



im Landesamt für Umwelt, Wasserwirtschaft  
und Gewerbeaufsicht Rheinland-Pfalz

# **Tätigkeitsbericht 2006**

## **Teil 1 Arbeitsbericht**

Baden-Württemberg



Hessen



Rheinland-Pfalz







im Landesamt für Umwelt, Wasserwirtschaft  
und Gewerbeaufsicht Rheinland-Pfalz

# Tätigkeitsbericht 2006

## Teil 1 Arbeitsbericht

Bearbeiter:

**WA Dipl.-Biol. Dr. Peter Diehl**  
RA Sigrid Antoni  
TA Ina Kolland  
TA Dipl.-Ing. (FH) Anke Lauer  
TA Dipl.-Ing. (FH) Steffen Schwab  
TA Gerlinde Weber  
TA Andreas Werner

13/2007

Worms, Oktober 2007

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. Folgerichtig wird sie gemeinsam von den drei Ländern Baden-Württemberg, Hessen und Rheinland-Pfalz unter der Betriebsführung des Landesamtes für Umwelt, Wasserwirtschaft und Gewerbeaufsicht (LUWG) betrieben. Mit der Unterzeichnung einer neuen Drei-Länder-Vereinbarung im September 2006 haben die beteiligten Länder deutlich gemacht, dass sie die gemeinschaftliche Überwachung des Rheins bei Worms weiterhin für notwendig halten.

Das Jahr 2006 war das 11. 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 mit großem Engagement geleistete Umweltschutz-Arbeit und die gelungene Information der Öffentlichkeit. Mit großer Freude wird bemerkt, welche umfassende Gesamtleistung von dem Team in der Rheingütestation erbracht wird.

Mit dem Dank verbunden ist die Zuversicht, dass die Rheingütestation auch unter zukünftig erschwerten Rahmenbedingungen ihren wertvollen Beitrag zum Gewässerschutz leisten kann.

Mainz, im Oktober 2007

Abteilung Gewässerschutz



(Peter Loch)



## INHALT TEIL 1

	<b>Seite</b>
<b>ZUSAMMENFASSUNG</b>	<b>1</b>
<b>EINFÜHRUNG</b>	<b>3</b>
<b>ABSCHNITT 1</b>	
<b>Kontinuierliche Messungen, Summenkenngrößen anorganische Kenngrößen und Biotests</b>	<b>5</b>
<b>1.1 Allgemeines</b>	<b>5</b>
<b>1.2 Abfluss</b>	<b>5</b>
<b>1.3 Betriebsergebnisse</b>	<b>7</b>
1.3.1 Das Messprogramm	7
1.3.2 Messtechnik und Darstellung	8
1.3.2.1 Routinemessungen	8
1.3.2.1.1 kontinuierliche Messungen	8
1.3.2.1.2 Laborwerte	8
1.3.2.2 Sonderuntersuchungen	9
1.3.3 Erläuterungen zu den Ergebnissen	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
1.3.3.2 Laboruntersuchungen 1M	14
1.3.3.2.1 Chlorid	14
1.3.3.3 Laboruntersuchungen E14 und 14M28	14
1.3.3.3.1 Allgemeines zu den anorganischen Kenngrößen	14
1.3.3.3.2 Ammonium-Stickstoff	14
1.3.3.3.3 Nitrit-Stickstoff	15
1.3.3.3.4 Nitrat-Stickstoff	15
1.3.3.3.5 Gesamt-Stickstoff	16
1.3.3.3.6 Ortho-Phosphat-Phosphor	16
1.3.3.3.7 Gesamt-Phosphor	17
1.3.3.3.8 Sulfat	17
1.3.3.3.9 DOC	17
1.3.3.3.10 TOC	18
1.3.3.3.11 AOX	18
1.3.3.3.12 Hydrogencarbonat	19

	<b>Seite</b>
1.3.3.3.13 Chlorophyll a und Phaeopigmente	19
1.3.3.3.14 Alkali- und Erdalkalimetalle	19
1.3.3.3.15 Schwermetalle	20
1.3.4 Biotests	21
1.3.4.1 Daphnientests	21
1.3.4.2 Algentest	24
<b>ABSCHNITT 2 Organische Spurenstoffe (Analytik) und GC/MS-Screening</b>	<b>25</b>
<b>2.1 Organische Mikroverunreinigungen</b>	<b>25</b>
2.1.1 Messwerte des Routine-Programms 2006	25
2.1.2 Vergleich 2006 mit 2005	27
2.1.2.1 Komplexbildner	27
2.1.2.2 Schwerflüchtige organische Einzelsubstanzen	27
2.1.2.3 PSM-Wirkstoffe	28
2.1.2.3.1 Triazine und Phenylharnstoffe	28
2.1.2.3.2 Phenoxyalkancarbonsäuren und weitere Herbizide sowie Arzneimittelwirkstoffe	28
2.1.3 Vergleich mit den Umweltqualitätsnormen (UQN) nach EU-WRRL	29
2.1.4 Zusammenfassung	29
<b>2.2 GC/MS-Screening</b>	<b>31</b>
2.2.1 GC/MS-Screening an den Messwasserleitungen 1 und 4	31
2.2.2 Kurzbeschreibung der Methoden	31
2.2.2.1 Aktuelle Screening-Methode an der Messwasserleitung 1	31
2.2.2.2 Aktuelle Screening-Methode an der Messwasserleitung 4	32
2.2.3 Ergebnisse	32
<b>ABSCHNITT 3 Laufende Geschäfte</b>	<b>35</b>
<b>3.1 Einleitung</b>	<b>35</b>
<b>3.2 Messstation</b>	<b>36</b>
3.2.1 Ständige Aufgaben	36
Grundsätzliches	36
3.2.1.1 Verwaltung der Rheingütestation	36
3.2.1.2 Probenahme und Messung der Wasserqualität des Rheins bei Worms	37
3.2.1.3 Auswertung und Verdichtung der im Stationsbetrieb gewonnenen Daten	37



	<b>Seite</b>	
3.2.1.4	Chemisch-physikalische Überwachung akuter Gewässerverunreinigungen	37
3.2.1.5	Betreiben von Biotests zur zeitnahen Erkennung unerwünschter Veränderungen der Wasserqualität	38
3.2.1.6	Screening auf organische Spurenstoffe	39
3.2.1.7	Durchführung von Analysen im stationeigenen Labor	39
3.2.1.8	Öffentlichkeitsarbeit zum Thema Rheingütestation in Form von Führungen und Vorträgen	39
3.2.1.9	Betreuung der Radioaktivitätsmessenrichtungen im Auftrag Bundes	40
3.2.2	<b>Sonderaufgaben</b>	<b>40</b>
3.2.2.1, 2.3., 2.4	Sonderaufgaben im Zusammenhang mit der Optimierung der Stationstechnik	40
3.2.2.2	Spezial- und Sonderuntersuchungen	40
3.2.2.5	Ausrichtung von Tagungen und Vortragveranstaltungen der Rheingütestation	40
3.2.2.6	Sonstiges	41
<b>3.3</b>	<b>Gütestelle</b>	<b>41</b>
3.3.1	<b>Aufgaben</b>	<b>41</b>
3.3.2	<b>Ständige Aufgaben</b>	<b>41</b>
3.3.2.1	Erstellung der Zahlentafeln Rhein 2004	41
3.3.2.2	Erstellung der Zahlentafeln Rhein 2005	41
3.3.2.3	Pflege der Zahlentafeln im Internet	41
3.3.2.4	Fortschreibung Messprogramm entsprechend der WRRL	41
3.3.2.5	Abgleich der in den Rheinmessstationen gewonnenen Messdaten	41
3.3.2.6	Obmannschaft IKS-R-Expertengruppe „Sapa“	42
3.3.2.7	Öffentlichkeitsarbeit zum Thema Gütestelle Rhein (Vorträge usw.)	42
3.3.3	<b>Sonderaufgaben</b>	<b>42</b>
3.3.3.1	Sonderberichte der Gütestelle	42
<b>ABSCHNITT 4</b>	<b>Erläuterungen zu den Kenngrößen</b>	<b>43</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 2006

### TEIL 1 ARBEITSBERICHT

#### ZUSAMMENFASSUNG

Die von den drei Bundesländern Baden-Württemberg, Hessen und Rheinland-Pfalz gemeinsam betriebene Rheingütestation Worms legt hiermit ihren Tätigkeitsbericht 2006 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 2006 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.

In der Übersichtsanalytik (GC/MS-Screening) wurden auffällige Befunde in einer den Vorjahren vergleichbaren Häufigkeit registriert. Ein Alarm der Stufe „Rote Lampe“ wurde nicht erreicht, allerdings zweimal die Stufe „Gelbe Lampe“. An der rechtsrheinischen Entnahmestelle stand dieser Befund im Zusammenhang mit einer Emission eines südhessischen Industriebetriebs. Eine aus dem Raum Basel stammende und über den Warn- und Alarmplan Rhein gemeldete Emission von 2,6-Dimethylanilin führte noch in Worms ebenfalls zur Überschreitung der Alarmschwelle „Gelbe Lampe“ auf beiden Rheinseiten. Rechtsrheinisch wurde zusätzlich dreimal die „Gelbe Lampe Hessen“ ( $> 1 \mu\text{g/L}$ ) überschritten. Eine detaillierte Auswertung der übrigen Auffälligkeiten wird in einem getrennt publizierten Teilbericht erfolgen.

Das Trendmessprogramm der Rheingütestation Worms ist weitgehend dem Deutschen Untersuchungsprogramm Rhein angepasst, das im Jahre 2006 letztmalig in der bisherigen Form durchgeführt wurde, wobei es so ergänzt worden war, dass schon den Anforderungen der europäischen Wasserrahmenrichtlinie weitgehend entsprochen werden konnte. Die Ergebnisse in Worms bestätigen im Wesentlichen den allgemeinen Befund: der Strom ist hinsichtlich der

meisten untersuchten Kenngrößen chemisch nur noch mäßig belastet. 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.

Durch die Lage des Untersuchungsortes Worms bedingt ist die Belastung über den Flussquerschnitt hinweg sehr unterschiedlich: linksrheinisch ist der Einfluss einer großen Industriekläranlage 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. Der allgemeine Trend zur Abnahme bei Anzahl und Konzentration der verschiedenen untersuchten organischen Spurenstoffe setzte sich fort. Wie im Vorjahr war die Zahl der festgestellten organischen Mikroverunreinigungen gering. Allerdings wurden bei der erstmalig durchgeführten Untersuchung leichtflüchtiger organischer Spurenstoffe sowie einiger Phenolverbindungen einige Substanzen in recht niedrigen Konzentrationen gefunden. Die Treibstoff-Additiva MTBE und ETBE wiesen dabei die höchsten Konzentrationen bis zu fast 0,5 µg/L auf. Eine Überprüfung der Umweltqualitätsnormen für die untersuchten prioritären und prioritären gefährlichen Stoffe bestätigt jedoch die trotz der Nähe bedeutender Einleitungen relativ geringe Belastung des Stroms.

Die Rheingütestation war auch 2006 wiederum das Ziel von Besuchern aus aller Welt. 70 Gruppen, davon 8 aus dem Ausland erhielten in Form von Vorträgen und Führungen Einblick in die Arbeit der Rheingütestation und damit in die Qualität der Gewässerüberwachung am Rhein. Schulklassen aus Worms besuchten die Station ebenso wie z. B. Regierungsvertreter aus Korea. Auch als Tagungsort wurde die Rheingütestation genutzt, denn fünf Gremien nutzten den Info-Raum zu zum Teil mehrtägigen Arbeitssitzungen.

Eine für die Zukunft der Rheingütestation bedeutsame Entscheidung gab es im September 2006: nachdem das Land Hessen zwei Jahre zuvor die Drei-Länder-Vereinbarung gekündigt hatte, unterzeichneten die zuständigen Ministerinnen und Minister eine neue Drei-Länder-Vereinbarung, mit welcher der Fortbestand der Rheingütestation über 2006 hinaus gesichert wurde.

## EINFÜHRUNG



Abb. 1: Am 27. September 2006 unterzeichneten die Umweltministerinnen und -minister Margit Conrad (Rheinland-Pfalz), Tanja Gönner (Baden-Württemberg) und Wilhelm Dietzel (Hessen) in der Rheingütestation die neue Drei-Länder-Vereinbarung, mit der die Kooperation über das Jahr 2006 hinaus festgelegt wurde.

Nachdem es rund zwei Jahre lang unsicher war, ob und in welcher Form die Rheingütestation Worms weiter bestehen kann, wurde am 27. September von den zuständigen Ministerinnen und Ministern eine neue Drei-Länder-Vereinbarung unterzeichnet, die ein neues Fundament für die künftige Arbeit bildet (Abb. 1). Die Rheingütestation Worms hatte im Mai 1995 als eine der größten und modernsten Gewässer-Überwachungsstationen am Rhein ihren Betrieb aufgenommen. So konnte das Jahr 2006 als elftes durchgehendes Messjahr abgearbeitet werden. Gleichzeitig wurden die Weichen für den Weiterbetrieb unter veränderten Rahmenbedingungen gestellt.

Das Messprogramm für 2006 war so formuliert worden, dass sowohl die Erfordernisse des auslaufenden Deutschen Untersuchungsprogramms Rhein (DUR) als auch die Forderungen der EU-Wasserrahmenrichtlinie (WRRL) abgedeckt werden konnten. Wie in den meisten Jahren zuvor konnte es 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

2006 konnten die Messprogramme hinsichtlich der chemischen Analytik weitgehend lückenlos bearbeitet werden. Die kontinuierlichen Messungen waren nur an wenige Tagen unterbrochen, wenn die aufgrund der örtlichen Abfluss- und Strömungsverhältnisse mechanisch stark beanspruchten Messwasserpumpen ausfielen und nicht sofort repariert werden konnten. Außerdem gab es am Ende des Jahres Lücken in den Daten, die durch die Umstellung auf ein neues Prozessleitsystem bedingt waren. Diese Lücken konnten jedoch größtenteils durch die Messung in Einzelproben geschlossen werden.

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

Der erfasste Zeitraum entspricht – außer für die Ganglinien (hier: Kalenderjahr) – dem Messjahr des Deutschen Untersuchungsprogramms Rhein (DUR) 2006, nämlich 26.12.2005 bis 24.12.2006.

### 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 hohe und mehrere kleinere Spitzen auf (Abb. 1.2.1), die höchste davon mit 3420 m<sup>3</sup>/s am 12.03.2006. Es gab aber kein ausgesprochenes Hochwasserereignis. Das Jahr war vielmehr durch verhältnismäßig niedrige Abflüsse geprägt. Der niedrigste Abfluss lag mit 515 m<sup>3</sup>/s im Februar (14.02.2006). Der Mittelwert der täglichen Abflusswerte lag bei nur 1400 m<sup>3</sup>/s und der Mittelwert der Periodenmittel bei 1360 m<sup>3</sup>/s (2002: 1810 m<sup>3</sup>/s, 2003: 1100 m<sup>3</sup>/s, 2004: 1220 m<sup>3</sup>/s, 2005: 1230 m<sup>3</sup>/s) und damit leicht unter dem langjährigen Mittel von 1420 m<sup>3</sup>/s (1931-2001). Das Abflussverhältnis von Rhein und Neckar betrug durchschnittlich rund 12:1.

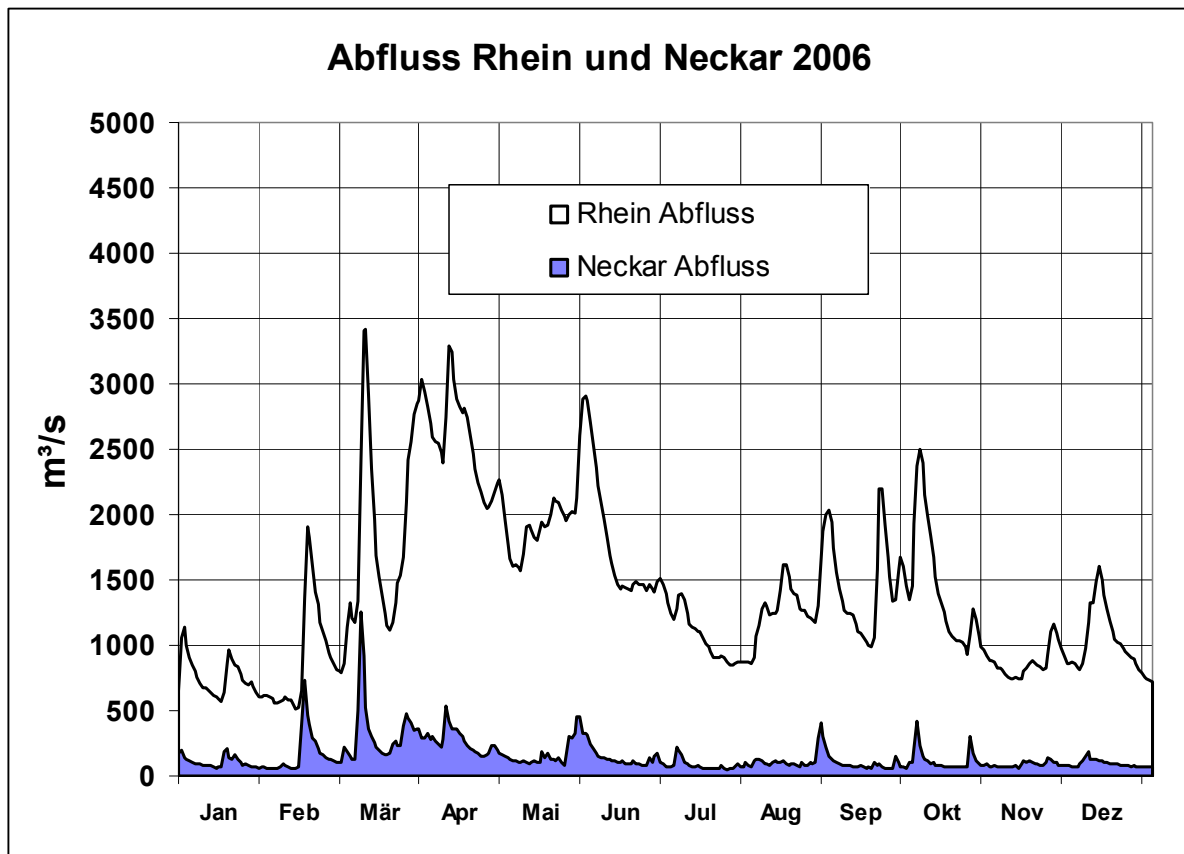


Abb. 1.2.1: Abfluss des Rheins und des Neckars bei Worms 2006

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 2006 der RGS Worms

#### UNTERSUCHUNGSPROGRAMM WASSER 2006

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	E28	-	-	-	-	X
	Ammonium-N	E14	-	-	-	-	X
	Sonderuntersuchung	E14	X	X	X	X	-
	Nitrit-N	E14	-	-	-	-	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	28M	-	-	-	-	X
	Schwermetalle						
	Cd, Cr, Cu, Fe, Pb, Ni, Zn	28M	-	-	-	-	X
	Hg	E28	-	-	-	-	X
<b>Analysen in Fremdvergabe (TZW)*</b>							
	Organ. Spurenstoffe		MWL1	MWL2	MWL 3+4 (4:1)		gew. MWL 1+2+3+4
			Sonderuntersuchung				
	5 Komplexbildner		14M28	-	-	-	14M28
	24 Schwerflüchtige Einzelstoffe		14M28	-	-	-	14M28
	30 PBSM-Wirkstoffe u.a.		14M28	-	-	-	14M28
* darüber hinausgehende Analysen wurden von den beteiligten Ländern in eigener Verantwortung organisiert:							
	LUWG		14M28	-	-	-	14M28
	16 Phenolverbindungen		14M28	-	-	-	14M28
<b>Sonderuntersuchungen</b>							
<b>(Probenbereitstellung)</b>							
	bei Biotestalarman (Screening, Analytik)	6hM	X	(X)	(X)	X	-
	Überprüfung Abflussfaktoren	E	X	X	X	X	-

Gegenüber 2005 wurde die Liste der zu untersuchenden organischen Mikroverunreinigungen in Anlehnung an die Erfordernisse der EU-Wasserrahmenrichtlinie (WRRL) einerseits gekürzt (schwerflüchtige Einzelstoffe und Pflanzenschutzmittel), andererseits durch leichtflüchtige Kohlenwasserstoffverbindungen und Phenolverbindungen erweitert.

## **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. Die Abflussfaktoren MWL1:MWL2:MWL3:MWL4 = 20:40:30:10 wurden auch 2006 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 Umwelt, Wasserwirtschaft und Gewerbeaufsicht bzw. beim Technologiezentrum Wasser in Karlsruhe durchgeführt.

### Analysen in Fremdvergabe

Im Rhythmus des DUR wurden dem Zentrallabor des LUWG 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). Erstmals seit 2000 wurden 2006 auch wieder Schwermetalle untersucht. Schließlich übernahm das LUWG-Labor die Analyse von einigen Pflanzenschutzmitteln (siehe Abschnitt 2 dieses Berichts).

Das Technologie-Zentrum Wasser (TZW) in Karlsruhe analysierte im Auftrag der Rheingütestation Worms im Rhythmus jeder zweiten DUR-Periode (entspr. 14M28) 14-Tages-Mischproben 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.

Darüber hinaus untersuchte die Landesanstalt für Umwelt, Messungen und Naturschutz Baden-Württemberg (LUBW) Proben (14M28) aus den Leitungen 1 und 1-4 auf leichtflüchtige organische Spurenstoffe sowie auf Phenole. Das Landesamt für Umwelt, Wasserwirtschaft und Gewerbeaufsicht Rheinland-Pfalz (LUWG) hingegen untersuchte einige weitere PSM-Wirkstoffe.

#### **1.3.2.2 Sonderuntersuchungen**

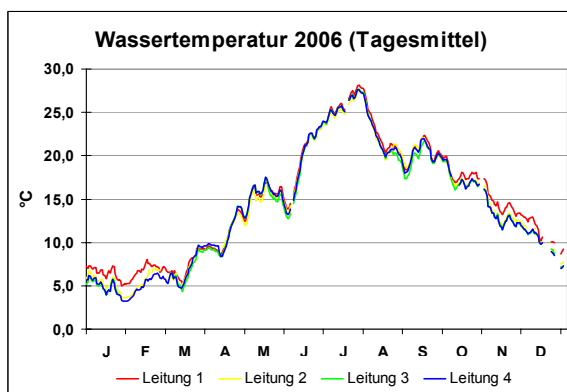
Die im Zusammenhang mit bekannt gewordenen Schadensereignissen, stationsinternen Biotest-Alarmen, aber auch Fragestellungen zur Qualitätssicherung im RGS-Labor durchgeführten Sonderuntersuchungen mit Analysen im stationeigenen Labor bzw. mit Fremdvergabe der Wasserproben sind nicht Gegenstand dieses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

### 1.3.3 Erläuterungen zu den Ergebnissen

#### 1.3.3.1 Kontinuierliche Messungen

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

Die Einflüsse der 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 März bis Juni 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 August auffällt. Die höchste Temperatur (28,2 °C links) wurde während der Hitzeperiode im Juli gemessen, als auch der Abfluss deutlich unter 1000 m<sup>3</sup>/s lag.. Damit wurde auch das zweithöchste Jahresmaximum erreicht, das in der RGS seit ihrem Bestehen gemessen wurde. Höhere Temperaturen gab es bislang nur im „Jahrhundertsommer“ 2003.

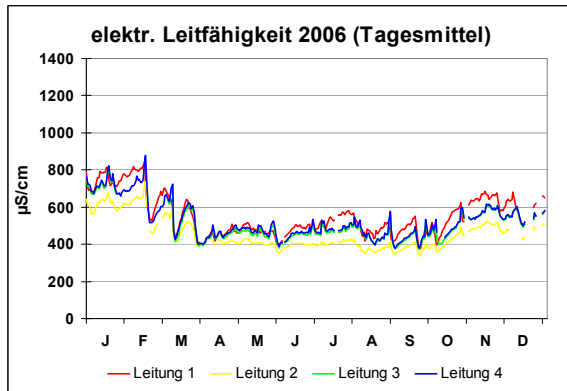


Mittelwert der Periodenmittel: 14,5 °C  
 Maximalwert: 28,2 °C (MWL 1, 27.07.2006)  
 Minimalwert: 3,2 °C (MWL 4, 01.02.2006)

Abb. 1.3.1: Wassertemperatur, Jahresgang 2006

##### 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, den Maximalwert erreichte sie allerdings gerade bei einer Hochwasserwelle des Neckars, nämlich im Februar.

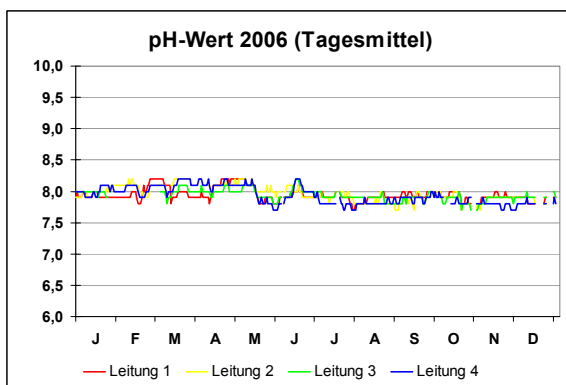


Mittelwert der Periodenmittel: 500 µS/cm  
 Maximalwert: 879 µS/cm (MWL 4, 17.02.2006)  
 Minimalwert: 335 µS/cm (MWL 2, 21.09.2006)

Abb. 1.3.2: elektr. Leitfähigkeit, Jahresgang 2006

#### 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.

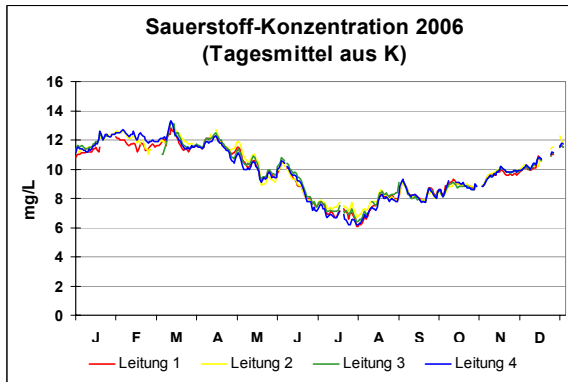


Mittelwert der Periodenmittel: 7,9  
 Maximalwert: 8,2 (MWL 1, 2, 3, 4 Frühjahr)  
 Minimalwert: 7,7 (MWL 1-4, mehrfach)

Abb. 1.3.3: pH-Wert, Jahresgang 2006

#### 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 6,1 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.

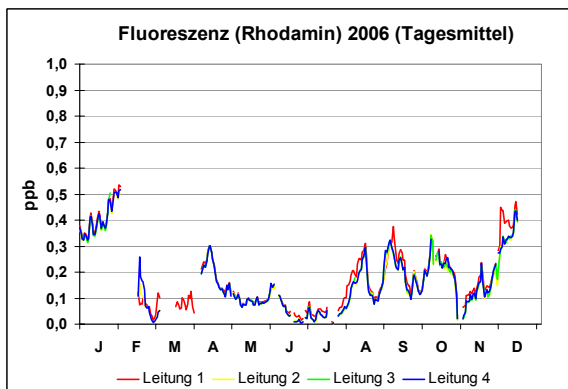


Mittelwert der Periodenmittel:	9,9 mg/L
Maximalwert:	13,3 mg/L (MWL 4, 13.03.2006)
Minimalwert:	6,1 mg/L (MWL 1, 30.07. 2006)
	6,4 mg/L im Querschnitt,
10-Perzentil	7,4 mg/L im Querschnitt
⇒	Chem. Gewässergüteklasse nach LAWA: II
Transport:	14,1 kg/s

Abb. 1.3.4: Sauerstoffgehalt, Jahresgang 2006

### 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 etwas höher als die an den anderen Messstellen (Abb. 1.3.5). Wie in den beiden Vorjahren 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 bestätigt sich, dass die Messung der Rhodamin-Fluoreszenz als Indikator für die BASF-Abwasserfahne nicht mehr so bedeutsam ist (vgl. Abb. 1.3.6).



Mittelwert der Periodenmittel:	0,19 ppb
Maximalwert:	0,534 ppb (MWL 1, 01.02.2006)
Minimalwert:	0,000 ppb (MWL 2, 4, 19./20.07.2006)

Abb. 1.3.5: Fluoreszenz (Rhodamin), Jahresgang 2006

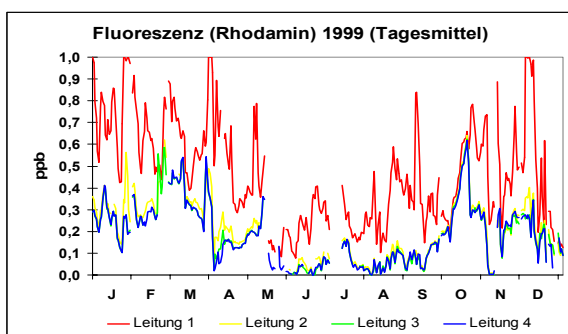


Abb. 1.3.6: Fluoreszenz (Rhodamin), Jahresgang 1999

#### 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 von Februar bis Juni sowie im Herbst 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. Eine eindeutig nur anthropogenen Ursachen zuzurechnende SAK-Erhöhung war 2006 nicht zu registrieren.

Mittelwert der Periodenmittel: 5,6 1/m

Maximalwert: 19,9 1/m (MWL 3, 4, mehrfach Februar und März 2006)

Minimalwert: 1,6 1/m (MWL 2, Juni 2006)

#### 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 (Februar bis Juni, Herbst), 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.

Mittelwert der Periodenmittel: 16,2 TE/F

Maximalwert: > 100 TE/F (alle Leitungen bei Abflussspitzen, vgl. SAK)

Minimalwert: 3,0 TE/F (MWL 1 und 2, 17.09.2006)

### 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 (s. Anhang 1.3.1.3). Dies belegt den Rückgang von Chlorideinträgen. Da das 90-Perzentil wie in den drei Vorjahren über den Querschnitt gerechnet deutlich unter 100 mg/L lag, konnte der Rhein 2006 über den gesamten Querschnitt der Chemischen Gewässergüteklasse II zugeordnet werden.

Mittelwert der Periodenmittel:	46 mg/L
Maximalwert:	124 mg/L (MWL 1, 31.12.2005)
Minimalwert:	21 mg/L (MWL 2 und 3, 02/03.06.2006)
90-Perzentil:	zwischen 71 und 101 mg/L in den einzelnen Leitungen ⇒ Chem. Gewässergüteklasse nach LAWA: II
Transport:	57 kg/s

### 1.3.3.3 Laboruntersuchungen E14 und 14M28

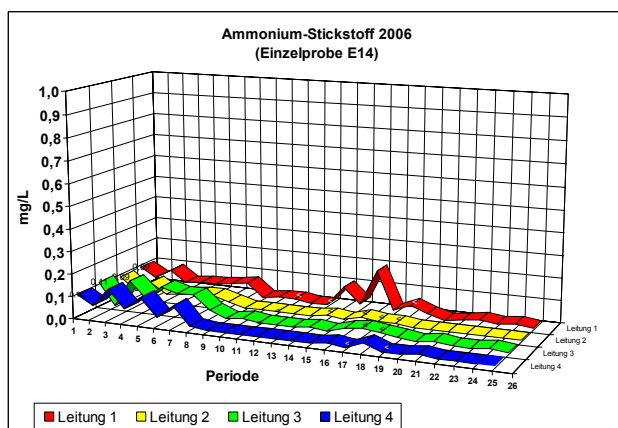
#### 1.3.3.3.1 Allgemeines zu den anorganischen Kenngrößen (Anhang 1.4.1 bis 1.4.11)

Im Jahre 2006 konnte das komplette Messprogramm abgearbeitet werden. Alle Kenngrößen – bis auf Chlorid – wurden im Zentrallabor des Landesamts für Umwelt, Wasserwirtschaft und Gewerbeaufsicht 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. Der Abschluss des Umbaus 2001 war recht schnell in der Abnahme der Messwerte für Ammonium-Stickstoff zu spüren. Im Jahre 2006 lag die Ammonium-Konzentration linksrheinisch im Wesentlichen auf gleichem Niveau wie an den anderen Probestellen. Es wurde deshalb wie im Vorjahr an allen Messstellen die Chemische Gewässergüteklasse I-II erreicht.





Mittelwert: 0,04 mg/L  
 Maximalwert: 0,19 mg/L (31.07.2006, MWL 1)  
 Minimalwert: < 0,01 mg/L (mehrfach alle MWL)  
 90-Perzentil: zw. 0,02 und 0,08 mg/L in den einzelnen Leitungen  
 ⇒ Chem. Gewässergüteklasse nach LAWA: I-II  
 Transport: 0,041 kg/s (aus Proben E14)

Abb. 1.3.7: Ammonium-N bei Worms 2006

### 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 den Abflussfaktoren (vgl. Erläuterung Abschnitt 1.3.2.1.1) entsprechend gewichtet eingingen. Die Konzentration an Nitrit-Stickstoff war im Jahresverlauf wieder sehr niedrig, was auf die gute Sauerstoffversorgung des Rheins zurückzuführen ist.

Mittelwert: 0,02 mg/L  
 Maximalwert: 0,04 mg/L (02.01.2006)  
 Minimalwert: < 0,01 mg/L (06.11.2006)  
 90-Perzentil: 0,03 mg/L ⇒ Chem. Gewässergüteklasse nach LAWA: I-II  
 Transport: 0,021 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 ausgeprägten Jahresgang mit niedrigeren Werten im Sommer. Hierin ist die temperaturbedingt unterschiedliche Stoffwechselaktivität von Organismen, die Stickstoff verwerten, widergespiegelt.

Mittelwert: 2,1 mg/L  
 Maximalwert: 3,1 mg/L (27.02.2006)  
 Minimalwert: 1,5 mg/L (mehrfach im Sommer)  
 90-Perzentil: 2,9 mg/L ⇒ Chem. Gewässergüteklasse nach LAWA: II-III  
 Transport: 2,9 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 2006 erneut als E14 aus allen 4 Messwasserleitungen bestimmt. Es gab einen ausgeprägten Jahresgang, der allerdings während der Hochwasserwelle im Frühjahr durch relativ hohe Werte „gestört“ wurde. Die Stickstoffkonzentration schwankte zwischen 1,6 und 4,4 mg/L. Die hohen Werte traten in den Wintermonaten auf, wenn die Stoffwechselaktivität Stickstoff verwertender Organismen besonders niedrig ist. Rechtsrheinisch, d. h. in der Neckarfahne, war die Stickstoffkonzentration fast durchweg höher als in der Mitte und links.

Mittelwert (gewichtet über 4 Leitungen):	2,6 mg/L
Maximalwert:	4,4 mg/L (MWL 4, 02.01.2006)
Minimalwert:	1,6 mg/L (MWL 2, mehrfach im Sommer)
90-Perzentil:	zw. 3,1 und 4,1 mg/L in den einzelnen Leitungen ⇒ Chem. Gewässergüteklasse nach LAWA: II-III
Transport:	3,3 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. Ortho-Phosphat wurde aus einer Mischprobe analysiert, in die alle vier Leitungen gewichtet eingingen (s. o.). Der Jahresgang war deutlich schwächer ausgeprägt als in den Vorjahren. Die Phosphat-Konzentration schien eher vom Abfluss als von anderen Faktoren abhängig zu sein. Die Transportmaxima lassen sich jeweils eindeutig mit dem erhöhten Abfluss in Verbindung bringen, sicherlich durch den zusätzlichen Eintrag von gelösten Phosphaten durch Abschwemmungen aus der Fläche. Der ungewöhnlich hohe Wert am 28. August lässt sich damit erklären, dass eine Hochwasserwelle aus dem Neckar kam, mit der wohl ungewöhnlich hohe P-Frachten in den Rhein transportiert wurden.

Mittelwert:	0,06 mg/L
Maximalwert:	0,17 mg/L (28.08.2006)
Minimalwert:	0,03 mg/L (mehrfach)
90-Perzentil:	0,08 mg/L ⇒ Chem. Gewässergüteklasse nach LAWA: II
Transport:	0,078 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 im Wesentlichen den Abflusswerten (weiteres s. Abschnitt 1.3.3.3.6).

Mittelwert:	0,09 mg/L
Maximalwert:	0,18 mg/L (28.08.2006)
Minimalwert:	0,06 mg/L (mehrfach)
90-Perzentil:	0,12 mg/L $\Rightarrow$ Chem. Gewässergüteklasse nach LAWA: II
Transport:	0,12 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 25 mg/L und 65 mg/L schwankten, weisen auf anthropogene Einflüsse hin. Die Chemische Gewässergüteklasse lag bei II.

Mittelwert:	43 mg/L
Maximalwert:	65 mg/L (13.02.2006)
Minimalwert:	25 mg/L (13.03.2006)
90-Perzentil:	56 mg/L $\Rightarrow$ Chem. Gewässergüteklasse nach LAWA: II
Transport:	54 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 Transportspitzen von bis zu 11,7 kg/s folgten exakt den Abflussspitzen.

Mittelwert:	2,6 mg/L
Maximalwert:	4,0 mg/L (13.03.2006)
Minimalwert:	2,1 mg/L (11.09.2006)
90-Perzentil:	3,2 mg/L
Transport:	3,7 kg/s

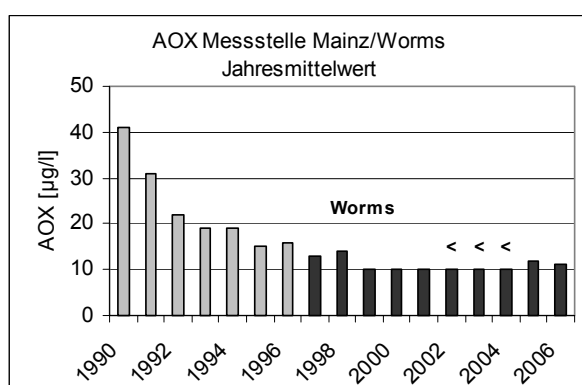
### 1.3.3.3.10 TOC (Anhang 1.4.9)

Der TOC (Einzelprobe E14) wies über das Jahr einen relativ gleichmäßigen Verlauf auf, der sich wie der DOC vor allem mit den Abflüssen veränderte. Er bewegte sich in einem für den Sauerstoffhaushalt unkritischen Bereich. Die Abflussspitzen führten zu einem deutlichen Anstieg des Transports (Maximum 13,1 kg/s im März).

Mittelwert:	3,1 mg/L
Maximalwert:	4,5 mg/L (13.03.2006)
Minimalwert:	2,3 mg/L (mehrfach)
90-Perzentil:	3,4 mg/L ⇒ Chem. Gewässergüteklasse nach LAWA: II
Transport:	4,3 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 MWL 1 analysiert. Die Konzentrationen in MWL 1 und in der Querschnitts-Mischprobe unterschieden sich in der Regel nur wenig. In den letzten Jahren ist die Konzentration – bedingt durch Verfahrensumstellungen in der Industrie, z. B. Sauerstoff- statt Chlorbleiche in der Zellstofffabrikation – kontinuierlich zurückgegangen.



Mittelwert:	11 µg/L
Maximalwert:	20 µg/L (MWL 1-4, 23.10.2006)
Minimalwert:	< 10 µg/L (mehrfach)
90-Perzentil:	17 µg/L ⇒ Chem. Gewässergüteklasse nach LAWA: II
Transport:	12 g/s

Abb. 1.3.8: AOX-Konzentration 1990-1996 im Rhein bei Mainz (hellgrau) bzw. 1997-2006 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. 2006 lag der Jahresmittelwert knapp über der Bestimmungsgrenze von 10 µg/L (vgl. Abb. 1.3.8). Wie schon 2005 wurde 2006 der höchste Wert nicht links, sondern in der Querschnittsprobe festgestellt.

#### 1.3.3.3.12 Hydrogencarbonat (Anhang 1.4.11)

Hydrogencarbonat ist als limnologische BasiskonngroÙe ein Indikator für die Wasserhärte und damit auch die Fähigkeit des Gewässers saure oder basische Einflüsse abzupuffern. Die Werte bewegten sich in einem für einen großen Tieflandstrom mit dem gegebenen geologischen Hintergrund normalen Bereich.

Mittelwert:	172 mg/L
Maximalwert:	195 mg/L (13.02.2006)
Minimalwert:	148 mg/L (14.08.2006)
90-Perzentil:	187 mg/L
Transport:	390 kg/s

#### 1.3.3.3.13 Chlorophyll a und Phaeopigmente (Anhang 1.4.12)

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

Chlorophyll a	Phaeopigmente		
Mittelwert:	4,1 µg/L	Mittelwert:	3,9 µg/L
Maximalwert:	8,2 µg/L (06.06.2006)	Maximalwert:	10,3 µg/L (06.06.2006)
Minimalwert:	< 1 µg/L (mehrfach)	Minimalwert:	< 1 µg/L (mehrfach)

#### 1.3.3.3.14 Alkali- und Erdalkalimetalle (Anhang 1.4.13)

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 2006.

	Kalium	Natrium	Calcium	Magnesium
Mittelwert:	3,3 mg/L	27 mg/L	67 mg/L	9,4 mg/L
Maximalwert:	5,0 mg/L	50 mg/L	83 mg/L	12 mg/L
Minimalwert:	2,1 mg/L	16 mg/L	57 mg/L	8,0 mg/L
90-Perzentil:	4,7 mg/L	46 mg/L	81 mg/L	11 mg/L
Transport:	4,4 kg/s	34 kg/s	93 kg/s	13 kg/s

### 1.3.3.3.15 Schwermetalle (Anhang 1.4.14.1 und 1.4.14.2)

Schwermetalle wurden zum einen – wie zuletzt 2000 – in der Gesamtwasserprobe untersucht. Zusätzlich wurden entsprechend der Vorschriften der EU-WRRL einige Schwermetalle (Pb, Cd, Cu, Ni, Hg) auch als gelöste Stoffe analysiert.

Die Schwermetallkonzentrationen der *Gesamtwasserphase* schwankten im Jahresverlauf nur wenig. Allerdings wiesen Eisen, Mangan und Zink Konzentrationsspitzen auf, die direkt mit Abflussspitzen in Verbindung zu bringen sind. Die Konzentrationen der giftigen Schwermetalle Blei, Cadmium, Quecksilber und Nickel lagen in der Regel unter der Bestimmungsgrenze. Vereinzelt gab es aber auch Messwerte bis zum Doppelten der Bestimmungsgrenze.

Bei der Untersuchung der *gelösten Metalle* gab es bei Blei, Cadmium, Nickel und Quecksilber in keinem Falle einen positiven Befund. Dagegen konnte erwartungsgemäß gelöstes Kupfer in fast jeder Probe nachgewiesen und bestimmt werden.

Tab. 1.3.3: Vergleich der Konzentrationen gelöster Schwermetalle mit der Umweltqualitätsnorm (UQN) gem. EU-WRRL.

	Messwert in µg/L		UQN in µg/L		Bewertung
	Jahresmittelwert	Höchstwert	Jahresmittelwert	Höchstwert	
Blei	< 2	< 2	7,2	nicht anwendbar	
Cadmium	< 0,1	< 0,1	< 0,08 –0,25 *	< 0,08 –0,25 *	
Nickel:	< 5	< 5	20	nicht anwendbar	
Quecksilber	< 0,02	< 0,02	0,07	0,07	

\* abhängig von der Wasserhärte

Mit diesen Ergebnissen bestätigen sich sowohl die Erwartungen als auch Befunde aus anderen Teilabschnitten des Rheins. Gleichzeitig wird deutlich, wie fragwürdig in diesem Fall die Forderung der EU-WRRL ist, Schwermetalle als gelöste Fraktion zu bestimmen. Tragfähige Aussagen über die Schwermetallbelastung im Rhein sind damit nicht zu treffen.

### 1.3.4 Biotests

#### 1.3.4.1 Daphnientests



Abb. 1.3.11: Die zwei Dynamischen Daphnientests (Fa. Elektron) der Rheingütestation Worms an ihrem Standort im Gewölbe.



Abb. 1.3.12: Mikroskopische Aufnahme des Testorganismus *Daphnia magna* mit Eianlagen. Originalgröße: 4mm.

Im Berichtszeitraum 2006 wurde kein Daphnienalarm der Klassifizierung „Meldestufe“ registriert. Insgesamt wurden auf der **Messwasserleitung 1** (linke Rheinseite) 14 Daphnienreaktionen und auf der **Messwasserleitung 4** (rechte Rheinseite) 22 Daphnienreaktionen aufgezeichnet (vgl. Abb. 1.3.13 und Anhang 1.5)

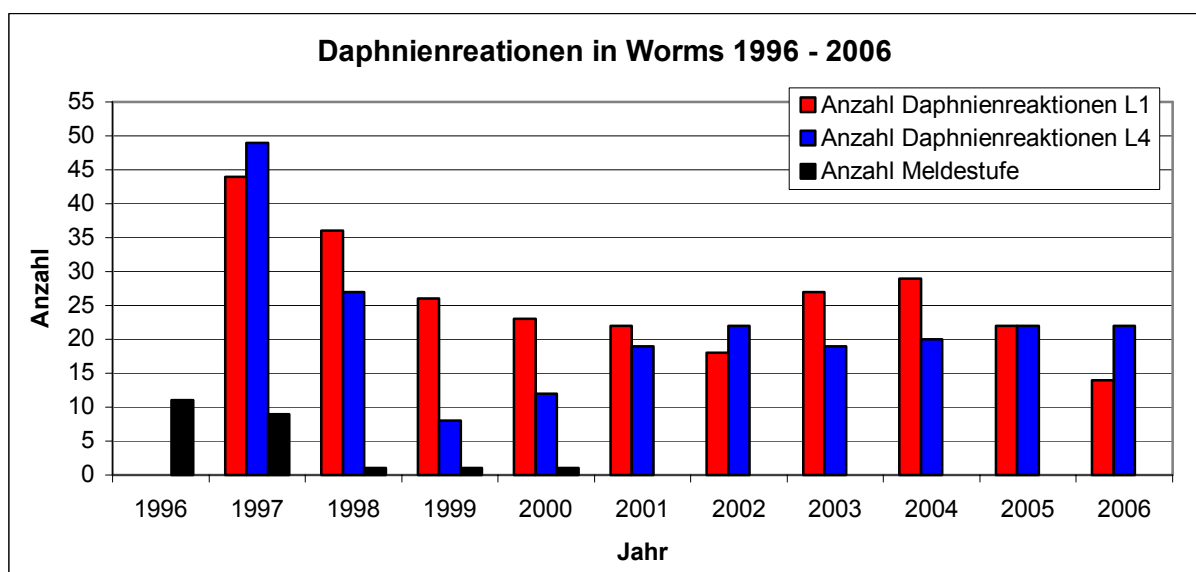


Abb. 1.3.13: Entwicklung der Zahl der Biotestalarne seit Inbetriebnahme der Station.

Die Rufbereitschaft wurde im Jahr 2006 insgesamt fünfmal durch eine signifikante Veränderung der Daphnienaktivität in der Messwasserleitung 1 alarmiert. Eine Validierung durch die der RGS zur Verfügung stehenden Kenngrößen wie kontinuierliche Messungen oder Screening-Ergebnisse war jedoch nicht möglich. Zwei der Biotestalarne (21.06. und 25.08.2006) wurden deshalb gemäß der Konventionen als „Ereignisse“ (= zweithöchste Biotestalarm-Stufe) eingestuft, die drei anderen (28.01., 02.06., 14.06.2006) als „Auffälligkeiten“ (= vierte, niedrigste Biotestalarm-Stufe).

Dagegen konnten fünf weitere für die Alarmalgorithmen unterschwellige Verhaltensauffälligkeiten der Daphnien in der Messwasserleitung 1 mit anderen Messwerten oder dem GC/MS-Screening validiert werden (vgl. Tab. 1.3.4).

In der Messwasserleitung 4 wurden durch die vereinbarungsgemäß höheren Alarmschwellen keine Daphnienalarne ausgelöst, die die Rufbereitschaft aktivierten. Mehrfach wäre jedoch mit der Empfindlichkeitseinstellung der Messwasserleitung 1 ein Alarm ausgelöst worden. Diese Verhaltensänderungen konnten teilweise auch mit Auffälligkeiten anderer Messkennparameter oder Befunde des GC/MS-Screenings korreliert werden. Insgesamt konnten für die Messwasserleitung 4 elf auffällige Daphnienreaktionen mit anderen Parametern in Zusammenhang gebracht werden, was fast doppelt so viel wie an MWL 1 ist.

Die Anzahl der Fehlalarne betrug 3 an der linken Rheinseite und 0 an der rechten Rheinseite. Zwei weitere Alarmierungen der Rufbereitschaft durch den Alarmalgorithmus der Daphnientests konnten auf technische Defekte innerhalb der Station zurückgeführt werden (Ausfall der Datenaufzeichnung). Eine Zusammenstellung aller auffälligen Daphnientest-Ergebnisse findet sich im Teil 2, Anhang 1.5, dieses Tätigkeitsberichts.

Das bbe-Daphnientoximeter wurde 2006 weiter unabhängig vom Prozessleitsystem an der MWL 1 betrieben. Hier wurden die gezielten Experimente zur Ermittlung der Empfindlichkeit fortgesetzt. Am Ende des Jahres waren die Erfahrungen soweit ausgewertet, dass mit der Umstellung des Prozessleitsystems zum Jahreswechsel 2006/2007 reibungslos auf das modernere System umgestellt werden konnte.

Am 13.12.2006 wurden die beiden Dynamischen Daphnientests außer Betrieb genommen und durch zwei bbe- Daphnientoximetern (2-kanalig) ersetzt.



Tab. 1.3.4: Korrelationen zwischen Daphnienreaktionen und sonstigen Befunden in den Mess- und Analysedaten.

Datum	Messwasserleitung		Bemerkungen Chemisch-physikalische Begleitanalytik und Online-Messung
	1 (links)  H-faktor: 0,6 Spr.höhe: 1,2	4 (rechts)  H-faktor: 0,8 Spr.höhe: 1,5	
19.-20.01.2006	x		Emissionsmeldung BASF (N-Ethyl-diisopropylamin), Screeningbefund 1-Chlor-2-dimethoxy-methylbenzol
4.2.2006		x	Trübungsmaxima vom 03.02.06 19:00 bis 04.02.06 08:00 Uhr
06.-07.02.2006		x	Screeningbefund „gelbe Lampe“ (Triacetonamin) (Anmerkung: das andauernde Niedrigwasser und die damit einhergehende geringere Verdünnung von Schadstoffkonzentrationen im Rhein führt zu einer permanenten Stresssituation für die Testtiere.)
11.-12.02.2006		x	Screeningbefund (Niedrigwasser)
15.-16.02.2007		x	Screeningbefund (Niedrigwasser)
16.-17.02.2007		x	Einsetzendes Max. Trübung, SAK, ... durch Regen und Tauwetter. Screeningbefund: 2 Peaks
24.3.2006		x	Hinkley-Alarm um 10:20 Uhr mit Alarmalgorithmus MWL1 (!) Screeningbefund: mehrere kleine Peaks in den Proben 17.-28.03.2006
11. - 12.04.2006	x		Anstieg Trübung durch starke Regenfälle und Tauwetter
30.7.2006	x		Gewitterregen: leichter Anstieg SAK und Max. Trübung 12:00, ab 16:00 Anstieg Fluoreszenz
14.8.2006	x		Peak Trübung mit Max. um 09:40 und Peak SAK mit Max. um 10:00 Uh
14.8.2006		x	Anstieg Trübung, Geräte-Alarm um 05:40 Uhr mit Parametereinstellung der MWL1
14.9.2006	x		Max. Trübung und SAK
15./16.09.2006		x	Max. Trübung L3+4 um 00:00 Uhr, Min. Sauerstoff L4 um ca. 18:30 + 23:40-00:40 Uhr. Mit der Parametereinstellung der MWL1 wären um 19:40 + 00:50 Geräte-Alarm ausgelöst worden
24.10.2006		x	Anstieg Trübung, SAK, LF; Minimum Sauerstoff; Screeningbefund ++ Geräte-Alarm mit Parametereinstellung MWL1: 09:10 und 12:50
02.11.02006		x	Max. Trübung und SAK auf L3+4
21./22.11.2006		x	Minimum Sauerstoff MWL 1-4 22:30 - 06:15 Uhr; Parametereinstellung L1 zeigt BBE-Alarm um 22:50
Summe n =	<b>5</b>	<b>11</b>	-----



Abb. 1.3.14: Die bbe-Daphnientoximeter an ihrem Standort in der Rheingütestation. Inbetriebnahme für die Routineüberwachung zum 01.01.2007.

#### 1.3.4.2 Algentest



Kulturröhrchen mit  
*Chlorella vulgaris*



Beimpfen der Nähr-  
lösung



Zuchtanlage



Bioreaktor des DF-  
Algentests

Abb. 1.3.15: Algenzucht in der RGS

Seit 1997 wird der DF-Algentest in der RGS betrieben und ständig weiter optimiert (vgl. Tätigkeitsbericht 2005).

Die Messwerte wurden online und offline mit den auch beim Daphnientest verwendeten, auf dem Adaptiven Hinkley-Detektor basierenden Algorithmen ausgewertet. Es wurde 2006 wie schon seit 2000 kein Algentestalarm registriert. Den letzten Alarm gab es 1999.

## 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 2006 (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 im 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 in jeder zweiten Messprogramm-Periode 14-Tages-Mischproben (14M28) gewonnen.

Im Rahmen der planmäßigen Untersuchungen wurden insgesamt 54 Einzelstoffe analysiert, davon 5 Komplexbildner, 21 schwerflüchtige organische Einzelstoffe und 28 PSM-Wirkstoffe (4 Triazine, 3 Phenylharnstoffderivate, 4 Phenoxyalkancarbonsäuren, 8 weitere Herbizide, 1 Fungizid, 8 Insektizide) sowie 3 weitere Einzelstoffe (vgl. Tabelle Anhang 2.1.1). Davon wurden 11 Stoffe (2000: 28 Stoffe; 2001: 29 Stoffe, 2002: 20 Stoffe, 2003: 27 Stoffe, 2004: 12 Stoffe; 2005: 9 Stoffe) mindestens einmal über der Bestimmungsgrenze nachgewiesen, während die übrigen 43 Stoffe niemals gefunden werden konnten. Die Zahl der nachgewiesenen Substanzen bleibt damit auf dem Niveau der Vorjahre.

Darüber hinaus erfassten die Labors des LUBW und des LUWG im Rahmen gesonderter Fragestellungen 7 weitere Pflanzenschutzmittel (davon AMPA mit Befunden über der Bestimmungsgrenze), 25 leichtflüchtige organische Einzelstoffe (davon 13 mit Befunden über der Bestimmungsgrenze) sowie 16 Phenolverbindungen (davon 5 mit Befunden über der Bestimmungsgrenze).

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 2006 um 3 Komplexbildner (Anhang 2.1.3) (2005: 3), 2 schwerflüchtige Einzelstoffe

(Anhang 2.1.4) (2005: 0), 2 PSM-Wirkstoffe (Anhang 2.1.5) (2005: 2) sowie 4 weitere Stoffe, darunter wie 2005 TPPO und der Arzneimittelwirkstoff Carbamazepin (Anhang 2.1.6).

Ein Vergleich der Befunde 2006 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 bis 2005 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 TPPO (Abb. 2.1.2). Die Konzentrationen lagen leicht über den Werten für 2005. Das lange Zeit regelmäßig gefundene Anthranilsäure-Isopropylamid (AIPA) wurde wie 2005 auch 2006 nicht mehr festgestellt.

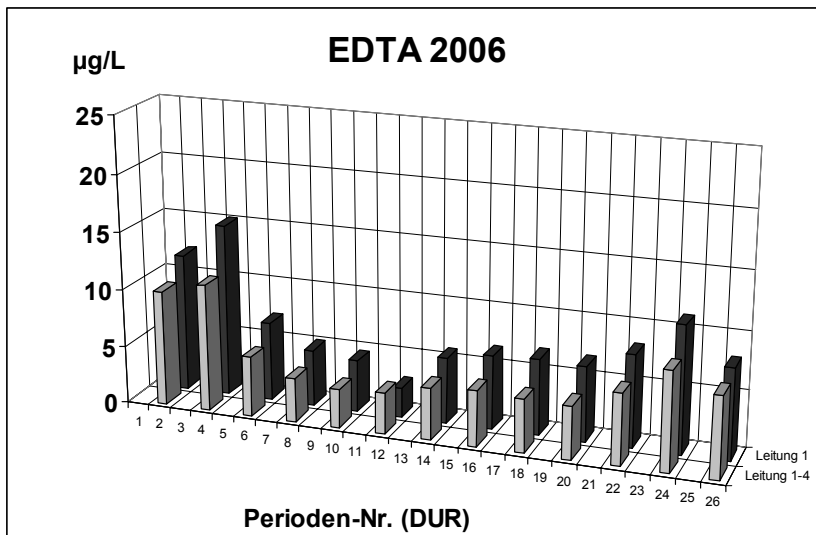


Abb. 2.1.1: EDTA im Rhein bei Worms 2006. Die Substanz ist auch in der Rheinmitte zu finden.

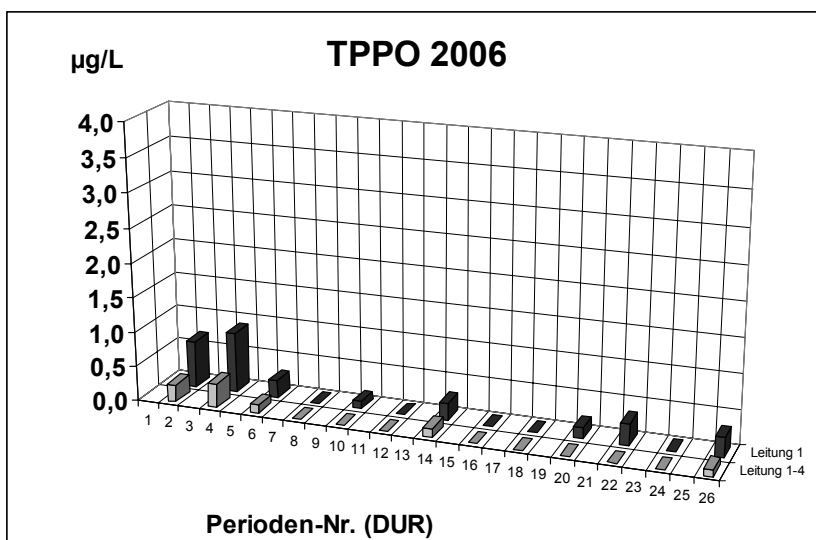


Abb. 2.1.2: Triphenylphosphin-oxid (TPPO) bei Worms 2006. Die Substanz ist mit über den gesamten Querschnitt zu finden, wobei ausnahmslos die höchsten Konzentrationen links auftreten. Gegenüber 2005 haben sich die Konzentrationen leicht erhöht.

Erstmals wurden 2006 *leichtflüchtige organische Spurenstoffe* untersucht (Anhang 2.1.7). Befunde über der Bestimmungsgrenze gab es für folgende Substanzen: Benzol, Toluol, Chlorbenzol, 1,2-, 1,3-, 1,4-Dichlorbenzol, Dichlormethan, Trichlormethan, Tetrachlormethan, Tetrachlorethen, Tribrommethan und vor allem MTBE und ETBE. Meist waren die Konzentrationen niedrig, d. h. deutlich unter 0,1 µg/L. Bemerkenswerte Ausnahmen gab es für Toluol und Trichlormethan (je einmal 0,15 µg/L), Dichlormethan (bis zu 0,25 µg/L) und für die beiden Kraftstoff-Additiva ETBE und MTBE. MTBE konnte in jeder Probe nachgewiesen werden und erreichte fast 0,5 µg/L.

Ebenfalls erstmals gab es 2006 Untersuchungen verschiedener *Phenolverbindungen* (Anhang 2.1.8). Die Konzentrationen waren sehr niedrig, lagen aber doch häufig über der Bestimmungsgrenze.

## **2.1.2 Vergleich 2006 mit 2005**

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 lag 2006 auf dem Niveau des Vorjahres (Mittelwert links 2006: 7,5, 2005: 7,5 µg/L, 2004: 7,8 µg/L, 2003: 11,6 µg/L, 2002: 8,6 µg/L; Mittelwert Querschnitt 2006: 6,0, 2005: 5,9 µg/L, 2004: 6,2 µg/L, 2003: 7,4 µg/L, 2002: 5,1 µg/L). Die Konzentrationen von NTA (Mittelwert links 2,4 µg/L, Mittelwert Querschnitt 1,3 µg/L) waren dagegen links gegenüber dem Vorjahr wieder deutlich gefallen. Die Konzentration von DTPA war dagegen gegenüber den Vorjahren etwas höher. Besondere Konzentrationsspitzen gab es nicht. ADA und PDTA wurden auch 2005 nicht gefunden. Diagramme finden sich in Anhang 2.1.3.

### **2.1.2.2 Schwerflüchtige organische Einzelsubstanzen**

Im Jahr 2004 waren schon deutlich weniger verschiedene organische Spurenstoffe gefunden worden als in allen Vorjahren. 2005 gab es gar keine positiven Befunde mehr für die 47 untersuchten gängigen Industriechemikalien. 2006 gab es lediglich für 2,4-, 2,5- und 2,6-Dimethylanilin je einen positiven Befund im Februar.

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

Analog zu den meisten Vorjahren wurden in der Regel linksrheinisch gleich hohe oder eher höhere 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. 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 wurden 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**

Nachdem noch 2005 die Herbizide Bentazon und MCPP gefunden worden waren, wurde 2006 lediglich das Herbizid Metazachlor im Sommer einmal knapp über der Bestimmungsgrenze von 0,03 µg/L gefunden (Anhang 2.1.5).

Erstmals wurden 2006 das Herbizid Glyphosat („Roundup“) und sein Abbauprodukt Aminomethylphosphonsäure (AMPA) analysiert. Das Glyphosat wird zur Bekämpfung von Wildkraut und Wildgräsern eingesetzt. Es gehört mengenmäßig zu den am stärksten eingesetzten Herbiziden. Glyphosat wird im Boden und im Wasser relativ leicht durch Mikroorganismen abgebaut. Der Abbau von AMPA verläuft weit langsamer als der von Glyphosat. Während der Hauptanwendungszeit des Glyphosats im Frühsommer und im Herbst wurde – nach den Erkenntnissen an anderen Messstellen erwartungsgemäß – AMPA in relativ hohen Konzentrationen gemessen. Das Glyphosat selbst blieb regelmäßig unterhalb der Bestimmungsgrenze.

Nicht mehr so häufig wie 2005, dafür in etwas höherer Konzentration wurde über das ganze Jahr der Arzneimittelwirkstoff Carbamazepin (Antiepileptikum) gefunden (Anhang 2.1.6).

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

Eine Reihe der 2006 in Worms untersuchten organischen Mikroverunreinigungen sind prioritäre bzw. prioritäre gefährliche Stoffe, für die die EU-Kommission Umweltqualitätsnormen aufgestellt hat. Die Tabelle 2.1.1 stellt die Befunde und diese UQN nebeneinander und ermöglicht so eine vorläufige Bewertung. Bis auf  $\alpha$ -Endosulfan (Lindan), bei dem die Bestimmungsgrenze für eine Beurteilung zu hoch lag, haben alle untersuchten Substanzen die UQN zum größten Teil deutlich unterschritten.

Tab. 2.1.1: Vergleich der Konzentrationen prioritärer bzw. prioritärer gefährlicher Stoffe mit der Umweltqualitätsnorm (UQN) gem. EU-WRRL.

EU-Nr.		Messwert in $\mu\text{g/L}$		UQN in $\mu\text{g/L}$		Bewertung
		Jahresmittelwert	Höchstwert	Jahresmittelwert	Höchstwert	
1	Alachlor	< 0,05	< 0,05	0,3	0,7	
2	Atrazin	< 0,04	< 0,04	0,6	2,0	
10	1,2-Dichlorethan	< 0,01	< 0,01	20	nicht anwendbar	
11	Dichlormethan	< 0,03	< 0,03	20	nicht anwendbar	
13	Diuron	< 0,1	< 0,1	0,2	1,8	
14	Endosulfan $\alpha$ -Endosulfan	< 0,02	< 0,02	0,005	0,01	???
17	Hexachlorbutadien	< 0,01	< 0,01	0,1	0,6	
18	HCH $\gamma$ -HCH	< 0,02	< 0,02	0,02	0,04	
19	Isoproturon	< 0,1	< 0,1	0,3	0,3	
24	Nonylphenol	< 0,011	0,013	0,3	2,0	
25	Octylphenol	< 0,006	0,009	0,1	nicht anwendbar	
27	Pentachlorphenol	< 0,006	< 0,006	0,4	1	
29	Simazin	< 0,04	< 0,04	1	4	
29a	Tetrachlorethen	< 0,01	< 0,01	10	nicht anwendbar	
29b	Trichlorethen	< 0,02	< 0,02	10	nicht anwendbar	
31	Trichlorbenzole	< 0,01	< 0,01	0,4	nicht anwendbar	
32	Trichlormethan	0,02	0,05	2,5	nicht anwendbar	
33	Trifluralin	< 0,05	< 0,05	0,03	nicht anwendbar	

### 2.1.4 Zusammenfassung

Folgende im DUR 2006 vorgesehene organische Einzelstoffe wurden auch in Worms festgestellt: Benzol, 1,2-, 1,3-, 1,4-Dichlorbenzol, Dichlormethan, Trichlormethan, Tetrachlormethan, Tetrachlorethen, MTBE, ETBE, 2,4- u. 2,6-Dimethylanilin, para-tert.-Octylphenol, 4-Nonylphenol, Metazachlor, EDTA, NTA, und DTPA.

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 bestätigte sich auch 2006.



## 2.2 GC/MS-SCREENING

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

Im Jahr 2006 wurden die Proben der Messwasserleitung 1 wie im Tätigkeitsbericht 1998 ausführlich beschrieben, täglich angereichert und gescreent. Seit Herbst 2004 wird das Probenvolumen mit einer automatischen Durchflussmessung bestimmt. Von der Probennahme bis zum Ergebnis gab es keinerlei Probleme mit der eingearbeiteten Methodik. Bei der Auswertung der auffälligen Peaks wurden die Peakflächen wie schon im Vorjahr über den Totalionenstrom integriert. Nur bei der Überlagerung von Peaks wurden über die Summe von drei verschiedenen Massen die Peakflächen bestimmt.

### 2.2.2 Kurzbeschreibung der Methoden

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

<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, kontinuierlich von 06:00 Uhr bis 06:00 Uhr mit Zeitschaltuhr PT 810 S und Motorventil TMV 6 (Fa. Latek), Probenvolumen: ca. 6 - 8 Liter, Volumenbestimmung mit automatischer Durchflussmessung Endress & Hauser, Typ Promass 80A und Eco-Graph A RSG22;
<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

An der linksrheinischen Messstelle 1 wurden 2006 zwei Auffälligkeiten über 1 µg/L registriert (2005: n=3, 2004: n=0, 2003: n=6, 2002: n=2). Einmal war dabei die Meldeschwelle „Gelbe Lampe“ (2,5 µg/L) überschritten.

15.01. – 31.01.06	1-Chlor-2-dimethoxymethylbenzol	1,6 µg/l (26.01.)
24.01. – 14.02.06	2,6-Dimethylanilin	5,0µg/l(mehrfach)

Verursacher des Befundes der Zeit vom 15.01. – 31.01.06 war ein benachbarter rheinland-pfälzischer Industriebetrieb.

In der Zeit vom 24.01. – 14.02.06 wurde die Substanz 2,6-Dimethylanilin sowohl im linksrheinischen als auch im rechtsrheinischen GC/MS-Screening detektiert. Der benachbarte linksrheinische Chemiebetrieb konnte als Emittent ausgeschlossen werden. Die Konzentrationen lagen vom 25.01. – 01.02.2006 mit einer abgeschätzten maximalen Konzentration von 5,0 µg/L linksrheinisch und mit einer abgeschätzten maximalen Konzentration von 2,8 µg/L rechtsrheinisch über der Meldeschwelle „Gelbe Lampe“ (rechts und links). Auch in den anderen Gewässerüberwachungsstationen entlang der Rheinschiene wurde die Substanz über den festgelegten Meldeschwellen detektiert. Als Verursacher wurde ein Chemiebetrieb im Raum Basel ausgemacht. Über die dortige Abwasserbehandlungsanlage bei Muttenz gelangten ca. 4 t Dimethylanilin in den Rhein (vgl. auch WAP Rheininformation vom 31.12.2006). Die sehr gute Zusammenarbeit und der offene, intensive Informationsaustausch mit den anderen Überwachungsstationen belegten den hohen Standard einer länderübergreifenden zeitnahen Überwachung auf organische Spurenstoffe am Rhein und führten dazu, dass die detektierte Substanz als das 2,6-Dimethylanilin-Strukturisomer identifiziert wurde. Nachfolgende quantitative Analytik ergab eine sehr gute Übereinstimmung für die Frachtabschätzungen der gemessenen 2,6-Dimethylanilin-Welle entlang der Rheinschiene mit der emittierten Gesamtmenge, die vom Verursacher angegeben wurde.

Signifikant auffällig erhöht war am 23.05. - 24.05.2006 linksrheinisch das von einem benachbarten Chemiebetrieb emittierte Chinaldin mit einer abgeschätzten Konzentration von ca. 0,5 µg/L, die Meldeschwelle wurde allerdings nicht erreicht.

Im November 2006 war ebenfalls eine unbekannte Substanz mit den Massen 177,159,192,149,119,210,134 linksrheinisch signifikant auffällig erhöht, ohne jedoch die Meldeschwelle zu erreichen. Die abgeschätzten Konzentrationen lagen im Bereich von 0,2 – 0,5 µg/L. Nachfragen bei dem benachbarten Chemiebetrieb ergaben, dass der Stoff dort zwar noch nicht näher identifiziert, aber als Bestandteil des Kläranlagenablaufs bekannt war.

Im Jahr 2006 gab es an der rechtsrheinischen Messstelle 4 dreimal ausschließlich rechtsrheinisch detektierte Ereignisse der Stufe „Gelbe Lampe Hessen“ (> 1 µg/L). Alarme der Stufe „Rote Lampe“ trat rechtsrheinisch nicht auf. Die Alarmstufe „Gelbe Lampe“ (> 2,5 µg/L) war bei dem oben schon erwähnten 2,6-Dimethylanilin-Ereignis in der Zeit vom 24.01. – 07.02.2006 mit einer maximalen abgeschätzten Konzentration von 2,8 µg/L überschritten.

In der Zeit vom 06.02. – 16.02.06 war die Meldeschwelle „Gelbe Lampe Hessen“ für die Substanz Triacetonamin gleich mehrmals überschritten. Die maximale abgeschätzte Konzentration erreichte sogar am 08.02.2006 mit 2,5 µg/L knapp die Meldestufe Gelbe Lampe. Die Substanz war schon aus vorherigen Jahren bekannt und gehört zu den sogenannten HALS (hindered amine light stabilizers)-Abwässern eines südhessischen Industriebetriebs.

Ebenso war für die Substanz 2,5,5-Trimethyl-1,3-cyclohexadion die Meldeschwelle „Gelbe Lampe Hessen“ bzw. „Gelbe Lampe“ in der Zeit vom 14.- 16.2.2006 mit einer maximalen abgeschätzten Konzentration von 2,8 µg/L überschritten. Auch diese Substanz war aus Vorjahren schon bekannt.

In der Zeit vom 21. – 25.07.2006 wurde im rechtrheinischen GC/MS-Screening eine unbekannte Substanz mit den charakteristischen Massen 168,84,69 mit einer abgeschätzten Konzentration von ca. 0,9 µg/L gefunden, für die die Spektrenbibliothek zunächst keinen guten Identifizierungsvorschlag lieferte. Vom 31.10. – 21.11.2006 trat diese unbekannte Substanz nochmals zusammen mit einer weiteren unbekanntem Substanz mit einem sehr ähnlichen Massenspektrum mit den charakteristischen Massen 168,126,109 zum wiederholten Male im rechtsrheinischen GC/MS-Screening auf und erreichte mit einer maximalen abgeschätzten Konzentration von 1,2 µg/L in der Zeit vom 14.11. – 17.11.2006 dann die Meldeschwelle „Gelbe Lampe Hessen“. Auf unsere Anfrage hin bestätigte der als Verursacher in Frage kommende südhessische Chemiebetrieb, dass die unbekannte Substanz ebenfalls zu den HALS-Verbindungen gehört und es sich vermutlich um Propyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin handelt.

Zwei weitere auffällige Substanzen konnten im November detektiert werden. Die abgeschätzten Konzentrationen erreichten allerdings keine der Meldeschwellen.

Bei einer der Substanzen handelt es sich um eine nicht identifizierbare Substanz mit den charakteristischen Massen 173,113,59, die auch schon in den Vorjahren immer wieder nur im rechtsrheinischen GC/MS-Screening auftrat.

Die andere Substanz, die ebenfalls schon öfters in rechtsrheinischen Chromatogrammen gefunden wurde, wurde mit sehr gutem Bibliotheksvorschlag als das Arzneimittel Metaxalon identifiziert, das als Analgetikum verwendet wird und unter anderem auch von einem Mannheimer Betrieb am Altrhein hergestellt wird.

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

## ABSCHNITT 3

### LAUFENDE GESCHÄFTE

#### 3.1 EINLEITUNG

Das Jahr 2006 war das elfte komplette Betriebsjahr für die im Mai 1995 in Betrieb genommene neue Rheingütestation Worms.

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

Tabelle 3.1: Arbeitsplan 2006 der Rheingütestation Worms

<b>Arbeitsplan 2006</b>				<b>Arbeitsplan 2006</b>			
1. Ständige Aufgaben 2. Sonderaufgaben				1. Ständige Aufgaben 2. Sonderaufgaben			
<b>A. Messtation</b>		Bearbeitungs- zeit	Ergebnis	<b>B. Gütestelle*</b>		Bearbeitungs- zeit	Ergebnis
1.1	Verwaltung der Rheingütestation	laufend		1.1	Erstellung der Zahlentafeln Rhein 2004	bis 03/06	CD-ROM
1.2	Probennahme und Messung der Wasserqualität des Rheins bei Worms	laufend	Bereitstellung von Daten	1.2	Erstellung der Zahlentafeln Rhein 2005	bis 10/06	CD-ROM
1.3	Auswertung und Verdichtung der im Stationsbetrieb gewonnenen Daten	laufend	Protokolle, Berichte	1.3	Pflege der Zahlentafeln Rhein im Internet	laufend	
1.4	Chemisch-physikalische Überwachung akuter Gewässerverunreinigungen im Rhein bei Worms	laufend	Berichte, Stellungnahmen	1.4	Fortschreibung Messprogramm entsprechend der WRRL	laufend	Messprogramm 2007
1.5	Betreiben von Biotests zur zeitnahen Erkennung unerwünschter Veränderungen der Wasserqualität	laufend	Protokolle, Berichte, Stellungnahmen	1.5	Abgleich der in den Rheinmessstationen gewonnenen Messdaten	laufend	Berichte
1.6	Screening auf organische Spurenstoffe	laufend	Protokolle, Berichte, Stellungnahmen	1.6	Obmannschaft IKSR/CC-Expertenkreis Sapa (Warn- und Alarmplan Rhein)	laufend	Berichte
1.7	Durchführung von Analysen im stationseigenen Labor	laufend	Protokolle, Berichte, Stellungnahmen	1.7	Öffentlichkeitsarbeit zum Thema Rhein (Vorträge usw.)	nach Bedarf	Gütestelle
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	Sonderbericht nach Vereinbarung mit DK	ganzjährig	
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 2006 nach Bedarf					
2.3	Erstellung eines Stationshandbuchs (Arbeitsanweisungen)	bis Ende 2006 nach Bedarf	Arbeitsanweisungen				
2.4	Ausrichtung von Tagungen u. Vortragsveranstaltungen in der Rheingütestation	nach Bedarf					
2.5	sonstiges	nach Bedarf					
2.6	Überarbeitung Messstationskonzept						

Der folgende Teil des Tätigkeitsberichts gibt eine Übersicht über die Tätigkeiten der Rheingütestation Worms im Jahr 2006 und hält sich in seiner Struktur an die Vorgaben des Arbeitsplanes. Die Betriebsergebnisse sind in den Kapiteln 1 und 2 dieses Tätigkeitsberichts dokumentiert.

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

## **3.2 MESSSTATION**

### **Grundsätzliches:**

Nach der Kündigung der Drei-Länder-Vereinbarung durch das Land Hessen am 23. November 2004 und dem Inkrafttreten des Moratoriums Ende 2005 war das ganze Jahr 2006 durch die Bemühungen geprägt, ein Konzept für einen sinnvollen Weiterbetrieb ab 2007 zu entwickeln und zu verhandeln. Die Arbeiten mündeten zunächst im erfolgreichen Abschluss einer neuen, für fünf Jahre gültigen Drei-Länder-Vereinbarung am 27. September 2006.

Die neue Drei-Länder-Vereinbarung und die darauf fußenden Beschlüsse des Beirats der Rheingütestation enthalten zusammengefasst folgende für den Betrieb der Rheingütestation ab 2007 wichtige Festlegungen:

- Neuverteilung der Länderbeiträge auf einzelne Aufgaben (Überblicksüberwachung mit hessischer Beteiligung, kontinuierliche Biotests ohne hessische Beteiligung)
- Reduktion der Mitarbeiterzahl auf die Stelle für eine(n) Betriebsingenieur(in), eine(n) Chemotechniker(in) und eine(n) Biologisch-technische Assistentin/en
- Kürzung der Betriebsmittel um ca. 25 %.
- Stillegung der Messwasserleitung 3 und der daran angeschlossenen Messgeräte.

Die Monate nach der Unterzeichnung der Vereinbarung wurden durch die Arbeit an der Umsetzung der vereinbarten Vorgaben bestimmt, insbesondere der Reorganisation der Rheingütestation nach dem Wegfall der Stellen des Leiters und der Verwaltungskraft, dem künftigen Arbeits- und Kostenplan sowie den erforderlichen Anpassungen des Messbetriebs an die künftig zur Verfügung stehenden finanziellen Mittel. Dazu gehörte u. a. die Erneuerung des Prozessleitsystems. Teile der notwendigen Reorganisation waren bis zum Jahresende noch nicht abgeschlossen.

### **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:** Die aufgrund der vertraglichen Regelungen erforderlichen Arbeiten durch Hausmeisterdienst, Reinigungsdienst und der Wartungsdienste für Heizung, Klimaanlage und Aufzug wurden regelmäßig beaufsichtigt und verwaltungsmäßig abgewickelt. Besonderheiten traten nicht auf. Wegen der vorgesehenen Mittelkürzungen für 2007 wurden die Verträge, wo notwendig, den neuen Bedingungen angepasst.

**Aufrechterhaltung des Mess- und Analysebetriebs:** Bestellwesen, Rechnungswesen, Aufbau und Führung der Präsenzbibliothek, Botendienste. Die Baumaßnahmen für die zweite Rheinbrücke waren 2006 voll im Gange, führten aber zu keinen Beeinträchtigungen des Messbetriebs. Es wurde jedoch bei Besprechungen offenkundig, dass künftig der Betrieb durch die Sanierung der alten Brücke massiv beeinträchtigt werden wird.

**Personalwirtschaft:** Organisation von Urlaub, Vertretungen und Rufbereitschaftsdienst. Wegen der künftigen Mittelkürzungen war es notwendig, einen Stellentausch zwischen der Analytikingenieurin und einem bislang beim LUWG beschäftigten Techniker zu organisieren. Dies konnte erfolgreich abgeschlossen werden, so dass der Techniker pünktlich zum 01.01.2007 seinen Dienst aufnehmen konnte.

**Außenverhältnis zu Dritten:** Verhältnis zur Nachbarschaft, Schriftverkehr mit Dritten: Wesentliche Abstimmungen waren notwendig wegen der Organisation des Messbetriebs während der ab 2008 anstehenden Sanierung der alten Rheinbrücke.

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

Im Jahre 2006 war eine weitgehend lückenlose Messwasserentnahme möglich. Die Ausfälle an den Messwasserentnahmen beschränkten sich im wesentlichen auf die unumgänglichen Wartungsarbeiten an den Pumpen. Die seit 1996 vertraglich geregelte Zusammenarbeit mit dem Wasser- und Schifffahrtsamt Mannheim bei Montagearbeiten an den Entnahmeeinrichtungen lief weiter sehr zufriedenstellend. Die Konti-Messungen (Wassertemperatur, Sauerstoffgehalt, pH-Wert, elektr. Leitfähigkeit) und die Chargenmessungen (Trübung, SAK, Fluoreszenz) liefen weitgehend störungsfrei, wobei dafür ein nicht unerheblicher Wartungsaufwand notwendig war.

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

Das Prozessleitsystem (PLS) 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. Es wurde damit erneut deutlich, dass das System seinen Anforderungen nicht voll gewachsen ist. Die Datenbank lief weiterhin zuverlässig. Die 1998 installierte Datenfernübertragung der Datenbankanhalte an die Landesanstalten/-ämter in Baden-Württemberg und Rheinland-Pfalz lief erfolgreich. Im Oktober begannen nach Auftragsvergabe an die Firma SAAS die Arbeiten an der Erneuerung des Prozessleitsystems. Kurz vor dem Jahreswechsel 2006/2007 konnte das neue PLS in Betrieb genommen werden. Dabei erwies sich, dass noch eine Reihe von Nachbesserungen erforderlich waren, die sofort in Angriff genommen wurden.

### 3.2.1.4 Chemisch-physikalische Überwachung akuter Gewässerverunreinigungen

Die Nähe zu links- und rechtsrheinischen Emittenten und dem rechtsrheinischen Neckarzufluss führte 2006 dazu, dass neben den Biotestalarman (vgl. 1.5) und den Screening-Befunden (vgl. 1.6) bis zum Berichtszeitpunkt in weiteren 12 Fällen (2005: 16 Fälle, 2004: 13 Fälle, 2003: 13 Fälle, 2002: 9 Fälle, 2001: 9 Fälle; 2000: 20 Fälle) Sonderuntersuchungen notwendig waren, die im Zusammenhang mit Betriebsstörungen bzw. Störfällen der oberhalb liegenden Industrie bzw. der Schifffahrt in Verbindung standen. Analysen von Rückstellproben wurden allerdings in keinem Fall angefordert. Schließlich wurden 2006 wie in den Vorjahren einige Speicherbecken- bzw. Sicherheitsschaltungen im Bereich der zentralen Abwasserbehandlungsanlage des wichtigsten Emittenten anhand der Online-Messwerte nachvollzogen. Die seit 2002 gehäuft vorkommenden peakartigen Erhöhungen der Trübung, des SAK und der elektrischen Leitfähigkeit an den Entnahmestellen 3 und 4 traten 2006, im Gegensatz zu 2005, wieder sporadisch auf.

Die RGS war gemeinsam mit anderen Messstationen regelmäßig mit der Abarbeitung von WAP-Suchmeldungen befasst. Die 2004 und 2005 noch gehäuft auftretenden Suchmeldungen aus NRW und den Niederlanden nach den Stoffen MTBE, ETBE und Diglyme waren allerdings 2006 weitgehend ersetzt durch außerhalb des Warn- und Alarmplans abgesetzte Emails bzw. Fax-Meldungen.

Tabelle 3.2: Sonder-Untersuchungen bzw. -Maßnahmen bei akuten Gewässerverunreinigungen (ohne Screening-Befunde und Biotestalarman) bzw. Anfragen von Unterliegern 2006.

Datum	Anlass	Arbeiten durch RGS
03.01.2006	Ölteppich bei Rhein-km 322 → Warnung WAP Rhein	Fließzeitberechnung, Beobachtung der Biotests und der Online-Messungen. Ergebnis: keine Auffälligkeiten. Bericht an Behörden
18.01.2006	Isobutylaldehyd bei Rhein-km 160,2 → Information WAP Rhein	Beobachtung der Biotests und der Online-Messungen. Ergebnis: keine Auffälligkeiten. Bericht an Behörden
21.01.2006	Erhöhte Ablaufwerte für N-Ethyl-diisopropylamin in Kläranlage bei Ludwigshafen	Beobachtung der Biotests und der Online-Messungen. Ergebnis: leichte Korrelation der Daphnientestwerte mit vermuteter Dauer der Emission. Bericht an Behörden

Datum	Anlass	Arbeiten durch RGS
06.02.2006	Ölteppich bei Rhein-km 295,5 (Hafen Straßburg) → Warnung WAP Rhein	Fließzeitberechnung, Beobachtung der Biotests und der Online-Messungen. Ergebnis: keine Auffälligkeiten. Bericht an Behörden
07.03.2006	Auffällige Befund in Karlsruhe: MTBE → Information WAP Rhein	Beobachtung der Biotests und der Online-Messungen. Ergebnis: keine Auffälligkeiten
11./12.05.2006	Schiffsunfall bei Leimersheim (Rhein-km 371) mit Emission von Benzin → Information WAP Rhein	Fließzeitberechnung, Beobachtung der Biotests und der Online-Messungen. Ergebnis: keine Auffälligkeiten. Informationsaustausch mit Behörden
31.05.2006	Großbrand am Speyerbach bei Lampertheim, Eintrag von Löschwasser in den Rhein bei Speyer	Fließzeitberechnung, Beobachtung der Biotests und der Online-Messungen, Sicherung von Wasserproben. Ergebnis: keine Auffälligkeiten
07.07.2006	Auffällige Screening-Befunde in Bad Honnef: ETBE → Information WAP Rhein	Fließzeitberechnung, Szenario-Betrachtungen, Sicherung von Wasserproben. Informationsaustausch mit Behörden
16.08.2006	Kollision zweier Tankschiffe bei Rhein-km 435, Auslaufen von geringen Mengen Öl	Beobachtung der Biotests und der Online-Messungen. Ergebnis: Auffälligkeit im Dynamischen Daphnientest, aber nicht eindeutig zuzuordnen.
17.11.2006	LUBW meldet Screening-Auffälligkeit in Karlsruhe für Diglyme	Beobachtung der Screening-Ergebnisse, Sicherung von Wasserproben, Informationsaustausch mit LUBW: keine Auffälligkeiten in Worms
20.11.2006	Verunreinigung mit Dichlormethan bei Basel → Warnung WAP Rhein	Beobachtung der Biotests und der Online-Messungen. Sicherung von Wasserproben. Informationsaustausch mit Behörden
29.12.2006	LUBW meldet Screening-Auffälligkeit in Karlsruhe für Tetramethyl-1,3-benzenedimethanol	Informationsaustausch mit LUBW: keine Auffälligkeiten in Worms

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

**Dynamischer Daphnientest:** 2006 war ein weitgehend lückenloser und zuverlässiger Betrieb der Daphnientestgeräte gewährleistet. Bis zum Berichtsdatum (Stand 12.12.06) wurde kein Daphnienalarm der „Meldestufe“ (2001-2005: 0; 1998-2000: 1; 1997: 9) registriert.

Es gab jedoch an MWL 1 insgesamt 8 höher klassifizierte Vorkommnisse, von denen 5 mit anderen Online-Kenngrößen, bzw. mit einem Screeningbefund validiert werden konnten (Hinweis). Bei drei Ereignissen wurde die Rufbereitschaft durch das eindeutig auffällige Verhalten der Daphnien automatisch alarmiert, es konnte jedoch keine Korrelation mit anderen Parametern nachgewiesen werden.

An der MWL 4 wurden 11 höher klassifizierte Vorkommnisse aufgezeichnet, von denen alle durch andere Online-Kenngrößen und/oder mit einem Screeningbefund korreliert werden konnten. Das Vorkommnis vom 24.10.2006 wurde nicht zur Meldestufe klassifiziert, weil die Veränderungen der Parameter eindeutig auf ein sog. „Regen-Ereignis“ rückschließen lassen. Bei immerhin fünf der mit Hinweis klassifizierten Vorkommnisse (mit „+“ gekennzeichnet) wäre bei gleich empfindlicher Parametereinstellung mit MWL 1 die Rufbereitschaft automatisch informiert worden.

**DF-Algentest:** Es wurde 2006 kein Algentestalarm registriert (2005: 0, 2004: 0, 2003: 0, 2002: 0, 2001: 0; 2000: 0, 1999: 1 Alarm).

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



### 3.2.1.6 Screening auf organische Spurenstoffe

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

#### Auffälligkeiten an MWL 1:

Die Meldeschwelle „Gelbe Lampe“ war linksrheinisch nur einmal für die Substanz 1-Chlor-2-dimethoxy-methylbenzol in der Zeit 16.01.-29.01.06 überschritten, die von einem benachbarten Chemiebetrieb emittiert wurde. Die maximale abgeschätzte Konzentration lag bei 1,6 µg/L. Am 23.05.06 war das ebenfalls vom gleichen Chemiebetrieb emittierte Chinaldin signifikant mit einer Konzentration von 0,5 µg/L auffällig erhöht, es wurde jedoch keine der Meldeschwellen erreicht.

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

Die Meldeschwelle „Gelbe Lampe“ war 24.01.-8.02.2006 für die Substanz 2,6-Dimethylanilin überschritten. Die maximale abgeschätzte Konzentration lag linksrheinisch bei 5,0 µg/L am 25.01.06 und rechtsrheinisch bei 2,0 µg/L in der Probe 24.1.-26.1.2006. Die Ursache lag bei einem Chemiebetrieb im Raum Basel. Über die dortige ARA gelangten ca. 4 t Dimethylanilin bei Muttentz in den Rhein (vgl. auch WAP Rheininformation vom 31.1.2006). Die Dimethylanilin-„Welle“ wurde die gesamte Rheinschiene entlang gemessen.

#### Auffälligkeiten an MWL 4:

Die Meldeschwelle „Gelbe Lampe Hessen“ war in 2006 für drei ausschließlich nur rechtsrheinisch detektierte Substanzen überschritten. Zwei der Substanzen waren auch schon in früheren Jahren auffällig. In der Zeit 06.-16.02.2006 war die Meldeschwelle „Gelbe Lampe Hessen“ für die Substanz Triacetamin gleich mehrmals überschritten. Die maximale abgeschätzte Konzentration wurde am 8.02.2006 mit 2,5 µg/L erreicht. Auch für die Substanz 2,5,5-Trimethyl-1,3-cyclohexadion wurde die Meldeschwelle „Gelbe Lampe Hessen“ in der Zeit 14.-16.02.2006 mit einer maximalen abgeschätzten Konzentration von 2,8 µg/L überschritten. Für eine zunächst unbekannte Substanz war in der Zeit 31.10.-21.11.2006 die Meldeschwelle „Gelbe Lampe Hessen“ mit einer maximalen abgeschätzten Konzentration von 1,2 µg/L überschritten. Nachforschungen bei dem für die Emission in Frage kommenden Chemiebetrieb ergaben, dass es sich bei der Substanz wahrscheinlich um Propyl-2,2,6,6-Tetramethyl-piperidin handelt.

### 3.2.1.7 Durchführung von Analysen im stationeigenen Labor

Vereinbarungsgemäß 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)

2006 besuchten 70 Besuchergruppen die RGS. 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 zweimal Studenten und Mitarbeiter ausländischer Universitäten sowie sechsmal Mitarbeiter ausländischer Dienststellen. Fünf Arbeitssitzungen diverser Gremien wurden in der RGS abgehalten. Drei TV-Teams des Südwestrundfunks sowie eines von Sat1 kamen zu Dreharbeiten. Höhepunkt der Öffentlichkeitsarbeit war ein Tag der offenen Tür am 4. November, der aus Anlass des 20. Jahrestages der Sandoz-Katastrophe stattfand. Es kamen rund 250 Besucher, denen neben einer Ausstellung mit Videovorführung und Veranschaulichungen der Stationstechnik und des Lebens im Rhein auch 7 Führungen angeboten wurden. Die Rheingütestation wurde durch das rheinland-pfälzische Messschiff „MS Burgund“ unterstützt, dass zwei Fahrten zu den wichtigsten Einleitern oberhalb der Station unternahm.

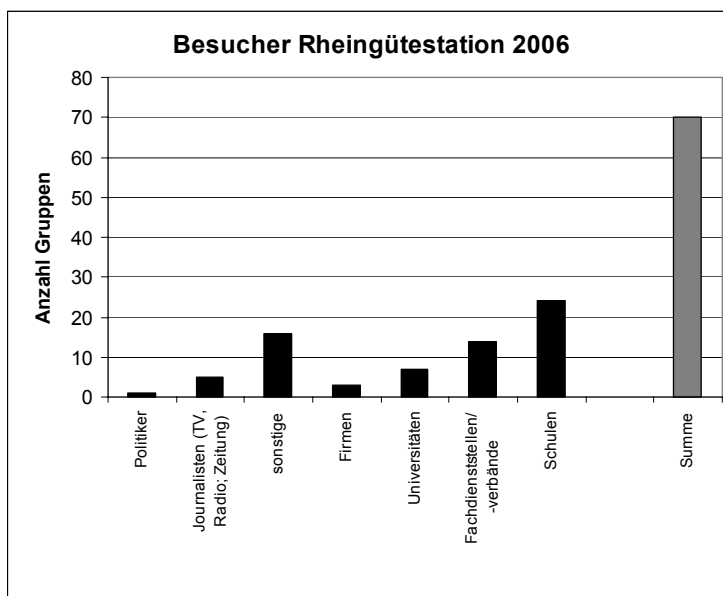


Abb. 3.1:  
Besucher in der Rheingütestation 2006

### 3.2.1.9 Betreuung der Radioaktivitätsmessenrichtungen im Auftrag des Bundes

Die 1996 begonnene Betreuung des Radioaktivitätsmessplatzes durch das Personal der Rheingütestation Worms wurde 2006 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 2006 weitergeführt. Dabei bestätigten sich erneut die mit Beginn des Messjahres 2001 neu eingeführten Abflussfaktoren.

Für die bevorstehende Außerbetriebnahme der MWL 3 wurden neue Abflussfaktoren eruiert und laufend überprüft. Ergebnis: MWL1 : MWL2 : MWL4 = 20 : 60 : 20.

Die Spül- und Kalibrierzyklen wurden laufend überprüft und ggf. angepasst (2.1). Die Arbeitsanweisungen wurden vervollständigt (2.4), wobei insbesondere auf die Bestimmungen der DIN EN ISO 9000 geachtet wurde. Das weiter fortzuschreibende umfangreiche Werk wird weiterhin mit den zuständigen Stellen im LUWG abgestimmt. Die 2005 vorsorglich gekündigten Wartungsverträge wurden erneuert.

Ein großer Teil der Tätigkeiten war der Erarbeitung von Konzepten für den Weiterbetrieb der Station über 2007 hinaus gewidmet. Die wichtigsten Ergebnisse werden zu Beginn des Abschnitts 3 gesondert dokumentiert.

#### 3.2.2.2 Spezial- und Sonderuntersuchungen

Näheres ist dem Kapitel 3.2.1.4 zu entnehmen.

#### 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 2006 folgende Praktikanten:

23.01. - 03.02.06	Julia Krebs, Sascha Köcke, Schüler der 12. Klasse, Betriebspraktikum
08.02. - 10.08.06	Jeon Junho, Koreanischer Doktorand, freiwilliges Praktikum
13.02. - 17.03.06	Christian Bump, Techniker-Abschlussarbeit
06.03. - 17.03.06	Mario Huttler, Realschüler 9. Klasse, Betriebspraktikum
27.03. - 07.04.06	Julia Michels, Meike Dieball, Schüler der 9. Klasse, Betriebspraktikum
03.04. - 28.04.06	Anna Giegerich, BTA Berufsbildungswerk, Betriebspraktikum
01.05. - 31.07.06	Vassily Labrakos, BTA, Praktikum für Fachhochschulreife
07.08. - 30.09.06	Daniel Karcher, Student Universität Landau, Betriebspraktikum
25.09. - 06.10.06	Niu Zhicun, Chinesische Biologin, Fortbildungsmaßnahme Baden-Württemberg
01.10. - 2007	Natalia del Carmen Martínez Langer, FH Mannheim, Praktikumssemester

## **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 der Deutschen Rheinschutzkommission wurde die Finanzierung der Gütestelle bis einschließlich 2005 gesichert. Nach dem Beschluss der DK über die Finanzierung der Gütestelle auch für das Jahr 2006 wurden die Arbeiten an der Erstellung der Zahlentafeln 2005 aufgenommen.

### **3.3.2 Ständige Aufgaben**

#### **3.3.2.1 Erstellung der Zahlentafeln Rhein 2004**

Im Februar konnte die CD-ROM abgeschlossen und versandt werden. Gleichzeitig wurden die Daten auf der DK-Internetseite eingestellt.

#### **3.3.2.2 Erstellung der Zahlentafeln Rhein 2005**

Die Plausibilitätsprüfung konnte abgeschlossen und statistische Bearbeitung begonnen werden.

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

Über den seit September 2005 freigeschalteten Zugang über die DK-Homepage sind alle Daten bis einschließlich 2004 zugänglich.

#### **3.3.2.4 Fortschreibung Messprogramm entsprechend der WRRL**

Da das DUR mit dem Jahr 2005 auslief, wurde kein Entwurf für ein weiteres Messprogramm erarbeitet. Dafür beteiligte sich der Leiter der Gütestelle im Rahmen der der Internationalen Arbeitsgruppe „S“, insbesondere als Mitglied der Expertengruppe „Monitoring (Smon)“, intensiv an der Diskussion auf internationaler Ebene (Expertengruppe Smon) zu den internationalen Messprogrammen ab 2006. Dazu wurden einige Auswertungen und Vorlagen erarbeitet. Außerdem wurden Beiträge zur ARW-DK-Besprechungsgruppe geleistet.

#### **3.3.2.5 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 2006 gab es eine Reihe von umfangreicheren Anfragen, die zur Recherche bzw. Zusammenstellung größerer Daten-

mengen führten. Schwerpunkt war die Begleitung der sommerlichen Hitzeperiode durch zentrale Sammlung und Auswertung der Daten.

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

Die Expertengruppe tagte unter dem Vorsitz des Leiters der Gütestelle im Jahr 2006 zweimal. Zusätzlich gab es eine weitere Sondersitzung, die allein dem Thema Orientierungswerte gewidmet war.

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

Zu Einzelheiten siehe 3.2.1.8.

Vorträge außerhalb der eigenen Verwaltung:

P. Diehl: „Rheinüberwachung an einem Belastungsschwerpunkt – die Rheingütestation Worms“, BASF Behörden-Jahresgespräch, 22. Februar 2006.

P. Diehl: „Frühwarnsysteme zur Gewässerüberwachung – die Rolle kontinuierlicher Biotestverfahren“, Informationsveranstaltung der Bodensee-Wasserwerke „Biomonitoring“, Konstanz, 8. März 2006.

P. Diehl: „Biologische Frühwarnsysteme als Instrument der Gewässerüberwachung an großen Flüssen“, EAWAG Ökotoxikologie-Kurs „coetox“, Dübendorf (CH), 24. März 2006.

P. Diehl: „Warning and Alarm Plan for the river Rhine and the production of drinking water from river water“, Setac Europe 16th Annual Meeting, Den Haag, NL, 10. Mai 2006.

P. Diehl: „Trend Monitoring and Alarm Monitoring at the River Rhine“, 6th International Symposium on Advances Environmental Monitoring, Heidelberg, 27.-30. Juni 2006.

P. Diehl: „Integration von Frühwarnsystemen in den Internationalen Warn- und Alarmplan Rhein“, UNECE-Workshop „Integration of Monitoring Stations in Early Warning Systems“, Grigoletti (Georgien), 28. September 2006.

P. Diehl: „Alarmüberwachung in der Flusswasserprüfung“, 2. Münchener Abwassertage, München, 19. Oktober 2006.

P. Diehl: „Der Doppelte Boden – Alarmüberwachung am Rhein“, IAWR-Symposium „20 Jahre Sandoz“, Köln, 30. November 2006.

## **3.3.3 Sonderaufgaben**

### **3.3.3.1 Sonderberichte der Gütestelle**

Über die Beiträge zur Entwicklung des künftigen Internationalen Messprogramms, insbesondere IKSR-Dokument Smon 53-06, hinaus wurden keine Sonderberichte angefordert. Die Ergebnisse der Datensammlung während der sommerlichen Hitzeperiode wurde in Form von Tabellen und Diagrammen allen Mitgliedern der DK zur Verfügung gestellt.

## 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 EinzelstoffeLeichtflüchtige Organische Verbindungen

Aus dieser Stoffgruppe sind vor allem drei Typen für die Gewässerüberwachung wichtig: die leichtflüchtigen halogenierten Kohlenwasserstoffe (LHKW), die nichthalogenierten Stoffe Benzol, Toluol und Xylol, sowie die dem Benzin zugefügten Substanzen MTBE und ETBE. Die LHKW werden in vielfältiger Weise eingesetzt, z. B. für die Metallentfettung, die Reinigung von Textilien oder Leiterplatten oder als Grundstoffe zur Synthese weiterer organischer Verbindungen. Aufgrund ihrer hohen Persistenz und ihrer physikalisch-chemischen Eigenschaften sind Boden- und Grundwasserverunreinigungen mit LHKW weit verbreitet. Aus Oberflächengewässern gasen sie in der Regel relativ schnell aus. Einige leichtflüchtige Verbindungen, z. B. Benzol, sind hochgradig kanzerogen.

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

Schwerflüchtige Organische Verbindungen

Sie sind in Haushalt, Gewerbe und Industrie weit verbreitet. Sie dienen als Zwischenprodukte für chemische Synthesen, als Desinfektionsmittel, Holzschutzmittel, Kühlmittel u. a. Insbesondere halogenierte Kohlenwasserstoffverbindungen sind häufig toxisch und persistent. Letztere Substanzen werden in ihrer Summe über den AOX-Wert erfasst. Zahlreiche organische Spurenstoffe sind in den Verordnungen aufgelistet, mit denen die EG-Richtlinie 76/464 und die EG-Wasserrahmenrichtlinie umgesetzt werden. Einige sind als rhein-relevant festgelegt worden. Auf deutscher und/oder auf EU-Ebene wurden Qualitätsziele oder Qualitätsnormen, inner-

halb der IKSР für eine Reihe von Stoffen auch Zielvorgaben formuliert. Die Zielvorgabe für AOX liegt bei 50 µg/L.

Besondere Einzelstoffe:

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

#### Pestizide, PSM-Wirkstoffe

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

Man unterscheidet

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

Nach ihren chemischen Eigenschaften unterteilt man auch in N/P-Pestizide (z. B. Atrazin, Metolachlor, Diazinon, Diuron), Organochlorpestizide (z. B. PCP) und Phenoxyalkancarbonsäuren (z. B. 2,4-D, Mecoprop). Zahlreiche PSM-Wirkstoffe sind in den Verordnungen aufgelistet, mit denen die EG-Richtlinie 76/464 und die EG-Wasserrahmenrichtlinie umgesetzt werden. Einige sind als rhein-relevant festgelegt worden. Auf deutscher und/oder auf EU-Ebene wurden Qualitätsziele oder Qualitätsnormen, innerhalb der IKSР 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.

