



im Landesamt für Umwelt, Wasserwirtschaft  
und Gewerbeaufsicht Rheinland-Pfalz

# **Tätigkeitsbericht 2010**

## **Teil 1 Arbeitsbericht**

Baden-Württemberg



Hessen



Rheinland-Pfalz







im Landesamt für Umwelt, Wasserwirtschaft  
und Gewerbeaufsicht Rheinland-Pfalz

# Tätigkeitsbericht 2010

## Teil 1 Arbeitsbericht

Bearbeiter:

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

06/2011

Worms, Mai 2010

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

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

Tel.: 06241/92111-0  
Fax.: 06241/92111-49  
E-Mail: [rgs.worms@luwg.rlp.de](mailto:rgs.worms@luwg.rlp.de)  
Internet: [www.rheinguetestation.de](http://www.rheinguetestation.de)

## INHALT TEIL 1

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

	<b>Seite</b>
1.3.4 Biotests	<b>18</b>
1.3.4.1 Daphnientoximeter	<b>18</b>
1.3.4.1.1 Routineüberwachung	<b>18</b>
1.3.4.1.2 Technische Ausfälle und Fehlalarme	<b>20</b>
1.3.4.1.3 Anpassung der Parametereinstellung	<b>20</b>
1.3.4.1.4 Klassifizierung und Alarmierung	<b>23</b>
1.3.4.1.5 Sonderversuche und außergewöhnliche Befunde 2010	<b>24</b>
1.3.4.2 Algentest	<b>27</b>
<b>ABSCHNITT 2 Organische Spurenstoffe (Analytik) und GC/MS-Screening</b>	<b>29</b>
<b>2.1 Organische Mikroverunreinigungen</b>	<b>29</b>
2.1.1 Messwerte des Routine-Programms 2010	<b>29</b>
2.1.2 Vergleich 2010 mit 2009	<b>30</b>
2.1.2.1 Komplexbildner	<b>30</b>
2.1.2.2 Leichtflüchtige organische Einzelsubstanzen	<b>31</b>
2.1.2.3 Schwerflüchtige organische Einzelsubstanzen, PAK, Phenole, BDE	<b>32</b>
2.1.2.4 PSM-Wirkstoffe, Arzneimittelwirkstoffe	<b>32</b>
2.1.3 Vergleich mit den Umweltqualitätsnormen (UQN) nach EU-WRRL und OGeWV	<b>33</b>
2.1.4 Zusammenfassung	<b>33</b>
<b>2.2 GC/MS-Screening</b>	<b>35</b>
2.2.1 GC/MS-Screening an den Messwasserleitungen 1 und 4	<b>35</b>
2.2.2 Kurzbeschreibung der Methoden	<b>35</b>
2.2.2.1 Aktuelle Screening-Methode an der Messwasserleitung 1	<b>35</b>
2.2.2.2 Aktuelle Screening-Methode an der Messwasserleitung 4	<b>36</b>
2.2.3 Ergebnisse	<b>36</b>
<b>ABSCHNITT 3 Laufende Geschäfte</b>	<b>41</b>
<b>3.1 Einleitung</b>	<b>41</b>
<b>3.2 Messstation</b>	<b>42</b>
Grundsätzliches	<b>42</b>
3.2.1 Ständige Aufgaben	<b>42</b>
3.2.1.1 Verwaltung der Rheingütestation	<b>42</b>
3.2.1.2 Probenahme und Messung der Wasserqualität des Rheins bei Worms	<b>42</b>
3.2.1.3 Auswertung und Verdichtung der im Stationsbetrieb gewonnenen Daten	<b>43</b>

	<b>Seite</b>	
3.2.1.4	Chemisch-physikalische Überwachung akuter Gewässerverunreinigungen	<b>43</b>
3.2.1.5	Betreiben von Biotests zur zeitnahen Erkennung unerwünschter Veränderungen der Wasserqualität	<b>44</b>
3.2.1.6	Screening auf organische Spurenstoffe	<b>45</b>
3.2.1.7	Durchführung von Analysen im stationseigenen Labor	<b>45</b>
3.2.1.8	Öffentlichkeitsarbeit zur Rheingütestation in Form von Führungen und Vorträgen	<b>45</b>
3.2.1.9	Betreuung der Radioaktivitätsmessenrichtungen im Auftrag des Bundes	<b>46</b>
<b>3.2.2</b>	<b>Sonderaufgaben</b>	<b>46</b>
3.2.2.1, 2.3., 2.6	Sonderaufgaben im Zusammenhang mit der Optimierung der Stationstechnik	<b>46</b>
3.2.2.2	Spezial- und Sonderuntersuchungen	<b>46</b>
3.2.2.4	Ausrichtung von Tagungen und Vortragsveranstaltungen der Rheingütestation	<b>47</b>
3.2.2.5	Fachliche Betreuung von Praktika	<b>47</b>
<b>3.3</b>	<b>Gütestelle</b>	<b>48</b>
3.3.1	Aufgaben	<b>48</b>
3.3.2	Ständige Aufgaben	<b>48</b>
3.3.2.1	Aufträge der DK Rhein	<b>48</b>
3.3.3	Sonderaufgaben	<b>48</b>
3.3.3.1	Konzepterstellung Geschäftsstelle Rhein	<b>48</b>
<b>ABSCHNITT 4</b>	<b>Erläuterungen zu den Kenngrößen</b>	<b>49</b>
<b><u>Hinweis:</u></b>	<b>Teil 2 enthält</b>	
<b>Anhang 1</b>	kontinuierliche Messungen, Summenkenngrößen, anorganische Kenngrößen und Biotests:	Tabellen und Diagramme
<b>Anhang 2</b>	Organische Spurenstoffe (Analytik):	Tabellen und Diagramme
<b>Anhang 3</b>	Protokollausdrucke kontinuierliche Messungen	



## **Vorwort**

Die Rheingütestation Worms ist seit ihrer Inbetriebnahme im Mai 1995 ein gelungenes Beispiel für länderübergreifende Zusammenarbeit beim Gewässerschutz im „Drei-Länder-Eck“ direkt unterhalb des Ballungsraums Rhein-Neckar mit seinen wichtigen kommunalen und industriellen Abwassereinleitern. Folgerichtig ist sie gemeinsame Station der drei Länder Baden-Württemberg, Hessen und Rheinland-Pfalz unter der Betriebsführung des Landesamtes für Umwelt, Wasserwirtschaft und Gewerbeaufsicht (LUWG). 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 Mittelkürzungen und der ab 2009 durch die Brückensanierung deutlich veränderten Rahmenbedingungen konnte das vereinbarte Mess- und Untersuchungsprogramm auch im 15. Betriebsjahr vollständig bearbeitet werden.

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

Die Auswertung und Interpretation der Daten war ohne eine intensive Zusammenarbeit mit den Fachbehörden der beteiligten Länder nicht möglich. Ihnen allen sei dafür gedankt. Gleichzeitig gilt der Dank auch den Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern der Rheingütestation Worms für die mit beispielhaftem Engagement geleistete Umweltschutz-Arbeit.

Mit dem Dank verbunden ist die Zuversicht, dass die Rheingütestation auch zukünftig in vollem Umfang ihren wertvollen Beitrag zum Gewässerschutz leisten wird.

Mainz, im Mai 2011

Abteilung Gewässerschutz



(Peter Loch)



# RHEINGÜTESTATION WORMS

## TÄTIGKEITSBERICHT 2010

### TEIL 1 ARBEITSBERICHT

#### ZUSAMMENFASSUNG

Die von den drei Bundesländern Baden-Württemberg, Hessen und Rheinland-Pfalz gemeinsam betriebene Rheingütestation Worms legt hiermit ihren Tätigkeitsbericht 2010 vor. Trotz der aufgrund der Mittelkürzungen deutlich veränderten Rahmenbedingungen konnte das vereinbarte Mess- und Untersuchungsprogramm auch im 15. 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). Trotz schwerer Schäden, die ein Blitzschlag im August an den Messeinrichtungen sowie an den Hausinstallationen anrichtete, konnte der Messbetrieb weitgehend ungehindert aufrecht erhalten werden.

Im Jahre 2010 war bei den kontinuierlich arbeitenden und an ein automatisches Alarmierungssystem angeschlossenen Biotests, nämlich den bbe-Daphnientoximetern und dem DF-Algentest, erstmals seit dem Jahr 2000 wieder ein Biotest-Alarm (Daphnientoximeter) der höchsten Meldestufe zu verzeichnen, der im Zusammenhang mit einer unbeabsichtigten Emission eines Industriebetriebs stand. Darüber hinaus gab es eine Reihe von Biotestreaktionen auf niedrigerem Alarm-Niveau, die tlw. auch mit Veränderungen der chemisch-physikalischen Wasserqualität korreliert werden konnten.

In der chemischen Intensivüberwachung (GC/MS-Screening) lag die Zahl auffälliger Befunde etwa auf dem Niveau der Vorjahre. Einmal (06.05.2010: Waschmittelhilfsstoff) wurde in der linksrheinischen Leitung ein Alarm der Stufe „Gelbe Lampe“ registriert. Rechtsrheinisch waren weiterhin vor allem die sog. „HALS“-Abwässer (Hindered Amine Light Stabilisators), vor allem Triacetonamin (TAA) auffällig. Befunde erhöhter Konzentrationen wurden regelmäßig im Rahmen des „Info-Austauschs“ an die zuständigen Dienststellen der Nachbarländer gemeldet. Vereinbarungsgemäß wurden auch Überschreitungen des Schwellenwerts für die „Rote Lampe“ bei TAA nicht mehr als solche gewertet, da kein unmittelbarer Handlungsbedarf bestand.

Ausgelöst durch WAP-Meldungen aus Baden-Württemberg bzw. der Schweiz konnten im Screening zwei Schadstoffwellen in beiden überwachten Leitungen nachvollzogen werden: im Januar Triisobutylphosphat, im Juli 1-Piperidincarboxaldehyd und im Dezember N-Ethyl-2-Pyrrolidon.

Wegen der laufenden Sanierung der Nibelungenbrücke musste auch 2010 das Trendmessprogramm der Rheingütestation Worms angepasst werden. Die Proben für die Überblicksüberwachung wurden 2010 wie schon im Vorjahr mit Unterstützung der Messschiffe MS „Burgund“ und MS „Max Honsell“ gewonnen. Der aufwändige Einsatz der Schiffe erforderte eine Reduktion der Probenahmefrequenz auf 13 Messungen im Jahr (E28). Die Zahl der überwachten Kenngrößen blieb gegenüber 2009 unverändert. Ungeachtet der dadurch verminderten Menge an Analysedaten konnte der Trend der letzten Jahre bestätigt werden, dass der Strom hinsichtlich der meisten untersuchten Kenngrößen nur noch mäßig belastet ist. Der vorliegende Bericht belegt diese Aussage wiederum auch durch Langzeittrends. Wie im Vorjahr war die Zahl der festgestellten organischen Mikroverunreinigungen gering. Allerdings wurden wiederum leicht- und schwerflüchtige organische Spurenstoffe – wenn auch in niedrigen Konzentrationen – gefunden. Die Treibstoff-Additiva MTBE und ETBE werden täglich überwacht. Dabei konnten ausgeprägte Konzentrationsspitzen bis über 3 µg/L registriert werden.

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

Die Rheingütestation war auch 2010 wiederum das Ziel von Besuchern aus aller Welt. 66 Gruppen, davon 8 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. Gerne angenommen wurde wieder das Angebot als Außerschulischer Lernort mit fünf Lernstationen, an denen die Schülerinnen und Schüler unter Aufsicht, jedoch weitestgehend eigenständig experimentieren konnten. Anlässlich des „Girls Day“ am 22. April bekamen zwei Schülerinnen Einblick in die naturwissenschaftlich-technischen Berufsbilder der Station. Mit einem Tag der offenen Tür beteiligte sich die Rheingütestation am Sonntag, 12. September, am bundesweiten „Tag des offenen Denkmals“. Weit über hundert Gäste konnten dabei mit Vorträgen und weiteren Erläuterungen mit der Arbeit der RGS vertraut gemacht werden. Sechsmal waren TV-Teams (SWR und gutenberg.tv) in der RGS, der SWR im Zusammenhang mit seiner Live-Sendung der „Landesschau“ am 18. Mai, die zweifellos den Höhepunkt der Öffentlichkeitsarbeit darstellte.

## EINFÜHRUNG



Abb. 1: Die „Landesschau“ des SWR Rheinland-Pfalz übertrug im Rahmen ihrer Themenwoche „Wasserwelten“ am 18. Mai 2010 rund eine Stunde lang live aus der Rheingütestation.

Der Messstationsbetrieb war 2010 stark durch die widrigen Umstände der Brückensanierung bestimmt. Schon 2009 musste die Messwasserleitung 2 am linken Brückenpfeiler außer Betrieb genommen werden. Das Messprogramm (Überblicksmessprogramm nach EG-Wasserrahmenrichtlinie) wurde in der Folge mit Unterstützung der Messschiffe MS „Burgund“ und MS „Max Honsell“ und – in Anpassung an den erhöhten Aufwand – weiterhin in einem vierwöchentlichen Rhythmus umgesetzt. Wie in den meisten Jahren zuvor konnte das Messprogramm über das ganze Jahr hinweg weitgehend lückenlos bearbeitet werden. Allerdings war es nun durch die Stilllegung der Entnahme in der Rheinmitte nicht mehr möglich, durchgehend repräsentative Messwerte für die kontinuierlich gemessenen Kenngrößen zu erheben.

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

Der [ABSCHNITT 1](#) befasst sich mit den kontinuierlich gemessenen Kenngrößen, den Summenkenngrößen, den anorganischen Kenngrößen und den Biotests.

Der [ABSCHNITT 2](#) ist ausführlicher den organischen Mikroverunreinigungen gewidmet. Hier finden sich Tabellen und Diagramme im Anhang 2.1.

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

Im [ABSCHNITT 4](#) schließlich werden die wichtigsten Kenngrößen näher erläutert.

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

# ABSCHNITT 1

## KONTINUIERLICHE MESSUNGEN, SUMMENKENNGRÖSSEN, ANORGANISCHE KENNGRÖSSEN UND BIOTESTS

### 1.1 ALLGEMEINES

2010 konnten die Messprogramme hinsichtlich der chemischen Analytik weitgehend lückenlos bearbeitet werden. Die kontinuierlichen Messungen an den Leitungen 1 und 4 (linkes bzw. rechtes Ufer) waren nur an wenigen Tagen unterbrochen, wenn die aufgrund der örtlichen Abfluss- und Strömungsverhältnisse mechanisch stark beanspruchten Messwasserpumpen ausfielen und nicht sofort repariert werden konnten.

Das Probenahme- und Analysenschema ist dem [Anhang 1.1](#) zu entnehmen.

Der erfasste Zeitraum entspricht – außer für die Ganglinien (hier: Kalenderjahr) – dem Messjahr des Internationalen Rheinmessprogramms „Chemie“, nämlich 28.12.2009 bis 26.12.2010.

### 1.2 ABFLUSS

Bei den dargestellten Messwerten ([Anhang 1.2.1.1](#) bis [1.2.1.5](#)) 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 zwar mehrere kleinere Spitzen auf ([Abb. 1.2.1](#)), blieb aber bis zum Jahresende verhältnismäßig gleichmäßig. Weder ausgesprochene Hochwasser- noch deutliche Niedrigwasserphasen waren zu registrieren. Insbesondere während der heißen Sommermonate (August) trug der relativ hohe Abfluss dazu bei, dass die Lebensgemeinschaft im Rhein keiner Gefahr einer Beeinträchtigung ausgesetzt war.

Den höchsten Abfluss mit bis zu 3380 m<sup>3</sup>/s (10.12.) gab es im Dezember. Es gab aber kein ausgesprochenes Hochwasser-Ereignis. Das Jahr 2010 wies weniger Perioden niedriger Abflüsse (< 1000 m<sup>3</sup>/s) auf als das Jahr 2009. Der niedrigste Abfluss lag mit 819 m<sup>3</sup>/s im April (26.04.2010) deutlich über den niedrigsten Abflüssen der Vorjahre. Der Mittelwert der täglichen Abflusswerte lag mit 1430 im Bereich des langjährigen Mittels (1931-2001) von 1420 m<sup>3</sup>/s ([Anhang 1.2.1.5](#)). Das Abflussverhältnis von Rhein und Neckar betrug durchschnittlich rund 11:1.

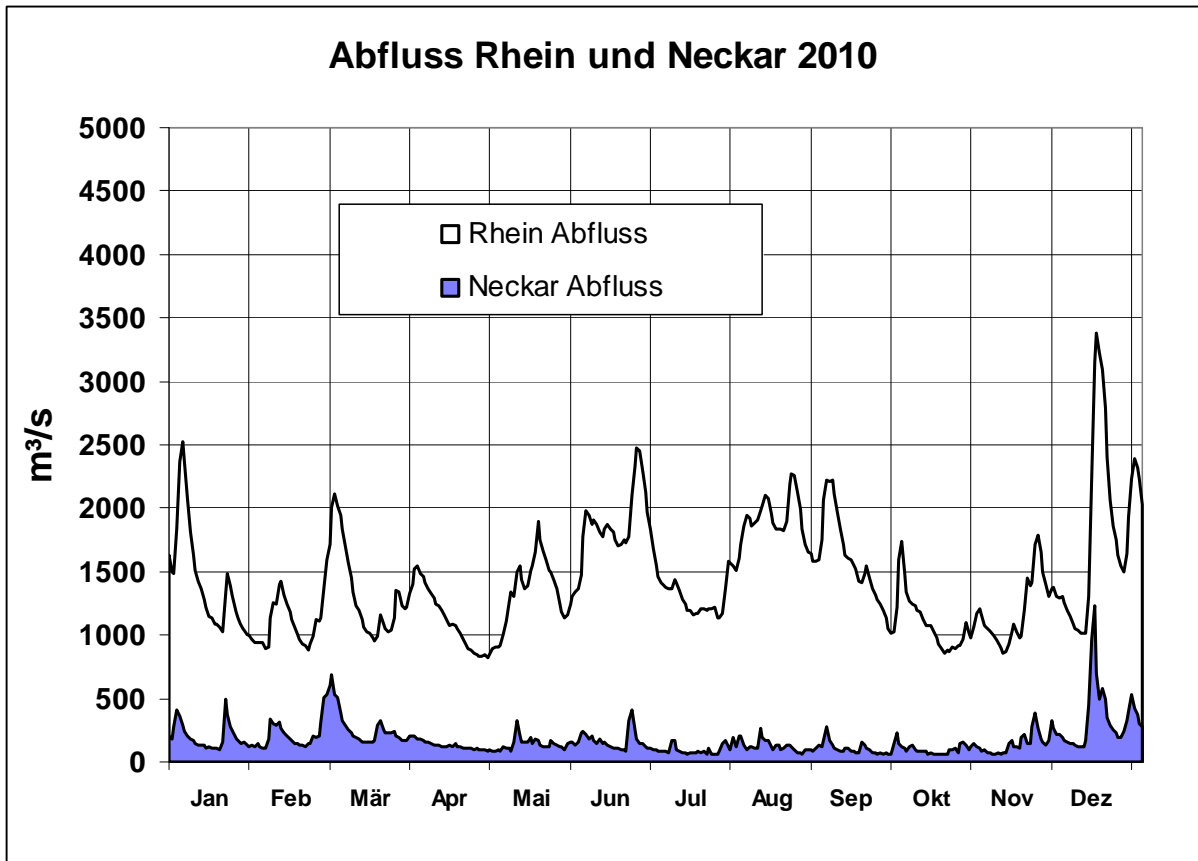


Abb. 1.2.1: Abfluss des Rheins und des Neckars bei Worms 2010

Die Wasserstandsschwankungen hatten in der Regel messbare Auswirkungen auf die Rheinwasserqualität (vgl. Ganglinien für Wassertemperatur [Anhang 1.2.2.1](#), für Sauerstoffgehalt [Anhang 1.2.5.1](#), für SAK [Anhang 1.2.6.1](#) und für Trübung [Anhang 1.2.7.1](#)).

## 1.3 BETRIEBSERGEBNISSE

### 1.3.1 Das Messprogramm

Tab. 1.3.1: Das Messprogramm 2010 der RGS Worms

Beschluss 42. Beiratsitzung							
Messprogramm 2009							
Worms							
	Status IKSR/EU (Legende unten*)	PN-Art (z.B. E14, Z8M usw.)	Zyklus*	Analysen- labor			
<b>Allgemeine Leitkenngößen</b>							
Abfluss		K	1	LUWG Mainz	<b>Amin- und Anilinverbindungen:</b>		
Wassertemperatur		K	1		3,4-Dichloranilin	1, 3	E28
Gelöster Sauerstoff		K	1		2,4-Dimethylanilin	3	E28
Sauerstoff-Sättigung		-	1		2,6-Dimethylanilin	3	E28
pH		K	1		N,N-Dimethylanilin		E28
Elektrische Leitfähigkeit abfiltrierbare Stoffe		K (-K Trbg.)	1		<b>Schwerflüchtige Einzelstoffe:</b>		wg Demontage MWL2
<b>Eutrophierende Stoffe</b>		wg Demontage MWL2			1,2-Dichlorbenzol	3	E28
Ammonium-Stickstoff	1, 2	E28	1		1,3-Dichlorbenzol	3	E28
Nitrit-Stickstoff		E28	1		1,4-Dichlorbenzol	1, 3	E28
Nitrat-Stickstoff		E28	1		1,2,4-Trichlorbenzol	1, 3, 4, 5	E28
Gesamtstickstoff		E28	1		1,3,5-Trichlorbenzol	1, 5	E28
Orthophosphat-Phosphor		E28	1		Nitrobenzol		E28
Gesamt-Phosphor	1	E28	1		4-Nitrotoluol		E28
<b>Summenkenngößen</b>					2-Amino-4-Nitrotoluol		E28
TOC		E28	1	TCBP	6	E28	
DOC		E28	1	TCPP	6	E28	
AOX	1	E28	1	Carbamazepin	6	E28	
<b>Anorganische Stoffe</b>				4-Chloranilin	1, 2, 3	E28	
Sulfat		E28	1	Hexachlorbutadien	1, 3, 4g	E28	
Chlorid		E28	1	<b>PAK/Chlorinsektizide</b>			
Kalium		E28	1	Anthracen	3, 4g	E28	
Natrium		E28	1	Fluoranthren	1, 4	E28	
Calcium		E28	1	Naphthalin	3, 4	E28	
Magnesium		E28	1	Benzo(a)pyren	1, 4g	E28	
<b>Komplexbildner:</b>		wg Demontage MWL2		Benzo(b)fluoranthren	1, 4g	E28	
EDTA	6	E28	1	Benzo(g,h,i)perylene	1, 4g	E28	
NTA	6	E28	1	Benzo(k)fluoranthren	1, 4g	E28	
DTPA	6	E28	1	Indeno(1,2,3cd)pyren	1, 4g	E28	
<b>Triazine und weitere Einzelstoffe:</b>		wg Demontage MWL2		Endosulfan (alpha-, beta-Endosulfan)	1, 3, 4, 5	E28	
Atrazin	1, 3, 4, 6	E28	1	γ-HCH	4g	E28	
Desethylatrazin	6	E28	1	Hexachlorbenzol		E28	
Simazin	1, 4, 6	E28	1	<b>Phenole</b>			
TPPO	6	E28	1	p-Nonylphenol	4g	E28	
AIPA		E28	1	para-tert.-Octylphenol	4	E28	
<b>Phenylarnstoffderivate:</b>		wg Demontage MWL2		Pentachlorphenol	1, 3, 4, 5	E28	
Chlortoluron	2, 6	E28	1	<b>LKW</b>			
Isoproturon	1, 4, 6	E28	1	1,2-Dichlorethan	1, 3, 4	E28	
Diuron	1, 4, 6	E28	1	Dichlormethan	3, 4	E28	
<b>Phenoxyalkancarbonsäuren:</b>		wg Demontage MWL2		Trichlormethan	1, 3, 4	E28	
2,4-D	1, 3	E28	1	MTBE	6	E28	
MCPA	2, 3	E28	1	ETBE	6	E28	
Mecoprop	2, 3	E28	1	<b>Schwermetalle (gelöst)</b>			
Bentazon	1, 2, 3	E28	1	Blei	4g	E28	
				Cadmium	4g	E28	
				Kupfer	4g	E28	
				Nickel	4g	E28	

Legende\*

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

Schon 2006 war das Messprogramm in Anpassung an das Internationale Rheinmessprogramm „Chemie“ (Anforderungen der WRRL) gegenüber den Vorjahren verändert worden, z. B. durch Streichung einiger schwerflüchtiger Einzelstoffe und Pflanzenschutzmittel sowie durch Neuaufnahme von leichtflüchtigen Kohlenwasserstoff- und Phenolverbindungen. 2007 und 2008 musste das Messprogramm auch den geforderten Einsparmaßnahmen weiter angepasst werden. Demzufolge wurde auch 2009 und 2010 u. a. auf die getrennte Analyse aus den verschiedenen Messsträngen verzichtet. Schließlich wurde durchweg ein 28-täglicher Probenahmerhythmus festgelegt, damit die Proben für das Messprogramm ausreichend kosteneffizient mit den beiden Messschiffen gezogen werden konnten.

## **1.3.2 Messtechnik und Darstellung**

### **1.3.2.1 Routinemessungen**

#### **1.3.2.1.1 Kontinuierliche Messungen**

In den 2 noch verbliebenen Messwasserleitungen (MWL) werden kontinuierlich die Kenngrößen Wassertemperatur, pH-Wert, elektrische Leitfähigkeit und Sauerstoffkonzentration gemessen.

In [Anhang 1.2](#) sind neben den aus den Tagesmittelwerten erzeugten Ganglinien auch die auf die Messperioden des „Internationalen Rheinmessprogramms Chemie“ verdichteten Werte wiedergegeben. Diese Periodenmittel werden nur für jede einzelne Messwasserleitung aufgeführt. Die mit den Abflussfaktoren (vgl. Tätigkeitsberichte 1996-2009) gewichteten Mittelwerte über den Rheinquerschnitt konnten nicht mehr ermittelt werden. Allerdings kamen die Abflussfaktoren MWL1:MWL2:MWL4 = 20:60:20 für die Überblicksüberwachung zum Tragen (s. [Kap. 1.3.3.2](#)).

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

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

#### **1.3.2.1.2 Laborwerte**

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

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

### 1.3.2.2 Sonderuntersuchungen

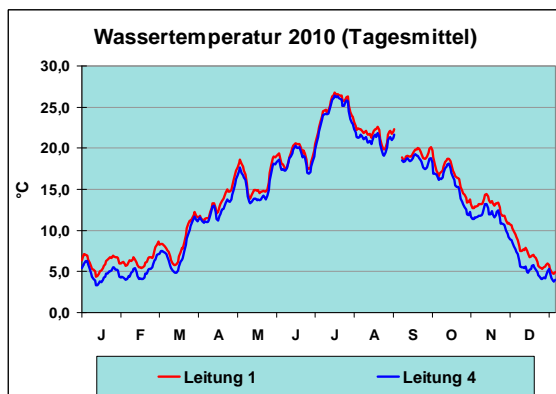
Sonderuntersuchungen erfolgten 2010 im Zusammenhang mit bekannt gewordenen Schadensereignissen und stationsinternen Biotest-Alarmen, aber auch zu Fragestellungen zur Qualitätssicherung im RGS-Labor. Sie sind nicht Gegenstand dieses Berichtes, sondern wurden zum großen Teil in eigenen Vermerken dokumentiert (vgl. auch [Abschnitt 3](#) dieses Berichts).

## 1.3.3 Erläuterungen zu den Ergebnissen

### 1.3.3.1 Kontinuierliche Messungen

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

Die Einflüsse der Industrie-Abwasserfahne (MWL 1, linksrheinisch) und der Mündungsfahne des Neckars (MWL 4, rechtsrheinisch) waren durch den Wegfall der Entnahmen in der Flussmitte nicht mehr zu belegen. Fast regelmäßig lag die Temperatur linksrheinisch über der am rechten Ufer, was auf den Einfluss der industriellen Kühl- und Abwässer zurückzuführen ist. Besonders von Mai bis Juli erwärmte der Neckar den Rhein jedoch rechts bis auf Werte in ähnlicher Größenordnung wie Kühlwasser und Abwasser links. Manche Abflussspitze führte vor allem im Sommer zu leichten Temperaturrückgängen. Die höchste Temperatur (26,8 °C links) wurde im Juli gemessen. Die niedrigste Temperatur lag mit 3,3 °C wieder etwas höher als im besonders kalten Vorjahr.

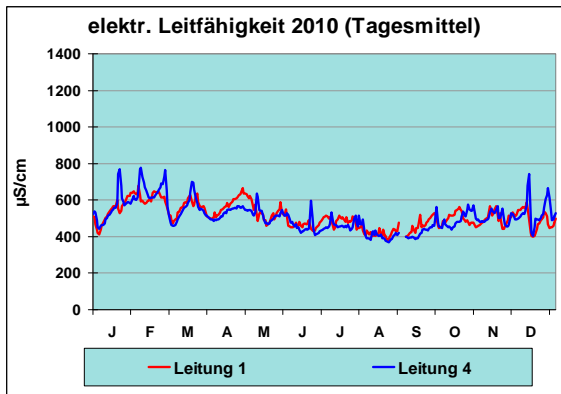


Mittelwert der Tagesmittel: MWL1: 14,3 °C, MWL4: 13,3 °C  
 Maximalwert: 26,8 °C (MWL 1, 12.07. 2010)  
 Minimalwert: 3,3 °C (MWL 4, 10.01.2010)

Abb. 1.3.1: Wassertemperatur, Jahresgang 2010

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

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

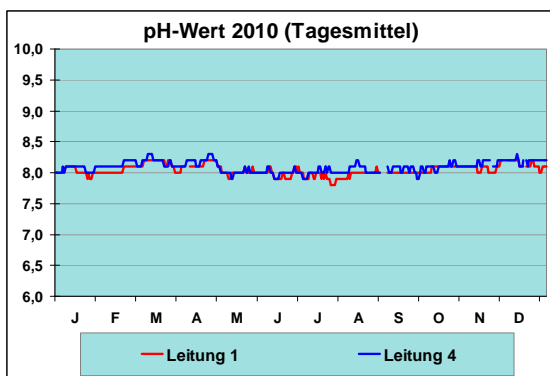


Mittelwert der Tagesmittel:	MWL1: 511 µS/cm
	MWL4: 507 µS/cm
Maximalwert:	779 µS/cm (MWL 4, 05.02.2010)
Minimalwert:	369 µS/cm (MWL 4, 19.08.2010)

Abb. 1.3.2: elektr. Leitfähigkeit, Jahresgang 2010

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

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

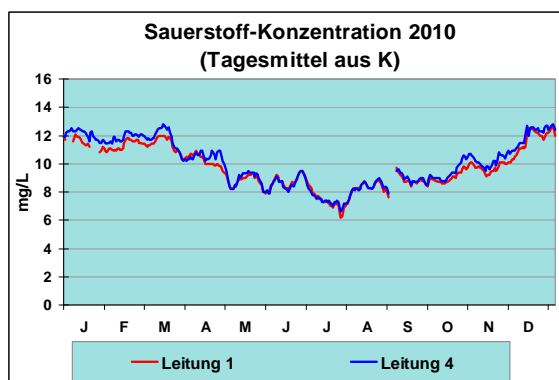


Mittelwert der Tagesmittel:	MWL1: 7,9
	MWL4: 8,0
Maximalwert:	8,3 (MWL 4, mehrfach)
Minimalwert:	7,8 (MWL 1, mehrfach)

Abb. 1.3.3: pH-Wert, Jahresgang 2010

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

Der Sauerstoffgehalt blieb über den gesamten Beobachtungszeitraum recht hoch. Selbst bei den höheren Wassertemperaturen im Sommer sank der Sauerstoffgehalt nicht unter 6,2 mg/L, einem niedrigeren Wert als im Vorjahr. Rechtsrheinisch war in den Sommermonaten – bedingt durch Algenblüten im staugeregelten Neckar – ein deutlicher Tagesrhythmus zu registrieren. Insgesamt war die Sauerstoffsituation 2010 ähnlich gut wie in den Vorjahren.



Mittelwert der Tagesmittel:	MWL1: 9,8 mg/L, MWL4: 10,0 mg/L
Maximalwert:	12,8 mg/L (MWL 4, 13.03.2010)
Minimalwert:	6,2 mg/L (MWL 1, 23.07.2010)
10-Perzentil	8,0 mg/L
Orientierungswerte gem. OGWV <sup>1</sup>	> 6 mg/L (guter Zustand) > 8 mg/L (sehr guter Z.)

Abb. 1.3.4: Sauerstoffgehalt, Jahresgang 2010

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

Der SAK und die Trübung wurden erwartungsgemäß in den 2 verbliebenen Messwasserleitungen in unterschiedlichem Maße zum einen durch Regenerereignisse und Abflussspitzen, zum anderen vor allem linksrheinisch durch Änderungen im Betriebszustand der nahe gelegenen großen Industrie-Kläranlage beeinflusst. Meist gingen kurzzeitige Erhöhungen der Trübung mit Erhöhungen des SAK und anderer online gemessener Kenngrößen einher. Rechtsrheinisch waren im Allgemeinen Trübung und SAK stärker als linksrheinisch. Der SAK war weitgehend durch naturbürtige Stoffe, wie z. B. Huminstoffe, und nicht durch anthropogene Stoffe bestimmt. Eine eindeutig nur anthropogenen Ursachen zuzurechnende SAK-Erhöhung war auch 2010 nicht zu registrieren.

SAK:

MW der Periodenmittel:	MWL1 6,4 1/m, MWL4 8,5 1/m
Maximalwert:	38,0 1/m (MWL 4, 10.12.2010)
Minimalwert:	3,6 1/m (MWL 1, Juli 2010)

Trübung:

MW der Periodenmittel:	MWL1 14,1 TE/F, MWL4 19,1 TE/F
Maximalwert:	250 TE/F (MWL 4, 09.12.2010)
Minimalwert:	4,0 TE/F (MWL 4, 21.07.2010)

#### 1.3.3.1.6 Langjährige Reihen 1995-2010

Die langjährigen Datenreihen 1995-2010 für die Kenngrößen Wassertemperatur, Sauerstoffgehalt, elektrische Leitfähigkeit und pH-Wert sind im [Anhang 1.4.1](#) für die Datensätze dargestellt, bei denen es für den Flussquerschnitt repräsentative Daten gibt.

##### 1.3.3.1.6.1 Wassertemperatur ([Anhang 1.4.1.1](#))

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

<sup>1</sup> Bundes-Verordnung zum Schutz der Oberflächengewässer (Umsetzung der EU-Richtlinie 2008/195/EG über Umweltqualitätsnormen im Bereich der Wasserpolitik – sog. EU-Richtlinie über prioritäre Stoffe)

#### 1.3.3.1.6.2 Sauerstoff (Anhang 1.4.1.2)

Der Sauerstoffgehalt weist in den 16 betrachteten Jahren einen eindeutig positiven Trend auf. Es gibt sowohl höhere Jahresmaxima als auch höhere Jahresminima.

#### 1.3.3.1.6.3 elektrische Leitfähigkeit (Anhang 1.4.1.3)

Die Leitfähigkeit weist in den 16 betrachteten Jahren einen eindeutig negativen Trend auf. Zunächst der Rückgang, ab Herbst 2002 die komplette Einstellung der Kalieinleitungen im Elsass machte sich hier bemerkbar.

#### 1.3.3.1.6.4 pH-Wert (Anhang 1.4.1.4)

Der pH-Wert weist einen leichten Trend zu höheren Werten auf. Eine endgültige Interpretation ist über diesen relativ kurzen Zeitraum nicht möglich

### 1.3.3.2 **Laboruntersuchungen E28**

#### 1.3.3.2.1 Allgemeines zu den anorganischen Kenngrößen (Anhang 1.3.1 bis 1.3.12)

Im Jahre 2010 konnte – bis auf Einzelfälle – das komplette verringerte Messprogramm abgearbeitet werden. Alle Kenngrößen wurden im Zentrallabor des Landesamts für Umwelt, Wasserwirtschaft und Gewerbeaufsicht Rheinland-Pfalz analysiert.

#### 1.3.3.2.2 Ammonium-Stickstoff (Anhang 1.3.1, 1.4.2.1)

Wie alle anorganischen Kenngrößen wurde Ammonium-Stickstoff aus einer Mischprobe analysiert, in die die drei verbliebenen Messstellen den Abflussfaktoren (vgl. Erläuterung [Abschnitt 1.3.2.1.2](#)) entsprechend gewichtet eingingen. Nach der deutlichen Reduktion der Ammonium-N-Konzentration in MWL 1 seit etwa 2003 infolge der Ertüchtigung der BASF-Kläranlage ([Abb. 1.3.5](#)) wird seit 2007 auf die getrennte Analyse aus allen Leitungen verzichtet. Die Ammonium-N-Konzentration war 2010 mit einem Mittelwert von 0,04 µg/L und zahlreichen Messwerten unter der Bestimmungsgrenze weiterhin sehr niedrig, wenn auch – bedingt durch die Konzentrationsspitze im Februar – höher als in den Vorjahren.

Mittelwert:	0,04 mg/L	
Maximalwert:	0,19 mg/L (17.02.2010)	Minimalwert: < 0,02 mg/L (mehrfach)
Transport:	0,050 kg/s	
Orientierungswerte gem. OGewV		< 0,04 mg/L (guter Zustand) < 0,03 mg/L (sehr guter Zustand)

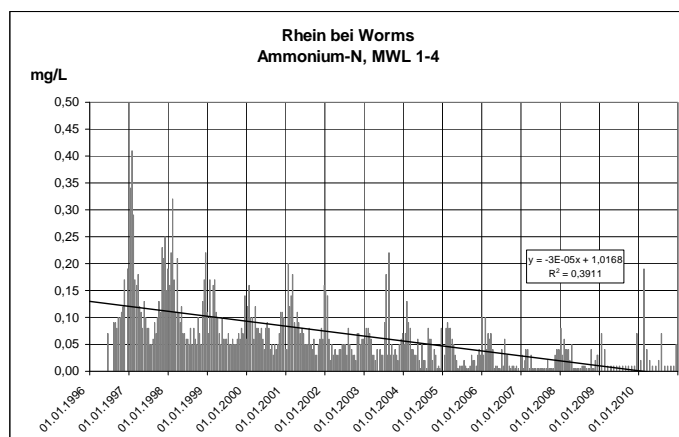


Abb. 1.3.5: Ammonium-N 1996-2010

#### 1.3.3.2.3 Nitrit-Stickstoff (Anhang 1.3.2)

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

Mittelwert:	0,01 mg/L
Maximalwert:	0,03 mg/L (Jan., Feb. 2010)
Minimalwert:	< 0,01 mg/L (mehrfach)
Transport:	0,016 kg/s

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

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

Mittelwert:	1,9 mg/L
Maximalwert:	2,9 mg/L (18.01.2010)
Minimalwert:	1,3 mg/L (02.08., 30.08.2010)
Transport:	2,7 kg/s

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

Mit dem Gesamtstickstoff wird in einem eigenen Analysengang die Summe aus Ammonium-, Nitrit-, Nitrat- und organischem Stickstoff erfasst. Gesamt-N wird seit 2007 aus einer gewichteten Mischprobe über den Gesamtquerschnitt analysiert. Es gab einen ausgeprägten Jahresgang, da der Gesamt-Stickstoff-Gehalt im Wesentlichen durch Nitrat-N bestimmt wird. Die Stickstoffkonzentration schwankte zwischen 1,7 und 3,4 mg/L. Die hohen Werte traten in den Wintermonaten auf, wenn die Stoffwechselaktivität Stickstoff verwertender Organismen besonders niedrig ist. Der BLMP-Bewirtschaftungszielwert von 3,0 mg/L für den Jahresmittelwert wurde an der Messstelle Worms mit 2,4 mg/L eingehalten. Die mehrjährige Betrachtung (1996-2010, Abb. 1.3.6) belegt einen klaren Trend zu immer niedrigeren Konzentrationen.

Mittelwert: 2,4 mg/L  
 Maximalwert: 3,4 mg/L (18.01.2010)  
 Minimalwert: 1,7 mg/L (30.08.2010)  
 Transport: 3,3 kg/s

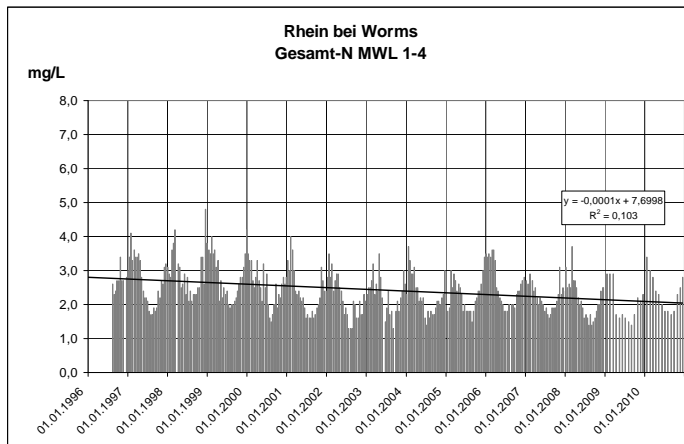


Abb. 1.3.6: Gesamt-N 1996-2010

#### 1.3.3.2.6 Ortho-Phosphat-Phosphor ([Anhang 1.3.5](#))

Neben Stickstoff ist Phosphor der wichtigste Pflanzennährstoff (Dünger). Direkt verfügbar für Wasserpflanzen ist das gelöste ortho-Phosphat. Ein eigentlich zu erwartender Jahresgang (Pflanzennährstoff, vgl. Stickstoff) war wie seit 2006 nicht zu erkennen, wenn es auch im Sommer eine Tendenz zu niedrigeren Werten zu geben scheint. Die Phosphat-Konzentration schien eher leicht mit dem Abfluss in Verbindung zu stehen (Verdünnungseffekte bzw. diffuse Einträge bei ansteigenden Wasserständen).

Mittelwert: 0,04 mg/L  
 Maximalwert: 0,10 mg/L (17.02.2010)  
 Minimalwert: 0,01 mg/L (02.08.2010)  
 Transport: 0,053 kg/s  
 Orientierungswerte gem. OGeV < 0,07 mg/L (guter Zustand)  
 < 0,04 mg/L (sehr guter Zustand)

#### 1.3.3.2.7 Gesamt-Phosphor ([Anhang 1.3.6](#))

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

Mittelwert: 0,07 mg/L  
 Maximalwert: 0,13 mg/L (17.02.2010)  
 Minimalwert: 0,04 mg/L (12.04.2010)  
 Transport: 0,095 kg/s  
 Orientierungswerte gem. OGeV < 0,10 mg/L (guter Zustand)  
 < 0,05 mg/L (sehr guter Zustand)

### 1.3.3.2.8 Chlorid ([Anhang 1.3.7](#), [1.4.2.3](#))

Die seit einigen Jahren nur noch geringe Konzentration an Chlorid rechtfertigte seit 2009 die weitere Extensivierung der Überwachung, die aus 14-täglichen Einzelproben (jeweils gewichtete Mischprobe über den Querschnitt) bestand. Der langjährige Trend zur Verringerung der Konzentration setzte sich weiter fort (Abb. 1.3.7, vgl. auch elektr. Leitfähigkeit, [Kap. 1.3.3.1.2](#), [Anhang 1.4.1.3](#)).

Mittelwert:	30 mg/L	Orientierungswerte gem. Bundesverordnung	< 200 mg/L (guter Zustand)
Maximalwert:	48 mg/L (18.01.2010)		< 50 mg/L (sehr guter Zustand)
Minimalwert:	19 mg/L (30.08.2010)		
Transport:	38 kg/s		

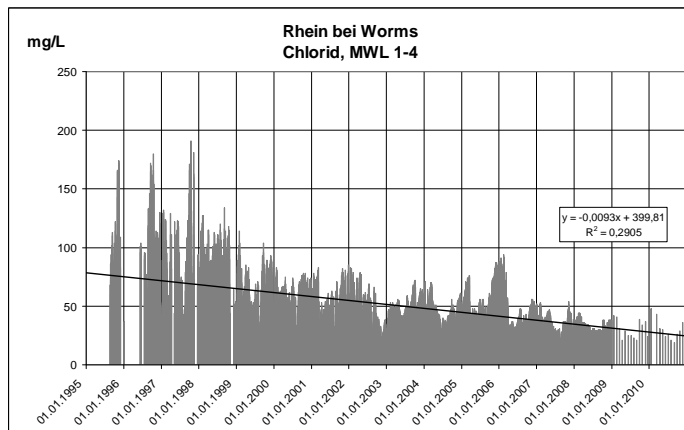


Abb. 1.3.7: Chlorid 1996-2010

### 1.3.3.2.9 Sulfat ([Anhang 1.3.8](#))

Die Werte, die zwischen 26 mg/L und 53 mg/L schwankten, weisen auf schwach ausgeprägte anthropogene Einflüsse hin. Auch der Maximalwert und der Transport lagen auf dem niedrigen Niveau der Vorjahre.

Mittelwert:	40 mg/L
Maximalwert:	53 mg/L (18.01.2010)
Minimalwert:	26 mg/L (22.11.2010)
Transport:	56 kg/s

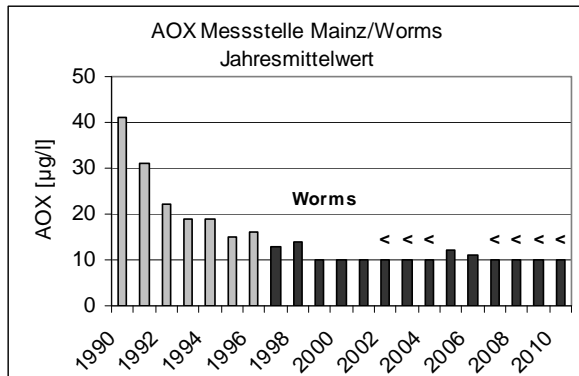
### 1.3.3.2.10. DOC, TOC ([Anhang 1.3.9](#) bzw. [1.3.10](#))

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

DOC	Mittelwert:	2,1 mg/L	TOC	Mittelwert:	2,4 mg/L
	Maximalwert:	3,1 mg/L (15.12.2010)		Maximalwert:	3,6 mg/L (15.12.2010)
	Minimalwert:	1,5 mg/L (25.10.2010)		Minimalwert:	1,6 mg/L (27.09.2010)
	Transport:	3,1 kg/s		Transport:	3,6 kg/s
			Orientierungswerte gem. OGewV	< 7 mg/L (guter Zustand)	
				< 5 mg/L (sehr guter Zustand)	

### 1.3.3.2.11 AOX ([Anhang 1.3.11](#))

Nachdem sich in den vergangenen Jahren die Konzentrationen in MWL 1 und in der Querschnitts-Mischprobe in der Regel nur wenig unterschieden hatten, wird der AOX seit 2008 lediglich in der gewichteten Mischprobe aus den drei verbliebenen Leitungen analysiert. Der Trend zum Rückgang der Konzentration bestätigte sich auch 2010. Der Jahresmittelwert lag wieder unter der Bestimmungsgrenze von 10 µg/L (vgl. Abb. 1.3.8).



Mittelwert: < 10 µg/L  
 Maximalwert: 14 µg/L (15.12.2010)  
 Minimalwert: < 10 µg/L (mehrfach)  
 Transport: < 16 g/s

Abb. 1.3.8: AOX-Konzentration 1990-1996 im Rhein bei Mainz (hellgrau) bzw. 1997-2010 bei Worms (dunkelgrau).

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

Die Konzentrationsänderungen an Kalium, Natrium, Calcium und Magnesium werden vor allem durch Verdünnungseffekte bei sich änderndem Abfluss bestimmt. Die Alkalimetalle liegen vor allem als Chloridverbindungen vor, wobei eventuelle Probleme mit dem Chlorid selbst in Verbindung stehen. Die Erdalkalimetalle bestimmen vor allem als Carbonate die Wasserhärte. Die gemessenen Konzentrationen lagen weit unter den für die Trinkwasseraufbereitung kritischen Werten.

Tab. 1.3.2: Konzentrationen der Alkali- und Erdalkalimetalle 2010 aus 28-täglichen Einzelproben.

	Natrium	Kalium	Calcium	Magnesium
Mittelwert [mg/L]	20	2,9	67	9,6
Maximalwert [mg/L]	31	3,5	79	12
Minimalwert [mg/L]	13	2,5	57	8,2
Transport [kg/s]	27	4,1	95	14

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

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

Alle Schwermetallkonzentrationen waren unauffällig. Die Umweltqualitätsnormen (UQN) waren alle eingehalten ([Tab. 1.3.3](#)).

Tab. 1.3.3: Konzentrationen der gelösten Schwermetalle 2010 aus 28-täglichen Einzelproben. Bewertung für Cd, Ni, Pb gem. Richtlinie 2008/105/EG. UQN für Cu und Zn gibt es nur für die Schwebstoffphase.

	Cd	Cu	Ni	Pb	Zn
Status WRRL	pg		p	p	
UQN JD [ $\mu\text{g/L}$ ]	$\leq 0,08$		20	7,2	
UQN ZHK [ $\mu\text{g/L}$ ]	$\leq 0,45$		---	---	
Mittelwert [ $\mu\text{g/L}$ ]	$< 0,02$	2,27	0,87	$< 0,2$	4,6
Maximalwert [ $\mu\text{g/L}$ ]	0,02	3,83	1,4	0,29	8,9
Minimalwert [ $\mu\text{g/L}$ ]	$< 0,02$	0,81	0,56	$< 0,2$	2,0
Transport [g/s]	$< 0,019$	3,1	1,3	$< 0,20$	6,6
Bewertung UQN					

## 1.3.4 Biotests

### 1.3.4.1 Daphnientoximeter

#### 1.3.4.1.1 Routineüberwachung

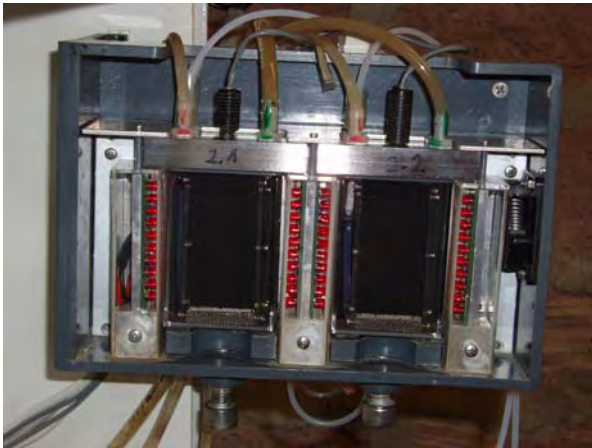


Abb. 1.3.9: Die beiden Testkammern eines Daphnientoximeters werden parallel mit je 10 Daphnien betrieben.

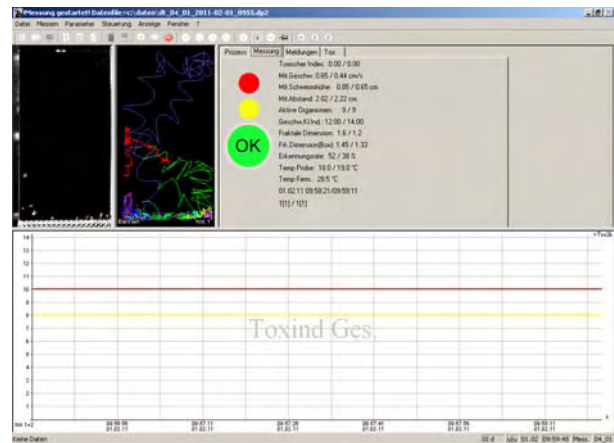


Abb. 1.3.10: In der laufenden Überwachung ist immer nur eine Messkammer mit Daphnien zu sehen (Segment links oben). Die Schwimmwege der einzelnen Testtiere werden farblich nachgezeichnet (Segment Mitte oben). Die Ampel im mittleren Bildteil bietet eine schnelle optische Kontrolle des Alarmstatus. Im unten positionierten Diagramm können alle zur Verfügung stehenden Parameter dargestellt werden.

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 altes Einkammer-Daphnientoximeter für Chemikalien tests und Sonderuntersuchungen zur Verfügung.

Im Berichtszeitraum **2010** wurde **1** Daphnienalarm der Klassifizierung „**Meldestufe**“ registriert. Dies war der erste Alarm der Meldestufe seit Dezember 2000. Darüber hinaus wurden 6 „Ereignisse“ und 3 „Hinweise“ registriert. Insgesamt wurden auf der *Messwasserleitung 1* (linke Rheinseite) 8 Daphnienreaktionen und auf der *Messwasserleitung 4* (rechte Rheinseite) 10 Daphnienreaktionen aufgezeichnet. (vgl. [Tab. 1.3.3](#), [Abb. 1.3.11](#) und [Anhang 1.5](#)).

In insgesamt 6 Fällen konnte eine Validierung von auffälligem Daphnienverhalten durch veränderte Messwerte der Online-Kenngrößen oder durch chemische Begleitanalytik stattfinden.

Tab. 1.3.4: Außergewöhnliche Befunde beim bbe-Daphnientoximeter 2010

**MWL1**

Datum	Klassifizierung	Auffällige Online-Kenngrößen und / oder Chemische Begleitanalytik
15.1.2010	Auffälligkeit	Tauwetter nach Schneeperiode
18.1.2010	Meldestufe	Korreliert mit BASF-Meldung Styronal D628 - Rheininfo, Analytik TOC
24.2.2010	Ereignis	
19.3.2010	Auffälligkeit	
3.6.2010	Ereignis	
18.9.2010	Ereignis	
7.10.2010	Auffälligkeit	

**MWL4**

Datum	Klassifizierung	Auffällige Online-Kenngrößen und / oder Chemische Begleitanalytik
3.-4.2.2010	Hinweis	Regenfälle nach Frostperiode, Anstieg Leitfähigkeit und Trübung
11.2.2010	Ereignis	
13.2.2010	Auffälligkeit	
20.-21.3.2010	Auffälligkeit	
24.4.2010	Hinweis	extremes pH-Minimum auf MWL 4
7.5.2010	Auffälligkeit	
12.5.2010	Ereignis	Tote Daphnien in den Kammern nachgewiesen
16.5.2010	Ereignis	Ab 14.05. gab es durch Starkregen bedingt einen Anstieg von Trübung und SAK und eine den vorhergehenden Alarmen gleichende Abnahme der Anzahl der Testdaphnien von 10 auf 6 Tiere. Die optische Kontrolle ergab 8 aktive Daphnien, davon 2 so geschädigt, dass die Bewegungen auffällig erschienen. 2 Daphnien konnten mit dem Binokular tot nachgewiesen werden.
18.9.2010	Auffälligkeit	
7.-8.10.2010	Hinweis	pH-Minimum auf L4

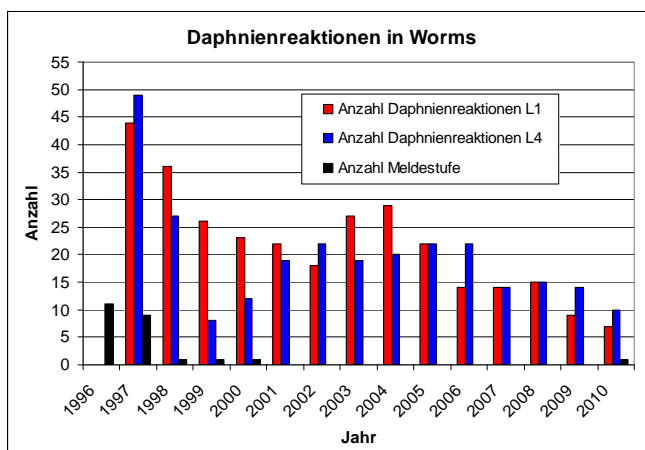


Abb. 1.3.11: Entwicklung der Zahl der Daphnientest-Alarme seit Inbetriebnahme der Station.

#### 1.3.4.1.2 Technische Ausfälle und Fehllarmer

Im Betriebsjahr 2010 kam es insgesamt zu unerfreulichen 10 Fehllarmen. Davon waren 5 durch technische Probleme (Hardwarealarm) und 2 durch eine gestörte Erkennung der Kamera ausgelöst worden. Bei den restlichen Alarmen, die nicht durch eindeutig auffälliges Verhalten der Daphnien ausgelöst wurden, handelte es sich um ein Problem der Parametereinstellung, welches im Zuge der laufenden Optimierungen behoben werden konnte (s. Kap. 1.3.4.1.3).

Durch die notwendig gewordene Aufrüstung des PCs und der Videokamera beider Daphnientoximeter durch die Fa. bbe Moldaenke war das Daphnientoximeter 2 vom 27.10.2009 bis zum 07.04.2010 außer Betrieb. Die Überwachung der Messwasserleitung 4 wurde in dieser Zeit durch das Daphnientoximeter 1 mit nur je einer Messkammer pro Messwasserleitung gewährleistet.

Das Daphnientoximeter 1 wurde nach Inbetriebnahme des auferüsteten Toximeters 2 vom 7.4.2010 bis zum 21.6.2010 außer Betrieb genommen und zur Aufrüstung verschickt. Wieder konnte die Überwachung beider Messwasserleitungen von dem anderen Testgerät übernommen werden.

Bei einem Blitzeinschlag in die Station im August wurde im Daphnientoximeter 2 eine Platine beschädigt. Dadurch fiel das Gerät vom 27.8. bis zum 16.09.2010 aus. Die Überwachung der Messwasserleitung 4 konnte mit einer Kammer vom Daphnientoximeter 1 übernommen werden.

#### 1.3.4.1.3 Anpassung der Parametereinstellung

Im Laufe des Betriebs, nicht zuletzt durch die Anforderung möglichst sensitiv die Qualität des Rheinwassers zu überwachen, zeigte sich, dass die vom Hersteller vorgesehene Alarmeinstellung für den Betrieb eines Zweikammergerätes deutlich erkennbare Verhaltensänderungen der Daphnien nicht zuverlässig als „Alarm“ erkennt und daher die Rufbereitschaft auch nicht alarmiert. Aus diesem Grund wurde für das Betriebsjahr 2010 eine Umstellung der Onlineauswertung auf „Einzelkammerauswertung“ vorgenommen, wie sie auch von anderen Betreibern des Testgerätes gefahren wird.

Die Befürchtung, dass die Anzahl der Alarmierungen und auch die Zahl der Fehllarmer durch diese Maßnahme ansteigt, zeigte sich als begründet. Jedoch konnte ein Teil der Fehllarmer durch eine weitere Optimierung der Parametereinstellung geklärt werden ([Abb. 1.3.12](#)).

**Parametereinstellungen**

EasyConfig | Datei | Alarm | Hinkley | Klassen | Mittelung | Grenzen

Bewertung von		Punkte		Nachlauf	
Initiale Anz. d. Organismen 1:	0	bei Abfall jeweils	1 pro Organismus		
Initiale Anz. d. Organismen 2:	10	Einmalige Bewertung	1 pro Organismus	30	min
Abfall unter	3 Organismen		5	30	min
A level over	0.1 sigma(v)/v generates		0	30	
Bewertung von Hinkley / Steigungsalarne für		Hinkley	Steigung	Hinkley	Steigung
Geschwindigkeit:		4	4	120	150 min
Fraktale Dimension:		4	3	120	150 min
Fraktale Dim. (Box):		0	0	120	150 min
Geschw.Klassen-Index:		4	4	120	150 min
Höhen-Klassen-Index:		0	0	120	30 min
Weiten-Klassen-Index:		0	0	120	30 min
Schwimmhöhe:		2	4	120	150 min
Mittlerer Abstand:		2	2	120	150 min
Modus der Verknüpfung der Kanäle: <input type="radio"/> UND [erst Rot1+Rot2 = RotGesamt] <input checked="" type="radio"/> ODER [Rot1 oder Rot2 = RotGes.]					

OK Abbruch Übernehmen Hilfe

Abb. 1.3.12: Im Laufe des Jahres 2010 neu eingeführte Gewichtung der einzelnen Parameter zur Berechnung des Toxischen Index im Daphnientoximeter.

Die wichtigste Änderung betrifft den Modus der Verknüpfung der beiden parallel betriebenen Messkammern eines Gerätes, der von „und“- auf „oder“-Verknüpfung geändert wurde. Dies führt in der Praxis bereits bei Überschreitung der roten Alarmgrenze bei nur einer der beiden Messkammern zu einer Alarmierung der Rufbereitschaft sowie zur automatischen Auslösung einer Alarmprobenahme. Das Verhalten der Daphnien in der zweiten Messkammer wird bei der Bewertung (Klassifizierung) zur Validierung des Alarms hinzugezogen, wobei bereits eine eindeutige Verhaltensänderung der Testtiere innerhalb eines Zeitfensters von 120 Minuten für eine Klassifizierung zum „Ereignis“ oder „Alarm“ ausreicht. Außerdem wurde die Anzahl der Parameter reduziert. Insbesondere die parallele Bewertung der beiden „Fraktalen“ führte zu Fehlalarmen, da beide das gleiche Verhalten der Testtiere mit unterschiedlichen mathematischen Mitteln bewerten. Mit der Herausnahme des Parameters „Fraktale Dimension (Boxcounting)“ konnte dieses Problem behoben werden. „Höhen-, und „Weiten-Klassen-Index“ wurden komplett aus der Wertung genommen, da diese keine reproduzierbaren Ergebnisse zeigen.

## Meldeschema Daphnientoximeter Rheingütestation Worms

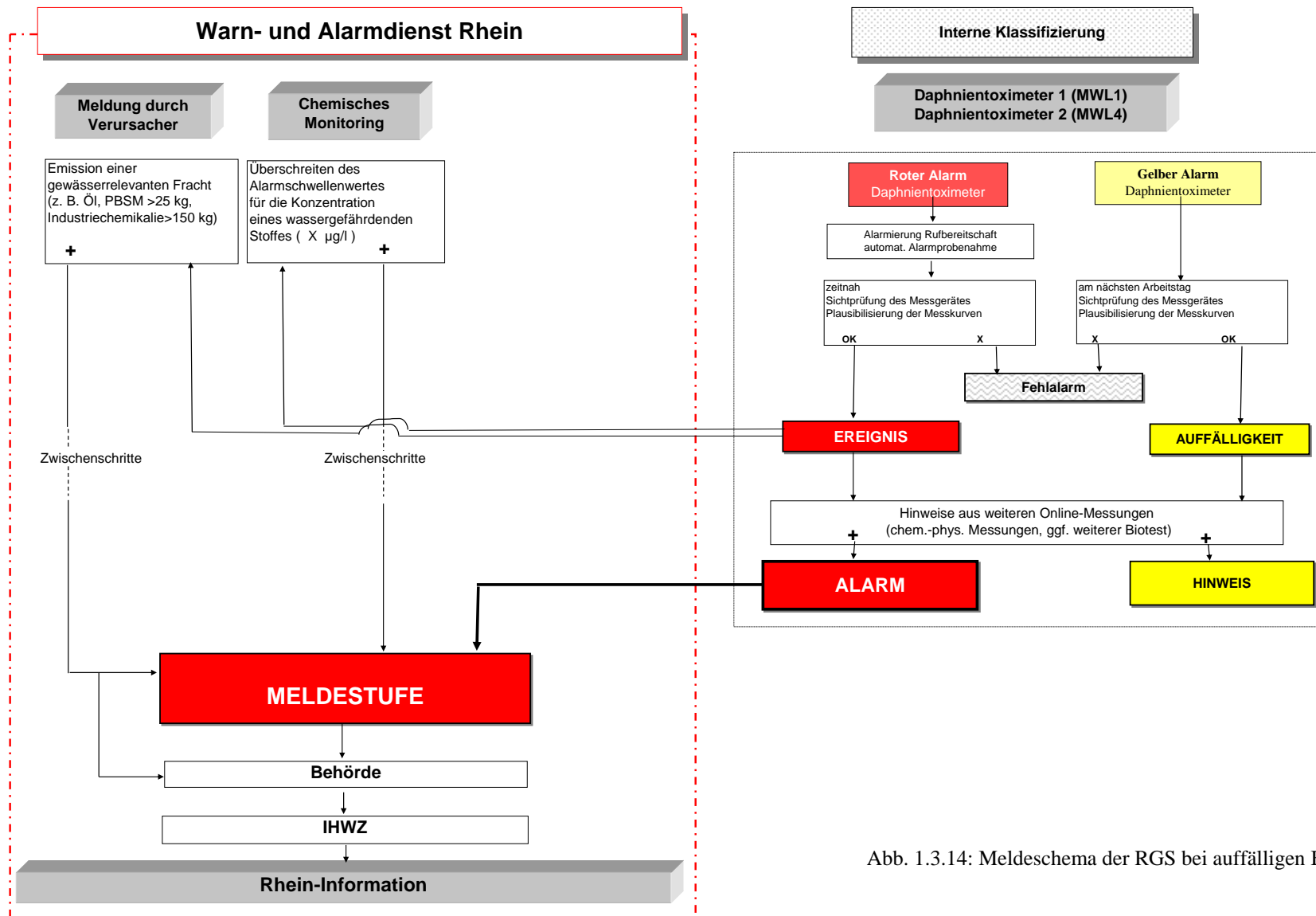


Abb. 1.3.14: Meldeschema der RGS bei auffälligen Befunden

#### 1.3.4.1.4 Klassifizierung und Alarmierung

Die Klassifizierung von auffälligen Verhaltensänderungen der Daphnien erfolgt in 4 Klassen. **Auffälligkeit** und **Hinweis** werden bei Überschreitung der **gelben** Alarmgrenze klassifiziert. Erst bei Überschreitung der **roten** Alarmgrenze in einer der beiden Messkammern wird die Rufbereitschaft alarmiert, und es erfolgt eine zeitnahe Validierung des Alarms.

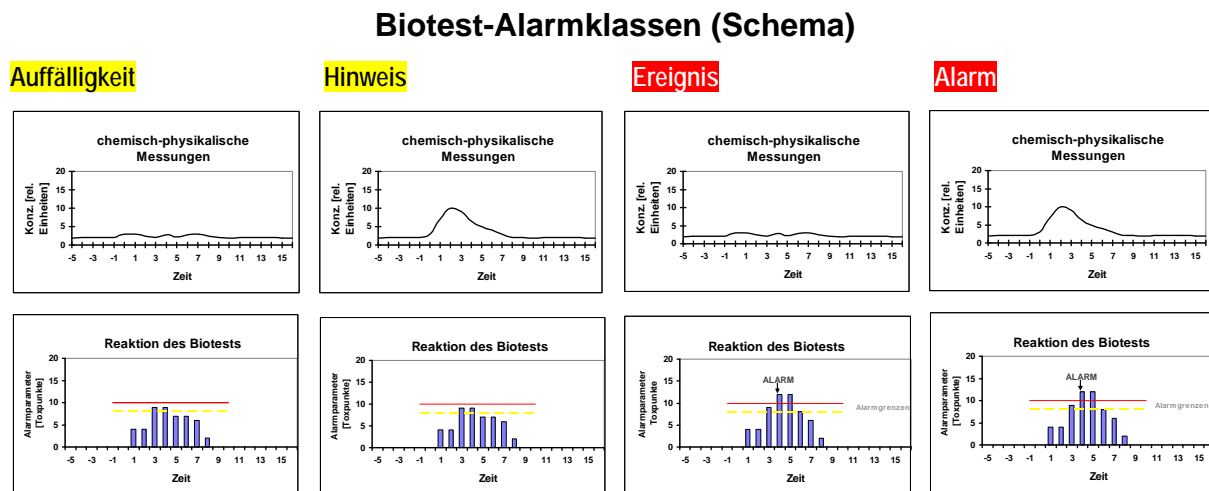


Abb. 1.3.13: Schema der Biotest-Alarmklassen gem. Festlegung des LAWA- bzw. DK-AK „Biomonitoring“

Bis zur Klassifizierung „**Alarm**“ und der daraus resultierenden Weitergabe als Meldung im „Info-Austausch“, ggf. aber auch als „WAP-Information“ oder sogar „Warnung“ müssen noch mehrere Stufen zur Absicherung durchlaufen werden:

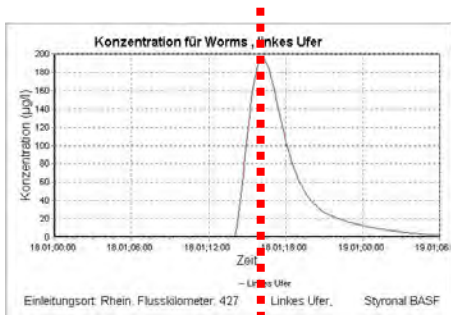
- Kontrolle des technisch einwandfreien Betriebs des Gerätes vor und während des Alarms;
- Validierung des Alarmverhaltens durch ebenfalls eindeutig auffälliges Verhalten in der zweiten Messkammer;
- Eine Klassifizierung als „Alarm“ erfolgt nur bei einer gleichzeitig oder kurz vorher aufgetretenen Auffälligkeit eines der chemisch-physikalischen Online-Parameter, oder bei einer zeitlich korrespondierenden Meldung durch Industrie oder Behörden über eine erfolgte Gewässerverschmutzung;
- Eine nachträgliche Höherklassifizierung vom Ereignis zum Alarm kann erfolgen, wenn auffällige Messwerte in der erst am darauffolgenden Tag analysierten Screening-Probe dies nahelegen.

Die Verknüpfung der internen Klassifizierung von Daphnienalarmen in der RGS mit dem Warn- und Alarmdienst Rhein ist in dem „Meldeschema Daphnientoximeter Rheingütestation Worms“ auf [S. 22](#) verdeutlicht.

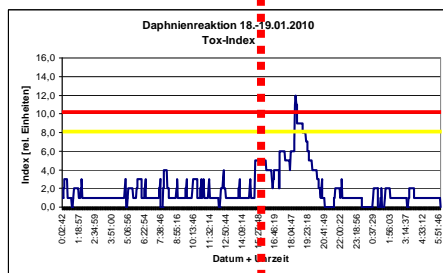
### 1.3.4.1.5 Sonderversuche und außergewöhnliche Befunde 2010

#### a) MWL 1, 18.01.2010: Daphnientoximeter Meldestufe korreliert mit Gewässer- verunreinigung durch Styronal D628

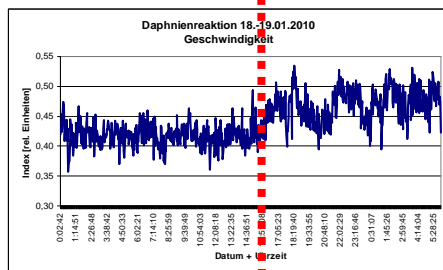
Am 18.01.2010 wurde der RGS von der BASF eine Gewässerverunreinigung durch Styronal gemeldet. Zeitlich korrespondierend wurde vom Daphnientoximeter an der MWL1 ein roter Alarm ausgelöst (Abb. 1.3.15).



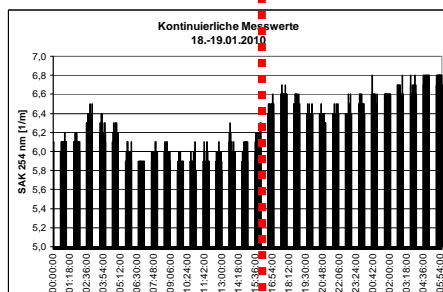
Die rote punktierte Linie markiert das *theoretische* Maximum der Schadstoffwelle (Annahme: Einleitung 1,2 t Styronal von 12-14 Uhr bei Rhein-km 427).



ca. 18:20 Uhr wurde die rote Alarmschwelle des Tox-Index überschritten → „Alarmierung der Rufbereitschaft“



Die Daphnien zeigen durch den Parameter Mittlere Geschwindigkeit eine Hyperaktivität.



Der SAK beginnt zu steigen.

Abb. 1.3.15: Zeitliche Korrespondenz zwischen der Styronal-Welle und den Befunden verschiedener Online-Kenngrößen sowie im Daphnientoximeter.

Im Sicherheitsdatenblatt für Styronal D628 wird der EC50 für *Daphnia magna* (48 h) mit > 100 mg/L angegeben, ebenso die Fischtoxizität (96 h). Diese Konzentration liegt um rund 3 Größenordnungen über den im konkreten Fall zu erwartenden Konzentrationen. Jedoch existiert der Hinweis, dass der Stoff die Fischkiemen verklebt. Außerdem ist Styronal biologisch nicht abbaubar und adsorbiert an Schlamm bzw. Schwebstoffe. Aufgrund dieser Angaben erschien die Möglichkeit naheliegend, dass Styronal durchaus negativ auf das Verhalten von Daphnien wirken könnte, z. B. durch ein Verkleben der Schwimmantennen.

Nach der Bereitstellung einer Probe des Styronal D628 durch die BASF konnten Testläufe mit einer Zudosierung des Stoffes in unterschiedlichen Konzentrationen mit dem Daphnientoximeter 3 durchgeführt werden.

**Versuchsaufbau:** 1-Kammer-Daphnientoximeter  
10 Daphnien, ca. 24 h alt  
5 L KS (= „künstliches Süßwasser“) im 5-L-Messkolben  
+ 0,125 g Montmorillonit (entspr. definiertem Schwebstoffgehalt)  
+ abfiltrierte Lebedalgen (*Chlorella*);  
Ständig gerührt und im Kreislauf betrieben.  
Testkonzentrationen:  
100 µL / 5 L KS Styronal D628 (Emulsion wie von der BASF geliefert)  
200 µL / 5 L KS Styronal D628

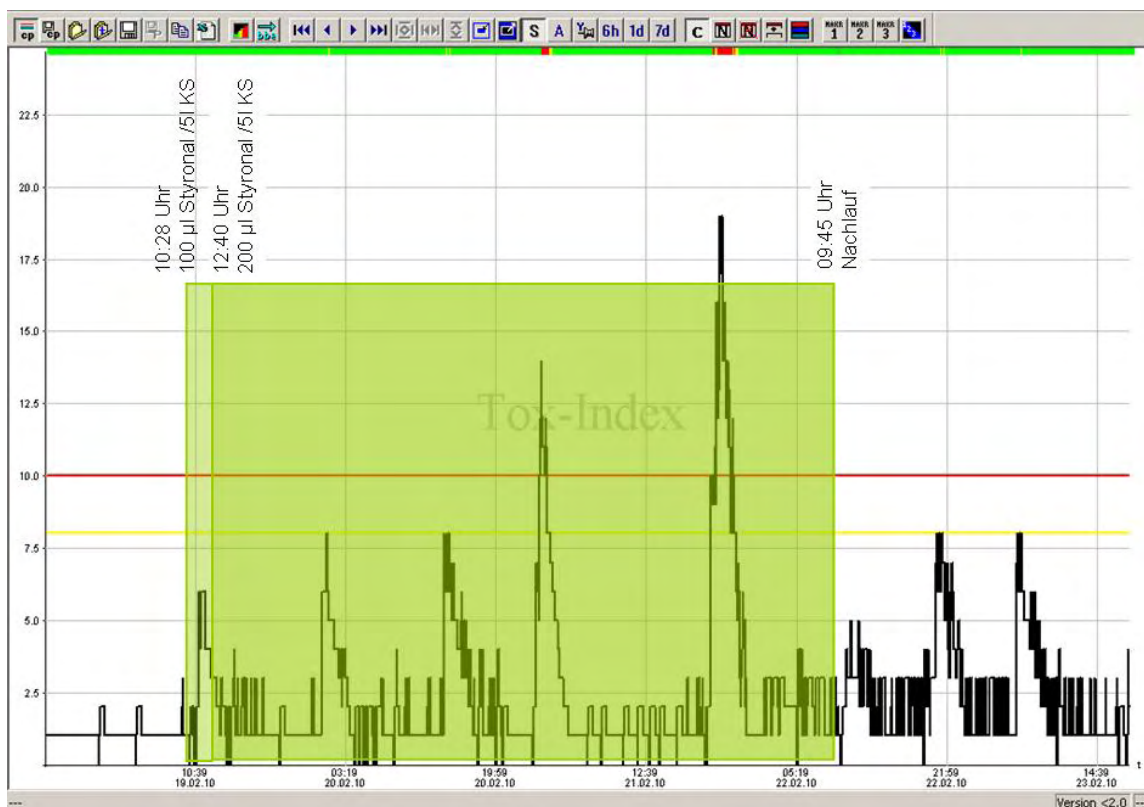


Abb. 1.3.16: Reaktionen der Testtiere im Daphnientoximeter auf Zugabe von Styronal. Nach hinreichend langer Einwirkzeit (grünes Rechteck) wurde die rote Alarmschwelle des „toxischen Index“ mehrmals überschritten.

**Beobachtung:**

Schon bei Zugabe von geringen Mengen Styronal ist eine extrem starke Trübung des Mediums zu beobachten. Zugabe von mehr als 300 µl der gelieferten Styronal-Emulsion erzeugt eine Trübung, die die Erkennung der Daphnien durch die Videokamera beeinträchtigt.

Während des Tests konnte eine weiße, sandige Ablagerung im Ausgasungsgefäß beobachtet werden. Vermutlich sorgt die stark adhäsive Eigenschaft des Styronals (Klebstoff) für die Verklumpung von Schwebstoffen.

Das Styronal bewirkte in den Versuchen eine Verhaltensänderung der Daphnien. Damit ist wahrscheinlich, dass es auch online einen Daphnienalarm induzieren kann. Eine akute Schädigung der Testorganismen konnte in diesem Testrahmen jedoch nicht nachgewiesen werden.

**b) MWL 1, 22.-23.06.2010: Meldung einer Einleitung von 2-Ethylimidazol durch BASF**

Im Zuge der Störfallmeldung wurde durch den verursachenden Industriebetrieb konkret nach Auffälligkeiten im Daphnientoximeter angefragt. Hier konnte eine eindeutige Entwarnung gegeben werden, da die Daphnien keine Verhaltensauffälligkeit innerhalb des betroffenen Zeitraums zeigten.

### 1.3.4.2 Algentest



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



Abb. 1.3.16: *Chlamydomonas reinhardtii*  
([www.2.bp.blogspot.com/\\_DZH2cmCoois/Rw-YR\\_zsKI/AAAAAAAAAM/LtXdx\\_Wo3W4/s1600-h/chlamydomonas.jpg](http://www.2.bp.blogspot.com/_DZH2cmCoois/Rw-YR_zsKI/AAAAAAAAAM/LtXdx_Wo3W4/s1600-h/chlamydomonas.jpg))

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

Im laufenden Betriebszeitraum 2010 konnte der DF-Algentest ohne langfristige Ausfälle betrieben werden. Allerdings kam es ab Mai 2010 zu mehreren Laufzeitfehlern im Software-Programm, die zu einem Abbruch der Messreihen führten. Ein Update des DF-Win-Programms konnte den Fehler jedoch nicht eliminieren. Die Ursachenbehebung steht deshalb noch aus.

Als Verbesserungsmaßnahmen wurden zwei Pumpen durch neue Edelstahlpumpen ersetzt und neue Kupplungen eingebaut. Diese Maßnahmen führen dazu, dass die Pumpen gleichmäßiger anlaufen und somit die Messkurven einen ruhigeren Verlauf zeigen.

Als Referenzchemikalie wird seit Juni 2010 anstatt Atrazin das Herbizid Diuron ( $c = 10 \mu\text{g/L}$ ) eingesetzt. Ein Wechsel auf Diuron wurde vorgenommen, weil dieses Herbizid im Rahmen der WRRL als prioritärer Stoff eingestuft wurde. Im Monitoring der Länder wurden mehrere Zielwertüberschreitungen für Diuron in Oberflächengewässern und Trinkwasser festgestellt.

Bei der Überwachung der MWL 1 mit dem DF-Algentest wurden 2010 keine Alarme detektiert (2010: 0; 2009: 0; 2008: 3; 2007: 1; 2000-2006: 0; 1999: 1 Alarm). Allerdings kam es 2010 zu zwei Fehlalarmen und acht technisch bedingten Alarmen.



## ABSCHNITT 2

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

#### 2.1 ORGANISCHE MIKROVERUNREINIGUNGEN

##### 2.1.1 Messwerte des Routine-Programms 2010 (Anhang 2.1)

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

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

Wegen der zusätzlichen Stilllegung der Leitung 2 war es 2010 nicht mehr möglich, diese Proben als 28-Tages-Mischproben (28M) zu gewinnen. Vielmehr wurden nun 28-tägliche Einzelproben (E28) von den Messschiffen MS „Burgund“ und MS „Max Honsell“ gezogen und für weitere Analysen bereitgestellt. Damit war eine für die Überblicksüberwachung gem. dem Internationalen Rheinmessprogramm „Chemie“ ausreichende Probenfrequenz gewährleistet. Insgesamt fanden 51 organische Einzelstoffe Eingang in das Messprogramm (Tab. 2.1).

Tab. 2.1: Stoffkategorien des RGS-Messprogramms 2010 (vgl. Tabelle Anhang 2.1.1).

2010	Anzahl Substanzen	Anzahl > BG	Analyselabor	Anhang im Tätigkeitsbericht
Komplexbildner	3	3	LUWG	2.1.2, 2.1.3
Leichtflüchtige Kohlenwasserstoffverbindungen	5	3	LUBW	2.1.2, 2.1.4
Schwerflüchtige Einzelstoffe	15	7	LUWG, TZW, LUBW	2.1.2, 2.1.5, 2.1.8
Triazine	3	0	LUWG	2.1.2, 2.1.6
Phenylharnstoffe	3	0	LUWG	2.1.2, 2.1.6
Phenoxyalkancarbonsäuren	4	0	LUWG	2.1.2, 2.1.6
Amin- und Anilin-Verbindungen	4	1	TZW	2.1.2
Chlorpestizide	3	0	LUBW	2.1.2, 2.1.6
PAK	8	7	LUBW	2.1.2, 2.1.7
Phenole	3	1	LUBW	2.1.2, 2.1.9
<b>Summe</b>	<b>51</b>	<b>22</b>		

Davon wurden 22 Stoffe (2000: 28 Stoffe; 2001: 29 Stoffe, 2002: 20 Stoffe, 2003: 27 Stoffe, 2004: 12 Stoffe; 2005: 9 Stoffe, 2006: 11, 2007: 22; 2008 16; 2009 21) mindestens einmal über der Bestimmungsgrenze nachgewiesen, während die übrigen 30 Stoffe niemals gefunden werden konnten.

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

Tab. 2.2: Stoffkategorien des LUBW-Sondermessprogramms 2010 (vgl. Tabelle Anhang 2.1.1).

Kategorie	Anzahl Substanzen	Anzahl > BG	Analyselabor	Anhang im Tätigkeitsbericht
Leichtflüchtige Kohlenwasserstoffverbindungen	17	6	LUBW	2.1.2, 2.1.4
Chlororganika	26	0	LUBW	2.1.2, 2.1.5
PAK	10	9	LUBW	2.1.2, 2.1.7
Bromierte Diphenylether	17	0	LUBW	---
Phenole	14	5	LUBW	2.1.2, 2.1.9
<b>Summe</b>	<b>84</b>	<b>20</b>		

In den Tabellen Anhang 2.1. und 2.2 sind alle Stoffe zusammengefasst, die an den Messstellen in der Rheingütestation Worms gefunden wurden. Es handelt sich 2009 um 3 *Komplexbildner* (Anhang 2.1.3) (2009: 3), 9 *leichtflüchtige Einzelstoffe* (Anhang 2.1.4), 7 *schwerflüchtige Einzelstoffe* (Anhang 2.1.5, 2.1.8), darunter wie in den Vorjahren TPPO und der Arzneimittelwirkstoff Carbamazepin, 6 *Phenole* (Anhang 2.1.9), und 16 *PAKs* (Anhang 2.1.7). Bemerkenswerterweise wurde wie schon im Vorjahr kein *PSM-Wirkstoff* mehr gefunden (2009: 0; 2008: 2) (Anhang 2.1.6).

## 2.1.2 Vergleich 2010 mit 2009

Ein Vergleich mit den Vorjahren ist wegen der seit 2009 geänderten Probenahmeart (E28 statt 28M bzw. 14M) nur eingeschränkt möglich.

### 2.1.2.1 **Komplexbildner**

Die EDTA-Konzentration erreichte 2010 den niedrigsten Wert seit Beginn der Messungen in Worms (Mittelwert 2010: 3,4; 2009: 7,4; 2008: 4,4; 2007: 4,1; 2006: 6,0; 2005: 5,9; 2004: 6,2; 2003: 7,4; 2002: 5,1 µg/L). Auch die Spitzenkonzentration war mit 4,8 µg/L niedriger als in der Vergangenheit, wo sie jedoch meist einen 28-Tages-Mittelwert repräsentierte (2009: 6,7; 2008: 6,0; 2007: 6,1 µg/L; 2006: 15 µg/L). Die Konzentrationen von NTA (Mittelwert 1,8 µg/L) waren wieder gesunken (2009: 2,6 µg/L, 2008: 1,9 µg/L, 2007: 2,4 µg/L). Schließlich blieb auch die Konzentration von DTPA deutlich unter dem Niveau der Vorjahre. Besondere Konzentrationsspitzen gab es nicht. Das Auf und Ab folgte weitgehend – negativ korrelierend – den Abflüssen. Diagramme finden sich in Anhang 2.1.3.

### 2.1.2.2 Leichtflüchtige organische Einzelsubstanzen

Erneut wurden wie seit 2006 *leichtflüchtige organische Spurenstoffe* untersucht ([Anhang 2.1.2, 2.1.4](#)). Befunde über der Bestimmungsgrenze gab es für folgende 10 Substanzen (2006: 13, 2007: 11; 2008 9; 2009 7): Benzol, mono-Chlorbenzol, Trichlormethan, 1,1,1-Trichlorethan, 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 wieder für die beiden Kraftstoff-Additiva ETBE und MTBE. Beide konnten in fast jeder E28-Probe nachgewiesen werden, erreichten jedoch mit 0,09 (MTBE) bzw. 0,10 µg/L (ETBE) nicht mehr die hohen Werte wie 2008 und blieben auch deutlich unter den Werten von 2009.

Genaueren Aufschluss über das Vorkommen von MTBE und ETBE geben die seit April 2009 analysierten täglichen Proben. Hier (Abb. 2.1) wird deutlich, dass an einzelnen Tagen Konzentrationsspitzen bis zu über 3 µg/L auftraten, die Konzentration in der Regel jedoch nahe bei oder unter der Bestimmungsgrenze von 0,05 µg/L lag. Die ETBE-Spitze Ende Dezember 2010 war mit einer „Warnung“ im Warn- und Alarmplan Rhein korreliert (vgl. [Kap. 3.2.1.4](#)).

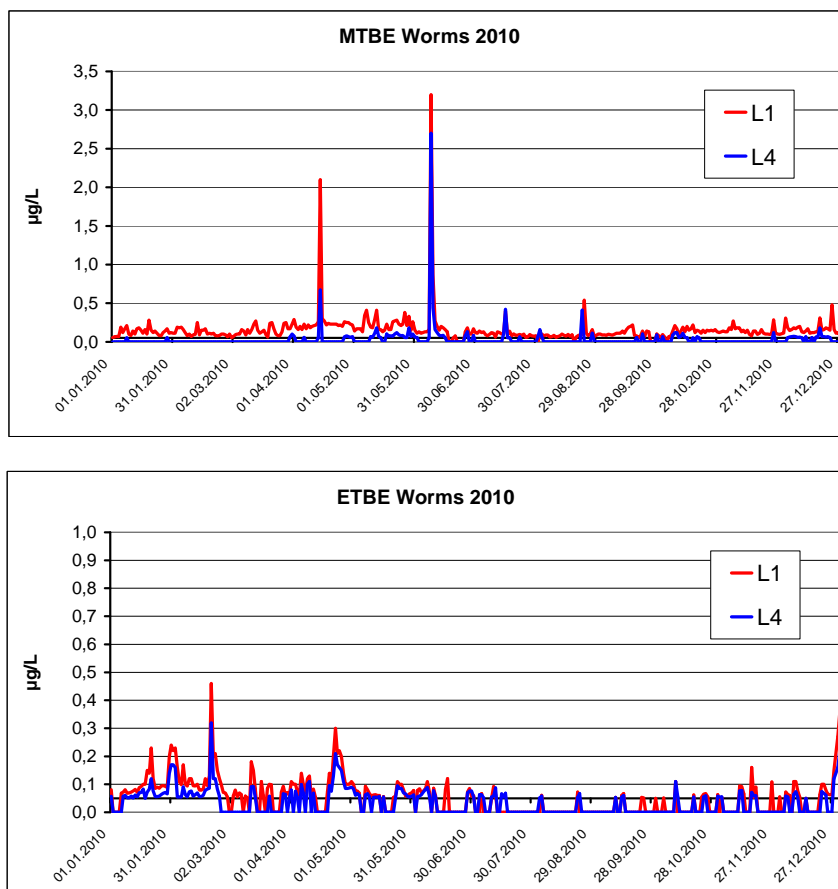


Abb. 2.1: tägliche Werte für MTBE und ETBE an der Messstelle Worms (L1: linkes Ufer, L4: rechtes Ufer)

### 2.1.2.3 Schwerflüchtige organische Einzelsubstanzen, PAK, Phenole, BDE

Im Jahr 2004 waren schon deutlich weniger organische Spurenstoffe gefunden worden als in allen Vorjahren. 2005 gab es gar keine positiven Befunde mehr für die 47 untersuchten gängigen Industriechemikalien. 2006 gab es lediglich für 2,4-, 2,5- und 2,6-Dimethylanilin je einen positiven Befund im Februar. 2007 gab es in den Einzelproben E28 nur noch für drei Stoffe vereinzelt positive Befunde jeweils knapp über der Bestimmungsgrenze: 1,2-Dichlorbenzol, 1,4-Dichlorbenzol und 1,2,4-Trichlorbenzol. 2008 erbrachten folgende drei Substanzen Nachweise: 1,2-Dichlorbenzol, 1,3-Dichlorbenzol und 1,4-Dichlorbenzol. 2009 wurden nur 1,2-Dichlorbenzol und 1,2,4-Trichlorbenzol knapp über der Bestimmungsgrenze gefunden. 2010 schließlich wurden nur Hexachlorbutadien 1,2-Dichlorbenzol, 1,2,4-Trichlorbenzol sowie 3,4-Dichloranilin (alle je einmal!) knapp über der Bestimmungsgrenze gefunden ([Anhang 2.1.2, 2.1.5](#)).

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

Im Rahmen der LUBW-Sonderuntersuchungen wurden auch 2010 PAK in der Wasserphase untersucht ([Anhang 2.1.2, 2.1.7](#)). Der größte Teil der untersuchten PAK lag ein- oder mehrmals über der Bestimmungsgrenze. Die höchste Konzentration wurde für Naphthalen mit 0,021 µg/L gemessen.

Die untersuchten *Phenole* sowie die *bromierten Diphenylether (BDE)* blieben bis auf vereinzelte Ausnahmen in den meisten Proben unter der Bestimmungsgrenze.

Nach dem Industrieunfall 2009 wurde auch 2010 täglich Methylisothiocyanat überwacht. Alle Analyseergebnisse lagen unterhalb der Bestimmungsgrenze von 0,1 µg/L

### 2.1.2.4 PSM-Wirkstoffe, Arzneimittelwirkstoffe

Bis 2008 hatte es immer vereinzelt positive Befunde für Triazine, Phenylharnstoffe, Phenoxyalkancarbonsäuren und weitere Herbizide gegeben. 2010 wurde jedoch wie schon 2009 in keiner der Proben ein positiver Befund festgestellt ([Anhang 2.1.2, 2.1.6](#)).

Im Rahmen einer Sonderuntersuchung des LUWG wurde zusätzlich in 14-Tage-Mischproben der MWL1 Bentazon analysiert. Hier fanden sich regelmäßig Konzentrationen über der Bestimmungsgrenze, im Maximum knapp 0,15 µg/L (2009: Max. 0,06 µg/L).

In niedrigeren Konzentrationen als 2007-2009 wurde fast über das ganze Jahr der Arzneimittelwirkstoff Carbamazepin (Antiepileptikum) gefunden ([Anhang 2.1.2, 2.1.8](#)).

### **2.1.3 Vergleich mit den Umweltqualitätsnormen (UQN) nach EU-WRRL und OGewV<sup>1</sup>**

Eine Reihe der 2010 in Worms untersuchten organischen Mikroverunreinigungen sind prioritäre bzw. prioritäre gefährliche oder rheinrelevante Stoffe, für die die EU-Kommission bzw. die zuständigen Staaten (hier: Bundesrepublik Deutschland) Umweltqualitätsnormen aufgestellt bzw. entworfen haben. Die [Tabelle 2.3 \(S. 34\)](#) stellt die Befunde und diese UQN nebeneinander und ermöglicht so eine vorläufige Bewertung. Bei allen untersuchten Substanzen war die jeweilige UQN stets, zum größten Teil deutlich, unterschritten.

### **2.1.4 Zusammenfassung**

Folgende im Internationalen Rheinmessprogramm Chemie 2010 enthaltene organische Einzelstoffe wurden auch in Worms festgestellt: Benzol, 1,2,4-Trichlorbenzol, 3,4-Dichloranilin, Hexachlorbutadien, Trichlormethan, Tetrachlormethan, Tetrachlorethen, MTBE, ETBE, EDTA, NTA, DTPA, TPPO, TCEP, TCPP, Carbamazepin, para-tert.-Octylphenol, iso-Nonylphenol sowie eine Reihe von PAKs.

Darüber hinaus wurden weitere Stoffe gefunden, die nicht Bestandteil des Internationalen Rheinmessprogramms Chemie 2010 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 2010.

---

<sup>1</sup> Bundes-Verordnung zum Schutz der Oberflächengewässer (Umsetzung der EU-Richtlinie 2008/195/EG über Umweltqualitätsnormen im Bereich der Wasserpolitik – sog. EU-Richtlinie über prioritäre Stoffe)

Tab. 2.3: Vergleich der Konzentrationen der prioritären bzw. prioritären gefährlichen Stoffe (gem. EU-WRRL) sowie der Substanzen der Rheinstoffliste (gem. IKSR-Beschluss) mit der jeweiligen Umweltqualitätsnorm (UQN) (für nicht prioritäre Stoffe gem. Verordnung zum Schutz der Oberflächengewässer OGWV).

		Messwert in µg/L		UQN in µg/L		Bewertung
<b>prioritäre (gefährliche) Stoffe</b>						
EU-Nr.		Jahresmittelwert	Höchstwert	Jahresmittelwert	Höchstwert	
1	Alachlor	--	---	0,3	0,7	
2	Atrazin	< 0,01	< 0,01	0,6	2,0	
10	1,2-Dichlorethan	< 0,03	< 0,03	20	nicht anwendbar	
11	Dichlormethan	< 0,03	< 0,03	20	nicht anwendbar	
13	Diuron	< 0,05	< 0,05	0,2	1,8	
14	Endosulfan α-Endosulfan	< 0,002	< 0,002	0,005	0,01	
17	Hexachlorbutadien	< 0,002	0,02	0,1	0,6	
18	HCH γ-HCH	< 0,002	< 0,002	0,02	0,04	
19	Isoproturon	< 0,04	< 0,04	0,3	0,3	
24	Nonylphenol	< 0,006	< 0,006	0,3	2,0	
25	para-tert.-Octylphenol	< 0,006	0,008	0,1	nicht anwendbar	
27	Pentachlorphenol	< 0,006	< 0,006	0,4	1	
29	Simazin	< 0,01	< 0,01	1	4	
29a	Tetrachlorethen	0,02	0,04	10	nicht anwendbar	
29b	Trichlorethen	< 0,02	< 0,02	10	nicht anwendbar	
31	Trichlorbenzole	< 0,01	< 0,01	0,4	nicht anwendbar	
32	Trichlormethan	0,025	0,05	2,5	nicht anwendbar	
33	Trifluralin	---	---	0,03	nicht anwendbar	
<b>Substanzen der Rheinstoffliste 2007</b>				<b>UQN OGWV</b>		
	Bentazon	0,06	0,15	0,1		
	4-Chloranilin	< 0,05	< 0,05	0,05		
	Chlortoluron	< 0,04	< 0,04	0,4		
	Dichlorvos	---	---	0,0006		
	Dichlorprop	---	---	0,1		
	Dimethoat	---	---	0,1		
	Mecoprop (MCP)	< 0,03	< 0,03	0,1		
	MCPA	< 0,03	< 0,03	0,1		

## 2.2 GC/MS-SCREENING

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

Im Jahr 2010 wurden die Proben der Messwasserleitung 1 wie im Tätigkeitsbericht 1998 ausführlich beschrieben, täglich angereichert und gescreent. Seit Herbst 2004 wird das Probenvolumen mit einer automatischen Durchflussmessung bestimmt. Die gleiche Methodik wird seit September 2009 auch an der Messwasserleitung 4 angewendet. Die Umstellung der Anreicherungs-Festphase von XAD auf LiChrolut EN wurde im Rahmen der technischen Angleichung der Probenahmemimik für beide Messwasserleitungen schon 2009 durchgeführt. Bei der Auswertung der auffälligen Peaks wurden die Peakflächen wie schon im Vorjahr über den Totalionenstrom integriert. Nur bei der Überlagerung von Peaks wurden über die Summe von drei verschiedenen Massen die Peakflächen bestimmt.

#### 2.2.2 Kurzbeschreibung der Methoden

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

<b>Messstelle:</b>	Rhein bei Worms, Fluss-km 443,3, linksrheinisch, erfasst Abwasserfahne der BASF-Kläranlage
<b>Filtration:</b>	Pall Minicapsule-Filter 0,2 µm, Technik nach CORFÚ, RÜS Weil am Rhein
<b>Beprobung:</b>	24 Stunden, kontinuierlich von 06:00 Uhr bis 06:00 Uhr MEZ ; Steuerung per Leitsystemsoftware und Motorventil TMV 6 (Fa. Latek), Probenvolumen: ca. 6 - 10 Liter, Volumenbestimmung mit automatischer Durchflussmessung Endress & Hauser, Typ Promass 80A
<b>Festphase:</b>	LiChrolut EN (Fa. Merck, Darmstadt) Reinigung mit Ethylacetat; Konditionierung mit Methanol
<b>Probenaufbereitung:</b>	1. Trocknung der Festphase 2. Elution mit Ethylacetat 3. Zugabe von 1 µg des Internen Standards je Liter Probe (Gemisch von sieben n-Chloralkanen) in das Eluat 4. Einengen im Stickstoffstrom auf 1 ml mittels Optocontrol FN 4204500, Fa. Barkey
<b>Messgerät:</b>	ITQ 1100 GC/MS <sup>n</sup> (Gaschromatograph mit massenselektivem Detektor; Ion-Trap Technologie) und TriPlus Autosampler (Fa. Thermofisher/Finnigan)
<b>Trennsäule:</b>	TR-5MS; Länge 30 m; ID 0,25 mm; Filmdicke 0,1 µm
<b>GC/MS-Bedingungen:</b>	vgl. Tätigkeitsbericht 1997

**Auswertung:** Ausgewertet wurden die Peaks, deren Peakfläche größer oder gleich der Peakflächen der entsprechenden im Chromatogramm nächstgelegenen Internen Standards waren. Im Arbeitskreis Sana der IKSR wurde im Rahmen der Methodenangleichung der verschiedenen Messstationen entlang des Rheins vereinbart, die n-Chloralkane durch zwei andere Substanzen (1,4-Dibrombenzol D4 und <sup>13</sup>C-Coffein) als interne Standards zu ersetzen<sup>1</sup>. Die Konzentrationen wurden über den Internen Standard abgeschätzt. Wiederfindungsraten und Responsefaktoren wurden vernachlässigt.

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

**Messstelle:** Rhein bei Worms, Fluss-km 443,3  
rechtsrheinisch;  
erfasst die Neckarfahne und andere Einleiter

**Alle anderen Parameter** wie Leitung 1 (Kap. 2.2.2.1)

#### 2.2.3 Ergebnisse

Seit 01.10.2009 wurde das Screening an MWL 4 auf einen täglichen Rhythmus umgestellt und somit der Probenahme an MWL 1 angeglichen. Am 16.07.2009 wurde das neue GC-MS-System Thermo ITQ – zunächst im Probemodus – in Betrieb genommen. Nach der Lösung anfänglicher technischer Probleme wird dieser Messplatz im Routinebetrieb für das Screening und für andere gaschromatographische Aufgabenstellungen eingesetzt. Der vorherige Routinemessplatz („GCQ“) wurde mit Defekt wegen nicht mehr lieferbaren Ersatzteilen außer Betrieb genommen. Durch LUWG-interne Zusammenarbeit kann der Messplatz möglicherweise unter Zuhilfenahme eines baugleichen Geräts wieder in einen messfähigen Zustand versetzt werden. Im Erfolgsfall soll der GCQ als Redundanz im Labor der Rheingütestation vorgehalten werden.

Seit Ende 2009 wird ausnahmslos mit LiChrolut EN als Festphase zur Anreicherung gearbeitet. Andere Festphasen sind für sehr spezielle Fragestellungen vorrätig und einsetzbar.

---

<sup>1</sup> Dieser Wechsel wurde in der RGS Anfang 2011 umgesetzt.

### Auffälligkeiten an MWL 1:

Seit 2. Mai 2010 konnten in einer ersten Welle zwei nicht näher identifizierbare Stoffe mit einem sehr ähnlichen Massenspektrum detektiert werden (Hauptmasse 177), wobei Stoff „177a“ in der 24-Stunden Mischprobe vom 6. auf den 7.5. mit der abgeschätzten Konzentration von 9,2 µg/L die Meldeschwelle der „Gelben Lampe“ überschritt und somit entsprechender Alarm nach WAP ausgelöst wurde. Sofort eingeleitete Recherchen bei dem potentiellen Emittenten rheinaufwärts ergaben, dass es sich um einen bekannten, toxikologisch als ungefährdend einzustufenden Waschmittelhilfsstoff handelt, der bei Anlauf der eigentlichen Produktion kurzfristig auftritt. Die Emission sei sofort abgestellt worden, was die Messwerte der Folgeproben auch wiedergeben. Der parallel detektierte Stoff „177b“, der immer in etwa der halben Konzentration des Stoffes „177a“ auftritt, ist in die gleiche Stoffgruppe einzuordnen und zu bewerten.

Im Zeitraum vom 22. bis 26.08. wies die Chromatographie sich sukzessiv erhöhende Konzentrationen einer ganzen Gruppe von Stoffpeaks auf, wobei keine der Einzelkonzentrationen größer als 1 µg/L war. Die Identifikation per massenspektrometrischer Bibliothek und die interne Recherche zeigte, dass alle Stoffe schon seit mehreren Jahren bekannt, aber nicht eindeutig benennbar sind. Die Rücksprache mit dem potenziellen Emittenten ergab, dass diese Stoffe in ihrer Gesamtheit im dortigen Labor ebenso detektiert wurden. Als Einzelstoff konnte durch externe Information 2,4,8,10-Tetraoxaspiro-[5,5]-undecan („TOSU“), CAS Nr: 126-54-5, identifiziert werden, dessen maximale Konzentration 0,6 µg/L nicht überschritt.

Mitte Oktober wurden die schon im Mai detektierten Stoffe „177“ erneut in erhöhter Konzentration gemessen, wobei die maximale Konzentration bei 3,5 µg/L lag (16./17.10.). Die Emission dieser Gruppe an Stoffen kann mittlerweile als konstant in einer Schwankungsbreite der abgeschätzten Konzentration zwischen 0,5 und 2,5 µg/L angesehen werden; die Ergebnisse der Stoffrecherchen zur genauen Identifikation erwiesen und erweisen sich als vorerst unbefriedigend.

Der Screening-Befund einer kleinen Welle an Benzyldimethylamin (BDMA; CAS: 103-83-3) im Zeitraum vom 21. bis 25.11. mit einer maximalen abgeschätzten Konzentration von 1,4 µg/L in der Probe 23./24.11. wurde auf Rücksprache mit dem potenziellen Emittenten bestätigt.

#### Auffälligkeiten an MWL 4:

Die Ergebnisse der rechtrheinischen Entnahmestelle fokussieren sich annähernd komplett auf die Stoffgruppe der „HALS“-Abwässer (HALS = Hindered Amine Light Stabilisators), welche über die Kläranlage des bei Lampertheim gelegenen Chemiebetriebs eingeleitet wurden und weiterhin werden. Als Leitkomponente dient wie auch in den Vorjahren der Stoff Triacetonamin (2,2,6,6-Tetramethyl-4-piperidon, „TAA“; CAS-Nr.: 826-36-8). Im gesamten Jahresverlauf lässt sich dieser Stoff eindeutig detektieren, wobei die Konzentration stark schwankt; von  $< 0,5 \mu\text{g/L}$  über eine hohe Konzentration von  $35 \mu\text{g/L}$  (Mitte Februar), ein Jahresmaximum bei  $62 \mu\text{g/L}$  (06.04.2010), einen „Dauerwert“ von ca.  $3 \mu\text{g/L}$  (Sommer 2010) bis  $36 \mu\text{g/L}$  (Anfang Dezember). Abb. 2.2.1 gibt den gesamten Jahresverlauf der TAA-Konzentration wieder. Bei hohen Konzentrationen des TAA lassen sich verschiedene Begleitstoffe aus der Stoffgruppe der HALS wie z. B. 1,2,2,6,6-Pentamethyl-4-Piperidon (CAS: 5554-54-1) gut detektieren. Im Zeitraum zwischen 15. und 23.10. stieg die Konzentration zweier weiterer auch zur HALS-Gruppe gehörender cyclischer Kohlenstoff-Stickstoffverbindungen (z. B. Pyridine, Piperidine, Piperidone, Piperidinole, Pyrrolidine, etc.) mit der Hauptmasse 168, die auch als Emission aus dieser Kläranlage bekannt sind, auf bis zu maximal  $4,3 \mu\text{g/L}$  (20./21.10.) an.

Die erhöhten Werte an TAA wurden und werden gemäß einer Vereinbarung mit den zuständigen Behörden derzeit als „Mitteilung“ auf der sogenannten „3.Ebene“ weitergemeldet. Eine möglicherweise notwendige Neubewertung des TAA als Leitkomponente der emittierten HALS-Abwässer hinsichtlich seiner Gewässerrelevanz wird nach wie vor intensiv diskutiert.

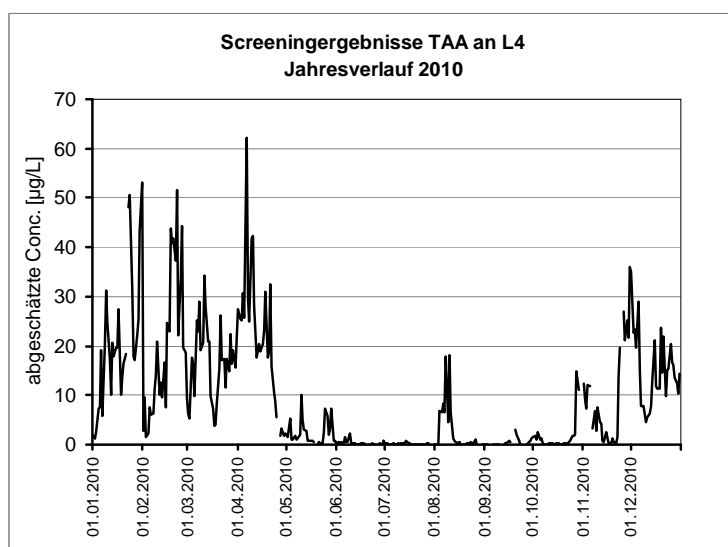


Abb. 2.2.1: Verlauf der abgeschätzten Triacetonamin-Konzentrationen im GC/MS-Screening 2010 (MWL 4).

#### Auffälligkeiten gleichzeitig an MWL 1 und MWL 4:

Am 18. Januar wurde durch eine Meldung des IHWZ R3 (LUBW Karlsruhe) der analytische Befund von Triisobutylphosphat (CAS: 126-71-6) bekannt gegeben. Im Rahmen des kompletten Vorgangs nach WAP Rhein konnte die RGS mit ihren positiven Ergebnissen per Screening (maximale Stoffkonzentration: ca. 1 µg/L) diesen Befund als echte Emission in das Gewässer plausibilisieren, worauf hin die Rheininformation auf eine Suchmeldung nach WAP ausgedehnt wurde und der gesamte Vorgang erfolgreich abgeschlossen werden konnte. Weiterhin erreichte die RGS am 27.07. eine Rheininformation von der IHWZ R1 (Basel) über eine Gewässerverschmutzung mit 1-Piperidincarboxaldehyd (CAS: 2591-86-8). Diese Konzentrationswelle konnte genau den Berechnungen des Fließzeitenmodells entsprechend mit einer Maximalkonzentration in der Probe 27./28.7. von 1,4 µg/L (linksrheinisch) und 1,1 µg/L (rechtsrheinisch) per Screening abgebildet werden (Abb. 2.2.2).

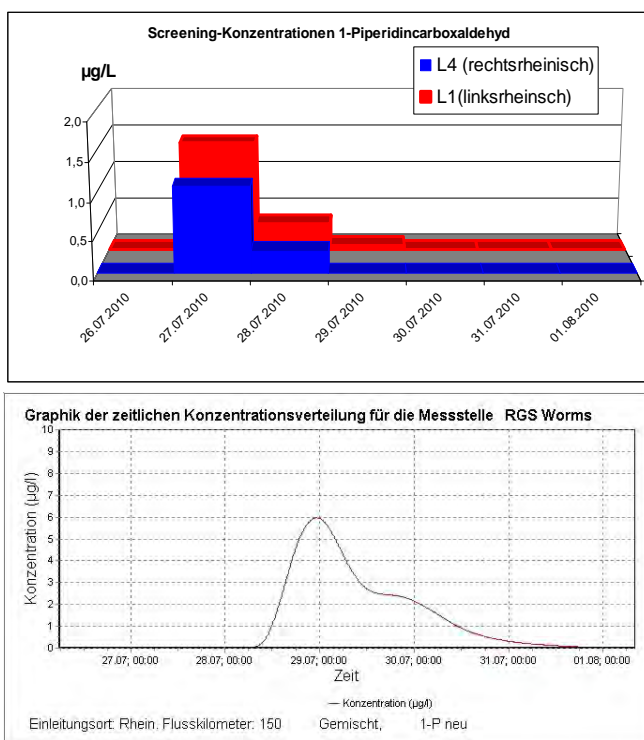


Abb. 2.2.2: Screening-Ergebnisse vs. Szenario 1-Piperidincarboxaldehyd.

Durch einen weiteren analytischen Befund an der Rheinüberwachungsstation Weil am Rhein (gemeldet über WAP Rhein als „Warnung“ durch IHWZ R1, Basel), die von einer Stoßeinleitung des Stoffes „NEP“ (N-Ethyl-2-Pyrrolidon, CAS.Nr. 2687-91-4) bei Rhein-km 171 ausging, ließ sich für den Standort Worms im Zeitraum vom 22. bis 27.12. eine ähnlich wie beim 1-Piperidincarboxaldehyd verlaufende Konzentrationswelle abbilden, wobei die abgeschätzten Konzentrationsmaxima linksrheinisch bei 0,5 µg/L und rechtsrheinisch bei 0,45 µg/L lagen (Abb. 2.2.3).

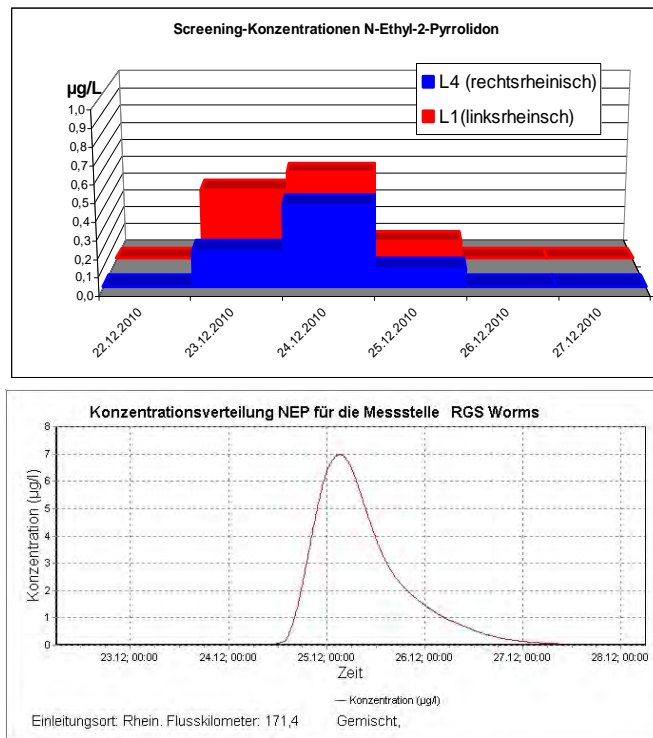


Abb. 2.2.3: Screening-Ergebnisse vs. Szenario N-Ethyl-2-Pyrrolidon.

Die von der RGS durchgeführten und breit verteilten Szenarioberechnungen sowie die im Screening ermittelten Konzentrationsverläufe an beiden Messstellen wurden auf den ersten Blick grundsätzlich durch Messungen bzw. Analysen der Stationen Mainz, Bad Honnef und Bimmen-Lobith bestätigt. Dass die im Screening ermittelten Konzentrationen durchweg niedriger waren als vorhergesagt, liegt einerseits an der verfahrensbedingt nur halbquantitativen Aussage des Screenings, andererseits sicher auch an diversen Vorgängen des Abbaus der Stoffe auf der Fließstrecke. Bemerkenswerter ist die Abweichung der registrierten Schadstoffwellen vom durch das Fließzeitmodell vorhergesagten Zeitverlauf. Beide betrachteten Stoffe erreichten die RGS, aber auch die Messstationen in Nordrhein-Westfalen rund 24 Stunden früher als vorhergesagt. Es ist beabsichtigt, dieses Problem in der IKSR-Expertengruppe Sapa aufzuarbeiten<sup>2</sup>.

<sup>2</sup> Vielen Dank an Herrn Hans-Günter Willemsen, LANUV NRW für die entsprechenden Hinweise.

## ABSCHNITT 3

### LAUFENDE GESCHÄFTE

#### 3.1 EINLEITUNG

Das Jahr 2010 war das 15. komplette Betriebsjahr für die im Mai 1995 in Betrieb genommene neue Rheingütestation Worms.

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

Tabelle 3.1:  
Arbeitsplan 2010 der Rheingütestation Worms

<b>Arbeitsplan 2010</b>				<b>Arbeitsplan 2010</b>			
1. Ständige Aufgaben 2. Sonderaufgaben				1. Ständige Aufgaben 2. Sonderaufgaben			
<b>A. Messstation</b>		Bearbeitungszeit	Ergebnis	<b>B. Gütestelle*</b>		Bearbeitungszeit	Ergebnis
1.1	Verwaltung der Rheingütestation	laufend		1.1	Aufgaben ergeben sich aus den Beschlüssen der DK		
1.2	Probennahme und Messung der Wasserqualität des Rheins bei Worms	laufend	Bereitstellung von Daten	2.1	Aufgaben ergeben sich aus den Beschlüssen der DK ganzjährig		
1.3	Auswertung und Verdichtung der im Stationsbetrieb gewonnenen Daten	laufend	Protokolle, Berichte				
1.4	Chemisch-physikalische Überwachung akuter Gewässerverunreinigungen im Rhein bei Worms	laufend	Berichte, Stellungnahmen				
1.5	Betreiben von Biotests zur zeitnahen Erkennung unerwünschter Veränderungen der Wasserqualität	laufend	Protokolle, Berichte, Stellungnahmen				
1.6	Screening auf organische Spurenstoffe	laufend	Protokolle, Berichte, Stellungnahmen				
1.7	Durchführung von Analysen im stationseigenen Labor	laufend	Protokolle, Berichte, Stellungnahmen				
1.8	Öffentlichkeitsarbeit zum Thema Rheingütestation in Form von Vorträgen und Führungen	nach Bedarf	Be-				
1.9	Betreuung der Radioaktivitäts-Messeinrichtungen im Auftrag des Bundes						
2.1	Optimierung der Stationstechnik, insbes. Sonderversuche zur Sicherung der analytischen bzw. messtechnischen Qualität, z. B. - Überprüfung der Abflussfaktoren - Überprüfung der Spül- und Kalibrierzyklen	nach Bedarf	Protokolle, Berichte				
2.2	Spezial- und Sonderuntersuchungen	bis Ende 2010 nach Bedarf					
2.3	Erstellung eines Stationshandbuchs (Arbeitsanweisungen)	bis Ende 2010 nach Bedarf	Arbeitsanweisungen				
2.4	Ausrichtung von Tagungen u. Vortragsveranstaltungen in der Rheingütestation	nach Bedarf					
2.5	sonstiges	nach Bedarf					
2.6	Anpassung Messstationskonzept	nach Bedarf					

Der folgende Teil des Tätigkeitsberichts gibt eine Übersicht über die Tätigkeiten der Rheingütestation Worms im Jahr 2010 und hält sich in seiner Struktur an die Vorgaben des Arbeitsplanes. Die Betriebsergebnisse sind Bestandteil des Abschnitts 2 des Tätigkeitsberichts.

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

## **3.2 MESSSTATION**

### **Grundsätzliches:**

Die äußeren Bedingungen für den Material- und Personaleinsatz erfuhren gegenüber 2009 folgende bedeutsame Veränderungen:

- Mit dem Beginn der Sanierungsarbeiten an der alten Nibelungenbrücke gingen Einschränkungen der Zugänglichkeit verschiedener Einrichtungen der RGS einher. Dies gilt insbesondere für die Vor-Ort-Steuerkästen zur Bedienung der Auslegerwinden und für die Revisionschächte der neu verlegten Messwasserleitungen 1 und 4.
- Die Sanierungsarbeiten führen zu Lärm-, Staub- und Erschütterungsbelastungen. Es gehört inzwischen zu den permanenten Aufgaben des RGS-Personals, in wiederholten Gesprächen mit Bauherren und Baufirmen auf Vermeidung bzw. Minderungen hinzuwirken sowie ggf. erkennbare Auswirkungen zu dokumentieren. Es muss dabei darauf vertraut werden, dass die ausführenden Firmen in gebotenerem Maß auf die Belange der RGS Rücksicht nehmen.
- Durch einen heftigen Blitzschlag, der im August 2010 offenbar eine Einrichtung der Telekom traf, gab es durch Überspannungen erhebliche Schäden an verschiedenen Aggregaten der RGS. Die Schadensaufnahme sowie die Einleitung von Maßnahmen zur Schadensbehebung erforderten den besonderen Einsatz des RGS-Personals. Die Schäden sind inzwischen behoben. Am Konzept für eine weitere Ertüchtigung des Blitz- bzw. Überspannungsschutzes wird gearbeitet.
- Die Renovierung des Bürotraktes und von Teilen der Laboratorien in Form eines neuen Teppichbodens und eines neuen Anstrichs von Wänden, Türen und diversen technischen Einrichtungen führte zu einer Verbesserung der Arbeitsbedingungen.

Die mit den Sanierungsarbeiten an der Brücke zusammenhängenden Probleme, insbesondere die sich daraus ergebenden Kontakte zwischen allen Beteiligten absorbierten das ganze Jahr über einen bedeutenden Teil der Arbeitszeit des RGS-Personals. Davon waren besonders der Betriebsingenieur und der Stationsleiter betroffen.

### **3.2.1 Ständige Aufgaben**

#### **3.2.1.1 Verwaltung der Rheingütestation**

Die Sanierung der alten Nibelungenbrücke wurde 2010 mit der Einrüstung sowie dem Abtragen der alten Fahrbahndecke fortgesetzt. Die Arbeiten wurden technisch und administrativ intensiv durch die RGS begleitet.

Die Verträge für die erforderlichen Arbeiten des Hausmeisterdienstes, des Reinigungsdienstes und der Wartungsdienste für Heizung, Klimaanlage und Aufzug wurden weiter erfüllt. Der letztgenannte Vertrag wurde gekündigt. 2011 wird es zu einer Neuausschreibung kommen.

Bei der Begehung des Labors mit der Unfallkasse Rheinland-Pfalz im Januar 2010 wurden keine gravierenden Mängel festgestellt.

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

Im Jahre 2010 war eine weitgehend lückenlose Messwasserentnahme möglich, wobei die kontinuierliche Entnahme seit März 2009 nur noch für die Uferentnahmen 1 und 4 möglich war. Die Ausfälle an den anderen Messwasserentnahmen beschränkten sich im Wesentlichen auf die unumgänglichen Wartungsarbeiten an den Pumpen. Die seit 1996 vertraglich geregelte Zusammenarbeit mit dem Wasser- und Schifffahrtsamt Mannheim bei Montagearbeiten an den Entnahmeeinrichtungen lief weiter sehr zufriedenstellend. Die Konti-Messungen (Wassertemperatur, Sauerstoffgehalt, pH-Wert, elektr. Leitfähigkeit) und die Chargenmessungen (Trübung, SAK) liefen weitgehend störungsfrei, wobei dafür weiterhin ein nicht unerheblicher Wartungsaufwand notwendig war. Der neue Alarm-Probennehmer konnte Ende November in Betrieb genommen werden.

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

Das 2007 neu installierte Prozessleitsystem (PLS) arbeitete nach den 2008 vorgenommenen Anpassungen im Normalbetrieb weitgehend störungsfrei. Es waren im Laufe des Jahres noch einige weitere kleinere Anpassungs- und Erweiterungsarbeiten notwendig. Im August wurde durch den oben erwähnten Blitzschlag allerdings der Leitrechner so stark beschädigt, dass es zunächst über einige Tage einen Datenausfall gab und bis zur endgültigen Reparatur des Systems die Plausibilisierung der anfallenden Daten ausgesetzt werden musste.

### 3.2.1.4 Chemisch-physikalische Überwachung akuter Gewässerverunreinigungen

Die Nähe zu links- und rechtsrheinischen Emittenten und dem rechtsrheinischen Neckarzufluss führte 2010 dazu, dass neben den Biotestalarmen (vgl. 3.2.1.5, Anhang 1.5) und den Screening-Befunden (vgl. 3.2.1.6) in weiteren 13, noch nicht endgültig ausgewerteten Fällen (2009: 12, 2008: 14, 2007: 9, 2006: 12, 2005: 16, 2004: 13, 2003: 13, 2002: 9, 2001: 9; 2000: 20 Fälle) Sonderuntersuchungen notwendig waren, die im Zusammenhang mit Betriebsstörungen bzw. Störfällen der Industrie bzw. der Schifffahrt in Verbindung standen. Die umfangreichsten Untersuchungen und Berichte betrafen folgende Ereignisse:

Januar 2010	NTA-Emission durch Industriebetrieb bei Ludwigshafen/Mannheim
Januar 2010	Styronal-Emission durch Industriebetrieb bei Ludwigshafen/Mannheim. Die Emission konnte wegen der sehr schwierigen Analytik immissionsseitig nicht nachvollzogen werden. Sie war jedoch korreliert mit einem Daphnienalarm der „Meldestufe“ (vgl. Kap. 3.2.1.5, Anhang 1.5).
Januar 2010	MGDA-Emission durch Industriebetrieb bei Ludwigshafen/Mannheim.
Juni 2010	2-Ethylimidazol durch Industriebetrieb bei Ludwigshafen/Mannheim.
Juli 2010	Gewässerverschmutzung durch 1-Piperidincarboxaldehyd bei Basel.
November 2010	MTBE-Befund bei Bad Honnef.
Weihnachten 2010	WAP-Warnung N-Ethyl-2-Pyrrolidinon.
Silvester 2010	WAP-Warnung ETBE.

Tabelle 3.2: Sonder-Untersuchungen bzw. -Maßnahmen bei akuten Gewässerverunreinigungen (ohne Screening-Befunde und Biotestalarme) bzw. Anfragen von Unterliegern 2010.

Datum	Anlass	Arbeiten durch RGS
11.01.2010	Meldung durch oberhalb gelegenen Industriebetrieb; Emission von NTA (Nitrilo-tri-essigsäure)	Szenarien- und Fließzeitenberechnung, Analyse von Rückstellproben, schriftliche Stellungnahmen
18.01.2010	Styronal-Emission durch oberhalb gelegenen Industriebetrieb	Szenarien- und Fließzeitenberechnung, Analyse auf TOC und DOC aus Rückstellproben (ohne auffälligen Befund), schriftliche Stellungnahmen, Biotestbeobachtung (Alarm der Meldestufe!)
25.01.2010	Meldung durch oberhalb gelegenen Industriebetrieb: hohe Konzentration von Methylglyzindiacetat (MGDA) im KA-Ablauf	ausführliche Fracht- und Szenarioberechnungen durch RGS Worms führen zu einer technischen Verbesserung der Produktionsanlage (Produkt: „Trilon M“)
29.01.2010	Absenkung pH-Wert rechtsrheinische Messstelle 4	Szenarioberechnung mit Feststellung der hypothetischen Säuremenge, Kontakt mit potenziellen Emittenten. Mitteilung über „3. Ebene“
09.02.2010	Absenkung pH-Wert rechtsrheinische Messstelle 4	Beobachtung Biotests, Mitteilung über „3. Ebene“
14.04.2010	Plausibilitätsnachfrage durch LUBW bei ungewöhnlichem Stoffbefund (a,a'-Dihydroxy-m-diisopropylbenzol; CAS: 1999-85-5)	Vergleich mit eigenen Screening-Befunden, Rückmeldung an LUBW

Datum	Anlass	Arbeiten durch RGS
29.04.- 04.05.2010	Absenkung pH-Wert sowie rechtsrheinische Messstelle 4	Anfrage an potenzielle Emittenten, ohne Befund
11.06.2010	Mitteilung durch LUBW wg. MTBE Befunden	Stellungnahme durch RGS, ebenfalls positive Befunde > 3 µg/L
11.06.- 23.06.2010	Einleitung von 2-Ethylimidazol durch oberhalb gelegenen Industriebetrieb	intensiver Austausch mit MUFV RLP, Betrieb, SGD Süd, MUNLV NRW; kein diesbezüglicher Screening-Befund oder Biotestauffälligkeiten in RGS
10.07.2010	Rhein-Info: Irrtümliche Einleitung von Löschmittel (Hauptbestandteil Ethylenglycol) in den Rhein über einen Kühlwasserkanal	Beobachtung Biotest, Informationsaustausch mit Behörden
27.07.2010	Rheininformation nach WAP durch IHWZ R1: Gewässerverschmutzung durch 1-Piperidincarboxaldehyd bei Basel	RGS: Fließzeitenberechnung und positive Plausibilisierung per Screening
17.11.2010	Suchmeldung durch IHWZ R6: Schaumbildung bei Rhein-km 640 auf ca. 100(!)km	Intensiver Fachaustausch aufgrund komplexester Schaumbildungsmöglichkeiten in/auf einem Gewässer; eingebunden: R1 bis R5; MUFV RLP, SGD Nord, SGD Süd; RGS Worms: keine Auffälligkeiten der Messwerte kontinuierlicher Messungen, Biotests, Screening; fachliche Stellungnahme
19.11.2010	Suchmeldung nach WAP durch IHWZ R6: MTBE-Befund bei Bad Honnef	RGS-Worms: Fachliche Beurteilung der verschiedenen Messwerte entlang des Rheins (Worms, Mainz, Bad Honnef, Bimmen/Lobith) und Szenarioentwicklung und -plausibilisierung einer Verunreinigung durch ein Tank-schiff (Ladung: MTBE).
22.12.2010	WAP-Warnung durch IHWZ R1: erhöhte Konzentrationen N-Ethyl-2-Pyrrolidinon bei Basel	intensiver Austausch mit MUFV RLP, SGD Süd, LUWG, RP Darmstadt, AUE Basel, Fließzeitberechnung, Screening-Untersuchungen, Berichterstattung
30.12.2010	WAP-Warnung durch IHWZ R3: erhöhte Konzentrationen ETBE bei Karlsruhe	intensiver Austausch mit MUFV RLP, SGD Süd, LUWG, RP Darmstadt, LUBW, Fließzeitberechnung, Sicherung und Analyse von Rückstellproben, Berichterstattung

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

Ein besonderes Augenmerk galt im gesamten Jahr 2010 weiter den Emissionen von Triacetonamin (TAA), die rechtsrheinisch festgestellt werden konnten. Die 2009 begonnen Arbeiten, anhand der Messergebnisse sowie der Emissionsdaten von BASF Lampertheim die Definition der Teilabflussfaktoren zu optimieren, wurden 2010 fortgesetzt. Die weiterführenden Auswertungen stehen vor dem Abschluss.

Schließlich wurden 2010 wie in den Vorjahren einige Speicherbecken- bzw. Sicherheitsschaltungen im Bereich der zentralen Abwasserbehandlungsanlage des wichtigsten Emittenten anhand der Online-Messwerte nachvollzogen.

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

#### bbe-Daphnientoximeter:

Trotz längerer Ausfälle jeweils eines der beiden Daphnientoximeter im Betriebsjahr 2010 durch die Aufrüstung beider Messgeräte (Rechner und Videosystem) und den Defekt eines Gerätes durch Blitzschlag im August, konnte bis auf wenige Tage die Überwachung beider Rheinuferleitungen (Messwasserleitung 1 und 4) gewährleistet werden. In den Zeiträumen mit nur einem zur Verfügung stehenden Testgerät wurden die zwei sonst parallel laufenden Messkammern an jeweils einer der zwei zu überwachenden Messwasserleitungen betrieben.

Die Aufrüstung der beiden Daphnientoximeter machte sich im Verlauf des Betriebsjahres durch stabileren Betrieb und eine bessere Erkennung der Testtiere deutlich positiv bemerkbar. Der Blitzschaden des einen Daphnientoximeters konnte durch den Austausch einer Platine behoben werden.

Die für das Betriebsjahr 2010 vorgesehene Anpassung der Parametereinstellung, mit dem Ziel einer zuverlässigeren Alarmierung der Rufbereitschaft im Alarmfall, wurde in mehreren Stufen umgesetzt. In der Übergangsphase kam es lediglich zu zwei Fehlalarmen, die in Zusammenhang mit der noch exakt zu triggenden Parametereinstellung zu sehen waren.

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

#### **DF-Algentest:**

Im Jahr 2010 konnte der DF-Algentest ohne langfristige Ausfälle betrieben werden.

Als Verbesserungsmaßnahmen wurden zwei Pumpen durch neue Edelstahlpumpen ersetzt und neue Kupplungen eingebaut. Diese Maßnahmen führten dazu, dass die Pumpen nun gleichmäßiger anlaufen.

Ab Mai 2010 traten gehäuft Laufzeitfehler auf, die einen Absturz des Algentest-Programms verursachten. Das Problem konnte mit Hilfe eines UpDates der Software gelöst werden.

Als Referenzchemikalie wird seit Juni 2010 anstatt Atrazin das Herbizid Diuron ( $c = 10 \mu\text{g/L}$ ) eingesetzt. Ein Wechsel auf Diuron wurde vorgenommen, weil dieses Herbizid im Rahmen der WRRL als prioritärer Stoff eingestuft wurde. Im Monitoring der Länder wurden mehrere Zielwertüberschreitungen für Diuron in Oberflächengewässern und Trinkwasser festgestellt.

Bei der Überwachung der MWL 1 mit dem DF-Algentest wurden 2010 **keine Alarme** detektiert (2009: 0; 2008: 3; 2007: 1; 2000-2006: 0; 1999: 1 Alarm).

#### **3.2.1.6 Screening auf organische Spurenstoffe**

Seit Oktober 2009 wird die Analytik für das Screening nach einer Übergangsphase komplett mit dem als Ersatzbeschaffung erworbenen Messplatz ITQ (Fa. Thermo Scientific) durchgeführt. Die Adaption des Verfahrens an die neu eingeführte Festphase LiChlorut EN (Fa. Merck) hat sich bewährt; diese wird nun standardmäßig eingesetzt.

Über die Messergebnisse wird ausführlich in [Kap. 2.2.3](#) berichtet.

#### **3.2.1.7 Durchführung von Analysen im stationeigenen Labor**

Sonderuntersuchungen auf in der RGS analysierbare Kenngrößen fielen 2010 nicht an.

#### **3.2.1.8 Öffentlichkeitsarbeit zur Rheingütestation in Form von Führungen und Vorträgen**

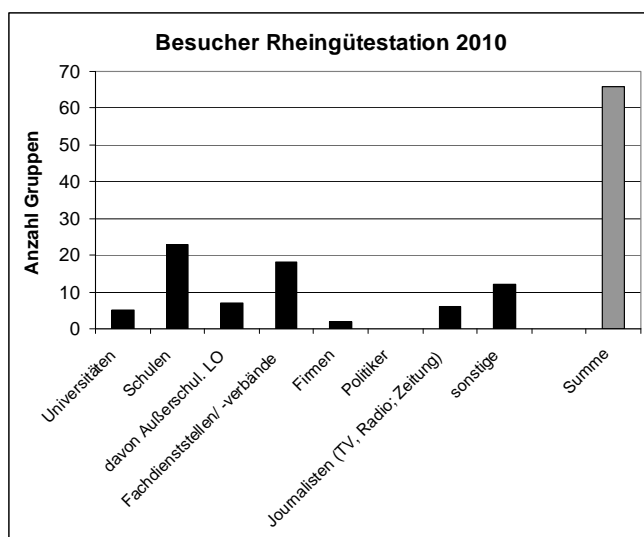


Abb. 3.1:  
Besucher in der Rheingütestation 2010

2010 waren mit 66 Gruppen erneut deutlich mehr Besucher als in den Vorjahren in der RGS. In rund 45 % der Fälle handelte es sich um Bildungseinrichtungen wie Schulen und Universitäten. 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. Acht mal kamen die Besucher aus dem Ausland, wobei die Schülerinnen und Schüler mit Migrationshintergrund noch nicht mitgezählt sind. Mit diesen Aktivitäten wird ein kleiner Beitrag für die Bildung für nachhaltige Entwicklung geleistet. Der Personalrat des LUWG und die DK/ARW-Besprechungsgruppe „Gütemessprogramme Rhein“ veranstalteten Arbeitssitzungen in der RGS. Anlässlich des „Girls Day“ am 22. April bekamen zwei Schülerinnen Einblick in die naturwissenschaftlich-technischen Berufsbilder der Station.

Mit einem Tag der offenen Tür beteiligte sich die Rheingütestation am Sonntag, 12. September, am bundesweiten „Tag des offenen Denkmals“. Weit über hundert Gäste konnten dabei mit Vorträgen und weiteren Erläuterungen mit der Arbeit der RGS vertraut gemacht werden.

Sechsmal waren TV-Teams (SWR und gutenbergtv) in der RGS, der SWR im Zusammenhang mit seiner Live-Sendung der „Landesschau“ am 18. Mai, die zweifellos den Höhepunkt der Öffentlichkeitsarbeit darstellte.

### **3.2.1.9 Betreuung der Radioaktivitätsmeseinrichtungen im Auftrag des Bundes und des Landes**

Die 1996 begonnene Betreuung des Radioaktivitätsmessplatzes durch das Personal der Rheingütestation Worms wurde 2010 entsprechend der vertraglichen Vereinbarung mit dem Bund erfolgreich fortgesetzt.

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

## **3.2.2 Sonderaufgaben**

### **3.2.2.1, 2.3, 2.6 Sonderaufgaben im Zusammenhang mit der Optimierung der Stationstechnik**

Weil seit Frühjahr 2009 neben der Messstelle 3 auch die MWL 2 zumindest für die Zeit der Brückensanierung außer Betrieb genommen werden musste, wurden auf der Grundlage der im Dezember 2008 abgeschlossenen Voruntersuchungen weiter die Messschiffe MS „Burgund“ (Rheinland-Pfalz) und MS „Max Honsell“ (Baden-Württemberg) für die Probenahmen zur Überblicksüberwachung eingesetzt. Der Einsatz verlief reibungslos, auch dank der direkten Abstimmung der Schiffsbesatzungen. Der Einsatz der Messschiffe ist mit sehr hohem Aufwand verbunden. Nachdem sich Hessen während der Probephase mit der Übernahme der Laboranalysen beteiligt hatte, leistete das Land seit Herbst 2009 seinen Beitrag durch die Finanzierung einer viertel Stelle (vgl. [Kap. 3.2.1.6](#)).

Die Spül- und Kalibrierzyklen wurden laufend überprüft und ggf. angepasst. Die Arbeitsanweisungen wurden vervollständigt, 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**

Neben den in den [Kapiteln 3.2.1.4 bis 3.2.1.6](#) erwähnten Sonderuntersuchungen gab es keine größeren Sonderuntersuchungen.

Hier ist jedoch zu erwähnen, dass 2010 lückenlos die tägliche Analyse auf MTBE, ETBE und MITC durchgeführt wurde. Auffällige Befunde ( $> 0,5 \mu\text{g/L}$ ) gab es für MTBE dreimal: 14.04.  $2,1 \mu\text{g/L}$ , 08.-09.06. bis  $3,2 \mu\text{g/L}$ , 23.08.  $0,54 \mu\text{g/L}$ .

Der Leiter der RGS war intensiv eingebunden in die behördlichen Erörterungen zur Einleitung von Filterrückspülwasser aus den Kühlwasserausläufen eines großen Industriebetriebs. Ein Sonderversuch

wurde durch Messungen begleitet, in dem die theoretisch zu erwartenden Trübungsstöße mit den tatsächlichen Messungen verglichen wurden.

Darüber hinausgehende Sonderberichte wurden 2010 nicht erstellt.

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

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

### **3.2.2.5 Fachliche Betreuung von Praktika**

In der RGS arbeiteten 2010 folgende Praktikanten:

01.10.09 - 28.02.2010	Aileen Kärcher, UTA, halbjähriges Betriebspraktikum zur Erlangung der Fachhochschulreife
11.01. – 22.01.2010	Janina Jung, Gymnasiastin 12. Klasse, Bensheim, Betriebspraktikum
11.01. – 22.01.2010	Samire Burniki, Gymnasiastin 12. Klasse, Bensheim, Betriebspraktikum
25.01. – 05.02.2010	Christopher Gardiner, Gymnasiast 11. Klasse, Worms, Betriebspraktikum
25.01. – 05.02.2010	Uli Weber, Gymnasiast 11. Klasse, Worms, Betriebspraktikum
08.02. – 26.02.2010	Aleksandra Letowska, Umwelttechnikerin, Fördermaßnahme Arbeitsagentur
01.03. – 31.08.2010	Tobias Walter, BTA, halbjähriges Betriebspraktikum zur Erlangung der Fachhochschulreife
01.09. – 30.12.2010	Simon Eschmann, PTA, halbjähriges Betriebspraktikum zur Erlangung der Fachhochschulreife

### **3.3 GÜTESTELLE**

#### **3.3.1 Aufgaben**

Auf Beschluss der Deutschen Kommission zur Reinhaltung des Rheins war zum 01.01.1998 die „Gütestelle Rhein“ in der Rheingütestation Worms eingerichtet worden. Auf der 137. Sitzung Deutschen Rheinschutzkommission wurde die Finanzierung der Gütestelle bis einschließlich 2011 gesichert.

#### **3.3.2 Ständige Aufgaben**

##### **3.3.2.1 Aufträge der DK Rhein**

###### Arbeiten für die DK und die IKSR

Im Rahmen der Arbeitsgruppe „S“ der IKSR, insbesondere als Mitglied der Expertengruppe „Monitoring (Smon)“, beteiligte sich der Leiter der Gütestelle intensiv an der Aus- und Bewertung der Messdaten zur Fortschreibung der Bewirtschaftungspläne.

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

Als Vorsitzender der Expertengruppe Sapa (Warn- und Alarmplan Rhein) war der Leiter der Gütestelle maßgeblich an den Arbeiten zur Fortschreibung des WAPs Rhein beteiligt (Probealarm, Workshop, Dritte Ebene usw.).

Vorträge des Stationsleiters außerhalb der eigenen Verwaltung:

„Biological and Chemical Early Warning Systems in Central Europe“, eingeladener Vortrag Regional Training Course “Hydro-ecology and Bio-Monitoring”, Wuhan (China), 09.-14. Mai 2010

„Vater Rhein in der Reha - Ist der Rhein noch ein Patient?“, CVJM-Fortbildungsprogramm, Worms, 17. Mai 2010

„The Rhine River – Trend and Alarm Monitoring“, FH Bingen, Summer School, 11.06.2010

„River Monitoring in Germany – Quality and Structure“, eingeladener Vortrag, Mercersburg Academy, Mercersburg, PA, USA, 19.10.2010.

#### **3.3.3 Sonderaufgaben**

##### **3.3.3.1 Konzepterstellung Geschäftsstelle Rhein**

Die Diskussionen zu den Themen Geschäftsstelle und Gütestelle Rhein wurden ausschließlich auf DK-Ebene geführt. Die in den Vorjahren erarbeiteten Konzeptpapiere des Leiters der Gütestelle flossen in diese Diskussionen ein.

## 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“). Orientierungswerte sind in Bundesverordnung<sup>1</sup> festgelegt.

#### 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). Orientierungswerte sind in Bundesverordnung<sup>1</sup> festgelegt.

#### 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. Orientierungswerte sind in Bundesverordnung<sup>1</sup> festgelegt.

#### 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. Orientierungswerte sind in Bundesverordnung<sup>1</sup> festgelegt.

#### 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.

---

<sup>1</sup> Bundes-Verordnung zum Schutz der Oberflächengewässer (Umsetzung der EU-Richtlinie 2008/195/EG über Umweltqualitätsnormen im Bereich der Wasserpolitik – sog. EU-Richtlinie über prioritäre Stoffe)

### 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). Orientierungswerte sind in Bundesverordnung<sup>1</sup> festgelegt.

### 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). Orientierungswerte sind in Bundesverordnung<sup>1</sup> festgelegt.

### Natrium, Kalium, Calcium, Magnesium

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

### Schwermetalle

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

### Organische Einzelstoffe

#### Leichtflüchtige 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 Grundwasserunreinigungen mit LHKW weit verbreitet. Aus Oberflächengewässern gasen sie in der Regel relativ schnell aus. Einige leichtflüchtige Verbindungen, z. B. Benzol, sind hochgradig kanzerogen.

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

Qualität von Trinkwasser. Wegen der steuerlichen Förderung von sog. Bio-Treibstoffen wird MTBE zunehmend durch ETBE ersetzt. Eine Reihe von leichtflüchtigen Substanzen wurden als „prioritäre Stoffe“ nach WRRL definiert, für die Umweltqualitätsnormen (UQN) festgelegt wurden (siehe auch Bundesverordnung<sup>1</sup>).

#### Schwerflüchtige Organische Verbindungen

Sie sind in Haushalt, Gewerbe und Industrie weit verbreitet. Sie dienen als Zwischenprodukte für chemische Synthesen, als Desinfektionsmittel, Holzschutzmittel, Kühlmittel u. a. Insbesondere halogenierte Kohlenwasserstoffverbindungen sind häufig toxisch und persistent. Letztere Substanzen werden in ihrer Summe über den AOX-Wert erfasst. Zahlreiche organische Spurenstoffe sind in den Verordnungen aufgelistet, mit denen die EG-WRRL umgesetzt wird, z. B. über die Definition als „prioritärer“ bzw. „rheinrelevanter“ Stoff und die Festlegung von UQN (z. B. Bundesverordnung<sup>1</sup>). Einige sind als rhein-relevant festgelegt worden. Innerhalb der IKSR wurden für eine Reihe von Stoffen auch Zielvorgaben formuliert. Die Zielvorgabe für AOX liegt bei 50 µg/L.

#### Pestizide, PSM-Wirkstoffe

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

Man unterscheidet

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

Nach ihren chemischen Eigenschaften unterteilt man auch in N/P-Pestizide (z. B. Atrazin, Metolachlor, Diazinon, Diuron), Organochlorpestizide (z. B. PCP) und Phenoxyalkancarbonsäuren (z. B. 2,4-D, Mecoprop).

Zahlreiche PSM-Wirkstoffe sind in den Verordnungen aufgelistet, mit denen die EG-Wasserrahmenrichtlinie umgesetzt wird, insbesondere durch die Festlegung von UQN (z. B. Bundesverordnung<sup>1</sup>). Einige sind als rhein-relevant festgelegt worden. Innerhalb der IKSR wurden für eine Reihe von Stoffen auch Zielvorgaben formuliert.

#### Komplexbildner

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

#### Screening auf organische Spurenstoffe

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

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

#### Biotests (kontinuierliche Biotests, auch Biomonitoring)

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