



im Landesamt für Umwelt, Wasserwirtschaft
und Gewerbeaufsicht Rheinland-Pfalz

Tätigkeitsbericht 2012, 2013

Teil 1 Arbeitsbericht

Baden-Württemberg



Hessen



Rheinland-Pfalz





im Landesamt für Umwelt, Wasserwirtschaft
und Gewerbeaufsicht Rheinland-Pfalz

Tätigkeitsbericht 2012, 2013

Teil 1 Arbeitsbericht

Bearbeiter:

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

Worms, Mai 2015

Die in diesem Bericht präsentierten Messdaten und Diagramme werden auch 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	5
ABSCHNITT 1	
Kontinuierliche Messungen, Summenkenngößen anorganische Kenngrößen und Biotests	7
1.1 Allgemeines	7
1.2 Abfluss	7
1.3 Untersuchungsergebnisse	9
1.3.1 Das Messprogramm	9
1.3.2 Messtechnik und Darstellung	10
1.3.2.1 Routinemessungen	10
1.3.2.1.1 Kontinuierliche Messungen	10
1.3.2.1.2 Laborwerte	10
1.3.2.2 Sonderuntersuchungen	11
1.3.3 Erläuterungen zu den Ergebnissen	12
1.3.3.1 Kontinuierliche Messungen	12
1.3.3.1.1 Wassertemperatur	12
1.3.3.1.2 Elektrische Leitfähigkeit	13
1.3.3.1.3 pH-Wert	13
1.3.3.1.4 Sauerstoffgehalt	14
1.3.3.1.5 SAK 254 und Trübung	14
1.3.3.1.6 Langjährige Reihen	15
1.3.3.1.6.1 Wassertemperatur	15
1.3.3.1.6.2 Sauerstoff	15
1.3.3.1.6.3 elektrische Leitfähigkeit	15
1.3.3.1.6.4 pH-Wert	15
1.3.3.2 Laboruntersuchungen E28	16
1.3.3.2.1 Allgemeines zu den anorganischen Kenngrößen	16
1.3.3.2.2 Ammonium-Stickstoff	16
1.3.3.2.3 Nitrit-Stickstoff	17
1.3.3.2.4 Nitrat-Stickstoff	17
1.3.3.2.5 Gesamt-Stickstoff	17
1.3.3.2.6 Ortho-Phosphat-Phosphor	18
1.3.3.2.7 Gesamt-Phosphor	18
1.3.3.2.8 Chlorid	19
1.3.3.2.9 Sulfat	19
1.3.3.2.10 DOC, TOC	19
1.3.3.2.11 AOX	20
1.3.3.2.12 Alkali- und Erdalkalimetalle	21
1.3.3.2.13 Schwermetalle gesamt	21
1.3.3.2.14 Schwermetalle gelöst	21
1.3.3.2.15 Chlorophyll a und Phaeopigmente	22

	Seite	
1.3.4	Biotests	23
1.3.4.1	Daphnientoximeter	23
1.3.4.1.1	Routineüberwachung	23
1.3.4.1.2	Ausfälle durch Niedrigwasser und technische Probleme	28
1.3.4.1.3	Alarmklassifizierung	28
1.3.4.2	Algentest	31
ABSCHNITT 2	Organische Spurenstoffe (Analytik) und GC/MS-Screening	33
2.1	Organische Mikroverunreinigungen	33
2.1.1	Messwerte des Routine-Programms 2012 und 2013	33
2.1.2	Vergleich 2012 und 2013 mit 2011	34
2.1.2.1	Komplexbildner	34
2.1.2.2	Leichtflüchtige organische Einzelsubstanzen	35
2.1.2.3	Schwerflüchtige organische Einzelsubstanzen, PAK, Phenole, BDE	36
2.1.2.4	PSM-Wirkstoffe, Arzneimittelwirkstoffe	38
2.1.3	Vergleich mit den Umweltqualitätsnormen (UQN) nach EU-WRRL und OGeV	38
2.2	GC/MS-Screening	40
2.2.1	GC/MS-Screening an den Messwasserleitungen 1 und 4	40
2.2.2	Kurzbeschreibung der Methoden	40
2.2.2.1	Aktuelle Screening-Methode an der Messwasserleitung 1	40
2.2.2.2	Aktuelle Screening-Methode an der Messwasserleitung 4	41
2.2.3	Ergebnisse 2012	41
2.2.3	Ergebnisse 2013	45
ABSCHNITT 3	Laufende Geschäfte	49
	Einleitung	49
3.1	Ständige Aufgaben	49
	Grundsätzliches	49
3.1.1	Verwaltung der Rheingütestation	50
3.1.2	Probenahme und Messung der Wasserqualität des Rheins bei Worms	53
3.1.3	Auswertung und Verdichtung der im Stationsbetrieb gewonnenen Daten	53
3.1.4	Chemisch-physikalische Überwachung akuter Gewässerverunreinigungen	54
3.1.5	Betreiben von Biotests zur zeitnahen Erkennung unerwünschter Veränderungen der Wasserqualität	57

III

	Seite
3.1.6 Screening auf organische Spurenstoffe	57
3.1.7 Durchführung von Analysen im stationseigenen Labor	57
3.1.8 Öffentlichkeitsarbeit zur Rheingütestation in Form von Führungen und Vorträgen	57
3.1.9 Betreuung der Radioaktivitätsmeseinrichtungen im Auftrag des Bundes und des Landes	58
3.2 Sonderaufgaben	59
3.2.1, 3.2.3 Sonderaufgaben im Zusammenhang mit der Optimierung der Stationstechnik	59
3.2.2 Spezial- und Sonderuntersuchungen	59
3.2.4 Ausrichtung von Tagungen und Vortragsveranstaltungen	59
3.2.5 Sonstiges: Fachliche Betreuung von Praktika	59
3.2.6 Begleitung Planung neue Messwasserleitung 2+3	60
3.2.7 Begleitung der Einrichtung der FGG-Geschäftsstelle mit Umbau der Einrichtungen der RGS-Worms	60
ABSCHNITT 4 Erläuterungen zu den Kenngrößen	63
<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 erforderliche Anpassungen wegen der Anforderungen der Richtlinie 2000/60/EG (Wasserrahmenrichtlinie - WRRL) und zur Umsetzung der Ergebnisse einer Aufgabenkritik im Hinblick auf Aufgaben- und Kostenoptimierung vorgenommen. Gleichzeitig hatten die beteiligten Länder mit dieser neuen Vereinbarung vom September 2006 deutlich gemacht, dass sie die gemeinschaftliche Überwachung des Rheins bei Worms weiterhin für notwendig halten. Trotz Mittelkürzungen und der ab 2009 durch die Brückensanierung deutlich veränderten Rahmenbedingungen konnte das vereinbarte Mess- und Untersuchungsprogramm auch im 17. und 18. Betriebsjahr vollständig bearbeitet werden.

Die in diesem Doppelbericht 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 wie auch in den vergangenen Jahren ohne eine intensive Zusammenarbeit mit den Fachbehörden der beteiligten Länder, aber auch der Kommunen und Industriebetriebe im Rhein-Neckar-Gebiet, nicht möglich. Dafür bedanke ich mich sehr bei allen Beteiligten. Gleichzeitig gilt mein Dank auch den Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern der Rheingütestation Worms für ihr großes Engagement und die hohe Sorgfalt bei der geleisteten Umweltschutzarbeit.

Mainz, im Mai 2015

LUWG, Abteilung Gewässerschutz



(Peter Loch)

RHEINGÜTESTATION WORMS

TÄTIGKEITSBERICHT 2012, 2013

TEIL 1 ARBEITSBERICHT

ZUSAMMENFASSUNG

Die von den drei Bundesländern Baden-Württemberg, Hessen und Rheinland-Pfalz gemeinsam betriebene Rheingütestation Worms legt hiermit ihren Tätigkeitsbericht für die beiden Betriebsjahre 2012 und 2013 vor.

Auf die Tätigkeiten wirkten sich noch immer die Mittelkürzungen aus, die zu einer Reduktion des Messprogramms geführt hatten. Zusätzlich war der Betrieb weiterhin durch die Sanierung der Nibelungenbrücke beeinträchtigt. Deutliche Veränderungen der Rahmenbedingungen gegenüber den Vorjahren wurden vor allem durch die im Jahr 2012 vollzogene Einrichtung der Flussgebietsgemeinschaft Rhein verursacht, deren Geschäftsstelle in die Rheingütestation einzog. Damit verbunden waren umfangreiche Umbaumaßnahmen und Veränderungen der Arbeitsplätze der RGS-Mitarbeiterinnen und -Mitarbeiter. Diese Maßnahmen beanspruchten das Personal der RGS sehr stark. Im Jahr 2013 waren die Rahmenbedingungen durch die Behebung eines immensen Schadens im Betriebsraum der Aufzugsanlage in hohem Maße und ganzjährig geprägt. Dieser stand bedingt durch eine Fehlfunktion der Abwasserpumpanlage am 09. Mai 2013 (Feiertag) komplett unter Wasser (s. Abb. 1, S. 5 und Abschnitt 3). Dennoch konnte das vereinbarte Mess- und Untersuchungsprogramm auch im 17. und 18. 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 Übersichtsanalyseverfahren eingesetzt, die eine halbquantitative Erfassung einer Vielzahl besonders gefährlicher organischer Spurenstoffe ermöglicht (Screening-Analytik mittels Gaschromatographie/Massenspektrometrie).

Im Jahre 2012 und 2013 war bei den kontinuierlich arbeitenden und an ein automatisches Alarmerungssystem angeschlossenen Biotests, nämlich den bbe-Daphnientoximetern und dem DF-Algentest wieder – wie schon nach längerer Ruhe 2010 und 2011 – ein Biotest-Alarm (Daphnientoximeter) der höchsten Meldestufe zu verzeichnen. Am 15.-16.08.2012 gab es einen starken Gewitterregen, bei dem offensichtlich große Mengen unterschiedlichster Wirkstoffe in den Rhein gelangten. Ein Zusammenhang mit einer einzelnen Substanz, etwa dem Stoff Marlotherm, desentwegen die BASF zu dieser Zeit eine „Sicherheitsschaltung“ ihrer Kläranlage vorgenommen hatte, konnte nicht hergestellt werden.

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. Die bemerkenswertesten Fälle betrafen das Herbizid Metolachlor, von dem zwei bemerkenswerte Wellen registriert wurden: Ende Mai 2012 wurde eine maximale Screening-Konzentration von 1,2 µg/L (MWL1, li) und 0,9 µg/L (MWL4, re) gemessen. Weil damit der WAP-Orientierungswert von 0,3 µg/L deutlich überschritten war, wurde die „Rote Lampe“ gemeldet. Im Juni 2013 wurde mit 0,18 µg/L die Hälfte des WAP-Orientierungswerts überschritten. Vereinbarungsgemäß wurde die „Gelbe Lampe“ gemeldet. Eine weitere Meldung der Stufe „Rote Lampe“ gab es schließlich am 15.02.2012 für den Stoff Triisobutylphosphat in der rechtsrheinischen Leitung 4, als 8,5 µg/L gemessen wurden.

Rechtsrheinisch waren weiterhin vor allem die sog. „HALS“-Abwässer (Hindered Amine Light Stabilisators), vor allem Triacetonamin (TAA) auffällig. Befunde erhöhter Konzentrationen wurden regelmäßig im Rahmen des „Info-Austauschs“ an die zuständigen Dienststellen der Nachbarländer gemeldet. Vereinbarungsgemäß wurden auch Überschreitungen des Schwellenwerts für die „Rote Lampe“ bei TAA nicht mehr als solche gewertet, da kein unmittelbarer Handlungsbedarf bestand.

Wegen der laufenden Sanierung der Nibelungenbrücke musste auch 2012 und 2013 das Trendmessprogramm der Rheingütestation Worms angepasst werden. Die Proben für die Überblicksüberwachung wurden wie schon in den beiden Vorjahren 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 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 Benzol, Toluol und Xylol, werden täglich überwacht. Dabei konnten ausgeprägte Konzentrationsspitzen bis über 1,5 µg/L registriert werden.

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

Die Rheingütestation war auch 2012 und 2013 wiederum das Ziel von Besuchern aus aller Welt. Insgesamt 94 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 weitestgehend eigenständig – unter Aufsicht – experimentieren konnten. Einmal war ein TV-Team des SWR in der Station.

EINFÜHRUNG



Abb. 1: Eine Fehlfunktion der Abwasserpumpenanlage führt am 09. Mai 2013, einem Feiertag, dazu, dass der Betriebsraum der Aufzugsanlage komplett unter Wasser stand.

Mit dem vorliegenden Bericht wird erstmals ein zwei Messjahre umfassender Tätigkeitsbericht der Rheingütestation vorgelegt und auf die üblichen jährlichen Einzelberichte verzichtet, um den erschwerten Arbeitsbedingungen (wie zum Beispiel in Abb. 1 illustriert und in Abschnitt 3 beschrieben), aber auch anderen Arbeiten im Zusammenhang mit Baumaßnahmen am und im Gebäude sowie an der Nibelungenbrücke Rechnung zu tragen.

Der Messstationsbetrieb war auch 2012 und 2013 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 WRRL) 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 Gesamtmessprogramm 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.

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

2012 und 2013 konnten die Messprogramme hinsichtlich der chemischen Analytik weitgehend lückenlos bearbeitet werden. Die kontinuierlichen Messungen an den Leitungen 1 und 4 (linkes bzw. rechtes Ufer) waren nur an wenigen Tagen unterbrochen, wenn die aufgrund der örtlichen Abfluss- und Strömungsverhältnisse mechanisch stark beanspruchten Messwasserpumpen ausfielen und nicht sofort repariert werden konnten.

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

Der erfasste Zeitraum entspricht – außer für die Ganglinien (hier: Kalenderjahr) – dem Messjahr des Rheinmessprogramms Chemie 2007-2014 der Internationalen Kommission zum Schutz des Rheins (IKSR), nämlich 02.01.2012 bis 30.12.2012 bzw. 31.12.2012 bis 29.12.2013.

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 Rheinmessprogramms Chemie 2007-2014 verdichteten Werte. Die Statistik in den Tabellen bezieht sich auf die Periodenmittel.

Beide Messjahre zeichneten sich durch überdurchschnittlichen Abfluss aus. 2012 gab es bei relativ gleichmäßiger Wasserführung nicht unter 872 m³/s (24.02.2012) einige kleiner Abflussspitzen im Januar, Juni, Oktober und Dezember mit einem Maximum von 3390 m³/s am 29.12.2012. 2013 war dagegen durch größere Extrema geprägt. Im Juni gab es ein Hochwasser mit einem Spitzenwert von 4830 m³/s am 03.06.2013. Die Rheingütestation war vollständig von Wasser umgeben. Ein Zugang war nur über die Brückenbaustelle und den Inforaum möglich (Abb. 2 und 3).



Abb. 1.2.1 (links) und 1.2.2 (rechts): am 03.06.2013 machte das Rheinhochwasser die Rheingütestation zu einer Insel.

Ein Vierteljahr später, 07.09.2013, war mit 776 m³/s der niedrigste Wasserstand des Jahres erreicht.

Der Mittelwert der täglichen Abflusswerte lag mit 1500 m³/s (2012) bzw. 1620 m³/s (2013) deutlich unter dem langjährigen Mittel (1931–2001) von 1420 m³/s (Anhang 1.2.1.5). Das Abflussverhältnis von Rhein und Neckar betrug 2012 durchschnittlich rund 17:1, 2013 dagegen 11:1.

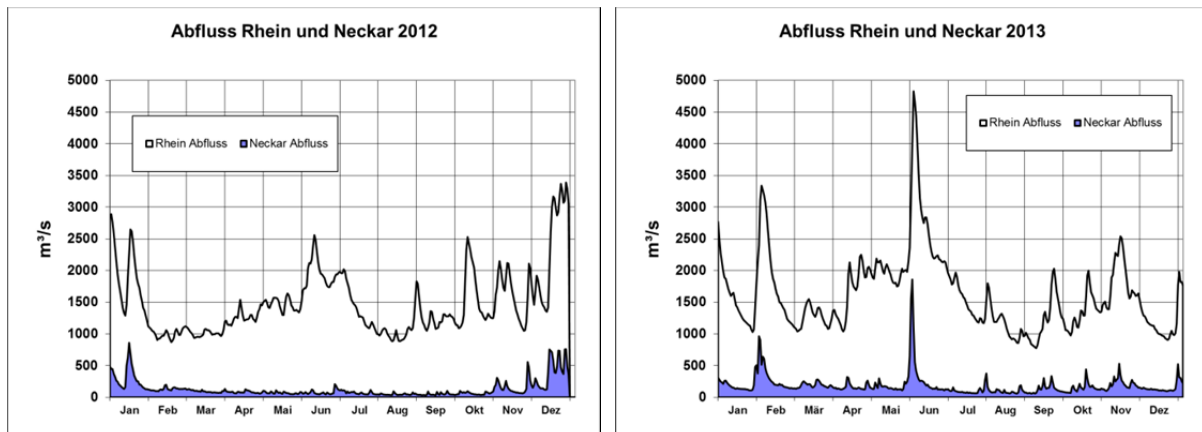


Abb. 1.2.3: Abfluss des Rheins und des Neckars bei Worms 2012 (links) und 2013 (rechts).

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 2012 und 2013 der RGS Worms

Messprogramm 2012, 2013 RGS Worms								
	PN-Art (z. B. E14, 28M usw.) *	Zyklus*	Labor		PN-Art (z. B. E14, 28M usw.) *	Zyklus*	Labor	
Algemeine Leitkenngößen				LUWG	Amin- und Anilinverbindungen:			
Abfluss	K	1	Demontage MWL2:			TZW		
Wassertemperatur	K	1	3,4-Dichloranilin		E28		1	
Gelöster Sauerstoff	K	1	2,4-Dimethylanilin		E28		1	
Sauerstoff-Sättigung	-		2,6-Dimethylanilin		E28		1	
pH	K	1	N,N-Dimethylanilin		E28		1	
Elektrische Leitfähigkeit	K	1	Schwerflüchtige Einzelstoffe:					
abfiltrierbare Stoffe/ SAK 254 nm	- (K Trbg.)		1,2-Dichlorbenzol		E28		1	
Chlorophyll a	K		1,3-Dichlorbenzol		E28		1	
Eutrophierende Stoffe					1,4-Dichlorbenzol		E28	1
Ammonium-Stickstoff	E28	1	1,2,4-Trichlorbenzol		E28		1	
Nitrit-Stickstoff	E28	1	1,3,5-Trichlorbenzol		E28	1		
Nitrat-Stickstoff	E28	1	Nitrobenzol		E28	1		
Gesamtstickstoff	E28	1	4-Nitrotoluol		E28	1		
Orthophosphat-Phosphor	E28	1	2-Amino-4-Nitrotoluol		E28	1		
Gesamt-Phosphor	E28	1	TCEP		E28	1		
Summenkenngößen					TCCP	E28	1	
TOC	E28	1	Carbamazepin		E28	1		
DOC	E28	1	4-Chloranilin		E28	1		
AOX !!! 2013 gestrichen !!!	bis 2012 E28	1	Hexachlorbutadien		E28	1		
Anorganische Stoffe				weitere prioritäre Stoffe WRRL				
w g Demontage MWL2:				PAK/Chlorinsektizide				
Sulfat	E28	1	Anthracen	E28	1	LUBW		
Chlorid	E28	1	Fluoranthen	E28	1			
Kalium	E28	1	Naphthalin	E28	1			
Natrium	E28	1	Benzo(a)pyren	E28	1			
Calcium	E28	1	Benzo(b)fluoranthen	E28	1			
Magnesium	E28	1	Benzo(g,h,i)perylen	E28	1			
Komplexbildner:				Benzo(k)fluoranthen	E28		1	
EDTA	E28	1	Indeno(1,2,3cd)pyren	E28	1			
NTA	E28	1	Endosulfan (alpha-, beta-Endosulfan)	E28	1			
DTPA	E28	1	γ-HCH	E28	1			
Triazine und weitere Einzelstoffe:				Hexachlorbenzol	E28	1		
w g Demontage MWL2:				Phenole				
Atrazin	E28	1	p-Nonylphenol	E28	1			
Desethylatrazin	E28	1	para-tert.-Octylphenol	E28	1			
Simazin	E28	1	Pentachlorphenol	E28	1			
TPPO	E28	1	LKW					
AIPA	E28	1	1,2-Dichlorethan	E28	1			
Phenylharnstoffderivate:				Dichlormethan	E28	1		
w g Demontage MWL2:				Trichlormethan	E28	1		
Chlortoluron	E28	1	MTBE	E28	1			
Isoproturon	E28	1	ETBE	E28	1			
Diuron	E28	1	Schwermetalle (Gesamtwasserphase)					
Phenoxyalkancarbonsäuren:				nur 2013				
w g Demontage MWL2:				Blei	E28	6		
2,4-D	E28	1	Cadmium	E28	6			
MCPA	E28	1	Chrom	E28	6			
Mecoprop	E28	1	Kupfer	E28	6			
Bentazon	E28	1	Nickel	E28	6			
				Quecksilber	E28	6		
				Zink	E28	6		
				Schwermetalle (gelöst)				
				Blei	E28	1		
				Cadmium	E28	1		
				Kupfer	E28	1		
				Nickel	E28	1		
				Quecksilber	E28	6		
				Chrom	E28	1		
				Zink	E28	1		
				DEHP	---	6		

* wegen der durch die Brücken-
sanierung bedingten Demonatge
der Leitung 2 konnten mit Unter-
stützung der Messschiffe nur alle
28 Tage Proben für die
Überblicks-überwachung
genommen werden.

Zusätzlich führte die LUBW ein Sondermessprogramm durch, das im Anhang 2.1.1 dokumentiert ist. Schon 2006 war das Messprogramm in Anpassung an das international vereinbarte Rhein-

messprogramm 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 bis 2013 u. a. auf die getrennte Analyse aus den verschiedenen Messsträngen verzichtet. Schließlich wurde durchweg ein 28-täglicher Probenahmerhythmus festgelegt, damit die Proben für das Messprogramm ausreichend kosteneffizient mit den beiden Messschiffen gezogen werden konnten.

1.3.2 Messtechnik und Darstellung

1.3.2.1 Routinemessungen

1.3.2.1.1 Kontinuierliche Messungen

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

In Anhang 1.2 sind neben den aus den Tagesmittelwerten erzeugten Ganglinien auch die auf die Messperioden des „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 1.2.2 Tabellen und Diagramme mit den Mittel- und Extremwerten.

1.3.2.1.2 Laborwerte

Die im Rahmen des „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. 9) 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

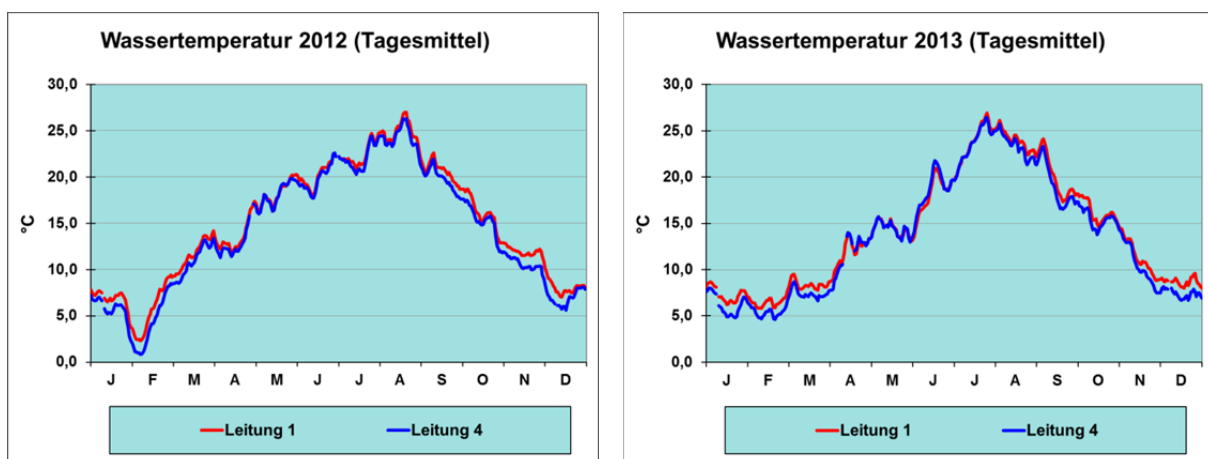
Sonderuntersuchungen erfolgten 2012 und 2013 im Zusammenhang mit bekannt gewordenen Schadensereignissen und stationsinternen Biotest-Alarmen, aber auch zu Fragestellungen zur Qualitätssicherung im RGS-Labor. Sie sind nicht Gegenstand dieses Berichtes, sondern wurden zum großen Teil in eigenen Vermerken 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 Hochsommer (Juli, August) erwärmte der Neckar den Rhein rechts bis auf Werte in ähnlicher Größenordnung wie Kühlwasser und Abwasser links. Manche Abflussspitze führte vor allem im Sommer zu leichten Temperaturrückgängen. Die höchste Temperatur (27,0 °C links) wurde Ende August gemessen. Auffällig war im Winter 2011/12 die niedrigste Temperatur: mit 0,8 °C (rechts) war sie erheblich niedriger als alle Werte, die seit Inbetriebnahme der Station gemessen wurden. Diese niedrige Temperatur hatte augenscheinlich unmittelbare Auswirkungen auf die Biozönose – zumindest soweit sie in der RGS verfolgt werden kann: Die in den Fließbrinnen der Messgeräte siedelnde Körbchenmuschel *Corbicula* verschwand vollends. Es ist bekannt, dass die Gattung, ein aus Südostasien stammendes „Neozoon“, empfindlich auf niedrige Wassertemperaturen (< 2 °C) reagiert. (<http://fliessgewaesserbiologie.kliwa.de/indikatoren/neobiota/corbicula-fluminea/>; http://www.livingrivers.org/userFiles/upload/documents/Presentations/Neobiota/Sch%C3%B6ll_Fischer_Neobiota%20Bewertung%20WRRL.pdf).



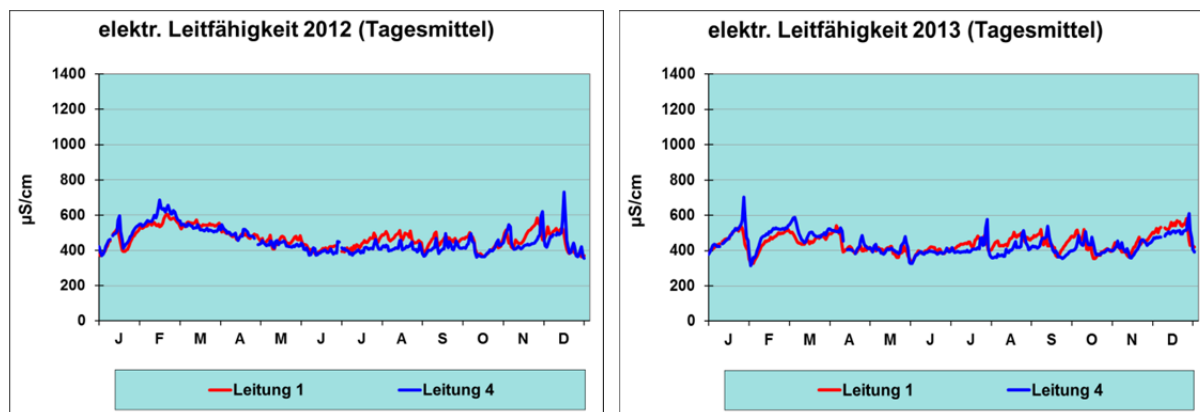
Mittelwert der Tagesmittel [°C]: MWL1: 14,9; MWL4: 14,3
 Maximalwert: [°C]: 27,0 (MWL 1, 22.08. 2012)
 Minimalwert [°C]: 0,8 (MWL 4, 12.02.2012)

Mittelwert der Tagesmittel [°C]: MWL1: 14,2; MWL4: 13,6
 Maximalwert: [°C]: 26,9 (MWL 1, 2.07. 2013)
 Minimalwert [°C]: 5,8 (MWL 4, 24.02.2013)

Abb. 1.3.1: Wassertemperatur, Jahresgang 2012 (links) bzw. 2013 (rechts)

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. Bei niedrigen Abflüssen lagen – anders als bis 2010 – die Messwerte rechtsrheinisch nicht höher als links. Wegen der nach dem Bau der neuen Rheinbrücke veränderten hydraulischen Verhältnisse können gerade bei Niedrigwasser in MWL 4 nicht mehr uneingeschränkt alle Emissionen erfasst werden.



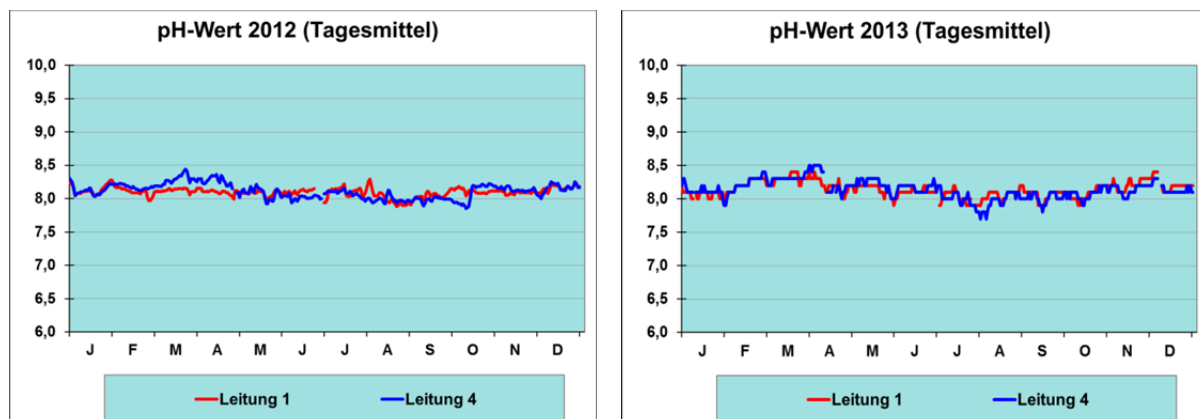
Mittelwert der Tagesmittel [$\mu\text{S}/\text{cm}$]: MWL1: 469; MWL4: 457
 Maximalwert: [$\mu\text{S}/\text{cm}$]: 731 (MWL 4, 16.12.2012)
 Minimalwert [$\mu\text{S}/\text{cm}$]: 355 (MWL 4, 31.12.2012)

Mittelwert der Tagesmittel [$\mu\text{S}/\text{cm}$]: MWL1: 442; MWL4: 438
 Maximalwert: [$\mu\text{S}/\text{cm}$]: 703 (MWL 4, 30.01.2013)
 Minimalwert [$\mu\text{S}/\text{cm}$]: 316 (MWL 4, 04.02.2013)

Abb. 1.3.2: elektr. Leitfähigkeit, Jahresgang 2012 und 2013

1.3.3.1.3 pH-Wert (Anhang 1.2.4.1, 1.2.4.2)

Der pH-Wert zeigte im Allgemeinen einen recht ausgeglichenen Verlauf. In den Sommermonaten zeigte sich rechtsrheinisch ansatzweise ein Tagesrhythmus (CO_2 -Verbrauch der im Neckar wachsenden Planktonalgen). Auch der Maximalwert von 8,5 rechtsrheinisch im April steht wahrscheinlich somit im Zusammenhang mit einer witterungsbedingten Algenblüte.



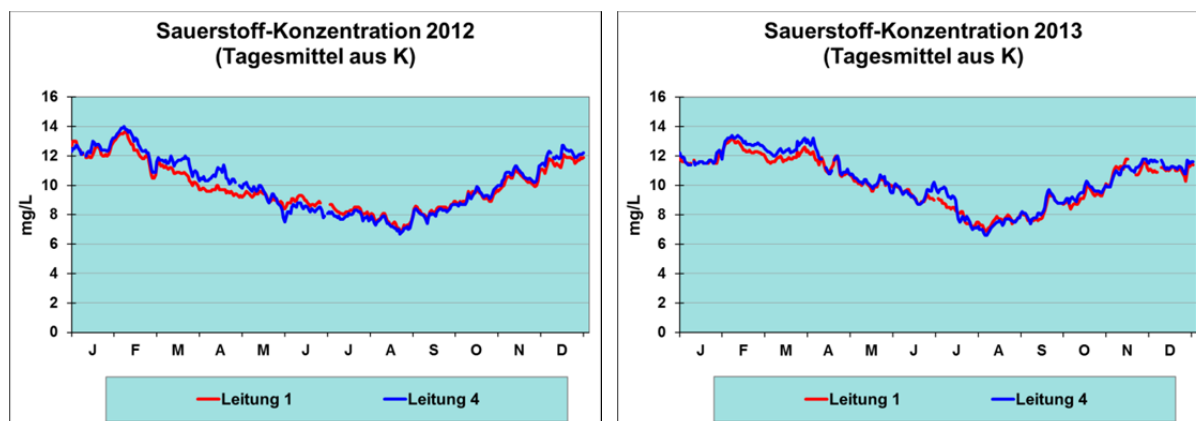
Mittelwert der Tagesmittel: MWL1: 8,1; MWL4: 8,1
 Maximalwert:: 8,4 (MWL 4, mehrfach)
 Minimalwert: 7,9 (MWL 1, 4, mehrfach)

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

Abb. 1.3.3: pH-Wert, Jahresgang 2012 und 2013

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 6,6 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 2012 und 2013 ähnlich gut wie in den Vorjahren.



Mittelwert der Tagesmittel [mg/L]: MWL1: 9,9; MWL4: 10,0
 Maximalwert: [mg/L]: 14,0 (MWL 4, 12.02.2012)
 Minimalwert [mg/L]: 6,7 (MWL 4, 24.08.2012)
 10-Perzentil [mg/L]: 8,0 (li.), 7,8 (re.)
 Orientierungswerte gem. OGewV¹ > 6 mg/L (guter Zustand)
 > 8 mg/L (sehr guter Z.)

Mittelwert der Tagesmittel [mg/L]: MWL1: 10,2; MWL4: 10,4
 Maximalwert: [mg/L]: 13,4 (MWL 4, Feb. 2013)
 Minimalwert [mg/L]: 6,6 (MWL 4, Aug. 2013)
 10-Perzentil [mg/L]: 7,7 (li.), 7,6 (re.)

Abb. 1.3.4: Sauerstoffgehalt, Jahresgang 2012 und 2013

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 Regenereignisse und Abflussspitzen (höchster Trübungswert mit 238 TE/F am Höhepunkt der Hochwasserwelle 02.06.2013!), 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 2012 und 2013 nicht zu registrieren.

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)

SAK 2012

Mittelwert der Tagesmittel [1/m]: MWL1: 7,1; MWL4: 9,7
 Maximalwert: [1/m]: 49,8 (MWL 4, 17.12.2012)
 Minimalwert [1/m]: 2,7 (MWL 1, Feb. 2012)

SAK 2013

Mittelwert der Tagesmittel [1/m]: MWL1: 8,4; MWL4: 11,0
 Maximalwert: [1/m]: > 50,0 (MWL 1, 4, mehrf.)
 Minimalwert [1/m]: 4,2 (MWL 1, Aug. 2013)

Trübung 2012

Mittelwert der Tagesmittel [TE/F]: MWL1: 9,9; MWL4: 13,4
 Maximalwert: [TE/F]: 97,3 (MWL 4, 23.01.2012)
 Minimalwert [TE/F]: 2,6 (MWL 1, 4, mehrfach)

Trübung 2013

Mittelwert der Tagesmittel [TE/F]: MWL1: 8,2; MWL4: 12,5
 Maximalwert: [TE/F]: 238 (MWL 4, 02.06.2013)
 Minimalwert [TE/F]: 2,2 (MWL 1, 02.09.2013)

1.3.3.1.6 Langjährige Reihen 1995–2011

Die langjährigen Datenreihen 1995–2013 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, in den anderen Leitungen eher ein abnehmender Trend.

1.3.3.1.6.2 Sauerstoff (Anhang 1.4.1.2)

Der Sauerstoffgehalt weist in den 19 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 19 betrachteten Jahren einen eindeutigen Abwärtstrend 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 1.3.15)

In den Jahren 2012 und 2013 konnte – bis auf Einzelfälle – das komplette Messprogramm abgearbeitet werden. Vereinzelt Datenlücken (Schwermetalle!) ergaben sich aus Unplausibilitäten im Analysengang. Die meisten Kenngrößen wurden im Zentrallabor des LUWG in Mainz analysiert, die Schwermetalle im Labor der LUBW in Karlsruhe.

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 2012 und 2013 mit einem Mittelwert von 0,03 µg/L und zahlreichen Messwerten unter der Bestimmungsgrenze weiterhin auf dem sehr niedrigen Niveau der meisten Vorjahre („guter Zustand“).

Ammonium-N 2012		Ammonium-N 2013	
Mittelwert [mg/L]:	0,03	Mittelwert [mg/L]:	0,03
Maximalwert [mg/L]:	0,07 (06.02.2012)	Maximalwert [mg/L]:	0,06 (09.12.2013)
Minimalwert [mg/L]:	< 0,02 (mehrfach)	Minimalwert [mg/L]:	< 0,02 (mehrfach)
Orientierungswerte gem. RaKon II (2007)	< 0,04 mg/L (guter Zustand)		
	< 0,03 mg/L (sehr guter Zustand)		

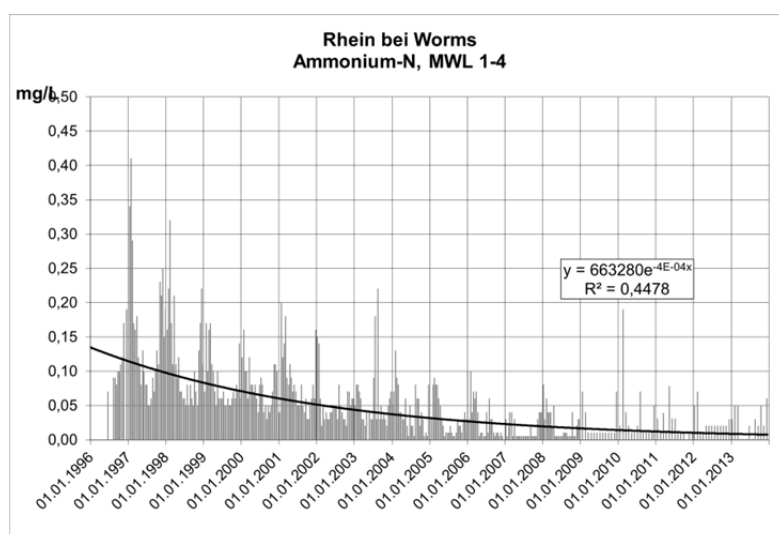


Abb. 1.3.5: Ammonium-N 1996–2013

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. Der hohe Wert Ende Mai 2013 steht in unmittelbarem Zusammenhang mit der auflaufenden Hochwasserwelle (vgl. Abschnitt 1.2).

Nitrit-N 2012		Nitrit-N 2013	
Mittelwert [mg/L]:	0,01	Mittelwert [mg/L]:	0,02
Maximalwert: [mg/L]:	0,02 (mehrfach)	Maximalwert: [mg/L]:	0,10 (27.05.2013)
Minimalwert [mg/L]:	0,01 (mehrfach)	Minimalwert [mg/L]:	< 0,01 (mehrfach)
Transport: [kg/s]:	0,020	Transport: [kg/s]:	0,042

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, widerspiegelt.

Nitrat-N 2012		Nitrat-N 2013	
Mittelwert [mg/L]:	1,6	Mittelwert [mg/L]:	1,7
Maximalwert: [mg/L]:	2,2 (mehrfach)	Maximalwert: [mg/L]:	2,3 (04.03.2013)
Minimalwert [mg/L]:	1,1 (mehrfach)	Minimalwert [mg/L]:	1,2 (mehrfach)
Transport: [kg/s]:	2,4	Transport: [kg/s]:	2,9

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 1,3 und 2,9 mg/L. Die hohen Werte traten in den Wintermonaten auf, wenn die Stoffwechselaktivität Stickstoff verwertender Organismen besonders niedrig ist. Der BLMP-Bewirtschaftungszielwert von 3,0 mg/L für den Jahresmittelwert wurde an der Messstelle Worms mit 2,1 mg/L deutlich eingehalten. Die mehrjährige Betrachtung (1996–2013, Abb. 1.3.6) belegt einen klaren Trend zu immer niedrigeren Konzentrationen.

Gesamt-N 2012		Gesamt-N 2013	
Mittelwert [mg/L]:	1,9	Mittelwert [mg/L]:	2,1
Maximalwert: [mg/L]:	2,7 (06.02.2012)	Maximalwert: [mg/L]:	2,9 (04.03.2013)
Minimalwert [mg/L]:	1,3 (20.08.2012)	Minimalwert [mg/L]:	1,4 (22.07.2013)
Transport: [kg/s]:	3,0	Transport: [kg/s]:	3,7

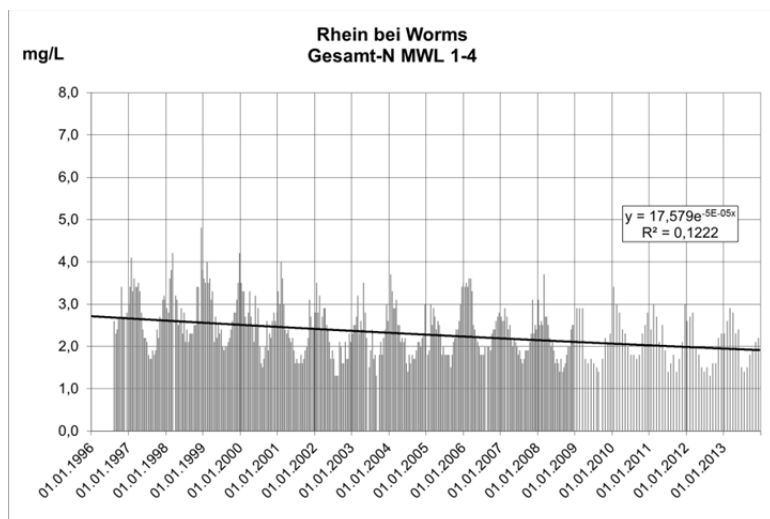


Abb. 1.3.6: Gesamt-N 1996–2013

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, insbes. Feb. 2013). Die Messwerte entsprechen den Hintergrundwerten (2007) für den „sehr guten Zustand“.

ortho-Phosphat-P 2012		ortho-Phosphat-P 2013	
Mittelwert [mg/L]:	0,02	Mittelwert [mg/L]:	0,04
Maximalwert: [mg/L]:	0,06 (15.10.2012)	Maximalwert: [mg/L]:	0,08 (04.02.2013)
Minimalwert [mg/L]:	< 0,01 (02.04.2012)	Minimalwert [mg/L]:	0,02 (mehrfach)
Transport: [kg/s]:	0,032	Transport: [kg/s]:	0,070
Orientierungswerte gem. RaKon II (2007)	< 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 den Orientierungswerten (2007) für den „guten Zustand“.

Gesamt-P 2012		Gesamt-P 2013	
Mittelwert [mg/L]:	0,06	Mittelwert [mg/L]:	0,06
Maximalwert: [mg/L]:	0,15 (09.01.2012)	Maximalwert: [mg/L]:	0,12 (04.02.2013)
Minimalwert [mg/L]:	0,03 (02.04.2012)	Minimalwert [mg/L]:	0,03 (mehrfach)
Transport: [kg/s]:	0,10	Transport: [kg/s]:	0,11
Orientierungswerte gem. RaKon II (2007)	< 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, dann 28-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).

Chlorid 2012		Chlorid 2013	
Mittelwert [mg/L]:	25	Mittelwert [mg/L]:	26
Maximalwert: [mg/L]:	37 (05.03.2012)	Maximalwert: [mg/L]:	38 (04.03.2013)
Minimalwert [mg/L]:	15 (15.10.2012)	Minimalwert [mg/L]:	18 (mehrfach)
Transport: [kg/s]:	36	Transport: [kg/s]:	41
Orientierungswerte gem. RaKon II (2007)	< 200 mg/L (guter Zustand)		
	< 50 mg/L (sehr guter Zustand)		

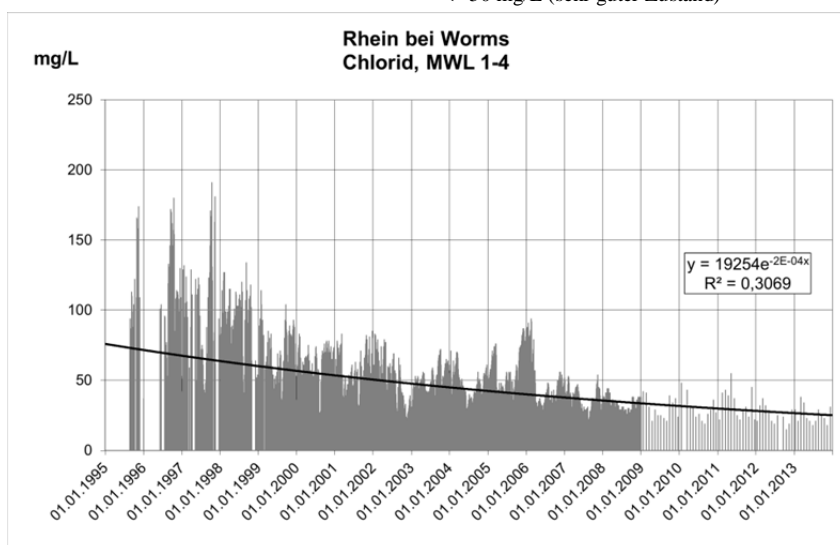


Abb. 1.3.7: Chlorid 1996–2013

1.3.3.2.9 Sulfat (Anhang 1.3.8)

Die Werte, die zwischen 23 mg/L und 45 mg/L schwankten, weisen auf schwach ausgeprägte anthropogene Einflüsse hin. Auch der Maximalwert und der Transport lagen auf dem niedrigen Niveau der Vorjahre.

Sulfat 2012		Sulfat 2013	
Mittelwert [mg/L]:	36	Mittelwert [mg/L]:	37
Maximalwert: [mg/L]:	43 (05.03.2012)	Maximalwert: [mg/L]:	45 (04.03.2013)
Minimalwert [mg/L]:	26 (15.10.2012)	Minimalwert [mg/L]:	23 (04.02.2013)
Transport: [kg/s]:	51	Transport: [kg/s]:	59

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 2012		DOC 2013	
Mittelwert [mg/L]:	2,0	Mittelwert [mg/L]:	1,9
Maximalwert: [mg/L]:	2,5 (mehrfach)	Maximalwert: [mg/L]:	3,2 (11.11.2013)
Minimalwert [mg/L]:	1,4 (20.08.2012)	Minimalwert [mg/L]:	1,6 (19.08.2013)
Transport: [kg/s]:	3,1	Transport: [kg/s]:	3,7
TOC 2012		TOC 2013	
Mittelwert [mg/L]:	2,3	Mittelwert [mg/L]:	2,2
Maximalwert: [mg/L]:	3,7 (09.01.2012)	Maximalwert: [mg/L]:	5,0 (04.02.2013)
Minimalwert [mg/L]:	1,6 (23.07.2012)	Minimalwert [mg/L]:	1,7 (02.04.2013)
Transport: [kg/s]:	3,7	Transport: [kg/s]:	4,5
Orientierungswerte gem. RaKon II (2007)		< 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, wurde der AOX ab 2008 lediglich in der gewichteten Mischprobe aus den drei verbliebenen Leitungen analysiert. Der Trend zum Rückgang der Konzentration bestätigte sich auch 2012. Nur noch 2 Messwerte lagen über der Bestimmungsgrenze von 10 µg/L (vgl. Abb. 1.3.8). Deshalb wurde die Messung ab November 2012 eingestellt.

AOX 2012		AOX 2013	
Mittelwert [mg/L]:	< 10	Messung eingestellt	
Maximalwert: [mg/L]:	11 (09.01., 05.03.2012)		
Minimalwert [mg/L]:	< 10 (mehrfach)		
Transport: [kg/s]:	nicht bestimmbar		

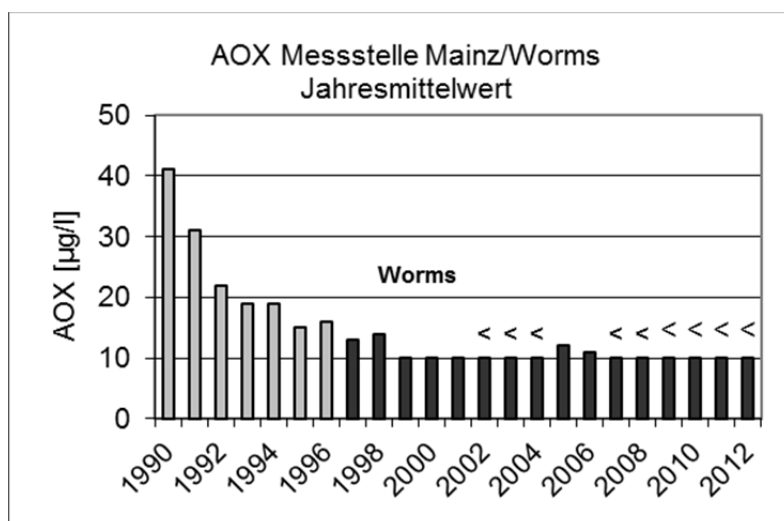


Abb. 1.3.8: AOX-Konzentration 1990–1996 im Rhein bei Mainz (hellgrau) bzw. 1997–2011 bei Worms (dunkelgrau).

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 2012 und 2013 aus 28-täglichen Einzelproben.

	Natrium		Kalium		Magnesium		Calcium	
	2012	2013	2012	2013	2012	2013	2012	2013
Mittelwert [mg/L]	15	16	2,5	2,6	9,1	9,7	62	63
Maximalwert [mg/L]	22	27	2,9	3,4	12	12	71	75
Minimalwert [mg/L]	11	10	2,1	1,9	7,7	7,6	52	50
Transport [kg/s]	22	22	2,5	4,3	13	16	62	106

1.3.3.2.13 Schwermetalle (gesamt) (Anhang 1.3.13)

In Fortführung der Messreihen aus den Neunziger- und Zweitausenderjahren wurden die Schwermetalle ab 2013 wieder aus der Gesamtwasserphase (incl. Schwebstoffanteil) untersucht. Alle Schwermetallkonzentrationen waren unauffällig (Tab. 1.3.3).

Tab. 1.3.3: Konzentrationen der Schwermetalle 2012 und 2013 aus 28-täglichen Einzelproben.

	Cd	Cu	Ni	Pb	Zn	Cr	As
Mittelwert [µg/L]	< 0,1	2,9	0,91	0,72	58	1,3	0,98
Maximalwert [µg/L]	< 0,1	4,3	2,5	1,2	180	4,7	1,6
Minimalwert [µg/L]	< 0,1	1,3	< 0,5	0,25	< 5	< 0,5	< 0,05
Transport [g/s]	(< 0,17)	4,9	1,3	1,3	100	2,4	1,5

1.3.3.2.14 Schwermetalle (gelöst) (Anhang 1.3.14)

Die Bestimmungen der WRRL erfordern die Analyse der gelösten Schwermetalle aus der Wasserphase, wenn sie prioritäre (p) oder prioritäre gefährliche (pg) Stoffe sind. 2013 wurden wieder entsprechende Analysen durchgeführt.

Alle Schwermetallkonzentrationen waren unauffällig. Die Umweltqualitätsnormen (UQN) waren – soweit bestimmbar (gilt wegen hoher Bestimmungsgrenze nicht für Cadmium) alle eingehalten (Tab. 1.3.4).

Tab. 1.3.4: Konzentrationen der gelösten Schwermetalle 2013 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	As
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 [$\mu\text{g/L}$]	$< 0,1$	2,8	$< 0,5$	0,17	35	$< 0,5$	1,0
Maximalwert [$\mu\text{g/L}$]	$< 0,1$	3,6	1,0	0,59	85	0,75	1,4
Minimalwert [$\mu\text{g/L}$]	$< 0,1$	2,4	$< 0,5$	$< 0,1$	6,0	$< 0,5$	0,66
Transport [g/s]	($< 0,15$)	4,2	($< 0,45$)	0,25	56	($< 0,7$)	1,5
Bewertung UQN							

1.3.3.2.15 Chlorophyll a und Phaeopigmente (Anhang 1.3.15)

Der Gehalt an Chlorophyll und seinen Abbauprodukten (Phaeopigmente) ist ein direktes Maß für die Konzentration an planktonischen Mikroalgen und damit ein indirektes Maß für die Nährstoffbelastung bzw. die Bioverfügbarkeit der Pflanzennährstoffe. Aufgrund der gemessenen Werte ist der Rhein bei Worms als mesotroph zu bezeichnen. Mit übermäßiger Algenentwicklung ist hier nicht zu rechnen.

Chlorophyll a 2012

Mittelwert [$\mu\text{g/L}$]:	2,9
Maximalwert: [$\mu\text{g/L}$]:	6,3 (15.10.2012)
Minimalwert [$\mu\text{g/L}$]:	1,0 (mehrfach)

Chlorophyll a 2013

Mittelwert [$\mu\text{g/L}$]:	1,9
Maximalwert: [$\mu\text{g/L}$]:	5,7 (19.08.2013)
Minimalwert [$\mu\text{g/L}$]:	< 1 (mehrfach)

Phaeopigmente 2012

Mittelwert [$\mu\text{g/L}$]:	2,43
Maximalwert: [$\mu\text{g/L}$]:	6,0 (02.04.2012)
Minimalwert [$\mu\text{g/L}$]:	< 1 (mehrfach)

Phaeopigmente 2013

Mittelwert [$\mu\text{g/L}$]:	2,9
Maximalwert: [$\mu\text{g/L}$]:	8,1 (16.09.2013)
Minimalwert [$\mu\text{g/L}$]:	< 1 (mehrfach)

1.3.4 Biotests

1.3.4.1 Daphnientoximeter

1.3.4.1.1 Routineüberwachung



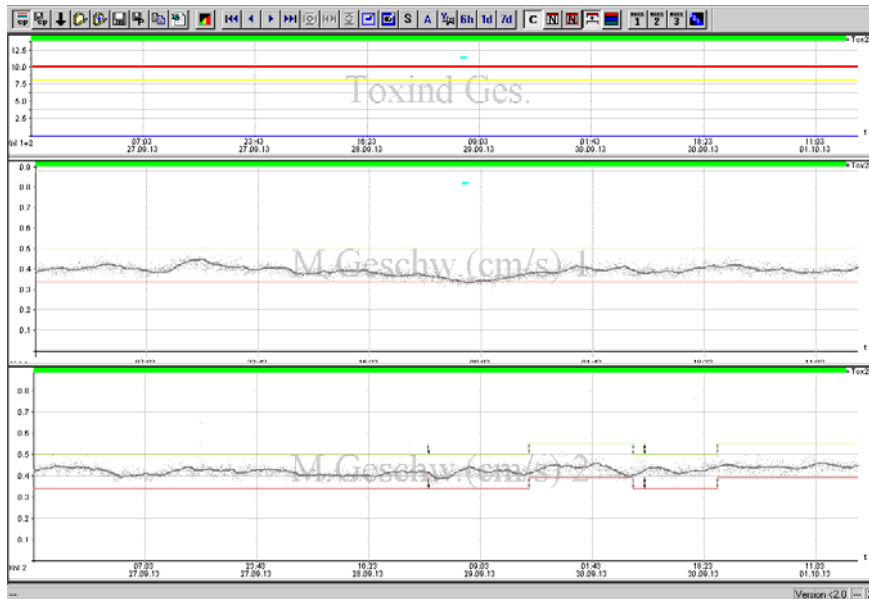
Abb. 1.3.9: Im Winter 2012/2013 wurde zum ersten Mal seit Beginn der Messungen in Worms eine Zufütterung mit Algen unverzichtbar. Die Abbildung zeigt beide Daphnientoximeter der RGS mit der in Betrieb befindlichen Algenzufütterung.

In der RGS Worms werden zwei Online-Daphnientoximeter der Fa. bbe Moldaenke zur Alarmüberwachung des Rheins betrieben. Die Geräte arbeiten jeweils mit Rheinwasser der rechten bzw. linken Uferseite und alarmieren bei auffälligen Verhaltensänderungen der Testtiere die Rufbereitschaft der RGS. Somit kommt ihnen, zusammen mit dem Algentoximeter, eine zentrale Funktion als Trigger in der Alarmüberwachung der RGS zu. Wie die Auswertung der Daten erfolgt, zeigt die Abb. 1.3.10 auf den folgenden Seiten.

Im Oktober 2012 wurde ein Daphnientoximeter II der Firma bbe Moldaenke (Ein-Kammer-Version) angeschafft und in Testbetrieb genommen. Über Stand der Erprobung bis Ende 2013 wird in 1.3.4.1.4 berichtet.

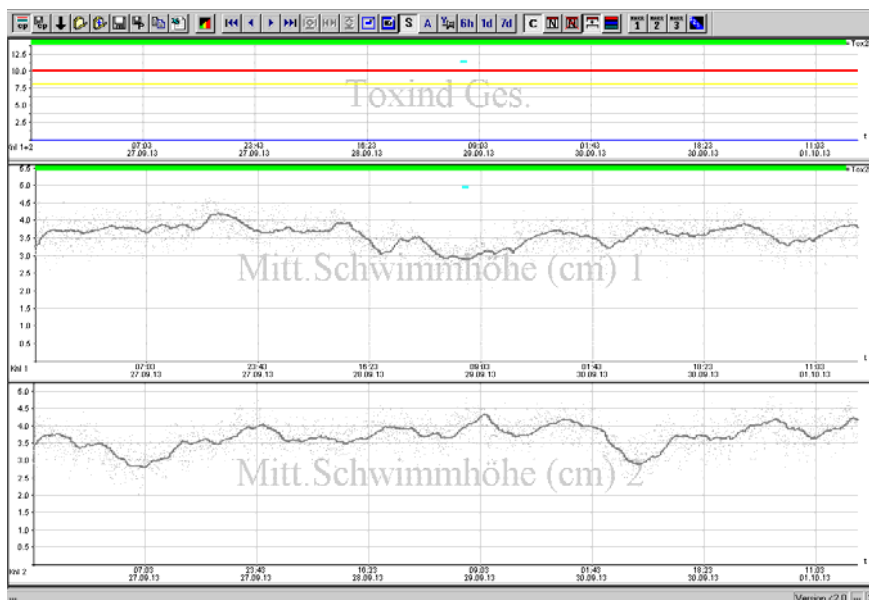
Im Betriebsjahr 2013 wurde die Alarmklassifizierung für die Daphnientoximeter optimiert. Mehr dazu in Kap. 1.3.4.1.3.

Beispielkurven für Normalverhalten der Daphnien:

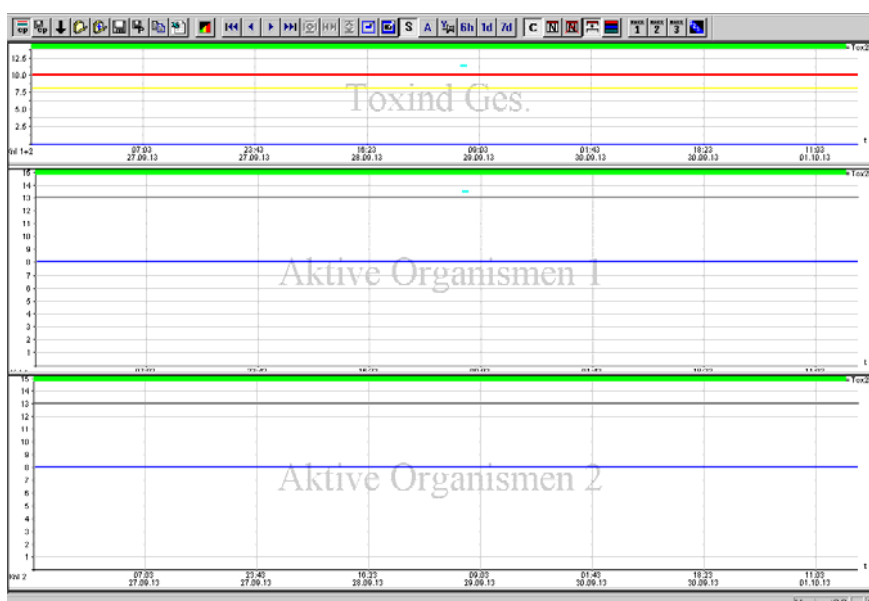


Der Alarmparameter „ToxIndex“ summiert alle von der Überwachungsmathematik erkannten und gewerteten Abweichungen vom Normalverhalten der verschiedenen Parameter auf.

„Mittlere Geschwindigkeit“ von Messkammer 1 und 2



„Mittlere Schwimmhöhe“ von Messkammer 1 und 2



„Aktive Organismen“ von Messkammer 1 und 2

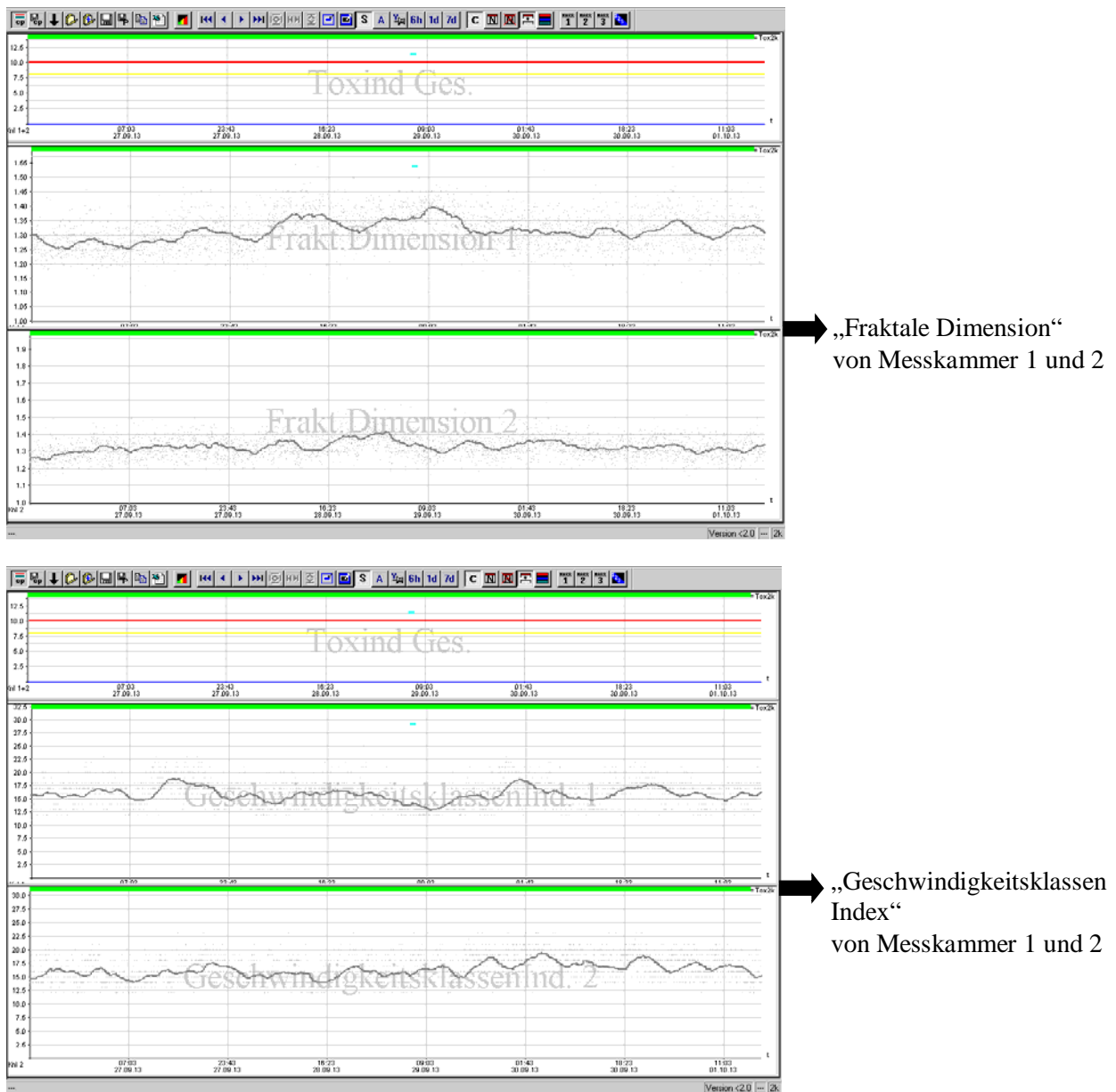


Abb. 1.3.10: Beispielkurven der wichtigsten Parameter für „Normalverhalten“ der Daphnien. Die Kurven zeigen keine größeren Sprünge oder Abweichungen vom Normalverhalten. Der Alarmparameter ToxIndex zeigt keine Punkte.

Im August **2012** wurde an MWL 1 (linksrheinisch) **ein** Daphnienalarm der Klassifizierung „**Meldestufe**“ registriert. Dies war, nach dem Befund im Januar 2010 an MWL1 (links) und im April 2011 an MWL4 (rechts), der dritte Alarm der Meldestufe in jährlicher Folge.

Darüber hinaus wurden **ein** „Ereignis“ und **drei** „Hinweise“, alle auf der rechten Rheinseite, registriert. Insgesamt wurden auf der *Messwasserleitung 1* (linke Rheinseite) **vier** Daphnienreaktionen und auf der *Messwasserleitung 4* (rechte Rheinseite) **acht** Daphnienreaktionen aufgezeichnet. (vgl. Tab. 1.3.3, Abb. 1.3.11 und Anhang 1.5).

In insgesamt vier Fällen gelang eine Validierung von auffälligem Daphnienverhalten durch veränderte Messwerte anderer Online-Kenngrößen.

In 11 Fällen konnte bei Anfragen der BASF, Mitteilungen der Wasserschutzpolizei, bei Rhein-Info oder -Warnung mit Hilfe des Verhaltens der Daphnien eine Entwarnung gegeben werden.

Tab. 1.3.3: Jahresübersicht der bbe-Daphnientoximeter 2012

MWL1 2012

Datum	Klassifizierung	Auffällige Online-Kenngrößen und / oder Chemische Begleitanalytik
10.-11.05.2012	Auffälligkeit	keine
08.08.2012	Auffälligkeit	zeitgleich wurde auf L4 mit dem Daphnientoximeter 2 eine Auffälligkeit detektiert, so dass von einer Belastungswelle über den Rheinquerschnitt ausgegangen werden kann.
15.-16.08.2012	Meldestufe	Meldung der BASF einer Sicherheitsschaltung wegen Emission von Marlotherm. Gleichzeitig starker Gewitterregen.
06.10.2012	Auffälligkeit	keine

MWL4 2012

Datum	Klassifizierung	Auffällige Online-Kenngrößen und / oder Chemische Begleitanalytik
14.04.2012	Ereignis	keine Validierung durch andere online-Parameter, die Aufarbeitung der 6-h-MP im Screening ergab keine Auffälligkeiten
06.05.2012	Hinweis	Anstieg Leitfähigkeit und SAK durch starke Regenfälle
23.05.2012	Hinweis	Screening zeigt über mehrere Tage erhöhte Metolachlor-Konzentrationen
08.06.2012	Auffälligkeit	keine
08.08.2012	Auffälligkeit	keine, zeitgleich wurde auf L1 mit dem Daphnientoximeter 1 eine Auffälligkeit detektiert, so dass von einer Belastungswelle über den Rheinquerschnitt ausgegangen werden kann.
10.08.2012	Auffälligkeit	keine
10.10.2012	Hinweis	starker Anstieg Trübung und SAK durch Regenfälle
07.11.2012	Auffälligkeit	keine

Im Betriebsjahr **2013** wurde erfreulicherweise **kein** Daphnienalarm der Klassifizierung „**Meldestufe**“ registriert. Jedoch wurde im Dezember 2013 **ein** „**Ereignis**“ auf der rheinland-pfälzischen Seite detektiert, hier konnte leider keine Validierung durch einen anderen Parameter erfolgen. Außerdem wurden **vier** „**Hinweise**“ auf Messwasserleitung 1 und **vier** „**Hinweise**“ auf Messwasserleitung 4 aufgezeichnet. Bei jedem der insgesamt acht Vorfälle wurde zeitgleich eine Auffälligkeit im Screening oder in den anderen zur Verfügung stehenden Parametern detektiert. Insgesamt wurden auf der *Messwasserleitung 1* (linke Rheinseite) **sechs** Daphnienreaktionen (im Vor-

jahr nur vier) und auf der *Messwasserleitung 4* (rechte Rheinseite) **neun** (im Vorjahr acht) Daphnienreaktionen aufgezeichnet (vgl. Tab. 1.3.4, Abb. 1.3.11 und Anhang 1.5).

Tab. 1.3.4: Jahresübersicht der bbe-Daphnientoximeter 2013

MWL1 2013

Datum	Klassifizierung	Auffällige Online-Kenngrößen und / oder Chemische Begleitanalytik
02.6.2013	Hinweis	Hochwasserwelle mit stark ansteigendem Pegel und den entsprechenden Veränderungen der Messparameter
08./09.08.2013	Hinweis	Zeitgleich Daphtox 2 auf MWL 4 ein „Gelber Alarm“, Anstieg Trübung, Screening-Befund: α -HCH (L1 0,021 $\mu\text{g/L}$ + L4 0,017 $\mu\text{g/L}$), außerdem Befund des Lösungsmittels Tetraglyme auf L1 und L4 vom 09.–21.08.13.
12./13.08.2013	Hinweis	zeitgleich Alarm im DF-Algentest, außerdem Befund des Lösungsmittels Tetraglyme auf L1 und L4 vom 09.–21.08.13.
29.08.2013	Auffälligkeit	keine
16.12.2013	Ereignis	Das Daphnienverhalten in beiden Kammern wird als auffällig beurteilt. Die Daphnien schwimmen dauerhaft am Boden der Kammern.
18.12.2013	Hinweis	Veränderung der Daphnienaktivität im Zeitraum der Emission von Ethylendiamin aus der KA der BASF

MWL4 2013

Datum	Klassifizierung	Auffällige Online-Kenngrößen und / oder Chemische Begleitanalytik
20.01.2013	Auffälligkeit	SAK und Trübung zeigen einen Anstieg
27.01.2013	Hinweis	SAK und Trübung zeigen einen Anstieg
17./18.03.2013	Auffälligkeit	leichter Anstieg von Trübung, SAK und Leitfähigkeit nach Schneeschmelze
23./24.04.2013	Auffälligkeit	keine
19./20.05.2013	Auffälligkeit	Anstieg Trübung und SAK nach Starkregen
28.05.2013	Hinweis	Anstieg Trübung und SAK
25.07.2013	Hinweis	Anstieg Trübung und SAK nach Gewitterregen im Neckar-Gebiet
08./09.08.2013	Hinweis	Zeitgleich Daphtox 1 auf MWL 1 ein „Gelber Alarm“, Anstieg Trübung, Screening-Befund: α -HCH (L1 0,021 $\mu\text{g/L}$ + L4 0,017 $\mu\text{g/L}$), außerdem Befund des Lösungsmittels Tetraglyme auf L1 und L4 vom 09.–21.08.13.
03.09.2013	Auffälligkeit	Trübungsstöße auf L4

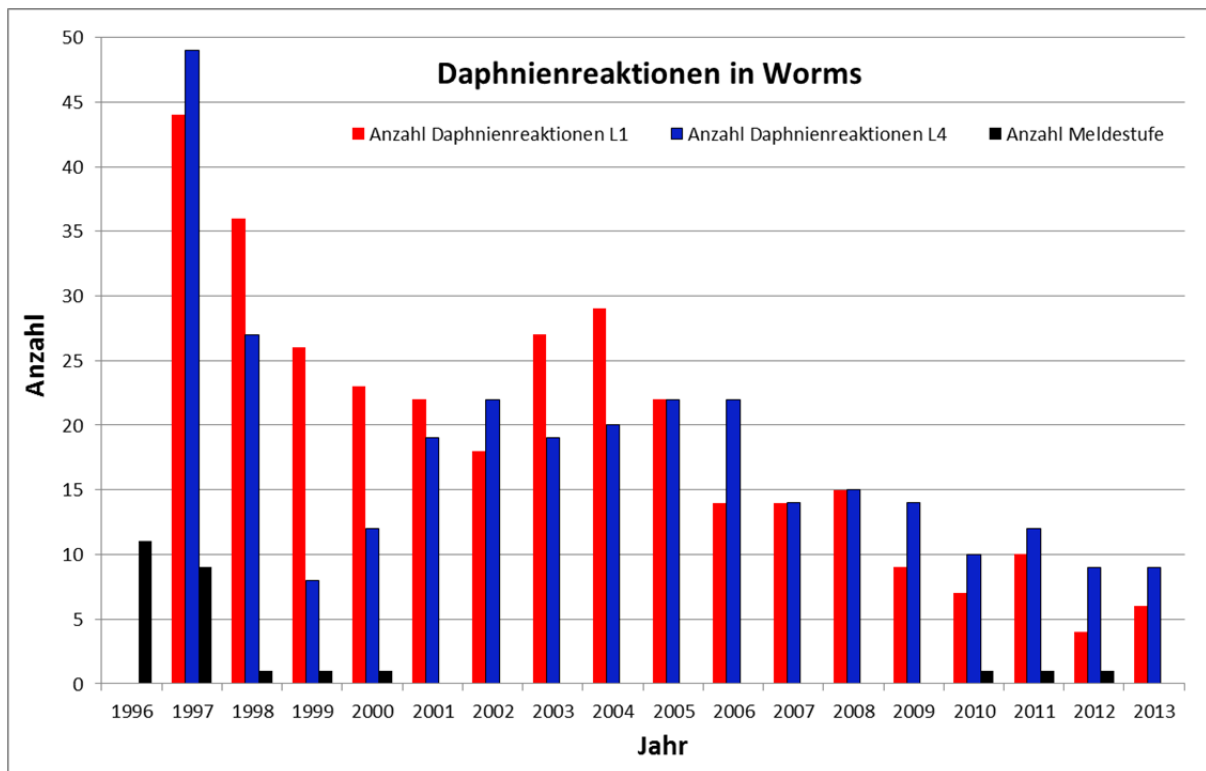


Abb. 1.3.11: Entwicklung der Zahl der Daphnientest-Alarme seit Inbetriebnahme der Station.

1.3.4.1.2 Ausfälle durch Niedrigwasser und technische Probleme

Im Betriebsjahr 2012 sank der Wasserpegel des Rheins nicht unter 100 cm, so dass es keine Betriebsausfälle durch Niedrigwasser auf der hessischen Rheinseite gab.

Zu technischen Ausfällen, durch die die Rufbereitschaft alarmiert wurde, kam es in den Jahren 2012 und 2013 Jahr in beiden Geräten zusammen 15-mal. Meist handelte es sich um schnell zu behobende Probleme, wie Verstopfung des Peltierelements, gelöste Schlauchverbindungen oder Undichtigkeiten, so dass hierdurch keine langen Ausfallzeiten zu verzeichnen waren.

1.3.4.1.3 Alarmklassifizierung

Einer Vereinbarung des damaligen LAWA-Arbeitskreises „Biomonitoring“ folgend, werden die von den kontinuierlichen Biotestverfahren gemeldeten „Alarme“ in vier Klassen eingeteilt. In aufsteigender Relevanz: Auffälligkeit, Hinweis, Ereignis, Meldestufe. Der prinzipielle Zusammenhang mit den Messkurven der Toximeter und sonstigen Messbefunden wird in Anhang 1.5 gezeigt. Nach der Umstellung vom Dynamischen Daphnientest auf die bbe-Daphnientoximeter musste die Definition für die RGS angepasst werden (Abb. 1.3.12).

Biotest-Alarmklassen (Schema)

Validierung durch zweite Messkammer des DTOX und chemisch-physikalische Parameter

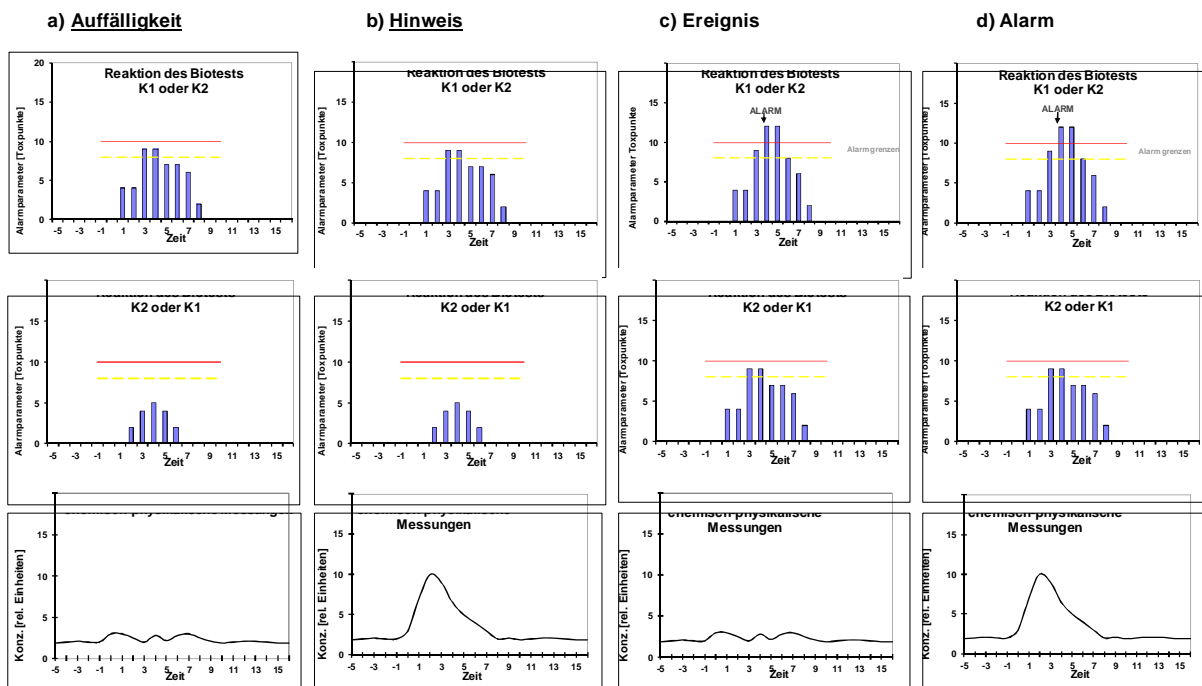


Abb. 1.3.12: Aktuelle Definition der 4 Alarmklassen, wie sie in der Alarmüberwachung mit Daphnientoximetern in der Rheingütestation angewandt werden..

Die mathematischen Überwachungstools *Hinkley-Detektor* und *Standardabweichung* erkennen mit relativ hoher Verlässlichkeit Verhaltensänderungen der Daphnien in den verschiedenen Parameterkurven. Die dabei generierten ToxPunkte aller verwendeten Parameter werden im ToxIndex zeitlich parallel aufsummiert. Hier gibt es zwei Grenzwerte: Bei Überschreitung von **acht** ToxPunkten in einer der beiden Messkammern wird ein **Gelber-Alarm**, bei Überschreitung von **zehn** ToxPunkten in einer der beiden Messkammern ein **Roter-Alarm** ausgelöst. Nur bei Überschreitung des **Roten**-Alarms in einer der beiden Messkammern wird die Rufbereitschaft alarmiert. Wenn bei der Auswertung der gemeldete Alarm durch einen auffälligen Befund in der zweiten Kammer sowie durch Auffälligkeit eines chemisch-physikalischen Parameters oder durch vorliegende Informationen über eine stattgefundenene Rheinverschmutzung validiert werden kann, ist die „**Meldestufe**“ erreicht und der Befund wird den zuständigen Behörden zeitnah mitgeteilt.

Da biologische Systeme immer eine relativ hohe Varianz zeigen, die mathematischen Algorithmen (vor allem bei größerer Streuung der Messwerte) optisch deutlich erkennbare Änderungen manchmal nicht, andererseits aber auch optisch nicht nachvollziehbare Änderungen als signifikante Änderungen diagnostizieren, schließlich technische Probleme in nur einer Kammer (z. B. kein Durchfluss) nicht auszuschließen sind, hat sich in der Praxis die Validierung durch eine parallel betriebene zweite Messkammer als unverzichtbar erwiesen. Hierbei muss die zweite Messkammer zur Klassifizierung zum Ereignis oder zum Alarm mindestens den gelben Grenzwert überschrei-

ten. Zur Klassifizierung Hinweis oder Auffälligkeit genügt eine optisch deutlich sichtbare Reaktion.

Diese Vorgehensweise erlaubt bei relativ großer Empfindlichkeit der Daphnien-Testsysteme, die Anzahl der Fehlalarme möglichst gering zu halten bzw. auch „falsche Alarme“ zu erkennen.

1.3.4.1.4 Daphnientoximeter II

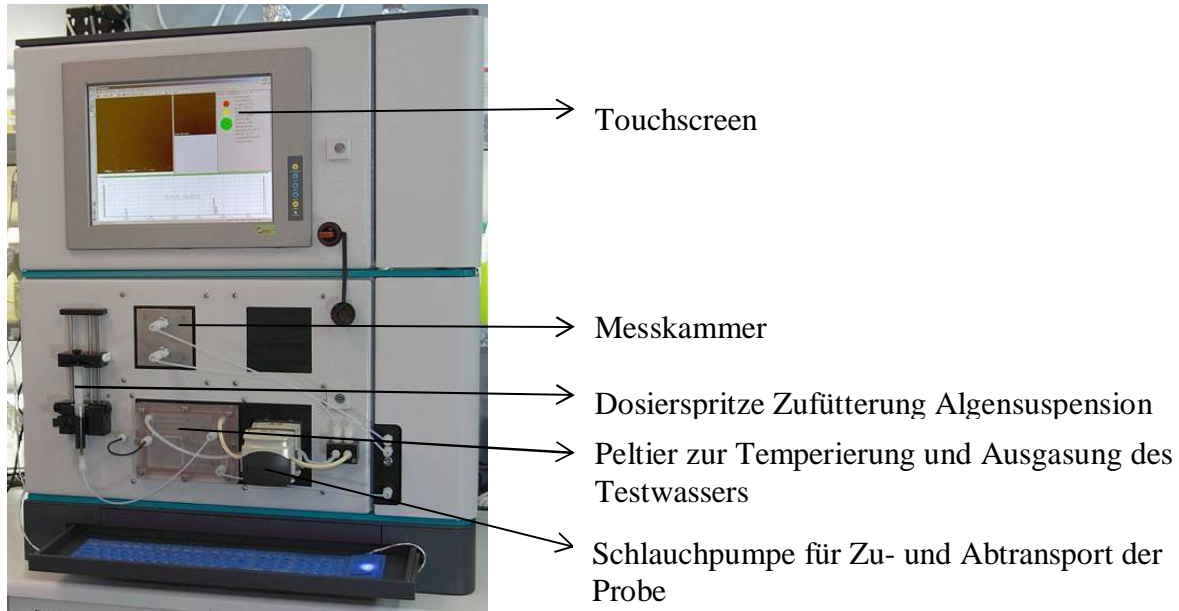


Abb. 1.3.13: Der neue Daphnientoximeter II der Fa. bbe-Moldaenke

Im Oktober 2012 wurde ein neues Daphnientoximeter II der Firma bbe Moldaenke beschafft und in Testbetrieb genommen, das aus finanziellen Gründen zunächst mit nur einer Messkammer ausgestattet war. Im Laufe des Betriebsjahres 2013 sollte dieses Gerät der neuesten Generation das inzwischen technisch veraltete Gerät der Messwasserleitung 4 (Baujahr 1999) in der Online-Überwachung ersetzen. Dafür war eine Test- und Einfahrzeit von etwa 6 Monaten eingeplant. In dieser Zeit sollte der praktische Betrieb an den Standort Worms angepasst und die bisher mit zwei Kammern praktizierte Alarmklassifizierung für nur eine Kammer angepasst werden.

Im praktischen Betrieb zeigten sich jedoch eine ganze Reihe von Problemen, die einen Betrieb des neuen Einkammer-Gerätes in der Online-Überwachung nicht ratsam erscheinen ließen.

Im parallelen Betrieb des neuen Daphnientoximeter II mit dem online laufenden Dynamischen Daphnientest zeigte sich immer wieder die Notwendigkeit einer zweiten Kammer. Nur mit zwei Kammern können Alarme abgesichert, „falsche“ Alarme reduziert werden.

Die Aufgabe der RGS, „zeitnah“ auf Veränderungen im Gewässer zu reagieren, lässt nicht viele Möglichkeiten, auf andere Parameter zur Validierung zurückzugreifen. Diese wären in der RGS: Temperatur, pH, Sauerstoff, Leitfähigkeit, SAK und Trübung. Das GC-MS Screening ist keine Messung die in Maßstab der Biotestgeräte als „zeitnah“ definiert werden kann. Der Algentest rea-

giert auf ein gänzlich anderes Stoffspektrum und ergänzt daher den Daphnientest auf Messwasserleitung 1, kann aber in der Regel nicht zur Validierung eines Daphnienalarms herangezogen werden.

Als Fazit wurde beschlossen, die Einbindung des neuen Gerätes in die Online-Überwachung erst zu vollziehen, wenn die Aufrüstung auf zwei Kammern erfolgt ist (*Anm.: Das ist im Laufe des Jahres 2014 erfolgt*). Der geplante Kauf eines zweiten Gerätes wurde bis auf weiteres verschoben. Von der praktischen Seite ist der Wartungsaufwand beim Daphnientoximeter II etwas reduziert, jedoch ist der Testaufbau des neuen Gerätes übersichtlicher, so dass vor allem die Rufbereitschaft besser den Betriebszustand beurteilen bzw. Wartungs- oder Reparaturarbeiten vornehmen kann. Die Anpassung an den Standort Worms dauerte Ende 2013 noch an.

1.3.4.2 Algentest



Abb. 1.3.14: 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

Seit 1997 wird der DF-Algentest in der RGS betrieben und ständig weiter optimiert. Der Biotest überwacht das Rheinwasser der Messwasserleitung 1 (linke Rheinseite). Als Testorganismus wird derzeit die Alge *Chlamydomonas reinhardtii* eingesetzt, die sehr empfindlich auf Herbizide reagiert. Als Referenzchemikalie wird das Herbizid Diuron ($c = 10 \mu\text{g/L}$) eingesetzt.

Bei der Überwachung der MWL 1 mit dem DF-Algentest wurde **2012 kein Alarm der Meldstufe** detektiert (2011:0, 2010: 0; 2009: 0; 2008: 3; 2007: 1; 2000-2006: 0; 1999: 1 Alarm). Es konnten zwei Auffälligkeiten nachgewiesen werden.

Im Jahr **2012** kam es immer wieder zu Ausfällen des DF-Algentests. Insgesamt kam es zu 24 Ausfalltagen aufgrund von Systemabstürzen und technischen Problemen.

Bis zum April des Jahres gab es insgesamt 13 Systemabstürze (2011: 6 Systemabstürze). Als Maßnahmen wurde ein Zählerbaustein auf der Computerplatine erneuert, und am 19.04.2012 wurde ein neuer Rechner installiert.

2012 kam es zu 13 technisch bedingten Alarmen (2011: 13). Die technischen Alarme beruhten auf Pumpen- und Schlauchproblemen. Zudem gab es häufiger Probleme mit Undichtigkeiten zwischen der Dunkelkammer und der Photomultipliereinheit. Dies hatte zur Folge, dass der DF-Algentest öfters für ein bis 2 Tage außer Betrieb genommen werden musste, damit das System trocknen konnte.

Insgesamt nahmen die technischen Probleme 2012 zu, und die Behebung der Probleme wurde immer zeit- und kostenintensiver.

Auch **2013** wurde bei der Überwachung der MWL 1 mit dem DF-Algentest **kein Alarm der Meldestufe** detektiert (2012:0, 2011:0, 2010: 0; 2009: 0; 2008: 3; 2007: 1; 2000-2006: 0; 1999: 1 Alarm). Es konnten vier Auffälligkeiten nachgewiesen werden.

Im Jahr **2013** kam es zu weniger technischen Ausfällen des DF-Algentests als im Jahr 2012.

2013 kam es zu 7 technisch bedingten Alarmen (2012: 13) und drei Fehlalarmen. Die technischen Alarme beruhten auf Pumpen- und Schlauchproblemen.

Aufgrund der zunehmenden hardwaretechnischen Probleme mit dem DF-Algentest und des inzwischen nicht mehr gewährleisteten Supports durch den Hersteller wurde im Dezember 2013 ein bbe-Algentoximeter angeschafft, das in den Folgemonaten eingearbeitet werden sollte, um dann im Laufe des Jahres 2014 den DF-Algentest zu ersetzen.

ABSCHNITT 2

ORGANISCHE SPURENSTOFFE (ANALYTIK) UND GC/MS-SCREENING

2.1 ORGANISCHE MIKROVERUNREINIGUNGEN

2.1.1 Messwerte des Routine-Programms 2012 und 2013 (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 2007-2014 der IKSR“ ausreichende Probenfrequenz gewährleistet. Insgesamt fanden 51 organische Einzelstoffe Eingang in das Messprogramm (Tab. 2.1).

Tab. 2.1: Stoffkategorien des RGS-Messprogramms 2012/2013 (vgl. Tabelle Anhang 2.1.1).

	Anzahl Substanzen		Anzahl > BG		Analyselabor	Anhang im Tätigkeitsbericht
	2012/2013	2012	2013			
Komplexbildner	3	3	3	LUWG	2.1.2, 2.1.3	
Leichtflüchtige Kohlenwasserstoffverbindungen	5	4	4	LUBW	2.1.2, 2.1.4	
Schwerflüchtige Einzelstoffe	15	4	7	LUWG, TZW, LUBW	2.1.2, 2.1.5, 2.1.8	
Triazine	3	0	0	LUWG	2.1.2, 2.1.6	
Phenylharnstoffe	3	0	0	LUWG	2.1.2, 2.1.6	
Phenoxyalkancarbonsäuren	4	1	0	LUWG	2.1.2, 2.1.6	
Amin- und Anilin-Verbindungen	4	0	0	TZW	2.1.2	
Chlorpestizide	3	0	0	LUBW	2.1.2, 2.1.6	
PAK	8	7	7	LUBW	2.1.2, 2.1.7	
Phenole	3	1	1	LUBW	2.1.2, 2.1.9	
Summe	51	20	22			

Davon wurden **2012 20** und **2013 22** Stoffe mindestens einmal über der Bestimmungsgrenze nachgewiesen, während die übrigen Stoffe niemals gefunden werden konnten.

Darüber hinaus erfasste das Labor der LUBW im Rahmen von Sonderuntersuchungen 84 (2012) bzw. 67 (2013) weitere Stoffe, von denen 18 (2012) bzw. 15 (2013) mit Befunden oberhalb der Bestimmungsgrenze vermerkt wurden (Tab. 2.2).

Tab. 2.2: Stoffkategorien des LUBW-Sondermessprogramms 2012/13 (vgl. Tabelle Anhang 2.1.1).

Kategorie	Anzahl Substanzen		Anzahl > BG		Analyselabor	Anhang im Tätigkeitsbericht
	2012	2013				
Leichtflüchtige Kohlenwasserstoffverbindungen	17	17	5	2	LUBW	2.1.2, 2.1.4
Chlororganika	26	26	0	2	LUBW	2.1.2, 2.1.5
PAK	10	10	8	9	LUBW	2.1.2, 2.1.7
Bromierte Diphenylether (BDE)	17	---	0	0	LUBW	---
Phenole	14	14	4	2	LUBW	2.1.2, 2.1.9
Summe	84	67	17	15		

In den Tabellen Anhang 2.1. und 2.2 sind alle Stoffe zusammengefasst, die an den Messstellen in der Rheingütestation Worms gefunden wurden. Die Diagramme veranschaulichen die Befunde (*Komplexbildner* (Anhang 2.1.3), *leichtflüchtige Einzelstoffe* (Anhang 2.1.4), *schwerflüchtige Einzelstoffe* (Anhang 2.1.5, 2.1.8), *Phenole* (Anhang 2.1.9) und *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 2012 und 2013 mit 2011

2.1.2.1 **Komplexbildner**

Die EDTA-Konzentration bewegte sich 2012 und 2013 etwas unter dem Niveau der meisten Vorjahre (Mittelwert 2013: 3,0; 2012: 3,1; 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 0,5 bzw. 0,6 µg/L) waren noch weiter gesunken (2011: 1,2; 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 2.1.1, 2.1.2, 2.1.4). Sechs dieser Stoffe wurden täglich untersucht (Abb. 2.1.1, 2.1.2) und dabei immer wieder einmal in Konzentrationen über der Bestimmungsgrenze (BG) gefunden. Die Konzentrationsspitzen bei MTBE und ETBE waren gegenüber den Vorjahren weiter gesunken, dennoch gibt es eine deutliche Grundbelastung. Auffällig waren die 4 o-Xylol-Konzentrationsspitzen 2013 in Leitung 4.

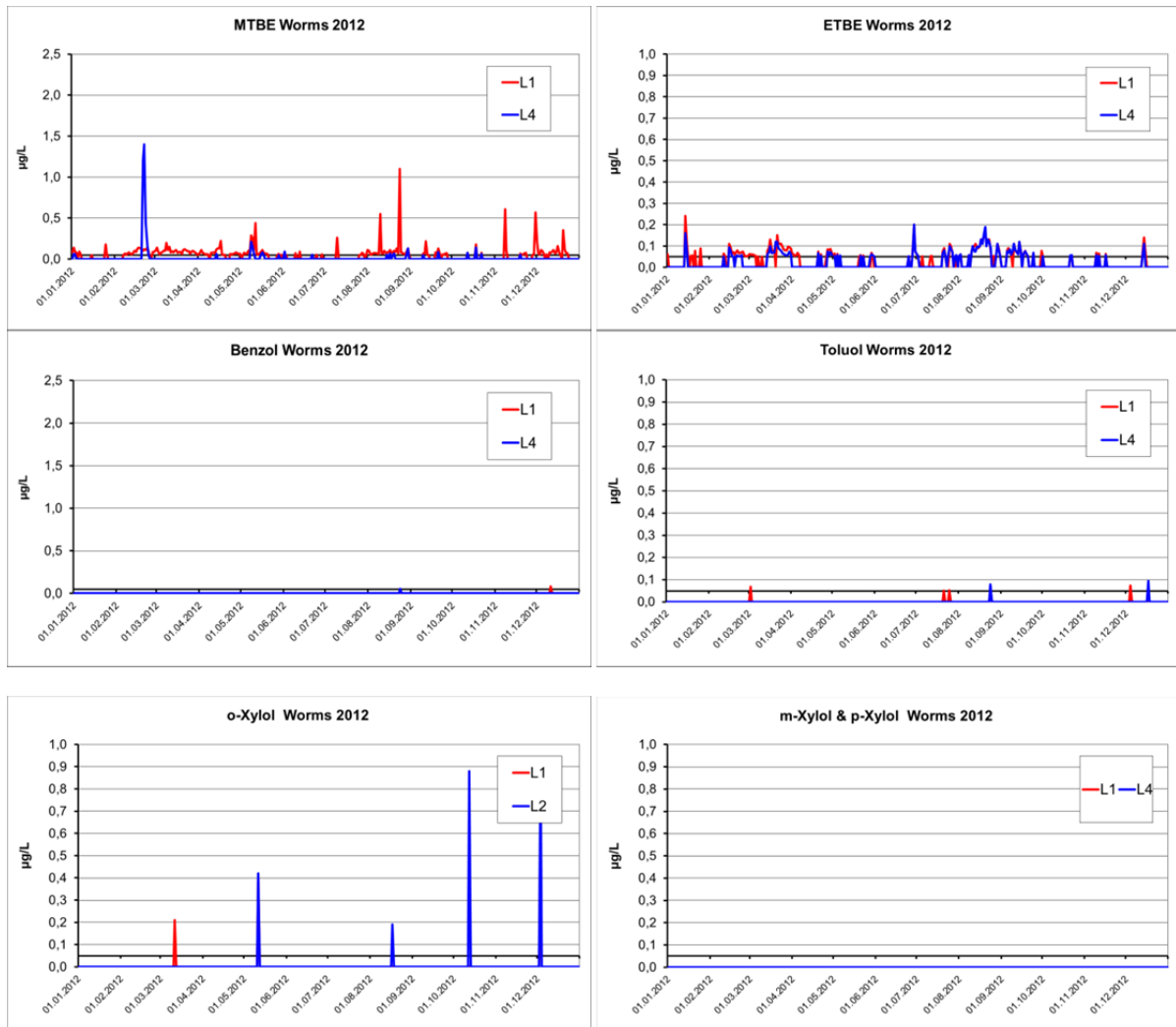


Abb. 2.1.1: Tägliche Werte für 6 leichtflüchtige Substanzen an der Messstelle Worms 2012 (L1: linkes Ufer, L4: rechtes Ufer).

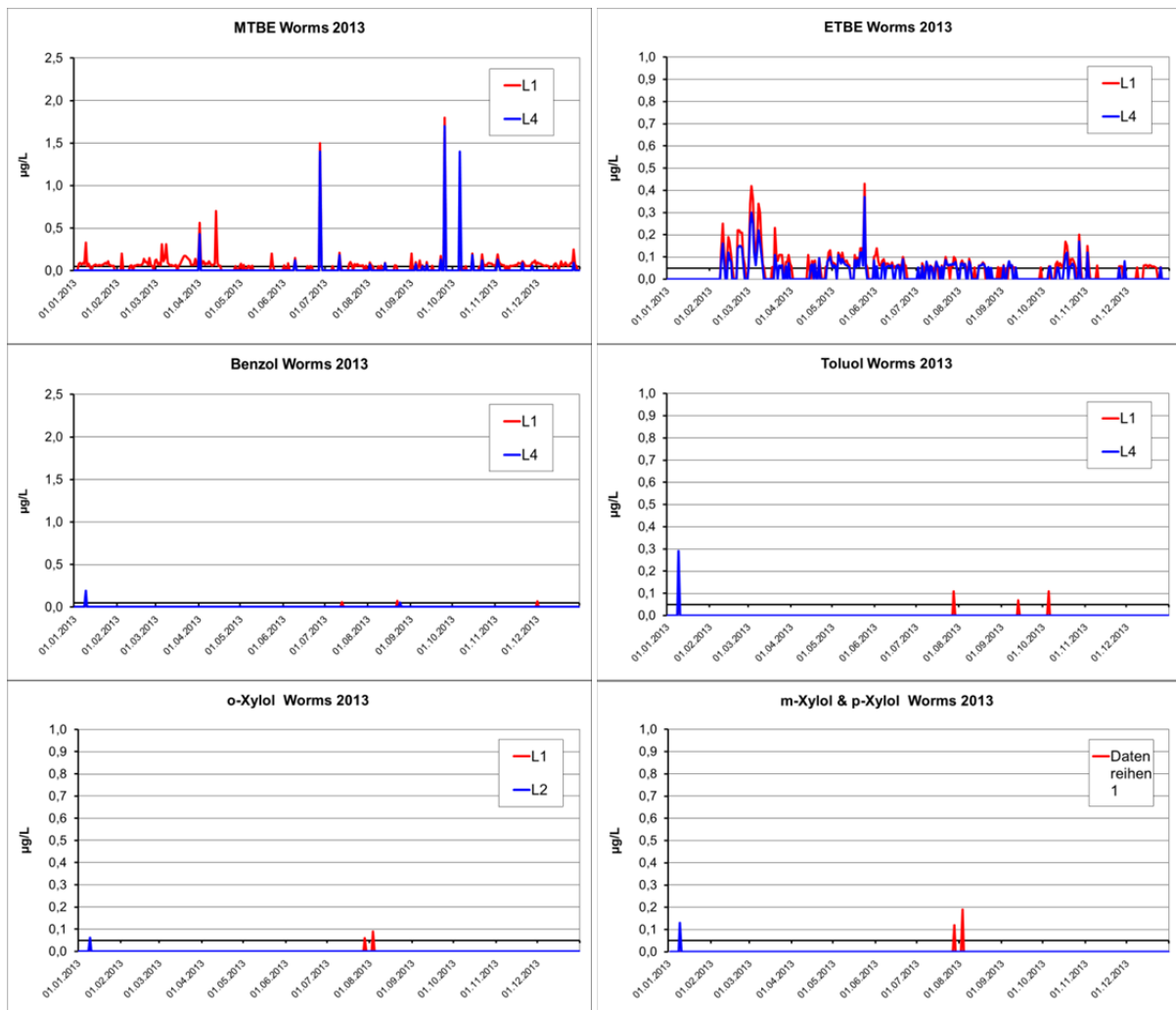


Abb. 2.1.2: Tägliche Werte für 6 leichtflüchtige Substanzen an der Messstelle Worms 2013 (L1: linkes Ufer, L4: rechtes Ufer).

Im Rahmen der Überblicksüberwachung (E28) wurden 2012 (n=9) bzw. 2013 (n= 6) (vgl. 2006 13, 2007 11; 2008 9; 2009 7; 2010 10; 2011 9) folgende weitere Substanzen in Konzentrationen > BG gefunden: Benzol, Dichlormethan, Trichlormethan, Tetrachlormethan, Tetrachlorethen, Tribrommethan, Vinylchlorid und vor allem MTBE und ETBE (Anhang 2.1.4).

2.1.2.3 Schwerflüchtige organische Einzelsubstanzen, PAK, Phenole, BDE

Regelmäßig wurden zwischen 20 und 50 gängige Industriechemikalien untersucht. Die Messergebnisse der vergangenen Jahre sind in der Tab. 2.3. zusammengefasst. Alle positiven Befunde lagen nur geringfügig über der Bestimmungsgrenze und damit i. d. R. auch deutlich unter 0,1 µg/L.

Tabelle 2.3: Zahl der Befunde > BG in den verschiedenen Messjahren. Alle nicht genannten Stoffe waren stets < BG.

	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013
2,4-Dimethylanilin		1							
2,5-Dimethylanilin		1							
2,6-Dimethylanilin		1							
1,2-Dichlorbenzol			3	3	1	1			
1,3-Dichlorbenzol				2					
1,4-Dichlorbenzol			1	4					
1,2,4-Trichlorbenzol			1		3	1	1		2
Hexachlorbutadien						1			
3,4-Dichloranilin						1	2		

Die standorttypischen, weil von der nahe gelegenen Industrie produzierten Stoffe TPPO, TCEP und TCPP wiesen dagegen weiterhin relativ hohe Konzentrationen auf (Anhang 2.1.2, 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 2012 und 2013 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 mit 0,024 µg/L für Fluoranthen 2013 gemessen.

Die untersuchten *Phenole* sowie die *bromierten Diphenylether (BDE)* blieben bis auf vereinzelte Ausnahmen (insbes. 4-Chlorphenol am 06.02.2012: 0,16 µg/L!) in den meisten Proben unter der Bestimmungsgrenze.

Nach dem Industrieunfall 2009 wurde auch 2012 und 2013 täglich Methylisothiocyanat überwacht. Weitaus die meisten Analysenergebnisse lagen unterhalb der Bestimmungsgrenze von 0,1 µg/L (Abb. 2.1.3).

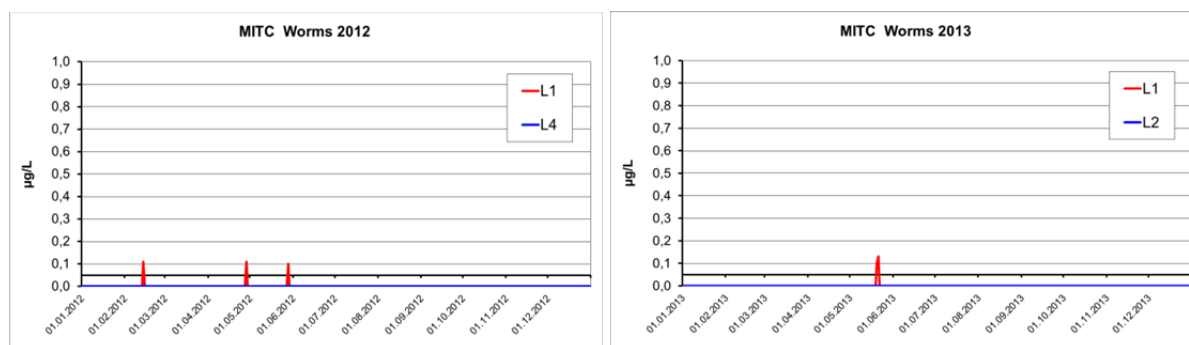


Abb. 2.1.3: Tägliche Werte für Methylisothiocyanat (MITC) an der Messstelle Worms 2012 und 2013 (L1: linkes Ufer, L4: rechtes Ufer).

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 wieder 3 PSM tlw. über der BG gefunden: Mecoprop, Diuron, Isoproturon. 2012 dagegen gab es nur einen deutlich positiven Befund: 2,4-D (0,10 µg/L am 06.02.2012). 2013 wurden 3 Wirkstoffe bzw. deren Metabolite gefunden: AIPA, α-HCH und β-HCH (jeweils im Herbst) (Anhang 2.1.2, 2.1.6).

Als einziger Arzneimittelwirkstoff wurde Carbamazepin (Antiepileptikum) 2012 dreimal und 2013 zweimal > BG festgestellt (Anhang 2.1.2, 2.1.8).

2.1.3 Vergleich mit den Umweltqualitätsnormen (UQN) nach EU-WRRL bzw. OGeV²

Eine Reihe der 2012 und 2013 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 festgelegt haben. Die Tabelle 2.3 (S. 41) stellt die Befunde und diese UQN nebeneinander und ermöglicht so eine vorläufige Bewertung. Bei allen untersuchten Substanzen war die jeweilige UQN stets, zum größten Teil deutlich, unterschritten.

² Bundes-Verordnung zum Schutz der Oberflächengewässer (Umsetzung der EU-Richtlinie 2008/195/EG über Umweltqualitätsnormen im Bereich der Wasserpolitik – sog. EU-Richtlinie über prioritäre Stoffe)

Tab. 2.3: Vergleich der Konzentrationen der prioritären bzw. prioritären gefährlichen Stoffe (gem. EU-WRRL) sowie Substanzen der Rheinstoffliste 2011 (gem. IKS-R-Beschluss) mit der jeweiligen Umweltqualitätsnorm (UQN) der Verordnung zum Schutz der Oberflächengewässer OGWV vom 20.07.2011 (HW=Höchstwert; n. a. = nicht anwendbar).

		Messwert in µg/L				UQN in µg/L		Bewertung	
prioritäre (gefährliche) Stoffe									
EU-Nr.		Jahres-MW		Höchstwert		Jahres-MW	HW		
		2012	2013	2012	2013			2012	2013
2	Atrazin	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	0,6	2,0		
4	Benzol	< 0,02	< 0,02	0,04	0,03	10	50		
10	1,2-Dichlorethan	< 0,03	< 0,03	< 0,03	< 0,03	20	n. a.		
11	Dichlormethan	0,05	0,12	0,07	0,19	20	n. a.		
13	Diuron	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	0,2	1,8		
14	Endosulfan □-Endosulfan	< 0,002	< 0,002	< 0,002	< 0,002	0,005	0,01		
16	Hexachlorbenzol	< 0,002	< 0,002	< 0,002	< 0,002	0,01	0,05		
17	Hexachlorbutadien	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	0,1	0,6		
18	HCH □-HCH	< 0,002	< 0,002	< 0,002	< 0,002	0,02	0,04		
19	Isoproturon	< 0,04	< 0,04	< 0,04	< 0,04	0,3	0,3		
24	4-Nonylphenol	< 0,006	< 0,006	< 0,006	< 0,006	0,3	2,0		
25	para-tert.-Octylphenol	< 0,006	0,007	< 0,006	0,007	0,1	n. a.		
26	Pentachlorbenzol	< 0,002	< 0,002	< 0,002	< 0,002	0,007	n. a.		
27	Pentachlorphenol	< 0,006	< 0,006	< 0,006	< 0,006	0,4	1		
29	Simazin	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	1	4		
29a	Tetrachlorethen	0,03	0,04	0,02	0,04	10	n. a.		
29b	Trichlorethen	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	10	n. a.		
31	Trichlorbenzole	< 0,002	< 0,002	< 0,002	0,003	0,4	n. a.		
32	Trichlormethan	0,02	0,02	0,02	0,05	2,5	n. a.		
Substanzen der Rheinstoffliste 2011, für die UQN existieren									
		Jahres-MW		Höchstwert		UQN OGWV			
		2012	2013	2012	2013	Jahres-MW		2012	2013
	Bentazon	< 0,03	< 0,03	< 0,03	< 0,03	0,1			
	4-Chloranilin	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	0,05			
	Chlortoluron	< 0,04	< 0,04	< 0,04	< 0,04	0,4			
	Mecoprop (MCP)	< 0,03	< 0,03	< 0,03	< 0,03	0,1			
	MCPA	< 0,03	< 0,03	< 0,03	< 0,03	0,1			

2.2 GC/MS-SCREENING

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

Im Jahr 2012 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. Thermofischer/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 potentielle Konzentrationen die Orientierungswerte nach WAP erreichen. Entsprechend der Vereinbarungen in der IKSER-Expertengruppe Sana wurden die n-Chloralkane durch *1,4-Dibrombenzol D4* und ¹³C-*Coffein* als interne Standards ersetzt und die Konzentrationsberechnungen der Analyten spezifisch diesen Standards entsprechend festgelegt. Wiederfindungsraten und Responsefaktoren wurden vereinbarungsgemäß 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)

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 Station vorgehalten.

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

2.2.3 Ergebnisse 2012

Auffälligkeiten an MWL 1:

Die 2011 seitens des Emittenten als *alpha-Ionon-Hydrat* bezeichnete Substanz wird nach wie vor in der Größenordnung bis 0,5 µg/L im täglichen Screening detektiert. Im Laufe des Jahres 2012 änderte sich diese Konzentration und die der gleichzeitig in geringerem Maße mit emittierten Stoffe sehr ähnlicher molekularer Zusammensetzung nur unwesentlich.

In der 24-h-Mischprobe vom 05.02. auf den 06.02.2012 (jeweils 6 bis 6 Uhr) trat singulär N-Methyl-2-Pyrrolidon („NMP“; CAS-Nr. 872-50-4) in einer abgeschätzten Konzentration von 0,5 µg/L auf. Auffällig hierbei ist, dass der Stoff am Vortag und am Folgetag selbst in Spuren nicht detektiert werden konnte. Die Analysen deckten sich mit einer Emissionsmeldung seitens der BASF aufgrund eines defekten Wärmetauschers einer Produktionsanlage. Die Leckage wurde sehr zeitnah erfolgreich behoben.

Zwischen 03.03. und 09.03.2012 wurde ein nicht näher identifizierbarer Stoff detektiert, wobei gleich zu Beginn eine Konzentration von 1,3 µg/L, am 04.03. das Maximum bei 1,7 µg/L und in den Folgetagen das sukzessive Abklingen festgestellt wurde. Die Rückfrage beim potenziellen Emittenten ergab eine Bestätigung der Befunde – eine konkrete Quelle der Belastung auf dem Firmengelände konnte nicht ermittelt werden. Der Versuch einer Stoffbestimmung per massenspektrometrischer Bibliothekssuche war wenig zufriedenstellend. Es handelte sich wahrscheinlich um ein Trimethylbenzol, dessen zusätzliche Seitenkette eine oder mehrere Ketogruppe/n enthält. In einer ähnlichen Welle vom 08. bis 13.03.2012 wurde eine Substanz ermittelt, die auch auf Nachfrage im Ablauf der KA BASF ermittelt wurde. Die RGS identifizierte diese Substanz als 2,2-Dimethylocta-3,4-dienal (CAS-Nr. 590-71-6), andere Analytiker schlagen als Stoffbezeichnung 3,6-Dimethyloctin-3,6-diol vor. Eine eindeutigere Identifizierung wäre mit erheblichem Mehraufwand verbunden. Die Maximalkonzentration lag am 10.03. bei 1,1 µg/L. Insgesamt lässt sich für Anfang März eine große Gesamtheit organischer Mikroverunreinigungen an der MWL 1 feststellen, die im Laufe der Betriebsjahre der RGS wiederholt beobachtet wurden. Die Einzelkonzentrationen sind eher gering.

Die Substanz Triphenylphosphinoxid („TPPO“; CAS-Nr. 291-28-6) wurde im Gegensatz zu 2011 im Jahr 2012 nur einmalig auffällig: Zwischen 19. und 22.04 trat eine scharfe Konzentrationswelle (bestätigter Hinweis auf einen nahen Emittenten) auf, die mit 2,2 µg/L am 19.04. ihr Maximum erreichte und rasch wieder abklang (nicht mehr nachweisbar ab 22.04.) Eine Meldeschwelle wurde nicht erreicht.

Die Information per Fax seitens des Emittenten und das Screening der RGS konnten am 12. und 13.09.2012 rein analytisch problemlos zur Deckungsgleiche gebracht werden, wobei die per Fließzeitenmodell berechnete Konzentration (der Realität nahekommend) erwartungsgemäß aufgrund der Struktur des Stoffes (Cyclododecanon; „CDon“, CAS-Nr. 830-31-7) deutlich höher als die methodisch bedingte abgeschätzte Konzentration von 1 µg/L ausfiel.

Ab Mitte Oktober 2012 enthielten die Screeningchromatogramme bei der Retentionszeit 4,52 min einen Peak, der offensichtlich aus Überlagerungen mehrerer Stoffe resultierten. Als eine der Substanzen war ein Xylol identifizierbar. Die andere Substanz oder anderen Substanzen entzogen sich einer belastbaren Identifikation – eine Verunreinigung der chromatographischen Trennsäule ist denkbar. Die Rücksprache mit der BASF ergab keinen Hinweis auf eine erhöhte Belastung mit aromatischen zyklischen Kohlenwasserstoffen in deren KA-Ablauf. Auffällig war der bis ins Jahr 2013 andauernde Konzentrationsbogen, der zum Berichtszeitpunkt gerade am Abklingen ist ($c < 0,1 \mu\text{g/L}$).

Ab Anfang November war eine Welle von 2-Amino-N-methylbenzamide (CAS-Nr. 4140-08-6) zu beobachten, die am 6.11. mit kleinsten Konzentrationen begann (berechnet $< 0,03 \mu\text{g/L}$) und am 10.11. mit $0,28 \mu\text{g/L}$ ihr Maximum hatte. Ab 14.11. lagen die Konzentrationen unter $0,1 \mu\text{g/L}$, und ab 21.11. war die Substanz selbst in Spuren nicht mehr nachweisbar. Die stoffliche Identifikation per massenspektrometrischer Bibliothekssuche wies eine selten gute Qualität auf, womit man mit an Sicherheit grenzender Wahrscheinlichkeit von der Richtigkeit der Identifikation ausgehen darf. Die geringen bis sehr geringen Konzentrationen erübrigten die Rücksprache mit dem potentiellen Emittenten.

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 Triacetamin (2,2,6,6-Tetramethyl-4-piperidon, „TAA“; CAS-Nr.: 826-36-8). Der Jahresverlauf 2012 ist geprägt von längeren Phasen, in denen TAA nicht auftritt und somit nicht detektiert werden kann, und einer kürzeren Phase Anfang des Jahres mit erhöhten Konzentrationen, bei einem Maximum im Berichtszeitraum von $19,5 \mu\text{g/L}$ am 16. Februar (siehe Abb. 2.2.1). Bei hohen Konzentrationen des TAA lassen sich erneut verschiedene Begleitstoffe aus der Stoffgruppe der HALS und anderer zur HALS-Gruppe gehörender cyclischer Stickstoffverbindungen (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. Der Konzentrationsverlauf des TAA spiegelt sich u. a. wider im außentemperaturbedingten Einfluss der Leistungsfähigkeit der biologischen Stufe der Kläranlage BASF Lampertheim; bei niedrigen bis sehr niedrigen Temperaturen werden durch das Screening die eher hohen Werte detektiert, wie es sich Ende 2012 erneut beobachten ließ.

Am 15.02.2012 wurde mit $8,5 \mu\text{g/L}$ eine vergleichsweise sehr hohe Konzentration an Triisobutylphosphat („TiBP“, CAS-Nr. 126-71-6) abgeschätzt, wobei die Werte sukzessive innerhalb der Folgewoche unter $0,1 \mu\text{g/L}$ sanken. Aufgrund des scharfen Konzentrationsanstiegs (Vortageswerte $< 0,1 \mu\text{g/L}$) ist von einer Nahbereichseinleitung auszugehen. Gemäß vereinbartem Meldekonzept wurde die Meldestufe „Rote Lampe“ ausgegeben, da die Immission trotz intensiver Recherchen nicht eindeutig zugeordnet werden konnte.

Im Monatsübergang Ende Mai/Anfang Juni trat eine langgezogene Welle (Anstieg über 5 Tage mit einem Maximum von $2,3 \mu\text{g/L}$ am 25./26.5.; Abklingen über mehr als 2 Wochen bis Errei-

chen einer Größenordnung von ca. 0,1 µg/L) eines Stoffes auf, der zwar auch in den Vorjahren sporadisch detektiert werden konnte, aber sich bis dato einer genauen Identifikation entzieht. Aufgrund der massenspektrometrischen Analyse dürfte mit hoher Wahrscheinlichkeit ein zyklisches Stickstoffderivat vorliegen, das auch ein Teil der „HALS“ (s. o.) darstellt und somit der Emission der Kläranlage BASF Lampertheim zugeordnet werden könnte. Möglicherweise handelt es sich um einen Adaptionsvorgang der biologischen Klärstufe auf eine Produktionsumstellung im Werk.

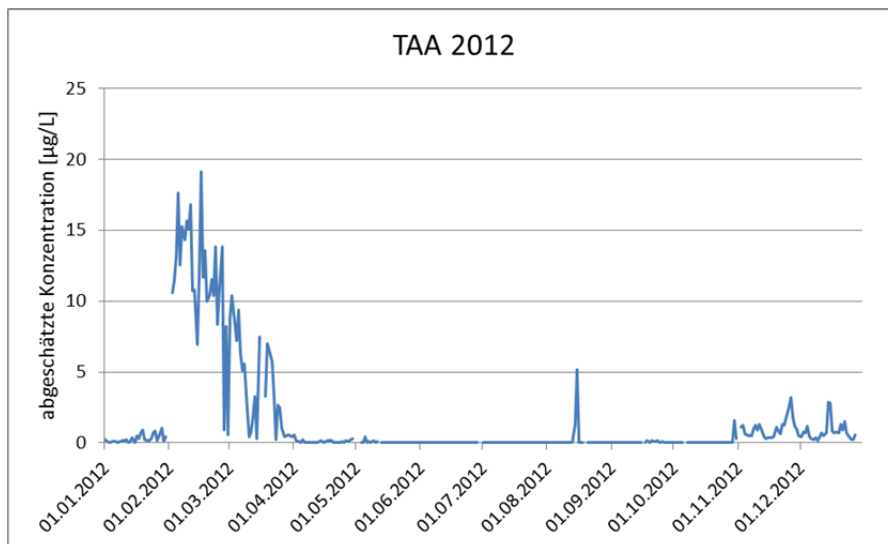


Abb. 2.2.1: Verlauf der abgeschätzten Triacetoneamin-Konzentrationen im GC/MS-Screening 2012 (MWL 4).

Auffälligkeiten gleichzeitig an MWL 1 und MWL 4 (=Hinweis auf nicht durch nahe Emittenten verursachte Gewässerverunreinigungen)

Beim Jahreswechsel 2011/2012 wurde an beiden Uferentnahmestellen eine über 10 Tage langsam ansteigende Konzentrationswelle an Butylhydroxytoluol („BHT“; CAS-Nr. 128-37-0) mit Maxima von 2,1 µg/L (rechtsrheinisch) bzw. 1,4 µg/L (linksrheinisch) am 30./31.12.2011 detektiert. Schnell sinkend wurden dann am 03.01.2012 beidseitig Werte < 0,1 µg/L ermittelt. Da BHT ein weit verbreiteter Zusatzstoff unterschiedlichster Einsatzgebiete ist, ließ sich ein Emittent nicht zuordnen. In den Proben vom 24. auf 25.05. wurde der Leichtflüchter Xylol mit Maxima von 0,7 µg/L (linksrheinisch) und 0,3 µg/L (rechtsrheinisch) detektiert. Aufgrund der massenspektrometrischen Bibliothekszuordnung zum einem Reinstoff als Standard handelte es sich mit großer Wahrscheinlichkeit um das Stellungsisomer para-Xylol (CAS-Nr. 106-42-3). Aufgrund geringer Konzentrationen < 1 µg/L wurden keine Folgemaßnahmen veranlasst.

Zwischen 22. und 26.05.2012 (und darüber hinaus; s. u.) wurde per Screening das Pflanzenschutzmittel Metolachlor mit einem Konzentrationsmaximum in der 24-h-Mischprobe vom 24. auf 25.05. von 1,2 µg/L (li) und 0,9 µg/L (re) erfasst. Da für PSM die niedrige Meldeschwelle von 0,3 µg/L laut WAP vorliegt, die schon am Vortag überschritten war, wurde am 24.05. entspre-

chend „rote Lampe“ gemeldet. Aufgrund des weiteren Verlaufs der Werte der Rheingütestation und der anderen Labore rheinaufwärts und rheinabwärts und aufgrund der vorerst unklaren Zulassungssituation in Deutschland und Frankreich wurde mit der hiesigen Analytik ein sehr intensiver behördlicher Vorgang angestoßen, der u. a. in einem umfangreichen und an neuen Erkenntnissen reichhaltigen Bericht des RGS-Stationsleiters mündete, der Eingang in den IKSR-Bericht Nr. 205 fand (Warn- und Alarmplan Rhein – Meldungen 2012). Die nachgeschaltete, noch nicht vorhandene und vom TZW Karlsruhe wegen der RGS-Anfrage hin und sehr zeitnah neu entwickelte instrumentelle Analyse ergab eindeutig, dass es sich um das zugelassene Enantiomer S-Metolachlor (CAS-Nr. 87392-12-9) handelte. Der großflächige Eintrag des Enantiomers S-Metolachlor ließ sich per Screening und Laboranalysen entlang der Rheinschiene noch über einen längeren Zeitraum beobachten, wenn auch in Konzentrationsbereichen deutlich unterhalb 0,1 µg/L.

Von weiteren zeitgleichen Befunden an den beiden ufernahen Messstellen der RGS kann im Jahr 2012 nicht berichtet werden.

2.2.4 Ergebnisse 2013

Auffälligkeiten an MWL 1

Im Sommer 2013 wurden ab Mai meist geringe, aber nachweisbare Konzentrationen an 2,6-Dimethylanilin (CAS-Nr. 87-62-7) beobachtet. Diese „Dauerbelastung“ erfuhr Ende Juli / Anfang August ein Maximum mit dem Höchstwert von 1,8 µg/L in der Probe vom 20. auf den 21.07.2013. Mit der Probe vom 3. auf 04.08. wurde die Beobachtungskonzentration von 0,1 µg/L wieder unterschritten. Da der Emittent bekannt ist, wurde kein Orientierungswert nach WAP tangiert und somit auch keine Meldung abgesetzt.

In der 24-h-Mischprobe vom 16. auf 17.08.2013 wurde mit 5,8 µg/L ein solitär stehender ungewöhnlich hoher Wert an Triphenylphosphinoxid („TPPO“ CAS-Nr. 791-28-6) gemessen. Der Tageswert davor lag mit 0,04 µg/L in der Nähe der Bestimmungsgrenze – und die Werte danach (17./18.08.: 0,7 µg/L; 18./19.08.: 0,4 µg/L; 19./20.08.: 0,2 µg/L; danach kleiner 0,1 µg/L) zeigten eine rasche Abnahme der Konzentration, was auf eine Nahemission hindeutet. Die Rückfrage ergab, dass die Ursache bekannt (und beseitigt) war und im KA-Auslauf der BASF diese Substanz am Maximumtag dort mit 270 µg/L detektiert wurde – und das Screening-Ergebnis somit plausibilisiert werden konnte.

Auffälligkeiten an MWL 4

Die Ergebnisse der rechtrheinischen Entnahmestelle fokussieren sich auch 2013 annähernd komplett auf die Stoffgruppe der „HALS“- Abwässer (vgl. Kap. 2.2.3). Der Jahresverlauf 2013 war geprägt von Phasen, in denen TAA nicht auftrat und somit nicht detektiert werden konnte

(Herbst), und Phasen deutlich höherer Konzentrationen, mit einem Maximum von 14,6 µg/L am 01.12.2013 (siehe Abb. 2.2.2). Bei hohen Konzentrationen des TAA lassen sich erneut verschiedene Begleitstoffe aus der Stoffgruppe der HALS und anderer zur HALS-Gruppe gehörender cyclischer Stickstoffverbindungen gut detektieren (vgl. Kap. 2.2.3). Die erhöhten Werte an TAA wurden weiterhin als sog. „Mitteilung“ im Rahmen des Informationsaustauschs weitergemeldet. TAA wird durch die RGS (und durch die Unterlieger) schon seit Langem detektiert, manchmal in erheblichen Konzentrationen bis zu 0,1 mg/L. Dennoch ist diese Immission durch die Einleitergenehmigung gedeckt, da TAA im Summenparameter TOC (total organic carbon) mit erfasst wird und dieser nicht überschritten wird. Wegen des Fehlens einer entsprechenden fachlichen Einschätzung der toxikologischen Gewässerrelevanz war bis 2013 keine gesonderte stoffliche Einzelbetrachtung möglich. Anfang 2013 hat jedoch das Hessische Landesamt für Umwelt und Geologie (HLUG) in Zusammenarbeit mit dem Ökotoxikologen Dr. Rippen eine umfangreiche ökotoxikologische Bewertung vorgenommen und eine vorläufige Umweltqualitätsnorm (UQN) von 25 µg/L abgeleitet. Diese UQN – bezogen auf die gesamte Rheinbreite – wurde bislang nicht überschritten.

Zweimal im Berichtszeitraum wurde Butylhydroxytoluol („BHT“; auch: 2,6-di-tertiär-butyl-para-Kresol; CAS-Nr. 128-37-0) in nennenswerten Größenordnungen beobachtet. In einer gleichförmig ansteigenden wie abklingenden Welle Mitte/Ende Juli mit dem Maximum von 1,6 µg/L am 18./19.07., und in einer ab 01.11. sukzessive bis auf den Maximalwert von 3,9 µg/L (08./09.11.) ansteigenden, dann aber abrupt abfallenden Verlaufskurve. BHT wird u. a. als Antioxidans in mannigfaltiger Weise eingesetzt, so dass ein konkreter Einleiterbezug nicht hergestellt werden konnte.

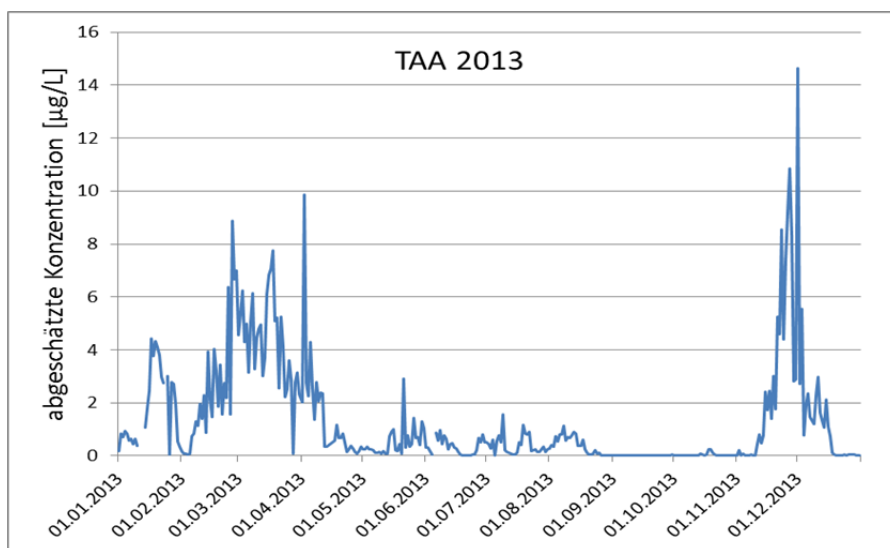


Abb. 2.2.2: Verlauf der abgeschätzten Triacetamin-Konzentrationen im GC/MS-Screening 2013 (MWL 4).

Ein besonderes Augenmerk galt am Jahresende 2013 dem Konzentrationsverlauf eines bis dato unbekanntes Stoffes mit der fast alleinigen Hauptmasse 138 (genannt „unbekannte HALS 138“). Eine Stoffrecherche der RGS ergab, dass es sich möglicherweise um *Tinuvin*® 292 handeln könnte, eine Substanz aus der Gruppe der UV-Lichtstabilisatoren. Die Verlaufskurve ließ aufgrund einer aus den bis dahin erhaltenen Werten (Maximalwert am 18./19.12.: 1,8 µg/L) berechneten Extrapolation eine gewisse Wahrscheinlichkeit zu, dass sie in der Urlaubszeit am Jahreswechsel den Orientierungswert nach WAP überschreiten könnte. Deswegen wurde seitens der RGS zum vorbeugenden Gewässerschutz Kontakt zur BASF Lampertheim (Einleitung) und zur BASF Ludwigshafen (Analyselabor) aufgenommen. Deren Analytik ergab, dass es sich eindeutig um ein Vorprodukt aus der Herstellung von *Tinuvin*® 144 handelt, einem anderen Vertreter der UV-Lichtstabilisatoren aus der Gruppe der HALS. Die vermutete Überschreitung der WAP-Orientierungswerte fand jedoch nicht statt.

Auffälligkeiten gleichzeitig an MWL 1 und MWL 4

Im Juni 2013 wurde per beidseitigem Screening erneut ein besonderer Fall eines großflächigen Eintrags an Metolachlor (CAS-Nr. 51218-45-2) ins Gewässer beobachtet und nachvollzogen (vgl. Kap. 2.2.3), wobei mit 0,18 µg/L die Hälfte des WAP-Orientierungswertes von 0,3 µg/L für Pflanzenschutzmittel überschritten war und deshalb eine „Gelbe Lampe“-Meldung erfolgte. Die Befunde führten zu intensiven Recherchen und Berechnungen, mündend auch in diesem Jahr in einem gesonderten Bericht über den Eintrag von Metolachlor über Nebengewässer in den Rhein aufgrund von jahreszeitlich bedingter landwirtschaftlicher Ausbringung und meteorologischer Besonderheiten bzw. regional eingrenzbarer Starkregenereignissen.

Besorgniserregend waren in fast dem gleichen Zeitraum die Befunde an Dieldrin, einem seit 2004 weltweit verbotenen Insektizid. Rein von der Stoffidentifikation konnten die Befunde zwar mit einem vorhandenen Standard abgesichert werden, aber der beobachtete sehr indifferente und u. a. mit Metolachlor nicht korrelierbare Konzentrationsverlauf lässt keine plausiblen Rückschlüsse zu. Die Quelle dieser Belastung bleibt unklar.

Anfang August 2013 wurden annähernd exakt parallel verlaufende Konzentrationskurven an Tetraglyme (CAS-Nr. 14-24-8) beobachtet, wobei die Stoffidentifikation nicht mit einem Standard abgesichert werden konnte. Die Konzentrationen lagen beidseitig bei maximal 0,4 µg/L bei sinkender Tendenz gegen Ende August hin.

Anfang bis Mitte September fielen relativ hohe Konzentrationen (linksrheinisch bis 1,9 µg/L, rechtsrheinisch bis zu 2,3 µg/L) an „BHT“ auf (Butylhydroxytoluol; auch: 2,6-Di-tertiär-butyl-p-Kresol, CAS-Nr. 128-37-0). Die Verläufe beider Konzentrationskurven lagen annähernd parallel

beieinander. Eine Quelle konnte nicht ausfindig gemacht werden (s. o.: „Auffälligkeiten an MWL 4“).

Von weiteren zeitgleichen Befunden an den beiden ufernahen Messstellen der RGS kann im Jahr 2013 nicht berichtet werden.

ABSCHNITT 3

LAUFENDE GESCHÄFTE

EINLEITUNG

Die Jahre 2012 und 2013 waren das 17. und 18. komplette Betriebsjahr für die im Mai 1995 in Betrieb genommene 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 2012/13 der Rheingütestation Worms

Arbeitsplan 2012/2013

1. Ständige Aufgaben	2. Sonderaufgaben	Bearbeitungszeit	Ergebnis
1.1	Verwaltung der Rheingütestation	laufend	
1.2	Probenahme 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 akuter Gewässerverunreinigungen im Rhein bei Worms	laufend	Berichte, Stellungnahmen
1.5	Betreiben von Biotests zur zeitnahen Erkennung unerwünschter Veränderungen der Wasserqualität	laufend	Protokolle, Berichte, Stellungnahmen
1.6	Screening auf organische Spurenstoffe	laufend	Protokolle, Berichte, Stellungnahmen
1.7	Durchführung von Analysen im stationeigenen 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 2012 nach Bedarf
2.3	Erstellung eines Stationshandbuchs (Arbeitsanweisungen)		bis Ende 2012 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		
2.7	Begleitung der Einrichtung der FGG-Geschäftsstelle mit Umbau der Einrichtungen der RGS Worms		nach Bedarf

Der folgende Teil des Tätigkeitsberichts gibt eine stichpunktartige Übersicht über die Tätigkeiten der Rheingütestation Worms in den Jahren 2012 und 2013 und hält sich in seiner Struktur an die Vorgaben des Arbeitsplanes. Die Betriebsergebnisse sind an anderer Stelle Bestandteil des Tätigkeitsberichts.

3.1 STÄNDIGE AUFGABEN

Grundsätzliches:

Die Arbeit der Rheingütestation war 2012 und 2013 in hohem Maße davon geprägt, dass die Geschäftsstelle der Flussgebietsgemeinschaft (FGG) Rhein in den Räumen der Station eingerichtet wurde. Dazu waren umfangreiche Umbaumaßnahmen erforderlich, die den Betrieb der Rheingütestation teilweise stark beeinflussten und über weite Strecken auch beeinträchtigten.

Verbunden mit der Einrichtung der FGG (vgl. Abschnitt 3.2.7) und den damit einhergehenden Personalverschiebungen (die Verwaltungskraft der RGS, Frau Antoni, wechselte zur FGG) war die auch rechnerische Reduzierung des RGS-Personals von 3,33 Stellen auf 3,0 Stellen. Dabei wurde insbesondere der Umfang der vom Leiter der Station zu erbringenden Leistungen formal von 50 auf 35 % reduziert.

2013 hatten sich diese Verhältnisse konsolidiert.

Daneben setzten sich die besonderen äußeren Umstände fort, die auch schon in den Vorjahren zu tlw. erheblicher Bindung von Personalressourcen sowie zu Einschränkungen des Messbetriebs führten. Insbesondere:

- Die 2012 und 2013 immer noch nicht zu Abschluss gebrachten Sanierungsarbeiten an der alten Rheinbrücke mit fortgesetzt hohem Koordinierungsbedarf zwischen allen Beteiligten absorbierten in beiden Jahren einen bedeutenden Teil der Arbeitszeit besonders des Betriebsingenieurs und des Stationsleiters.
- Das Konzept für eine weitere Ertüchtigung des Blitz- bzw. Überspannungsschutzes wurde umgesetzt und Ende 2012 weitgehend abgeschlossen. Restarbeiten im technischen Schnittpunkt mit Telekommunikationseinrichtungen waren aber auch Ende 2013 noch nicht erledigt. Auch hier ergab sich – oft durch die Tücken im Detail, aber auch durch die Notwendigkeit der Koordinierung mit vergleichbaren Arbeiten am Brückenbauwerk – immer wieder die Notwendigkeit intensiver Rückkopplung mit Planer und ausführenden Firmen.
- Die zunächst als einfache Austausch- bzw. Reparaturmaßnahme geplante Ertüchtigung der Dachlüfter und der Digestorien erwies sich als erheblich komplizierter als vermutet. Einschlägige rechtliche Vorschriften, technische Rahmenbedingungen und die Aufdeckung von „Altlasten“ in Form von nicht sachgerechter Ausführung in der Bauphase 1994/95 (z. B. Brandschutz) erzwangen die Einschaltung eines weiteren Fachbüros. Die Planung war leider lange Zeit unbefriedigend. Die resultierenden Mehrkosten mussten durch Umschichtungen im Haushalt ausgeglichen werden. Bis Ende 2013 war die Planung noch nicht abgeschlossen. Die Begleitung dieser Planung erfordert hohen Einsatz des RGS-Personals.
- Die rechtlich und praktisch unbefriedigende Regelung einer sicheren und sachgerechten Zufahrt zur Rheingütestation erforderte die nicht immer einfache Kontaktaufnahme mit allen Grundstückseigentümern. Dabei ergab sich neben einem weiterhin nicht zufriedenstellenden Lösungsansatz die neu an uns herangetragene Forderung einer Neuregelung der Besitzverhältnisse an Grundstücken und Gebäuden (vgl. Schreiben des LBM vom 08.11.2012). Auch Ende 2013 war die Angelegenheit noch nicht geklärt.
- Zusätzlich waren die Jahre 2012 und 2013 dadurch geprägt, dass einzelne Bedienstete tlw. über mehrere Wochen hinweg krankheitsbedingt ausfielen.
- Eine besonders schwerwiegende Betriebsstörung ereignete sich am 09.05.2013: Eine Fehlfunktion der Abwasserpumpenanlage führte dazu, dass der Betriebsraum der Aufzugsanlage komplett unter Wasser stand. Die Behebung dieses immensen Schadens beschäftigte die RGS weit über ein Jahr. Mehr dazu findet sich in Abschnitt 3.1.1.

Durch die mit den geschilderten Vorgängen einhergehenden Zusatzbelastungen war es nicht möglich, den Messbetrieb und vor allem im vorgesehenen Zeitraster (z. B. Screening-Ergebnisse müssen mittags vorliegen) uneingeschränkt aufrecht zu erhalten.

3.1.1 Verwaltung der Rheingütestation

Die Sanierung der alten Nibelungenbrücke wurde auch 2012 noch nicht abgeschlossen (vgl. Abschnitt 3.2.6). Weiterhin mussten die Arbeiten technisch und administrativ intensiv durch die RGS begleitet werden. Neben der Inanspruchnahme für Absprachen und Nutzung der Räume gab es tlw. auch Beeinträchtigungen, z. B. durch Wasser und Staub.

Die Verträge für die erforderlichen Arbeiten des Hausmeisterdienstes, des Reinigungsdienstes und der Wartungsdienste für Heizung, Klimaanlage und Aufzug wurden weiter erfüllt. Die neue Firma für die Wartung der Heizungsanlage erfüllte ihre Aufgaben zu unserer Zufriedenheit. Für eine Neuausschreibung der Reinigungsleistungen wurde ein umfangreiches Leistungsverzeichnis erstellt, was dann in die Auftragserteilung 2013 einfluss.

Die schon für 2010 vorgesehene Einrichtung einer neuen Telefonanlage mit Anbindung an das LUWG wurde 2012 abgeschlossen. Allerdings erfüllt sie Anlage noch nicht alle vorgesehenen Funktionen und stellt in einzelnen Bereichen gegenüber der alten Anlage einen funktionellen Rückschritt dar. Das Problem der lange Zeit nicht funktionierenden Einbindung der Klingelfunktion konnte durch eine umfangreiche Reparatur und Neuverlegung der entsprechenden Leitungen behoben werden.

Besonderes Ereignis: Schaden im Betriebsraum des Lifts

Am Donnerstagvormittag des 09.05.2013, einem Feiertag, meldete der Hausmeisterdienst via Rufbereitschaft einen Schaden am Aufzug und einen erhöhten Wasserstand im Betriebsraum der Aufzugsanlage.

Die Inspektion durch den Stationsleiter vor Ort ergab:

- der Betriebsraum Lift stand rund 1 m unter Wasser (Öl-Wasser-Emulsion);
- der Betriebsraum Klima war ebenfalls feucht und ölfverschmiert;
- die Lifttüren öffneten und schlossen sich permanent.



Abb. 3.1: Überschwemmter Betriebsraum Lift (links) und feuchter Betriebsraum Klima (rechts).

Mit Hilfe der Wormser Feuerwehr wurde das Wasser abgepumpt.



Abb. 3.2: Einsatzwagen der Feuerwehr.



Abb. 3.3: Fortschritt der Abpumparbeiten.

Im Betriebsraum Klima und im Hausflur wurde Öl-Bindemittel ausgebracht. Der Hausmeisterdienst entsorgte später das kontaminierte Bindemittel.



Abb. 3.4: Bindemittel im Betriebsraum Klima (links) und im Hausflur (rechts).

Mit einer stationseigenen Tauchpumpe versuchten Stationsleiter und Betriebsingenieur, das restliche Wasser abzupumpen, was bis auf einen Restspiegel von ca. 2 cm gelang. Der Versuch, mit Industriestaubsauger den Rest aufzunehmen, scheiterte. Die weiteren Reinigungsarbeiten erfolgten nach und nach durch Spezialfirmen.

Die genauere Inspektion des Betriebsraums Klima am Folgetag zeigte, dass hier das Wasser höher gestanden haben musste als am Donnerstagvormittag (Abb. 3.5).



Abb. 3.5: Wasserränder im Betriebsraum Klima.

Ursachenforschung:

Der Hergang war sehr wahrscheinlich folgender: Durch eine Fehlfunktion der Hebeanlage, die das anfallende Wasser nicht ordnungsgemäß in die Kanalisation pumpt, gab es einen Rückstau in der zuführenden Abwasserleitung. Das Wasser drang aus dem Bodenablauf des Klimaanlagebetriebsraums und stieg dort an. Dann lief es durch eine Kabelöffnung, die sich zwischen Klimaanlagebe-

triebsraum und Aufzugsbetriebsraum befindet und diese verbindet, in den Aufzugsbetriebsraum hinein und füllte diesen, da darin kein Bodenablauf vorhanden ist.

Die Fehlfunktion der Hebeanlage resultierte aus einem Defekt in deren Schaltschrank. Bei der Ursachenforschung durch einen Elektriker wurde dort ein defekter Schaltverstärker gefunden. Der Defekt bewirkte, dass sich die eine der beiden Abwasserpumpen ausschaltete (statt durchzulaufen) und die zweite nicht zugeschaltet wurde.

Der Schaltverstärker wurde später von der Fa. Elektro Knies ausgetauscht. Die Hebeanlage wurde getestet und funktionierte dann wieder einwandfrei.

Schadensausmaß

Der Schaden bzw. die Schadenshöhe ergab sich aus:

- a) Reinigung
- b) Reparatur Hebeanlage
- c) Reparatur der Liftanlage

Er summierte sich alles in allem zu rd. 27.000 Euro.

Leider konnten die Arbeiten nicht bis Jahresende 2013 abgeschlossen werden. Vor allem der Dissens zwischen der Fa. Thyssen (Hersteller und Reparateur des Lifts) und dem TÜV als Institution, die das Gewerk abnehmen musste, über die korrekte Ausführung der Reparatur legte den Liftbetrieb über mehrere Monate lahm. Die Behebung dieses immensen Schadens beschäftigte das Personal weit über 12 Monate nach dem Schadensereignis.

3.1.2 Probenahme und Messung der Wasserqualität des Rheins bei Worms

Im Jahre 2012 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 ein in der Nacht zum 1. Mai 2012 verursachter Vandalismusschaden (Einschaltung der Kriminalpolizei erfolgt, Ermittlungen ohne Ergebnis) eine vorübergehende Stilllegung der MWL 4. Dank der raschen und unbürokratischen Unterstützung durch das WSA konnte der Schaden innerhalb weniger Tage behoben werden. Darin drückte sich auch der Vorteil der seit 1996 vertraglich geregelten Zusammenarbeit mit dem Wasser- und Schifffahrtsamt Mannheim bei Montagearbeiten an den Entnahmeeinrichtungen aus, der auch in anderen Fällen problemlos lief. Es bleibt abzuwarten, ob diese Kooperation auch nach der Umstrukturierung der WSV weiter laufen kann.

Die Konti-Messungen (Wassertemperatur, Sauerstoffgehalt, pH-Wert, elektr. Leitfähigkeit) und die Chargenmessungen (Trübung, SAK) liefen nicht ganz störungsfrei. Im Juli 2012 fielen die Messwertumformer infolge von Materialermüdung elektronischer Bauteile für einige Tage aus. Um den Messbetrieb insgesamt aufrecht zu erhalten, war weiterhin ein nicht unerheblicher Wartungsaufwand notwendig.

3.1.3 Auswertung und Verdichtung der im Stationsbetrieb gewonnenen Daten

Das Prozessleitsystem (PLS) arbeitete im Normalbetrieb weitgehend störungsfrei. Der durch die Einrichtung der FGG Rhein notwendige Umzug der Anlage in die Räume des Analytischen Labors wurde reibungslos vollzogen. Der angestrebte Wartungsvertrag mit der Herstellerfirma konnte aufgrund von Koordinationsproblemen noch nicht abgeschlossen werden. Eine gesondert beauftragte Wartung wurde jedoch durch eine Drittfirma im November zu unserer Zufriedenheit durchgeführt.

3.1.4 Chemisch-physikalische Überwachung akuter Gewässerverunreinigungen

Die Nähe zu links- und rechtsrheinischen Emittenten und dem rechtsrheinischen Neckarzufluss führte 2012 und 2013 dazu, dass neben den Biotestalarmen (vgl. 1.5) und den Screening-Befunden (vgl. 1.6) 2012 in weiteren 12 und 2013 in 11 Fällen (2011: 16; 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 2012	Isoproturon und Chlortoluron im Rhein (WAP-Warnung 20.01.2012)
Februar 2012	Emission von N-Methylpyrrolidon durch BASF
April 2012	Havarie eines Fahrgastschiffs
Mai 2012	Grenzübergreifender Probealarm „SEISMO 2012“
Mai 2012	Großflächiger Metolachlor-Eintrag in den Rhein
August 2012	Iopamidol-Emission am Oberrhein
September 2012	Cyclododecanon-Emission durch BASF
Januar 2013	Emission von ca. 600 kg EDTA („Trilon B“) durch BASF
März 2013	TPA (Tetraproylammonium) aus dem Main
Mai 2013	Emission von 1,5 t N-Methyldiethanolamin (CAS-Nr. 105-59-9) durch BASF
Juli 2013	WAP Suchmeldung durch R6: Terbutylazin (CAS-Nr. 5915-41-3)
Juli 2013	Emission von ca. 200 kg N-Methyl-2-propin-1-amin (CAS-Nr. 6943-44-8) durch BASF
Dezember 2013	Emission von ca. 1,5 t Ethylendiamin (CAS-Nr. 107-15-3) aus BASF-KA; Ursache außerhalb des Werkgeländes

Tabelle 3.2: Sonder-Untersuchungen bzw. -Maßnahmen bei akuten Gewässerverunreinigungen (ohne Screening-Befunde und Biotestalarme) bzw. Anfragen von Unterliegern 2012 und 2013

Datum	Anlass	Arbeiten durch RGS
13.01.2012	Rheininformation durch R3 : Verunreinigung durch Gasöl (Diesel)	Rückmeldung über Info-Austausch
20.01.2012 ff.	Information nach WAP durch R6: Isoproturon und Chlortoluron im Rhein; ergänzend Belastungen i d. Mosel	Rückmeldung über Info-Austausch
06.02.2012	Rheininformation nach WAP durch R6: TAA-Befunde bei Bad Honnef	Rückmeldung über Info-Austausch
06.02.2012	Emission von N-Methylpyrrolidon durch BASF	Intensivierte Auswertung der eigenen Befunde, Szenarien- und Fließzeitenberechnung; Rückmeldung über Info-Austausch
05.03.2012	Information WSP Lu Verunreinigung durch Gasöl (Diesel)	Rückmeldung über Info-Austausch
08.03.2012	Rheinwarnung nach WAP durch R3: Fischsterben (Aale) bei Rhein-km 366	Fortwährende Überwachung; Szenarienberechnungen; Rückmeldung über Info-Austausch
17.04.2012	Rheininformation nach WAP durch R3: Schiffsunfall bei Rhein-km 339	Info-Austausch

Datum	Anlass	Arbeiten durch RGS
26.04.2012	Toluol-Befunde bei Bad Honnef; Anfrage WSP Lu	Trilateraler Informationsaustausch
11.05.2012	Grenzübergreifender Probealarm SEISMO 2012 Schweiz/ Deutschland/Frankreich	Intensivierte Auswertung der eigenen Befunde, Szenarien- und Fließzeitberechnungen, Berichterstattung an zuständige Behörden
25.05.2012 ff.	Rheininformation nach WAP durch R5: Metolachlor	Berichterstattung über Info-Austausch, Szenarien- und Fließzeitberechnungen, Analyse von Rückstellproben, Frachtberechnungen, mehrfache Berichterstattung an zuständige Behörden
06.06.2012	Information WSP Lu Verunreinigung durch Gasöl (Diesel)	Rückmeldung über Info-Austausch
26.07.2012	TAA-Befunde bei Bad Honnef Meldung über Info-Austausch	Berichterstattung über Info-Austausch
16.08.2012	BASF meldet Produktrückhaltung im Speicherbecken (Isomergemisch v. Alkylaromaten)	Intensivierte Auswertung der eigenen Befunde, Berichterstattung über Info-Austausch
24.08.2012	WAP-Information durch R3: Fehleinleitung von Iopamidol bei Rhein-km 30; Meldung über Info-Austausch	Berichterstattung über Info-Austausch, Szenarien- und Fließzeitberechnungen, Analyse von Rückstellproben, Frachtberechnungen, Berichterstattung an zuständige Behörden
07.09.2012	WAP-Warnung und -Suchmeldung durch R3: Fischsterben (Aale) bei Fkm 261 bis 351	Rückmeldung über Info-Austausch
12.09.2012	Emission von Cyclododecanon durch BASF	Intensivierte Auswertung der eigenen Befunde, Analyse von Rückstellproben
17.09.2012	Tris(2-Chlorethyl)phosphat-Befund bei Karlsruhe (Rhein-km 359,2) Meldung über Info-Austausch	Info-Austausch
12.10.2012	Information WSP Lu Verunreinigung durch Gasöl (Diesel)	Info-Austausch
20./22.10.2012	MTBE-Befunde bei Bad Honnef (Rhein-km 640) WAP-Suchmeldung durch R6; Beteiligte: R3, R1	Berichterstattung über Info-Austausch
23.01.2013 24.01.2013	IHWZ R4 (Rheininformation) Gewässerverunreinigung Rhein-km 455 bis 529. Aufklärung: 1000 L Dieselkraftstoff in den Rhein gelangt bei Rhein-km 427 während einer Schiffsbetankung	Beobachtung Biotests und Online-Messwerte: beides unauffällig; Berichterstattung
01.02.2013	Meldung BASF, mündend in Rheininformation durch IHWZ R5: Emission von ca. 600 kg EDTA („Trilon B“)	Fließzeitberechnung; Beobachtung Biotests (unauffällig); Sicherung von Rückstellproben; Berichterstattung

Datum	Anlass	Arbeiten durch RGS
12.03.2013	Kontakt durch RP Darmstadt. BASF Lampertheim: erhöhte Algengtoxwerte ab 27.1.2013 mit Maximum am 20.2.2013	Rückstellproben aus dem korrelierendem Zeitraum gesichert und zur externen Analyse bereitgestellt (20.3.)
22.3.2013 ff.	IHWZ R6 (Rheininformation): TPA (Tetraproylammonium) im Rhein; Eintrag aus dem Main	Analysen von Rückstellproben; Szenarienberechnungen für verschiedenste potentielle Emissionsorte; Berichterstattung; Ergebnis: mehrere Quellen am Unterrhein, von der HLUg identifiziert
05.05.2013	IHWZ R5 (Rheininformation): Emission von ca. 1,5 t N-Methyldiethanolamin durch BASF	Fließzeitberechnungen; Stoffrecherchen; Beobachtung Biotests; Berichterstattung
23.06.2013	IHWZ R5 (Rheininformation): Brand in Kunststofflager im Stadtgebiet Ludwigshafen	intensivierte Beobachtung Kontinuummessung und Biotests; Sicherung von Rückstellproben; Berichterstattung
02.07.2013	Suchmeldung durch IHWZ R6: Terbutylazin (CAS-Nr. 5915-41-3)	Sicherung und Analyse von Rückstellproben (alle < Bestimmungsgrenze); Berichterstattung
18.07.2013	IHWZ R5 (Rheininformation): Emission von ca. 200 kg N-Methyl-2-propin-1-amin (CAS-Nr. 6943-44-8)	Beobachtung Biotests (unauffällig); Fließzeitberechnungen; Sicherung von Rückstellproben; erfolglose Recherche nach Analysemöglichkeiten
9.–21.8.2013	IHWZ R1 Basel (Rheininformation; später hochgestuft zur Rheinwarnung): Tetraglyme im Rhein bei Basel > 1 t (Konzentration bis zu 3,1 µg/L)	Beobachtung Biotests (unauffällig); Bestätigung der Befunde von oberhalb durch GC/MS-Screening; Berichterstattung
23.10.2013	IHWZ R5 (Rheininformation): Emission von N-Butanol durch BASF	Beobachtung Biotests (unauffällig)
18./19.12.2013	Meldung BASF, mündend in Rheininformation durch IHWZ R5: Emission von ca. 1,5 t Ethylendiamin (CAS-Nr. 107-15-3) aus BASF-KA; Ursache außerhalb des Werkgeländes	Beobachtung Biotests: schwache Reaktion erkennbar; 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 2012 und 2013 weiter den Emissionen von Triacetonamin (TAA), die rechtsrheinisch festgestellt werden konnten, sowie den sporadisch auftretenden MTBE- und ETBE-Konzentrationsspitzen.

Als besonders intensiver Fall erwiesen sich die umfangreichen Arbeiten der RGS und aller anderen Beteiligten entlang der Rheinscheine bei der Beurteilung und Bewertung des flächendeckenden Eintrags des Pflanzenschutzmittels Metolachlor 2012.

Schließlich wurden 2012 und 2013 wie in den Vorjahren einige Speicherbecken- bzw. Sicherheits-schaltungen im Bereich der zentralen Abwasserbehandlungsanlage des wichtigsten Emittenten anhand der Online-Messwerte nachvollzogen.

3.1.5 Betreiben von Biotests zur zeitnahen Erkennung unerwünschter Veränderungen der Wasserqualität

Über diesen Teil des Arbeitsplans wird ausführlich im Abschnitt 1.3.4 berichtet.

3.1.6 Screening auf organische Spurenstoffe

Seit Oktober 2009 wird die Analytik für das Screening komplett mit dem als Ersatzbeschaffung erworbenen Messplatz ITQ (Fa. Thermo Scientific) durchgeführt. Der vorherige Messplatz GCQ wird als Redundanzmessplatz bestmöglich nach auslaufender Verfügbarkeit von Ersatzteilen in Messbereitschaft gehalten. Die Adaption des Verfahrens an die neu eingeführte Festphase LiChlorut EN (Fa. Merck) hat sich bewährt; diese wird nun standardmäßig eingesetzt.

Aufgrund der Übereinkünfte in der IKSR-Expertengruppe Sana werden seit 2011 als „interne Standards“ 1,4-Dibrombenzol D4 und ¹³C-Coffein verwendet. Damit arbeiten nun alle Alarmmessstationen am Rhein mit vergleichbaren Standards.

Über die Messergebnisse wird ausführlich in Kap. 2.2.3 berichtet.

3.1.7 Durchführung von Analysen im stationeigenen Labor

Sonderuntersuchungen auf in der RGS analysierbare Kenngrößen fielen 2012 und 2013 nicht an. Wegen der Einrichtung der FGG-Geschäftsstelle mussten die Arbeitsplätze der technischen Assistentinnen in den Raum des Analytischen Labors verlegt werden. Dazu musste einer der Labortische dauerhaft demontiert werden. Der dadurch für den eigentlichen Laborbetrieb zur Verfügung stehende Platz wurde dadurch fast halbiert. Um die notwendigsten Laborarbeiten weiterhin zu ermöglichen, insbesondere die Zucht der Biotestorganismen, musste das seit 1995 eingerichtete, aber seit einigen Jahren nicht mehr benutzte UV/VIS-Photometer dauerhaft außer Betrieb genommen werden. DIN-gerechte Analysen sind seitdem im Labor der RGS nicht mehr möglich.

3.1.8 Öffentlichkeitsarbeit zur Rheingütestation in Form von Führungen und Vorträgen

2012 waren mit 46 Gruppen (über 700 Personen) und 2013 mit 38 Gruppen deutlich weniger Besucher in der RGS als in den Vorjahren. In etwa einem Drittel der Fälle handelte es sich um Bildungseinrichtungen wie Schulen und Universitäten. Eine zusammenfassende Darstellung findet sich in der Abb. 3.6. Fast alle Besucher erhielten neben der Führung durch die Station einen Einführungsvortrag über die historische und aktuelle Situation des Rheins. Besucher aus dem Ausland waren 2012 fünfmal und 2013 achtmal zu begrüßen, wobei die Schülerinnen und Schüler mit Migrationshintergrund noch nicht mitgezählt sind. Mit diesen Aktivitäten wird ein kleiner Beitrag für die Bildung für nachhaltige Entwicklung geleistet. Der Rheinrat und der Personalrat des LUWG veranstalteten Arbeitssitzungen in der RGS.

2012 war ein TV-Team des SWR in der Station, um einen längeren Beitrag zu der Sendung „Expedition in die Heimat – von Oppenheim nach Worms“ zu drehen, die am 20.07.2012 im Dritten TV-Programm des SWR ausgestrahlt wurde. Folgende regionale Zeitungen druckten 2013 längere Artikel über die Arbeit der RGS: Wormser Zeitung, Darmstädter Echo.

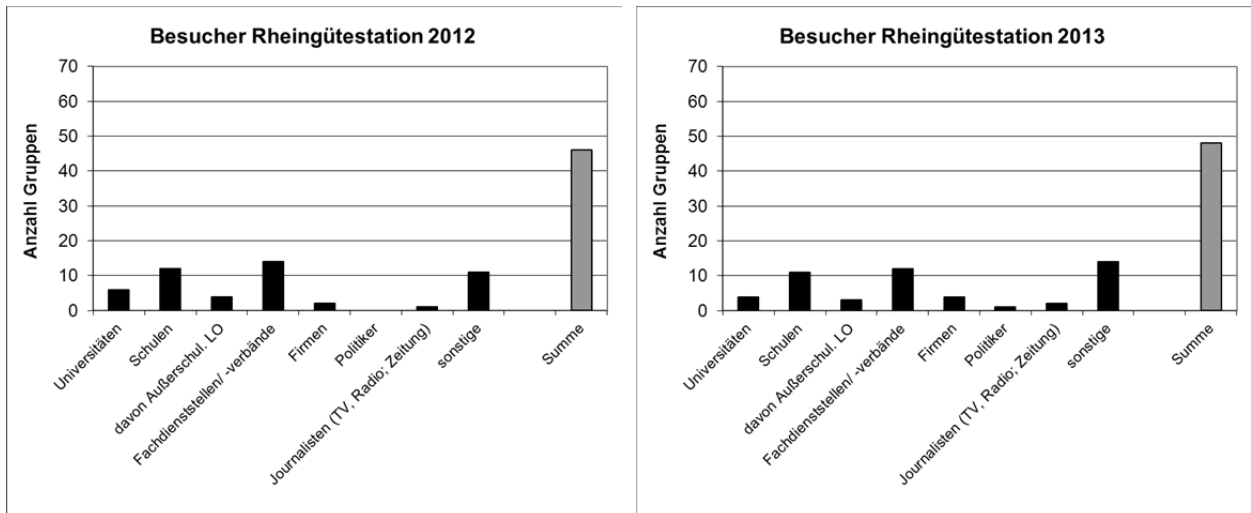


Abb. 3.6: Besuchergruppen in der Rheingütestation 2012 und 2013

Vorträge des Stationsleiters außerhalb der eigenen Verwaltung:

- „Freisetzung von Schadstoffen – Auswirkungen auf die Umwelt und unser Handeln“, eingeladener Vortrag Symposium „Gefahrenabwehr auf dem Rhein, Mannheim, 12.–14. September 2012.
- „River monitoring with efficient Biological Early Warning Systems – the Rhine as an example“, eingeladener Vortrag auf dem internationalen Workshop „Recent advancements in Biological Early Warning Systems for water quality monitoring“, Rom, 27. November 2012.

3.1.9 Betreuung der Radioaktivitätsmessenrichtungen im Auftrag des Bundes und des Landes

Die 1996 begonnene Betreuung des Radioaktivitätsmessplatzes durch das Personal der Rheingütestation Worms wurde 2012 und 2013 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 Sonderaufgaben

3.2.1, 3.2.3 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 2012 und 2013 durch die Finanzierung einer viertel Stelle für das erweiterte Screening an der Messstelle 4.

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 Spezial- und Sonderuntersuchungen

Neben den in den Kapiteln 1.3 bis 2.2 erwähnten gab es keine größeren Sonderuntersuchungen.

Hier ist jedoch zu erwähnen, dass auch 2012 und 2013 lückenlos die tägliche Analyse auf MTBE, ETBE und MITC, sowie die Aromaten Benzol, Toluol und Xylol durchgeführt wurde. Auffällige Befunde ($> 0,5 \mu\text{g/L}$) gab es wie folgt:

MTBE L1 [$\mu\text{g/L}$]:	10.08.12	0,55	MTBE L4 [$\mu\text{g/L}$]:	22.-24.02.12	bis 1,4
	24.08.12	1,1		27.06.13	1,4
	08.11.12	0,61		25.09.13	1,7
	01.04.13	0,56		06.10.13	1,4
	13.04.13	0,70			
	27.06.13	1,5			
	25.09.13	1,8			
ETBE, MITC:	keine				
Aromaten [$\mu\text{g/L}$]:	o-Xylol	12.10.12	0,88		

Sonderberichte wurden 2012 und 2013 nicht erstellt.

3.2.4 Ausrichtung von Tagungen und Vortragsveranstaltungen

Näheres ist dem Abschnitt 3.1.8 zu entnehmen.

3.2.5 Sonstiges: Fachliche Betreuung von Praktika

In der RGS arbeiteten 2012 und 2013 folgende Praktikanten:

01.08.11–31.01.12	Patrick Klepp, CTA, halbjähriges Betriebspraktikum zur Erlangung der Fachhochschulreife
23.01.–03.02.2012	Robin Walter, Marco Kleber, Schüler 11. Klasse, Eleonoren-Gymn. Worms
16.01.–27.04.2012	Sarah Amos, Studentin FH Bingen, Praktikumssemester, anschließend Bachelorarbeit
19.03.–30.03.2012	Dorian Englert, Thomas Junkermann, Schüler 9. Klasse, Lessing-Gymn. Lampertheim

18.06.–30.06.2012	Paul Illig, Paula Fleischer, Schüler 9. Klasse, Gauß-Gymn. Worms
15.10.–26.10.2012	Anne Ternis, Kyra Simons, Schülerinnen 9. Klasse, Otto-Hahn-Realschule plus, Westhofen
14.01.–25.01.2013	David Berg, Max Vollrath, Schüler 12. Klasse, Gauß-Gymnasium Worms
25.02.–08.03.2013	Dominik Borsuk, Lukas Morch, Schüler 8. Klasse, IGS Osthofen
08.04.–19.04.2013	Niklas Blankenspeck, Lukas Ehlers, Schüler 9. Klasse, IGS Ludwigshafen-Gartenstadt
24.06.–28.06.2013	Katharina Mayer, Patrycja Scheu, Schülerinnen 9. Klasse, Eleonoren-Gymnasium Worms
21.10.–13.12.2013	Claudia Gerbig, Studentin, Univ. Magdeburg

3.2.6 Begleitung Planung neue Messwasserleitung 2+3

Im Herbst 2012 wurde das Ingenieurbüro KSM (heute: Unger Ingenieure) mit der Planung des Wiederaufbaus der Leitungen 2 und 3 an den Brückenpfeilern der sanierten Nibelungenbrücke beauftragt. Die Planung wurde – in ständiger Rückkopplung mit der RGS und den zuständigen Behörden (in erster Linie hessenmobil und WSA) – im Herbst 2013 abgeschlossen, so dass die Ausschreibung der beiden Gewerke „Rohrleitungsbau“ und „Elektro“ erfolgen konnte.

Besondere Details der Planung: Die Auslegerkonstruktion wird beibehalten. Die Leitungen werden im Hohlkörper der Pfeiler nach oben (frühere Auslegung: Leitungsführung an der Außenseite der Pfeiler) und anschließend im stromabwärts gelegenen Hohlkörper des Brückenbogens in den Brückenturm geführt (frühere Auslegung: Leitungsführung im Freien unter der Fahrbahn zwischen den beiden Brückenbögen). Die elektrische Versorgung der Pumpen wird modernisiert, indem durch das Zwischenschalten von Frequenzumrichtern die Pumpen abregelbar sind (Stromersparnis). Die Auslegerwinden werden künftig per Fernbedienung bedient.

Die Submission am 05.12.2013 ergab:

Für das Gewerk „Elektro“ wurde nur ein Angebot abgegeben, das preislich im Rahmen der Planung lag. Deshalb wurde entschieden, den Anbieter Klaus Dieterich Schaltanlagenbau GmbH, Pirmasens, mit der Ausführung zu beauftragen.

Auch für das Gewerk „Rohrleitungsbau“ wurde nur ein Angebot abgegeben. Dieses lag jedoch um über 90 % über dem auf Grund marktüblicher Preise bepreisten Leistungsverzeichnis, so dass die Ausschreibung Ende 2013 aufgehoben werden musste. Ein Auftrag konnte deshalb noch nicht erteilt werden.

Über den weiteren Fortgang wird im Tätigkeitsbericht 2014 berichtet werden.

3.2.7 Begleitung der Einrichtung der FGG-Geschäftsstelle mit Umbau der Einrichtungen der RGS-Worms

Mit dem 01.01.2012 wurde die ständige Geschäftsstelle der Flussgebietsgemeinschaft Rhein mit Standort Rheingütestation Worms eingerichtet. Da der Beschluss der Rheinanliegerländer dazu erst Ende 2011 gefallen war, konnten keine vorbereitenden Maßnahmen getroffen werden. Vielmehr war es nötig, im ersten Vierteljahr 2012 zügig alle Voraussetzungen für den Einzug der FGG-Geschäftsstelle zu schaffen. Nachdem alle notwendigen Voraussetzungen für die Arbeits- und Laborsicherheit geklärt und tlw. auch schon geschaffen waren, wurden folgende Umbaumaßnahmen getroffen:

- Umwandlung des bisherigen Büros des Stationsleiters in das Büro des FGG-Geschäftsführers.
- Umwandlung des bisherigen Besprechungs- und Sozialraums in das neue Büro des Stationsleiters.
- Umbau des Sekretariats in einen provisorischen Sozialraum.
- Verlagerung des Sekretariats in den Arbeitsraum Leittechnik/BTAs.
- Umsetzung der BTAs ins Analytiklabor.
- Umbau des Leitsystems in das Analytiklabor.
- Umbau des Analytiklabors zur Einrichtung von BTA- und Leitsystemarbeitsplätzen.

Der Umbau konnte bei laufendem Betrieb abgeschlossen werden, bevor die beiden neuen Mitarbeiter der FGG-Geschäftsstelle einzogen.

Die folgenden Bilder vermitteln Impressionen des Umfangs der Arbeiten vor allem im Labor.

Labor bei Inbetriebnahme 2015



Labor kurz vor dem Umbau



Labor nach dem Umbau



Labor nach dem Umbau



Bauimpressionen



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 RaKon II (2007)³ 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 organischer Materie). Orientierungswerte sind in RaKon II (2007) 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 DOC (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 RaKon II (2007) 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 RaKon II (2007) festgelegt.

³ Arbeitspapier II: Hintergrund- und Orientierungswerte für physikalisch-chemische Komponenten des Teils B „Bewertungsgrundlagen und Methodenbeschreibungen der LAWA-Rahmenkonzeption Monitoring“ vom 07.03.2007

Sulfat

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

Ammonium-Stickstoff

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

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

Orientierungswerte sind in RaKon II (2007) 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-Phosphor-Wert 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 RaKon II (2007) 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 WRRL, für die 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 Grundwasserverunreinigungen mit LHKW weit verbreitet. Aus Oberflächengewässern gasen sie in der Regel relativ schnell aus. Einige leichtflüchtige Verbindungen, z. B. Benzol, sind hochgradig kanzerogen.

Methyl-tert-butylether (MTBE) und Ethyl-tert-butylether (ETBE) gehören zu den meistproduzierten organischen Verbindungen. Die weltweite Jahresproduktion von MTBE beträgt ca. 20 Millionen Tonnen, davon ca. 3 Millionen Tonnen in der EU. MTBE wird seit der zweiten Hälfte der 1970er Jahre verwendet, um die Oktanzahl in unverbleitem Benzin zu erhöhen. Es diente damit hauptsächlich als Antiklopfmittel und hat in dieser Funktion die früher verwendeten Bleialkylverbindungen ersetzt. Seit Anfang der 1990er Jahre wurde MTBE in den USA und in einigen Ländern der EU auch als Oxygenat in Konzentrationen von 11 bis 15 Gewichtsprozent eingesetzt, um den Sauerstoffgehalt im Benzin zu erhöhen, damit die Verbrennung zu verbessern und damit die Emissionen von Kohlenmonoxid und unverbranntem Treibstoff zu reduzieren. MTBE ist gut wasserlöslich (ca. 50 g/L). MTBE und ETBE sind zwar ungiftig, beeinträchtigen aber schon in geringer Konzentration die sensorische Qualität von Trinkwasser. Wegen der steuerlichen Förderung von sog. Bio-Treibstoffen wird MTBE zunehmend durch ETBE ersetzt. Eine Reihe von leichtflüchtigen Substanzen wurden als „prioritäre Stoffe“ nach WRRL definiert, für die 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 Schadwirkungen 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 der Bundesverordnung¹ aufgelistet, mit der die WRRL umgesetzt wird, insbesondere durch die Festlegung von UQN. Einige sind als rheinrelevant 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 Betriebs-personals 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.

