



im Landesamt für Umwelt, Wasserwirtschaft
und Gewerbeaufsicht Rheinland-Pfalz

Tätigkeitsbericht 2008

Teil 1 Arbeitsbericht

Baden-Württemberg



Hessen



Rheinland-Pfalz





im Landesamt für Umwelt, Wasserwirtschaft
und Gewerbeaufsicht Rheinland-Pfalz

Tätigkeitsbericht 2008

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 Andreas Werner

06/2009

Worms, November 2009

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 deutlich veränderten Rahmenbedingungen, konnte das vereinbarte Mess- und Untersuchungsprogramm auch im 13. 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. Gleichzeitig wird aus ihnen deutlich, wie sich die Rheinwasserqualität einerseits weiter verbessert hat, andererseits auch immer noch schädlichen Einflüssen ausgesetzt ist. Erfreulich ist, dass es für eine ganze Reihe von Messgrößen so günstige Messwerte gegeben hat wie noch nie in den vergangenen Jahrzehnten.

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 November 2009

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
1.3.2.2.1 Vorbereitung des Einsatzes der Messschiffe ab Herbst 2008	9
1.3.2.2.2 Sonderuntersuchungen bei Schadensereignissen	9
1.3.3 Erläuterungen zu den Ergebnissen	10
1.3.3.1 Kontinuierliche Messungen	10
1.3.3.1.1 Wassertemperatur	10
1.3.3.1.2 Elektrische Leitfähigkeit	10
1.3.3.1.3 pH-Wert	11
1.3.3.1.4 Sauerstoffgehalt	11
1.3.3.1.5 Fluoreszenz	12
1.3.3.1.6 SAK 254	12
1.3.3.1.7 Trübung	12
1.3.3.2 Laboruntersuchungen E14, E28, 14M und 28M	13
1.3.3.2.1 Allgemeines zu den anorganischen Kenngrößen	13
1.3.3.2.2 Chlorid	13
1.3.3.2.3 Ammonium-Stickstoff	13
1.3.3.2.4 Nitrit-Stickstoff	14
1.3.3.2.5 Nitrat-Stickstoff	14
1.3.3.2.6 Gesamt-Stickstoff	14
1.3.3.2.7 Ortho-Phosphat-Phosphor	15
1.3.3.2.8 Gesamt-Phosphor	15
1.3.3.2.9 Sulfat	15
1.3.3.2.10 DOC, TOC	15
1.3.3.2.11 AOX	16
1.3.3.2.12 Alkali- und Erdalkalimetalle	16

	Seite	
1.3.4	Biotests	17
1.3.4.1	Daphnientoximeter	17
1.3.4.2	Algentest	22
1.3.4.3	Biotest Alarmklassen (Schema) für das bbe Daphnientoximeter und den DF-Algentest	23
ABSCHNITT 2	Organische Spurenstoffe (Analytik) und GC/MS-Screening	25
2.1	Organische Mikroverunreinigungen	25
2.1.1	Messwerte des Routine-Programms 2008	25
2.1.2	Vergleich 2008 mit 2007	27
2.1.2.1	Komplexbildner	27
2.1.2.2	Schwerflüchtige organische Einzelsubstanzen	27
2.1.2.3	PSM-Wirkstoffe	28
2.1.2.3.1	Triazine und Phenylharnstoffe	28
2.1.2.3.2	Phenoxyalkancarbonsäuren und weitere Herbizide sowie Arzneimittelwirkstoffe	28
2.1.3	Vergleich mit den Umweltqualitätsnormen (UQN) nach EU-WRRL	28
2.1.4	Zusammenfassung	28
2.2	GC/MS-Screening	30
2.2.1	GC/MS-Screening an den Messwasserleitungen 1 und 4	30
2.2.2	Kurzbeschreibung der Methoden	30
2.2.2.1	Aktuelle Screening-Methode an der Messwasserleitung 1	30
2.2.2.2	Aktuelle Screening-Methode an der Messwasserleitung 4	31
2.2.3	Ergebnisse	31
ABSCHNITT 3	Laufende Geschäfte	35
3.1	Einleitung	35
3.2	Messtation	36
	Grundsätzliches	36
3.2.1	Ständige Aufgaben	36
3.2.1.1	Verwaltung der Rheingütestation	36
3.2.1.2	Probenahme und Messung der Wasserqualität des Rheins bei Worms	36
3.2.1.3	Auswertung und Verdichtung der im Stationsbetrieb gewonnenen Daten	37

	Seite
3.2.1.4 Chemisch-physikalische Überwachung akuter Gewässerverunreinigungen	37
3.2.1.5 Betreiben von Biotests zur zeitnahen Erkennung unerwünschter Veränderungen der Wasserqualität	38
3.2.1.6 Screening auf organische Spurenstoffe	39
3.2.1.7 Durchführung von Analysen im stationeigenen Labor	40
3.2.1.8 Öffentlichkeitsarbeit zum Thema Rheingütestation in Form von Führungen und Vorträgen	40
3.2.1.9 Betreuung der Radioaktivitätsmessenrichtungen im Auftrag Bundes	41
3.2.2 Sonderaufgaben	41
3.2.2.1, 2.3., 2.4 Sonderaufgaben im Zusammenhang mit der Optimierung der Stationstechnik	41
3.2.2.2 Spezial- und Sonderuntersuchungen	41
3.2.2.5 Ausrichtung von Tagungen und Vortragsveranstaltungen der Rheingütestation	42
3.2.2.6 Sonstiges	42
3.3 Gütestelle	42
3.3.1 Aufgaben	42
3.3.2 Ständige Aufgaben	42
3.3.2.1 Erstellung der Zahlentafeln Rhein 2006	42
3.3.2.2 Erstellung der Zahlentafeln Rhein 2007	42
3.3.2.3 Pflege der Zahlentafeln im Internet	42
3.3.2.4 Weitere Aufgaben	43
3.3.2.5 Öffentlichkeitsarbeit zum Thema Gütestelle Rhein (Vorträge usw.)	43
3.3.3 Sonderaufgaben	43
3.3.3.1 Sonderberichte der Gütestelle	43
3.3.3.2 Konzepterstellung Geschäftsstelle Rhein	43
ABSCHNITT 4 Erläuterungen zu den Kenngrößen	45

Hinweis: 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 2008

TEIL 1 ARBEITSBERICHT

ZUSAMMENFASSUNG

Die von den drei Bundesländern Baden-Württemberg, Hessen und Rheinland-Pfalz gemeinsam betriebene Rheingütestation Worms legt hiermit ihren Tätigkeitsbericht 2008 vor. Trotz der aufgrund der Mittelkürzungen deutlich veränderten Rahmenbedingungen, konnte das vereinbarte Mess- und Untersuchungsprogramm auch im 13. 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 2008 war bei den kontinuierlich arbeitenden und an ein automatisches Alarmierungssystem angeschlossenen Biotests, nämlich den beiden neu eingeführten 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.

In der Übersichtsanalytik (GC/MS-Screening) war die Zahl auffälliger Befunde gegenüber den Vorjahren weiter leicht zurück gegangen. Alarme der Stufe „Gelbe Lampe“ wurden nicht registriert. Rechtsrheinisch wurde die „Gelbe Lampe Hessen“ ($> 1 \mu\text{g/L}$) mehrfach überschritten, vor allem für die aus bekannten Quellen stammende Substanz Triacetonamin. Diese Substanz war auch dafür verantwortlich, dass am 30.12.2008 sogar einmal die Meldeschwelle „Rote Lampe“ überschritten wurde. Die zuständigen Behörden aktivierten daraufhin das Warn- und Alarmsystem Rhein mit der höchsten Stufe „Warnung“. Nach Aufklärung der exakten Zusammenhänge konnte jedoch schon am 05.01.2009 wieder „Entwarnung“ gegeben werden.

Auf eine Emission des Stoffes MITC durch einen bedeutenden Industriebetrieb im Oktober 2008 wurden die zuständigen Stellen am Oberrhein erst durch einen Analysebefund in Nord-

rhein-Westfalen aufmerksam. Die daraufhin eingeleiteten intensiven Recherchen der Rheingütestation trugen maßgeblich dazu bei, dass der emittierende Betrieb eindeutig identifiziert werden konnte. Die unbeabsichtigte Einleitung fand große Resonanz in den Medien, auch hinsichtlich der Rolle und der Möglichkeiten der Rheingütestation. Noch im Herbst 2008 wurden daraufhin die Weichen gestellt, die Möglichkeiten der zeitnahen Überwachung in Worms auszuweiten und zu verbessern. Über die Umsetzung wird im Tätigkeitsbericht 2009 berichtet werden.

Das Trendmessprogramm der Rheingütestation Worms entsprach dem schon 2007 umfassend revidierten Messprogramm und war an das zur Überblicksüberwachung dienende Internationale Rheinmessprogramm Chemie angelehnt. Die Ergebnisse in Worms bestätigen im Wesentlichen den allgemeinen Befund: der Strom ist hinsichtlich der meisten untersuchten Kenngrößen chemisch nur noch mäßig belastet. Für Ammonium-Stickstoff wurde erstmals die Chemische Gewässergüteklasse I erreicht.

Mit der Revision des Messprogramms ging auch einher, dass seit 2007 Analysen für organische Spurenstoffe nicht mehr getrennt für die verschiedenen Messwasserleitungen durchgeführt werden. Der allgemeine Trend zur Abnahme bei Anzahl und Konzentration der verschiedenen untersuchten organischen Spurenstoffe setzte sich fort. Wie im Vorjahr war die Zahl der festgestellten organischen Mikroverunreinigungen gering. Allerdings wurden wiederum leichtflüchtige organische Spurenstoffe sowie einige Phenolverbindungen – wenn auch in niedrigen Konzentrationen – gefunden. Die Treibstoff-Additiva MTBE und ETBE wiesen dabei die höchsten Konzentrationen bis zu 0,28 µg/L auf. Eine Überprüfung der Umweltqualitätsnormen für die untersuchten prioritären, prioritären gefährlichen und rheinrelevanten Stoffe bestätigt jedoch die trotz der Nähe bedeutender Einleitungen relativ geringe Belastung des Stroms.

Die Rheingütestation war auch 2008 wiederum das Ziel von Besuchern aus aller Welt. 58 Gruppen, davon 7 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 wurde die Rheingütestation genutzt, denn zwei Gremien nutzten den Info-Raum zu Arbeitssitzungen. Gerne angenommen wurde auch das neu etablierte Angebot als Außerschulischer Lernort mit fünf Lernstationen, an denen die Schülerinnen und Schüler unter Aufsicht, jedoch weitestgehend eigenständig experimentieren konnten. Höhepunkt der Öffentlichkeitsarbeit war das „Brückenfest“ aus Anlass der Einweihung der neuen Rheinbrücke am 13. September 2008. Die Rheingütestation beteiligte sich daran mit einem Tag der offenen Tür, bei dem u. a. 12 Besuchergruppen durch die Station sowie die eigens erstellte Ausstellung geführt wurden.

EINFÜHRUNG



Abb. 1: Im September 2008 wurde die neue Rheinbrücke mit einem großen Brückenfest eingeweiht. Die Rheingütestation beteiligte sich mit einem Tag der offenen Tür.

Die Rahmenbedingungen des Messbetriebs – insbesondere die Beschränkung auf die Wasserentnahme an nur noch drei Stellen über den Rheinquerschnitt – hatten sich gegenüber 2007 nicht verändert. Auch das Messprogramm entsprach weitgehend dem des Vorjahres, als die Rheingütestation in das Überblicksmessprogramm nach EG-Wasserrahmenrichtlinie (WRRL) aufgenommen worden war. Einige weniger relevante Stoffe (z. B. Schwermetalle, Phenole) wurden allerdings für dieses Jahr aus dem Programm gestrichen. Wie in den meisten Jahren zuvor konnte das Messprogramm über das ganze Jahr hinweg weitgehend lückenlos bearbeitet werden.

Der hier vorliegende **TEIL 1** des Berichts referiert die Ergebnisse der kontinuierlichen Messungen sowie der im Laufe des Jahres gewonnenen Daten aus Laboranalysen. 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. Die Ergebnisse des GC/MS-Screenings werden in einem eigenen Bericht getrennt veröffentlicht.

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

Im ABSCHNITT 4 schließlich werden die wichtigsten Kenngrößen näher erläutert.

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

ABSCHNITT 1

KONTINUIERLICHE MESSUNGEN, SUMMENKENNGRÖSSEN, ANORGANISCHE KENNGRÖSSEN UND BIOTESTS

1.1 ALLGEMEINES

2008 konnten die Messprogramme hinsichtlich der chemischen Analytik weitgehend lückenlos bearbeitet werden. Die kontinuierlichen Messungen waren nur an wenige Tagen unterbrochen, wenn die aufgrund der örtlichen Abfluss- und Strömungsverhältnisse mechanisch stark beanspruchten Messwasserpumpen ausfielen und nicht sofort repariert werden konnten. Außerdem gab es am Beginn des Jahres wenige Lücken in den Daten, die durch die Umstellung auf ein neues Prozessleitsystem bedingt waren. Diese Lücken konnten jedoch größtenteils durch die Messung in Einzelproben geschlossen werden.

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 31.12.2007 bis 28.12.2008.

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 2910 m³/s am 25.04.2008. Es gab aber kein ausgesprochenes Hochwasser-Ereignis. Das Jahr 2008 wies mehr Perioden niedriger Abflüsse (< 1000 m³/s) auf als das Jahr 2007. Der niedrigste Abfluss lag mit 788 m³/s im Februar (26.-27.02.2008) und damit deutlich höher als das Minimum 2007. Der Mittelwert der täglichen Abflusswerte und der Mittelwert der Periodenmittel lagen mit jeweils 1370 m³/s 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) Das Abflussverhältnis von Rhein und Neckar betrug durchschnittlich rund 12:1.

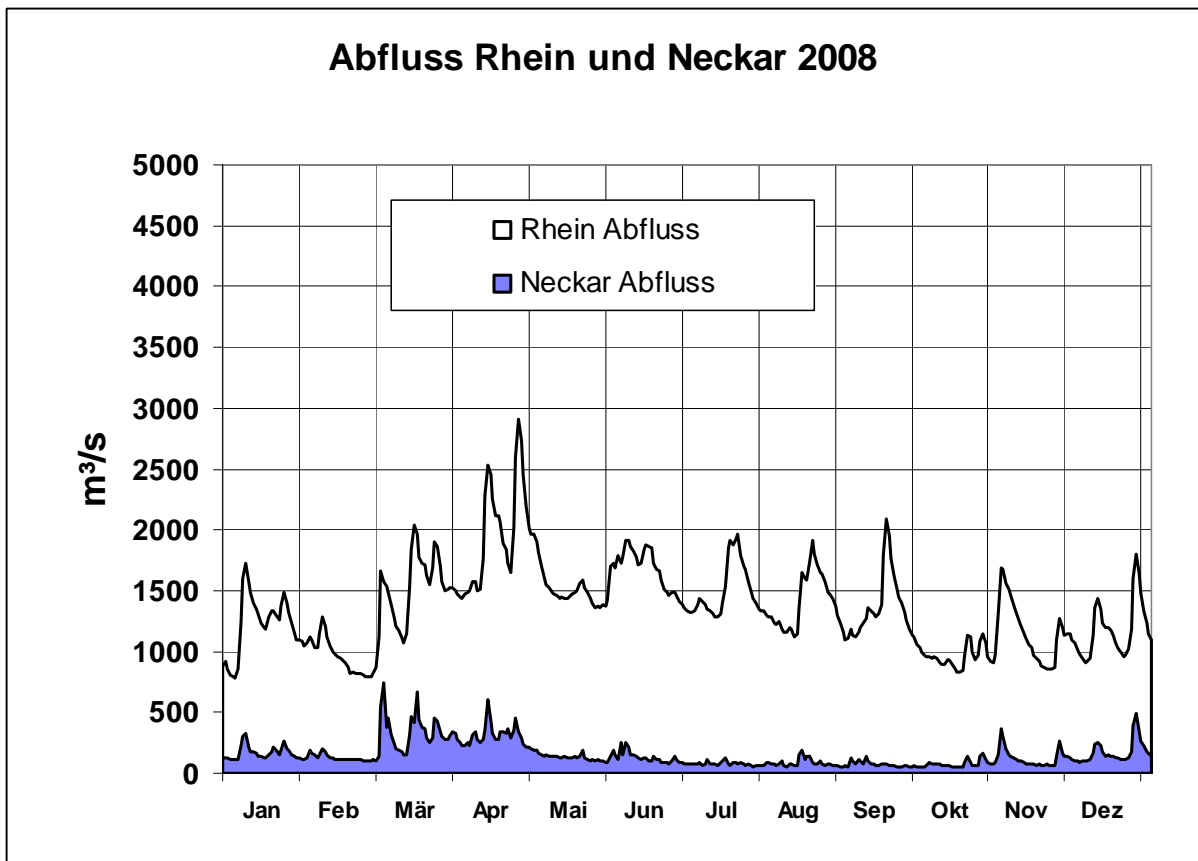


Abb. 1.2.1: Abfluss des Rheins und des Neckars bei Worms 2008

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

1.3 BETRIEBSERGEBNISSE

1.3.1 Das Messprogramm

Tab. 1.3.1: Das Messprogramm 2008 der RGS Worms

Beschluss 41. Beiratssitzung						11.12.2007						
Messprogramm 2008						Worms						
	Status IKSR/EU (Legende unten*)	PN-Art (z.B. E14, 28M usw.)	Bemerkungen	Zyklus*	Analysen- labor		Status IKSR/EU (Legende unten*)	PN-Art (z.B. E14, 28M usw.)	Bemerkungen	Zyklus*	Analysen- labor	
Allgemeine Leitkenngroßen						Amin- und Anilinverbindungen:						
Abfluss		K		1	LUWIG Mainz	3,4-Dichloranilin	1, 3	28M	ab Demontage MWL2 E28	1	TZW Karlsruhe	
Wassertemperatur		K		1		2,4-Dimethylanilin	3	28M	E28	1		
Gelöster Sauerstoff		K		1		2,6-Dimethylanilin	3	28M	E28	1		
Sauerstoff-Sättigung		-		1		N,N,-Dimethylanilin	28M	E28	E28	1		
pH		K		1		Schwerflüchtige Einzelstoffe:						
Elektrische Leitfähigkeit abfiltrierbare Stoffe/		K - (K Trbg.)		1		1,2-Dichlorbenzol	3	28M	ab Demontage MWL2 E28	1		
Eutrophierende Stoffe						1,3-Dichlorbenzol	1, 3	28M	E28	1		
Ammonium-Stickstoff	1, 2	E14		1		1,4-Dichlorbenzol	1, 3, 4, 5	28M	E28	1		
Nitrit-Stickstoff		E14		1		1,2,4-Trichlorbenzol	1, 5	28M	E28	1		
Nitrat-Stickstoff		E14		1		1,3,5-Trichlorbenzol		28M	E28	1		
Gesamtstickstoff		E14		1		Nitrobenzol		28M	E28	1		
Orthophosphat-Phosphor		E14		1		4-Nitrotoluol		28M	E28	1		
Gesamt-Phosphor	1	E14		1		2-Amino-4-Nitrotoluol		28M	E28	1		
Summenkenngroßen						TCEP	6	28M	E28	1		
TOC		E28		1	TCEP	6	28M	E28	1			
DOC		E28		1	TCPP	6	28M	E28	1			
AOX	1	E28		1	Carbamazepin	6	28M	E28	1			
Anorganische Stoffe						4-Chloranilin	1, 2, 3	28M	E28	1		
Sulfat		E28	ab Demontage MWL2	1	Hexachlorbutadien	1, 3, 4g	28M	E28	1			
Chlorid		14M		1	Chlorinsektizide							
Kalium		28M	E28	1	Endosulfan (alpha-, beta-Endosulfan)	1, 3, 4, 5	E28		1			
Natrium		28M	E28	1	p-HCH	4g	E28		1			
Calcium		28M	E28	1	Hexachlorbenzol		E28		1			
Magnesium		28M	E28	1	LKW							
Komplexbildner:						1,2-Dichlorethan	1, 3, 4	E28		1		
EDTA	6	28M	ab Demontage MWL2 E28	1	Dichlormethan	3, 4	E28		1			
NTA	6	28M	E28	1	Trichlormethan	1, 3, 4	E28		1			
DTPA	6	28M	E28	1	MTBE	6	E28		1			
Triazine und weitere Einzelstoffe:						ETBE	6	E28		1		
Atrazin	1, 3, 4, 6	28M	ab Demontage MWL2 E28	1	Legende*							
Desethylatrazin	6	28M	E28	1	1	= rhein-relevanter Stoff gem. IKSR bzw.						
Sinrazin	1, 4, 6	28M	E28	1	2	= Rhein-relevante Stoffe nach Anlage VIII						
TPPO	6	28M	E28	1	3	= Stoffe der Anhänge I und II der						
AIPA		28M	E28	1		EU-Richtlinie 76/464/EWG						
Phenylharnstoffderivate:						4, 4g	= Prioritäre (gefährliche) Stoffe (Anlage X					
Chlortoluron	2, 6	28M	ab Demontage MWL2 E28	1	5	= OSPAR list of chemicals for priority						
Isoproturon	1, 4, 6	28M	E28	1	6	= Trinkwasser-relevante Stoffe (nach						
Diuron	1, 4, 6	28M	E28	1	Phenoxyalkancarbonsäuren:							
Phenoxyalkancarbonsäuren:						2,4-D	1, 3	28M	E28	1		
MCPA	2, 3	28M	E28	1	MCPA	2, 3	28M	E28	1			
Mecoprop	2, 3	28M	E28	1	Mecoprop	2, 3	28M	E28	1			
Bentazon	1, 2, 3	28M	E28	1	Bentazon	1, 2, 3	28M	E28	1			

* 1=jährlich, 6=6-jährlich

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 musste das Messprogramm auch den geforderten Einsparmaßnahmen weiter angepasst werden. Demzufolge wurde auch 2008 u. a. auf die getrennte Analyse aus den verschiedenen Messsträngen verzichtet (z. B. 2006 noch Ammonium- und Gesamt-N sowie AOX). Schließlich wurde – außer für die anorganischen Stickstoff- und Phosphorverbindungen (weiterhin 14-Tages-Rhythmus) – durchweg ein 28-täglicher Probenahmerhythmus festgelegt. Weil die Messwasserleitung 2 2008 noch nicht demontiert werden musste, kam die im Messprogramm hinterlegte Option der durchgehenden Umstellung auf Einzelproben (E28) noch nicht zum Tragen.

1.3.2 Messtechnik und Darstellung

1.3.2.1 Routinemessungen

1.3.2.1.1 Kontinuierliche Messungen

In den 3 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 sowohl für jede einzelne Messwasserleitung als auch als gewichteter Mittelwert über den Rheinquerschnitt aufgeführt. Die neu definierten Abflussfaktoren $MWL1:MWL2:MWL4 = 20:60:20$ wurden 2008 laufend überprüft und durchweg bestätigt.

Die Messgeräte für die Kenngrößen Trübung, Spektraler Absorptionskoeffizient bei 254 nm (SAK 254) und Fluoreszenz (Anregung bei 546 nm, Abstrahlung bei 590 nm: Rhodamin-Fluoreszenz) werden alternierend halbstundenweise mit dem Messwasser aus einer anderen Leitung beschickt, so dass innerhalb von 90 Minuten der gesamte Rheinquerschnitt erfasst wird (sog. Chargenmessungen). Das Fluoreszenzgerät fiel jedoch so oft aus, dass die Messwerte keiner weitergehenden Auswertung unterzogen werden konnten.

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 zu entnehmen.

Die Proben wurden entweder als 14- bzw. 28-tägliche Einzelproben (E14, E28) oder als 28-Tages-Mischproben (28M) gewonnen, über den Rheinquerschnitt entsprechend den Abflussfaktoren ($MWL1:MWL2:MWL4 = 20:60:20$) vereinigt und den Laboren nach angemessener Konservierung zugestellt.

1.3.2.2 Sonderuntersuchungen

1.3.2.2.1 Vorbereitung des Einsatzes der Messschiffe ab Herbst 2008

Wenn ab Frühjahr 2009 im Zuge der Sanierung der Nibelungenbrücke die MWL2 demontiert wird, ist geplant, die für die Überblicksüberwachung notwendigen Proben von den Messschiffen der Länder Baden-Württemberg („MS Max Honsell“) und Rheinland-Pfalz („MS Burgund“) nehmen zu lassen. Zur Vorbereitung dieser Einsätze wurden seit Mitte 2007 Vergleichsuntersuchungen durchgeführt. Dazu wurden Proben beider Messschiffe sowie der RGS selbst parallel durch ein vom Hessischen Landesamt für Umwelt und Geologie (HLUG) beauftragtes Labor analysiert. Die Sonderuntersuchung wurde 2008 abgeschlossen und im Juli in einem Zwischenbericht sowie im Dezember mit dem Abschlussbericht ausgewertet und dokumentiert.

Der Abschlussbericht fasst zusammen:

Der Rhein bei Worms weist im Querprofil eine hohe Inhomogenität auf. Mit den Messwasserleitungen 1 und 4 allein ist keine repräsentative Überwachung des Rheins möglich. Es ist zusätzlich der Einsatz eines Messschiffes notwendig, um auch von der Strommitte die unverzichtbaren Proben zur Erfassung des Belastungszustandes des Rheins bei Worms zu erhalten. Die Ergebnisse zeigen, dass so bei hohem Aufwand zumindest übergangsweise eine repräsentative Beprobung des Rheins (Stichproben) möglich ist, die zu Zwecken der Überblicksüberwachung genutzt werden kann. Allerdings können weitere Aufgaben der RGS zu Zwecken der Trend- und Alarmüberwachung hiermit nicht erfüllt werden, die eine kontinuierlich Beprobung auch der Strommitte erfordern.

1.3.2.2.2 Sonderuntersuchungen bei Schadensereignissen

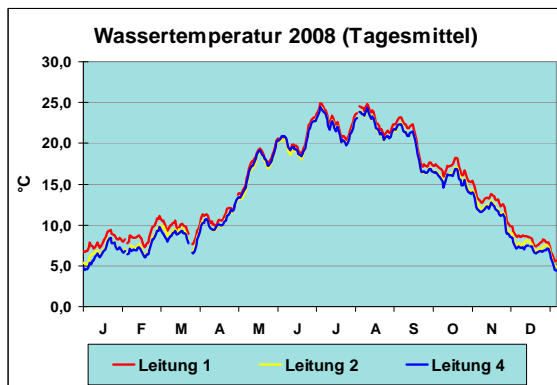
Die im Zusammenhang mit bekannt gewordenen Schadensereignissen, stationsinternen Biotest-Alarmen, aber auch Fragestellungen zur Qualitätssicherung im RGS-Labor durchgeführten Sonderuntersuchungen mit Analysen im stationseigenen Labor bzw. mit Fremdvergabe der Wasserproben sind nicht Gegenstand dieses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

1.3.3 Erläuterungen zu den Ergebnissen

1.3.3.1 Kontinuierliche Messungen

1.3.3.1.1 Wassertemperatur (Anhang 1.2.2.1, 1.2.2.2)

Die Einflüsse der Industrie-Abwasserfahne (MWL 1, linksrheinisch) und der Mündungsfahne des Neckars (MWL 4, rechtsrheinisch) waren das ganze Jahr über, vor allem aber in der zweiten Jahreshälfte zu registrieren. Fast regelmäßig lag die Temperatur linksrheinisch über der an den anderen Entnahmestellen. Besonders von Mai bis Juli erwärmte der Neckar den Rhein 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 (24,9 °C links) wurde schon im Juli gemessen. Der relativ kühle Sommer ließ dann keine weitere Zunahme der Wassertemperatur zu.

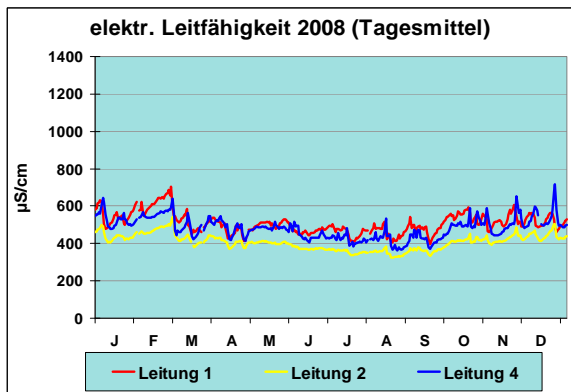


Mittelwert der Periodenmittel: 14,2 °C
 Maximalwert: 24,9 °C (MWL 1, 02.07. 2008)
 Minimalwert: 4,4 °C (MWL 4, 31.12.2008)

Abb. 1.3.1: Wassertemperatur, Jahresgang 2008

1.3.3.1.2 Elektrische Leitfähigkeit (Anhang 1.2.3.1, 1.2.3.2)

Die Leitfähigkeit ist seit September 2002 nach der Einstellung der Arbeit in den elsässischen Kaliminen nicht mehr durch den Wochenrhythmus geprägt. Der Einfluss der Industrie-Abwasserfahne machte sich jedoch weiterhin linksrheinisch durch stets höhere Messwerte als an den anderen Entnahmestellen bemerkbar. Rechtsrheinisch war sie insbesondere bei niedrigen Abflüssen durch den Neckar und die diversen Emissionen im Raum Mannheim gegenüber der linken Rheinseite (MWL 1) oder der Flussmitte (MWL 2) erhöht.

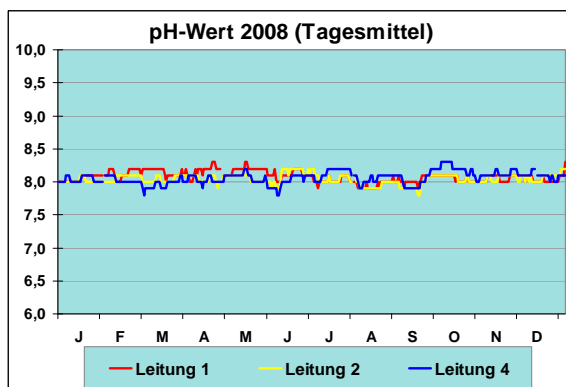


Mittelwert der Periodenmittel: 442 µS/cm
 Maximalwert: 717 µS/cm (MWL 4, 12.12.2008)
 Minimalwert: 324 µS/cm (MWL 2, 19.08.2008)

Abb. 1.3.2: elektr. Leitfähigkeit, Jahresgang 2008

1.3.3.1.3 pH-Wert (Anhang 1.2.4.1, 1.2.4.2)

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

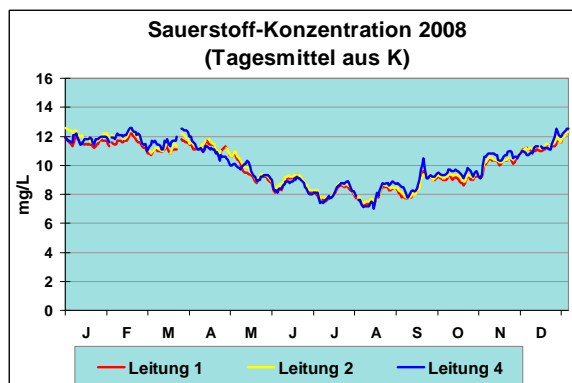


Mittelwert der Periodenmittel: 8,0
 Maximalwert: 8,3 (MWL 1, 4, Okt. u. Dez 08)
 Minimalwert: 7,8 (MWL 2, 4, Mrz. u. Sep. 08)

Abb. 1.3.3: pH-Wert, Jahresgang 2008

1.3.3.1.4 Sauerstoffgehalt (Anhang 1.2.5.1 bis 1.2.5.3)

Der Sauerstoffgehalt blieb über den gesamten Beobachtungszeitraum recht hoch. Selbst bei den höheren Wassertemperaturen im Sommer sank der Sauerstoffgehalt nicht unter 7,0 mg/L. Rechtsrheinisch war in den Sommermonaten – bedingt durch Algenblüten im staugeregelten Neckar – ein deutlicher Tagesrhythmus zu registrieren. Anhang 1.2.5.3 verdeutlicht, wie stark der Sauerstoffgehalt von der Wassertemperatur abhing. Die Kurven verlaufen durchgehend fast spiegelbildlich. Insgesamt war die Sauerstoffsituation 2008 ähnlich gut wie in den Vorjahren.



Mittelwert der Periodenmittel:	10,1 mg/L
Maximalwert:	12,6 mg/L (MWL 2, 4, Jan/Feb 08)
Minimalwert:	7,0 mg/L (MWL 4, 12.08. 2008)
10-Perzentil	8,1 mg/L im Querschnitt
⇒	Chem. Gewässergüteklasse nach LAWA: I-II
Transport:	13,3 kg/s

Abb. 1.3.4: Sauerstoffgehalt, Jahresgang 2008

1.3.3.1.5 Fluoreszenz (Anhang 1.2.6.1, 1.2.6.2)

Wegen mehrerer Defekte musste das Fluorometer über weite Strecken des Jahres außer Betrieb genommen werden. Auf eine Darstellung von Messwerten wird deshalb hier verzichtet.

1.3.3.1.6 SAK 254 (Anhang 1.2.7.1, 1.2.7.2)

Der SAK zeigte in allen 3 verbliebenen Leitungen einen Verlauf, der weitgehend den Abflussverhältnissen folgte. Fast jede der Abflussspitzen führte auch zu SAK-Spitzenwerten. Dabei war diese nach einer länger andauernden Phase niedriger Abflüsse Anfang März besonders intensiv. Deutliche Erhöhungen gab es auch bei starken Regenereignissen. Parallel dazu erhöhte sich auch die Trübung, was darauf schließen lässt, dass die Erhöhungen des SAK durch naturbürtige Stoffe, wie z. B. Huminstoffe, und nicht durch anthropogene Stoffe verursacht wurde. Eine eindeutig nur anthropogenen Ursachen zuzurechnende SAK-Erhöhung war 2008 nicht zu registrieren.

Mittelwert der Periodenmittel:	6,1 1/m
Maximalwert:	47,0 1/m (MWL 4, 03.03.2008)
Minimalwert:	1,4 1/m (MWL 1, 21.04. 2008)

1.3.3.1.7 Trübung (Anhang 1.2.8.1, 1.2.8.2)

Die Trübung wurde erwartungsgemäß in allen 3 verbliebenen Messwasserleitungen in unterschiedlichem Maße zum einen durch Regenereignisse 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 war im Allgemeinen die Trübung stärker als linksrheinisch und in der Mitte.

Mittelwert der Periodenmittel:	13,6 TE/F
Maximalwert:	146 TE/F (MWL 4, 03.03.2008)
Minimalwert:	4,1 TE/F (MWL 2, 01.01.2008)

1.3.3.2 Laboruntersuchungen E14, E28, 14 M und 28M

1.3.3.2.1 Allgemeines zu den anorganischen Kenngrößen (Anhang 1.3.1 bis 1.4.11)

Im Jahre 2008 konnte das komplette Messprogramm abgearbeitet werden. Alle Kenngrößen wurden im Zentrallabor des Landesamts für Umwelt, Wasserwirtschaft und Gewerbeaufsicht Rheinland-Pfalz analysiert.

1.3.3.2.2 Chlorid (Anhang 1.3.1)

Die Konzentration an Chlorid hat sich gegenüber dem Rekord-Minimum 2007 noch einmal leicht verringert. Dieser Befund rechtfertigte nachträglich die Extensivierung der Überwachung, die nun durch 14-Tages-Mischproben aus einer gewichteten Mischprobe über den Querschnitt bestand. Da das 90-Perzentil wie in den drei Vorjahren über den Querschnitt gerechnet deutlich unter 50 mg/L lag, konnte der Rhein 2008 der Chemischen Gewässergüteklasse I-II zugeordnet werden.

Mittelwert der Periodenmittel:	34 mg/L.
Maximalwert:	44 mg/L (4. Periode, Februar 2008)
Minimalwert:	26 mg/L (17. Periode, August 2008)
90-Perzentil:	40 mg/L ⇒ Chem. Gewässergüteklasse nach LAWA: I-II
Transport:	45 kg/s

1.3.3.2.3 Ammonium-Stickstoff (Anhang 1.4.1)

Bis 2001 hatte die Konzentration an Ammonium-Stickstoff an der linksrheinischen Entnahmestelle 1 regelmäßig deutlich (bis zu 8-fach) über den Werten an den anderen Probestellen gelegen. Darin hatte sich der Einfluss der Abwasserfahne der Industrie-Kläranlage mit ihrer bis zum Beginn des Umbaus 1998 nur unzureichenden Nitrifizierung widerspiegelt. Der Abschluss des Umbaus 2001 war recht schnell an der Abnahme der Messwerte für Ammonium-Stickstoff zu spüren. Im Jahre 2006 hatte die Ammonium-N-Konzentration linksrheinisch im Wesentlichen auf gleichem Niveau wie an den anderen Probestellen gelegen. Deshalb wird seit 2007 auf die getrennte Analyse aus allen 3 Leitungen verzichtet. Die Ammonium-N-Konzentration war mit einem Mittelwert von 0,01 µg/L und zahlreichen Messwerten unter der Bestimmungsgrenze so niedrig wie noch nie seit Beginn der Messungen in Worms. Die Chemische Gewässergüteklasse lag somit erstmals bei I.

Mittelwert:	0,01 mg/L	Minimalwert:	< 0,01 mg/L (mehrfach)
Maximalwert:	0,08 mg/L (07.01.2008)		
90-Perzentil:	0,03 mg/L ⇒ Chem. Gewässergüteklasse nach LAWA: I		
Transport:	0,024 kg/s		

1.3.3.2.4 Nitrit-Stickstoff (Anhang 1.4.2)

Wie alle anorganischen Kenngrößen, außer Chlorid, wurde Nitrit-Stickstoff aus einer Mischprobe analysiert, in die alle drei verbliebenen Leitungen den Abflussfaktoren (vgl. Erläuterung Abschnitt 1.3.2.1.1) entsprechend gewichtet eingingen. Die niedrige Konzentration an Nitrit-Stickstoff ist auf die gute Sauerstoffversorgung des Rheins zurückzuführen.

Mittelwert:	0,01 mg/L
Maximalwert:	0,04 mg/L (24.11.2008)
Minimalwert:	< 0,01 mg/L (mehrfach)
90-Perzentil:	0,03 mg/L ⇒ Chem. Gewässergüteklasse nach LAWA: I-II
Transport:	0,024 kg/s

1.3.3.2.5 Nitrat-Stickstoff (Anhang 1.4.3)

Auch Nitrat-Stickstoff wurde aus einer Mischprobe, in die alle drei Leitungen gewichtet eingingen, analysiert. 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, widerspiegelt. Die Chemische Gewässergüteklasse erreichte knapp II.

Mittelwert:	1,9 mg/L
Maximalwert:	2,7 mg/L (07.01.2008)
Minimalwert:	1,2 mg/L (mehrfach im Sommer)
90-Perzentil:	2,5 mg/L ⇒ Chem. Gewässergüteklasse nach LAWA: II-III
Transport:	3,1 kg/s (aus Proben E14)

1.3.3.2.6 Gesamt-Stickstoff (TN) (Anhang 1.4.4)

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 3,7 mg/L. Die hohen Werte traten in den Wintermonaten auf, wenn die Stoffwechselaktivität Stickstoff verwertender Organismen besonders niedrig ist. Wie 2007 wurde die Chemische Gewässergüteklasse II erreicht. Auch der BLMP-Bewirtschaftungszielwert von 3,0 mg/L für den Jahresmittelwert wurde an der Messstelle Worms eingehalten.

Mittelwert:	2,2 mg/L
Maximalwert:	3,7 mg/L (03.03.2008)
Minimalwert:	1,4 mg/L (01.09.2008)
90-Perzentil:	2,7 ⇒ Chem. Gewässergüteklasse nach LAWA: II
Transport:	3,1 kg/s

1.3.3.2.7 Ortho-Phosphat-Phosphor (Anhang 1.4.5)

Neben Stickstoff ist Phosphor der wichtigste Pflanzennährstoff (Dünger). Direkt verfügbar für Wasserpflanzen ist das gelöste ortho-Phosphat. Der zu erwartende Jahresgang (vgl. Stickstoff) war ähnlich schwach ausgeprägt wie 2006 und 2007. Die Phosphat-Konzentration korrelierte eher (negativ) mit dem Abfluss. 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:	0,05 mg/L
Maximalwert:	0,10 mg/L (17.03.2008)
Minimalwert:	0,02 mg/L (10.11.2008)
90-Perzentil:	0,07 mg/L ⇒ Chem. Gewässergüteklasse nach LAWA: II
Transport:	0,066 kg/s

1.3.3.2.8 Gesamt-Phosphor (Anhang 1.4.6)

Die Konzentration an Gesamt-Phosphor war weiterhin recht niedrig. Der Transport folgte im Wesentlichen den Abflusswerten (weiteres s. Abschnitt 1.3.3.2.7).

Mittelwert:	0,07 mg/L
Maximalwert:	0,12 mg/L (14.04.2008)
Minimalwert:	0,03 mg/L (18.08.2008)
90-Perzentil:	0,10 mg/L ⇒ Chem. Gewässergüteklasse nach LAWA: II
Transport:	0,10 kg/s

1.3.3.2.9 Sulfat (Anhang 1.4.7)

Die Werte, die zwischen 30 mg/L und 81 mg/L schwankten, weisen auf anthropogene Einflüsse hin. Die Chemische Gewässergüteklasse lag wie 2007 bei I-II.

Mittelwert:	39 mg/L
Maximalwert:	81 mg/L (10.11.2008)
Minimalwert:	29 mg/L (01.09.2008)
90-Perzentil:	44 mg/L ⇒ Chem. Gewässergüteklasse nach LAWA: I-II
Transport:	52 kg/s

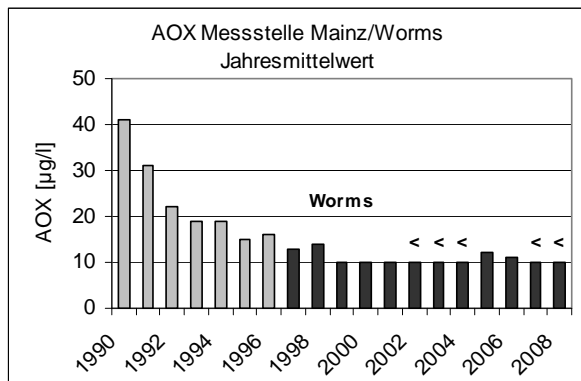
1.3.3.2.10. DOC, TOC (Anhang 1.4.8 bzw. 1.4.9)

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:	2,3 mg/L	TOC	Mittelwert:	3,0 mg/L
	Maximalwert:	3,4 mg/L (17.03.2008)		Maximalwert:	5,2 mg/L (17.03.2008)
	Minimalwert:	1,8 mg/L (mehrfach)		Minimalwert:	2,0 mg/L (29.09.2008)
	90-Perzentil:	2,7 mg/L		90-Perzentil:	4,7 mg/L ⇒ Chem. Gew.güteklasse nach LAWA: II
	Transport:	3,4 kg/s		Transport:	4,4 kg/s

1.3.3.2.12 AOX (Anhang 1.4.10)

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 2008. Der Jahresmittelwert lag wieder unter der Bestimmungsgrenze von 10 µg/L (vgl. Abb. 1.3.5).



Mittelwert:	< 10 µg/L
Maximalwert:	13 µg/L (14.04.2008)
Minimalwert:	< 10 µg/L (mehrfach)
90-Perzentil:	10 µg/L
	⇒ Chem. Gewässergüteklasse nach LAWA: I-II
Transport:	14 g/s

Abb. 1.3.5: AOX-Konzentration 1990-1996 im Rhein bei Mainz (hellgrau) bzw. 1997-2008 bei Worms (dunkelgrau).

1.3.3.2.13 Alkali- und Erdalkalimetalle (Anhang 1.4.11)

Die Konzentrationen an Kalium, Natrium, Calcium und Magnesium wurden in 28-Tages-Mischproben bestimmt. Die Konzentrationsänderungen 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 2008 aus 28-Tages-Mischproben.

	Kalium	Natrium	Calcium	Magnesium
Mittelwert:	3,0 mg/L	19 mg/L	66 mg/L	9,3 mg/L
Maximalwert:	3,4 mg/L	22 mg/L	73 mg/L	10 mg/L
Minimalwert:	2,5 mg/L	16 mg/L	60 mg/L	8,6 mg/L
90-Perzentil:	3,3 mg/L	22 mg/L	70 mg/L	9,9 mg/L
Transport:	4,0 kg/s	25 kg/s	90 kg/s	13 kg/s

1.3.4 Biotests

1.3.4.1 Daphnientoximeter

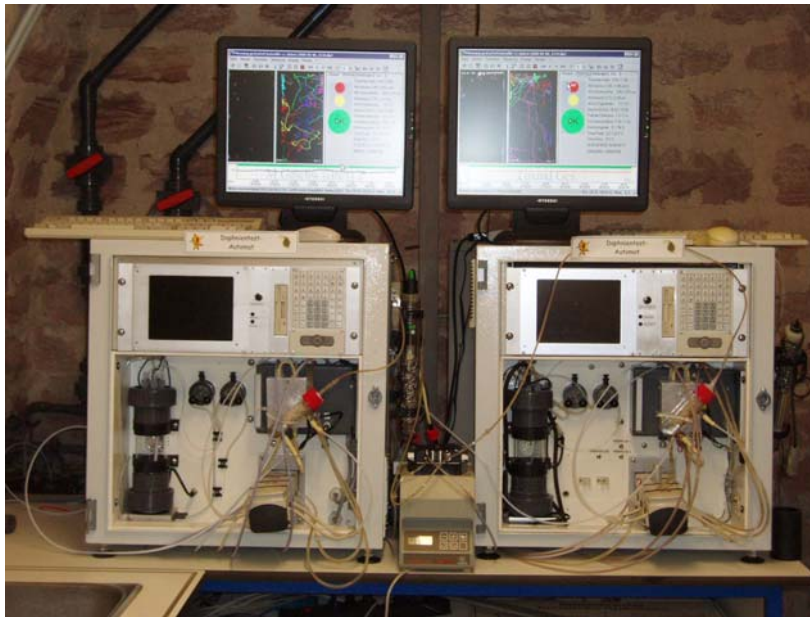


Abb. 1.3.6: Die zwei bbe Daphnientoximeter der Rheingütestation Worms an ihrem Standort im Gewölbe.

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 Chemikalien tests, Facharbeiten oder Diplomarbeiten zur Verfügung.

Bei dem bbe Daphnientoximeter handelt es sich um einen Verhaltenstest, der über eine Videokamera jeden einzelnen der je zehn Wasserflöhe (*Daphnia magna*) in den zwei kontinuierlich von Testwasser durchflossenen Testkammern erkennt, dessen genaue Schwimmbahn verfolgt und mit Hilfe einer komplexen Software ausgewertet und überwacht. Die daraus resultierenden vielfältigen Verhaltensparameter (z. B. mittlere Geschwindigkeit der Testtiere, Anzahl, Schwimmhöhe, Abstand usw.) ermöglichen es, Fehlalarme weitestgehend auszuschließen.

Im Betriebsjahr 2008 konnten die Anpassungen des praktischen Betriebs an den Standort Worms zu großen Teilen abgeschlossen werden.

1. **Filtration:** Die Filtration wird entsprechend den langjährigen guten Erfahrungen in der RGS bei Bedarf mit Wattefiltern, die in der Größe und Füllung dem aktuellen Trübungsstand im Rhein angepasst werden, ausgeführt.



Abb. 1.3.7: unterschiedliche große Filter
(Material : Aquarienwatte, Glas)

Da alle Materialien, die mit dem Testwasser in Berührung kommen, chemisch inert sein sollen, um unerwünschte Absorptionseffekte oder Fehlalarme durch Chemikalien aus den verwendeten Materialien zu vermeiden, wurde die Aquarienwatte auf Stoffrückstände mit Hilfe einer GC-MS-Analyse überprüft. Es konnten dabei keine bedenklichen Stoffe oder Stoffkonzentrationen gefunden werden. Durch die angepasste, relativ grobe Filtration des Rheinwassers müssen die Daphnien innerhalb der einwöchigen Testperiode nicht mit Algensuspension zugefüttert werden. Dies verhindert zum einen eine Veränderung der Testwassermatrix durch die Zugabe von hochkonzentriertem Algenmedium und außerdem werden evtl. an Schwebstoffe gebundene Schadstoffe nicht herausfiltriert, können von den Daphnien aufgenommen und detektiert werden.

2. **Temperierung:** Die Temperierung des Testwassers in den Testkammern erfolgt, um eine Vergleichbarkeit mit den anderen Anwendern zu gewährleisten, mit Hilfe eines Peltierelements auf konstant 20 °C.
3. **Ausgasung:** Da das Testwasser immer auf 20 °C temperiert wird, bedeutet das im Winter bei niedrigen Testwassertemperaturen eine Erwärmung des Wassers. Dies hat die unangenehme Begleiterscheinung, dass im kalten Wasser gelöste Gase bei der Erwärmung ausgasen und sich dadurch Luftblasen in den Messkammern bilden, welche einen Betrieb unmöglich machen. Um diesen Effekt zu reduzieren, muss im „Winterbetrieb“ für die Ausgasung des Testwassers vor den Testkammern gesorgt werden. Das vom Hersteller vorgeschlagene Verfahren wurde wie folgt modifiziert (vgl. auch Abb. 1.3.8):

Verfahren zur Ausgasung von Testwasser:

bbe	RGS	Grund der Modifizierung
Erwärmung des Testwassers auf 30 °C über Metallwolle mit Hilfe eines Aquarienheizstabs	Erwärmung des Testwassers mit Peltier auf etwa 20 °C (Steuerung über Temperaturfühler in der Messkammer)	a) Evtl. Veränderung der Testwassermatrix: durch thermisch instabile Verbindungen (dies ist eine theoretische Befürchtung, die aus Zeit und Aufwandsgründen nicht verifiziert werden konnte); b) möglichst kurzer Wasserweg
Ausgasungsgefäß mit Glaswolle	Ausgasungsgefäß mit Teflonspänen und aktivem Abtransport von Luftblasen	Arbeitssicherheit (lungengängige Staubpartikel der Glaswolle)
Temperierung mit Peltier auf 20 °C (Steuerung über Temperaturfühler in der Messkammer)	--	Die Temperierung auf 20 °C erfolgt schon im ersten Schritt, in dem gleichzeitig die benötigte Erwärmung des Testwassers zur Ausgasung erreicht wird.



Abb. 1.3.8: Ausgasungsgefäß mit Teflonspäne und Verschlauchung am Deckel zum Abtransport von Luftblasen.

Im „Sommerbetrieb“ wird das Testwasser meist gekühlt, daher ist die Bildung von Gasblasen so gering, dass das Testwasser nach Temperierung durch ein Peltierelement direkt in die Kammern geleitet wird. Diese vom üblichen Verfahren sich unterscheidenden Maßnahmen wurden in dem Bemühen eingeführt, daphnientoxische Stoffe möglichst empfindlich zu detektieren.

- Testkammer:** Die Testkammerkonstruktion wurde nicht verändert. Ein großer Nachteil der verwendeten Kammern ist, dass der Durchfluss durch den Testkammerraum mit den Daphnien im Betrieb nicht kontrolliert werden kann, auch das Auslitern des Durchflussvolumens ist nicht genau möglich. Das Wasser findet in der Praxis immer wieder Wege um den Testraum, dies ist aber nur mit Hilfe von Farb- oder Schwebstofftests nachzuweisen. Um die Verlässlichkeit des Systems zu optimieren, wurden neue Glaskammern mit möglichst passgenauen Messkammereinsätzen angeschafft. Zusätzliche Zuflussbohrungen neben dem dafür vorgesehenen Ringspalt konnten die Sicherheit etwas erhöhen.

Außerdem wurden routinemäßige Durchflusskontrollen am Ende jeder Betriebswoche vor der Wartung eingeführt. Diese erfolgen durch Lösen von Schwebstoff in den Pumpenschläuchen und Beobachtung der Verteilung des Schwebstoffes in den Kammern über das Videobild.

5. **Parametereinstellung:** Die Vielzahl der zur Verfügung stehenden Parameter und die Komplexität der Empfindlichkeitseinstellung erfordert bei der Optimierung ein großes Maß an Erfahrung. In der bisherigen Betriebszeit wurde daher die vom Hersteller zur Verfügung gestellte Voreinstellung für „Hohe Empfindlichkeit“ benutzt. Den Vorteil eines Zweikammersystems über die bei den alten Elektron-Daphnientests bewährte „Verundung“ der beiden Kammern zu nutzen (ein Alarm in einer Kammer wird etwa 2 Stunden gehalten und muss innerhalb dieses Zeitfensters von der zweiten Kammer mit einem Alarm bestätigt werden, um die Rufbereitschaft zu alarmieren), erweist sich mit zunehmender Betriebserfahrung mit den vorgegebenen Programmierungen (sukzessiver Abbau der Toxindex-Punkte) als zu unempfindlich. Aufgabe im nächsten Betriebsjahr muss es sein, hier eine Optimierung in Richtung größerer Empfindlichkeit zu erreichen.

Im Berichtszeitraum 2008 wurde kein Daphnienalarm der Klassifizierung „Meldestufe“ registriert. Insgesamt wurden auf der *Messwasserleitung 1* (linke Rheinseite) **15** Daphnienreaktionen und auf der *Messwasserleitung 4* (rechte Rheinseite) ebenfalls **15** Daphnienreaktionen aufgezeichnet (vgl. Abb. 1.3.9 und Anhang 1.5).

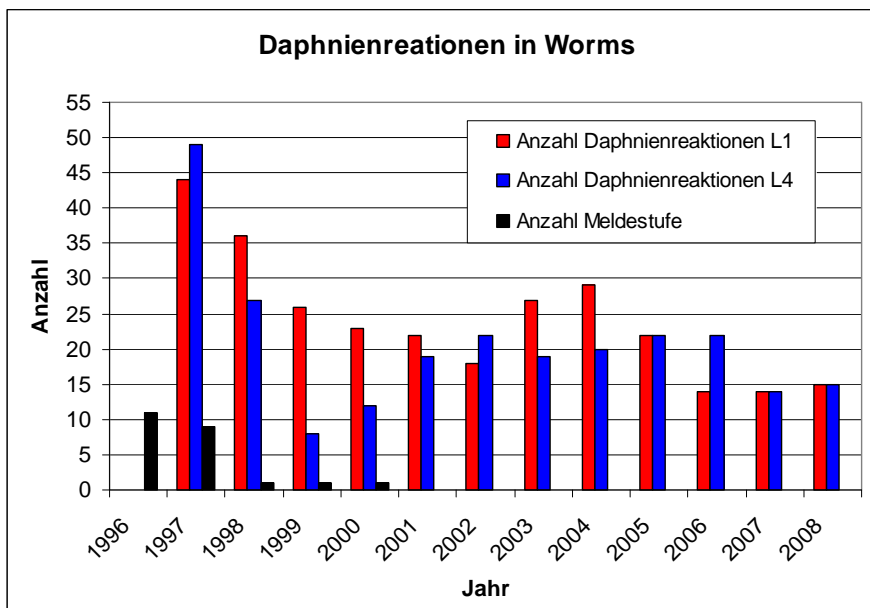


Abb. 1.3.9: Entwicklung der Zahl der Biotestalarms seit Inbetriebnahme der Station.

Davon konnten **9** registrierte Verhaltensänderungen durch andere Parameter validiert und als Hinweis oder einmal als Ereignis klassifiziert werden.

Messwasserleitung 1:		
Datum	Klassifizierung	Auffälligkeiten Online-Kenngrößen und / oder Chemische Begleitanalytik
01.06.2008	Hinweis	Maxima in Trübung, SAK und Leitfähigkeit, Minima in pH und Sauerstoff durch starke Gewitterregen
17.07.2008	Hinweis	Anstieg SAK durch Regenfälle
18.08.2008	Hinweis	Leitfähigkeit zeigt Aufhebung einer Speicherbeckenschaltung der BASF
04.09.2008	Hinweis	Erhöhte Leitfähigkeit
Messwasserleitung 4:		
Datum	Klassifizierung	Auffälligkeiten Online-Kenngrößen und / oder Chemische Begleitanalytik
06.01.2008	Hinweis	Veränderung der chem./physik. Parameter durch starke Regenfälle
07.02.2008	Hinweis	Maxima in Trübung und SAK durch starken Regen
15.05.2008	Ereignis	Auffälliger Abfall pH, Maximum Fluoreszenz und Ergebnisse im GC-MS-Screening: 2-Methyldimedone
16.10.2008	Hinweis	Maximum Leitfähigkeit
22.10.2008	Hinweis	Maximum Leitfähigkeit

Während der MITC-Emission durch die BASF im Oktober 2008 zeigten die Daphnien definitiv keine akute Reaktion, auch das Wachstum der Tiere wurde innerhalb der einwöchigen Testdauer nicht negativ beeinflusst.

Es gab einen längeren Ausfall des Daphnientoximeters 1 vom 01.03. bis 02.04.2008 durch einen Defekt des PC-Netzteils. In dieser Zeit wurde die Überwachung der rheinland-pfälzischen Rheinseite vom Daphnientoximeter 2 übernommen. Fehlalarme wurden im Betriebszeitraum 2008 je Gerät nur einmal ausgelöst.

1.3.4.2 Algentest



Abb. 1.3.10 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, PC zur Aufzeichnung und Auswertung der Daten.



Abb. 1.3.11: *Chlamydomonas reinhardtii* (<http://www.terraily.com>)

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, da diese eine höhere Empfindlichkeit als die in der Vergangenheit benutzte Alge *Chlorella vulgaris* zeigt. Außerdem konnte durch den Einsatz eines neuen, stärkeren Belüfters die Algenhälterung optimiert werden.

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 2008 wurden vier Ereignisse mit dem DF-Algentest detektiert, es gab zwei Fehlalarme. Zu einer längeren Ausfallzeit des Gerätes kam es von April bis Juni durch einen defekten Photomultiplier. Die Reparaturarbeiten in Regensburg wurden genutzt, um zusätzlich eine Trockenpatrone zum Schutz der Photomultiplier einzubauen.

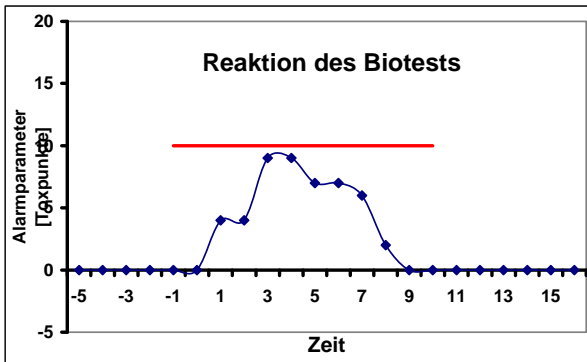
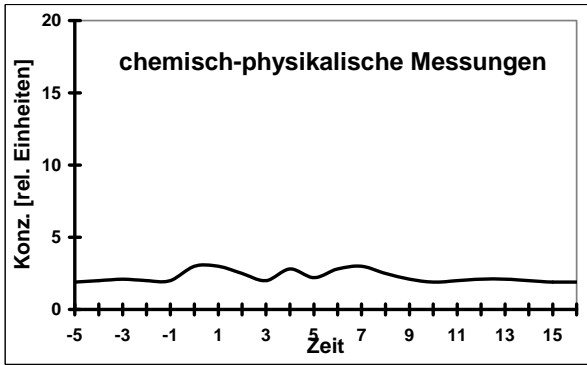
Alarmstatistik DF-Algentest 2008:

DF-Algentest		
Messwasserleitung 1:		
Datum	Klassifizierung	Auffälligkeiten Online-Kenngrößen und / oder Chemische Begleitanalytik
20.07.2008	Ereignis	Evtl. Korrelation mir Meldung aus Bad Honnef über erhöhte Werte MTBE, Toluol und Xylol
23.07.2008	Ereignis	
30.09.2008	Ereignis	
22.12.2008	Ereignis	

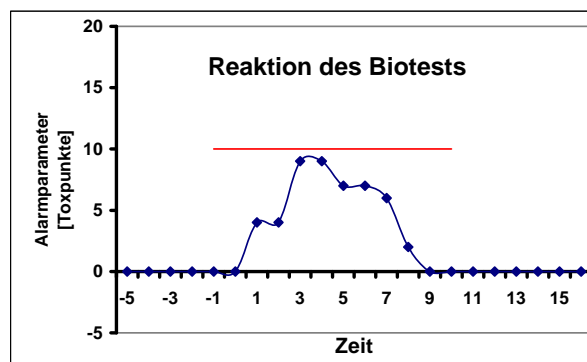
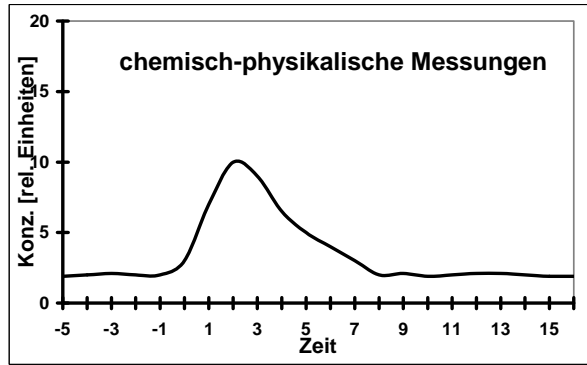
1.3.4.3 Biotest Alarmklassen (Schema) für das bbe Daphnientoximeter und den DF-Algentest

Zwecks Vereinheitlichung der Auswertung der Biotests wurde das Schema zur Klassifizierung von detektierten Vorkommnissen vom Dynamischen Daphnientest übernommen und modifiziert (Abb. 1.3.12):

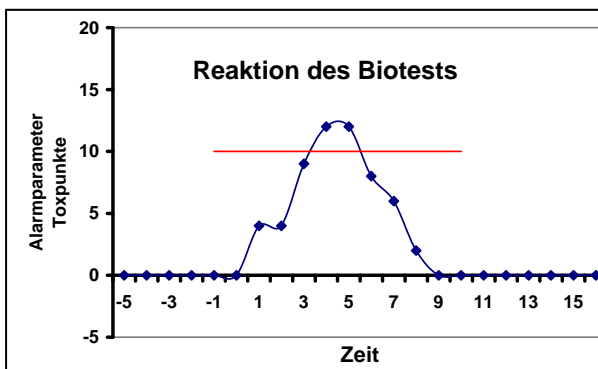
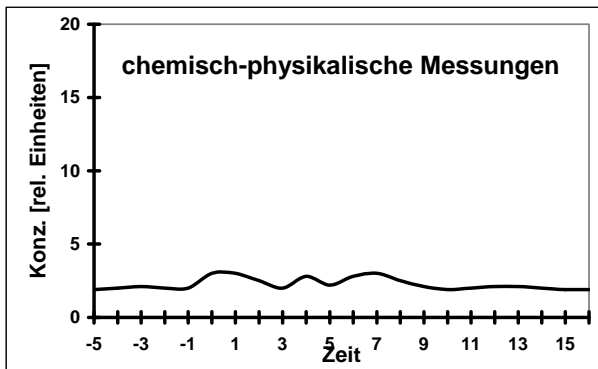
a) Auffälligkeit



b) Hinweis



c) Ereignis



d) Alarm

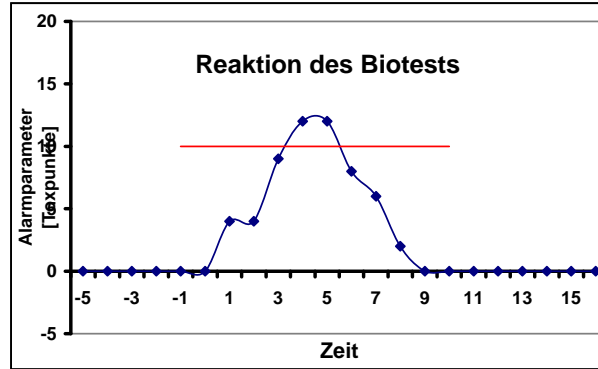
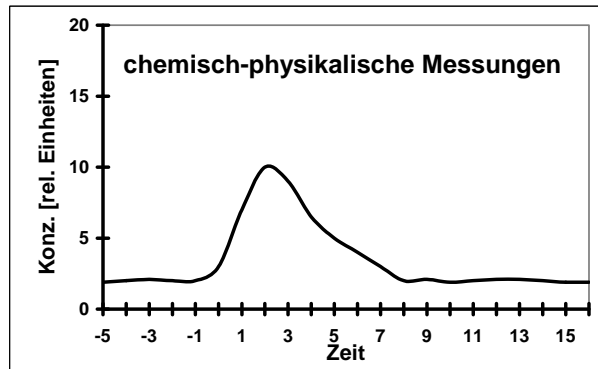


Abb. 1.3.12: Biotest Alarmklassen (Schema) für das bbe Daphnientoximeter und den DF-Algentest

ABSCHNITT 2

ORGANISCHE SPURENSTOFFE (ANALYTIK) UND GC/MS-SCREENING

2.1 ORGANISCHE MIKROVERUNREINIGUNGEN

2.1.1 Messwerte des Routine-Programms 2008 (Anhang 2.1)

Nachdem die Leitung 3 aus Kostengründen stillgelegt werden musste, werden seit 2007 für das Messprogramm 28-Tages-Mischproben 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.

In den Vorjahren waren 14-Tage-Mischproben analysiert worden. Die Umstellung 2007 erfolgte im Zuge der Etablierung des neuen Internationalen Rheinmessprogramms „Chemie“ und der darin definierten Rolle der RGS als Überblicksmessstelle nach EG-Wasserrahmenrichtlinie. Damit zusammenhängend wurde auch der Umfang der untersuchten Kenngrößen modifiziert. Im Rahmen der planmäßigen Untersuchungen wurden 2008 insgesamt 40 organische Einzelstoffe (2007: 52) in das Messprogramm aufgenommen (Tab. 2.1).

Tab. 2.1: Stoffkategorien des RGS-Messprogramms 2008 (vgl. Tabelle Anhang 2.1.1).

Kategorie	Anzahl Substanzen	Anzahl > BG	Analyselabor
Komplexbildner	3	3	LUWG
Triazine	3	1	LUWG
Phenylharnstoffe	3	0	LUWG
Phenoxyalkancarbonsäuren	4	1	LUWG
Amin- und Anilin-Verbindungen	4	0	TZW
Schwerflüchtige Einzelstoffe	15	7	LUWG, TZW
Chlorpestizide	3	0	LUBW
Leichtflüchtige Kohlenwasserstoffverbindungen	5	4	LUBW
Summe	40	16	

Davon wurden 16 Stoffe (2000: 28 Stoffe; 2001: 29 Stoffe, 2002: 20 Stoffe, 2003: 27 Stoffe, 2004: 12 Stoffe; 2005: 9 Stoffe, 2006: 11, 2007: 22) mindestens einmal über der Bestimmungsgrenze nachgewiesen, während die übrigen 24 Stoffe niemals gefunden werden konnten.

Darüber hinaus erfasste das Labor des LUBW im Rahmen gesonderter Fragestellungen 82 weitere Stoffe, von denen 17 mit Befunden oberhalb der Bestimmungsgrenze vermerkt wurden (Tab. 2.2).

Tab. 2.2: Stoffkategorien des LUBW-Sondermessprogramms 2008 (vgl. Tabelle Anhang 2.1.1).

Kategorie	Anzahl Substanzen	Anzahl > BG	Analyselabor
PAK	18	12	LUBW
Leichtflüchtige Kohlenwasserstoffverbindungen	17	5	LUBW
Chlororganika	30	0	LUBW
Bromierte Diphenylether	17	0	LUBW
Summe	82	17	

Erneut wurden nach 2006 und 2007 auch 2008 *leichtflüchtige organische Spurenstoffe* untersucht (Anhang 2.1.7). Befunde über der Bestimmungsgrenze gab es für folgende 9 Substanzen (2006: 13, 2007: 11): Benzol, Chlorbenzol, Dichlormethan, Trichlormethan, Tetrachlormethan, Tetrachlorethen, Tribrommethan und vor allem MTBE und ETBE. Meist waren die Konzentrationen niedrig, d. h. deutlich unter 0,1 µg/L. Bemerkenswerte Ausnahmen gab es für die beiden Kraftstoff-Additiva ETBE und MTBE. MTBE konnte in jeder Probe nachgewiesen werden und erreichte mit 0,28 µg/L einen höheren Spitzenwert als 2007 (0,18 µg/L).

Im Rahmen der LUBW-Sonderuntersuchungen wurden auch 2008 *PAK* in der Wasserphase untersucht (Anhang 2.1.6). Der größte Teil der untersuchten PAK lag ein- oder mehrmals über der Bestimmungsgrenze. Die höchste Konzentration wurde für Naphthalin mit 0,017 µg/L gemessen.

In den Tabellen Anhang 2.1.2.1 und 2.1.2.2 sind alle Stoffe zusammengefasst, die an den Messstellen in der Rheingütestation Worms gefunden wurden. Es handelt sich 2008 neben den oben genannten Stoffen um 3 *Komplexbildner* (Anhang 2.1.3) (2007: 3), 7 *schwerflüchtige Einzelstoffe* (Anhang 2.1.4), darunter wie in den Vorjahren TPPO und der Arzneimittelwirkstoff Carbamazepin, sowie 2 *PSM-Wirkstoffe* (Anhang 2.1.5) (2007: 3).

2.1.2 Vergleich 2008 mit 2007

2.1.2.1 Komplexbildner

Die EDTA-Konzentration lag 2008 durchweg deutlich niedriger als in den meisten Vorjahren (Mittelwert 2008: 4,4; 2007: 4,1; 2006: 6,0; 2005: 5,9; 2004: 6,2; 2003: 7,4; 2002: 5,1 µg/L). Auch die Spitzenkonzentration war mit 6,0 µg/L (28M) deutlich niedriger als zuvor (2007: 6,1 µg/L; 2006: 15 µg/L). Die Konzentrationen von NTA (Mittelwert 1,9 µg/L) waren ebenfalls wieder gefallen (2007: 2,4 µg/L). Die Konzentration von DTPA war gegenüber den Vorjahren weitgehend unverändert. Besondere Konzentrationsspitzen gab es nicht. Diagramme finden sich in Anhang 2.1.3.

2.1.2.2 Schwerflüchtige organische Einzelsubstanzen

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 schließlich erbrachten folgende drei Substanzen Nachweise knapp über der Bestimmungsgrenze: 1,2-Dichlorbenzol, 1,3-Dichlorbenzol und 1,4-Dichlorbenzol (Anhang 2.1.4.2).

Die standorttypischen, weil von der nahe gelegenen Industrie produzierten Stoffe TPPO, TCEP und TCPP wiesen dagegen weiterhin relativ hohe Konzentrationen auf (Anhang 2.1.4.1). 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.

2.1.2.3 PSM-Wirkstoffe

2.1.2.3.1 Triazine und Phenylharnstoffe

Nachdem es 2006 keine positiven Befunde gegeben hatte, wurden das Triazin-Herbizid Atrazin (Anwendungsverbot!) 2008 wieder in 2 Proben im Mai und Juni über der Bestimmungsgrenze gefunden. Anders als 2007 wurde Isoproturon dagegen nicht mehr festgestellt.

2.1.2.3.2 Phenoxyalkancarbonsäuren und weitere Herbizide sowie Arzneimittelwirkstoffe

Wie zuletzt 2007 wurde das Herbizid MCPP (Mecoprop) einmal gefunden (0,035 µg/L), alle anderen Pflanzenschutzmittelkonzentrationen blieben unter der Bestimmungsgrenze.

Das Herbizid Glyphosat („Roundup“) und sein Abbauprodukt Aminomethylphosphonsäure (AMPA) waren nicht mehr im Messprogramm.

In ähnlichen Größenordnung wie 2007 wurde fast über das ganze Jahr der Arzneimittelwirkstoff Carbamazepin (Antiepileptikum) gefunden (Anhang 2.1.4.1).

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

Eine Reihe der 2008 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. 29) stellt die Befunde und diese UQN nebeneinander und ermöglicht so eine vorläufige Bewertung. Bei allen untersuchten Substanzen war die jeweilige UQN zum größten Teil deutlich unterschritten.

2.1.4 Zusammenfassung

Folgende im Internationalen Rheinmessprogramm Chemie 2008 enthaltene organische Einzelstoffe wurden auch in Worms festgestellt: Benzol, 1,2-, 1,3-, 1,4-Dichlorbenzol, Dichlormethan, Trichlormethan, Tetrachlormethan, Tetrachlorethen, MTBE, ETBE, Atrazin, Mecoprop, EDTA, NTA, DTPA, TPPO, TCEP, TCPP, Carbamazepin sowie eine Reihe von PAKs.

Darüber hinaus wurden weitere Stoffe gefunden, die nicht Bestandteil des Internationalen Rheinmessprogramms Chemie 2008 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 2008.

Tab. 2.3: Vergleich der Konzentrationen der prioritären bzw. prioritären gefährlichen Stoffe (gem. EU-WRRL) sowie der rheinrelevanten Stoffe (gem. IKSR-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	0,015	0,6	2,0	
10	1,2-Dichlorethan	< 0,03	< 0,03	20	nicht anwendbar	
11	Dichlormethan	< 0,03	0,08	20	nicht anwendbar	
13	Diuron	< 0,05	< 0,05	0,2	1,8	
14	Endosulfan α-Endosulfan	< 0,0025	< 0,0025	0,005	0,01	
17	Hexachlorbutadien	< 0,01	< 0,01	0,1	0,6	
18	HCH γ-HCH	< 0,003	< 0,003	0,02	0,04	
19	Isoproturon	< 0,04	< 0,04	0,3	0,3	
24	Nonylphenol	---	---	0,3	2,0	
25	para-tert.-Octylphenol	---	---	0,1	nicht anwendbar	
27	Pentachlorphenol	---	---	0,4	1	
29	Simazin	< 0,01	< 0,01	1	4	
29a	Tetrachlorethen	0,02	0,03	10	nicht anwendbar	
29b	Trichlorethen	< 0,02	< 0,02	10	nicht anwendbar	
31	Trichlorbenzole	< 0,0025	< 0,0025	0,4	nicht anwendbar	
32	Trichlormethan	0,04	0,09	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	0,035	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 2008 wurden die Proben der Messwasserleitung 1 wie im Tätigkeitsbericht 1998 ausführlich beschrieben, täglich angereichert und gescreent. Seit Herbst 2004 wird das Probenvolumen mit einer automatischen Durchflussmessung bestimmt. Von der Probennahme bis zum Ergebnis gab es keinerlei Probleme mit der eingearbeiteten Methodik. Bei der Auswertung der auffälligen Peaks wurden die Peakflächen wie schon im Vorjahr über den Totalionenstrom integriert. Nur bei der Überlagerung von Peaks wurden über die Summe von drei verschiedenen Massen die Peakflächen bestimmt.

2.2.2 Kurzbeschreibung der Methoden

2.2.2.1 Aktuelle Screening-Methode an der Messwasserleitung 1

Messstelle:	Rhein bei Worms, Fluss-km 443,3, Messwasserleitung 1, 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; 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 mit Optocontrol FN 4204500, Fa. Barkey
Messgerät:	CTC-A200 SE Autosampler; GC mit GCQ-Massenspektrometer Fa. Axel Semrau bzw. 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 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 Messwasserleitung 4, rechtsrheinisch erfasst die Neckarfahne
Filtration:	Pall Minicapsule-Filter 0,2 µm Technik nach CORFÚ, RÜS Weil am Rhein
Beprobung:	ca. 72 bzw. 96 Stunden, manueller Probenwechsel Probenvolumen: ca. 5 - 10 Liter
Festphase:	XAD-Harz Supelpak 2B, Fa. Supelco; 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 mit Optocontrol FN 4204500, Fa. Barkey
Messgerät:	CTC-A200 SE Autosampler; Gaschromatograph mit GCQ-Massenspektrometer Fa. Axel Semrau bzw. 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 Internen Standards waren. Die Konzentrationen werden über den Internen Standard abgeschätzt. Wiederfindungsraten und Responsefaktoren werden vernachlässigt.

2.2.3 Ergebnisse

An der linksrheinischen Messstelle 1 wurde im Jahresverlauf 2008 keine Auffälligkeiten beobachtet, die im Rahmen der Konzentrationsabschätzung die verschiedenen Meldeschwellen erreichten (2007: n= 0; 2006: n=2 ; 2005: n=3 ; 2004: n=0 ; 2003: n=6 ; 2002: n=2).

Dennoch waren mehrere Auffälligkeiten unterhalb der Meldeschwellen signifikant erfassbar. Am 04.1.08 wurde ein Stoff mit einer abgeschätzten Konzentration von 0,1 µg/L erfasst, dessen Identifizierung aber uneindeutig blieb, und der sich auch nach Rücksprache mit dem potenziell emittierenden Chemiebetrieb nicht besser spezifizieren ließ. Laut Datenbankrecherche handelt es sich wahrscheinlich um eine Druckereichemikalie mit dem Handelsnamen „Polyester TGM3“.

Vom 09. bis 13.04.08 und vom 18. bis 22.08.08 wurden zwei Konzentrationswellen detektiert, die sich jeweils aus einer Kombination von drei Stoffen zusammensetzten, die wiederum sehr ähnliche Massenspektren und somit sehr ähnliche Molekülstrukturen aufwiesen. Die maximale abgeschätzte Konzentration für die Hauptkomponente lag bei der ersten Welle bei 2,1 µg/L (10.04.08), bei der zweiten Welle bei 0,9 µg/L (20.08.08). Die Nachforschungen beim potenziellen linksrheinischen Emittenten ergaben, dass diese Stoffe eine Verunreinigung einer für einen Neutralisationsprozess benötigten Schwefelsäure darstellten, und als solche bekannt waren. Eine genauere Spezifikation dieser Verunreinigung wurde nicht erzielt.

Im Laufe des Septembers wurden ungleichmäßige Emissionen von einem als Massenspektrum in der Rheingütestation – und dem potenziellen Emittenten bei Ludwigshafen – bekannten aber nicht näher spezifizierbaren Stoff „A“ in Begleitung eines anderen Stoffes aus der Gruppe der Surfynole (Handelsname für bestimmte Tenside, eingesetzt als Netzmittel, Entschäumer und Dispergierhilfen) detektiert – hier: Surfynol-104 –, deren Konzentrationen (Abschätzung) 0,2 µg/L für S104 und 0,45 µg/L für Stoff „A“ nicht überschritten. Als Einzelereignis wurde Stoff „A“ nochmals in der 24h-Mischprobe vom 20.10. mit einer Konzentration von 0,5 µg/L erfasst.

Vom 1. bis 9.12.08 konnte erneut eine Konzentrationswelle beobachtet werden. Die Substanz konnte diesmal eindeutig als Triphenylphosphinoxid (TPPO), CAS-Nummer 791-28-6, identifiziert werden. Die maximale abgeschätzte Konzentration lag bei 1,4 µg/L. TPPO wird bei der Ylidsynthese zur Herstellung von olefinischen Verbindungen (z. B. Vitamin A) als Nebenprodukt erhalten.

Auffälligkeiten zeitgleich an Messstelle 1 und 4:

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

Messstelle 4 (rechtsrheinisch)

Das Stoffspektrum der Detektionen an der rechtsrheinischen 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 immer wieder sporadisch in verschiedenen Konzentrationen detektiert wurde. Hinzu kommen andere aus dieser Gruppe stammenden Stoffe, die häufig korrelierend zu TAA gefunden wurden. In der Mischprobe vom 09. bis 13.05.08 galt dies für einen Stoff, den das RGS-Labor zuerst als 2-Methyldimedon identifizierte, aber dies nicht mit einem vorhanden Reinstoff absichern konnte. Die maximale abgeschätzte Konzentration lag bei 1,04 µg/L, wodurch die Meldeschwelle „Gelbe Lampe Hessen“ überschritten war. Nach Rücksprache mit den potenziellen Einleitern konnte per Datenabgleich der erhaltenen Massenspektren und der chromatographischen Parameter der Stoff als 1,2,2,6,6 Pentamethyl-4-Piperidon eindeutig benannt werden. Bis zum Dezember wurden für TAA über den Jahresverlauf schwankende Konzentrationen von Null bis maximal 0,9 µg/L (April) ermittelt. In einer Konzentrationswelle vom 12.12.08 bis 02.01.09 wurden in der Mischprobe vom 26. bis 30.12. aber Werte bis zu 5 µg/L erhalten, so dass die Meldeschwelle „Rote Lampe“ erreicht war. Diese Information wurde am 30.12. laut WAP Rhein an die zuständigen hessischen Behörden des RP Darmstadt weitergegeben (siehe auch Abschnitt 3.2.1.). Über den weiteren Verlauf der TAA-Emissionen über den Jahreswechsel 2008/2009 hinaus wird im folgenden Jahr berichtet.

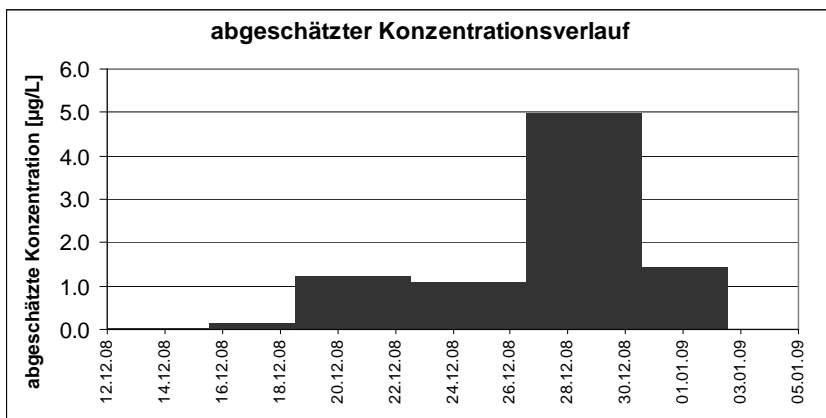


Abb. 2.1: Verlauf der Triacetamin-Konzentrationen im GC/MS-Screening Dez08/Jan09.

ABSCHNITT 3

LAUFENDE GESCHÄFTE

3.1 EINLEITUNG

Das Jahr 2008 war das 13. 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 2008 der Rheingütestation Worms

Arbeitsplan 2008				Arbeitsplan 2008			
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	Erstellung der Zahlentafeln Rhein 2006	bis 03/08	CD-ROM
1.2	Probennahme und Messung der Wasserqualität des Rheins bei Worms	laufend	Bereitstellung von Daten	1.2	Erstellung der Zahlentafeln Rhein 2007	bis 12/08	CD-ROM
1.3	Auswertung und Verdichtung der im Stationsbetrieb gewonnenen Daten	laufend	Protokolle, Berichte	1.3	Pflege der Zahlentafeln Rhein im Internet	laufend	
1.4	Chemisch-physikalische Überwachung akuter Gewässerverunreinigungen im Rhein bei Worms	laufend	Berichte, Stellungnahmen	1.4	Weitere Aufgaben ergeben sich aus den Beschlüssen der DK	laufend	noch offen
1.5	Betreiben von Biotests zur zeitnahen Erkennung unerwünschter Veränderungen der Wasserqualität	laufend	Protokolle, Berichte, Stellungnahmen	2.1	Sonderbericht: nach Vereinbarung mit DK	ganzjährig	
1.6	Screening auf organische Spurenstoffe	laufend	Protokolle, Berichte, Stellungnahmen	2.2	Konzepterstellung Geschäftsstelle Rhein		
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 - Überprüfung der Abflussfaktoren - Überprüfung der Spül- und Kalibrierzyklen	nach Bedarf	Protokolle, Berichte				
2.2	Spezial- und Sonderuntersuchungen	bis Ende 2008 nach Bedarf					
2.3	Erstellung eines Stationshandbuchs (Arbeitsanweisungen)	bis Ende 2008 nach Bedarf	Arbeitsanweisungen				
2.4	Ausrichtung von Tagungen u. Vortragsveranstaltungen in der Rheingütestation	nach Bedarf					
2.5	sonstiges	nach Bedarf					
2.6	Anpassung Messstationskonzept						

Der folgende Teil des Tätigkeitsberichts gibt eine Übersicht über die Tätigkeiten der Rheingütestation Worms im Jahr 2008 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:

Nach der Unterzeichnung der neuen Drei-Länder-Vereinbarung wurden die darauf fußenden Beschlüsse zur Anpassung des Betriebs an die neuen Rahmenbedingungen schon 2007 umgesetzt (Einsparungen bei den Betriebskosten, Reduzierungen des Analyseumfangs, Stilllegung der Messwasserleitung 3). Die notwendigen Anpassungen bei der Personalstruktur konnten noch nicht im geplanten Umfang umgesetzt werden, da die dafür notwendigen Beschlüsse zur Zukunft der Gütestelle Rhein bis zum Berichtszeitpunkt noch nicht gefallen sind. Vielmehr hat die Deutsche Rheinschutzkommission auf ihrer 137. Sitzung am 06.11.08 eine Fortführung der bisherigen Gütestellenarbeit bis einschließlich 2011 beschlossen. Der Stellentausch der Analytikingenieurin mit einem Bediensteten des Mittleren Dienstes (Techniker) wurde allerdings schon 2007 umgesetzt.

Die durch den Neubau der Rheinbrücke möglichen und notwendigen Veränderungen der Betriebsweise wurden angegangen. Die Verlegung der Messwasserleitungen 1 und 4 wurde weitgehend abgeschlossen.

Im Rahmen der Einweihung der neuen Brücke am 12.09.08 war die Rheingütestation an zwei Tagen für das Publikum geöffnet.

3.2.1 Ständige Aufgaben

3.2.1.1 Verwaltung der Rheingütestation

Die Verwaltung der Rheingütestation umfasst Maßnahmen, die zum reibungslosen inneren Ablauf gehören, sowie Tätigkeiten, die das Verhältnis zu Dritten bestimmen. Von der Rheingütestation Worms im wesentlichen selbständig wurden bearbeitet: Hausverwaltung, Aufrechterhaltung des Mess- und Analysebetriebs (Bestellwesen, Rechnungswesen, Aufbau und Führung der Präsenzbibliothek, Botendienste), Personalwirtschaft, Außenverhältnis zu Dritten.

Besonderheiten: Die Baumaßnahmen für die zweite Rheinbrücke waren 2008 weiter voll im Gange, führten aber zu keinen Beeinträchtigungen des Messbetriebs. Die notwendigen Maßnahmen zur Aufrechterhaltung des Betriebs während der Brückensanierung 2009 wurden eingeleitet. Die Neuverlegung der Leitungen 1 und 4 wurde weitgehend abgeschlossen. Kurz nach dem Jahreswechsel 2008/09 gingen die neuen Leitungen in Betrieb. Die Aufträge für die 2009 zu erfolgende Demontage der Einrichtungen an der alten Brücke wurden nach Ausschreibung erteilt.

Der wegen der Mittelkürzungen notwendige Stellentausch zwischen der Analytikingenieurin und einem bislang beim LUWG beschäftigten Techniker wurde dank der weiter guten Zuarbeit durch die Ingenieurin reibungslos vollzogen. Als Elternzeitvertretung für die halbtags beschäftigte BTA wurde Mitte Februar eine ebenfalls einschlägig qualifizierte BTA eingestellt.

Die den neuen Bedingungen angepassten 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. Die Neuordnung des Druckerkonzepts erforderte kleinere Umbaumaßnahmen im Bereich des EDV- und des Bibliothekraums.

3.2.1.2 Probenahme und Messung der Wasserqualität des Rheins bei Worms

Im Jahre 2008 war eine weitgehend lückenlose Messwasserentnahme möglich. Das Mitte November 2007 abgeschaltete Fluoreszenz-Messgerät konnte nach umfassender Reparatur wieder in Betrieb genommen werden. 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, Fluoreszenz) liefen weitgehend störungsfrei, wobei dafür weiterhin ein nicht unerheblicher Wartungsaufwand notwendig war. Die inzwischen 14 Jahre alte UV-Sonde wird zukünftig von der Herstellerfirma technisch nicht mehr unterstützt. Deshalb wird hier eine Ersatzbeschaffung unumgänglich.

3.2.1.3 Auswertung und Verdichtung der im Stationsbetrieb gewonnenen Daten

Das neu installierte Prozessleitsystem (PLS) arbeitete noch nicht völlig störungsfrei. Es waren im Laufe des Jahres noch einige Anpassungsarbeiten notwendig, die aber bis zum Berichtszeitpunkt weitgehend abgeschlossen werden konnten. Weitgehend geklärt ist inzwischen auch das genaue Verfahren des Datentransfers in die Datenbank des LUWG.

3.2.1.4 Chemisch-physikalische Überwachung akuter Gewässerverunreinigungen

Die Nähe zu links- und rechtsrheinischen Emittenten und dem rechtsrheinischen Neckarzufluss führte 2008 dazu, dass neben den Biotestalarmen (vgl. 3.2.1.5) und den Screening-Befunden (vgl. 3.2.1.6) bis zum Berichtszeitpunkt in weiteren 14 Fällen (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 oberhalb liegenden Industrie bzw. der Schifffahrt in Verbindung standen.

Die umfangreichsten Untersuchungen und Berichte betrafen folgende Ereignisse:

- April 2008: Caprolactam-Emission (wahrscheinlich durch Tankschiff) → WAP-Suchmeldung.
- April 2008: Styrol-Emission (wahrscheinlich durch Tankschiff) → WAP-Suchmeldung
- Mai 2008: Trichlormethan-Emission (wahrscheinlich durch Tankschiff) → WAP-Suchmeldung.
- Mai 2008: Diglyme-Befund in NRW → WAP-Suchmeldung
- Juni 2008: Styrol-Emission (wahrscheinlich durch Tankschiff)
- Juni 2008: Benzophenon-Emission durch Industriebetrieb bei Ludwigshafen/Mannheim
- Okt. 2008: Methylisothiocyanat-Emission durch Industriebetrieb bei Ludwigshafen/Mannheim
- Okt. 2008: N,N-Dimethylbenzylamin durch Industriebetrieb bei Basel

Weitere Fälle sind in Tabelle 3.2 aufgelistet.

Der Fall der Emission von MITC war der am meisten Aufsehen erregende. Die Substanz war im Screening der Messstation Bad Honnef in Nordrhein-Westfalen aufgefallen. Die anschließende WAP-Suchmeldung wurde von allen Oberliegern zunächst negativ beantwortet worden. Analysen aus den Rückstellproben der RGS sowie Szenarioberechnungen der RGS wiesen dagegen recht zuverlässig auf einen nahegelegenen Industriebetrieb als Verursacher hin. Daraufhin eingeleitete intensive Überprüfungen der Abwasserwege in diesem Betrieb ergaben schließlich, dass durch ein Leck im Abwassersystem MITC in die Kühlwasserausläufe geraten war.

In der Folge wurde intern, aber auch in der Öffentlichkeit darüber diskutiert, ob und wie die Überwachungsmöglichkeiten der RGS verbessert werden könnten. Für 2009 wurden daraufhin folgende Maßnahmen in die Planung aufgenommen: Neuanschaffung eines leistungsfähigeren GC/MS-Systems, Umstellung des Screenings auf eine alternative organische Festphase, Aufnahme der täglichen Analyse von leichtflüchtigen Substanzen in das Messprogramm. Über die Umsetzung wird im Tätigkeitsbericht 2009 berichtet.

Schließlich wurden 2008 wie in den Vorjahren einige Speicherbecken- bzw. Sicherheitsschaltungen im Bereich der zentralen Abwasserbehandlungsanlage des wichtigsten Emittenten anhand der Online-Messwerte nachvollzogen. Die seit 2002 gehäuft vorkommenden peakartigen Erhöhungen der Trübung, des SAK und der elektrischen Leitfähigkeit an den Entnahmestellen 3 und 4 traten, wie 2007, auch 2008 nicht mehr auf.

Die RGS war gemeinsam mit anderen Messstationen regelmäßig mit der Abarbeitung von WAP-Suchmeldungen befasst. Besondere Aktivitäten gab es hierbei im Zusammenhang mit MTBE- und ETBE-Fällen, die von der Wasserschutzpolizei Ludwigshafen weiter intensiv bearbeitet wurden.

Tabelle 3.2: Sonder-Untersuchungen bzw. -Maßnahmen bei akuten Gewässerverunreinigungen (ohne Screening-Befunde und Biotestalarmlerme) bzw. Anfragen von Unterliegern 2008.

Datum	Anlass	Arbeiten durch RGS
07.05.2008	Di- und Triglyme in NRW, WAP-Suchmeldung	Sicherung von Rückstellproben, Informationsaustausch mit Behörden
14./15.05.2008	Fluoreszenz-Peak, pH-Absenkung MWL 4 (rechtes Ufer)	Informationsaustausch mit Behörden und Wasserwerken, Sicherung von Rückstellproben
02.08.2008	Di- und Triglyme in NRW, WAP-Suchmeldung	Sicherung von Rückstellproben, Informationsaustausch mit Behörden
05.08.2008	LUBW meldet Brand im Mannheimer Rheinhafen in Karlsruhe	Beobachtung und Auswertung der Online-Messungen, Kommunikation mit LUBW
09.11.2008	MTBE, ETBE, BTX in Bad Honnef	Analysen von Rückstellproben aus Worms und Mainz, Szenarienberechnung, Plausibilisierung der Quelle als am Mittelrhein gelegen
18./19.11.2008	Erhöhte Emissionen aus Industriekläranlage: Ammonium, organische Spurenstoffe	Analysen von Rückstellproben, Berichterstattung an zuständige Behörden

3.2.1.5 Betreiben von Biotests zur zeitnahen Erkennung unerwünschter Veränderungen der Wasserqualität

bbe-Daphnientoximeter:

Die technische Anpassung der beiden bbe-Daphnientoximeter zur Online-Überwachung der Messwasserleitungen 1 und 4 konnten schon im vergangenen Jahr weitestgehend abgeschlossen werden, so dass ein durchgängiger Betrieb der Tests, bis auf einen Defekt eines der Geräte über einen Monat, gewährleistet war. Jedoch zeigte sich die Notwendigkeit einer Anpassung der Alarmauswertung, die für das Jahr 2009 realisiert werden soll.

Die Überwachung der **MWL 1** durch das Daphnientoximeter ergab im laufenden Jahr **4 Hinweise**, die durch andere Parameter validiert werden konnten. Weitere **11 Auffälligkeiten** wurden ausgewertet.

Datum	Klassifizierung	Auffälligkeiten Online-Kenngrößen und / oder Chemische Begleitanalytik
01.06.2008	Hinweis	Maxima in Trübung, SAK und Leitfähigkeit, Minima in pH und Sauerstoff durch starke Gewitterregen
17.07.2008	Hinweis	Anstieg SAK durch Regenfälle
18.08.2008	Hinweis	Leitfähigkeit zeigt Aufhebung einer Speicherbeckenschaltung der BASF
04.09.2008	Hinweis	Erhöhte Leitfähigkeit

Während der dem MITC-Emission durch einen großen Industriebetrieb im Oktober 2008 zeigten die Daphnien definitiv keine akute Reaktion, auch das Wachstum der Tiere wurde innerhalb der einwöchigen Testdauer nicht negativ beeinflusst.

An der **MWL 4** wurden insgesamt **5** Vorkommnisse aufgezeichnet, von denen alle durch andere Online-Kenngrößen korreliert werden konnten. Eine Verhaltensänderung am 15.05.2008 wurde als *Ereignis* klassifiziert und konnte mit dem Screeningbefund von 2-Methyldimedone in Verbindung gebracht werden. Außerdem wurden 4 Verhaltensänderungen der Daphnien als *Hinweise* und weitere 10 als *Auffälligkeit* klassifiziert.

Datum	Klassifizierung	Auffälligkeiten Online-Kenngrößen und / oder Chemische Begleitanalytik
06.01.2008	Hinweis	Veränderung der chem./physik. Parameter durch starke Regenfälle
07.02.2008	Hinweis	Maxima in Trübung und SAK durch starken Regen
15.05.2008	Ereignis	Auffälliger Abfall pH, Maximum Fluoreszenz und Ergebnisse im GC-Screening 2-Methyldimedone
16.10.2008	Hinweis	Maximum Leitfähigkeit
22.10.2008	Hinweis	Maximum Leitfähigkeit

DF-Algentest:

Der im Herbst 2007 vorübergehend außer Betrieb gestellte Algentest konnte nach der Einstellung der Elternzeit-Vertretung Anfang 2008 wieder in den Routinebetrieb aufgenommen werden. Seit Beginn des Jahres 2008 wurde der DF-Algentest mit der Grünalge *Chlamydomonas rheindardtii* betrieben, die eine höhere Empfindlichkeit gegenüber Schadstoffen aufweist, als der bisher verwendete Testorganismus *Chlorella vulgaris*.

Im laufenden Jahr 2008 wurden bisher drei Alarme detektiert (2007: 1; 2000-2006: 0; 1999: 1 Alarm). Am 20.07.2008 wurde die Rufbereitschaft alarmiert, der Algentest-Alarm konnte jedoch nicht zeitgleich mit anderen Parametern der RGS validiert werden. (Anm.: am 22.07. wurden in Bad Honnef erhöhte Konzentrationen an MTBE, Toluol und Xylol festgestellt). Ein weiterer Alarm wurde kurze Zeit später am 23.07.08 detektiert, ebenso ohne weitere Auffälligkeiten bei anderen Kenngrößen. Auch der dritte Alarm am 30.09.08 konnte trotz eindeutiger Kurvenverläufe der Algentestparameter „Differenz“ und „PS2“ nicht durch andere Messparameter bestätigt werden.

Näheres ist dem Kapitel 1.3.4 und dem Anhang 1.5 zu entnehmen.

3.2.1.6 Screening auf organische Spurenstoffe

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

Auffälligkeiten an MWL 1:

Im Jahresverlauf 2008 wurden keine Auffälligkeiten erhalten, die im Rahmen der Konzentrationsabschätzung die Meldeschwelle erreichten. Dennoch waren mehrere Auffälligkeiten unterhalb der Meldeschwelle signifikant erfassbar. Erwähnenswert ist dabei der Fund eines von einem großen Industriebetrieb emittierten nicht näher benannten, aber als Massenspektrum bekannten Stoffes, der im September über mehrere Tage hinweg mit bis zu 0,45 µg/L (Konzentrationsabschätzung) gefunden wurde. Im Verlauf annähernd parallel dazu wurde eine Substanz aus der Gruppe der Surfynele (Handelsname für bestimmte Tenside, eingesetzt als Netzmittel, Entschäumer und Dispergierhilfen) detektiert – hier: Surfynele-104 –, deren Konzentration (Abschätzung) 0,2 µg/L nicht überschritt. Anfang Dezember wurde einmalig im Berichtszeitraum der Stoff Triphenylphosphinoxid (TPPO) mit maximaler Screening-Konzentration (Abschätzung) von 1,4 µg/L erfasst (Maximaler Wert der Überblicksüberwachung: 0,10 µg/L).

Auffälligkeiten an MWL 1 und MWL 4:

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

Auffälligkeiten an MWL 4:

Die Meldeschwelle „Gelbe Lampe Hessen“ war Anfang Mai 2008 für eine ausschließlich rechtsrheinisch detektierte Substanz überschritten. Diese war auch schon in früheren Jahren auffällig. Die Substanz – von uns zunächst als „Substanz B2“ bezeichnet, als 2-Methyldimedon klassifiziert und später als 1,2,2,6,6-Pentamethyl-4-piperidon eindeutig identifiziert –, wie auch andere detektierte Substanzen (hauptsächlich Triacetamin) sind Vertreter der HALS (hindered amine light stabilizers) und wurden schon in der Vergangenheit sporadisch von einem Chemiebetrieb in Lampertheim (Kreis Berg-

straße) emittiert und von uns detektiert. Die maximale abgeschätzte Konzentration wurde mit der Probe 09.-13.05.08 mit 1,04 µg/L (Konzentrationsabschätzung) erreicht. Triacetonamin (auch: Vincubine) wies im April erhöhte Konzentrationen auf, ohne dass mit maximal 0,86 µg/L jedoch die Melde-schwellen erreicht waren.

Am 30.12.2008 wurden im Screening zuvor unerreichte Konzentrationen an Triacetonamin festgestellt. Dabei wurde mit über 5 µg/L die Meldschwelle „Rote Lampe“ erreicht. Aufgrund der daraufhin abgesetzten Meldung an die in Hessen zuständigen Behörden wurde von diesen der WAP Rhein mit der Stufe „Warnung“ ausgelöst. Weitere Recherchen in den dann folgenden Tagen ergaben jedoch, dass die darin ausgedrückte Sorge weitgehend unbegründet war, weshalb am 05.01.2009 „Entwarnung“ gegeben wurde. Die RGS war mit ihren Messungen und fachlichen Stellungnahmen intensiv an der Aufarbeitung des Falles beteiligt.

3.2.1.7 Durchführung von Analysen im stationeigenen Labor

Die bis 2007 durchgeführte tägliche Chlorid-Analyse wurde 2008 auf einen 14-täglichen Rhythmus umgestellt.

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

2008 waren mit 58 Gruppen etwa so viele Besucher in der RGS wie in den Vorjahren. Allein 12 Gruppen mit je 5-20 Personen wurden während des „Brückenfest“ am 13.09.2008 durch die Station geführt, an dem sich die RGS mit einem Tag der offenen Tür beteiligte. Eine zusammenfassende Darstellung findet sich in der Abb. 3.1. Fast alle Besucher erhielten neben der Führung durch die Station einen Einführungsvortrag über die historische und aktuelle Situation des Rheins. Sieben mal kamen die Besucher aus dem Ausland. Der Personalrat des LUWG sowie der Beirat der RGS hielten Arbeitssitzungen in der RGS ab. Zwei TV-Teams (SWR und China-TV), ein Radioreporter und zwei Zeitungsjournalisten erarbeiteten Berichte in und über die Rheingütestation. Höhepunkt der Öffentlichkeitsarbeit war ein zweitägiges „Brückenfest“ aus Anlass der Einweihung der neuen Rheinbrücke. An diesem Wochenende gab es in der Rheingütestation einen Tag der offenen Tür. Es kamen rund 300 Besucher, denen neben einer Ausstellung und Veranschaulichungen der Stationstechnik und des Lebens im Rhein auch 15 Führungen angeboten wurden

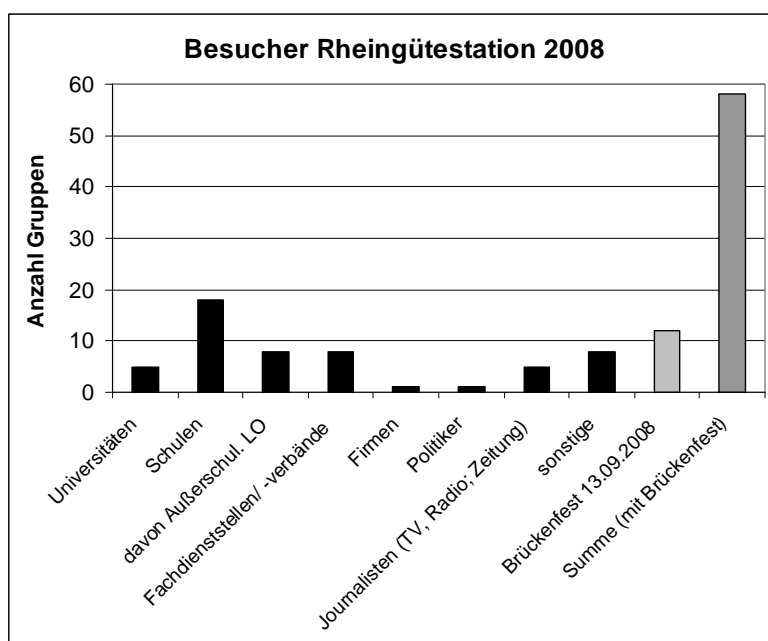


Abb. 3.1:
Besucher in der Rheingütestation
2008

3.2.1.9 Betreuung der Radioaktivitätsmessstationen im Auftrag des Bundes und des Landes

Die 1996 begonnene Betreuung des Radioaktivitätsmessplatzes durch das Personal der Rheingütestation Worms wurde 2008 entsprechend der vertraglichen Vereinbarung mit dem Bund erfolgreich fortgesetzt. Seit September 2007 liefert eine auf dem Dach der Rheingütestation installierte Messsonde für das Luftqualitätsmessnetz des Landes Rheinland-Pfalz online Messwerte an den Datenrechner des LUWG.

3.2.2 Sonderaufgaben:

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

Die gemeinsam mit den Laborschiffen der Länder Rheinland-Pfalz und Baden-Württemberg durchzuführende Überprüfung der Abflussfaktoren wurde 2008 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 muss, wurde die 2007 begonnene Sonderaktion der Messschiffe „MS Burgund“ (Rheinland-Pfalz) und „MS Max Honsell“ (Baden-Württemberg) fortgesetzt. Es sollte geprüft werden, ob der Einsatz der Schiffe geeignet ist, während des Ausfalls der beiden Messstellen an den Strompfeilern die Probenahme für die Überblicksüberwachung zu übernehmen. Die notwendigen chemischen Analysen wurden dankenswerterweise vom Hessischen Landesamt für Umwelt und Geologie (HLUG) übernommen, womit zu dieser Sonderaktion jedes der drei Länder seinen Beitrag leistete. Der Abschlussbericht wurde im November fertig gestellt. Ergebnis: Durch den Einsatz der Messschiffe, der mit sehr hohem Aufwand verbunden ist, kann für die Zeit der Brückensanierung die repräsentative Beprobung des Rheins übergangsweise mit Stichproben gewährleistet werden.

Die Spül- und Kalibrierzyklen wurden laufend überprüft und ggf. korrigiert. Die Arbeitsanweisungen wurden vervollständigt (2.4), wobei insbesondere auf die Bestimmungen der DIN EN ISO 9000 geachtet wurden. Das weiter fortzuschreibende umfangreiche Werk wird weiterhin mit den zuständigen Stellen im LUWG abgestimmt.

3.2.2.2 Spezial- und Sonderuntersuchungen

Die 2008 im Zusammenhang mit Gewässerverschmutzungen notwendigen Sonderuntersuchungen sind statistisch noch nicht ausgewertet.

Im Falle auffälliger Biotestbefunde wurden regelmäßig Rückstellproben einem gesonderten GC/MS-Screening unterzogen, wobei dies in einem Falle zu auffälligen Ergebnissen führte (Daphnienereignis am 15.05.2008).

Die Sonderuntersuchungen mit den Messschiffen „MS Burgund“ und „MS Max Honsell“ konnten abgeschlossen und mit einem Abschlussbericht (s. u.) dokumentiert werden.

Auswirkungen bis in die Berichterstattung der überregionalen Presse hatten zwei Ereignisse:

TMDD: Im September wurden auf der SETAC-Tagung in Frankfurt zwei Poster präsentiert, die aus einer Diplomarbeit resultierten, die auf der Grundlage von Wasserproben aus Worms angefertigt worden war. Insbesondere die Berichterstattung von „Spiegel online“ über die relativ hohen Werte des Tensids TMDD (bis zu 1 µg/L) führte zu einer Reihe von weiteren Anfragen.

MITC: Aufgrund einer Suchmeldung über den WAP Rhein und die anschließenden Recherchen der RGS und des LUWG wurde aufgedeckt, dass über das Kühlwasser eines großen Industriebetriebs mehrere Tage lang Methylisothiocyanat (über 200 kg) in den Rhein geleitet wurde. Der Vorfall führte zu vielfältigen Presseberichten (Zeitungen, Radio, TV) und Aktivitäten auf verschiedenen politischen Ebenen.

Folgende Sonderberichte wurden erstellt:

Juli 2008: P. Diehl: Zwischenbericht Vergleichsmessungen und -analysen der Messschiffe „MS Burgund“ und „MS Max Honsell“ sowie der RGS Worms 2007-2008,

August 2008: Chr. Boos, P. Diehl: Wasserflöhe in kontinuierlichen Biotestverfahren: Welches Alter sollten die Testtiere haben?

Dezember 2008: P. Diehl: Abschlussbericht Vergleichsmessungen und -analysen der Messschiffe „MS Burgund“ und „MS Max Honsell“ sowie der RGS Worms 2007-2008,.

3.2.2.5 Ausrichtung von Tagungen und Vortragsveranstaltungen der Rheingütestation

Näheres ist dem Abschnitt 3.2.1.8 zu entnehmen.

3.2.2.6 Sonstiges

In der RGS arbeiteten 2008 folgende Praktikanten:

03.03. - 11.04.08	Christopher Boos, Schüler der 12. Klasse, Facharbeit LK Biologie
01.04. - 31.12.08	Tobias Staats, Student Umweltschutz, FH Bingen, Praktikumssemester und Diplomarbeit
05.05. - 30.05.08	Sabine Erle, BTA, Fördermaßnahme der Arbeitsagentur
14.05. - 21.05.08	Willfried Wölk, Lukas Görtz, Realschüler 8. Klasse, Betriebspraktikum
09.06. - 13.06.08	Carsten Müller, Gymnasiast 9. Klasse, Betriebspraktikum
08.12. - 11.12.08	Lily Cheung, Ines Filipa Mateus da Silva, Schülerinnen aus Reading/England

3.3 GÜTESTELLE

3.3.1 Aufgaben

Auf Beschluss der Deutschen Kommission zur Reinhaltung des Rheins war zum 01.01.1998 die „Gütestelle Rhein“ in der Rheingütestation Worms eingerichtet worden. Auf der 120. Sitzung Deutschen Rheinschutzkommission wurde die Finanzierung der Gütestelle bis einschließlich 2005 gesichert. Nach dem Beschluss der DK über die Finanzierung der Gütestelle auch für das Jahr 2008 wurden die Arbeiten an der Erstellung der Zahlentafeln 2006 abgeschlossen.

3.3.2 Ständige Aufgaben

3.3.2.1 Erstellung der Zahlentafeln Rhein 2006

Im November konnte die CD-ROM abgeschlossen und versandt werden. Schon einige Monate zuvor wurden die Daten auf der DK-Internetseite eingestellt.

3.3.2.2 Erstellung der Zahlentafeln Rhein 2007

Ein entsprechender Beschluss wurde von der DK nicht gefasst. Auf der 137. DK-Sitzung am 6. November 2008 wurde die Gütestelle damit beauftragt, in einem Kurzbericht zusammenzufassen, welche Optionen für die zukünftige Veröffentlichung der Messdaten bestehen.

3.3.2.3 Pflege der Zahlentafeln im Internet

Über den seit September 2005 freigeschalteten Zugang über die DK-Homepage sind alle Daten bis einschließlich 2006 zugänglich.

3.3.2.4 Weitere Aufgaben

Der Leiter der Gütestelle beteiligte sich im Rahmen der der Internationalen Arbeitsgruppe „S“, insbesondere als Mitglied der Expertengruppe „Monitoring (Smon)“, intensiv an der Diskussion auf internationaler Ebene (Expertengruppe Smon) zum Rheinmessprogramm Chemie 2007-2012. Das schließlich verabschiedete Messprogramm basiert im Wesentlichen auf einem Entwurf der Gütestelle Rhein. Auch an der Auswertung der Messdaten war die Gütestelle beteiligt.

Als Obmann der IKSR-Expertengruppe „Warn- und Alarmplan (Sapa)“ moderierte der Leiter der Gütestelle die Arbeiten an der Weiterentwicklung des Warn- und Alarmplans Rhein.

3.3.2.5 Öffentlichkeitsarbeit zum Thema Gütestelle Rhein (Vorträge usw.)

Zu Einzelheiten siehe 3.2.1.8.

Vorträge außerhalb der eigenen Verwaltung:

Diehl, P.: „River Monitoring and Early Warning Systems at the Rhine River“, eingeladener Vortrag bei Sino-German Seminar „Hazard Prevention and Emergency Planning in River Basins“, Beijing, 1.-2. April 2008.

Diehl, P.: „Chemische Überwachung von Fließgewässern – Trend- und Alarmmonitoring“, eingeladener Vortrag bei Jahrestagung der Wasserchemischen Gesellschaft, Trier, 28. April 2008.

Hill, S., P. Diehl: „How to solve conflicts – hydropower and ecology at the river Rhine“, eingeladener Vortrag International Symposium on Three Gorges Project and Water Resources Development and Protection of Yangtze River, Yichang, PR China, 28.-29. Oktober 2008.

Diehl, P.: „Biologische Frühwarnsysteme als Instrument der Gewässerüberwachung an großen Flüssen“, Kurs Umweltanalytik, Hochschule Wädenswil, 17. Dezember 2008

3.3.3 Sonderaufgaben

3.3.3.1 Sonderberichte der Gütestelle

Der im Juli 2007 im Auftrag der DK erarbeitete Bericht „Stickstoff im Rhein 1985-2005 – Konzentrationen und Frachten“ wurde im März 2008 noch einmal überarbeitet und dann als Bericht Nr. 01/08 auf der Internetseite der DK publiziert und in die Arbeit der IKSR eingespeist.

Im März 2008 erarbeitete die Gütestelle den Bericht Nr. 2/08 „Isoproturon im Rhein November-Dezember 2007 – Konzentrationen und Frachten“, der ebenfalls in die Arbeiten der IKSR einfließt und auf der Internetseite der DK publiziert wurde.

3.3.3.2 Konzepterstellung Geschäftsstelle Rhein

Die schon Ende 2007 begonnenen Arbeiten an dem Konzept wurden 2008 abgeschlossen und den zuständigen Gremien zur Entscheidung vorgelegt. Die DK beschloss auf ihrer 137. Sitzung 2008, die Umsetzung frühestens 2012 vorzunehmen.

ABSCHNITT 4

ERLÄUTERUNGEN ZU DEN KENNGRÖSSEN

Wassertemperatur:

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

pH-Wert

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

Elektrische Leitfähigkeit

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

Sauerstoff

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

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

Trübung

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

SAK 254

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

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 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).

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.

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-Richtlinie 76/464 und die EG-Wasserrahmenrichtlinie umgesetzt werden. Einige sind als rhein-relevant festgelegt worden. Auf deutscher und/oder auf EU-Ebene wurden Qualitätsziele oder Qualitätsnormen, innerhalb der IKSR für eine Reihe von Stoffen auch Zielvorgaben formuliert. Die Zielvorgabe für AOX liegt bei 50 µg/L.

Besondere Einzelstoffe:

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

Pestizide, PSM-Wirkstoffe

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

Man unterscheidet

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

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

Komplexbildner

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

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.