhein	ganzjährig	

Der folgende Teil des Tätigkeitsberichts gibt eine Übersicht über die Tätigkeiten der Rheingütestation Worms im Jahr 2009 und hält sich in seiner Struktur an die Vorgaben des Arbeitsplanes. Die Betriebsergebnisse sind in den Kapiteln 1 und 2 dieses Tätigkeitsberichts dokumentiert.

3.2 MESSSTATION

Grundsätzliches:

Die äußeren Bedingungen für den Material- und Personaleinsatz erfuhren gegenüber 2008 folgende wesentliche Veränderungen:

- Um zu ermöglichen, dass mit der Sanierung der alten Nibelungenbrücke begonnen wurde, musste ab März 2009 – nach der Messstelle 3 – auch die Messstelle 2 (linker Strompfeiler) außer Betrieb genommen werden. Die Probenahme für die Überblicksüberwachung (13 Einzelproben im Jahr, E28) erfolgen seitdem mit den Laborschiffen der Länder Baden-Württemberg und Rheinland-Pfalz, MS „Max Honsell“ bzw. MS „Burgund“.
- Nach dem MITC-Unfall im Oktober 2008 wurden die Probenahmen in der Art erweitert, dass mit Jahresbeginn tägliche Rheinwasserproben entnommen und auf leichtflüchtige organische Verbindungen, insbesondere MTBE und ETBE analysiert wurden.
- Das GC/MS-Screening wurde auf eine neue organische Festphase (LiChrolut) umgestellt. Im Herbst ging das neu beschaffte GC/MS-System („GCQ“, Fa. Thermo Fisher) in (Probe-)Betrieb.
- Ab 01.10.2009 wurde das Screening auf tägliche Untersuchungen auch rechtsrheinisch ausgeweitet. Die dafür notwendigen Sach- und Personalkosten werden von Hessen getragen, womit das Land den Einsatz der Messschiffe kompensiert.
- Die Verlegung der Messwasserleitungen 1 und 4 wurde abgeschlossen.
- Auf Kosten des Betreibers EWR wurde die auch durch die Station laufende große Trinkwasserleitung demontiert. Dies führte einerseits zu nicht unerheblichen Störungen im Routinebetrieb (Schmutz, Absperrung bestimmter Bereiche der Betriebsräume), andererseits aber zu einer dauerhaften Erleichterung des Betriebs, da ein störendes Hindernis damit aus dem Weg geräumt war.

3.2.1 Ständige Aufgaben

3.2.1.1 Verwaltung der Rheingütestation

Die Sanierung der alten Nibelungenbrücke wurde 2009 mit der Demontage der diversen Versorgungsleitungen begonnen. Davon betroffen waren auch die Messwasser- und Stromleitungen der RGS-Messstellen 2 und 3. Der Messbetrieb war dadurch seit März auf die Uferentnahmen beschränkt. Für die Überblicksüberwachung wurden mit Unterstützung der Laborschiffe (s. o.) jedoch weiterhin Proben über den gesamten Querschnitt gezogen. Die mit der Demontage und Neuverlegung zusammenhängenden Arbeiten konnten im Berichtszeitraum bis auf wenige Restarbeiten weitgehend abgeschlossen werden.

Nach Beendigung ihrer Elternzeit kehrte eine der in Teilzeit beschäftigten BTAs an ihren Arbeitsplatz zurück. Der seitherigen Elternzeitvertreterin konnten die Aufgaben zur Erweiterung des Screenings übertragen werden.

Die Verträge für die erforderlichen Arbeiten des Hausmeisterdienstes, des Reinigungsdienstes und der Wartungsdienste für Heizung, Klimaanlage und Aufzug wurden fortgeschrieben und erfüllt. Besonderheiten traten nicht auf.

3.2.1.2 Probenahme und Messung der Wasserqualität des Rheins bei Worms

Im Jahre 2009 war eine weitgehend lückenlose Messwasserentnahme möglich, wobei die kontinuierliche Entnahme ab März nur noch für die Uferentnahmen 1 und 4 möglich war. Das Schon 2008 mehrmals ausgefallene Fluoreszenz-Messgerät musste nach irreparablen Schäden endgültig außer Betrieb genommen werden. Die inzwischen 15 Jahre alte UV-Sonde wurde durch ein moderneres Gerät des gleichen Herstellers ersetzt. Die Ausfälle an den anderen Messwasserentnahmen beschränkten sich im Wesentlichen auf die unumgänglichen Wartungsarbeiten an den Pumpen. 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) liefen weitgehend störungsfrei, wobei dafür weiterhin ein nicht unerheblicher Wartungsaufwand notwendig war.

3.2.1.3 Auswertung und Verdichtung der im Stationsbetrieb gewonnenen Daten

Das 2007 neu installierte Prozessleitsystem (PLS) arbeitete nach den 2008 vorgenommenen Anpassungen weitgehend störungsfrei. Es waren im Laufe des Jahres noch einige weitere kleinere Anpassungs- und Erweiterungsarbeiten notwendig.

3.2.1.4 Chemisch-physikalische Überwachung akuter Gewässerverunreinigungen

Die Nähe zu links- und rechtsrheinischen Emittenten und dem rechtsrheinischen Neckarzufluss führte 2009 dazu, dass neben den Biotestalarmen (vgl. 3.2.1.5) und den Screening-Befunden (vgl. Kap. 2.2) in weiteren 12 ausgewerteten Fällen (2008: 14, 2007: 9, 2006: 12, 2005: 16, 2004: 13, 2003: 13, 2002: 9, 2001: 9; 2000: 20 Fälle) Sonderuntersuchungen notwendig waren, die im Zusammenhang mit Betriebsstörungen bzw. Störfällen der Industrie bzw. der Schifffahrt in Verbindung standen. Die umfangreichsten Untersuchungen und Berichte betrafen folgende Ereignisse (näheres s. Tab. 3.2):

- März 2009 MTBE-Befund in NRW: Fließzeitenberechnungen, intensiver Informationsaustausch mit beteiligten Dienststellen;
- Juni 2009: HPN (Hydroxypivalinsäureopentylglycolester) durch Industriebetrieb bei Ludwigshafen/Mannheim: großes Medieninteresse, umfangreiche Analysen und Berichterstattung;
- Oktober 2009: Emission von NaOH durch Industriebetrieb bei Ludwigshafen/Mannheim; Fließzeitenberechnungen, intensiver Informationsaustausch mit beteiligten Dienststellen.

Weitere Fälle sind in Tab. 3.2 aufgeführt.

Die RGS war gemeinsam mit anderen Messstationen regelmäßig mit der Abarbeitung von WAP-Suchmeldungen und Recherchen und begleitenden Informationen und Berechnungen (z. B. Fließzeitenberechnung und Plausibilitätsprüfungen) befasst.

Ein besonderes Augenmerk galt im gesamten Jahr 2009 den Emissionen von Triacetamin (TAA), die rechtsrheinisch festgestellt werden konnten. Hier kam es zu den verschiedensten Kooperationen mit den Kollegen des RP Darmstadt sowie zu Überlegungen und Aktivitäten, die die Aussagekraft der Messungen gerade bei extremen Niedrigwasserständen, wie sie Mitte Oktober / Anfang November 2009 herrschten, zu optimieren. Erste Vorversuche sind durchgeführt worden – die weiterführenden Auswertungen stehen an.

Schließlich wurden 2009 wie in den Vorjahren einige Speicherbecken- bzw. Sicherheitsschaltungen im Bereich der zentralen Abwasserbehandlungsanlage des wichtigsten Emittenten anhand der Online-Messwerte nachvollzogen.

Tabelle 3.2: Sonder-Untersuchungen bzw. -Maßnahmen bei akuten Gewässerverunreinigungen (ohne Screening-Befunde und Biotestalarme) bzw. Anfragen von Unterliegern 2009.

Datum	Anlass	Arbeiten durch RGS
19.01.2009	Leichtölemission durch Leckage eines Tankschiffs zw. Rhein-km 378 und 429	schriftliche Stellungnahme zur Situation der Wasserqualität in Worms
05.02.2009	Iopamidol aus Kläranlage Bibertal-Hegau (CH)	Befundsuche Screening dokumentiert; Informationsaustausch mit Behörden in CH und BaWü
13.02.2009	Diglyme; Suchmeldung nach WAP Rhein durch R6, Antwort durch R2	Analyse von Rückstellproben der RGS; abschließender Vermerk
16.04.2009	MITC, Befund in Bad Honnef auf niedrigem Niveau	Plausibilisierung durch Informationsaustausch mit BASF
17.-21.08.2009	Erhöhung von SAK, Fluoreszenz und Trübung an MWL 4 (rechtsrheinisch)	Sicherung von Rückstellproben; Abgleich mit Screening-Ergebnissen
02.09.2009 ff	ETBE-Befund in Karlsruhe	Dokumentation der Messwerte für Worms, Bericht an LUBW

Datum	Anlass	Arbeiten durch RGS
24.11.2009	Ölfilm ab Rhein-km 344	Spezifische Beobachtung der Online-Parameter und der Biotests
29.11.2009	Ölfilm ab Rhein-km 342	Spezifische Beobachtung der Online-Parameter und der Biotests
25.12.2009	Absenkung pH-Wert linksrheinische Messstelle 1	Plausibilisierung und Zuordnung durch fachlichen Austausch mit BASF (BASF als Quelle auszuschließen)

3.2.1.5 Betreiben von Biotests zur zeitnahen Erkennung unerwünschter Veränderungen der Wasserqualität

bbe-Daphnientoximeter:

In der Überwachung der Messwasserleitung 4 mit dem Daphnientoximeter gab es im Betriebsjahr 2009 längere technisch bedingte Ausfälle. So fiel das Gerät vom 30.12.2008 bis zum 04.02.2009 durch ein defektes Netzteil aus und ist seit dem 22.10.2009 wahrscheinlich bis Ende Januar 2010 wieder außer Betrieb. Die Überwachung der Messwasserleitung 4 wird seit dem 5.11.2009 mit dem Daphnientoximeter 1 gewährleistet. Das Zweikammergerät läuft mit jeweils einer Kammer auf MWL1 und einer Kammer auf MWL4. Nach den vielen altersbedingten Ausfällen des Testsystems ist eine Recheneraufrüstung des Gerätes geplant. Diese soll zur Vermeidung weiterer Ausfallzeiten danach auch bei dem Daphnientoximeter 1 durchgeführt werden.

Über die Ergebnisse wird ausführlich in [Kap. 1.3.4](#) und im [Anhang 1.5](#) berichtet.

3.2.1.6 Screening auf organische Spurenstoffe

Das GC/MS-Screening wurde bis 30.09.2009 durchgehend im bis dato normalen Rhythmus (MWL1: tägliche Probenahme; MWL4: Probenahme über 3 bzw. 4 Tage) an den Entnahmestellen 1 und 4 betrieben. Zum 01.10.2009 wurde das Screening an MWL 4 auf einen täglichen Rhythmus umgestellt. Die dafür notwendigen Sach- und Personalkosten (eine viertel Stelle) werden von Hessen getragen.

Am 16.07.2009 wurde das neue GC-MS-System Thermo ITQ – zunächst im Probemodus – in Betrieb genommen. Eine Reihe von Problemen, die größtenteils, aber noch nicht vollständig von der Lieferfirma behoben werden konnten, erlaubte es bis jetzt nicht, das Gerät in den Routinebetrieb zu nehmen und das alte GCQ-System aufzugeben. Bis auf weiteres laufen deshalb beide Systeme parallel.

Im Lauf des Jahres 2009 wurden schließlich die Festphasen-Anreicherungen mit XAD und LiChrolut EN testweise vorerst parallel betrieben und dann die Festphasenextraktion komplett auf LiChrolut EN umgestellt.

Über die Messergebnisse wird ausführlich in [Kap. 2.2.1](#) berichtet.

3.2.1.7 Durchführung von Analysen im stationeigenen Labor

Bis auf Sonderuntersuchungen auf Stickstoffparameter wurden keine Analysen im stationeigenen Labor durchgeführt.

3.2.1.8 Öffentlichkeitsarbeit zur Rheingütestation in Form von Führungen und Vorträgen

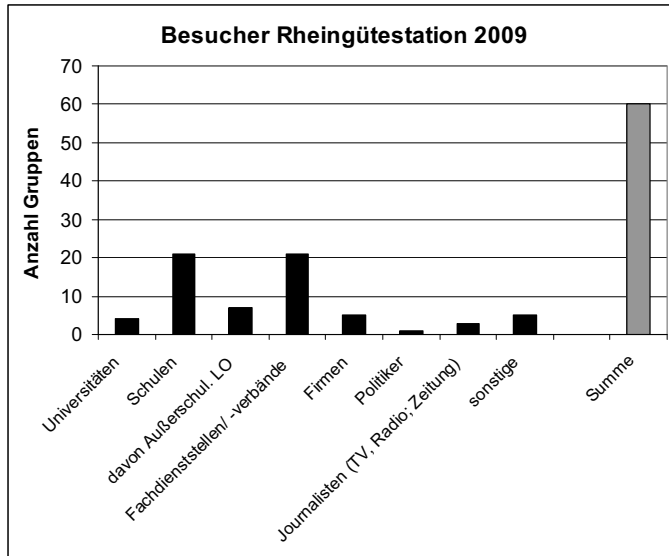


Abb. 3.1:
Besucher in der Rheingütestation 2009

2009 waren mit 60 Gruppen wieder deutlich mehr Besucher als in den Vorjahren die RGS. 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. Zwölfmal – und damit viel häufiger als in den Vorjahren – kamen die Besucher aus dem Ausland. Der RP Darmstadt veranstaltete zwei Arbeitssitzungen in der RGS, der Beirat der RGS tagte zweimal. Zwei TV-Teams (SWR und HR), und einmal Zeitungsjournalisten erarbeiteten Berichte in und über die Rheingütestation, die im Zusammenhang mit der Emission von MITC durch einen großen Industriebetrieb im Herbst 2008 standen. Höhepunkt der Öffentlichkeitsarbeit war der Besuch des rheinland-pfälzischen Ministerpräsidenten Beck mit einer Delegation bestehend aus Umweltministerin Conrad, Landtagsabgeordneten, dem Oberbürgermeister der Stadt Worms und Führungskräften der BASF (siehe auch [Abb. 1, S. 3](#)).

3.2.1.9 Betreuung der Radioaktivitätsmeseinrichtungen im Auftrag des Bundes und des Landes

Die 1996 begonnene Betreuung des Radioaktivitätsmessplatzes durch das Personal der Rheingütestation Worms wurde 2009 entsprechend der vertraglichen Vereinbarung mit dem Bund erfolgreich fortgesetzt.

Die seit September 2007 auf dem Dach der Rheingütestation installierte Messsonde für das Luftqualitätsmessnetz des Landes Rheinland-Pfalz lieferte lückenlos online Messwerte an den Datenrechner des LUWG.

3.2.2 Sonderaufgaben:

3.2.2.1, 2.3, 2.6 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 2009 weitergeführt. Dabei bestätigten sich erneut die mit Beginn des Messjahres 2007 wegen der Außerbetriebnahme der MWL 3 neu eingeführten Abflussfaktoren $MWL1 : MWL2 : MWL4 = 20 : 60 : 20$.

Weil ab Frühjahr 2009 auch die MWL 2 zumindest für die Zeit der Brückensanierung außer Betrieb genommen werden musste, wurden auf der Grundlage der im Dezember 2008 abgeschlossenen Voruntersuchungen nunmehr die Messschiffe MS „Burgund“ (Rheinland-Pfalz) und MS „Max Honsell“ (Baden-Württemberg) für die Probenahmen zur Überblicksüberwachung eingesetzt. Der Einsatz verlief reibungslos, auch dank der direkten Abstimmung der Schiffsbesatzungen. Der Einsatz der Messschiffe ist mit sehr hohem Aufwand verbunden. Nachdem sich Hessen während der Probephase mit

der Übernahme der Laboranalysen beteiligt hatte, leistete das Land ab Herbst 2009 seinen Beitrag durch die Finanzierung einer viertel Stelle (vgl. [Kap. 3.2.1.1](#)).

Die Spül- und Kalibrierzyklen wurden laufend überprüft und ggf. verändert. Die Arbeitsanweisungen wurden vervollständigt ([2.3](#)), wobei insbesondere auf die Bestimmungen der DIN EN ISO 9000 geachtet wurde. Das weiter fortzuschreibende umfangreiche Werk wird weiterhin mit den zuständigen Stellen im LUWG abgestimmt.

3.2.2.2 Spezial- und Sonderuntersuchungen

Im Falle auffälliger Biotestbefunde wurden regelmäßig Rückstellproben einem gesonderten GC/MS-Screening unterzogen, wobei dies in keinem Falle zu auffälligen Ergebnissen führte. Zu den Analysebefunden bei einem Algentestalarm siehe [Kap. 1.3.4.2](#).

Nach sehr ungewöhnlichen Screeningbefunden an der Messstelle 4 (Triacetonamin, vgl. [Kap. 2.2.3](#)), die zudem noch durch Laboranalysen bestätigt wurden, wurde mit Hilfe des Laborschiffs MS „Max Honsell“ versucht, nähere Aufschlüsse über die Ausbreitung der auf der rechten Seite zu registrierenden Abwasserfahnen zu erhalten. Die Messergebnisse wurden in einem Sonderbericht dokumentiert, sind aber noch nicht endgültig interpretierbar. Sie belegten auf jeden Fall die Notwendigkeit der Wiederinbetriebnahme der Messstelle 3.

Auswirkungen bis in die Berichterstattung der überregionalen Presse hatte die Emission von HPN (Hydroxypivalinsäureneopentylglykolester = HPN = Esterdiol 204) durch einen großen Chemiebetrieb im Juni 2009.

Folgende Sonderberichte wurden erstellt:

November 2009: P. Diehl: Fachliche Notwendigkeiten einer Wiederinbetriebnahme der Messwasserleitungen 2 und 3 ab 2012, Teil 1 und 2.

3.2.2.4 Ausrichtung von Tagungen und Vortragsveranstaltungen der Rheingütestation

Näheres ist dem [Abschnitt 3.2.1.8](#) zu entnehmen.

3.2.2.5 Sonstiges

In der RGS arbeiteten 2009 folgende Praktikanten:

01.09.08 - 30.06.09	Tobias Staats, Student Umweltschutz, FH Bingen, Praktikumssemester und Diplomarbeit
12.01. – 23.01.09	Theresa Groebe, Gymnasiastin 12. Klasse, Betriebspraktikum
12.01. – 23.01.09	Thomas Zimmermann, Gymnasiast 12. Klasse, Betriebspraktikum
29.06. – 03.07.09	Fee Strobel, Gymnasiastin 9. Klasse, Betriebspraktikum
29.06. – 09.07.09	Julius Bog, Gymnasiast 9. Klasse, Betriebspraktikum
06.07. – 31.08.09	Omar Allahham, Abt.ltr. im Landw.ministerium Jordanien, Leadership-Training
Ab 01.10.2009	Aileen Kärcher, halbjähriges Betriebspraktikum zur Erlangung der Fachhochschulreife.

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 137. Sitzung Deutschen Rheinschutzkommission wurde die Finanzierung der Gütestelle bis einschließlich 2011 gesichert.

3.3.2 Ständige Aufgaben

3.3.2.1 Aufträge der DK Rhein

Erstellung der Zahlentafeln Rhein 2007

Nach Problemen mit fehlerhaften Rohdaten sowie durch die veraltete EDV verursachten Übermittlungsfehlern konnten die Zahlentafeln 2007 im November 2009 fertig gestellt und versandt werden. Außerdem wurden die Messwerte auf der Internetseite der DK publiziert.

Arbeiten für die IKSR

Der Leiter der Gütestelle organisierte und leitete auf Vorschlag der DK und im Auftrag der IKSR ein Arbeitstreffen der Ersteller von Modellen zum Umsatz von Stickstoff im Rheineinzugsgebiet. Das Fachgespräch soll zu einer verbesserten Bilanzierung der Stoffumsätze führen, damit im zweiten Zyklus des Bewirtschaftungsplans auf verbesserter Datengrundlage geplant werden kann. Die Arbeit wird 2010 fortgesetzt.

Im Rahmen der der Internationalen Arbeitsgruppe „S“, insbesondere als Mitglied der Expertengruppe „Monitoring (Smon)“, beteiligte sich der Leiter der Gütestelle intensiv an der Aus- und Bewertung der Messdaten für den Bewirtschaftungsplan 2010-2015.

Als Berichterstatter für die DK beteiligte sich der Leiter der Gütestelle an der neu einberufenen Expertengruppe „Sana“ (Analytische Qualitätssicherung), die sich u. a. mit der Harmonisierung von nicht genormten Mess- und Analyseverfahren befasst.

Als Vorsitzender der Expertengruppe Sapa (Warn- und Alarmplan Rhein) war der Leiter der Gütestelle maßgeblich an der Erstellung des neuen, ab 01.07.2009 geltenden WAPs beteiligt.

Vorträge außerhalb der eigenen Verwaltung:

Diehl, P., A. Gunatilaka: „Biologische Frühwarnsysteme am Rhein – was können sie leisten?“, 18. Chemisches Kolloquium am 16./17. Juni 2009 in Koblenz; publiziert in: Veranstaltungen der BfG 7/2009, S. 54-58.

Diehl, P.: „Biologische Frühwarnsysteme als Instrument der Gewässerüberwachung an großen Flüssen“, Kurs Umweltanalytik, Hochschule Wädenswil, 25. November 2009.

3.3.3 Sonderaufgaben

3.3.3.1 Konzepterstellung Geschäftsstelle Rhein

Aufgrund der überraschend geäußerten prinzipiellen Bedenken Bayerns auf der 139. DK-Sitzung im April 2009 wurde die Arbeit am Gütestellenkonzept vorläufig eingestellt.

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).

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.

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.

Schwermetalle

Mit der Bezeichnung Schwermetalle wird relativ willkürlich eine Gruppe von Metallen zusammengefasst. Eine eindeutige wissenschaftlich akzeptierte Definition des Begriffes „Schwermetall“ fehlt. Folglich unterscheiden sich Listen von „Schwermetallen“ voneinander, wobei oft auch Halbmetalle wie z. B. Arsen mit eingeschlossen werden. Einige der üblicherweise als Schwermetalle bezeichneten Elemente (bzw. ihre Ionen) sind toxisch, wie z. B. Blei, Cadmium oder Quecksilber. Andere Schwermetalle sind für den Menschen essentiell (z. B. Kupfer, Eisen). Die Schwermetalle gelten als prioritäre Stoffe der EG-Wasserrahmenrichtlinie (WRRL), für die Umweltqualitätsnormen (UQN) festgelegt wurden.

Organische EinzelstoffeLeichtflüchtige Organische Verbindungen

Aus dieser Stoffgruppe sind vor allem drei Typen für die Gewässerüberwachung wichtig: die leichtflüchtigen halogenierten Kohlenwasserstoffe (LHKW), die nichthalogenierten Stoffe Benzol, Toluol und Xylol, sowie die dem Benzin zugefügten Substanzen MTBE und ETBE. Die LHKW werden in vielfältiger Weise eingesetzt, z. B. für die Metallentfettung, die Reinigung von Textilien oder Leiterplatten oder als Grundstoffe zur Synthese weiterer organischer Verbindungen. Aufgrund ihrer hohen Persistenz und ihrer physikalisch-chemischen Eigenschaften sind Boden- und Grundwasserverunreinigungen mit LHKW weit verbreitet. Aus Oberflächengewässern gasen sie in der Regel relativ schnell aus. Einige leichtflüchtige Verbindungen, z. B. Benzol, sind hochgradig kanzerogen.

Methyl-tert-butylether (MTBE) und Ethyl-tert-butylether (ETBE) gehören zu den meistproduzierten organischen Verbindungen. Die weltweite Jahresproduktion von MTBE 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). MTBE und ETBE sind zwar ungiftig, beeinträchtigen aber schon in geringer Konzentration die sensorische Qualität von Trinkwasser. Wegen der steuerlichen Förderung von sog. Bio-Treibstoffen wird MTBE zunehmend durch ETBE ersetzt. Eine Reihe von leichtflüchtigen Substanzen wurden als „prioritäre Stoffe“ nach WRRL definiert, für die Umweltqualitätsnormen (UQN) festgelegt wurden.

Schwerflüchtige 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-WRRL umgesetzt wird, z. B. über die Definition als „prioritärer“ bzw. „rheinrelevanter“ Stoff und die Festle-

gung von UQN. Einige sind als rhein-relevant festgelegt worden. 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-Wasserrahmenrichtlinie umgesetzt wird, insbesondere durch die Festlegung von UQN. Einige sind als rhein-relevant festgelegt worden. Innerhalb der IKSr wurden für eine Reihe von Stoffen auch Zielvorgaben formuliert.

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.

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 bbe-Daphnientoximeter (an den Messwasserleitungen 1 und 4) und, ein DF-Algentest (an Messwasserleitung 1) betrieben.