



im Landesamt für Umwelt, Wasserwirtschaft
und Gewerbeaufsicht Rheinland-Pfalz

Tätigkeitsbericht 2011

Teil 1 Arbeitsbericht

Baden-Württemberg



Hessen



Rheinland-Pfalz





im Landesamt für Umwelt, Wasserwirtschaft
und Gewerbeaufsicht Rheinland-Pfalz

Tätigkeitsbericht 2011

Teil 1 Arbeitsbericht

Bearbeiter:

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

05.2012

Worms, Oktober 2012

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.: 06131-6033-1560
Fax.: 06131-6033-1570
E-Mail: rgs.worms@luwg.rlp.de
Internet: www.rheinguetestation.de

INHALT TEIL 1

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

	Seite
1.3.4 Biotests	18
1.3.4.1 Daphnientoximeter	18
1.3.4.1.1 Routineüberwachung	18
1.3.4.1.2 Ausfälle durch Niedrigwasser und technische Probleme	20
1.3.4.2 Algentest	21
ABSCHNITT 2 Organische Spurenstoffe (Analytik) und GC/MS-Screening	23
2.1 Organische Mikroverunreinigungen	23
2.1.1 Messwerte des Routine-Programms 2011	23
2.1.2 Vergleich 2011 mit 2010	24
2.1.2.1 Komplexbildner	24
2.1.2.2 Leichtflüchtige organische Einzelsubstanzen	24
2.1.2.3 Schwerflüchtige organische Einzelsubstanzen, PAK, Phenole, BDE	25
2.1.2.4 PSM-Wirkstoffe, Arzneimittelwirkstoffe	27
2.1.3 Vergleich mit den Umweltqualitätsnormen (UQN) nach EU-WRRL und OGewV	27
2.1.4 Zusammenfassung	27
2.2 GC/MS-Screening	30
2.2.1 GC/MS-Screening an den Messwasserleitungen 1 und 4	30
2.2.2 Kurzbeschreibung der Methoden	30
2.2.2.1 Aktuelle Screening-Methode an der Messwasserleitung 1	30
2.2.2.2 Aktuelle Screening-Methode an der Messwasserleitung 4	31
2.2.3 Ergebnisse	31
ABSCHNITT 3 Laufende Geschäfte	35
3.1 Einleitung	35
3.2 Messstation	36
Grundsätzliches	36
3.2.1 Ständige Aufgaben	36
3.2.1.1 Verwaltung der Rheingütestation	36
3.2.1.2 Probenahme und Messung der Wasserqualität des Rheins bei Worms	36
3.2.1.3 Auswertung und Verdichtung der im Stationsbetrieb gewonnenen Daten	36
3.2.1.4 Chemisch-physikalische Überwachung akuter Gewässerverunreinigungen	37
3.2.1.5 Betreiben von Biotests zur zeitnahen Erkennung unerwünschter Veränderungen der Wasserqualität	38

	Seite	
3.2.1.6	Screening auf organische Spurenstoffe	39
3.2.1.7	Durchführung von Analysen im stationeigenen Labor	39
3.2.1.8	Öffentlichkeitsarbeit zur Rheingütestation in Form von Führungen und Vorträgen	39
3.2.1.9	Betreuung der Radioaktivitätsmessenrichtungen im Auftrag des Bundes und des Landes	39
3.2.2	Sonderaufgaben	39
3.2.2.1, 2.3., 2.6	Sonderaufgaben im Zusammenhang mit der Optimierung der Stationstechnik	39
3.2.2.2	Spezial- und Sonderuntersuchungen	39
3.2.2.4	Ausrichtung von Tagungen und Vortragsveranstaltungen der Rheingütestation	39
3.2.2.5	Fachliche Betreuung von Praktika	40
3.3	Gütestelle	41
3.3.1	Aufgaben	41
3.3.2	Ständige Aufgaben	41
3.3.2.1	Aufträge der DK Rhein	41
3.3.3	Sonderaufgaben	41
3.3.3.1	Konzepterstellung Geschäftsstelle Rhein	41
ABSCHNITT 4	Erläuterungen zu den Kenngrößen	43
<u>Hinweis:</u>	Teil 2 enthält	
Anhang 1	kontinuierliche Messungen, Summenkenngrößen, anorganische Kenngrößen und Biotests:	Tabellen und Diagramme
Anhang 2	Organische Spurenstoffe (Analytik):	Tabellen und Diagramme

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. Die Einigung der drei Länder Ende 2011, die Station auch künftig in enger partnerschaftlicher Kooperation zu betreiben, war ein weiterer Meilenstein. Trotz Mittelkürzungen und der ab 2009 durch die Brückensanierung deutlich veränderten Rahmenbedingungen konnte das vereinbarte Mess- und Untersuchungsprogramm auch im 16. Betriebsjahr vollständig bearbeitet werden.

Die in diesem Bericht 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, aber auch der Kommunen und Industriebetriebe im Rhein-Neckar-Gebiet, 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.

Mainz, im Oktober 2012

LUWG, Abteilung Gewässerschutz



(Peter Loch)

RHEINGÜTESTATION WORMS

TÄTIGKEITSBERICHT 2011

TEIL 1 ARBEITSBERICHT

ZUSAMMENFASSUNG

Die von den drei Bundesländern Baden-Württemberg, Hessen und Rheinland-Pfalz gemeinsam betriebene Rheingütestation Worms legt hiermit ihren Tätigkeitsbericht 2011 vor. Trotz der aufgrund der Mittelkürzungen deutlich veränderten Rahmenbedingungen konnte das vereinbarte Mess- und Untersuchungsprogramm auch im 16. 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 Gewässerüberwachungsstation in 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).

Wegen der ausdauernden Niedrigwasserphase im Mai und im November und der damit einhergehenden stark reduzierten Wasserversorgung der Messstelle 4 war der kontinuierliche Messbetrieb am rechten Ufer nur eingeschränkt möglich.

Im Jahre 2011 war bei den kontinuierlich arbeitenden und an ein automatisches Alarmierungssystem angeschlossenen Biotests, nämlich den bbe-Daphnientoximetern und dem DF-Algentest wieder – wie schon nach längerer Ruhe 2010 – ein Biotest-Alarm (Daphnientoximeter) der höchsten Meldestufe zu verzeichnen. Neben deutlichen Verhaltensänderungen der Daphnien mussten sogar tote Testorganismen registriert werden. In der Folge wurde ein umfangreiches Analysenprogramm auf Pflanzenschutzmittel für die Rückstellproben initiiert, das jedoch keine Hinweise auf einen bestimmten Schadstoff als Verursacher des Alarms lieferte.

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. Zweimal (13.06.2011: Waschmittelhilfsstoff alpha-Ionon-Hydrat mit ca. 3,8 µg/L; 08./09.05.2011: TPPO mit ca. 3,7 µg/L) wurde in der linksrheinischen Leitung ein Alarm der Stufe „Gelbe Lampe“ registriert. Rechtsrheinisch waren weiter-

hin 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.

Wegen der laufenden Sanierung der Nibelungenbrücke musste auch 2011 das Trendmessprogramm der Rheingütestation Worms angepasst werden. Die Proben für die Überblicksüberwachung wurden 2011 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 2011 fast unverändert, wobei die gelösten Schwermetalle wieder ins Messprogramm aufgenommen wurden. Ungeachtet der dadurch verminderten Menge an Analysedaten konnte der Trend der letzten Jahre bestätigt werden, dass die Belastung des Stroms hinsichtlich der meisten untersuchten Kenngrößen nur noch relativ gering ist. Der vorliegende Bericht belegt diese Aussage wiederum auch durch Langzeittrends. Wie im Vorjahr war die Zahl der innerhalb des Messprogramms festgestellten organischen Mikroverunreinigungen gering. Allerdings wurden wiederum leicht- und schwerflüchtige organische Spurenstoffe – wenn auch in niedrigen Konzentrationen – gefunden. Die Treibstoff-Additiva MTBE und ETBE, sowie seit Juli 2011 auch Benzol, Toluol und Xylol, werden täglich überwacht. Dabei konnten ausgeprägte Konzentrationsspitzen bis über 1,5 µg/L registriert werden. Eine Überprüfung der Umweltqualitätsnormen für die untersuchten prioritären, prioritären gefährlichen und rheinrelevanten Stoffe bestätigt die trotz der Nähe bedeutender Einleitungen relativ geringe Belastung des Stroms.

Die Rheingütestation war auch 2011 wiederum das Ziel von Besuchern aus aller Welt. 66 Gruppen, davon 11 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 14. April bekamen drei Schülerinnen Einblick in die naturwissenschaftlich-technischen Berufsbilder der Station. Sechsmal waren TV-Teams (dreimal SWR, chinesisches TV, koreanisches TV, privates Filmteam) in der RGS, der SWR im Zusammenhang mit der Produktion eines längeren Beitrags für die ARD-Wissenschaftssendung „W wie Wissen“, die im August 2011 ausgestrahlt wurde.

EINFÜHRUNG



Abb. 1: Die Niedrigwasserphase im November 2011 unterband den Zufluss zur Entnahmestelle der Messwasserleitung 4 fast ganz.

Der Messstationsbetrieb war 2011 weiterhin 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“ sowie – 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.

In ABSCHNITT 1 wird das Gesamt-Messprogramm vorgestellt. Schwerpunktmäßig befasst sich das Kapitel 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. Im Anhang 2 sind die Ergebnisse der organischen Spurenanalytik dokumentiert.

ABSCHNITT 1

KONTINUIERLICHE MESSUNGEN, SUMMENKENNGRÖSSEN, ANORGANISCHE KENNGRÖSSEN UND BIOTESTS

1.1 ALLGEMEINES

2011 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. Recht stark eingeschränkt waren die Messungen an Leitung 4 allerdings während der Niedrigwasserphasen (vgl. Kap. 1.2).

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 27.12.2010 bis 25.12.2011.

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 und niedrig. Den höchsten Abfluss mit bis zu 3560 m³/s (15.01.) gab es im Januar. Es gab aber kein ausgesprochenes Hochwasser-Ereignis. Dagegen wies das Jahr 2011 wieder längere Perioden niedriger Abflüsse (< 1000 m³/s) auf als das Jahr 2010. Der niedrigste Abfluss war mit 517 m³/s Ende November April (29.11.2011) deutlich niedriger als 2010. Insbesondere während des ungewöhnlich warmen Frühjahrs (April) ließ der niedrige Abfluss ähnliche Verhältnisse wie im Hitzesommer 2003 erwarten. Die ergiebigen Regenfälle im Frühsommer wirkten dem jedoch entgegen. Während der beiden Niedrigwasserphasen im Mai und im November war der kontinuierliche Messbetrieb an der Entnahmestelle 4 nur eingeschränkt möglich.

Der Mittelwert der täglichen Abflusswerte lag mit $1080 \text{ m}^3/\text{s}$ deutlich unter dem langjährigen Mittel (1931-2001) von $1420 \text{ m}^3/\text{s}$ (Anhang 1.2.1.5). Das Abflussverhältnis von Rhein und Neckar betrug durchschnittlich rund 12:1.

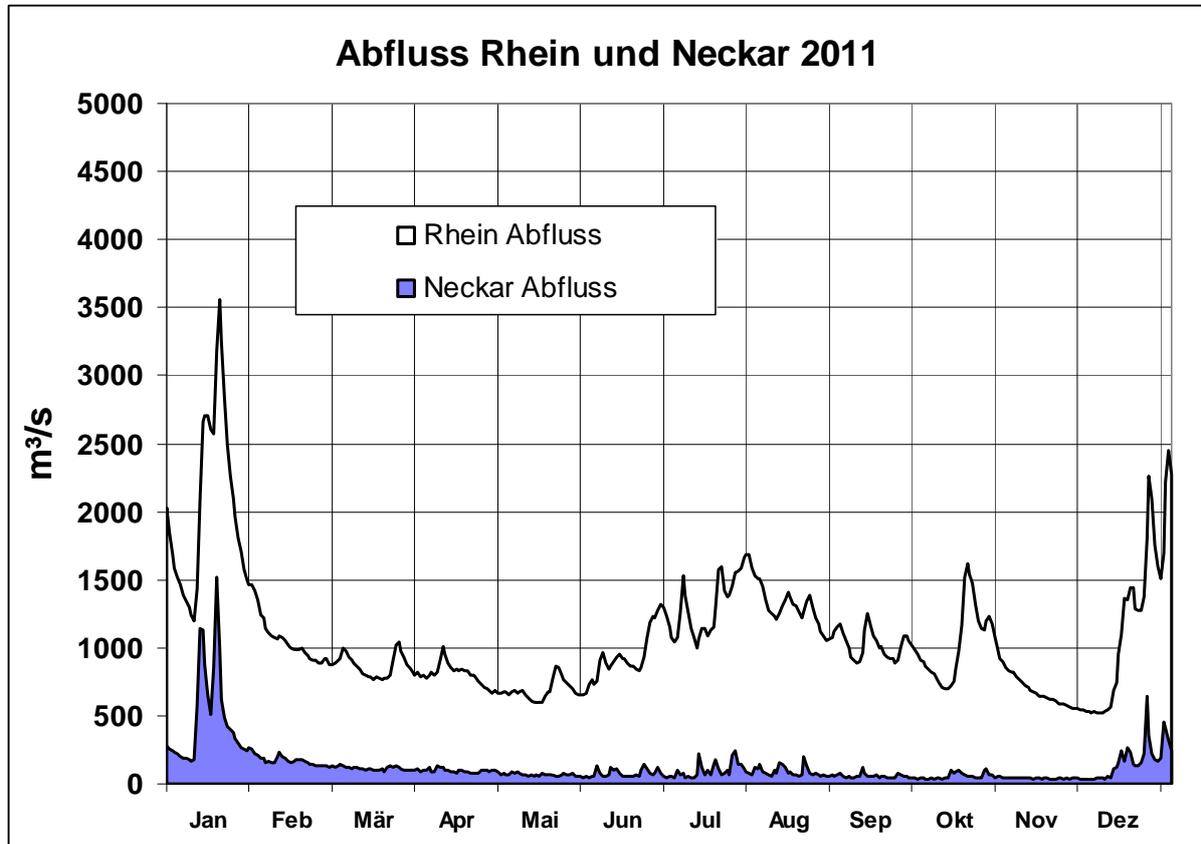


Abb. 1.2.1: Abfluss des Rheins und des Neckars bei Worms 2011

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 UNTERSUCHUNGSERGEBNISSE

1.3.1 Das Messprogramm

Tab. 1.3.1: Das Messprogramm 2011 der RGS Worms

Beschluss der 44. Beiratssitzung Messprogramm 2011 Worms							
	Status IKSR/EU (Legende unten*)	PN-Art (z.B. E14, 28M usw.)	Zyklus*	Analysen- Labor			
Allgemeine Leitkenngroßen							
Abfluss		K	1	LUWG Mainz	TZW Karlsruhe		
Wassertemperatur		K	1				
Gelöster Sauerstoff		K	1				
Sauerstoff-Sättigung		-					
pH		K	1				
Elektrische Leitfähigkeit		K	1				
abfiltrierbare Stoffe/ SAK 254 nm		- (K Trbg.)					
Chlorophyll a		K					
Eutrophierende Stoffe							
Ammonium-Stickstoff	1, 2	E28	1			LUWG Mainz	LUBW Karlsruhe
Nitrit-Stickstoff		E28	1				
Nitrat-Stickstoff		E28	1				
Gesamtsickstoff		E28	1				
Orthophosphat-Phosphor		E28	1				
Gesamt-Phosphor	1	E28	1				
Summenkenngrößen							
TOC		E28	1	LUWG Mainz	LUBW Karlsruhe		
DOC		E28	1				
AOX	1	E28	1				
Anorganische Stoffe							
		wg Demontage MWL2				LUWG Mainz	LUBW Karlsruhe
Sulfat		E28	1				
Chlorid		E28	1				
Kalium		E28	1				
Natrium		E28	1				
Calcium		E28	1				
Magnesium		E28	1				
Komplexbildner:							
EDTA	6	E28	1	LUWG Mainz	LUBW Karlsruhe		
NTA	6	E28	1				
DTPA	6	E28	1				
Triazine und weitere Einzelstoffe:							
Atrazin	1, 3, 4, 6	wg Demontage MWL2	1			LUWG Mainz	LUBW Karlsruhe
Desethylatrazin	6	E28	1				
Simazin	1, 4, 6	E28	1				
TPPO	6	E28	1				
AIPA		E28	1				
Phenolharbstoffderivate:							
Chlortoluron	2, 6	wg Demontage MWL2	1	LUWG Mainz	LUBW Karlsruhe		
Isoproturon	1, 4, 6	E28	1				
Diuron	1, 4, 6	E28	1				
Phenoxylalkylcarbonsäuren:							
2,4-D	1, 3	wg Demontage MWL2	1			LUWG Mainz	LUBW Karlsruhe
MCPA	2, 3	E28	1				
Mecoprop	2, 3	E28	1				
Bentazon	1, 2, 3	E28	1				

Legende*

- * 1=jährlich, 6=6-jährlich
- 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)
(Ausnahme: 2,4,6-tri-tert-butylphenol and HCCP) and 2001 (isodrin))
 - 6 = Trinkwasser-relevante Stoffe (nach Vorschlag IAWR (S 46-05 = SG 10-05) und Frankreich (S 26-06))

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, 2010 und 2011 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.

Während der beiden Niedrigwasserphasen im Mai und im November war der kontinuierliche Messbetrieb an der Entnahmestelle 4 nur eingeschränkt möglich.

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

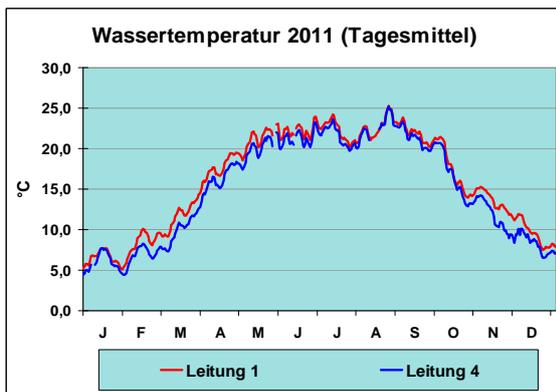
Sonderuntersuchungen erfolgten 2011 im Zusammenhang mit bekannt gewordenen Schadensereignissen und stationsinternen Biotest-Alarmen, aber auch zu Fragestellungen zur Qualitätssicherung im RGS-Labor. Sie sind nicht Gegenstand dieses Berichtes, sondern wurden zum großen Teil in eigenen Vermerken dokumentiert (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 im August und September erwärmte der Neckar den Rhein jedoch rechts bis auf Werte in ähnlicher Größenordnung wie Kühlwasser und Abwasser links. Manche Abflussspitze führte vor allem im Sommer zu leichten Temperaturrückgängen. Die höchste Temperatur (25,3 °C links) wurde Ende August gemessen. Die niedrigste Temperatur lag mit 4,4 °C wieder in dem aus den meisten Vorjahren bekannten Bereich.

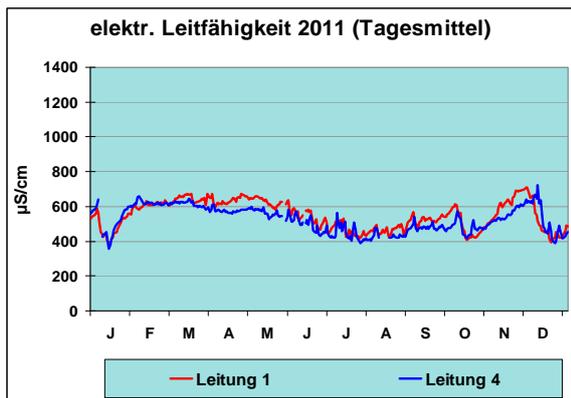


Mittelwert der Tagesmittel: MWL1: 16,1 °C, MWL4: 15,0 °C
 Maximalwert: 25,3 °C (MWL 1, 24.08. 2011)
 Minimalwert: 4,4 °C (MWL 4, 01.01.2011)

Abb. 1.3.1: Wassertemperatur, Jahresgang 2011

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. Es fiel auf, dass bei niedrigen Abflüssen – anders als in den Vorjahren – die Messwerte rechtsrheinisch nicht höher lagen als links. Dabei ist zu berücksichtigen, dass durch die nach dem Bau der neuen Rheinbrücke veränderten hydraulischen Verhältnisse gerade bei Niedrigwasser die MWL 4 nicht mehr uneingeschränkt alle Emissionen erfassen kann.

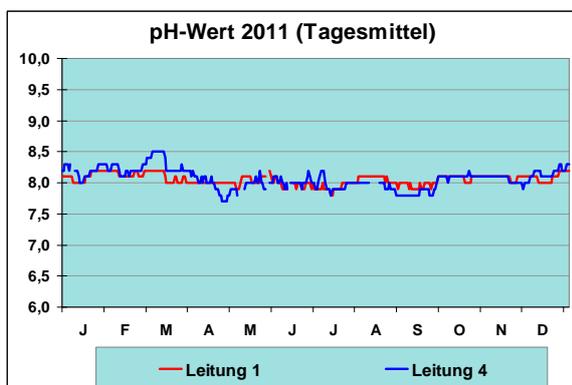


Mittelwert der Tagesmittel: MWL1: 549 µS/cm
 MWL4: 525 µS/cm
 Maximalwert: 723 µS/cm (MWL 4, 08.12.2011)
 Minimalwert: 359 µS/cm (MWL 4, 15.01.2011)

Abb. 1.3.2: elektr. Leitfähigkeit, Jahresgang 2011

1.3.3.1.3 pH-Wert (Anhang 1.2.4.1, 1.2.4.2)

Der pH-Wert zeigte im Allgemeinen an beiden Messstellen einen recht ausgeglichenen Verlauf. In den Sommermonaten zeigte sich rechtsrheinisch – bedingt durch den CO₂-Verbrauch der im Neckar wachsenden Planktonalgen – ansatzweise ein Tagesrhythmus. Der Maximalwert von 8,5 rechtsrheinisch im März steht wahrscheinlich auch im Zusammenhang mit einer witterungsbedingten Algenblüte.

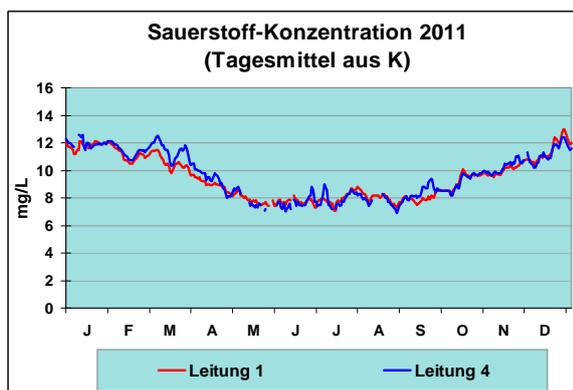


Mittelwert der Tagesmittel: MWL1: 8,1
 MWL4: 8,1
 Maximalwert: 8,5 (MWL 4, mehrfach im März!)
 Minimalwert: 7,7 (MWL 4, mehrfach)

Abb. 1.3.3: pH-Wert, Jahresgang 2011

1.3.3.1.4 Sauerstoffgehalt (Anhang 1.2.5.1 bis 1.2.5.3)

Der Sauerstoffgehalt blieb über den gesamten Beobachtungszeitraum recht hoch. Selbst bei den höheren Wassertemperaturen im Sommer sank der Sauerstoffgehalt nicht unter 6,9 mg/L. Rechtsrheinisch war in den Sommermonaten, aber auch im März und April – bedingt durch Algenblüten im staugeregelten Neckar – ein deutlicher Tagesrhythmus zu registrieren. Insgesamt war die Sauerstoffsituation 2011 ähnlich gut wie in den Vorjahren.



Mittelwert der Tagesmittel:	MWL1: 9,4 mg/L, MWL4: 9,6 mg/L
Maximalwert:	12,6 mg/L (MWL 4, Januar 2011)
Minimalwert:	6,9 mg/L (MWL 4, 27.08.2011)
10-Perzentil	7,7 mg/L (li.), 7,5 mg/L (re.)
Orientierungswerte gem. OGeV ¹	> 6 mg/L (guter Zustand) > 8 mg/L (sehr guter Z.)

Abb. 1.3.4: Sauerstoffgehalt, Jahresgang 2011

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 2011 nicht zu registrieren.

SAK:

MW der Periodenmittel:	MWL1 4,6 1/m, MWL4 5,7 1/m
Maximalwert:	40,8 1/m (MWL 4, 15.01.2011)
Minimalwert:	1,3 1/m (MWL 1, 12.07.2011)

Trübung:

MW der Periodenmittel:	MWL1 8,3 TE/F, MWL4 13,1 TE/F
Maximalwert:	198 TE/F (MWL 4, 14.01.2011)
Minimalwert:	3,0 TE/F (MWL14, 27.02.2011)

1.3.3.1.6 Langjährige Reihen 1995-2011

Die langjährigen Datenreihen 1995-2011 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 kein eindeutiger Trend der Wassertemperatur zu registrieren. In MWL 1 findet sich ein leicht positiver Trend.

¹ 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 17 betrachteten Jahren einen eindeutig negativen Trend auf. Zunächst der Rückgang, ab Herbst 2002 die komplette Einstellung der Kalieinleitungen im Elsass machte sich hier bemerkbar. Aber auch unabhängig davon gibt es seit 2002 eine weitere Abnahme der Messwerte.

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 2011 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 0,027 µg/L und zahlreichen Messwerten unter der Bestimmungsgrenze weiterhin auf dem sehr niedrigen Niveau der meisten Vorjahre („sehr guter Zustand“).

Mittelwert:	0,027 mg/L	
Maximalwert:	0,078 mg/L (09.05.2011)	Minimalwert: < 0,02 mg/L (mehrfach)
Transport:	0,024 kg/s	
Orientierungswerte gem. OGewV	< 0,04 mg/L (guter Zustand)	
	< 0,03 mg/L (sehr guter Zustand)	

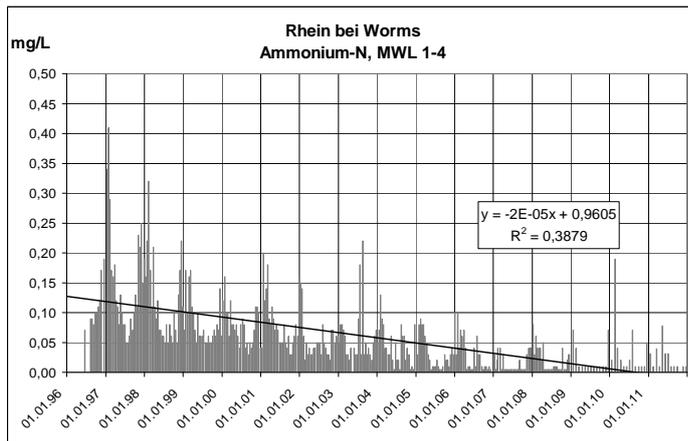


Abb. 1.3.5: Ammonium-N 1996-2011

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:	0,027 mg/L (14.02.2011)
Minimalwert:	< 0,01 mg/L (mehrfach)
Transport:	0,014 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:	1,8 mg/L
Maximalwert:	2,6 mg/L (14.02.2011)
Minimalwert:	1,2 mg/L (04.07., 01.08.2011)
Transport:	2,1 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. Es gab einen ausgeprägten Jahresgang, da der Gesamt-Stickstoff-Gehalt im Wesentlichen durch Nitrat-N bestimmt wird. Die Stickstoffkonzentration schwankte zwischen 1,4 und 3,0 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 2,1 mg/L deutlich eingehalten. Die mehrjährige Betrachtung (1996-2011, Abb. 1.3.6) belegt einen klaren Trend zu immer niedrigeren Konzentrationen.

Mittelwert: 2,1 mg/L
 Maximalwert: 3,0 mg/L (14.02., 19.12.2011)
 Minimalwert: 1,4 mg/L (04.07., 26.09.2011)
 Transport: 2,5 kg/s

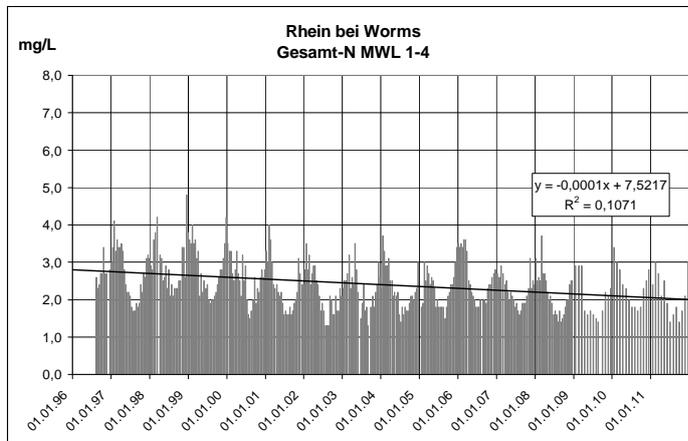


Abb. 1.3.6: Gesamt-N 1996-2011

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. Die Phosphat-Konzentration schien eher leicht mit dem Abfluss in Verbindung zu stehen (Verdünnungseffekte bzw. diffuse Einträge bei ansteigenden Wasserständen). Die Messwerte entsprechen dem „sehr guten Zustand“.

Mittelwert: 0,03 mg/L
 Maximalwert: 0,05 mg/L (29.08.2011)
 Minimalwert: 0,02 mg/L (11.04..2011)
 Transport: 0,034 kg/s
 Orientierungswerte gem. OGWV < 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). Die Messwerte entsprechen dem „guten Zustand“.

Mittelwert: 0,06 mg/L
 Maximalwert: 0,11 mg/L (19.12.2011)
 Minimalwert: 0,02 mg/L (11.04.2011)
 Transport: 0,060 kg/s
 Orientierungswerte gem. OGWV < 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 und führt weiterhin zum „sehr guten Zustand“ (Abb. 1.3.7, vgl. auch elektr. Leitfähigkeit, Kap. 1.3.3.1.2, Anhang 1.4.1.3).

Mittelwert:	33 mg/L	Orientierungswerte gem. Bundesverordnung	< 200 mg/L (guter Zustand)
Maximalwert:	55 mg/L (09.05.2011)		< 50 mg/L (sehr guter Zustand)
Minimalwert:	22 mg/L (mehrfach)		
Transport:	32 kg/s		

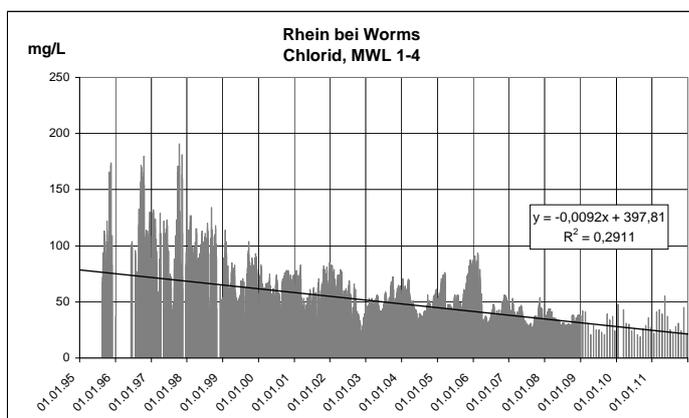


Abb. 1.3.7: Chlorid 1996-2011

1.3.3.2.9 Sulfat (Anhang 1.3.8)

Die Werte, die zwischen 28 mg/L und 56 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:	56 mg/L (14.03.2011)
Minimalwert:	28 mg/L (17.01.2011)
Transport:	56 kg/s

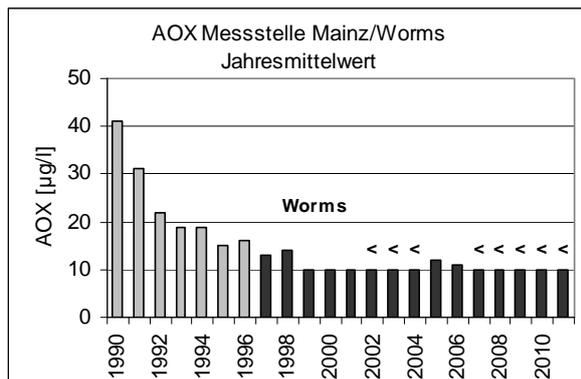
1.3.3.2.10. DOC, TOC (Anhang 1.3.9 bzw. 1.3.10)

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

DOC	Mittelwert:	1,9 mg/L	TOC	Mittelwert:	2,3 mg/L
	Maximalwert:	2,8 mg/L (17.01.2011)		Maximalwert:	3,9 mg/L (19.12.2011)
	Minimalwert:	1,0 mg/L (21.11.2011)		Minimalwert:	2,0 mg/L (mehrfach)
	Transport:	2,4 kg/s		Transport:	3,0 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 2011. Der Jahresmittelwert lag wieder unter der Bestimmungsgrenze von 10 µg/L (vgl. Abb. 1.3.8).



Mittelwert: < 10 µg/L
 Maximalwert: 15 µg/L (14.03.2011)
 Minimalwert: < 10 µg/L (mehrfach)
 Transport: < 13 g/s

Abb. 1.3.8: AOX-Konzentration 1990-1996 im Rhein bei Mainz (hellgrau) bzw. 1997-2011 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 2011 aus 28-täglichen Einzelproben.

	Natrium	Kalium	Calcium	Magnesium
Mittelwert [mg/L]	20	2,9	61	9,6
Maximalwert [mg/L]	27	3,4	78	12
Minimalwert [mg/L]	13	2,4	24	6,9
Transport [kg/s]	21	3,3	65	11

1.3.3.2.13 Schwermetalle (gelöst) (Anhang 1.3.13)

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

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

Tab. 1.3.3: Konzentrationen der gelösten Schwermetalle 2011 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	Cr
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 [$\mu\text{g/L}$]	$< 0,02$	2,3	2,3	$< 0,2$	5	0,54
Maximalwert [$\mu\text{g/L}$]	$< 0,02$	4,6	5,9	$< 0,2$	10	2,13
Minimalwert [$\mu\text{g/L}$]	$< 0,02$	1,5	0,6	$< 0,2$	< 2	$< 0,2$
Transport [g/s]	$< 0,019$	2,2	2,4	$< 0,20$	5,5	0,62
Bewertung UQN						

1.3.4 Biotests

1.3.4.1 Daphnientoximeter

1.3.4.1.1 Routineüberwachung

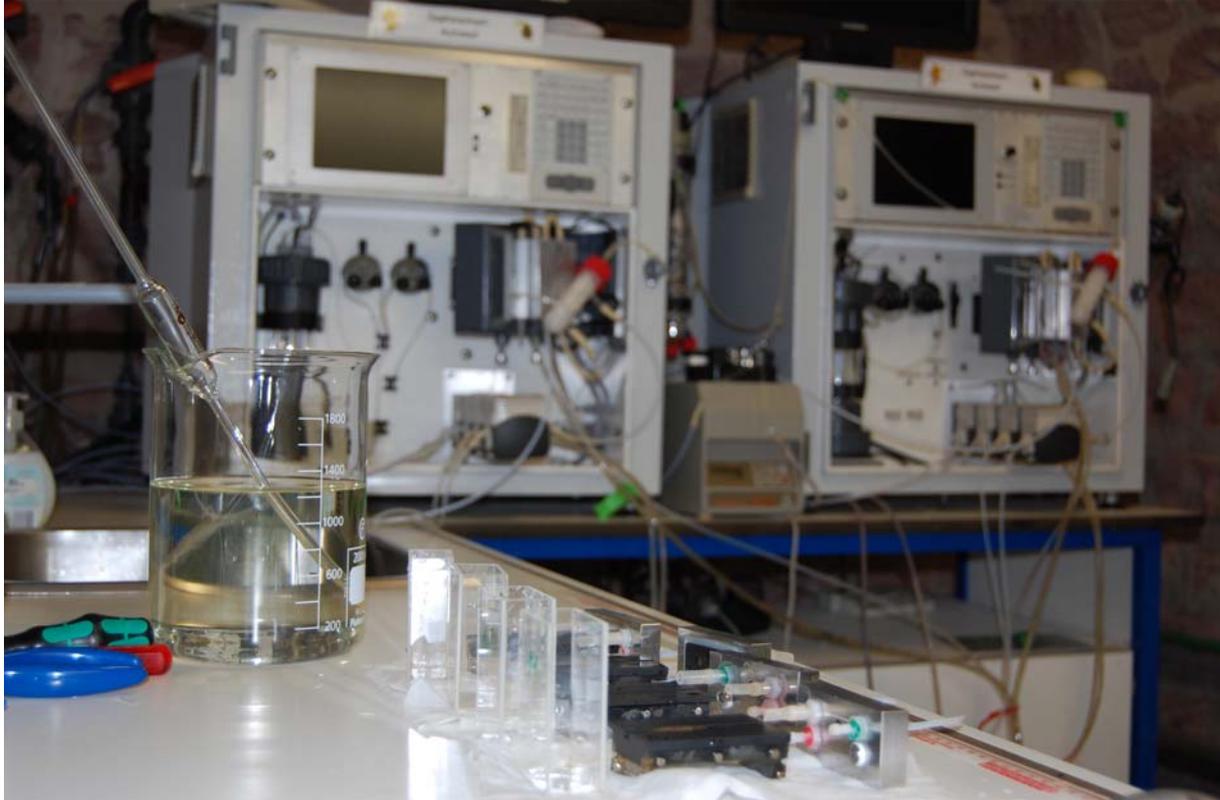


Abb. 1.3.9: Im Vordergrund die 4 Glaskammern mit den Testkammereinsätzen aus schwarzem Teflon und den dazugehörigen Metalldeckeln. Im Hintergrund die beiden bbe-Daphnientoximeter der RGS Worms.

In der RGS werden zwei Online-Daphnientoximeter der Fa. bbe Moldaenke betrieben. Die beiden Geräte arbeiten jeweils mit Rheinwasser der rechten bzw. 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 Einkammer-Daphnientoximeter für Chemikaliendtests und Sonderuntersuchungen zur Verfügung.

Im April **2011** wurde an MWL 4 (rechts) **1** Daphnienalarm der Klassifizierung „**Meldestufe**“ registriert. Dies war, nach dem Befund im Januar 2010 an MWL1 (links), der zweite Alarm der Meldestufe innerhalb von zwei Jahren. Vier Rückstellproben (6-h-Mischproben) wurden daraufhin auf 103 Pflanzenschutzmittel untersucht. Keiner der untersuchten Stoffe wies jedoch eine auffällige Konzentration auf.

Tab. 1.3.3: Außergewöhnliche Befunde beim bbe-Daphnientoximeter 2011

MWL1

Datum	Klassifizierung	Auffällige Online-Kenngrößen und / oder Chemische Begleitanalytik
03.01.2011	Ereignis	Es wurden keine auffälligen Veränderungen in anderen Online-Parametern aufgezeichnet. In beiden Kammern wurden tote Daphnien gefunden.
12.02.2011	Auffälligkeit	
03.03.2011	Hinweis	Korrelation mit Maximum Trübung und SAK
02.05.2011	Auffälligkeit	
23.06.2011	Auffälligkeit	
07.07.2011	Auffälligkeit	
04.08.2011	Hinweis	Nach Beendigung Speicherbeckenschaltung der BASF wegen Emission von 3-Methyl-1-Butanol (Leitfähigkeit) zeigen die Daphnien eine deutliche Verhaltensänderung
03.-04.09.2011	Hinweis	Anstieg Leitfähigkeit, SAK und Peaks in Trübung durch Gewitterregen, Screeningbefund eines nicht näher zu identifizierenden Alkylamins (c=0,15 µg/l) in der 24h-Mischprobe MWL1 von 3. auf 04.09.2011.
23.11.2011	Hinweis	Absinken der Leitfähigkeit im darauffolgenden Zeitraum durch Reinigungsarbeiten der Kläranlage BASF
04.-05.12.2011	Hinweis	Starkregen nach langer Trockenperiode, Auffällige Entwicklung Max. Leitfähigkeit nach Speicherbeckenschaltung BASF, Anstieg SAK und Trübung: Analysen auf PSM durch die LUFA Speyer ohne auffällige Ergebnisse

MWL4

Datum	Klassifizierung	Auffällige Online-Kenngrößen und / oder Chemische Begleitanalytik
01.04.2011	Ereignis	Regenfälle nach langer Trockenperiode
06.04.2011	Meldestufe	Zeitlich exakt korrelierende Maxima in Leitfähigkeit, Trübung und SAK, tote Daphnien in beiden Messkammern nachgewiesen. Analysen von Rückstellproben auf über 100 PSM erbrachten keine auffälligen Ergebnisse.
12.04.2011	Hinweis	pH und Sauerstoff zeigen zeitlich korrespondierend Minima
24.04.2011	Ereignis	Keine auffälligen Änderungen in anderen Online-Messungen
15.05.2011	Auffälligkeit	Platzregen nach Trockenperiode
18.06.2011	Hinweis	Korrelierende Auffälligkeit in Leitfähigkeit und SAK, Screening der 6h-Mischproben zeigen erhöhte Dicyclohexylamin Konzentrationen mit Max. am 17.06.2011
06.07.2011	Ereignis	Extremes Max. pH und Sauerstoff über Mittag durch Algen
07.07.-08.07.2011	Auffälligkeit	
19.07.2011	Auffälligkeit	
11.09.-12.09.2011	Hinweis	Deutliche Belastungsanzeige durch mehrere Parameter: Anstieg Leitfähigkeit, Absenkung pH und Sauerstoff, Anstieg SAK, Befund Screening
14.09.-15.09.2011	Auffälligkeit	
12.12.2011	Auffälligkeit	

Über den Alarm der „Meldestufe“ hinaus wurden 4 „Ereignisse“ und 8 „Hinweise“ registriert (Tab. 1.3.3). Insgesamt wurden auf der *Messwasserleitung 1* (linke Rheinseite) 10 Daphnien-

reaktionen und auf der *Messwasserleitung 4* (rechte Rheinseite) 12 Daphnienreaktionen aufgezeichnet. (vgl. Tab. 1.3.3, Abb. 1.3.11 und Anhang 1.5).

Auch beim „Hinweis“ Anfang Dezember 2011 an MWL 1 (links) wurde versucht, die auffällige Daphnienreaktion über die Analyse von Rückstellproben zu erklären. Insgesamt wurden 32 Pflanzenschutzmittel analysiert. Keines wies eine auffällig erhöhte Konzentration auf.

In insgesamt 12 Fällen gelang jedoch eine allgemeine Validierung von auffälligem Daphnienverhalten durch veränderte Messwerte der Online-Kenngrößen.

Im Betriebsjahr 2011 kam es insgesamt zu 7 Alarmierungen der Rufbereitschaft, die durch technische Probleme (Hardwarealarm) ausgelöst wurden.

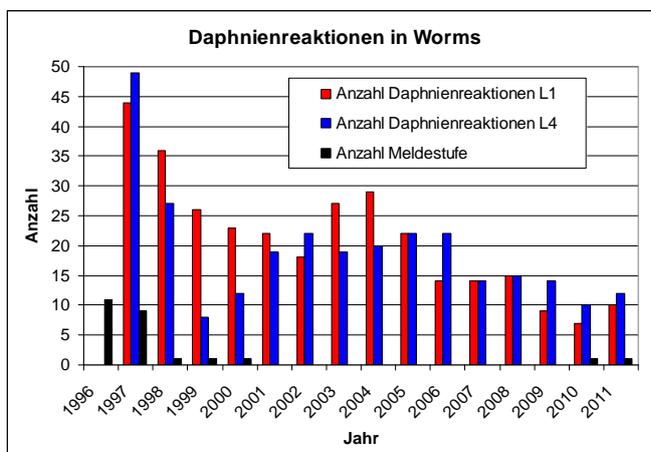


Abb. 1.3.10: Entwicklung der Zahl der Daphnientest-Alarme seit Inbetriebnahme der Station.

1.3.4.1.2 Ausfälle durch Niedrigwasser und technische Probleme

Im Betriebsjahr 2011 musste die Überwachung der rechten Rheinseite (MWL 4) vom 07. bis 14. Mai und vom 07. November bis 07. Dezember 2011 wegen Niedrigwasser (Pegel kleiner 70 cm) stillgelegt werden. Die Ausfallzeit summierte sich auf **37 Tage**. Bei niedrigem Wasserstand des Rheins entsteht auf der rechten Uferseite um die Messwasserpumpe 4 eine Stillwasserzone, durch die eine Messung in der aktuellen Welle des Rheins nicht mehr möglich ist. Mittelfristig kann dieses Problem durch die Inbetriebnahme der Messstelle 3 am Brückentpfeiler auf der hessischen Seite gelöst werden. Bei niedrigem Wasserstand wird dann das Daphnientoximeter 2 zur Überwachung der rechten Rheinseite mit Wasser der Messwasserleitung 3 betrieben werden.

Zu technischen Ausfällen (Hardwarealarm), durch die auch die Rufbereitschaft alarmiert wurde, kam es im vergangenen Betriebsjahr 7 mal. Meist handelte es sich um schnell zu behebbende einfache Probleme wie Verstopfung des Peltier-Elements, gelöste Schlauchverbindungen oder Undichtigkeiten, so dass hierdurch keine langen Ausfallzeiten für das Betriebsjahr 2011 zu verzeichnen waren.

1.3.4.2 Algentest



Abb. 1.3.11: 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. 1.3.12: *Chlamydomonas reinhardtii*
(www.2.bp.blogspot.com/_DZH2cmCoois/Rw-YR_zsKI/AAAAAAAAAM/LtXdx_Wo3W4/s1600-h/chlamydomonas.jpg)

Seit 1997 wird der DF-Algentest in der RGS betrieben und ständig weiter optimiert. Der 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. Als Referenzchemikalie wird das Herbizid Diuron ($c = 10 \mu\text{g/L}$) eingesetzt.

Im laufenden Betriebszeitraum 2011 konnte der DF-Algentest ohne langfristige Ausfälle betrieben werden.

Schäden an den Photomultipliern sowie die damit zusammenhängende Neukalibrierung des Gerätes führten jedoch dazu, dass der Algentest im Oktober/November 2011 von der automatischen Alarmauslösung (Rufbereitschaft) abgekoppelt werden musste.

Bei der Überwachung der MWL 1 mit dem DF-Algentest wurde 2011 kein Alarm der Meldestufe detektiert (2011:0, 2010: 0; 2009: 0; 2008: 3; 2007: 1; 2000-2006: 0; 1999: 1 Alarm). Es konnten zwei Auffälligkeiten nachgewiesen werden.

Insgesamt nahm die Anzahl der technisch- und hardwarebedingten Alarmer im Jahr 2011 zu. Es kam zu 13 technisch bedingten Alarmen und 6 Systemabstürzen.

Die technischen Alarmer beruhen auf Pumpenproblemen. Die Ursache für die Systemabstürze waren alternde Potentiometer. Weil die Beschaffung von Ersatzteilen und die Unterstützung durch den Hersteller, der sich schon seit einigen Jahren nicht mehr schwerpunktmäßig mit Entwicklung und Herstellung des Gerätes befasst, zunehmend schwieriger werden, ist es dringlich, den DF-Algentest in einem der folgenden Betriebsjahre zu ersetzen.

ABSCHNITT 2

ORGANISCHE SPURENSTOFFE (ANALYTIK) UND GC/MS-SCREENING

2.1 ORGANISCHE MIKROVERUNREINIGUNGEN

2.1.1 Messwerte des Routine-Programms 2011 (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 seit 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 „Rhein-Messprogramm Chemie der IKSR“ ausreichende Probenfrequenz gewährleistet. Insgesamt fanden 51 organische Einzelstoffe Eingang in das Messprogramm (Tab. 2.1).

Tab. 2.1: Stoffkategorien des RGS-Messprogramms 2011 (vgl. Tabelle Anhang 2.1.1).

2011	Anzahl Substanzen	Anzahl > BG	Analyselabor	Anhang im Tätigkeitsbericht
Komplexbildner	3	3	LUWG	2.1.2, 2.1.3
Leichtflüchtige Kohlenwasserstoffverbindungen	5	4	LUBW	2.1.2, 2.1.4
Schwerflüchtige Einzelstoffe	15	5	LUWG, TZW, LUBW	2.1.2, 2.1.5, 2.1.8
Triazine	3	0	LUWG	2.1.2, 2.1.6
Phenylharnstoffe	3	2	LUWG	2.1.2, 2.1.6
Phenoxyalkancarbonsäuren	4	1	LUWG	2.1.2, 2.1.6
Amin- und Anilin-Verbindungen	4	0	TZW	2.1.2
Chlorpestizide	3	1	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
Summe	51	24		

Davon wurden 24 Stoffe mindestens einmal über der Bestimmungsgrenze nachgewiesen, während die übrigen 27 Stoffe niemals gefunden werden konnten.

Darüber hinaus erfasste das Labor der LUBW im Rahmen von Sonderuntersuchungen 84 weitere Stoffe, von denen 17 mit Befunden oberhalb der Bestimmungsgrenze vermerkt wurden (Tab. 2.2).

Tab. 2.2: Stoffkategorien des LUBW-Sondermessprogramms 2011 (vgl. Tabelle Anhang 2.1.1).

Kategorie	Anzahl Substanzen	Anzahl > BG	Analyselabor	Anhang im Tätigkeitsbericht
Leichtflüchtige Kohlenwasserstoffverbindungen	17	5	LUBW	2.1.2, 2.1.4
Chlororganika	26	0	LUBW	2.1.2, 2.1.5
PAK	10	8	LUBW	2.1.2, 2.1.7
Bromierte Diphenylether	17	0	LUBW	---
Phenole	14	4	LUBW	2.1.2, 2.1.9
Summe	84	17		

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 2011 um 3 *Komplexbildner* (Anhang 2.1.3), 9 *leichtflüchtige Einzelstoffe* (Anhang 2.1.4), 5 *schwerflüchtige Einzelstoffe* (Anhang 2.1.5, 2.1.8), darunter wie in den Vorjahren TPPO und der Arzneimittelwirkstoff Carbamazepin, 5 *Phenole* (Anhang 2.1.9), und 15 *PAKs* (Anhang 2.1.7). Bemerkenswerterweise wurden – anders als in beiden Vorjahren – wieder *PSM-Wirkstoffe* knapp über der Bestimmungsgrenze gefunden (Anhang 2.1.6).

2.1.2 Vergleich 2011 mit 2010

2.1.2.1 Komplexbildner

Die EDTA-Konzentration bewegte sich 2011 auf dem Niveau der meisten Vorjahre (Mittelwert 2011: 4,2; 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). Die Konzentrationen von NTA (Mittelwert 1,2 µg/L) waren noch weiter gesunken (2010: 1,8; 2009: 2,6 µg/L, 2008: 1,9 µg/L, 2007: 2,4 µg/L). Schließlich blieb auch die Konzentration von DTPA niedrig. 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). Sechs dieser Stoffe wurden täglich untersucht (tlw. erst ab Juli) täglich untersucht (Abb. 2.1) und dabei immer wieder einmal in Konzentrationen über der Bestimmungsgrenze (BG) gefunden. Die Konzentrationsspitzen waren aber deutlich seltener und niedriger als 2010. Im Rahmen der Überblicksüberwachung (E28) wurden folgende weitere 9 Substanzen (2006 13, 2007 11; 2008 9; 2009 7; 2010 10) in Konzentrationen > BG gefunden: Benzol, mono-Chlorbenzol, Dichlormethan, Trichlormethan, Trichlorethen, Tetrachlorethen, Tribrommethan und vor allem MTBE und ETBE.

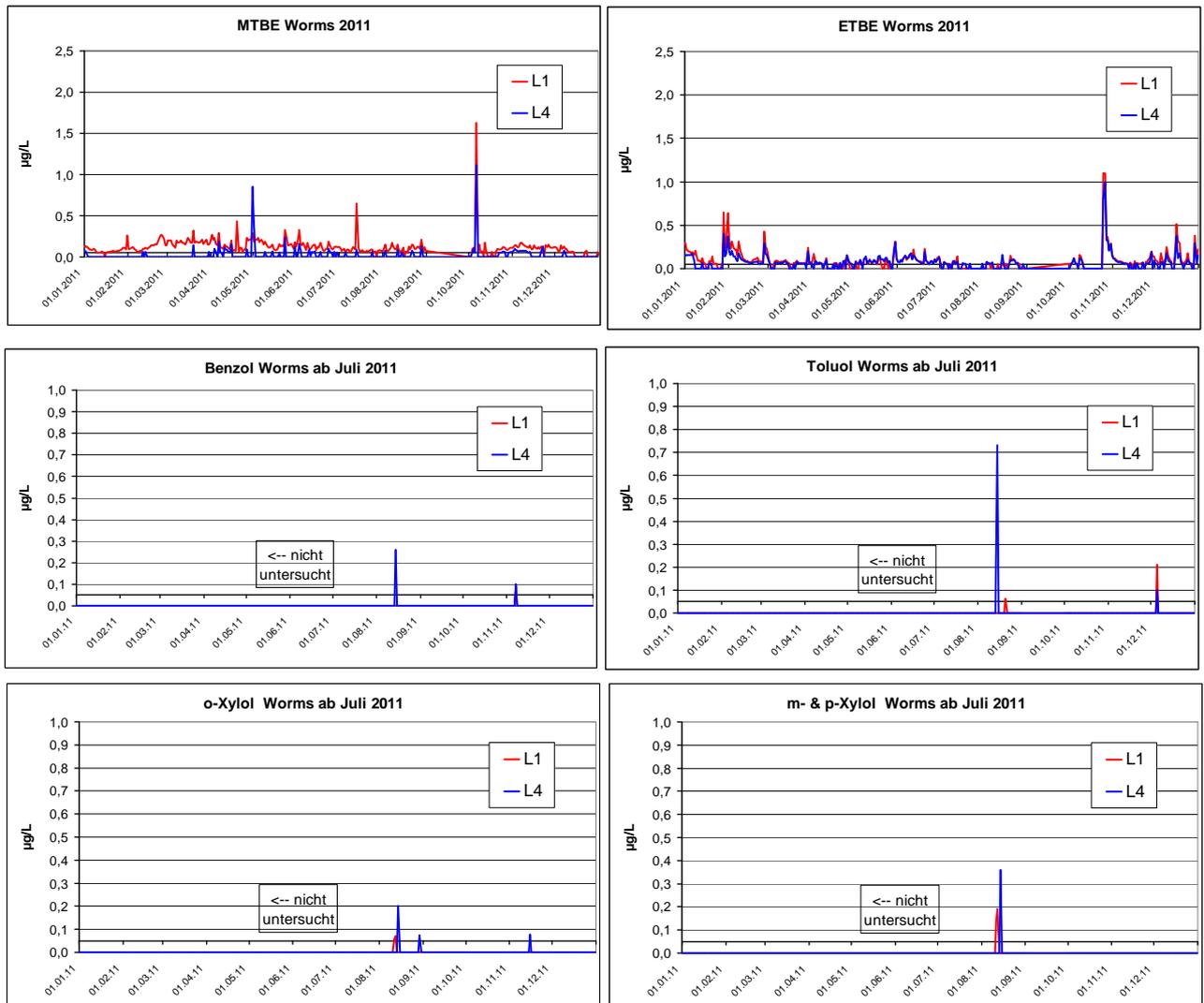


Abb. 2.1: tägliche Werte für 6 leichtflüchtige Substanzen an der Messstelle Worms (L1: linkes Ufer, L4: rechtes Ufer).

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 wurden nur Hexachlorbutadien 1,2-Dichlorbenzol, 1,2,4-Trichlorbenzol sowie 3,4-Dichloranilin (alle je einmal!) knapp über der Bestimmungsgrenze gefunden. 2011 schließlich

gab es positive Befunde für alpha-Endosulfan und 1,2,4-Trichlorbenzol, jeweils knapp über der BG (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 2011 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 Biphenyl mit 0,12 µg/L gemessen.

Die untersuchten *Phenole* sowie die *bromierten Diphenylether (BDE)* blieben bis auf vereinzelte Ausnahmen (insbes. 4-Chlorphenol am 21.11.2011: 0,14 µg/L!) in den meisten Proben unter der Bestimmungsgrenze.

Nach dem Industrieunfall 2009 wurde auch 2011 täglich Methylisothiocyanat überwacht. Weitaus die meisten Analysenergebnisse lagen unterhalb der Bestimmungsgrenze von 0,1 µg/L (Abb. 2.2).

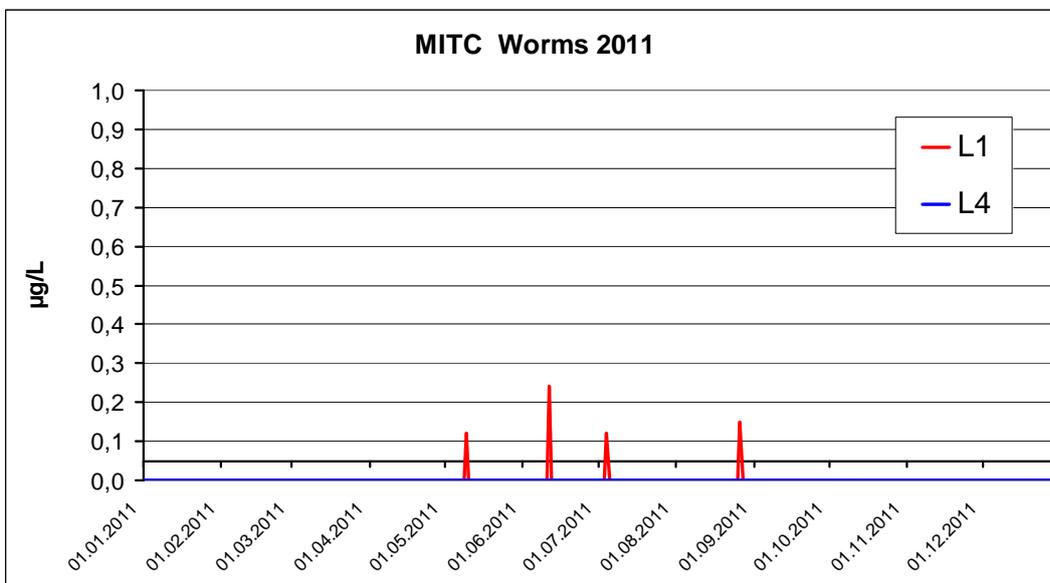


Abb. 2.2: tägliche Werte für Methylisothiocyanat (MITC) an der Messstelle Worms (L1: linkes Ufer, L4: rechtes Ufer).

2.1.2.4 PSM-Wirkstoffe, Arzneimittelwirkstoffe

Bis 2008 hatte es immer vereinzelt positive Befunde für Triazine, Phenylharnstoffe, Phenoxyalkancarbonsäuren und weitere Herbizide gegeben. Nachdem es 2009 und 2010 keine positiven Befunde gegeben hatte, wurden 2011 folgende PSM tlw. über der BG gefunden: Mecoprop, Diuron, Isoproturon (Anhang 2.1.2, 2.1.6).

Als einziger Arzneimittelwirkstoff wurde Carbamazepin (Antiepileptikum) fünf mal > BG festgestellt (Anhang 2.1.2, 2.1.8).

2.1.3 Vergleich mit den Umweltqualitätsnormen (UQN) nach EU-WRRL bzw. OGewV¹

Eine Reihe der 2011 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 Tabellen 2.3 und 2.4 (S. 28-29) stellen die Befunde und diese UQN nebeneinander und ermöglichen 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 2011 enthaltene organische Einzelstoffe wurden auch in Worms festgestellt: Benzol, 1,2,4-Trichlorbenzol, Dichlormethan, Trichlormethan, MTBE, ETBE, EDTA, NTA, DTPA, TPPO, TCEP, TCPP, Mecoprop, Diuron, Isoproturon, Carbamazepin, para-tert.-Octylphenol sowie eine Reihe von PAKs.

Darüber hinaus wurden weitere Stoffe gefunden, die nicht Bestandteil des Internationalen Rheinmessprogramms Chemie 2011 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 bzw. der Stabilisierung auf niedrigem Niveau bestätigte sich auch 2011.

¹ 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 mit der jeweiligen Umweltqualitätsnorm (UQN) gem. Verordnung zum Schutz der Oberflächengewässer OGewV.

		Messwert in µg/L		UQN in µg/L		Bewertung
prioritäre (gefährliche) Stoffe (OGewV, Anlage 7, Tab. 1)						
EU-Nr.		Jahresmittelwert	Höchstwert	Jahresmittelwert	Höchstwert	
1	Alachlor	--	---	0,3	0,7	
2	Anthracen	< 0,002	< 0,002	0,1	0,4	
2	Atrazin	< 0,01	< 0,01	0,6	2,0	
4	Benzol	< 0,02	0,03	10	50	
5	Bromierte Diphenylather	---	---			
7	C10-13 Chloralkane	---	---			
9	Chlorpyrifos	---	---			
10	1,2-Dichlorethan	< 0,03	< 0,03	20	nicht anwendbar	
11	Dichlormethan	< 0,03	< 0,03	20	nicht anwendbar	
12	DEHP	---	---	1,3	nicht anwendbar	
13	Diuron	< 0,05	0,055	0,2	1,8	
14	Endosulfan α-Endosulfan	< 0,002	0,002	0,005	0,01	
15	Fluoranthen	0,005	0,011	0,1	1	
16	Hexachlorbenzol	< 0,002	< 0,002	0,01	0,05	
17	Hexachlorbutadien	< 0,002	< 0,002	0,1	0,6	
18	HCH γ-HCH	< 0,002	< 0,002	0,02	0,04	
19	Isoproturon	< 0,04	0,06	0,3	0,3	
22	Naphthalin	0,007	0,013	2,4	nicht anwendbar	
24	4-Nonylphenol	< 0,006	< 0,006	0,3	2,0	
25	para-tert.-Octylphenol	< 0,006	0,01	0,1	nicht anwendbar	
26	Pentachlorbenzol	< 0,002	< 0,002	0,007	nicht anwendbar	
27	Pentachlorphenol	< 0,006	< 0,006	0,4	1	
28	PAK					
	Benzo(a)pyren	< 0,002	0,005	0,05	0,1	
	Benzo(b)fluoranthen	0,002	0,006	Σ = 0,01	nicht anwendbar	
	Benzo(k)fluoranthen	< 0,002	0,002			
	Benzo(g,h,i)perylene	< 0,002	0,003	Σ = 0,01	nicht anwendbar	
	Indeno(1,2,3)pyren	< 0,002	0,004			
29	Simazin	< 0,01	< 0,01	1	4	
31	Trichlorbenzole	< 0,01	< 0,01	0,4	nicht anwendbar	
32	Trichlormethan	0,02	0,03	2,5	nicht anwendbar	
33	Trifluralin	---	---	0,03	nicht anwendbar	
Bestimmte andere Schadstoffe (OGewV, Anlage 7, Tab. 2)						
EU-Nr.		Jahresmittelwert	Höchstwert	Jahresmittelwert	Höchstwert	
6a	Tetrachlormethan	< 0,01	< 0,01	12		
9a	Cyclodien-Pestizide			Σ = 0,01		
	Aldrin	< 0,002	< 0,002			
	Dieldrin	< 0,002	< 0,002			
	Endrin	< 0,002	< 0,002			
	Isodrin	< 0,002	< 0,002			
9b	DDT insgesamt	< 0,01		0,025		
	p,p-DDT	< 0,002	< 0,002	0,01		
29a	Tetrachlorethen	0,02	0,06	10	nicht anwendbar	
29b	Trichlorethen	< 0,02	0,07	10	nicht anwendbar	

Tab. 2.4: Vergleich der Konzentrationen der Substanzen der Rheinstoffliste (gem. IKS-R-Beschluss, ohne prioritäre Stoffe) mit der jeweiligen Umweltqualitätsnorm (UQN) gem. Verordnung zum Schutz der Oberflächengewässer OGWV.

		Messwert in µg/L		UQN in µg/L	Bewertung
Stoffe der Rheinstoffliste 2011 incl. Prüfliste (P) (OGewV, Anlage 5)					
		Jahresmittelwert	Höchstwert	Jahresmittelwert	
Industriechemikalien					
	Bisphenol A (P)	---	---	---	
	4-Chloranilin (P)	< 0,05	< 0,05	0,05	
	1,4-Dichlorbenzol (P)	< 0,01	< 0,01	10	
	Diglyme	---	---	---	
	1,4-Dioxan	---	---	---	
	ETBE	0,053	0,1	---	
	MTBE	0,034	0,06	---	
	PFT	---	---	---	
Röntgenkontrastmittel					
	Amidotrizoesäure	---	---	---	
	Iopamidol	---	---	---	
	Iopromid	---	---	---	
Pflanzenschutzmittel					
	AMPA	---	---	---	
	Azinphos-methyl (P)	---	---	0,01	
	Bentazon	0,06	0,15	0,1	
	Chlorpyrifos (P)	---	---	---	
	Chlortoluron	< 0,04	< 0,04	0,4	
	Dichlorvos (P)	---	---	0,0006	
	Dimethoat	---	---	0,1	
	Fenitrothion	---	---	0,009	
	Fenthion	---	---	0,004	
	Glyphosat	---	---	---	
	Mecoprop (MCP)	< 0,03	0,035	0,1	
	Parathion-ethyl (P)	---	---	0,005	
	Parathion-methyl (P)	---	---	0,02	
Synthetische Komplexbildner					
	DTPA	0,45	0,96	---	
	EDTA	4,2	7,0	---	
Pharmaka					
	Carbamazepin	< 0,05	0,09	---	
	Diclofenac	---	---	---	
Sonstige					
	Acesulfam (P)	---	---	---	

2.2 GC/MS-SCREENING

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

Im Jahr 2011 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

Messstelle:	Rhein bei Worms, Fluss-km 443,3, linksrheinisch, erfasst Abwasserfahne der BASF-Kläranlage
Filtration:	Pall Minicapsule-Filter 0,2 µm, Technik nach CORFÚ, RÜS Weil am Rhein
Beprobung:	24 Stunden, kontinuierlich von 06:00 Uhr bis 06:00 Uhr MEZ ; Steuerung per Leitsystemsoftware und Motorventil TMV 6 (Fa. Latek), Probenvolumen: ca. 6 - 10 Liter, Volumenbestimmung mit automatischer Durchflussmessung Endress & Hauser, Typ Promass 80A
Festphase:	LiChrolut EN (Fa. Merck, Darmstadt) Reinigung mit Ethylacetat; Konditionierung mit Methanol
Probenaufbereitung:	1. Trocknung der Festphase 2. Elution mit Ethylacetat 3. Zugabe von 1 µg des Internen Standards je Liter Probe (1,4 Dibrombenzol-D4 und ¹³ C-Coffein) in das Eluat 4. Einengen im Stickstoffstrom auf 1 ml mittels Optocontrol FN 4204500, Fa. Barkey
Messgerät:	ITQ 1100 GC/MS ⁿ (Gaschromatograph mit massenselektivem Detektor; Ion-Trap Technologie) und TriPlus Autosampler (Fa. Thermofisher/Finnigan)
Trennsäule:	TR-5MS; Länge 30 m; ID 0,25 mm; Filmdicke 0,1 µm
GC/MS-Bedingungen:	vgl. Tätigkeitsbericht 1997

Auswertung: Ausgewertet wurden die Peaks, deren Peakfläche größer oder gleich der Peakflächen der entsprechenden im Chromatogramm nächstgelegenen Internen Standards waren. Entsprechend der Vereinbarungen in der IKSER-Expertengruppe Sana wurden die n-Chloralkane durch 1,4-Dibrombenzol D4 und ¹³C-Coffein als interne Standards ersetzt. 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“) konnte mit Unterstützung des Zentrallabors des LUWG unter Zuhilfenahme eines dort ausgemusterten baugleichen Geräts wieder in einen messfähigen Zustand versetzt werden. Das Gerät wird nun als Redundanz im Labor der Rheingütestation vorgehalten.

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

Auffälligkeiten an MWL 1:

Im Zeitraum vom 02. bis 05. Mai 2011 mit einem Maximum am 04. Mai wurde im Screening – wie schon im August 2010 – eine Konzentrationswelle einer ganzen Gruppe von Stoffen detektiert, wobei keine der abgeschätzten Einzelkonzentrationen größer als 1 µg/L war. Die Identifikation per NIST-Spektrenbibliothek und die interne Recherche zeigten, 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.

Der schon 2010 detektierte Waschmittelhilfsmittelstoff „177W 1“ konnte nach Rücksprache mit dem Hersteller mit dem Synonym alpha-Ionon-Hydrat belegt werden. Die Substanz wird nach wie vor in der Größenordnung von 0,5 bis 1 µg/L im täglichen Screening detektiert. Am 13.06.2011 aber überstieg mit 3,8 µg/L die Konzentration dieses Stoffes die für die RGS vereinbarte Meldeschwelle, weshalb der Befund als „gelbe Lampe“ weitergemeldet wurde.

Die Substanz TPPO (Triphenylphosphinoxid; CAS-Nr.: 291-28-6) wurde im Berichtszeitraum mehrmals auffällig: zwischen 07. und 12.05. trat eine scharfe Konzentrationswelle (bestätigter Hinweis auf einen nahen Emittenten) auf, die mit zwei Werten von 3,7 µg/L (08. und 09.05) die Meldeschwelle „gelbe Lampe“ überschritt. Die Beobachtungen im Laufe des Augusts 2011 ergaben schwankende Konzentrationen um 0,5 µg/L, wobei am 19.08. 1,1 µg/L und am 31.08. 1,6 µg/L als Maximalwerte erreicht wurden. Durch eine Rheininformation der IHWZ R3 (Karlsruhe) und der IHWZ R1 (Basel) wurde auf TPPO seit 13.11. erneut fokussiert, wobei mit 0,6 µg/L eine eher niedrige Maximalkonzentration am 14.11. erreicht wurde. Die Analyse von Rückstellproben ergab allerdings für diesen Zeitraum bis zu 1,1 µg/L. Die Werte im Beobachtungszeitraum davor (ab 11.11.) und danach lagen im Bereich der Verfahrensnachweisgrenze. Zum Berichtszeitpunkt ist die TPPO-Thematik per Screening und Laboranalytik noch in Bearbeitung.

Zwischen 01. und 07.08. konnte BHT (Butylhydroxytoluol; CAS-No.:128-37-0) in leicht erhöhter Konzentration detektiert werden. Die Welle hatte ihr Maximum am 04.08. mit 1,6 µg/L (vgl. auch Auffälligkeit Ende Dezember an beiden Messstellen, s. u.).

Wegen entsprechender Meldungen im Rahmen des Informationsaustauschs wurde im gesamten August ein Schwerpunkt des Screenings auf die Analytik von Metazachlor (CAS-Nr.: 67129-08-2) gelegt. Das Herbizid Metazachlor wird als umweltgefährdend (EU Klasse: „N“) eingestuft. Die abgeschätzten Screening-Konzentrationen lagen im Beobachtungszeitraum bei maximal 0,18 µg/L (27.08.). Durch uns zur Verfügung gestellte KA-Ablauf- und Frachtwerte konnten gute Korrelationen zwischen diesen Werten und den ermittelten Screeningwerten der Rheingütestation festgestellt werden, v. a. was den Konzentrationsverlauf betrifft. Im Laufe des Septembers lag der Focus auf einer Emission eines vorerst nicht spezifizierbaren Amins bzw. Anilins. Das Screening und die Suche in der Spektrenbibliothek ergab unspezifisch zuerst ein Alkylamin. Ein chromatographischer und massenspektrometrischer Vergleich mit einer im Labor vorhandenen Reinsubstanz ließ den Schluss zu, dass es sich um N-Methylanilin (CAS-Nr.:100-61-8) handelt. Die Meldung, es handele sich aber eindeutig um N-Methyl-N-Nitrosoanilin (auch: N-Nitrosomethylanilin; CAS-Nr. 614-00-6), wie es auch extern vom Institut Fresenius identifiziert sei, konnte durch die RGS nicht bestätigt

werden (vgl. auch Kapitel 3.2.1.4 dieses Berichts). Nach Erwerb der Reinsubstanz N-Methyl-N-Nitrosoanilin und chromatographischer/massenspektrometrischer Begutachtung musste festgestellt werden, dass die Substanz sich – zusätzlich zum annähernd identischen Massenspektrum beider Stoffe – offensichtlich während der Analytik in N-Methylanilin umwandelt und somit per Normalverfahren nicht uneindeutig identifiziert werden kann. Eine vorübergehend aktivierte Modifikation der Analysenparameter ließ dann die Unterscheidung dieser Substanzen zu. Per Informationsaustausch mit Fachkollegen konnte das Phänomen als in Fachkreisen bekannt verifiziert werden.

Auffälligkeiten an MWL 4:

Die Ergebnisse der rechtrheinischen Entnahmestelle fokussieren sich weiterhin 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). Der Jahresverlauf 2011 ist geprägt von längeren Phasen, in denen TAA nicht auftritt und somit nicht detektiert werden kann, und kürzeren Phasen deutlich höherer Konzentrationen, mit einem Maximum im Berichtszeitraum von 42 µg/L am 06.03. (siehe Abb. 2.2.1).

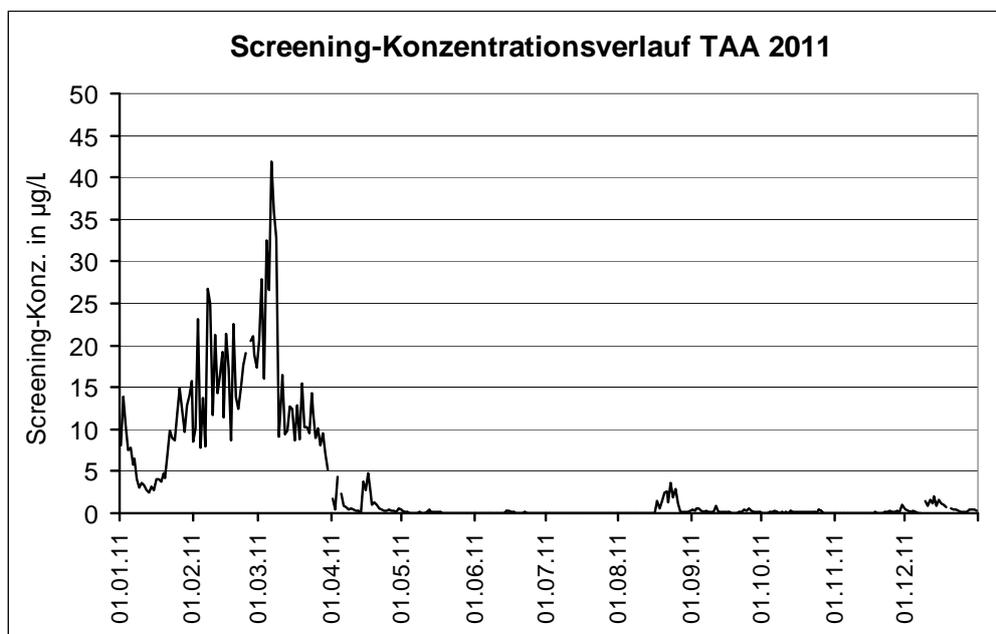


Abb. 2.2.1: Verlauf der abgeschätzten Triacetonamin-Konzentrationen im GC/MS-Screening 2011 (MWL 4). Bei hohen Konzentrationen des TAA lassen sich erneut verschiedene Begleitstoffe aus der Stoffgruppe der HALS und anderer zur HALS-Gruppe gehörender cyclischer Stickstoffver-

bindungen (Pyridine, Piperidine, Piperidone, Piperidinole, und Pyrrolidine, wie z. B. das 1,2,2,6,6-Pentamethyl-4-Piperidon (CAS-Nr.: 5554-54-1)) gut detektieren. Die erhöhten Werte an TAA wurden und werden gemäß einer Vereinbarung mit den zuständigen Behörden als „Mitteilung“ im Rahmen des Informationsaustauschs weitergemeldet. Eine möglicherweise notwendige Neubewertung des TAA als Leitkomponente der emittierten HALS-Abwässer hinsichtlich seiner toxikologischen Gewässerrelevanz wird z. Zt. diskutiert.

Mitte September wurde wiederholt eine Substanz in verschiedenen Konzentrationen detektiert, deren Massenspektrum dem des Isofenphos-Oxon (CAS-Nr. 31120-85-1) ähnelte (Ergebnis des NIST-Bibliothekvergleichs). Isofenphos-Oxon ist ein Metabolit des Isofenphos, eines in der Landwirtschaft eingesetzten Insektizids. Eine Anfrage an die Leitung der potenziell emittierenden Kläranlage ergab, dass dieser Stoff zwar im KA-Ablauf detektiert wird, aber nicht als Isofenphos-Oxon identifiziert werden könne. Der Bezug eines im Handel erhältlichen Reinstoffs erbrachte insofern Klarheit, dass es sich bei dem detektierten Peak definitiv nicht um Isofenphos-Oxon handelt.

Auffälligkeiten gleichzeitig an MWL 1 und MWL 4:

Mit E-Mail vom 07.03.11 wurde die RGS von IHWZ R3 (Karlsruhe) im Zusammenhang mit der IHWZ R1 (Basel) nach der Detektion und Identifizierung eines unbekanntes Stoffes angefragt. Die massenspektrometrische Recherche innerhalb der Chromatogramme im adäquaten Zeitraum erbrachte keinen auffälligen Befund, selbst nicht in Spuren. Sehr wahrscheinlich wäre eine Anreicherung aus den Probenehmern der Flussmitte (Leitungen 2 und 3 sind z. Zt. außer Betrieb) aussagekräftig gewesen.

Am 05.07. trat im Screening einmalig ein Stoff auf, der laut NIST-Bibliothekssuche als 1-Methylnaphthalin (ca. 85 % Identifikationssicherheit) bezeichnet werden kann. Die Konzentrationen lagen in einem sehr niedrigen Bereich unterhalb der Verfahrensnachweisgrenze. Ende Dezember fielen relativ hohe Konzentrationen an BHT auf (Butylhydroxytoluol; 2,6-Di-tertiär-butyl-p-Kresol, bis zu 1,1 µg/L). Die Quelle konnte nicht ausfindig gemacht werden.

Weitere zeitgleiche Befunde an den beiden ufernahen Messstellen der RGS gab es 2011 nicht.

ABSCHNITT 3

LAUFENDE GESCHÄFTE

3.1 EINLEITUNG

Das Jahr 2011 war das 16. komplette Betriebsjahr für die im Mai 1995 in Betrieb genommene neue Rheingütestation Worms.

Zur sachgerechten Erledigung der Aufgaben wird gemäß Verwaltungsvereinbarung der Länder Baden-Württemberg, Hessen und Rheinland-Pfalz regelmäßig ein Arbeitsplan aufgestellt, über dessen Vollzug am Ende des Arbeitsjahres Bericht zu erstatten ist (vgl. Tabelle 1)

Tabelle 1: Arbeitsplan 2011 der Rheingütestation Worms

Arbeitsplan 2011				Arbeitsplan 2011			
1. Ständige Aufgaben 2. Sonderaufgaben				1. Ständige Aufgaben 2. Sonderaufgaben			
A. Messstation		Bearbeitungs- zeit	Ergebnis	B. Gütestelle*		Bearbeitungs- zeit	Ergebnis
1.1	Verwaltung der Rheingütestation	laufend		1.1	Aufgaben ergeben sich aus den Beschlüssen der DK	ganzjährig	
1.2	Probennahme und Messung der Wasserqualität des Rheins bei Worms	laufend	Bereitstellung von Daten				
1.3	Auswertung und Verdichtung der im Stationsbetrieb gewonnenen Daten	laufend	Protokolle, Berichte				
1.4	Chemisch-physikalische Überwachung Gewässerverunreinigungen im Rhein bei Worms	akuter laufend	Berichte, Stellungnahmen				
1.5	Betreiben von Biotests zur zeitnahen Erkennung unerwünschter Veränderungen der Wasserqualität	laufend	Protokolle, Berichte, Stellungnahmen				
1.6	Screening auf organische Spurenstoffe	laufend	Protokolle, Berichte, Stellungnahmen				
1.7	Durchführung von Analysen im stationseigenen Labor	laufend	Protokolle, Berichte, Stellungnahmen				
1.8	Öffentlichkeitsarbeit zum Thema Rheingütestation in Form von Vorträgen und Führungen	nach Bedarf					
1.9	Betreuung der Radioaktivitäts-Messeinrichtungen im Auftrag des Bundes						
2.1	Optimierung der Stationstechnik, insbes. Sonderversuche zur Sicherung der analytischen bzw. messtechnischen Qualität, z. B. - Überprüfung der Abflussfaktoren - Überprüfung der Spül- und Kalibrierzyklen	nach Bedarf	Protokolle, Berichte				
2.2	Spezial- und Sonderuntersuchungen	bis Ende 2011 nach Bedarf					
2.3	Erstellung eines Stationshandbuchs (Arbeitsanweisungen)	bis Ende 2011 nach Bedarf	Arbeitsanweisungen				
2.4	Ausrichtung von Tagungen u. Vortragsveranstaltungen in der Rheingütestation	nach Bedarf					
2.5	sonstiges	nach Bedarf					
2.6	Begleitung Planung neue MWL 2+3						

Der folgende Teil des Tätigkeitsberichts gibt eine Übersicht über die Tätigkeiten der Rheingütestation Worms im Jahr 2011 und hält sich in seiner Struktur an die Vorgaben des Arbeitsplanes. Die Betriebsergebnisse sind Bestandteil 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 entsprachen weitgehend denen des Jahres 2010 (vgl. Tätigkeitsbericht 2010). Insbesondere:

- Die mit den Sanierungsarbeiten an der alten Nibelungenbrücke einhergehenden Einschränkungen der Zugänglichkeit verschiedener Einrichtungen setzte sich fort. 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.
- Das Konzept für eine weitere Ertüchtigung des Blitz- bzw. Überspannungsschutzes wurde erstellt. Die Ausschreibung für die Ausführung erfolgte Ende 2011.

3.2.1 Ständige Aufgaben

3.2.1.1 Verwaltung der Rheingütestation

Die Sanierung der alten Nibelungenbrücke wurde 2011 mit 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. Für den letztgenannten Vertrag kam es auf der Grundlage einer Ausschreibung zu einem Neuabschluss mit einer anderen Firma.

Die schon für 2010 vorgesehene Einrichtung einer neuen Telefonanlage mit Anbindung an das LUWG wurde bis zum Berichtszeitpunkt weitgehend abgeschlossen.

Die Zeiterfassung wurde auf ein EDV-gestütztes System umgestellt.

3.2.1.2 Probenahme und Messung der Wasserqualität des Rheins bei Worms

Im Jahre 2011 war eine weitgehend lückenlose Messwasserentnahme möglich, wobei die kontinuierliche Entnahme seit März 2009 nur noch für die Uferentnahmen 1 und 4 möglich ist. Die Ausfälle an den anderen Messwasserentnahmen beschränkten sich im Wesentlichen auf die unumgänglichen Wartungsarbeiten an den Pumpen, darüber hinaus erzwang das Niedrigwasser Ende November eine vorübergehende Stilllegung der MWL 4.

Die seit 1996 vertraglich geregelte Zusammenarbeit mit dem Wasser- und Schifffahrtsamt Mannheim bei Montagearbeiten an den Entnahmeeinrichtungen lief weiter sehr zufriedenstellend. Es steht allerdings zu befürchten, dass die Neuordnung der Wasser- und Schifffahrtsverwaltung (optionale Verlegung des WSA Worms nach Oppenheim) zukünftig die Kooperation erschweren wird.

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.

Die neuen Routine-Probennehmer konnten Ende November in Betrieb genommen werden.

3.2.1.3 Auswertung und Verdichtung der im Stationsbetrieb gewonnenen Daten

Das Prozessleitsystem (PLS) arbeitete im Normalbetrieb weitgehend störungsfrei. Allerdings konnte der angestrebte Wartungsvertrag mit der Herstellerfirma aufgrund von Koordinationsproblemen noch nicht abgeschlossen werden.

3.2.1.4 Chemisch-physikalische Überwachung akuter Gewässerverunreinigungen

Die Nähe zu links- und rechtsrheinischen Emittenten und dem rechtsrheinischen Neckarzufluss führte 2011 dazu, dass neben den Biotestalarmlen (vgl. 3.2.1.5) und den Screening-Befunden (vgl. 3.2.1.6) in weiteren 16 Fällen (2010: 13; 2009: 12, 2008: 14, 2007: 9, 2006: 12, 2005: 16, 2004: 13, 2003: 13, 2002: 9, 2001: 9; 2000: 20 Fälle) Sonderuntersuchungen bzw. intensivierete Beobachtung und Berichterstattung 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 2011	ETBE-Befund im Rhein bei Karlsruhe (WAP-Warnung 30.12.2010)
Januar 2011	Havarie eines Säuretankschiffs bei St. Goarshausen.
Februar 2011	Triacetonamin-Befund in Bad Honnef (WAP-Suchmeldung)
Februar 2011	PCB-Emission bei Mulhouse (Elsass) (WAP-Information 22.02.2011)
Mai 2011	Caprolactam-Emission durch BASF
Juni 2011	MITC-Emission durch BASF
Juni 2011	Biozid-Emission durch AKW Leibstadt (CH)
September 2011	N-Methylnitrosoanilin-Emission durch BASF

Tabelle 3.2: Sonder-Untersuchungen bzw. -Maßnahmen bei akuten Gewässerverunreinigungen (ohne Screening-Befunde und Biotestalarmlen) bzw. Anfragen von Unterliegern 2011.

Datum	Anlass	Arbeiten durch RGS
Januar/Februar 2011	Tankerunglück St. Goar	Szenarienberechnungen
02.02.2011	ETBE-Befunde bei Bad Honnef Meldung über Info-Austausch	Berichterstattung über Info-Austausch
04-02-2011	Suchmeldung nach WAP durch R6: TAA bei Bad Honnef,	Intensivierte Auswertung der eigenen Befunde, Berichterstattung an zuständige Behörden
22.02.2011	Rheininformation nach WAP durch R2: PCB-Emission bei Mulhouse (Elsass)	Szenarien- und Fließzeitenberechnung, Bewertung, Analysen von Rückstellproben, Berichterstattung
25.02.2011	1,2-Dichlorethan bei Bad Honnef, Meldung über Info-Austausch	Analysen von Rückstellproben
18.03.2011	1,2-Dichlorethan bei Bad Honnef, Meldung über Info-Austausch	Analysen von Rückstellproben, Berichterstattung
02.05.2011	Rheininformation nach WAP durch R6: ETBE-Befunde bei Bad Honnef	Rückmeldung über Info-Austausch
16.05.2011	Rheininformation nach WAP durch R5: Emission von Caprolactam durch BASF	Szenarien- und Fließzeitenberechnung, Analyse von Rückstellproben, schriftliche Stellungnahmen
14.06.2011	Rheininformation nach WAP durch R6: MITC bei Bad Honnef	Intensivierte Auswertung der eigenen Befunde, Szenarienberechnungen, Durchführung von statischen Daphnientests, Berichterstattung an zuständige Behörden
30.06.2011	Rheininformation nach WAP durch R1: THPO/THPS AKW Leibstadt	Mehrfache Szenarien- und Fließzeitberechnung, Analysen von Rückstellproben, Berichterstattung
26.07.2011	Rheininformation nach WAP durch R5: Emission von Dichlororthanilsäure durch BASF	Intensivierte Auswertung der eigenen Befunde, Szenarien- und Fließzeitberechnungen, Berichterstattung an zuständige Behörden
26.07.2011	Rheininformation nach WAP durch R5: Emission von Caprolactam, Essigsäure, Acetylsäure durch BASF	Intensivierte Auswertung der eigenen Befunde, Szenarien- und Fließzeitberechnungen, Berichterstattung an zuständige Behörden
24.08.2011	Xylol- und Styrol--Befunde bei Bad Honnef Meldung über Info-Austausch	Berichterstattung über Info-Austausch, Szenarien- und Fließzeitberechnungen, Analyse von Rückstellproben, Frachtberechnungen, mehrfache Berichterstattung an zuständige Behörden
18.09.2011	Emission von N-Nitrosomethylanilin durch BASF	Intensivierte Auswertung der eigenen Befunde,
28.10.2011	ETBE-Befunde bei Bad Honnef Meldung über Info-Austausch	Berichterstattung über Info-Austausch

Datum	Anlass	Arbeiten durch RGS
ab 13.11.2011	TPPO im südlichen Oberrhein	Vergleich mit Screening-Ergebnissen, Analysen 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 2011 weiter den Emissionen von Triacetonamin (TAA), die rechtsrheinisch festgestellt werden konnten, sowie den sporadisch auftretenden MTBE- und ETBE-Konzentrationsspitzen.

Schließlich wurden 2011 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: Es gab im Betriebsjahr 2011 keine technisch bedingten längeren Ausfälle. Die Überwachung der rechten Rheinuferleitung (Messwasserleitung 4) musste jedoch wegen Niedrigwasser (Pegel < 70cm) in den Zeiträumen vom 07. bis 14. Mai 2011 und seit dem 07. November bis 07. Dezember 2011 aus der Alarmierung genommen werden. Die Ausfallzeit in der Überwachung der rechten Rheinseite summiert sich somit auf über einen Monat.

Die Überwachung der **MWL1** durch das Daphnientoximeter ergab im laufenden Jahr **keinen Alarm der Klassifizierung Meldestufe**. Es wurden **5 Hinweise** mit zeitlich korrelierenden Auffälligkeiten in anderen Parametern und **1 Ereignis** mit deutlichen Verhaltensänderungen der Daphnien und **4 Auffälligkeiten** ausgewertet.

Die Überwachung der **MWL4** durch das Daphnientoximeter ergab im laufenden Jahr **1 Alarm der Klassifizierung Meldestufe**. Entsprechende Nachuntersuchungen konnten die Ursache allerdings nicht aufklären. Daneben gab es **3 Hinweise**, die durch andere Online-Messungen validiert werden konnten, weitere **3 Ereignisse** sind durch eindeutige Verhaltensänderungen der Testtiere ausgelöst worden. Außerdem wurden **5 Auffälligkeiten** detektiert.

Näheres ist Abschnitt 1.3.4.1.1 zu entnehmen.

Im Betriebsjahr 2011 kam es insgesamt bei beiden Daphnientoximetern zu 7 Alarmierungen, die durch technische Probleme (Hardwarealarm) ausgelöst wurden.

DF-Algentest:

Im Betriebszeitraum 2011 konnte der DF-Algentest weitgehend ohne langfristige Ausfälle betrieben werden.

Schäden an den Photomultipliern sowie die damit zusammenhängende Neukalibrierung des Gerätes führten jedoch dazu, dass der Algentest im Oktober/November vorübergehend von der automatischen Alarmauslösung (Rufbereitschaft) abgekoppelt werden musste.

Bei der Überwachung der MWL 1 mit dem DF-Algentest wurde 2011 kein Alarm der Meldestufe detektiert (2010: 0; 2009: 0; 2008: 3; 2007: 1; 2000-2006: 0; 1999: 1 Alarm). Es konnten zwei Auffälligkeiten nachgewiesen werden.

Insgesamt nahm die Anzahl der technik- und hardwarebedingten Alarmer im Jahr 2011 zu. Es kam zu 13 technisch bedingten Alarmen und 6 Systemabstürzen.

Die technischen Alarmer beruhen auf Pumpenproblemen. Die Ursache für die Systemabstürze waren alternde Potentiometer, deren Austausch 2012 vorgesehen ist. Das Gerät ist nun offensichtlich so alt, dass sich technische Probleme häufen. Support incl. passender Ersatzteile ist zwar noch eine Weile

gewährleistet, dennoch bestätigt sich, dass eine Erneuerung im Jahre 2013 angestrebt werden sollte (vgl. mittelfristige Investitionsplanung der RGS).

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.

Aufgrund der Übereinkünfte, die in der IKSER-Expertengruppe Sana getroffen wurden, wurden die bislang verwendeten „internen Standards“ (seit 1995 n-Chloralkane) durch 1,4-Dibrombenzol und C13-Coffein ersetzt. Damit arbeiten nun alle Alarmmessstationen am Rhein mit vergleichbaren Standards.

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 2011 nicht an.

3.2.1.8 Öffentlichkeitsarbeit zur Rheingütestation in Form von Führungen und Vorträgen

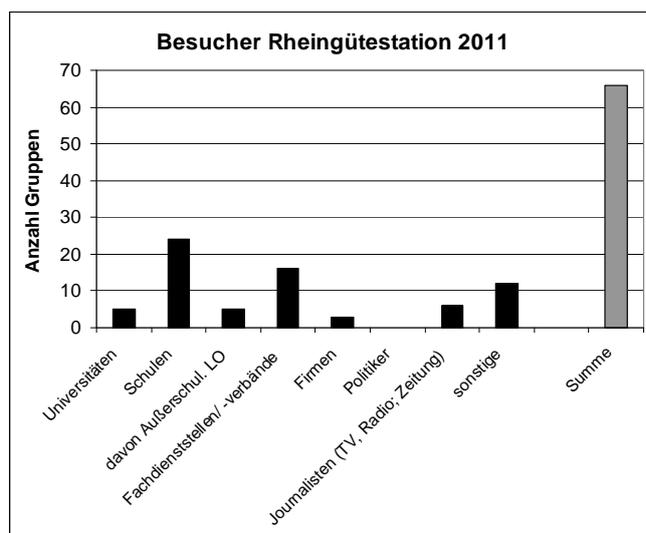


Abb. 3.1:
Besucher in der Rheingütestation 2011

2011 waren mit 66 Gruppen etwa so viele Besucher wie in den beiden Vorjahren die 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. Elfmal 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. Die IKSER-Expertengruppe „Sana“ sowie der Deutsche Fachausschuss „Rohrleitungen“ veranstalteten Arbeitssitzungen in der RGS.

Sechsmal waren TV-Teams (dreimal SWR, Chinesisches TV, Koreanisches TV, privates Filmteam) in der RGS. Darüber hinaus wurden in den Studios des SWR und von gutenbergtv Interviews des Stationsleiters zu aktuellen Themen aufgenommen.

Höhepunkt der Öffentlichkeitsarbeit waren zwei Drehtage mit dem SWR in der Station und auf der MS „Burgund“, die in einem sechsminütigen Beitrag für die ARD-Sendung „W wie Wissen“ mündeten.

Am 14.04.2011 beteiligte sich die RGS am Girls' Day. Drei Schülerinnen (2x Klasse 6, 1x Kl. 7) erhielten Einblick in naturwissenschaftlich-technische Berufsbilder.

Vorträge des Stationsleiters außerhalb der eigenen Verwaltung:

„Der Warn- und Alarmplan Rhein - Info-Austausch“, Vortrag beim Fachgespräch zwischen RP Darmstadt und WSP Hessen, Gernsheim, 11. April 2011.

„PSM-Wirkstoffe in Wormser Oberflächengewässern“, Vortrag beim Fachbeirat für Naturschutz der Stadt Worms, 10. Mai 2011.

3.2.1.9 Betreuung der Radioaktivitätsmessstationen im Auftrag des Bundes und des Landes

Die 1996 begonnene Betreuung des Radioaktivitätsmessplatzes durch das Personal der Rheingütestation Worms wurde 2011 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

Für die Routineprobenahme (Überblicksüberwachung) wurden wegen der vorübergehenden Stilllegung der Messwasserleitungen 2 und 3 weiterhin die Messschiffe MS „Burgund“ (Rheinland-Pfalz) und MS „Max Honsell“ (Baden-Württemberg) eingesetzt. Der Einsatz verlief reibungslos, auch dank der direkten Abstimmung der Schiffsbesatzungen. Der Einsatz der Messschiffe ist mit sehr hohem Aufwand verbunden. Hessen leistete seinen Beitrag durch die Finanzierung einer viertel Stelle für das erweiterte Screening an der Messstelle 4. Ende 2011 konnte der Vertrag mit der betreffenden Mitarbeiterin um ein weiteres Jahr verlängert werden.

Die Spül- und Kalibrierzyklen wurden laufend überprüft und ggf. korrigiert. Die Arbeitsanweisungen wurden fortgeschrieben und dabei weiterhin mit den zuständigen Stellen im LUWG abgestimmt.

3.2.2.2 Spezial- und Sonderuntersuchungen

Neben den in den Kapiteln 1.4 bis 1.6 erwähnten Sonderuntersuchungen gab es keine größeren Sonderuntersuchungen.

Hier ist jedoch zu erwähnen, dass auch 2011 lückenlos die tägliche Analyse auf MTBE, ETBE und MITC, sowie ab Mai 2011 auf Benzol, Toluol und Xylol durchgeführt wurde. Auffällige Befunde ($> 0,5 \mu\text{g/L}$) gab 2011 für MTBE dreimal: 30.04. $0,85 \mu\text{g/L}$, 13.07. $0,65 \mu\text{g/L}$, 06.10. $1,63 \mu\text{g/L}$, für ETBE ebenfalls dreimal: 28.01. $0,65 \mu\text{g/L}$, 31.01. $0,64 \mu\text{g/L}$, 25.-26.10. $1,1 \mu\text{g/L}$, sowie für Toluol einmal: 14.08. $0,73 \mu\text{g/L}$,

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 2011 folgende Praktikanten:

14.06. – 17.06.2011	Frederic Schneider, Abiturient
01.08.11 – 31.01.2012	Patrick Klepp, CTA, halbjähriges Betriebspraktikum zur Erlangung der Fachhochschulreife
22.08. – 02.09.2011	Ann-Katrin Geil, Studentin FH Bingen
17.10. – 28.10.2011	Wang Yingcai, Liu Yunbing, Guo Wen; Yangtze Valley Water Environment Monitoring Center

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.

Mit der Neugründung der Flussgebietsgemeinschaft (FGG) Rhein wurde die Gütestelle Rhein zum Jahresende 2011 aufgelöst.

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, Informationsaustausch usw.).

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 spielten in diese Diskussionen nur noch eine untergeordnete Rolle. Im Dezember 2012 wurde entschieden, ab 01.01.2012 die ständige Geschäftsstelle der FGG Rhein in den Räumen der Rheingütestation zu etablieren.

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 Bundesverordnung¹ 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 Bundesverordnung¹ 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 Bundesverordnung¹ 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 Bundesverordnung¹ 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.

¹ 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 Bundesverordnung¹ 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 Bundesverordnung¹ 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 Bundesverordnung¹).

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. Bundesverordnung¹). 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. Bundesverordnung¹). 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.