



im Landesamt für Umwelt, Wasserwirtschaft  
und Gewerbeaufsicht Rheinland-Pfalz

# **Tätigkeitsbericht 2004**

## **Teil 1 Arbeitsbericht**

Baden-Württemberg



Hessen



Rheinland-Pfalz







im Landesamt für Umwelt, Wasserwirtschaft  
und Gewerbeaufsicht Rheinland-Pfalz

# Tätigkeitsbericht 2004

## Teil 1 Arbeitsbericht

Bearbeiter:

**Dipl.-Biol. Dr. Peter Diehl**  
RA Sigrid Antoni  
Dipl.-Ing. (FH) Anke Lauer  
Dipl.-Ing. (FH) Steffen Luckas  
Dipl.-Ing. (FH) Steffen Schwab

06.2005

Worms, Juni 2005

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

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

Tel.: 06241/92111-0  
Fax.: 06241/92111-49  
e-Mail: [rgs.worms@luwg.rlp.de](mailto:rgs.worms@luwg.rlp.de)

## **Vorwort**

Die Rheingütestation Worms ist seit ihrer Inbetriebnahme im Mai 1995 ein gelungenes Beispiel für länderübergreifende Zusammenarbeit im Gewässerschutz. Sie liegt im „Drei-Länder-Eck“ direkt unterhalb des Ballungsraums Rhein-Neckar mit seinen wichtigen kommunalen und industriellen Abwassereinleitern und wird folgerichtig gemeinsam von den drei Ländern Baden-Württemberg, Hessen und Rheinland-Pfalz unter der Betriebsführung des Landesamtes für Wasserwirtschaft Rheinland-Pfalz, das im Berichtsjahr mit dem Landesamt für Umweltschutz und Gewerbeaufsicht zum neuen Landesamt für Umwelt, Wasserwirtschaft und Gewerbeaufsicht (LUWG) zusammengeführt wurde, betrieben.

Das Jahr 2004 war das neunte Betriebsjahr, in dem das vereinbarte Mess- und Untersuchungsprogramm vollständig bearbeitet werden konnte. Die in diesem Bericht niedergelegten Betriebsergebnisse zeigen anschaulich, wie sehr der Rhein bei Worms durch die Einflüsse von seinem linken und seinem rechten Ufer her geprägt ist und welcher teilweise großen Dynamik die Konzentrationen der Wasserinhaltsstoffe unterliegen. Gleichzeitig wird aus ihnen deutlich, wie sich die Rheinwasserqualität einerseits weiter verbessert hat, andererseits auch immer wieder schädlichen Einflüssen ausgesetzt ist.

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

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

Mit dem Dank verbunden ist nach einem zehnjährigen Betrieb die Hoffnung, dass die bislang so gedeihliche Zusammenarbeit der drei Länder am Gewässerschutz am Rhein auch in Zukunft fortgesetzt werden kann.

Mainz, im Juni 2005

I.V.



Dipl.-Ing. Sven Lühje, Abteilungsdirektor  
(Leiter der Abt. Wasserwirtschaft des LUWG)



## INHALT TEIL 1

		<b>Seite</b>
<b>ZUSAMMENFASSUNG</b>		<b>1</b>
<b>EINFÜHRUNG</b>		<b>3</b>
<b>ABSCHNITT 1</b>	<b>Kontinuierliche Messungen, Summenkenngrößen anorganische Kenngrößen und Biotests</b>	<b>5</b>
<b>1.1</b>	<b>Allgemeines</b>	<b>5</b>
<b>1.2</b>	<b>Abfluss</b>	<b>5</b>
<b>1.3</b>	<b>Betriebsergebnisse</b>	<b>7</b>
1.3.1	Das Messprogramm	7
1.3.2	Messtechnik und Darstellung	8
1.3.2.1	Routinemessungen	8
1.3.2.1.1	kontinuierliche Messungen	8
1.3.2.1.2	Laborwerte	9
1.3.2.2	Sonderuntersuchungen	9
1.3.3	Erläuterungen zu den Ergebnissen	10
1.3.3.1	Kontinuierliche Messungen	10
1.3.3.1.1	Wassertemperatur	10
1.3.3.1.2	Elektrische Leitfähigkeit	10
1.3.3.1.3	pH-Wert	11
1.3.3.1.4	Sauerstoffgehalt	11
1.3.3.1.5	Fluoreszenz	12
1.3.3.1.6	SAK 254	13
1.3.3.1.7	Trübung	13
1.3.3.1.8	Besonderheiten: kurzzeitige Spitzenwerte rechtsrheinisch	13
1.3.3.2	Laboruntersuchungen IM	14
1.3.3.2.1	Chlorid	14
1.3.3.3	Laboruntersuchungen E14	15
1.3.3.3.1	Allgemeines zu den anorganischen Kenngrößen	15
1.3.3.3.2	Ammonium-Stickstoff	15
1.3.3.3.3	Nitrit-Stickstoff	16
1.3.3.3.4	Nitrat-Stickstoff	16
1.3.3.3.5	Gesamt-Stickstoff	16
1.3.3.3.6	Ortho-Phosphat-Phosphor	17
1.3.3.3.7	Gesamt-Phosphor	17
1.3.3.3.8	Sulfat	17
1.3.3.3.9	DOC	18
1.3.3.3.10	TOC	18
1.3.3.3.11	AOX	18
1.3.3.3.12	Alkali- und Erdalkalimetalle	19



	<b>Seite</b>	
3.2.1.5	Betreiben von Biotests zur zeitnahen Erkennung unerwünschter Veränderungen der Wasserqualität	<b>34</b>
3.2.1.6	Screening auf organische Spurenstoffe	<b>35</b>
3.2.1.7	Durchführung von Analysen im stationeigenen Labor	<b>35</b>
3.2.1.8	Öffentlichkeitsarbeit zum Thema Rheingütestation in Form von Führungen und Vorträgen	<b>36</b>
3.2.1.9	Betreuung der Radioaktivitätsmessenrichtungen im Auftrag Bundes	<b>36</b>
<b>3.2.2</b>	<b>Sonderaufgaben</b>	<b>37</b>
3.2.2.1, 2.3., 2.4	Sonderaufgaben im Zusammenhang mit der Optimierung der Stationstechnik	<b>37</b>
3.2.2.2	Spezial- und Sonderuntersuchungen	<b>37</b>
3.2.2.5	Ausrichtung von Tagungen und Vortragveranstaltungen der Rheingütestation	<b>37</b>
3.2.2.6	Sonstiges	<b>37</b>
<b>3.3</b>	<b>Gütestelle</b>	<b>38</b>
3.3.1	Aufgaben	<b>38</b>
3.3.2	Ständige Aufgaben	<b>38</b>
3.3.2.1	Erstellung der Zahlentafeln Rhein 2000/2001, Restarbeiten	<b>38</b>
3.3.2.2	Erstellung der Zahlentafeln Rhein 2002	<b>38</b>
3.3.2.3	Pflege der Zahlentafeln im Internet	<b>38</b>
3.3.2.4	Mitarbeit bei Aufgaben des ehem. Arbeitsausschusses „Gewässerqualität“ (DK-A)	<b>38</b>
3.3.2.5	Fortschreibung des DUR	<b>38</b>
3.3.2.6	Abgleich der in den Rheinmessstationen gewonnenen Messdaten	<b>38</b>
3.3.2.7	Obmannschaft Expertenkreis „Biomonitoring“ der DK	<b>38</b>
3.3.2.8	Obmannschaft IKS-Expertengruppe „Warn- und Alarmplan Rhein (Sapa)“	<b>39</b>
3.3.2.9	Öffentlichkeitsarbeit zum Thema Gütestelle Rhein (Vorträge usw.)	<b>39</b>
3.3.3	Sonderaufgaben	<b>39</b>
3.3.3.1	Sonderberichte der Gütestelle	<b>39</b>
<b>ABSCHNITT 4</b>	<b>Erläuterungen zu den Kenngrößen</b>	<b>41</b>

**Hinweis: Teil 2 enthält**

**Anhang 1** kontinuierliche Messungen, Summenkenngrößen, anorganische Kenngrößen und Biotests: Tabellen und Diagramme

**Anhang 2** Organische Spurenstoffe (Analytik): Tabellen und Diagramme

**Anhang 3** Protokollausdrucke  
kontinuierliche Messungen  
Laboranalysen



# RHEINGÜTESTATION WORMS

## TÄTIGKEITSBERICHT 2004

### TEIL 1 ARBEITSBERICHT

#### ZUSAMMENFASSUNG

Die von den drei Bundesländern Baden-Württemberg, Hessen und Rheinland-Pfalz gemeinsam betriebene Rheingütestation Worms legt hiermit ihren Tätigkeitsbericht 2004 vor. Der Betrieb der Station konnte in seinen wesentlichen Aufgaben weitgehend lückenlos aufrecht erhalten werden. Wie in den Vorjahren werden die Ergebnisse der Trendüberwachung ebenso wie auffällige Befunde der zeitnahen Alarmüberwachung dokumentiert und bewertet.

Wesentliche Aufgabe der Gewässer-Überwachungsstation Worms ist die zeitnahe Überwachung der Wasserqualität des Rheins unterhalb der im Raum Mannheim/Ludwigshafen ansässigen Industrie. Zu dieser „Alarmüberwachung“ werden kontinuierlich arbeitende Biotestsysteme sowie moderne Übersichtsanalyseverfahren eingesetzt, die eine halbquantitative Erfassung einer Vielzahl besonders gefährlicher organischer Spurenstoffe ermöglicht (Screening-Analytik mittels Gaschromatographie/Massenspektrometrie).

Im Jahre 2004 war bei den kontinuierlich arbeitenden und an ein automatisches Alarmierungssystem angeschlossenen Biotests, nämlich dem Dynamischen Daphnientest und dem DF-Algentest, kein Biotest-Alarm der höchsten Meldestufe zu verzeichnen. Allerdings gab es eine Reihe von Biotestreaktionen auf niedrigerem Alarm-Niveau, wobei das „Ereignis“ Ende April in der Messwasserleitung 4 besonders hervorzuheben ist, dass offenbar im Zusammenhang mit den zum wiederholten Male auftretenden peakartigen Erhöhungen verschiedener Online-messwerte stand.

In der Übersichtsanalytik (GC/MS-Screening) wurden auffällige Befunde in einer den Vorjahren vergleichbaren Häufigkeit registriert. Es gab keinen Alarm der Stufe „Rote Lampe“, aber die Schwelle der „Gelben Lampe Hessen“ (1 µg/L) wurde dagegen dreimal überschritten. Eine detaillierte Auswertung der übrigen Auffälligkeiten wird gemeinsam mit den Ergebnissen aus 2002 und 2003 in einem getrennt publizierten Teilbericht erfolgen.

Wie schon 2002 und 2003 gab es auch 2004 an den beiden rechtsrheinischen Messstellen 3 und 4 auffällige Veränderungen einiger Messwerte: elektrische Leitfähigkeit und Trübung waren jeweils kurzzeitig stark erhöht. Hinsichtlich der Aufklärung über die Ursache gab es im Nachgang zu den umfangreichen Recherchen, die gemeinsam mit den in Hessen und Baden-Württemberg zuständigen Behörden sowie mit Unterstützung der Wasserschutzpolizei schon Ende 2002 durchgeführt wurden, keine weiteren Fortschritte.

Das Trendmessprogramm der Rheingütestation Worms ist weitgehend dem Deutschen Untersuchungsprogramm Rhein angepasst. Die Ergebnisse in Worms bestätigen im Wesentlichen den allgemeinen Befund: der Strom ist hinsichtlich der meisten untersuchten Kenngrößen chemisch nur noch mäßig belastet. Durch die Lage des Untersuchungsortes Worms bedingt ist die Belastung über den Flussquerschnitt hinweg sehr unterschiedlich: linksrheinisch ist der Einfluss der Kläranlage der BASF deutlich spürbar, während sich auf der rechten Seite verschiedene Einleiter im Raum Mannheim und Lampertheim, vor allem jedoch die Mündungsfahne des Neckars bemerkbar machen. In der Strommitte schließlich ist der Wasserkörper weitgehend frei von nahe gelegenen Einflüssen. In der linksrheinischen Fahne des Industrieabwassers findet sich eine größere Zahl von organischen Mikroverunreinigungen, wenn auch meist in recht niedrigen Konzentrationen. Dabei handelt es sich vor allem um Stoffe, die als Zwischen- oder Endprodukte bei den Produktionsprozessen in der chemischen Industrie entstehen, teilweise aber auch um Abbauprodukte aus der Abwasserreinigung. Gegenüber den Ergebnissen des Vorjahres gab es hier weitere deutliche Änderungen zum Positiven. Noch nie seit Beginn der Messungen in Worms war die Zahl der festgestellten organischen Mikroverunreinigungen so gering. Die Ammonium-Konzentration blieb bis auf wenige Ausnahmen auf dem inzwischen bekannt niedrigen Niveau, was den Sauerstoffhaushalt im Fluss weiter entlastet hat. Erneut wurde für Ammonium-Stickstoff die Chemische Gewässergüteklasse I-II erreicht. Der allgemeine Trend zur Abnahme bei Anzahl und Konzentration der verschiedenen untersuchten organischen Spurenstoffe setzte sich fort. Gegenüber den Ergebnissen des Vorjahres gab es hier weitere deutliche Änderungen zum Positiven.

Die Rheingütestation war auch 2004 wiederum das Ziel von Besuchern aus aller Welt. 63 Gruppen, davon 10 aus dem Ausland (aus China, Frankreich, Italien, Iran, Korea, Niederlande, Schweiz und USA) erhielten in Form von Vorträgen und Führungen Einblick in die Arbeit der Rheingütestation und damit in die Qualität der Gewässerüberwachung am Rhein. Schulklassen aus Worms ebenso wie Regierungsvertreter aus Korea besuchten die Station. Auch als Tagungsort war die Rheingütestation begehrt, denn acht Gremien nutzten den Info-Raum zu zum Teil mehrtägigen Arbeitssitzungen.

Die für die Zukunft der Rheingütestation bedeutsamste Entscheidung gab es im November 2004: das Land Hessen kündigte die Drei-Länder-Vereinbarung zum Jahresende 2005. Bis zur Fertigstellung dieses Berichts war es leider noch nicht möglich, alle Konsequenzen aus dieser Kündigung festzulegen und nachhaltige Entscheidungen über die Zukunft der Rheingütestation zu treffen.

## EINFÜHRUNG



Abb. 1: Wie jedes Jahr, besuchte auch 2004 wieder die UNESCO-IHE Delft die Rheingütestation. Junge Fachleute aus über 20 Nationen kommen einmal im Jahr, um sich über den Gewässerschutz am Rhein zu informieren.

Im Mai 1995 nahm die Rheingütestation Worms als eine der größten und modernsten Gewässer-Überwachungsstationen am Rhein ihren Betrieb auf. Das Jahr 2004 war damit das neunte durchgehende Messjahr. Wie in den meisten Jahren zuvor konnten die festgelegten Messprogramme über das ganze Jahr hinweg weitgehend lückenlos bearbeitet werden.

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

Der ABSCHNITT 1 befasst sich mit den kontinuierlich gemessenen Kenngrößen, den Summenkenngrößen, den anorganischen Kenngrößen und den Biotests.

Der ABSCHNITT 2 ist ausführlicher den organischen Mikroverunreinigungen gewidmet. Hier finden sich Tabellen und Diagramme im Anhang 2.1. Die Ergebnisse des GC/MS-Screenings werden in einem eigenen Bericht getrennt veröffentlicht.

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

Im ABSCHNITT 4 schließlich werden die wichtigsten Kenngrößen näher erläutert.

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

# ABSCHNITT 1

## KONTINUIERLICHE MESSUNGEN, SUMMENKENNGRÖSSEN, ANORGANISCHE KENNGRÖSSEN UND BIOTESTS

### 1.1 ALLGEMEINES

2004 konnten die Messprogramme hinsichtlich der chemischen Analytik weitgehend lückenlos bearbeitet werden. Die kontinuierlichen Messungen waren nur an wenige Tagen unterbrochen, wenn die aufgrund der örtlichen Abfluss- und Strömungsverhältnisse mechanisch stark beanspruchten Messwasserpumpen ausfielen und nicht sofort repariert werden konnten.

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

Der erfasste Zeitraum entspricht – außer für die Ganglinien (hier: Kalenderjahr) – dem Messjahr des Deutschen Untersuchungsprogramms Rhein (DUR) 2004, nämlich 29.12.2003 bis 26.12.2004.

### 1.2 ABFLUSS

Die dargestellten Messwerte (Anhang 1.2.1.1 bis 1.2.1.4) wurden aus den täglich übermittelten 5-Uhr-Pegelständen des Pegels Worms anhand eines der offiziellen Abflusstafel angepassten selbst entwickelten Algorithmus berechnet. Es handelt sich also um vorläufige Abflüsse, nicht um amtliche Werte. Dargestellt sind die auf die Messperioden des Deutschen Untersuchungsprogramms Rhein (DUR) verdichteten Werte. Die Statistik in den Tabellen bezieht sich auf die Periodenmittel.

Das Abflussgeschehen wies drei Spitzen auf (Abb. 1.2.1), die höchste davon mit 3810 m<sup>3</sup>/s am 16.01.2004. Es gab aber kein ausgesprochenes Hochwasser-Ereignis. Im Gegenteil: das Jahr war wieder durch verhältnismäßig niedrige Abflüsse geprägt. Auch der niedrigste Abfluss lag mit 623 m<sup>3</sup>/s im Januar (06.01.2004). Der Mittelwert der täglichen Abflusswerte und der Mittelwert der Periodenmittel lagen bei nur 1220 m<sup>3</sup>/s (2002: 1810 m<sup>3</sup>/s, 2003: 1100 m<sup>3</sup>/s) und damit deutlich unter dem langjährigen Mittel von 1410 m<sup>3</sup>/s (1931-1991). Das Abflussverhältnis von Rhein und Neckar betrug durchschnittlich rund 10:1.

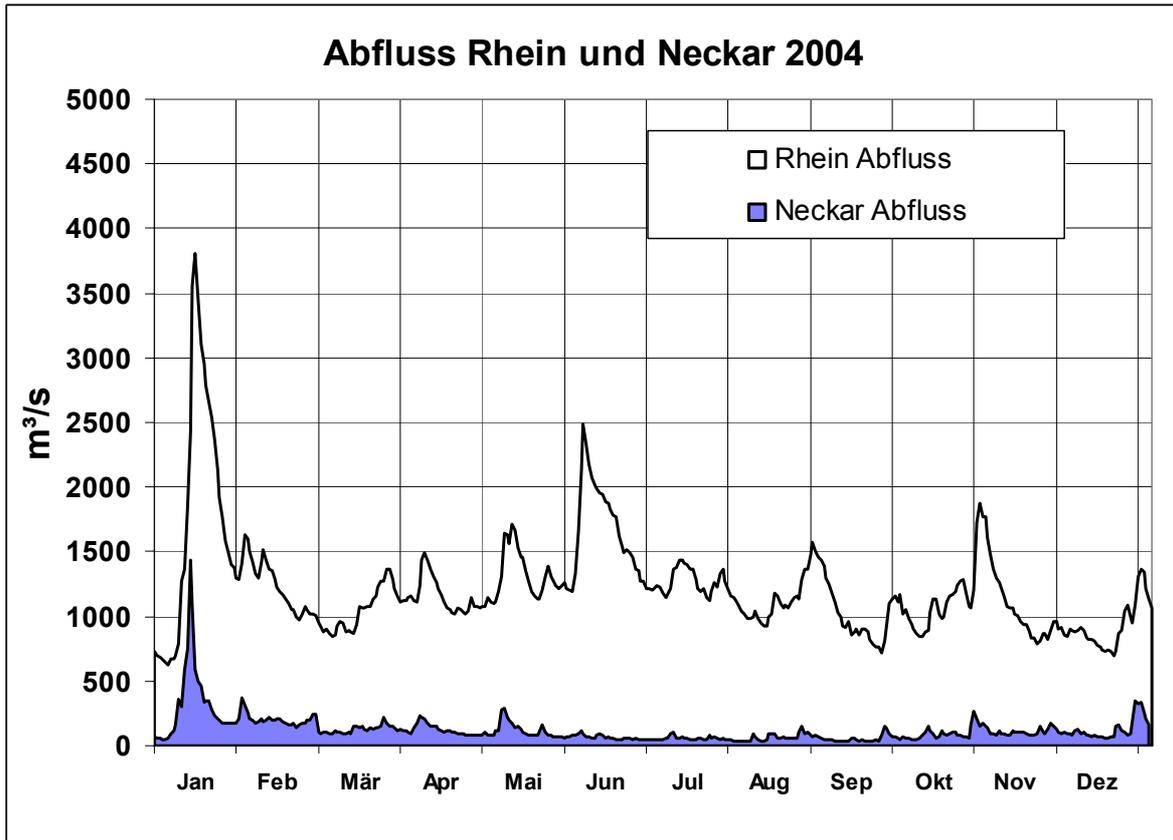


Abb. 1.2.1: Abfluss des Rheins und des Neckars bei Worms 2004

Die Wasserstandsschwankungen hatten in der Regel messbare Auswirkungen auf die Rheinwasserqualität (vgl. Ganglinien für Wassertemperatur Anhang 1.2.2.1, für Sauerstoffgehalt Anhang 1.2.5.1, für SAK Anhang 1.2.7.1, für die Trübung Anhang 1.2.8.1 und für Chlorid Anhang 1.3.1.1).

## 1.3 BETRIEBSERGEBNISSE

### 1.3.1 Das Messprogramm

Tab. 1.3.1: Das Messprogramm 2004 der RGS Worms

#### UNTERSUCHUNGSPROGRAMM WASSER 2004

Kenngröße		Probenart	MWL1	MWL2	MWL3	MWL4	gew. MWL 1+2+3+4
<b>On-line-Messung</b>							
	Wassertemperatur	K	X	X	X	X	-
	pH-Wert	K	X	X	X	X	-
	Sauerstoffgehalt	K	X	X	X	X	-
	el. Leitfähigkeit	K	X	X	X	X	-
<b>Chargenmessung</b>							
	Trübung	K	X	X	X	X	-
	SAK 254	K	X	X	X	X	-
	Fluoreszenz (Rhodamin)	K	X	X	X	X	-
<b>Kontinuierliche Biotests</b>							
	Dyn. Daphnientest	K	X	-	-	X	-
	DF-Algentest	K	X	-	-	(X) optional	-
	bbe-Daphnientoximeter (Test)	K	X	-	-	-	-
<b>GC/MS-Screening</b>							
	(Festphasenextraktion XAD)	1M	X	-	-	3M, 4M	-
<b>Analysen im RGS-eigenen Labor</b>							
	Chlorid	1M	X	X	X	X	-
	Gesamt-N	1M	-	-	-	-	-
	DOC	1M	-	-	-	-	-
	Chlorid	E14	-	-	-	-	-
	Ammonium-N	E14	-	-	-	-	-
	Nitrat-N	E14	-	-	-	-	-
	Gesamt-N	E14	-	-	-	-	-
	ortho-Phosphat-P	E14	-	-	-	-	-
	DOC	E14	-	-	-	-	-
<b>Analysen in Fremdvergabe (LfW)</b>							
	Chlorid	E14	-	-	-	-	-
	Sulfat	E14	-	-	-	-	X
	Ammonium-N	E14	-	-	-	-	X
	Sonderuntersuchung	E14	X	X	X	X	-
	Nitrat-N	E14	-	-	-	-	X
	Gesamt-N	E14	-	-	-	-	X
	Sonderuntersuchung	E14	X	X	X	X	-
	ortho-Phosphat-P	E14	-	-	-	-	X
	Gesamt-P	E14	-	-	-	-	X
	DOC	E14	-	-	-	-	X
	TOC	E14	-	-	-	-	X
	AOX	E14	-	-	-	-	X
	Sonderuntersuchung	E14	X	-	-	-	-
	Na, K, Ca, Mg	E14	-	-	-	-	X
	Schwermetalle						
	Cd, Cr, Cu, Fe, Pb, Ni, Zn	28M	-	-	-	-	-
	Hg	E28	-	-	-	-	-
<b>Analysen in Fremdvergabe (TZW)</b>							
	Organ. Spurenstoffe		Sonderunter- suchung				gew. MWL 1+2+3+4
	5 Komplexbildner		14M28	-	-	-	14M28
	44 Schwerflüchtige Einzelstoffe		14M28	-	-	-	14M28
	69 PBSM-Wirkstoffe u.a.		14M28	-	-	-	14M28
<b>Sonderuntersuchungen (Probenbereitstellung)</b>							
	bei Biotestalarmen (Screening, Analytik)	6hM	X	(X)	(X)	X	-
	Überprüfung Abflussfaktoren	E	X	X	X	X	-

Gegenüber 2003 wurde die Liste der zu untersuchenden organischen Mikroverunreinigungen beibehalten.

## **1.3.2 Messtechnik und Darstellung**

### **1.3.2.1 Routinemessungen**

#### 1.3.2.1.1 Kontinuierliche Messungen

In allen 4 Messwasserleitungen (MWL) parallel 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 Deutschen Untersuchungsprogramms Rhein (DUR) verdichteten Werte wiedergegeben. Diese Periodenmittel werden sowohl für jede einzelne Messwasserleitung als auch als gewichteter Mittelwert über den Rheinquerschnitt aufgeführt.

Aufgrund der Ergebnisse einer Auswertung der bis einschließlich 2000 durchgeführten Sondermessungen zur Überprüfung der Abflussfaktoren wurden diese gegenüber den Vorjahren modifiziert. Die neue Wichtung lautet seit 01.01.2001: MWL1:MWL2:MWL3:MWL4 = 20:40:30:10. Diese Faktoren wurden 2004 weiterhin laufend überprüft und erwiesen sich als weiterhin gültig.

Die Messgeräte für die Kenngrößen Trübung, Spektraler Absorptionskoeffizient bei 254 nm (SAK 254) und Fluoreszenz (Anregung bei 546 nm, Abstrahlung bei 590 nm: Rhodamin-Fluoreszenz) werden alternierend halbstundenweise mit dem Messwasser aus einer anderen Leitung beschickt, so dass innerhalb von 2 Stunden der gesamte Rheinquerschnitt erfasst wird (sog. Chargenmessungen).

In Anhang 1.2 sind für diese Kenngrößen Ganglinien sowie die Periodenmittel als Tabellen und Diagramme aufgeführt.

Für alle kontinuierlich gemessenen Kenngrößen finden sich in Anhang 3.1 Tabellen mit den Extremwerten.

#### 1.3.2.1.2 Laborwerte

##### Analysen im Labor der RGS:

Regelmäßig wurde Chlorid im Labor der RGS bestimmt, und zwar in Tagesmischproben aus allen 4 Leitungen. Die im Rahmen des an das Deutsche Untersuchungsprogramm Rhein (DUR) angelehnten Messprogramms anfallenden Analysen wurden gegen Entgelt im Zentrallabor des Landesamtes für Wasserwirtschaft bzw. beim Technologiezentrum Wasser in Karlsruhe durchgeführt.

##### Analysen in Fremdvergabe

Im Rhythmus des DUR werden dem Zentrallabor des LfW gewichtete Mischungen (s. o.) von Stichproben (E14) aus den 4 Messwasserleitungen zugestellt, die auf die Kenngrößen des DUR analog zum Messprogramm der Rheinwasser-Untersuchungsstation Mainz-Wiesbaden (Messstelle 4 des DUR) analysiert werden. Es handelt sich um die Kenngrößen Ammonium-Stickstoff, Nitrit-Stickstoff, Nitrat-Stickstoff, Gesamt-Stickstoff, ortho-Phosphat-Phosphor, Gesamt-Phosphor, Sulfat, DOC, TOC, AOX sowie die Metalle Natrium, Kalium, Calcium und Magnesium (vgl. Tabelle 1.3.1). Schwermetalle wurden 2003 wie im Vorjahr nicht untersucht.

Das Technologie-Zentrum Wasser (TZW) in Karlsruhe analysiert im Auftrag der Rheingütestation Worms im Rhythmus des DUR 14-Tages-Mischproben (14M) auf eine Reihe von organischen Spurenstoffen. Wie schon seit 2001 wurden die Analysen aus der Messwasserleitung 1 und aus einer Mischprobe aus den Leitungen 1-4 (im Verhältnis 20:40:30:10) durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Analysen werden in Abschnitt 2 dieses Berichtes gesondert referiert.

#### **1.3.2.2 Sonderuntersuchungen**

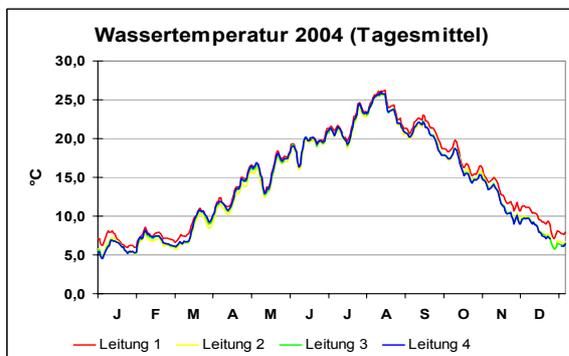
Im Zusammenhang mit bekannt gewordenen Schadensereignissen, stationsinternen Biotestalarmen, aber auch Fragestellungen zur Qualitätssicherung im RGS-Labor wurden einige Sonderuntersuchungen mit Analysen im stationseigenen Labor bzw. mit Fremdvergabe der Wasserproben durchgeführt. Die Ergebnisse dieser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

### 1.3.3 Erläuterungen zu den Ergebnissen

#### 1.3.3.1 Kontinuierliche Messungen

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

Die Einflüsse der BASF-Abwasserfahne (MWL 1, linksrheinisch) und der Mündungsfahne des Neckars (MWL 3 u. 4, rechtsrheinisch) waren das ganze Jahr über, vor allem aber in der zweiten Jahreshälfte zu registrieren. Fast regelmäßig lag die Temperatur linksrheinisch über der an den anderen Entnahmestellen. Besonders von Mai bis August erwärmte der Neckar den Rhein rechts bis auf Werte in ähnlicher Größenordnung wie Kühlwasser und Abwasser links. Manche Abflussspitze führte zu leichten Temperaturrückgängen, was z. B. besonders im Mai auffällt. Die niedrigste gemessene Temperatur (4,5 °C rechts) war bemerkenswert hoch.

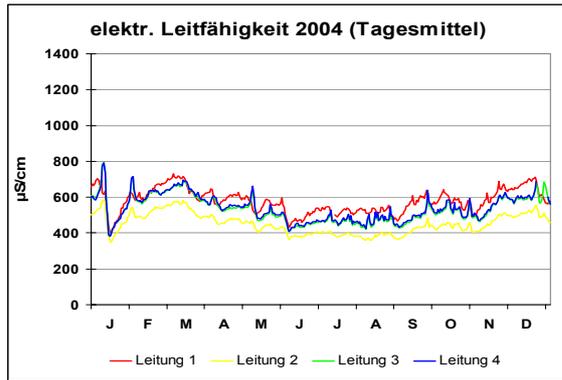


Mittelwert der Periodenmittel: 14,3 °C  
 Maximalwert: 26,2 °C (MWL 1, 12.08.2004)  
 Minimalwert: 4,5 °C (MWL 4, 05.01.2004)

Abb. 1.3.1: Wassertemperatur, Jahresgang 2004

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

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

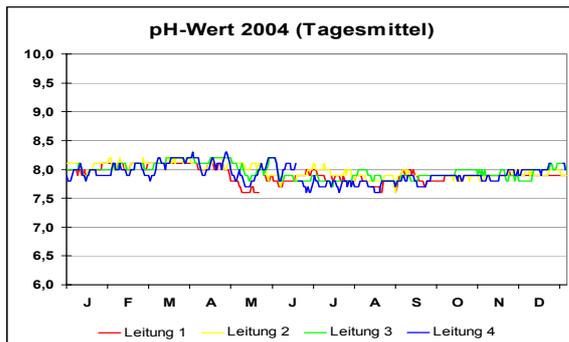


Mittelwert der Periodenmittel: 510 µS/cm  
 Maximalwert: 793 µS/cm (MWL 4, 11.01.2004)  
 Minimalwert: 349 µS/cm (MWL 2, 17.01.2004)

Abb. 1.3.2: elektr. Leitfähigkeit, Jahresgang 2004

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

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

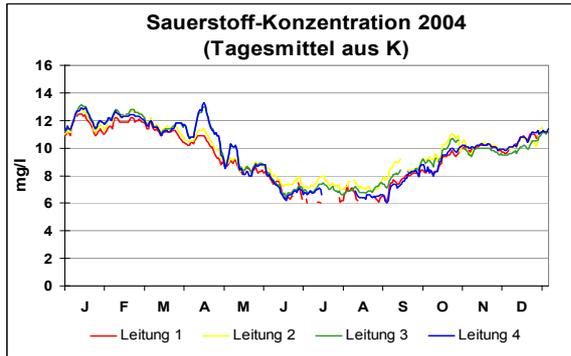


Mittelwert der Periodenmittel: 8,0  
 Maximalwert: 8,3 (MWL 4, 02.04.2004)  
 Minimalwert: 7,6 (MWL 1, 3, 4 Sommer)

Abb. 1.3.3: pH-Wert, Jahresgang 2004

### 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 hohen Wassertemperaturen im Sommer sank der Sauerstoffgehalt nicht unter 6,0 mg/l. Rechtsrheinisch war in den Frühjahrs- und Sommermonaten – bedingt durch Algenblüten im staugeregelten Neckar – ein deutlicher Tagesrhythmus zu registrieren. Anhang 1.2.5.3 macht klar, wie stark der Sauerstoffgehalt von der Wassertemperatur abhing. Die Kurven verlaufen durchgehend fast spiegelbildlich.



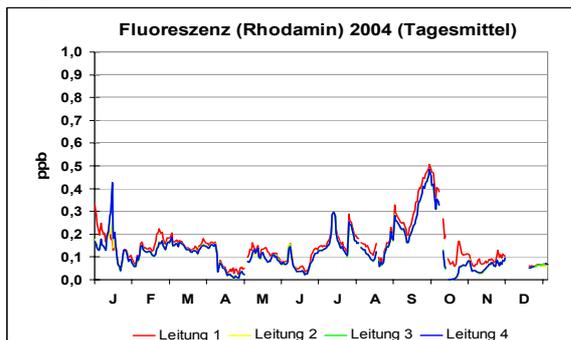
Mittelwert der Periodenmittel:	9,8 mg/l
Maximalwert:	13,3 mg/l (MWL 4, 15.04.2004)
Minimalwert:	6,0 mg/l (MWL 1, 4, Sommer 2004)
10-Perzentil	7,3 mg/l im Querschnitt
⇒	Chem. Gewässergüteklasse nach LAWA: II
Transport:	12,3 kg/s

Abb. 1.3.4: Sauerstoffgehalt, Jahresgang 2004

### 1.3.3.1.5 Fluoreszenz (Anhang 1.2.6.1, 1.2.6.2)

Durch Voruntersuchungen in der Planungsphase der Rheingütestation Worms war bekannt, dass die Abwasserfahne der BASF eine auffällige Fluoreszenz in dem für Rhodamin typischen Wellenlängenbereich aufweist. Deshalb wird diese Fluoreszenz kontinuierlich überwacht.

Die linksrheinisch registrierte Fluoreszenz war meistens, nicht jedoch immer höher als die an den anderen Messstellen (Abb. 1.3.5). Wie im Vorjahr lag sie allerdings deutlich unter dem Niveau der 90er Jahre, wobei sie immer wieder bemerkenswerte Spitzen aufwies. Veränderungen des Betriebszustandes der BASF-Kläranlage, insbesondere Speicherbeckenschaltungen konnten weiterhin durchweg anhand dieser Kenngröße besonders gut nachvollzogen werden (vgl. Jahresbericht 1997: Abb. 1.3.5). Insgesamt verliert die Messung der Rhodamin-Fluoreszenz aber nach und nach ihre Bedeutung als Indikator für die BASF-Abwasserfahne (vgl. Abb. 1.3.6).



Mittelwert der Periodenmittel:	0,13 ppb
Maximalwert:	0,51 ppb (MWL 1, 26.09.2004)
Minimalwert:	0,001 ppb (alle MWL, mehrfach)

Abb. 1.3.5: Fluoreszenz (Rhodamin), Jahresgang 2004

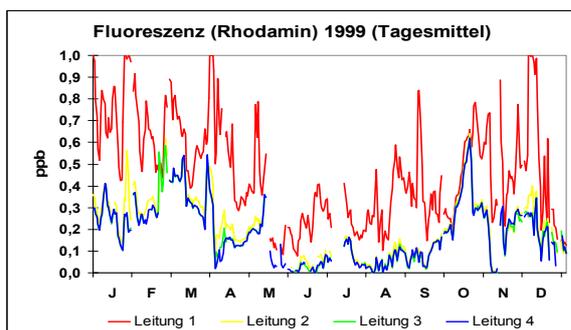


Abb. 1.3.6: Fluoreszenz (Rhodamin), Jahresgang 1999

#### 1.3.3.1.6 SAK 254 (Anhang 1.2.7.1, 1.2.7.2)

Der SAK zeigte einen Verlauf in allen 4 Leitungen, der weitgehend den Abflussverhältnissen folgte. Insbesondere die Abflussspitzen in Januar, Februar, Mai, Juni, November und Dezember führten zu Spitzenwerten. Deutliche Erhöhungen gab es auch bei starken Regenereignissen. Parallel dazu erhöhte sich auch die Trübung, was darauf schließen lässt, dass die Erhöhungen des SAK durch naturbürtige Stoffe, wie z. B. Huminstoffe, und nicht durch anthropogene Stoffe verursacht wurde.

Mittelwert der Periodenmittel:	5,2 l/m
Maximalwert:	20 l/m (alle Leitungen mehrfach)
Minimalwert:	0,3 l/m (MWL 2, 05.07.2004)

#### 1.3.3.1.7 Trübung (Anhang 1.2.8.1, 1.2.8.2)

Die Trübung wurde erwartungsgemäß in allen 4 Messwasserleitungen in unterschiedlichem Maße zum einen durch Regenereignisse und Abflussspitzen (Januar, Juni, November!), zum anderen vor allem linksrheinisch durch Änderungen im Betriebszustand der BASF-Kläranlage beeinflusst. Meist gingen kurzzeitige Erhöhungen der Trübung mit Erhöhungen des SAK und anderer online gemessener Kenngrößen einher. Rechtsrheinisch war im Allgemeinen die Trübung stärker als linksrheinisch und in der Mitte. Besonderheiten standen im Zusammenhang mit punktuellen Emissionen noch unbekannter Ursache (vgl. Tätigkeitsberichte 2002 und 2003).

Mittelwert der Periodenmittel:	13,8 TE/F
Maximalwert:	> 100 TE/F (alle MWL, Januar und Juni, vgl. Abfluss-Spitzen)
Minimalwert:	5,5 TE/F (MWL 1, 05.08. und 19.12.2004)

#### 1.3.3.1.8 Besonderheiten: kurzzeitige Spitzenwerte rechtsrheinisch

Seit April 2002 gab es an den beiden rechtsrheinischen Messstellen 3 und 4 mehrere Male auffällige Veränderungen der Messwerte. Einzelheiten dazu sind im Tätigkeitsbericht 2002 erläutert und Faxvermerken zu entnehmen, die den zuständigen Behörden in Baden-Württemberg und Hessen vorliegen. Auch 2004 gab es diese Peaks sporadisch wieder, ohne dass es möglich war, Aufschlüsse über den Verursacher zu bekommen.

### 1.3.3.2 Laboruntersuchungen 1M

#### 1.3.3.2.1 Chlorid (Anhang 1.3.1)

Die Konzentration an Chlorid verlief weitgehend parallel zur elektrischen Leitfähigkeit (vgl. Anhang 1.3.1.1 mit 1.2.3.1). Die Chloridkonzentration war linksrheinisch durchweg höher als in der Mitte und rechts. Die am Niederrhein (Trinkwasserentnahme) als kritisch einzustufende Konzentration von 200 mg/l wurde wie regelmäßig seit 1998 niemals überschritten. Dies kann sicherlich teilweise auf den hohen Abfluss zurückgeführt werden. Der gegenüber dem schon relativ niedrigen Vorjahres-Niveau weiter gesunkene Transport belegt den Rückgang von Chlorideinträgen. Da das 90-Perzentil wie in den drei Vorjahren auch in der MWL1 deutlich unter 100 mg/l lag, konnte der Rhein 2004 über den gesamten Querschnitt der Chemischen Gewässergüteklasse II zugeordnet werden.

Mittelwert der Periodenmittel:	49 mg/l
Maximalwert:	96 mg/l (MWL 1, 07.03.2004)
Minimalwert:	21 mg/l (MWL 2, 06.08.2004)
90-Perzentil:	zwischen 52 und 83 mg/l in den einzelnen Leitungen ⇒ Chem. Gewässergüteklasse nach LAWA: II
Transport:	53 kg/s

### 1.3.3.3 Laboruntersuchungen E14

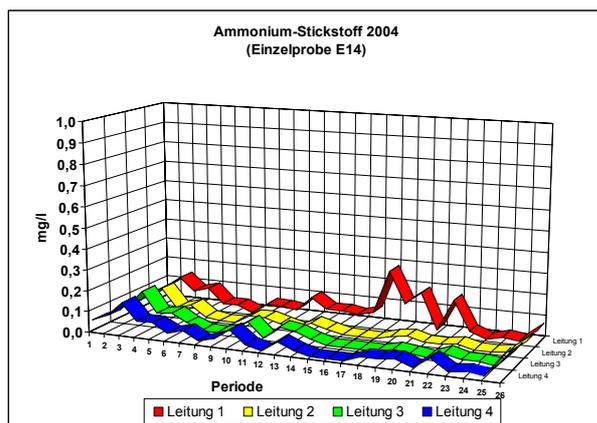
#### 1.3.3.3.1 Allgemeines zu den anorganischen Kenngrößen (Anhang 1.4.1 bis 1.4.11)

Im Jahre 2004 konnte das komplette Messprogramm abgearbeitet werden. Alle Kenngrößen – bis auf Chlorid – wurden im Zentrallabor des Landesamts für Wasserwirtschaft Rheinland-Pfalz analysiert.

#### 1.3.3.3.2 Ammonium-Stickstoff (Anhang 1.4.1.1 bis 1.4.1.3)

Bis 2001 hatte die Konzentration an Ammonium-Stickstoff an der linksrheinischen Entnahmestelle 1 regelmäßig deutlich (bis zu 8-fach) über den Werten an den anderen Probestellen gelegen. Darin hatte sich der Einfluss der Abwasserfahne der BASF-Kläranlage mit ihrer bis zum Beginn des Umbaus 1998 nur unzureichenden Nitrifizierung widerspiegelt. Nach Abschluss des Umbaus 2001 war recht schnell in der Abnahme der Messwerte für Ammonium-Stickstoff zu spüren. Im Jahre 2004 lag die Ammonium-Konzentration linksrheinisch nur noch über relativ kurze Zeiträume über derjenigen an den anderen Probestellen, nämlich als im Spätsommer die Nitrifizierung kurzzeitig deutlich nachließ. Es wurde deshalb an den Messstellen 2-4 die Chemische Gewässergüteklasse I-II sowie an der Messstelle 1 die Chemische Gewässergüteklasse II erreicht.

Die Temperaturabhängigkeit der Nitrifizierung – sei es in der Kläranlage oder im Flusswasser selbst – ist nicht mehr so deutlich erkennbar wie vor 2002.



Mittelwert:	0,05 mg/l
Maximalwert:	0,28 mg/l (16.08.2004, MWL 1)
Minimalwert:	< 0,01 mg/l (mehrfach alle MWL)
90-Perzentil:	zw. 0,07 und 0,17 mg/l in den einzelnen Leitungen
⇒ Chem. Gewässergüteklasse nach LAWA: I-II bzw. II	
Transport:	0,054 kg/s (aus Proben E14)

Abb. 1.3.7: Ammonium-N bei Worms 2004

#### 1.3.3.3.3 Nitrit-Stickstoff (Anhang 1.4.2.1)

Wie fast alle anorganischen Kenngrößen, außer Chlorid, Ammonium-Stickstoff und Gesamt-Stickstoff, wurde Nitrit-Stickstoff nicht getrennt aus allen vier Messwasserleitungen analysiert, sondern nur aus einer Mischprobe, in die alle vier Leitungen gewichtet eingingen. Die Wichtung entsprach den in Vorversuchen ermittelten Abflussfaktoren (vgl. Erläuterung Abschnitt 1.3.2.1.1). Die Konzentration an Nitrit-Stickstoff war im Jahresverlauf sehr niedrig, was auf die gute Sauerstoffversorgung des Rheins zurückzuführen ist.

Mittelwert:	0,02 mg/l
Maximalwert:	0,04 mg/l (02.02.2004)
Minimalwert:	< 0,01 mg/l (mehrmals)
90-Perzentil:	0,03 mg/l ⇒ Chem. Gewässergüteklasse nach LAWA: I-II
Transport:	0,024 kg/s

#### 1.3.3.3.4 Nitrat-Stickstoff (Anhang 1.4.3.1, 1.4.3.2)

Auch Nitrat-Stickstoff wurde aus einer Mischprobe, in die alle vier Leitungen gewichtet eingingen, analysiert. Die Konzentration an Nitrat-Stickstoff zeigt einen ähnlich ausgeprägten Jahresgang wie diejenige für Ammonium-Stickstoff. Auch hierin ist die temperaturbedingt unterschiedliche Stoffwechselaktivität von Organismen, die Stickstoff verwerten, widerspiegelt.

Mittelwert:	2,1 mg/l
Maximalwert:	3,2 mg/l (19.01.2004)
Minimalwert:	1,3 mg/l (02.08.2004)
90-Perzentil:	3,1 mg/l ⇒ Chem. Gewässergüteklasse nach LAWA: II-III
Transport:	2,6 kg/s (aus Proben E14)

#### 1.3.3.3.5 Gesamt-Stickstoff (TN) (Anhang 1.4.4.1 bis 1.4.4.3)

Stickstoff ist in bestimmten anorganischen Verbindungen ein wichtiger Pflanzennährstoff (Dünger, s. Nitrat). Mit dem Gesamtstickstoff wird in einem eigenen Analysengang die Summe aus Ammonium-, Nitrit-, Nitrat- und organischem Stickstoff erfasst. Gesamtstickstoff wurde 2004 erneut als E14 aus allen 4 Messwasserleitungen bestimmt. Es gab einen ausgeprägten Jahresgang. Die Stickstoffkonzentration schwankte im Jahresverlauf recht stark (1,3 bis 4,6 mg/l). Die hohen Werte traten in den Wintermonaten auf, wenn die Stoffwechselaktivität Stickstoff verwertender Organismen besonders niedrig ist. Rechtsrheinisch war die Stickstoffkonzentration fast durchweg höher als in der Mitte und links.

Mittelwert (gewichtet über 4 Leitungen):	2,3 mg/l
Maximalwert:	4,6 mg/l (MWL 4, 19.01.2004)
Minimalwert:	1,3 mg/l (MWL 2, 05.07.2004)
90-Perzentil:	zw. 2,7 und 3,9 mg/l in den einzelnen Leitungen ⇒ Chem. Gewässergüteklasse nach LAWA: II (MWL 1, 2) bzw. II-III (MWL 3, 4)
Transport:	2,9 kg/s (aus Proben E14)

#### 1.3.3.3.6 Ortho-Phosphat-Phosphor (Anhang 1.4.5.1, 1.4.5.2)

Neben Stickstoff ist Phosphor der wichtigste Pflanzennährstoff (Dünger). Direkt verfügbar für Wasserpflanzen ist das gelöste ortho-Phosphat. Hierfür war ein Jahresgang insofern erkennbar, dass in den Wintermonaten die Konzentration etwas höher war. Ortho-Phosphat wurde aus einer Mischprobe analysiert, in die alle vier Leitungen gewichtet eingingen (s. o.). Die Transportmaxima lassen sich jeweils mit dem erhöhten Abfluss in Verbindung bringen. Hier wirkte sich offenbar auch ein zusätzlicher Eintrag von gelösten Phosphaten durch Abschwemmungen aus der Fläche aus.

Mittelwert:	0,06 mg/l
Maximalwert:	0,09 mg/l (22.11.2004)
Minimalwert:	0,03 mg/l (mehrfach)
90-Perzentil:	0,08 mg/l ⇒ Chem. Gewässergüteklasse nach LAWA: II
Transport:	0,067 kg/s (aus gewichteten Proben E14)

#### 1.3.3.3.7 Gesamt-Phosphor (Anhang 1.4.6)

Gesamt-Phosphor wurde aus einer gewichtet aus allen vier Messstellen zusammengestellten Einzelprobe (E14) analysiert. Die Konzentration an Gesamt-Phosphor war weiterhin recht niedrig. Der Transport folgte fast exakt den Abflusswerten.

Mittelwert:	0,08 mg/l
Maximalwert:	0,14 mg/l (19.01.2004)
Minimalwert:	0,06 mg/l (mehrfach)
90-Perzentil:	0,11 mg/l ⇒ Chem. Gewässergüteklasse nach LAWA: II
Transport:	0,11 kg/s

#### 1.3.3.3.8 Sulfat (Anhang 1.4.7)

Auch Sulfat wurde aus einer aus allen vier Messstellen gewichtet zusammengestellten Einzelprobe E14 analysiert. Die Werte, die zwischen 28 mg/l und 59 mg/l schwankten, weisen auf anthropogene Einflüsse hin. Die Chemische Gewässergüteklasse war wie im Vorjahr II.

Mittelwert:	45 mg/l
Maximalwert:	59 mg/l (20.12.2004)
Minimalwert:	28 mg/l (07.06.2004)
90-Perzentil:	54 mg/l ⇒ Chem. Gewässergüteklasse nach LAWA: I-II
Transport:	53 kg/s

### 1.3.3.3.9 DOC (Anhang 1.4.8)

Auch der DOC wurde aus der gewichteten Einzelprobe E14 analysiert. Er wies über das Jahr einen relativ gleichmäßigen Verlauf auf und bewegte sich in einem für den Sauerstoffhaushalt unkritischen Bereich. Die Abflussspitze im Januar führten jedoch zu einem Anstieg des Transports (bis 8,9 kg/s).

Mittelwert:	2,4 mg/l
Maximalwert:	3,8 mg/l (11.10.2004)
Minimalwert:	1,9 mg/l (21.06., 13.09.2004)
90-Perzentil:	3,0 mg/l
Transport:	3,1 kg/s

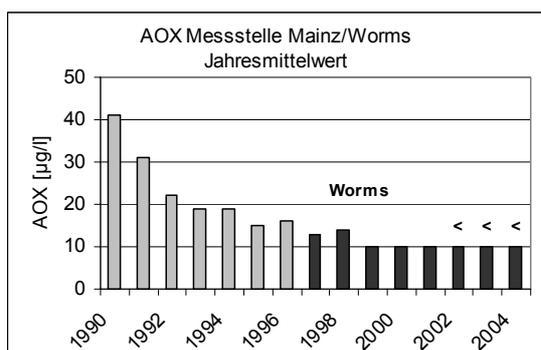
### 1.3.3.3.10 TOC (Anhang 1.4.9)

Der TOC (Einzelprobe E14) wies über das Jahr einen relativ gleichmäßigen Verlauf auf, der sich vor allem mit den Abflüssen leicht veränderte. Er bewegte sich in einem für den Sauerstoffhaushalt unkritischen Bereich. Die Abflussspitzen führten zu einem deutlichen Anstieg vor allem des Transports (Maximum 10 kg/s im Januar und im Juni).

Mittelwert:	2,8 mg/l
Maximalwert:	4,3 mg/l (07.06.2004)
Minimalwert:	2,1 mg/l (05.07.2004)
90-Perzentil:	3,9 mg/l ⇒ Chem. Gewässergüteklasse nach LAWA: II
Transport:	3,6 kg/s

### 1.3.3.3.11 AOX (Anhang 1.4.10)

AOX wurde als E14 sowohl in der gewichteten Mischprobe als auch nur aus MWL1 analysiert. Die Konzentrationen in MWL 1 und in der Querschnitts-Mischprobe unterschieden sich in der Regel nur wenig. Vor wenigen Jahren noch war der hohe AOX-Gehalt eines der dringenden Probleme im Rhein. In den letzten Jahren ist die Konzentration – bedingt durch Verfahrensumstellungen in der Industrie, z. B. Sauerstoff- statt Chlorbleiche in der Zellstofffabrikation – kontinuierlich zurückgegangen.



Mittelwert:	< 10 µg/l
Maximalwert:	16 µg/l (MWL 1, 16.11.2004)
Minimalwert:	< 10 µg/l (mehrfach)
90-Perzentil:	14 µg/l ⇒ Chem. Gewässergüteklasse nach LAWA: II
Transport:	11 g/s

Abb. 1.3.8: AOX-Konzentration 1990-1996 im Rhein bei Mainz (hellgrau) bzw. 1997-2004 bei Worms (dunkelgrau).

Die Messwerte der Rheingütestation Worms fügen sich nahtlos in dieses Bild: selbst in der Nähe wichtiger Emittenten ist die AOX-Konzentration im Allgemeinen nicht mehr als kritisch anzusehen. 2004 lag der Jahresmittelwert wie in den beiden Vorjahren unter der Bestimmungsgrenze von 10 µg/l (vgl. Abb. 1.3.8).

#### 1.3.3.3.12 Alkali- und Erdalkalimetalle (Anhang 1.4.11)

Die Konzentrationen an Kalium, Natrium, Calcium und Magnesium schwankten mit steigenden und fallenden Abflüssen. Die Konzentrations-Verläufe waren gegenläufig zu den Abflüssen. Demnach werden sie vor allem durch Verdünnungseffekte 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 2004.

	Kalium	Natrium	Calcium	Magnesium
Mittelwert:	3,0 mg/l	24 mg/l	63 mg/l	8,2 mg/l
Maximalwert:	4,0 mg/l	37 mg/l	72 mg/l	10,0 mg/l
Minimalwert:	2,2 mg/l	12 mg/l	30 mg/l	6,7 mg/l
90-Perzentil:	3,6 mg/l	33 mg/l	69 mg/l	9,7 mg/l
Transport:	3,7 kg/s	28 kg/s	72 kg/s	9,9 kg/s

### 1.3.4 Biotests

#### 1.3.4.1 Daphnientests



Abb. 1.3.11: Die beiden Dynamischen Daphnientests (Fa. Elektron), wie sie in der Rheingütestation Worms eingesetzt werden.

Im Berichtszeitraum 2004 wurde kein Daphnienalarm der „Meldestufe“ (2003: 0, 2002: 0, 2001: 0, 2000: 1, 1999: 1, 1998: 1; 1997: 9) registriert. Insgesamt wurden auf der Messwasserleitung 1 (linke Rheinseite) 31 Daphnienreaktionen (2003: 27, 2002: 18, 2001: 22) und auf der Messwasserleitung 4 (rechte Rheinseite) 22 Daphnienreaktionen (2003: 20, 2002: 22, 2001: 19) aufgezeichnet (vgl. Anhang 1.5). Somit ist auf der linken und rechten Rheinseite ein leichter Anstieg der Zahl der Vorfälle zu verzeichnen.

Die Anzahl der Fehlalarme der Auswertemathematik „bbe-Dynsprung“ wurde mit 5 Fehlalarmen an der linken Rheinseite und mit 2 Fehlalarmen an der rechten Rheinseite beziffert. Hierbei wurden drei Alarme durch Verschmutzungen im Zu- und Ablauf verursacht, was zu einer Erhöhung des Wasserspiegels und zu scheinbaren Impulsabnahmen führte. Zwei Alarme wurden nachträglich durch die optische Auswertung als Fehlalarme eingestuft. Ein Alarm wurde durch das Erreichen des maximalen Impulsniveaus ausgelöst. Ein Alarm entstand dadurch, dass die Impulse nicht mehr hochgezählt wurden.

Gegenüber den Vorjahresergebnissen erhöht hat sich 2004 die Zahl der Daphnien-„Ereignisse“. Diese sind so definiert, dass die Alarmalgorithmen eine signifikante Aktivitätsänderung anzeigen, die optische Auswertung durch die Experten dies bestätigt, jedoch gleichzeitig keinerlei auffällige Veränderungen in den Online-Messwerten festzustellen sind. Weil deshalb nicht festgestellt werden kann, welcher Art die vermutete Verunreinigung des Rheins sein könnte, werden die zuständigen Behörden in solchen Fällen – anders als bei der „Melde-

stufe“ – nicht zeitnah informiert. 2004 gab es linksrheinisch 13 solcher „Ereignisse“ (2003: 9, 2002: 2), während rechtsrheinisch 4 „Ereignisse“ (2003: 2, 2002: 2), zu registrieren waren. An der linken Rheinseite war besonders eine Häufung auffälliger Aktivitätsänderungen im Juli und im Oktober bemerkenswert („Ereignisse“, „Hinweise“, „Auffälligkeiten“, vgl. Anhang 1.5). Das „Ereignis“ am 21./22.04.04 an der Messwasserleitung 4 stand im Zusammenhang mit den Peaks, die sporadisch bei Trübung, SAK und elektr. Leitfähigkeit auftraten (vgl. Abschnitt 1.3.3.1.7 und 1.3.3.1.8).

Das bbe-Daphnientoximeter wurde 2004 weiter unabhängig vom Prozessleitsystem an der MWL 1 betrieben. Besonderes Interesse galt hierbei dem Vergleich der Ergebnisse mit dem parallel an MWL1 laufenden Dynamischen Daphnientest. Hierbei blieb es zunächst bei der Erfahrung, dass ein direkter Vergleich der Testgeräte nicht ohne weiteres möglich ist. Detailliertere Auswertungen konnten 2004 nicht durchgeführt werden. Die weitere Optimierung des Gerätes und das Sammeln von Erfahrungen in der Praxis sind Ziel auch für 2005.



Abb. 1.3.12: Das bbe-Daphnientoximeter an seinem Standort in der Rheingütestation

Eine Zusammenstellung aller auffälligen Daphnientest-Ergebnisse findet sich im Teil 2, Anhang 1.5, dieses Tätigkeitsberichts.

### 1.3.4.2 Algentest



Abb. 1.3.13: Aktuelle Version des DF-Algentests nach dem Umbau 2003, der vor allem den rot eingekreisten Bereich betraf.

Seit 1997 wird der DF-Algentest in der RGS betrieben. Nachdem im Rahmen einer Diplomarbeit wesentliche Arbeiten zur Optimierung durchgeführt worden waren (LfW-Bericht 210/99), lief der Algentest 2004 in seinem sechsten Jahr im Routinebetrieb. Weitere Optimierungen ergaben sich aus der Diplomarbeit von Steffen Luckas (LfW-Bericht 209/03). Unter anderem wurde deshalb das Gerät teilweise modifiziert. Insbesondere wurden die beiden Mischkammern so umgebaut, dass die Verschmutzung verringert und die quantitative Befüllung optimiert wurden (Abb. 1.3.13). Ständige Verbesserungen gab es auch beim Betrieb der Pumpen am Gerät. Das Gerät arbeitet deshalb stetig zuverlässiger.

Die Messwerte wurden online und offline mit den auch beim Daphnientest verwendeten, auf dem Adaptiven Hinkley-Detektor basierenden Algorithmen ausgewertet. Es wurde 2004 kein Algentestalarm registriert (2003: 0, 2002: 0, 2001: 0, 2000: 0, 1999: 1 Alarm).

## ABSCHNITT 2

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

#### 2.1 ORGANISCHE MIKROVERUNREINIGUNGEN (Untersuchungen des Technologiezentrums Wasser, TZW)

##### 2.1.1 Messwerte des Routine-Programms 2004 (Anhang 2.1)

Für das Messprogramm wurden 14-Tages-Mischproben aus der Leitung 1 (linkes Ufer) sowie über den gesamten Rheinquerschnitt, d. h. aus den Leitungen 1-4 in einem definierten Verhältnis zusammengestellt. Seit 2001 sind aufgrund der Auswertung einer ganzen Reihe von Vergleichsmessungen die Abflussfaktoren, die das Mischungsverhältnis bestimmen, so umgestellt, dass sich folgendes Verhältnis ergibt (vgl. auch Abschn. 1.3.2.1.1):

MWL1 : MWL2 : MWL3 : MWL4 = 20 : 40 : 30 : 10.

Um den Probenaufwand so gering wie möglich zu halten, wurden nur jede 2. Periode 14-Tages-Mischproben (14M28) gewonnen.

Im Rahmen der Untersuchungen wurden insgesamt 126 Einzelstoffe analysiert, davon 5 Komplexbildner, 47 schwerflüchtige organische Einzelstoffe und 69 PSM-Wirkstoffe (14 Triazine, 8 Phenylharnstoffderivate, 8 Phenoxyalkancarbonsäuren, 20 weitere Herbizide, 9 Fungizide, 10 Insektizide) sowie 5 weitere Einzelstoffe (vgl. Tabelle Anhang 2.1.1). Davon wurden 12 Stoffe (2000: 28 Stoffe; 2001: 29 Stoffe, 2002: 20 Stoffe, 2003: 27 Stoffe) mindestens einmal über der Bestimmungsgrenze nachgewiesen, während die übrigen 114 Stoffe niemals gefunden werden konnten. Die Zahl der nachgewiesenen Substanzen hat sich damit gegenüber den Vorjahren drastisch verringert.

In der Tabelle Anhang 2.1.2 sind alle Stoffe zusammengefasst, die an den Messstellen in der Rheingütestation Worms (Leitung 1, Mischprobe Leitung 1-4) gefunden wurden. Es handelt sich 2004 um 3 Komplexbildner (Anhang 2.1.3) (2003: 3), 3 schwerflüchtige organische Einzelstoffe (Anhang 2.1.4) (2003: 11), 2 PSM-Wirkstoffe (Anhang 2.1.5, 2.1.6) (2003: 9) sowie 4 weitere Stoffe, darunter TPPO und der Arzneimittelwirkstoff Carbamazepin.

Ein Vergleich der Befunde 2004 mit den meisten Vorjahren ist nur bedingt möglich, da es die Trennung in verschiedene Bereiche des Querschnitts nicht mehr gab. Ein weiterer Grund für die eingeschränkte Vergleichbarkeit ist die Tatsache, dass alle Befunde seit 2003 aus Ersparnisgründen nur für jede zweite 14-Tages-Periode ermittelt werden konnten. Mit 2003 ist jedoch ein Vergleich möglich. Aus den Ergebnissen lässt sich ablesen, dass für eine Reihe von Substanzen die Haupteinträge von der linken Rheinseite kamen. Dies gilt insbesondere für EDTA und NTA (bei beiden aber auch deutliche Befunde über den gesamten Querschnitt, Abb. 2.1.1) sowie AIPA (Abb. 2.1.2) und TPPO (Abb. 2.1.3). Die Konzentrationen waren in der Regel niedriger als 2003.

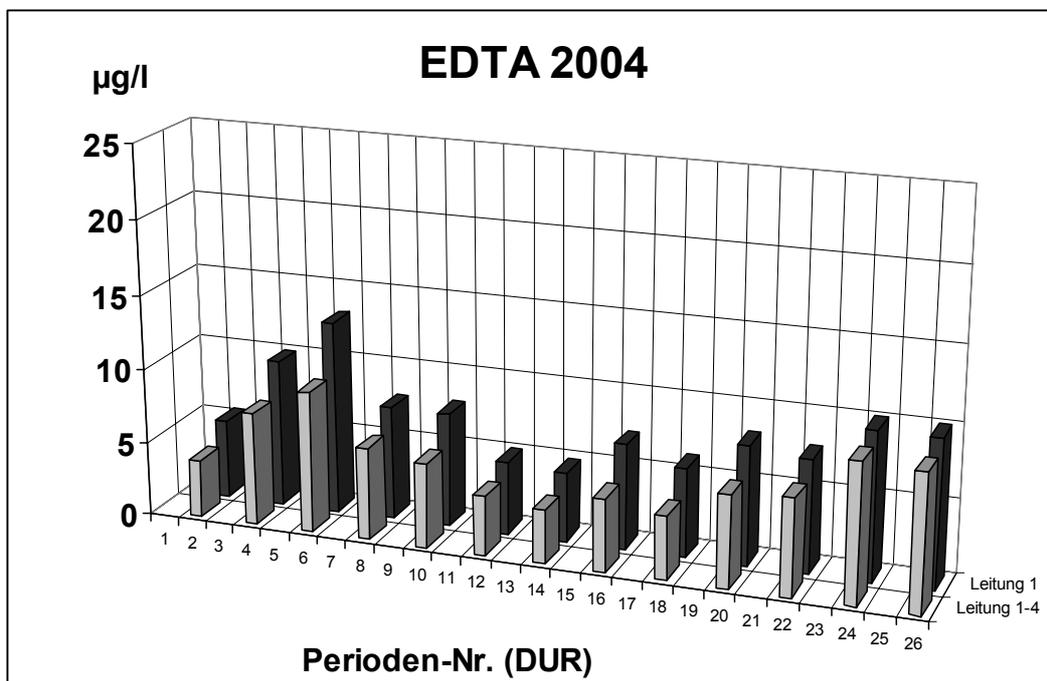


Abb. 2.1.1: EDTA im Rhein bei Worms 2004. Die Substanz ist auch in der Rheinmitte zu finden.

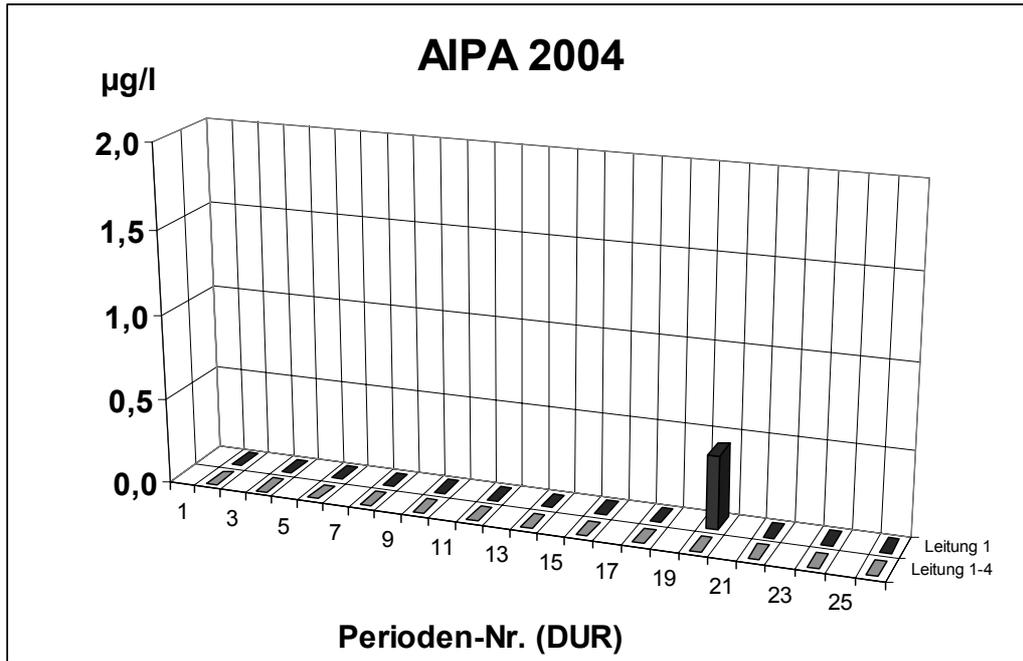


Abb. 2.1.2: Anthranilsäureisopropylamid (AIPA) bei Worms 2004. Die Substanz, ein Ausgangsprodukt bei der Bentazon-Herstellung, ist einer ausgeprägten Immissionsspitze linksrheinisch zu finden. Noch 2003 wurde AIPA deutlich häufiger und in höheren Konzentrationen gefunden (vgl. Tätigkeitsberichte der RGS 2001-2003)

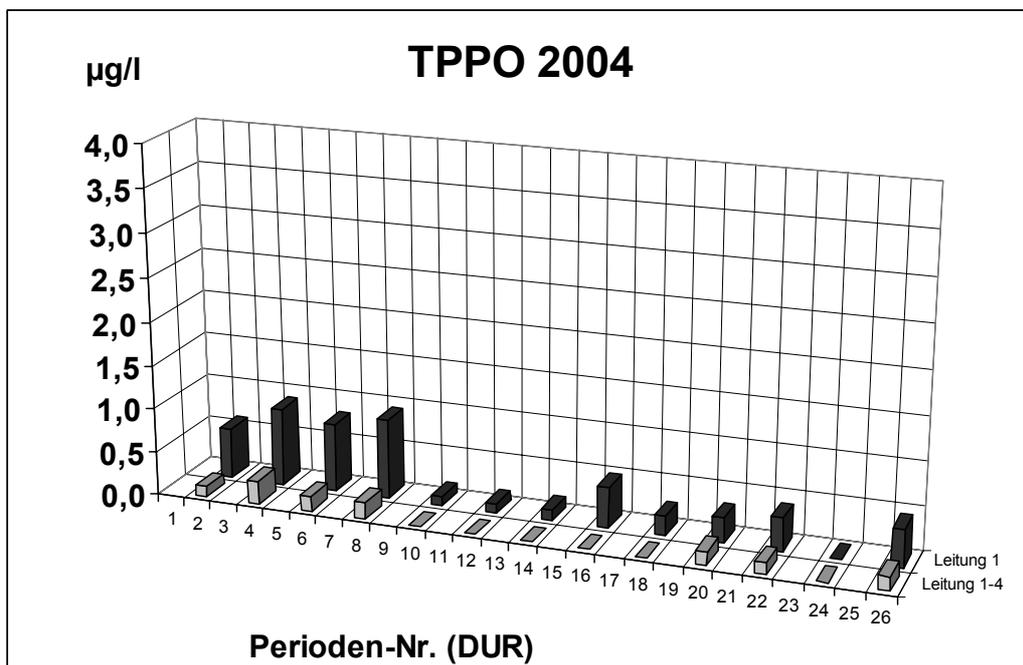


Abb. 2.1.3: Triphenylphosphinoxid (TPPO) bei Worms 2004. Die Substanz ist mit über den gesamten Querschnitt zu finden, wobei ausnahmslos, die höchsten Konzentrationen links auftreten. Gegenüber 2003 liegen die Konzentrationen deutlich niedriger

## **2.1.2 Vergleich 2004 mit 2003**

Insbesondere hinsichtlich der Aussagen über das Auftreten bzw. Nichtauftreten von Substanzen ist zu bedenken, dass die Messreihen nicht den gesamten Jahresverlauf repräsentieren.

### **2.1.2.1 Komplexbildner**

Die EDTA-Konzentration war 2004 gegenüber 2003 wieder gefallen, nachdem es im Vorjahr wegen des extrem niedrigen Abflusses eine Aufkonzentration gegeben hatte (links 2004: 7,8 µg/L, 2003: 11,6 µg/L, 2002: 8,6 µg/L; Querschnitt 2004: 6,2 µg/L, 2003: 7,4 µg/L, 2002: 5,1 µg/l). Die Konzentrationen von NTA waren dagegen links gegenüber dem Vorjahr leicht gestiegen, erreichten aber bei weitem nicht mehr das Niveau von 2002. DTPA blieb in der gleichen Größenordnung wie in den Vorjahren. Besondere Konzentrationsspitzen gab es nicht. ADA und PDTA wurden auch 2004 nicht mehr gefunden. Diagramme finden sich in Anhang 2.1.3.

### **2.1.2.2 Schwerflüchtige organische Einzelsubstanzen**

Im Jahr 2004 wurden deutlich weniger verschiedene organische Spurenstoffe gefunden als in allen Vorjahren. Dies ist umso überraschender, als der mittlere Abfluss immer noch unter dem langjährigen Mittel lag (denkbare Aufkonzentration).

Neu bzw. erneut aufgetreten sind 2004 4-Chlortoluol (MWL 1) und 4-Nitrotoluol (MWL 4!). Dabei handelte es sich, wie auch bei der altbekannten Substanzmischung 2,4- & 2,6-Dimethylanilin, um Einzelbefunde.

Außer diesen drei Stoffen wurden nur noch ganz wenige der in den Vorjahren aufgetretenen Industriechemikalien festgestellt, was angesichts der nahe gelegenen Chemieindustrie bemerkenswert ist. Auffällig waren weiterhin die relativ hohen Konzentrationen an TPPO, TCEP und TCPP.

Anders als in den meisten Vorjahren, jedoch analog zu 2003 wurden bei den meisten Substanzen (Ausnahme TPPO) linksrheinisch keine höheren Konzentrationen gefunden als über den gesamten Querschnitt. Die Konzentrationen unterliegen von Periode zu Periode einer starken Dynamik, die mit der chargenweisen Produktion zu tun haben kann. Sie lagen meistens in ähnlicher Größenordnung wie in den Vorjahren, wobei die TPPO-Konzentration gegenüber 2003 wieder gesunken war. Diagramme finden sich in Anhang 2.1.4.

### **2.1.2.3 PSM-Wirkstoffe**

#### **2.1.2.3.1 Triazine und Phenylharnstoffe**

Die Herbizide Atrazin (Anwendungsverbot!) und Simazin sowie das Atrazin-Abbauprodukt Desethylatrazin wurde nicht mehr festgestellt. Auch die Phenylharnstoffe Diuron, Chlortoluron und Isoproturon konnten in keiner Probe nachgewiesen werden.

#### **2.1.2.3.2 Phenoxyalkancarbonsäuren und weitere Herbizide sowie Arzneimittelwirkstoffe**

Der einzige PSM-Wirkstoff, der 2004 gefunden wurde, war Mitte November das Herbizid Bentazon (0,07 µg/L). Acht Wochen zuvor war dessen Ausgangsprodukt AIPA (Anthranilsäureisopropylamid) in einer bemerkenswerten Immissionsspitze festzustellen (0,43 µg/L). Regelmäßig fast über das ganze Jahr wurde der Arzneimittelwirkstoff Carbamazepin (Antiepileptikum) gefunden, wobei die Konzentrationen in ähnlicher Größenordnung lagen wie in den Vorjahren und damit höher waren als bei den meisten anderen organischen Spurenstoffen. Der weit verbreitete Wirkstoff Clofibrinsäure (Lipidsenker) wurde dagegen in keiner Probe festgestellt. Diagramme finden sich in Anhang 2.1.6.

### **2.1.3 Zusammenfassung**

Folgende im DUR 2004 vorgesehene organische Einzelstoffe wurden auch in Worms festgestellt: EDTA, NTA, DTPA, 2,4-/2,6-Dimethylanilin und Bentazon.

Darüber hinaus wurden weitere Stoffe gefunden, die nicht Bestandteil des DUR sind. Das liegt sicherlich an der besonderen Nähe zu wichtigen Emittenten. Hervorzuheben wäre das TPPO.

Der allgemeine Trend zur Abnahme bei Anzahl und Konzentration der verschiedenen untersuchten organischen Spurenstoffe setzte sich 2004 in verstärktem Maße fort. Die erhöhten Konzentrationen 2003 stellten also offenbar eine Ausnahmesituation dar.

## 2.2 GC/MS-SCREENING

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

Im Jahr 2004 wurden die Proben der Messwasserleitung 1 wie im Tätigkeitsbericht 1998 ausführlich beschrieben, täglich angereichert und gescreent. Als einzige Methodenänderung wurde ab Herbst 2004 das Probenvolumen mit einer automatischen Durchflussmessung bestimmt. Von der Probennahme bis zum Ergebnis gab es keinerlei Probleme mit der eingearbeiteten Methodik. Bei der Auswertung der auffälligen Peaks wurden die Peakflächen wie schon im Vorjahr über den Totalionenstrom integriert. Nur bei der Überlagerung von Peaks wurden über die Summe von drei verschiedenen Massen die Peakflächen bestimmt.

### 2.2.2 Kurzbeschreibung der Methoden

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

<b>Messstelle:</b>	Rhein bei Worms, Fluss-km 443,3, Messwasserleitung 1, linksrheinisch, erfasst Abwasserfahne der BASF-Kläranlage
<b>Filtration:</b>	Gelman Minicapsule 0,45 µm, Technik nach CORFÚ, RÜS Weil am Rhein
<b>Beprobung:</b>	24 Stunden (zeitweise 72 und 96 Stunden), kontinuierlich von 06:00 Uhr bis 06:00 Uhr mit Zeitschaltuhr PT 810 S und Motorventil TMV 6 (Fa. Latek), Probenvolumen: ca. 6 - 8 Liter, Volumenbestimmung ab Herbst 2004 mit automatischer Durchflussmessung Endress & Hauser, Typ Promass 80A und EcoGraph A RSG22;
<b>Festphase:</b>	XAD-Harz Supelpak 2B, Fa. Supelco; Reinigung mit Ethylacetat; Konditionierung mit Methanol
<b>Probenaufbereitung:</b>	1. Trocknung der Festphase; 2. Elution mit Ethylacetat 3. Zugabe von 1 µg des Internen Standards je Liter Probe (Gemisch von sieben n-Chloralkanen); 4. Einengen im Stickstoffstrom auf 1 ml mit Optocontrol FN 4204500, Fa. Barkey
<b>Messgerät:</b>	CTC-A200 SE Autosampler; GC mit GCQ-Massenspektrometer Fa. Axel Semrau bzw. Finnigan
<b>Trennsäule:</b>	HT 5; Länge 25 m; ID 0,22 mm; Filmdicke 0,1 µm
<b>GC/MS-Bedingungen:</b>	vgl. Tätigkeitsbericht 1997
<b>Auswertung:</b>	Ausgewertet wurden die Peaks, die höher als die Peaks des entsprechenden Internen Standards waren. Die Konzentrationen wurden nur über den Internen Standard abgeschätzt. Wiederfindungsraten und Responsefaktoren wurden vernachlässigt.

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

<b>Messstelle:</b>	Rhein bei Worms, Fluss-km 443,3 Messwasserleitung 4, rechtsrheinisch erfasst die Neckarfahne
<b>Filtration:</b>	Gelman Minicapsule 0,45 µm Technik nach CORFÚ, RÜS Weil am Rhein
<b>Beprobung:</b>	ca. 72 bzw. 96 Stunden, ohne automatische Zeitumschaltung Probenvolumen: ca. 15 - 20 Liter
<b>Festphase:</b>	XAD-Harz Supelpak 2B, Fa. Supelco; Reinigung mit Ethylacetat Konditionierung mit Methanol
<b>Probenaufbereitung:</b>	1. Trocknung der Festphase; 2. Elution mit Ethylacetat 3. Zugabe von 1 µg des Internen Standards je Liter Probe (Gemisch von sieben n-Chloralkanen); 4. Einengen im Stickstoffstrom auf 1 ml mit Optocontrol FN 4204500, Fa. Barkey
<b>Messgerät:</b>	CTC-A200 SE Autosampler; Gaschromatograph mit GCQ-Massenspektrometer Fa. Axel Semrau bzw. Finnigan
<b>Trennsäule:</b>	HT 5; Länge 25 m; ID 0,22 mm; Filmdicke 0,1 µm
<b>GC/MS-Bedingungen:</b>	vgl. Tätigkeitsbericht 1997
<b>Auswertung:</b>	Ausgewertet wurden die Peaks, die höher als die Peaks des entsprechenden Internen Standards waren. Die Konzentrationen wurden nur über den Internen Standard abgeschätzt. Wiederfindungsraten und Responsefaktoren wurden vernachlässigt.

### 2.2.3 Ergebnisse

Im Jahr 2004 gab es keinen Alarm der Stufe „Rote Lampe“ oder „Gelbe Lampe“, jedoch dreimal Ereignisse der Stufe „Gelbe Lampe Hessen“.

Am 25.-27.02.04, am 02.-04.03.04 sowie am 23.-26.03.04 wurde rechtsrheinisch (MWL 4) mehrere auch zuvor schon auffällige unbekannte Substanzen mit abgeschätzten Konzentrationen von bis zu 2,2 µg/L gefunden. Damit war jeweils die Meldeschwelle „Gelbe Lampe Hessen“ überschritten, d. h. die Konzentrationen lagen über 1 µg/L. Die zuständigen Behörden wurden unterrichtet. In Zusammenarbeit mit dem ESWE-Institut konnte eruiert werden, dass es sich bei einem der Stoffe um Triacetamin handelte. Als Verursacher der erhöhten Konzentration konnte ein südhessischer Industriebetrieb ermittelt werden. An der Messstelle

4 wurden so insgesamt sechsmal Auffälligkeiten registriert, bei denen das abgeschätzte Konzentrationsmaximum im Auffälligkeitszeitraum über 1 µg/l lag:

25.02. – 27.02.04	unbekannter Stoff mit Massen 56,170,72	2,2 µg/l
25.02. – 27.02.04	unbekannter Stoff mit Massen 154,83,56,72,90	1,6 µg/l
25.02. – 27.02.04	unbekannter Stoff mit Massen 173,113,59,85	1,3 µg/l
02.03. – 4.03.04	Triacetonamin	1,1 µg/l
02.03. – 4.03.04	unbekannter Stoff mit Massen 173,113,59,85	1,4 µg/l
23.03. – 26.03.04	unbekannter Stoff mit Massen 56,170,72	1,2 µg/l

An der Messstelle 1 wurden in 2004 keine Auffälligkeiten über 1 µg/L registriert (2003: n=6, 2002: n=2).

Die Ergebnisse der übrigen Befunde werden in Kürze in einem eigenen Teilbericht veröffentlicht.

## ABSCHNITT 3

### LAUFENDE GESCHÄFTE

#### 3.1 EINLEITUNG

Das Jahr 2004 war das neunte komplette Betriebsjahr für die im Mai 1995 in Betrieb genommene neue Rheingütestation Worms.

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

**Arbeitsplan 2004**

1. Ständige Aufgaben 2. Sonderaufgaben		Bearbeitungs-	Ergebnis
<b>A. Messtation</b>		zeit	
1.1	Verwaltung der Rheingütestation	laufend	
1.2	Probennahme und Messung der Wasserqualität des Rheins bei Worms	laufend	Bereitstellung von Daten
1.3	Auswertung und Verdichtung der im Stationsbetrieb gewonnenen Daten	laufend	Protokolle, Berichte
1.4	Chemisch-physikalische Überwachung akuter Gewässerunreinigungen 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 - Überprüfung der Abflussfaktoren - Überprüfung der Spül- und Kalibrierzyklen	nach Bedarf	Protokolle, Berichte
2.2	Spezial- und Sonderuntersuchungen	bis Ende 2004 nach Bedarf	
2.3	Erstellung eines Stationshandbuchs (Arbeitsanweisungen)	bis Ende 2004 nach Bedarf	Arbeitsanweisungen
2.4	Ausrichtung von Tagungen u. Vortragsveranstaltungen in der Rheingütestation	nach Bedarf	
2.5	sonstiges	nach Bedarf	

**Arbeitsplan 2004**

1. Ständige Aufgaben 2. Sonderaufgaben		Bearbeitungs-	Ergebnis
<b>B. Gütestelle*</b>		zeit	
1.1	Erstellung der Zahlentafeln Rhein 2000/2001, Restarbeiten	bis 01/04	CD-ROM
1.2	Erstellung der Zahlentafeln Rhein 2002 bis 03/04 Jahreszahlen und Hauptzahlen, incl. Plausibilitätsprüfung	bis 03/04	CD-ROM
1.3	Erstellung der Zahlentafeln Rhein 2003 bis 12/04 Jahreszahlen und Hauptzahlen, incl. Plausibilitätsprüfung	bis 12/04	CD-ROM
1.4	Pflege der Zahlentafeln Rhein im Internet	laufend	
1.5	Fortschreibung Messprogramm WRRLL	entspr. laufend	Messprogramm 2005
1.6	Abgleich der in den Rheinmessstationen gewonnenen Messdaten	laufend	Berichte
1.7	Expertenkreis "Biomonitoring" der DK	laufend	Berichte
1.8	Obmannschaft IKSR/CC-Expertenkreis Sapa (Warn- und Alarmplan Rhein)	laufend	Berichte
1.9	Öffentlichkeitsarbeit zum Thema Gütestelle Rhein (Vorträge usw.)	nach Bedarf	
2.1	Sonderbericht nach Vereinbarung mit DK	ganzjährig	

Der folgende Teil des Tätigkeitsberichts gibt eine Übersicht über die Tätigkeiten der Rheingütestation Worms im Jahr 2004 und hält sich in seiner Struktur an die Vorgaben des Arbeitsplanes. Die Betriebsergebnisse werden im Tätigkeitsbericht dokumentiert werden.

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

## **3.2            MESSSTATION**

### **3.2.1            Ständige Aufgaben**

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

Die Verwaltung der Rheingütestation umfasst Maßnahmen, die zum reibungslosen inneren Ablauf gehören, sowie Tätigkeiten, die das Verhältnis zu Dritten bestimmen. Von der Rheingütestation Worms im wesentlichen selbständig wurden bearbeitet:

**Hausverwaltung:** Vertragliche Regelung und Organisation von Hausmeisterdienst, Reinigungsdienst und der Wartungsarbeiten an Heizung, Klimaanlage und Aufzug sowie die Behebung von Schäden. Nach der Sanierung verschiedener Teile des Brückenturms traten die früher festzustellenden Wasserschäden nicht mehr auf. Durch die Installation eines Blockheizkraftwerks wurde angestrebt, die Energiekosten für die Station zu verringern. Dieses Blockheizkraftwerk lief weitestgehend störungsfrei. Die Dachradialventilatoren (Abluft) mussten erneuert werden.

**Aufrechterhaltung des Mess- und Analysebetriebs:** Bestellwesen, Rechnungswesen, Aufbau und Führung der Präsenzbibliothek, Botendienste. Der Bau der Stege an den Brückenpfeilern, die auch der Erhöhung der Arbeitssicherheit dienen, wurde im November abgeschlossen. Die Baumaßnahmen für die zweite Rheinbrücke begannen 2004. Dies führte zu Einschränkungen der Zufahrtsmöglichkeiten. Erste Maßnahmen wurden gemeinsam mit den beteiligten Behörden und Firmen getroffen, damit der Messbetrieb durch den Bau nicht beeinträchtigt wird. Insbesondere wurde der Verlauf der Dükerleitung exakt geortet. Der notwendige Bau einer Spundwand wird nun voraussichtlich keine Unterbrechung dieser Leitung (= MWL1) erfordern. Die Gelegenheit, das häusliche Abwasser an einen neu verlegten Hauptsammler entlang der Rheinpromenade anzuschließen, wurde aus Kostengründen nicht wahrgenommen.

**Personalwirtschaft:** Organisation von Urlaub, Vertretungen und Rufbereitschaftsdienst. Am 26.05.2004 ging die BTA Gerlinde Weber in Mutterschutz, nach Ende der Mutterschutzfrist in Elternzeit. Ab September wurde die Vertretung der beiden nun in der Elternzeit befindlichen BTAs so geregelt, dass die ausgefallenen Arbeitskräfte intern durch Aufstockung der Teilzeitverträge mit den Mitarbeitern Steffen Luckas und Sigrid Antoni aufgefangen wurde.

**Außenverhältnis zu Dritten:** Außer den notwendigen Kontakten zur Landesstraßenverwaltung gab es keine Besonderheiten.

**Grundsätzliches: Das Land Hessen kündigte die Drei-Länder-Vereinbarung am 23. November 2004 zum Ende des Jahres 2005.**

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

Im Jahre 2004 war eine weitgehend lückenlose Messwasserentnahme möglich. Die Ausfälle an den anderen Messwasserentnahmen beschränkten sich auf die unumgänglichen Wartungsarbeiten an den Pumpen. Die seit 1996 vertraglich geregelte Zusammenarbeit mit dem Wasser- und Schifffahrtsamt Mannheim bei Montagearbeiten an den Entnahmeeinrichtungen lief weiter sehr zufriedenstellend. Die Zahl der Schiffseinsätze konnte weiter verringert werden. Der Bau einer Stegkonstruktion an den Brückenpfeilern wurde abgeschlossen. Die Konti-Messungen (Wassertemperatur, Sauerstoffgehalt, pH-Wert, elektr. Leitfähigkeit) und die Chargenmessungen (Trübung, SAK, Fluoreszenz) liefen weitgehend störungsfrei, wobei dafür ein nicht unerheblicher Wartungsaufwand notwendig war. Nachdem ein Satz Messwertumformer bei den Konti-Messungen defekt war, wurde sukzessive mit der Beschaffung von Ersatz begonnen. Die neuen Ereignis-Probennehmer liefen nach einigen Problemen mit starker Vereisung weitgehend störungsfrei.

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

Das Prozessleitsystem arbeitete nicht völlig störungsfrei, es kam weiterhin etwa alle 4 bis 5 Wochen zu Ausfällen, die aber glücklicherweise i. d. R. nicht zu gravierenden Datenausfällen führten. Einmal war jedoch eine komplette Neuinstallation des Systems nötig, was mit entsprechenden Datenverlusten verbunden war. Es wurde damit erneut deutlich, dass das System seinen Anforderungen nicht voll gewachsen ist. Die Datenbank lief weiterhin zuverlässig. Wegen der Insolvenz der betreuenden Firma im November 2002 waren gewünschte Anpassungen an den laufenden Betrieb nicht mehr möglich. Die 1998 installierte Datenfernübertragung der Datenbankinhalte an die Landesanstalten/-ämter in Baden-Württemberg und Rheinland-Pfalz lief erfolgreich.

### 3.2.1.4 Chemisch-physikalische Überwachung akuter Gewässerverunreinigungen

Die Nähe zu links- und rechtsrheinischen Emittenten und dem rechtsrheinischen Neckarzufluss führte 2004 dazu, dass neben den Biotestalarmen (vgl. 1.5) und den Screening-Befunden (vgl. 1.6) bis zum Berichtszeitpunkt (30.11.2004) 13 Fälle (2003: 13 Fälle, 2002: 9 Fälle, 2001: 9 Fälle; 2000: 20 Fälle) von Sonderuntersuchungen notwendig waren, die im Zusammenhang mit Betriebsstörungen bzw. Störfällen der oberhalb liegenden Industrie bzw. der Schifffahrt in Verbindung standen oder deren Ursache unbekannt blieb. Dazu kam die Bearbeitung von mehreren Anfragen im Zusammenhang mit Messungen an stromabwärts gelegenen Messstellen (n=5). Schließlich wurden 2004 wie in den Vorjahren zahlreiche Speicherbecken- bzw. Sicherheitsschaltungen im Bereich der zentralen Abwasserbehandlungsanlage des wichtigsten Emittenten anhand der Online-Messwerte nachvollzogen. Ähnlich wie schon mehrfach 2002 und 2003 gab es auch im 2004 sporadisch besonders auffällige peak-artige Erhöhungen der Trübung, des SAK und der elektrischen Leitfähigkeit an den Entnahmestellen 3 und 4. Die zuständigen Behörden wurden darüber informiert. Eine Ursache konnte auch 2004 nicht ermittelt werden.

Am 27.-29.08.04 gab es linksrheinisch auffällig niedrige pH-Werte. In Rückstellproben ermittelte Messwerte für ortho-Phosphat bzw. Gesamt-P ergaben auch hier auffällig hohe Werte. Diese Befunde korrespondierten mit entsprechenden Befunden der BASF in ihrem Kühlwasserzulauf sowie der unterhalb liegenden Industrie in Prozesswasser aus dem Rhein. Ursache für die hohe Phosphatfracht war offensichtlich eine Schiffsladung Phosphorsäure. Die Ermittlungen der Wasserschutzpolizei waren bis zum Berichtszeitpunkt noch nicht abgeschlossen.

Mit Befunden des Wasserwerks Biebesheim korrespondierte eine starke Erhöhung des SAK rechtsrheinisch (MWL 3 und 4) am 25.09.2004. Eine Ursache dafür konnte bislang nicht festgestellt werden.

Tabelle 2: Sonder-Untersuchungen bzw. -Maßnahmen bei akuten Gewässerverunreinigungen (ohne Screening-Befunde) bzw. Anfragen von Unterliegern 2004.

Datum	Anlass	Arbeiten durch RGS
17.02.2004	Verunreinigung durch Kohlenwasserstoffe am Oberrhein, Information über WAP Rhein	Beobachtung der Biotests und der Online-Messungen. Ergebnis: keine Auffälligkeiten.
17.-18.02.2004	Auffälliger Screening-Befund in RÜS Karlsruhe	Vergleich mit eigenen Screening-Ergebnissen, Informationsaustausch mit LfU Karlsruhe
10.03.2004	Brand eine Lagerhalle mit Reifen bei Philippsburg, Information über WAP Rhein	Beobachtung der Biotests und der Online-Messungen. Ergebnis: keine Auffälligkeiten. Informationsaustausch mit LfU Karlsruhe.
18.-25.03.2004	Peakartige Erhöhung Trübung und el. Leitfähigkeit rechtsrheinisch	Information der Behörden in Hessen und Baden-Württemberg (RPU-DA, LfU)
20./21.03.2004	Ausfall der Nitrifikation in der Kläranlage eines linksrheinischen industriellen Direkteinleiters	Beobachtung der Biotests und der Online-Messungen. Ergebnis: keine Auffälligkeiten. Informationsaustausch mit Betrieb und Behörden.
21.-23.04.2004	Peakartige Erhöhung Trübung und el. Leitfähigkeit rechtsrheinisch. Zusätzlich „Ereignis“ im Dynamischen Daphnientest	Information der Behörden in Hessen und Baden-Württemberg (RPU-DA, LfU), weitergehender Informationsaustausch.
26./27.04.2004	Auffällige Screening-Befunde in Bad Honnef: MTBE, Dichlormethan	Reaktion auf Anfrage, Recherchen bei potenziellen Emittenten in der Region. Ergebnis: keine Hinweise auf Emissionen.
27.04.2004	Emission von Radioaktivität bei Rhein-km 389,7. Information über WAP Rhein	Beobachtung der Biotests und der Online-Messungen. Ergebnis: keine parallelen Befunde, Unterrichtung der Behörden. Wasserproben der RGS werden zu weiteren Messungen zur Verfügung gestellt.
28.04.2004	Erhöhte Ablaufwerte für Phenoxyessigsäure in Kläranlage eines linksrheinischen industriellen Direkteinleiters	Beobachtung der Online-Messungen und der Biotests, Kommunikation mit Behörden (SGD Süd, MUF).

Datum	Anlass	Arbeiten durch RGS
04.05.2004	Schiffsunfall im Hafen Beinheim; Austritt von Gasöl. „Information“, später „Warnung“ über WAP Rhein	Beobachtung der Online-Messungen und der Biotests, Kommunikation mit Behörden (SGD Süd, MUF, RP-U Darmstadt, LfU Karlsruhe, LfW).
11.06.2004	Auffällige Screening-Befunde in Bad Honnef: MTBE	Reaktion auf Anfrage, Recherchen bei potenziellen Emittenten in der Region. Ergebnis: keine Hinweise auf Emissionen.
19.06.2004	Befund in Lobith: Diglyme. Suchmeldung über WAP Rhein	Koordination der Recherchen in der Region, kontinuierlicher Informationsaustausch mit den zuständigen Behörden (SGD Süd, MUF, RP-U Darmstadt, LfU Karlsruhe, LfW), diverse Berichte.
25.08.2004	Verunreinigung durch Kohlenwasserstoffe am Oberrhein, Information über WAP Rhein	Beobachtung der Biotests und der Online-Messungen. Ergebnis: keine Auffälligkeiten.
27.-29.08.2004	Erhöhte Immissionswerte für Phosphat linksrheinisch	Informationsaustausch mit Behörden sowie weiteren Messstellen, Unterstützung bei Ermittlungsarbeiten, Berichte u. a. an WSP.
06.09.2004	Peakartige Erhöhung Trübung und SAK, Erniedrigung Sauerstoffkonz. rechtsrheinisch	Information der Behörden in Hessen und Baden-Württemberg (RPU-DA, LfU)
28.09.2004	Wasserwerk Biebesheim meldet erhöhten SAK sowie stark erhöhte Ozonzehrung	Bestätigung durch eigene Online-Messungen, detailliertere Screening-Auswertung, Informationsaustausch mit Wasserwerk.
17.11.2004	Peakartige Erhöhung Trübung und SAK, rechtsrheinisch	Information der Behörden in Hessen und Baden-Württemberg (RPU-DA, LfU).
22.12.2004	Befund in Lobith: Phenol. Suchmeldung über WAP Rhein	Informationsaustausch mit den Behörden (MUF, LfW).

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

2004 war ein weitgehend lückenloser und zuverlässiger Betrieb der Daphnientestgeräte gewährleistet. Es wurde kein Daphnienalarm der „Meldestufe“ (2003: 0, 2002: 0, 2001: 0; 2000: 1, 1999: 1, 1998: 1; 1997: 9) registriert.

Eine relativ heftige Daphnien-Reaktion, die schließlich wegen fehlender Koinzidenz mit weiteren Online-Daten bzw. Ergebnissen des GC/MS-Screenings als „Ereignis“ gewertet wurde, gab es am 04.11.03. Nachforschungen bei der BASF ergaben dort auch keine auffälligen Emissionen. Bis auf weiteres bleibt die Ursache für diesen statistisch signifikanten Daphnien-Alarm unbekannt.

Darüber hinaus konnten mehrere Dutzend auffällige Daphnientest-Befunde registriert und bearbeitet werden, bei denen in mehreren Fällen Zusammenhänge mit Emissionen oder diffusen Einträgen festzustellen waren. Die genaue statistische Auswertung steht noch aus.

**DF-Algentest:** Der Algentest läuft seit 05.11.2001 mit einer Einbindung in das automatische Alarmsystem der RGS. Es wurde 2004 kein Algentestalarm registriert (2003: 0, 2002: 0, 2001: 0; 2000: 0, 1999: 1).

### 3.2.1.6 Screening auf organische Spurenstoffe

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

Tabelle 3: Screening-Befunde 2004

Datum	Anlass	Arbeiten durch RGS
25.-27.02.2004	Erhöhte Konzentrationen nicht identifizierter Substanzen im GC/MS-Screening rechtsrheinisch: „Gelbe Lampe Hessen“	Unterrichtung der Behörden (RP-U Darmstadt, LfU Karlsruhe); Beobachtung der Online-Messungen und der Biotests.
02.-04.03.2004	Erhöhte Konzentrationen nicht identifizierter Substanzen im GC/MS-Screening rechtsrheinisch: „Gelbe Lampe Hessen“	Unterrichtung der Behörden (RP-U Darmstadt, LfU Karlsruhe); Beobachtung der Online-Messungen und der Biotests. Durchführung von Screening aus Rückstellproben eines nahen Direkteinleiters. Ergebnis: weitgehende Übereinstimmung mit Befunden im Rheinwasser.
23.-26.03.2004	Erhöhte Konzentrationen nicht identifizierter Substanzen im GC/MS-Screening rechtsrheinisch: „Gelbe Lampe Hessen“	Unterrichtung der Behörden (RP-U Darmstadt, LfU Karlsruhe); Beobachtung der Online-Messungen und der Biotests. Im Zusammenhang mit den Auswertungen

Am 25.-27.02.04, am 02.-04.03.04 sowie am 23.-26.03.04 wurde rechtsrheinisch (MWL 4) eine auch zuvor schon auffällige unbekannte Substanz mit der abgeschätzten Konzentration von bis zu 2,2 µg/L gefunden. Damit war jeweils die Meldeschwelle „Gelbe Lampe Hessen“ überschritten. Die zuständigen Behörden wurden unterrichtet. In Zusammenarbeit mit dem ESWE-Institut konnte eruiert werden, dass es sich um Triacetonamin handelte. Als Verursacher der erhöhten Konzentration konnte ein südhessischer Industriebetrieb ermittelt werden.

### 3.2.1.7 Durchführung von Analysen im stationseigenen Labor

Regelmäßig wurde Chlorid im Labor der RGS analysiert, und zwar als 1M aus allen 4 Leitungen getrennt. Es gab keine Auffälligkeiten in den Messwerten.

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

2004 haben 63 Besuchergruppen die RGS besucht. Eine zusammenfassende Darstellung findet sich in der Abb. 1. Fast alle Besucher erhielten neben der Führung durch die Station einen Einführungsvortrag über die historische und aktuelle Situation des Rheins. Unter den Besuchergruppen waren viermal Studenten und Mitarbeiter von ausländischen Universitäten, dreimal von ausländischen Firmen sowie dreimal von ausländischen Dienststellen. 8 Arbeitssitzungen diverser Gremien wurden in der RGS abgehalten.

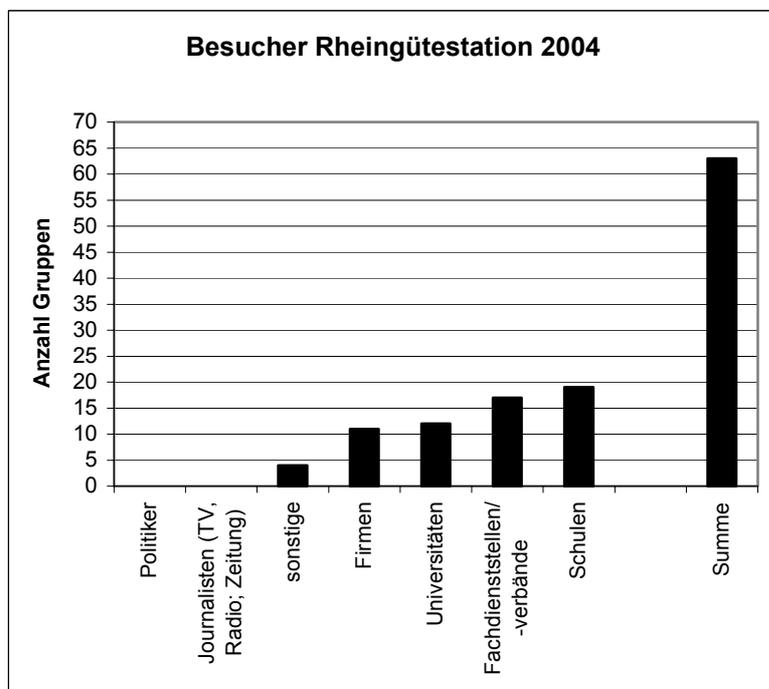


Abb. 1:  
Besucher in der Rheingütestation 2004

### 3.2.1.9 Betreuung der Radioaktivitätsmesseinrichtungen im Auftrag des Bundes

Die 1996 begonnene Betreuung des Radioaktivitätsmessplatzes durch das Personal der Rheingütestation Worms wurde 2004 entsprechend der vertraglichen Vereinbarung mit dem Bund erfolgreich fortgesetzt.

### **3.2.2. Sonderaufgaben:**

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

Die gemeinsam mit den Laborschiffen der Länder Rheinland-Pfalz und Baden-Württemberg durchzuführende Überprüfung der Abflussfaktoren wurde 2004 weitergeführt. Dabei bestätigten sich erneut die mit Beginn des Messjahres 2001 neu eingeführten Abflussfaktoren. Die Spül- und Kalibrierzyklen wurden laufend überprüft und ggf. angepasst (2.1). Die Arbeitsanweisungen wurden vervollständigt (2.3), wobei insbesondere auf die Bestimmungen der DIN EN ISO 9000 geachtet wurden. Das weiter fortzuschreibende umfangreiche Werk wird weiterhin mit den zuständigen Stellen im LUWG abgestimmt. Die bestehenden Wartungsverträge wurden verlängert.

#### **3.2.2.2 Spezial- und Sonderuntersuchungen**

Sonderuntersuchungen des Rheins bei Worms waren aufgrund folgender Ereignisse erforderlich:

- „Gelbe Lampe Hessen“ im GC/MS-Screening Februar/März 2004 (vgl. Abschnitt 3.2.1.6);
- Suchmeldung gemäß WAP Rhein am 19.06.04: gesucht war die Substanz Diglyme. Der Oberrhein konnte als Quelle ausgeschlossen werden;
- Erhöhter Phosphat-Gehalt und verringerter pH-Wert am 27.-29.08.04 (vgl. Abschnitt 3.2.1.4).

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

Die Gütestelle war konzeptionell an einem Sondermessprogramm zur Erfassung von Pflanzenschutzmitteln im Rhein während der Phase heftiger Regenfälle im Mai 2004 beteiligt. Ein entsprechender Bericht wurde verfasst (vgl. Abschnitt 3.3.3.1).

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

Näheres ist dem Abschnitt 3.2.1.8 zu entnehmen.

#### **3.2.2.6 Sonstiges**

In der RGS arbeiteten 2004 folgende Praktikanten:

22.12.03 – 04.01.2004	Katharina Clas, Schülerin, freiwilliges Praktikum
26.01. – 06.02.04	Christoph Rollshausen, Sebastian Krebs, Schüler der 11. Klasse, Betriebspraktikum
22.03. – 02.04.04	Stefan Fiebiger, Isabel Gebhardt, Nadja Just und Andrea Leisenheimer, Schüler der 9. Klasse, Betriebspraktikum
05.07. – 15.07.04	Martin Czech und Johannes Heitz, Schüler der 9. Klasse, Betriebspraktikum
04.10. – 05.10.04	Martina d'Eugenio und Mikaela Iacobelli, italienische Austauschschülerinnen, Betriebspraktikum im Rahmen Comenius-Projekt.

### **3.3 GÜTESTELLE**

#### **3.3.1 Aufgaben**

Auf Beschluss der Deutschen Kommission zur Reinhaltung des Rheins war zum 01.01.1998 die „Gütestelle Rhein“ in der Rheingütestation Worms eingerichtet worden. Auf der 120. Sitzung Deutschen Rheinschutzkommission wurde die Finanzierung der Gütestelle bis einschließlich 2005 gesichert. Im Rahmen der Email-Abstimmung am 19.11.2004 beschloss die DK darüber hinaus die Finanzierung auch für das Jahr 2006, in dem das gleichzeitig beschlossene DUR 2005 ausgewertet werden muss.

#### **3.3.2 Ständige Aufgaben**

##### **3.3.2.1 Erstellung der Zahlentafeln Rhein 2000/2001, Restarbeiten**

Nachdem der notwendige Abgleich der Daten mit den Datenbeständen der Hydaba (BfG) erfolgt war, konnte die Doppel-CD mit den Zahlentafeln 2001 und 2002 im Frühjahr 2004 erscheinen.

##### **3.3.2.2 Erstellung der Zahlentafeln Rhein 2002**

Wegen technischer Probleme mit dem korrekten Datentransfer konnte die CD in der Rohfassung zwar bis November 2004 fertiggestellt werden. Der Auftrag zur Vervielfältigung konnte in der ersten Januarwoche 2005 erteilt werden.

##### **3.3.2.3 Pflege der Zahlentafeln im Internet**

Wegen der extensiveren Pflege der DK-Homepage wurden keine weiteren Daten ins Internet gestellt. Im Dezember 2004 fand eine Besprechung mit der DK-Geschäftsstelle statt, in dem das künftige Verfahren dazu besprochen wurde.

##### **3.3.2.4 Mitarbeit bei Aufgaben des ehem. Arbeitsausschusses „Gewässerqualität“ (DK-A)**

Der DK-A war im Herbst 2002 durch die DK aufgelöst worden. Der Leiter der Gütestelle erarbeitete daraufhin eigenständig das DUR 2004 und 2005, beteiligte sich an der Erstellung und Prüfung des IKSR-Messprogramms 2004 und 2005 sowie an Aufgaben, die im Rahmen der WRRL (Bestandsaufnahme) von der Internationalen Arbeitsgruppe „S“ zu leisten waren. Er wurde dazu u. a. in die Expertengruppe „Monitoring (Smon)“ berufen. Außerdem wurden Beiträge zur ARW-DK-Besprechungsgruppe geleistet.

##### **3.3.2.5 Fortschreibung DUR**

Das DUR 2005 wurde in Anlehnung an das DUR 2004 unter Berücksichtigung der EU-Wasserrahmenrichtlinie erarbeitet (vgl. DK-Beschluss vom 19.11.04) und den zuständigen Stellen im Oktober 2004 zur Prüfung zugestellt. Die endgültige Verteilung erfolgte Anfang Dezember. Gleichzeitig ging auch die überarbeitete Datenmaske an die Messstellenbetreiber.

##### **3.3.2.6 Abgleich der in den Rheinmessstationen gewonnenen Messdaten**

Diese Tätigkeit ist integraler Bestandteil der Arbeit an den Zahlentafeln. Darüber hinaus ist sie zur Beantwortung von Anfragen Dritter an die Gütestelle erforderlich. Auch im Jahre 2004 gab es eine Reihe von umfangreicheren Anfragen, die zur Recherche bzw. Zusammenstellung größerer Datenmengen führten.

##### **3.3.2.7 Obmannschaft Expertenkreis „Biomonitoring“ der DK**

Die im Expertengruppe unter der Obmannschaft des Leiters der Gütestelle war im Jahre 2003 aufgelöst worden. Die Amtsleiter der Landesumweltämter bzw. vergleichbarer Behörden vereinbarten daraufhin, die weitere Arbeit der Expertengruppe unabhängig von Gremien zu unterstützen. Daraufhin fand sich die Gruppe am 15./16.09.04 in Worms zu einem weiteren Arbeitstreffen zusammen, auf dem die künftigen Arbeitsschwerpunkte beraten wurden. Der Leiter der Gütestelle wurde wieder zum Obmann gewählt.

### 3.3.2.8 **Obmannschaft IKSR-Expertengruppe „Sapa“**

Die Expertengruppe tagte unter dem Vorsitz des Leiters der Gütestelle im Jahr 2004 zweimal. Zusätzlich gab es eine Sondersitzung, die allein dem Thema Orientierungswerte gewidmet war. Schließlich beteiligte sich die Expertengruppe mit mehreren Vorträgen an einem Workshop der IKSE in Koblenz, der dem Informationsaustausch zwischen den Alarm-Experten beider Kommissionen diente. Die Mitarbeit des Gütestellenleiters in der projektbegleitenden Arbeitsgruppe zum Projekt „EASE“ (Entwicklung von Alarmkriterien und Störfallerfassung in Messstationen im Elbeeinzugsgebiet für die internationale Gefahrenabwehrplanung, Durchführung Behörde für Umwelt und Gesundheit Hamburg) wurde erfolgreich abgeschlossen. Dank der Unterstützung der einladenden Gremien konnten Vorträge bei zwei Fachkongressen in Korea im April gehalten werden, auf denen ebenfalls Frühwarnsysteme Hauptthema waren. Mitte November hatte der Leiter der Gütestelle die Gelegenheit, auf der Setac World Conference in Portland/Oregon den Warn- und Alarmplan sowie spezielle Fragen zum Biomonitoring in zwei Vorträgen zu präsentieren und zur Diskussion zu stellen. Das erfreuliche Ergebnis war, dass die im Rahmen einer Diplomarbeit in der RGS erarbeiteten Kriterien für eine normierte Beurteilung der Tauglichkeit von Biotestgeräten Grundlage für die weitere international koordinierte Entwicklung sein sollen.

### 3.3.2.9 **Öffentlichkeitsarbeit zum Thema Gütestelle Rhein (Vorträge usw.)**

Zu Einzelheiten siehe 3.2.1.8 und 3.2.2.5.

Vorträge außerhalb der eigenen Verwaltung:

P. Diehl, A. Lauer: „Kooperation von drei Bundesländern – die Rheingütestation Worms“, eingeladener Vortrag auf dem Kolloquium 61/2004 „Alarmüberwachung des Oberrheins“ der Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg, Karlsruhe, 17.03.2004.

P. Diehl: „River Monitoring and Early Warning Systems at the Rhine River: Administrative Aspects“, eingeladener Vortrag auf dem Symposium „Biomonitoring Approach for Water Quality“, Seoul, Korea, 29. April 2004.

P. Diehl: „River Monitoring and Early Warning Systems at the Rhine River: Technical Aspects“, eingeladener Vortrag auf dem 5th International Symposium on Advanced Environmental Monitoring, Seoul, Korea, 30. April 2004.

A. Gunatilaka, P. Diehl: „Effect of sub-lethal concentrations of halopyridines on the swimming behavior of *Daphnia magna* (STRAUS)“, Vortrag auf dem Setac Europe 14th annual Meeting, Prag, 18.-22. April 2004.

P. Diehl: „Der Warn- und Alarmplan Rhein - Struktur, Methoden, Resultate“, Vortrag auf dem IKSE / IKSR-Workshop „Warn- und Alarmpläne“, Koblenz, 25. August 2004

P. Diehl: „Alarm monitoring and alarm management at the river Rhine“, eingeladener Vortrag bei 4<sup>th</sup> Setac World Congress, Portland, OR, USA, November 14-18, 2004.

A. Gunatilaka, P. Diehl, St. Luckas: „The need of standards for Biological Early Warning Systems“, eingeladener Vortrag bei 4<sup>th</sup> Setac World Congress, Portland, OR, USA, November 14-18, 2004.

### 3.3.3 **Sonderaufgaben**

#### 3.3.3.1 **Sonderberichte der Gütestelle**

Im November 2004 wurden von der DK zwei Sonderberichte der Gütestelle genehmigt:

Bericht Nr. 01/04: Ergebnisse eines Sondermessprogramms zum Auftreten von Pflanzenschutzmitteln im Rhein nach flächendeckenden Regenfällen Mai 2004

Bericht Nr. 02/04: Die Messdaten der Rheingütestation Worms ermöglichen eine Transport-Bilanzierung  
Beide Berichte wurde für eine Veröffentlichung auf der DK-Internetseite aufbereitet und in wenigen Exemplaren auch gedruckt.



## ABSCHNITT 4

### ERLÄUTERUNGEN ZU DEN KENNGRÖSSEN

#### Wassertemperatur:

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

#### pH-Wert

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

#### Elektrische Leitfähigkeit

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

#### Sauerstoff

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

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

#### Trübung

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

#### SAK 254

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

#### Fluoreszenz

In Worms wird die Fluoreszenz des Rheinwassers durch Rhodamin (Anregung bei 546 nm, Abstrahlung bei 590 nm) gemessen, da in diesem Wellenlängenbereich die Abwasserfärbung der BASF charakteristisch fluoresziert und Veränderungen der Messwerte Rückschlüsse auf den Betriebszustand der Kläranlage erlauben.

#### DOC, TOC

Mit dem gelösten organischen Kohlenstoff (engl. „dissolved organic carbon“) wird die Gesamtheit des gelösten organischen Materials erfasst. Dieses ist in den Flüssen einerseits natürlichen Ursprungs (Abbau von biologischem Material), andererseits bedingt durch Einleitung von Abwasser, das neben leicht abbaubaren Stoffen auch schwer abbaubare Substanzen aus der chemisch-synthetischen Produktion und Anwendung enthält. Der TOC (engl. „total organic carbon“) erfasst darüber hinaus auch unlösliche Kohlenstoffverbindungen.

#### Chlorid

Chlorid ist als Bestandteil des Kochsalzes im Wasser unschädlich, solange der natürliche Gehalt nicht wesentlich überschritten wird. Für den relativ hohen Chloridgehalt des Rheins bei Worms sind zahlreiche kommunale und industrielle Abwassereinleitungen im Einzugsgebiet verantwortlich. Nachdem der Kalibergbau im Elsass Ende 2002 eingestellt wurde, ist die Konzentration allerdings deutlich zurückgegangen.

#### Sulfat

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

Ammonium-Stickstoff

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

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

Nitrit-Stickstoff

Nitrit entsteht als Zwischenprodukt natürlicher Ab- und Umbauvorgänge sowohl bei der Oxidation von Ammonium, als auch bei der Reduktion von Nitrat. In unverschmutztem Wasser ist Nitrit allenfalls in Spuren vorhanden. Zur besseren Vergleichbarkeit wird bei Analysen i. d. R. der Stickstoffanteil (Nitrit-Stickstoff) angegeben.

Nitrat-Stickstoff

Nitrat ist ein Pflanzennährstoff (Dünger) und gelangt vor allem mit gereinigtem Abwasser und Abschwemmungen aus landwirtschaftlichen Flächen in die Flüsse. Zur besseren Vergleichbarkeit wird bei Analysen i. d. R. der Stickstoffanteil (Nitrat-Stickstoff) angegeben.

Gesamt-Phosphor, ortho-Phosphat-Phosphor

Phosphor ist ein wichtiger Pflanzennährstoff (Dünger). Mit dem ortho-Phosphat-Phosphor werden die unmittelbar für die Pflanzen verfügbaren leicht löslichen Phosphoranteile erfasst, während sich im Gesamt-Phosphorwert auch schwerer lösliche und schwerer verfügbare weitere Phosphorverbindungen wiederfinden. Für Gesamt-P hat die IKSR eine Zielvorgabe formuliert (0,15 mg/L).

Natrium, Kalium, Calcium, Magnesium

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

Organische EinzelstoffeSchwerflüchtige Organische Verbindungen

Sie sind in Haushalt, Gewerbe und Industrie weit verbreitet. Sie dienen als Zwischenprodukte für chemische Synthesen, als Desinfektionsmittel, Holzschutzmittel, Kühlmittel u. a. Insbesondere halogenierte Kohlenwasserstoffverbindungen sind häufig toxisch und persistent. Letztere Substanzen werden in ihrer Summe über den AOX-Wert erfasst. Zahlreiche organische Spurenstoffe sind in den Verordnungen aufgelistet, mit denen die EG-Richtlinie 76/464 und die EG-Wasserrahmenrichtlinie umgesetzt werden. Einige sind als rhein-relevant festgelegt worden. Auf deutscher und/oder auf EU-Ebene wurden Qualitätsziele oder Qualitätsnormen, innerhalb der IKSR für eine Reihe von Stoffen auch Zielvorgaben formuliert. Die Zielvorgabe für AOX liegt bei 50 µg/L.

Pestizide, PSM-Wirkstoffe

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

Man unterscheidet

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

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

### Komplexbildner

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

### Screening auf organische Spurenstoffe

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

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

### Biotests (kontinuierliche Biotests, auch Biomonitoring)

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