

Bewertung und Entwicklung der Rheinwasserqualität 2021–2023

Internationale Kommission zum Schutz des Rheins

Fachbericht Nr. 300

Haftungsausschluss zur Barrierefreiheit

Die IKSR ist bemüht, ihre Dokumente so barrierearm wie möglich zu gestalten. Aus Gründen der Effizienz ist es nicht immer möglich, sämtliche Dokumente in den verschiedenen Sprachversionen vollständig barrierefrei verfügbar zu machen (z. B. mit Alternativtexten für sämtliche Grafiken oder in leichter Sprache). Dieser Bericht enthält ggf. Abbildungen und Tabellen. Für weitere Erklärungen wenden Sie sich bitte an das IKSR-Sekretariat unter der Telefonnummer 0049261-94252-0 oder per E-Mail an sekretariat@iksr.de.

Impressum

Herausgeberin:

Internationale Kommission zum Schutz des Rheins (IKSR) Kaiserin-Augusta-Anlagen 15, D-56068 Koblenz

Postfach: 20 02 53, D-56002 Koblenz

Telefon: +49-(0)261-94252-0 Fax: +49-(0)261-94252-52 E-Mail: sekretariat@iksr.de

www.iksr.org

© IKSR-CIPR-ICBR 2024

Bewertung und Entwicklung der Rheinwasserqualität 2021–2023

Redaktion: Peter Diehl (Geschäftsstelle der Flussgebietsgemeinschaft

Rhein, FGG Rhein) - Leitung

Marcel Kotte (Rijkswaterstaat WVL)

Nikola Livrozet (Internationale Kommission zum Schutz des

Rheins, IKSR)

Jaqueline Lowis, Nicole Brennholt (Landesamt für Natur, Umwelt

und Verbraucherschutz NRW, LANUV)

Jens Mayer (Hessisches Landesamt für Naturschutz, Umwelt

und Geologie, HLNUG)

Jan Mazacek (Amt für Umwelt und Energie Basel-Stadt, AUE)

Federführung:

Kapitel 1: Nikola Livrozet (Internationale Kommission zum Schutz des

Rheins, IKSR)

Kapitel 2.1.1 & 2.1.2: Jaqueline Lowis, Nicole Brennholt (Landesamt für Natur, Umwelt

und Verbraucherschutz NRW, LANUV)

Kapitel 2.1.3: Jens Mayer (Hessisches Landesamt für Naturschutz, Umwelt

und Geologie, HLNUG)

Kapitel 2.2: Marcel Kotte (Rijkswaterstaat WVL)

Kapitel 2.3: Jan Mazacek (Amt für Umwelt und Energie Basel-Stadt, AUE)

Kapitel 2.4: Peter Diehl (Geschäftsstelle der Flussgebietsgemeinschaft

Rhein, FGG Rhein)

Kapitel 2.5: Nikola Livrozet (Internationale Kommission zum Schutz des

Rheins, IKSR)

Kapitel 3: Nikola Livrozet (Internationale Kommission zum Schutz des

Rheins, IKSR)

Kapitel 4: Nikola Livrozet (Internationale Kommission zum Schutz des

Rheins, IKSR)

Anlage 5: Pavel Ondruch (Projektkoordinator, Internationale Kommission

zum Schutz des Rheins, IKSR)

Marijke de Bar, Martijn Pijnappels (Projektpartner,

Rijkswaterstaat - Ministerie van Infrastructuur en Waterstaat,

RWS)

Susanne Brüggen, Julien Holz (Projektpartner, Landesamt für

Natur, Umwelt und Verbraucherschutz NRW, LANUV)

Kevin Jewell (Projektpartner, Bundesanstalt für Gewässerkunde,

BfG)

Steffen Ruppe (Projektpartner, Amt für Umwelt und Energie

Basel-Stadt, AUE)

Marco Scheurer (Projektpartner, Landesanstalt für Umwelt

Baden-Württemberg, LUBW)

Datenlieferung:

Österreich:

Bund: Bundesministerium für Landwirtschaft, Regionen und

Tourismus, Wien

Koordinatorin: Karin Deutsch

Vorarlberg: Amt der Vorarlberger Landesregierung

Koordinator: Gerhard Hutter

Schweiz:

Kanton Basel-Stadt: Amt für Umwelt und Energie Basel-Stadt (AUE), Basel

Bund: Bundesamt für Umwelt (BAFU), Bern

Koordinator: Jan Mazacek

Frankreich: Agence de l'Eau Rhin-Meuse, Metz

Koordinator: Miguel Nicolaï

Deutschland:

FGG Rhein: Geschäftsstelle der Flussgebietsgemeinschaft Rhein

(FGG Rhein), Worms

Koordinator: Tobias Staats

Baden-Württemberg: Landesanstalt für Umwelt Baden-Württemberg (LUBW),

Karlsruhe

Koordinatorin: Julika Weck

Bayern: Wasserwirtschaftsamt (WWA) Aschaffenburg, Bayerisches

Landesamt für Umwelt (LfU), Augsburg

Koordinatoren: Klaus Maslowski (WWA Aschaffenburg), Ilona

Schlößer (LfU)

Hessen: Hessisches Landesamt für Naturschutz, Umwelt und Geologie

(HLNUG), Wiesbaden

Koordinator: Jens Mayer

Nordrhein-Westfalen: Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz (LANUV)

NRW, Recklinghausen

Koordinatorin: Jaqueline Lowis

Rheinland-Pfalz: Landesamt für Umwelt (LfU), Mainz

Koordinatoren: Barbara Deutsch, Andreas Schiwy

Saarland: Ministerium für Umwelt und Verbraucherschutz, Saarbrücken

Koordinator: Hilmar Naumann

Luxemburg: Administration de la gestion de l'eau, Esch sur Alzette

Koordinator: Jerry Hoffmann

Niederlande: Rijkswaterstaat Water, Verkeer en Leefomgeving (RWS WVL),

Lelystad

Koordinator: Marcel Kotte

Übersetzung: Dominique Falloux, Fabienne van Harten, Marianne Jacobs,

Gwénaëlle Janiaud (Internationale Kommission zum Schutz des

Rheins, IKSR)



Probenahme in der Rheinüberwachungsstation Weil am Rhein (Quelle: Jan Mazacek)



Leitstelle der Rheingütestation Worms (Quelle: Peter Diehl)



Besuch des Fernsehens 2023 zu kontinuierlichen Biotests in der Rheingütestation Worms (Quelle: Peter Diehl)



RIWA-Rijn Gewässerschützende in Aktion (Quelle: Gerard Stroomberg)

Inhaltsverzeichnis

1	Ei	nle	itun	g7
2	E	ntw	icklı	ıng der Rheinwasserqualität7
	2.1	iı	nteri	eich der Jahresdurchschnittswerte der Überblicksüberwachung mit nationalen Bewertungsmaßstäben, Umweltqualitätsnormen und orgaben
	2	.1.1		rioritäre Stoffe: Vergleich der Jahresdurchschnittskonzentrationen nit den JD-UQN7
	2	.1.2		heinrelevante Stoffe: Vergleich der ahresdurchschnittskonzentrationen mit den JD-UQN-Rhein13
	2	.1.3	u	brige Stoffe der Rheinstoffliste 2021–2023, Ammonium-Stickstoff nd Schwebstoffdaten: Vergleich des 90-Perzentils mit den ielvorgaben
	2.2	d 2	len Z 2013	eich der maximalen Messwerte der Überblicksüberwachung mit HK-UQN der Richtlinie 2008/105/EG in der Fassung der Richtlinie /39/EU, den Werten der Richtlinie (EU)2020/2184 "Wasser für den chlichen Gebrauch" und den IAWR-Zielwerten
	2.3			chtung der maximalen Jahresmesswerte der zeitnahen (täglichen) sserüberwachung20
	2	.3.1	V	ergleich der maximalen Jahresmesswerte mit den ZHK-UQN, den /erten der Richtlinie (EU)2020/2184 "Wasser für den menschlichen ebrauch" und den IAWR-Zielwerten20
	2	.3.2	(1	arstellung der maximalen Jahresmesswerte der zeitnahen täglichen) Gewässerüberwachung für Stoffe ohne ewertungsmaßstäbe
	2.4			icklung der Konzentrationen von Stoffen, für die keine bzw. im zeitraum noch keine gültigen Bewertungsmaßstäbe existieren25
	2	.4.1		toffe mit auswertbaren Messwerten (Großteil der Messwerte > BG)
	2	.4.2	2 S	25 toffe, deren Messwerte nur eingeschränkt auswertbar sind Großteil < BG, BGs sehr unterschiedlich)28
	2.5	F	azit	für die Stoffe des Rheinmessprogramms Chemie30
3		_		de Informationen: Identifizierung neuer Stoffe mittels Non-Target- m Rahmen des NTS-Rheinprojekts32
4	A	usb	lick.	33
A	nlag	en .		34
	Anl	age	1	Zeitnahe (tägliche) Gewässerüberwachung für Stoffe ohne Bewertungsmaßstäbe
	Anl	age	2	Vorgehensweise zur Bewertung der Messwerte
	Anl	age	3	Anleitung für die Umrechnung der Ammonium-N-Messwerte für den Vergleich mit dem Leitwert für Ammoniak (mit langjährigem Vergleich)

Anlage 4	Stoffe des Rheinmessprogramms Chemie 2021-2026 im Messprogramm 2021-2023	39
Anlage 5	Identifizierung neuer Stoffe mittels Non-Target-Analytik – harmonisiertes Non-Target-Screening im Rahmen des NTS-	
	Rheinprojekts	40
Anlage 6	Abkürzungsverzeichnis	48

1 Einleitung

Die Wasserqualität des Rheins und seiner Nebenflüsse wird ständig im Rahmen der Überblicksüberwachung an den internationalen Messstellen überprüft. Dazu wurde das "Rheinmessprogramm Chemie" etabliert, das aktuell für die Messjahre 2021–2026 für alle internationalen Hauptmessstellen gilt.

Für das Erkennen der Entwicklung der Rheinwasserqualität werden diese Daten regelmäßig¹ durch die IKSR zusammengeführt, validiert und bewertet. Ergänzend werden auch Ergebnisse der unabhängig vom Rheinmessprogramm Chemie an einzelnen Messstellen durchgeführten zeitnahen (täglichen) Gewässerüberwachung herangezogen.

Im vorliegenden Bericht werden die für die Wasserphase bzw. Schwebstoffphase vorliegenden Untersuchungsergebnisse anhand von Umweltqualitätsnormen und IKSR-Zielvorgaben bewertet. Der Fokus der Auswertung liegt dabei im Kapitel 2 sowie in den Anlagen 1 bis 4 auf den prioritären und prioritären gefährlichen Stoffen der Wasserrahmenrichtlinie (WRRL)², den darüber hinaus als "rheinrelevant" eingestuften Stoffen sowie schließlich den Stoffen, für die die IKSR Zielvorgaben formuliert hat. Auch eine Gegenüberstellung der Befunde mit den Vorgaben der Trinkwasserrichtlinie³ und den Zielwerten der Trinkwasserversorger am Rhein ist Bestandteil dieser Auswertung.

Darüberhinausgehende Erkenntnisse hat die IKSR in jüngerer Zeit durch den neuen Ansatz des "Non-Target-Screenings" mit LC/MS-MS gewonnen. Diese Methode sowie erste Erkenntnisse sind im hier erstmals in dieser Berichtsreihe eingefügten Kapitel 3 sowie ausführlich in Anlage 5 beschrieben. Dabei ist zu beachten, dass die Ergebnisse dieser halbquantitativen Analysemethode nicht ohne weiteres mit den Ergebnissen der standardisierten Überblicksüberwachung vergleichbar sind.

2 Entwicklung der Rheinwasserqualität

Die Entwicklung der Rheinwasserqualität in den Jahren 2021, 2022 und 2023 wird anhand einer Reihe von Messwerten und Umweltqualitätsnormen verglichen.

2.1 Vergleich der Jahresdurchschnittswerte der Überblicksüberwachung mit internationalen Bewertungsmaßstäben, Umweltqualitätsnormen und Zielvorgaben

Im Folgenden werden die Jahresdurchschnittswerte der Überblicksüberwachung mit internationalen Bewertungsmaßstäben, Umweltqualitätsnormen (JD-UQN, JD-UQN-Rhein) und Zielvorgaben verglichen.

2.1.1 Prioritäre Stoffe: Vergleich der Jahresdurchschnittskonzentrationen mit den JD-UQN

Die in diesem Kapitel behandelten Stoffe gehören zu den auf EU-Ebene abgestimmten sogenannten prioritären Stoffen (betroffen sind die Stoffe im Anhang I Teil A der RL 2008/105/EG, geändert durch RL 2013/39/EU). Für diese Stoffe wurden EU-weit rechtsverbindliche Umweltqualitätsnormen (UQN) vereinbart. Dieses Kapitel stellt die Messergebnisse als Jahresdurchschnittskonzentrationen der Jahre 2021, 2022 und 2023 im Oberflächenwasser den entsprechenden JD-UQN gemäß RL 2013/39/EU gegenüber. Die Jahresmittelwerte wurden gemäß Artikel 5 der RL 2009/90/EG berechnet.

¹ zuletzt siehe <u>IKSR-Fachbericht Nr. 293</u>

² RL 2008/105/EG (geändert durch RL 2013/39/EU)

³ RL (EU)2020/2184

Die in den Tabellen auftretenden Lücken sind einerseits darin begründet, dass einige Stoffe seit dem Messprogramm 2021–2026 nur noch im 6-Jahresrhythmus überprüft werden müssen (Aclonifen, Bifenox, Chlorpyrifos, Heptachlor/Heptachlorepoxid, Quinoxyfen) und andererseits die Mehrzahl der hier aufgelisteten Stoffe aktuell im Bereich des fakultativen Messprogramms verortet sind und demnach für die Messstationsbetreibenden keine Verpflichtung mehr vorliegt, diese Substanzen zu messen (betrifft Dicofol, Diuron, Hexachlorcyclohexan, Terbutryn, Octylphenol, 4-Nonylphenol, Pentachlorbenzen, Cypermethrin, Trichlormethan, Trichlorbenzole).

Außerdem sind in der RL 2013/39/EU JD-UQN für Biota festgelegt, da einige prioritäre Stoffe äußerst hydrophob sind, sich in Biota akkumulieren und selbst mit den fortschrittlichsten Analysetechniken in Wasser kaum messbar sind. Hierunter fallen zum Beispiel die Stoffe Dicofol, Summe Heptachlor/Heptachlorepoxid, PFOS und PAK. Die IKSR widmet den Ergebnissen in Biota einen eigenen Fachbericht, in dem diese im Rheineinzugsgebiet ausgewertet und dargestellt werden (Veröffentlichung 2025).

Bei den drei betrachteten **Metallen** Cadmium, Blei und Nickel werden die JD-UQN an allen sechs Messstellen im Berichtszeitraum jeweils eingehalten (Tabelle 2.1.1). Größtenteils liegen die Messwerte noch unterhalb der Bestimmungsgrenze. Es ergibt sich keine nennenswerte Veränderung gegenüber den Vorjahren (<u>IKSR-Fachbericht Nr. 293</u> und <u>IKSR-Fachbericht Nr. 281</u>).

Für die polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe (PAK) Anthracen, Fluoranthen, Naphthalin und Benzo(a)-pyren liegen an der Messstelle Weil am Rhein in den Jahren 2021, 2022 und 2023 keine Messwerte in der Wasserphase vor. An den anderen fünf Messstellen liegen die Werte für Anthracen und Napthalin unter der JD-UQN, teilweise sogar unterhalb der Bestimmungsgrenze (für Anthracen an allen weiteren Messstellen außer an der Station Bimmen, für Naphtalin an der Messstelle Lobith). Die JD-UQN für Fluoranthen wird, wie bereits in den Berichtszeiträumen zuvor, an den Messstellen Bimmen, Lobith und Koblenz/Mosel überschritten, in Lauterbourg-Karlsruhe und Koblenz/Rhein eingehalten. Bei Benzo(a)pyren, welches als Marker für die übrigen PAK der Nummer 28 (Benzo(b)fluoranthen, Benzo(k)fluoranthen, Benzo(g,h,i)perylen und Indeno(1,2,3-cd)pyren) des Anhangs II der RL 2013/39/EU steht, wird an den Messstellen Bimmen, Lobith und Koblenz/Mosel die JD-UON jeweils überschritten (Ausnahme: Lobith 2023, die BG ist größer als die UQN, und somit ist die JD-UQN nicht überprüfbar). An der Messstelle Koblenz/Mosel liegen Messdaten für Benzo(a)pyren jedoch generell erst ab dem Jahr 2022 vor. Im Vergleich zu den vorherigen Berichtszeiträumen (IKSR-Fachbericht Nr. 293 und IKSR-Fachbericht Nr. 281) lassen sich in den Jahren 2021, 2022 und 2023 keine Aussagen zu Benzo(a)pyren für die Messstellen Lauterbourg-Karlsruhe und Koblenz/Rhein treffen, da die Bestimmungsgrenze größer als die UQN ist (Tabelle 2.1.1).

Die JD-UQN der 12 zu überwachenden **Pflanzenschutzmittel (PSM)** Aclonifen, Atrazin, Bifenox, Chlorpyrifos, Cypermethrin, Dicofol, Diuron, Hexachlorcyclohexan, Heptachlor/Heptachlorepoxid, Isoproturon, Quinoxifen und Terbutryn wird im Berichtszeitraum in keinem Fall überschritten. Häufig liegen die Messwerte unterhalb der jeweiligen Bestimmungsgrenze (in NL: unterhalb der Meldegrenze). An einigen Messstellen sind jedoch nicht in allen Untersuchungsjahren Messwerte für die Wasserphase verfügbar bzw. ist die JD-UQN nicht überprüfbar, da die Bestimmungsgrenze größer als die JD-UQN ist. Bei den PSM Cypermethrin und Summe Heptachlor/Heptachlorepoxid liegt die Bestimmungsgrenze deutlich über der JD-UQN. Details zu den PSM sind der Tabelle 2.1.2 zu entnehmen. Nennenswerte Veränderungen gegenüber den Vorjahren sind nicht zu verzeichnen (<u>IKSR-Fachbericht Nr. 293</u> und <u>IKSR-Fachbericht Nr. 281</u>).

Wie bereits in den Vorjahren weisen auch in den Jahren 2021, 2022 und 2023 – mit Ausnahme des seit Ende 2018 neu zu überwachenden Stoffes Perchloroktansulfonsäure (PFOS) – sämtliche Daten der **sonstigen Stoffe** (Tabelle 2.1.3) eine Unterschreitung der jeweiligen JD-UQN auf, sofern Messdaten in der Wasserphase verfügbar waren und sofern die Bestimmungsgrenze für eine Bewertung ausreichte, was nicht überall der Fall war. Für PFOS wird die JD-UQN an den Messstellen Lauterbourg-Karlsruhe,

Koblenz/Rhein, Lobith und Koblenz/Mosel teilweise um das Dreifache überschritten. An den Messstellen Weil am Rhein und Bimmen ist die Bestimmungsgrenze für PFOS größer als die UQN und somit die JD-UQN nicht überprüfbar. Dies gilt ebenfalls für die Stoffe Cybutryn (Irgarol) und Tributylzinn-Kation an den Messstellen Weil am Rhein, Koblenz/Rhein, Bimmen und Koblenz/Mosel, sofern Messdaten in der Wasserphase verfügbar sind.

Tabelle 2.1.1: Übersicht der Metalle und PAK zur Bewertung der Rheinwasserqualität anhand der JD-UQN (Jahresmittelwerte in μg/l)

Stoffname	JD-UQN	We	eil am Rh	ein	Lauterbourg-Karlsruhe			Koblenz/Rhein			Bimmen				Lobith	•	Koblenz/Mosel		
	μg/l	2021	2022	2023	2021	2022	2023	2021	2022	2023	2021	2022	2023	2021	2022	2023	2021	2022	2023
Metalle und Metallo	ide	=			•			=			='		•				='		
Cadmium gelöst	< 0,08 bis 0,25	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,013	< 0,0072	0,005	< 0,01	< 0,01	< 0,01	0,0076	0,0076	0,0075	< 0,026	< 0,0072	0,0055
Blei gelöst	1,2	< 0,10	< 0,10	< 0,10	< 0,20	< 0,20	< 0,20	0,07	< 0,13	< 0,10	< 0,10	< 0,10	< 0,10	0,028	0,03	0,025	0,069	< 0,13	< 0,10
Nickel gelöst	4	< 0,50	< 0,50	< 0,50	< 0,50	< 0,50	< 0,50	0,78	0,61	0,69	< 1,0	< 1,0	< 1,0	0,97	0,98	0,98	1,55	1,00	1,20
Polyzyklische aroma	atische Kohlenv	vasserst	offe (PA	K)															
Anthracen	0,1	0,001*	< 0,001*	< 0,001*	< 0,002	< 0,002	< 0,002	< 0,005	< 0,002	< 0,002	0,0015	0,0009	0,0012	< 0,004	< 0,004	< 0,003	< 0,005	< 0,002	< 0,002
Fluoranthen	0,0063	0,012*	0,001*	0,003*	0,0034	< 0,002	0,002	< 0,005	0,0028	0,004	0,0112	0,0064	0,0087	0,014	0,0194	0,0093	0,016	0,007	0,007
Naphthalin	2	< 0,001*	< 0,001*	0,002*	0,0043	0,0036	0,0042	< 0,01	0,0035	0,0022	0,0074	0,0048	0,0029	< 0,03	< 0,03	< 0,02	< 0,01	0,002	0,003
Benzo(a)-pyren	0,00017	0,007*	0,001*	0,002*	< 0,002	< 0,002	< 0,002	< 0,0024	< 0,002	< 0,002	0,0059	0,0024	0,00397	0,0051	0,0039	< 0,002	-	0,002	0,003

Dunkelblau	JD-UQN unterschritten
Rot	JD-UQN überschritten
Grau	JD-UQN nicht überprüfbar, BG größer als UQN
#	bei Cadmium: Norm abhängig von der Wasserhärte
<	Jahresmittelwert unter der Bestimmungsgrenze bzw. für Lobith unter der Meldegrenze
-	keine Messdaten in der Wasserphase verfügbar
*	berechnet aus der Konzentration im Schwebstoff

Tabelle 2.1.2: Übersicht der Pflanzenschutzmittel zur Bewertung der Rheinwasserqualität anhand der JD-UQN (Jahresmittelwerte in μg/l)

Stoffname	JD-UQN	,	Weil am Rhei	in	Lauterl	oourg-Ka	rlsruhe	Kol	olenz/Rh	ein		Bimmen	1		Lobith	•	Koblenz/Mosel		
Stormanic	μg/l	2021	2022	2023	2021	2022	2023	2021	2022	2023	2021	2022	2023	2021	2022	2023	2021	2022	2023
Pflanzenschutzmitte	el																		
Aclonifen	0,12	-	-	-	< 0,005	< 0,005	-	< 0,01	-	-	< 0,02	-	-	< 0,003	< 0,001	-	-	-	-
Atrazin	0,6	< 0,002	< 0,002	< 0,003	< 0,01	< 0,01	0,002	< 0,01	< 0,004	0,002	< 0,025	< 0,025	< 0,025	< 0,002	0,0023	0,0017	< 0,003	< 0,003	< 0,003
Bifenox	0,012	-	-	-	< 0,004	< 0,004	< 0,0036	-	-	-	< 0,02	-	-	< 0,001	< 0,001	< 0,0004	-	-	-
Chlorpyrifos	0,03	< 0,05	< 0,05	< 0,01	< 0,001	< 0,001	< 0,001	-	-	-	< 0,003	< 0,003	< 0,003	-	< 0,0002	< 0,0002	< 0,005	< 0,005	< 0,005
Cypermethrin	0,00008	-	0,0000037**	0,0000070**	-	< 0,004	< 0,004	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,005	-	< 0,005	< 0,0007	< 0,0007	< 0,001	-	< 0,01	< 0,01
Dicofol	0,0013	-	-	-	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,05	< 0,05	< 0,05	-	-	-	0,0002	0,0003	0,0003	-	< 0,05	< 0,05
Diuron	0,2	< 0,003	< 0,003	< 0,003	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	-	0,0018	< 0,025	< 0,025	< 0,025	0,0029	0,0023	0,0019	< 0,03	< 0,03	< 0,03
Hexachlorcyclohexan	0,02	< 0,001*	< 0,001*	< 0,001*	< 0,002	< 0,002	< 0,002	< 0,01	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,0005*	0,0007	0,00045	0,0001	< 0,005	< 0,005	< 0,005
Heptachlor/	0.0000002	< 0,00004**	< 0.00004**	< 0,00004**	< 0,002	< 0,002	< 0,002	< 0.005	_		< 0.0005	< 0.000E	< 0,0005*	< 0,00005	< 0,0001	< 0,00006	< 0,005	< 0,005	< 0,005
Heptachlorepoxid	0,0000002	< 0,00004***	< 0,00004***	< 0,00004***	< 0,002	< 0,002	< 0,002	< 0,005	-	-	< 0,0005	< 0,0005	< 0,0005	< 0,00003	< 0,0001	< 0,00006	< 0,005	< 0,005	< 0,005
Isoproturon	0,3	< 0,001	0,0006	< 0,0005	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	0,002	0,001	< 0,025	< 0,025	< 0,025	0,0028	0,0016	0,0011	< 0,03	< 0,03	< 0,03
Quinoxifen	0,15	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,001	0,001	< 0,001	< 0,01	-	-	< 0,025	< 0,025	< 0,025	< 0,001	< 0,00008	< 0,00008	-	-	-
Terbutryn	0,065	< 0,001	< 0,001	< 0,001	0,0019	0,0015	0,0013	< 0,01	-	0,0025	< 0,01	< 0,01	< 0,01	0,0047	0,0036	0,0028	< 0,01	< 0,01	< 0,01

Dunkelblau	JD-UQN unterschritten
Grau	JD-UQN nicht überprüfbar, BG größer als UQN
<	Jahresmittelwert unter der Bestimmungsgrenze bzw. für Lobith unter der Meldegrenze
-	keine Messdaten in der Wasserphase verfügbar
*	sehr wenig Werte
**	berechnet aus der Konzentration im Schwebstoff
Hinweise:	Hexachlorcyclohexan: Summen nach OGewV; a β γ δ
illivveise.	Heptachlor/Heptachlorepoxid: nur Daten für Heptachlor vorhanden

Tabelle 2.1.3: Übersicht der sonstigen Stoffe zur Bewertung der Rheinwasserqualität anhand der JD-UQN (Jahresmittelwerte in μg/l)

Stoffname	JD-UQN	W	eil am Rheir	1	Lauterl	Lauterbourg-Karlsruhe			Koblenz/Rhein			Bimmen			Lobith		Koblenz/Mosel		
o comunic	μg/l	2021	2022	2023	2021	2022	2023	2021	2022	2023	2021	2022	2023	2021	2022	2023	2021	2022	2023
Sonstige Stoffe																			
DEHP	1,3	< 0,1**	< 0,1**	< 0,1**	< 0,20	< 0,20	< 0,20	1,01	< 0,40	< 0,40	-	-	-	< 1,0	< 1,0*	-	0,11	< 0,40	< 0,40
Octylphenol	0,1	< 0,01	< 0,01	< 0,01	-	-	< 0,005	0,008	< 0,03	< 0,03	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,005	< 0,003	< 0,003	< 0,005	< 0,03	< 0,03
Cybutryn (Irgarol)	0,0025	< 0,005	< 0,005	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,01	< 0,004	< 0,0004	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,0008	< 0,0001	< 0,00007	< 0,005	< 0,005	< 0,005
4-Nonyl-phenol	0,3	< 0,05	< 0,05	< 0,05	-	< 0,05	< 0,01	0,051	< 0,09	< 0,09	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,1	< 0,1	< 0,1	0,025	< 0,09	< 0,09
Pentachlorbenzen	0,007	-	-	-	< 0,002	< 0,002	< 0,002	-	< 0,001	< 0,001	-	-	-	0,00007	0,00006	0,00005	< 0,005	< 0,005	< 0,005
Perfluoroktan- sulfonsäure (PFOS)	0,00065	< 0,003	< 0,003	< 0,002	0,002	0,002	0,002	0,002	0,0032	0,0015	< 0,005	< 0,005	< 0,005	-	-	0,0024	0,002	0,0032	0,0017
Trichlormethan	2,5	< 0,02	0,033	0,029	0,02	0,02	0,02	1	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,10	< 0,033	< 0,01	-	< 0,5	<0,5
Tributylzinn-Kation	0,0002	0,000071**	< 0,00001**	0,0003**	-	-	-	-	< 0,001	< 0,001	-	-	-	0,00008	0,00007	< 0,00004	-	< 0,001	< 0,001
Trichlorbenzol	0,4	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,002	< 0,002	< 0,002	< 0,01	< 0,001	< 0,001	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,005	< 0,005	< 0,005

Dunkelblau	JD-UQN unterschritten
Rot	JD-UQN überschritten
Grau	JD-UQN nicht überprüfbar, BG größer als UQN
<	Jahresmittelwert unter der Bestimmungsgrenze bzw. für Lobith unter der Meldegrenze
-	keine Messdaten in der Wasserphase verfügbar
*	sehr wenig Werte
**	berechnet aus der Konzentration im Schwebstoff
Hinweis:	Trichlorbenzol: Summe nach OGewV, immer alle 3 Einzelverbindungen

2.1.2 Rheinrelevante Stoffe: Vergleich der Jahresdurchschnittskonzentrationen mit den JD-UQN-Rhein

In diesem Kapitel werden die Daten der Überblicksüberwachung der rheinrelevanten Stoffe an den Messstellen Weil am Rhein, Lauterbourg-Karlsruhe, Koblenz/Rhein und Koblenz/Mosel sowie Bimmen und Lobith bewertet. Insgesamt werden 13 Stoffe dargestellt, für die die IKSR sogenannte JD-UQN-Rhein festgelegt hat. Es werden die Messergebnisse (Jahresmittelwerte) der Jahre 2021, 2022 und 2023 im Oberflächenwasser diesen Normen gegenübergestellt.

Bei den **Metallen und Metalloiden** Arsen, Chrom, Zink und Kupfer (jeweils gelöst) wird die entsprechende JD-UQN-Rhein an allen sechs Messstellen im betrachteten Untersuchungszeitraum unterschritten (Tabelle 2.1.4).

Bei den **Pflanzenschutzmitteln (PSM)** Bentazon, Chlortoluron, 2-Methyl-4-chlorphenoxyessigsäure (MCPA) und Mecoprop wird ebenfalls die JD-UQN-Rhein an den sechs Messstellen in den Jahren 2021, 2022 und 2023 eingehalten. Bei den PSM Dichlorprop und Dimethoat liegen Messdaten in der Wasserphase nur an den Messstellen Bimmen und Koblenz/Mosel für die Jahre 2021 und 2022 vor; auch hier liegen die Werte unterhalb der JD-UQN-Rhein. Bei dem PSM Dichlorvos wird die JD-UQN-Rhein an den Messstellen Bimmen und Lobith eingehalten, an den Messstellen Lauterbourg-Karlsruhe, Koblenz/Rhein und Koblenz/Mosel liegt die Bestimmungsgrenze jedoch über der UQN. Somit ist für diese Messstellen eine Bewertung der JD-UQN-Rhein nicht möglich. In Weil am Rhein wurde Dichlorvos in der Wasserphase nicht untersucht. Weitere Details zu den PSM können der Tabelle 2.1.4 entnommen werden.

Ähnlich wie in den Berichtsjahren zuvor wurde **4-Chloranilin** nur an der Messstelle Bimmen untersucht. Messwerte liegen nur für das Jahr 2021 vor; die JD-UQN-Rhein wird eingehalten.

Dibutylzinn-Kation wurde lediglich an den Messstellen Koblenz/Rhein (in den Jahren 2022 und 2023), Koblenz/Mosel (in den Jahren 2022 und 2023) und Lobith (in den Jahren 2021, 2022 und 2023) untersucht. Auch hier wurde die JD-UQN-Rhein unterschritten. Im Vergleich zu den Vorjahren wurde Dibutylzinn-Kation an den Messstellen Weil am Rhein, Lauterbourg-Karlsruhe und Bimmen nicht untersucht (Tabelle 2.1.4).

Tabelle 2.1.4: Übersicht der rheinrelevanten Stoffe zur Bewertung der Rheinwasserqualität anhand der JD-UQN-Rhein (Jahresmittelwerte in μg/l)

Stoffname	JD-UQN	w	eil am Rhe	ein	Lauterl	oourg-Ka	ırlsruhe	Ko	blenz/Rh	ein		Bimmen			Lobith		Koblenz/Mosel		
	μg/l	2021	2022	2023	2021	2022	2023	2021	2022	2023	2021	2022	2023	2021	2022	2023	2021	2022	2023
Metalle und Metallo	ide	-																	
Arsen gelöst	HK + 0,5	0,65	0,64	0,68	0,83	0,83	0,83	0,94	0,94	0,95	0,98	0,91	0,95	0,96	1,00	0,9	1,24	1,34	1,33
Chrom gelöst	HK + 3,4	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	0,19	0,15	0,17	< 0,5	< 0,5	< 0,5	0,18	0,19	0,19	0,21	0,18	0,17
Zink gelöst	HK + 7,8	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 2,0	< 2,0	< 2,0	4,1	3,9	4,03	< 4,0	< 4,0	4,13	< 10	2,9	3,1	4,9	5,5	4,8
Kupfer gelöst	HK + 2,8	0,76	0,71	0,76	0,85	0,76	0,88	1,5	1,3	1,4	2,1	2,1	2,4	1,6	1,6	1,6	1,76	1,7	1,7
Pflanzenschutzmitt	:el																		
Bentazon	73	< 0,003	< 0,003	< 0,003	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,05	-	< 0,004	< 0,025	< 0,025	< 0,025	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,02	< 0,02	< 0,02
Chlortoluron	0,4	0,0024	0,0017	0,0013	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	-	0,0031	< 0,025	< 0,025	< 0,025	0,0075	0,0053	0,003	< 0,03	< 0,03	< 0,03
Dichlorvos	0,0006	-	-	-	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,01	-	< 0,01	< 0,0002	< 0,0005	< 0,0002	< 0,0003	< 0,0003	< 0,0003	< 0,02	< 0,02	< 0,02
Dichlorprop	1	< 0,005	< 0,005	< 0,005	-	-	-	-	-	-	< 0,025	< 0,025	-	-	-	-	< 0,02	< 0,02	-
Dimethoat	0,07	< 0,005	< 0,005	< 0,005	-	-	-	-	-	-	< 0,003	< 0,005	-	-	-	-	< 0,005	< 0,005	-
2-Methyl-4-chlor- phenoxyessig-säure (MCPA)	1,4	0,002	0,002	0,002	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,05	-	0,003	< 0,025	< 0,025	< 0,025	0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,02	< 0,02	< 0,02
Mecoprop	18	0,0062	0,0058	0,0059	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,05	-	0,005	< 0,025	< 0,025*	< 0,025	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,02	< 0,02	< 0,02
Sonstige Stoffe																			
4-Chloranilin	0,22	< 0,020	< 0,020	< 0,020	-	-	-	-	-	-	< 0,05	-	-	-	-	-	ı	-	-
Dibutylzinn-Kation	0,09	0,00023**	0,00005**	0,00013**	-	-	-	-	< 0,001	< 0,001	-	-	-	0,0002	0,0002*	0,0001	-	< 0,001	< 0,001

Dunkelblau	JD-UQN-Rhein unterschritten
Rot	JD-UQN-Rhein überschritten
Grau	Bestimmungsgrenze bzw. Meldegrenze (Lobith) über der JD-UQN-Rhein
<	Jahresmittelwert unter der Bestimmungsgrenze bzw. für Lobith unter der Meldegrenze
-	keine Messdaten in der Wasserphase verfügbar
*	sehr wenig Werte
**	berechnet aus der Konzentration im Schwebstoff
HK	Hintergrundkonzentration (Arsen 1 μ g/l, Chrom 0,38 μ g/l, Zink 3 μ g/l, Kupfer 0,5 μ g/l)

2.1.3 Übrige Stoffe der Rheinstoffliste 2021–2023, Ammonium-Stickstoff und Schwebstoffdaten: Vergleich des 90-Perzentils mit den Zielvorgaben

Im Rahmen des "Aktionsprogramms Rhein" (APR) wurden für Einzelstoffe bzw. Summenkenngrößen Zielvorgaben abgeleitet, die Vorläufer der UQN auf EU-Ebene waren und größtenteils (dies gilt nicht für die ZV für das Schutzgut "Sedimente") entweder von den UQN oder UQN-Rhein abgelöst wurden. Diese ZV haben, im Gegensatz zu den EU-UQN, lediglich empfehlenden Charakter. Bezugswert ist das 90-Perzentil einer Jahresmessreihe an den sechs Referenzmessstellen. Gemäß den Auswerteregeln gibt es folgende drei Ergebnisgruppen:



1. Ergebnisgruppe:

Zielvorgaben (ZV) nicht erreicht bzw. deutlich überschritten (> 2x ZV)

2. Ergebnisgruppe:

Messwerte in der Nähe der Zielvorgaben ($\frac{1}{2}$ ZV < x \leq 2x ZV)

3. Ergebnisgruppe:

Zielvorgaben erreicht bzw. deutlich unterschritten (≤ ½ ZV)

Im Hinblick auf das Schutzgut "Sedimente" werden in den Abbildungen alle untersuchten Schwermetalle – also auch diejenigen, für die es UQN für die Wasserphase und/oder für Biota gibt – dargestellt und die ZV der Schwermetalle im Schwebstoff zur Sedimentbewertung im Rahmen des Sedimentmanagementplans (<u>IKSR-Fachbericht Nr. 175</u>) beibehalten. Eine zusammenfassende Darstellung wird in Tabelle 2.1.5 gegeben. Eine langjährige Übersicht ab 1990 für die Messstellen im Rheinhauptstrom, d. h. ohne Koblenz/Mosel, wird in Tabelle 2.1.6 präsentiert.

Sowohl bei den Schwermetallen als auch bei den PCB und bei Ammonium hat sich im Berichtszeitraum im Wesentlichen das Bild der vergangenen Jahre bestätigt und wird hier nicht erneut einzelstoffbezogen erörtert (siehe dazu die vorangegangenen Berichte, unter anderem <u>IKSR-Fachbericht Nr. 293</u>).

Die erhöhten Werte für PCB in Weil am Rhein in den Jahren 2021 und 2023 gehen auf hohe Schwebstoffmengen in 3 von 13 bzw. 12 Proben der jeweiligen Jahre zurück, die zu hohen Gesamtgehalten je Liter Wasserprobe führen. Die Belastung des Schwebstoffs mit PCB – und auch mit Schwermetallen – hat sich hingegen im Berichtszeitraum nicht verändert. Weiter rheinabwärts in Koblenz ist der Einfluss der Schwebstoffmenge nicht mehr im 90-Perzentil erkennbar, da hier mit 26 Proben im Jahr eine jeweils doppelt so große Datenbasis zur Berechnung des 90-Perzentils vorliegt, so dass die einzelnen Messwerte weniger Gewicht bekommen.

Tabelle 2.1.5: Bewertung der Rheinwasserqualität anhand der Zielvorgaben (ZV) (90-Perzentil-Werte in μg/l, ng/l oder mg/kg)

Stoffname	zv	Einheit	We	il am Rh	nein	Lauterl	bourg-Ka	rlsruhe	Kob	lenz/R	hein		Bimmen		Lobith		Koblenz/Mosel			
Stormanic	_,	Limicic	2021	2022	2023	2021	2022	2023	2021	2022	2023	2021	2022	2023	2021	2022	2023	2021	2022	2023
Schwermeta	lle										•									
Arsen	40	mg/kg	11	13	14	11	12	9	13	13	12	28 *	34 *	34 *	24	28	18	15	18	17
Chrom	100	mg/kg	59	70	70	48	50	44	75	66	66	116 *	105 *	114 *	80	82	69	83	81	76
Kupfer	50	mg/kg	48	47	51	47	45	42	58	56	53	84 *	87 *	94 *	76	82	72	51	46	46
Cadmium	1	mg/kg	0,38	0,48	0,41	0,47	0,51	0,38	0,66	0,58	0,55	1,5 *	1,6 *	< 1 *	2,3	2,5	1,7	0,75	0,80	0,75
Quecksilber	0,5	mg/kg	0,22	0,17	0,14	0,25	0,26	0,16	0,20	0,20	0,28	0,50 *	0,51 *	0,56 *	1,07	1,1	0,64	0,11	0,13	0,18
Nickel	50	mg/kg	37	41	42	36	38	38	43	43	44	72 *	65 *	72 *	51	52	55	54	53	50
Blei	100	mg/kg	32	32	35	33	38	28	45	41	40	88 *	90 *	94 *	117	125	89	56	54	56
Zink	200	mg/kg	160	186	187	181	208	165	286	285	280	580 *	610 *	740 *	569	645	551	323	334	337
PCBs																				
PCB 28	0,1	ng/l	0,012	0,0044	0,012	< 0,061	< 0,018	< 0,028	0,027	0,012	0,019	0,052 *	0,063 *	0,039 *	0,19	0,28	-	0,036	0,0074	0,015
PCB 52	0,1	ng/l	0,022	0,0033	0,017	< 0,061	< 0,018	< 0,028	0,023	0,014	0,027	0,071 *	0,070 *	0,040 *	0,17	0,26	0,11	0,073	0,014	0,032
PCB 101	0,1	ng/l	0,058	0,0074	0,048	< 0,061	< 0,018	< 0,028	0,043	0,032	0,049	0,11 *	0,11 *	0,063 *	0,19	0,21	0,14	0,14	0,030	0,056
PCB 118	0,1	ng/l	0,057	0,0084	0,044	< 0,061	< 0,018	< 0,028	0,028	0,023	0,031	0,069 *	0,077 *	0,049 *	0,09	0,11	0,071	0,091	0,023	0,036
PCB 138	0,1	ng/l	0,11	0,019	0,084	0,072	0,019	< 0,028	0,066	0,057	0,086	0,14 *	0,18 *	0,094 *	0,24	0,17	0,16	0,24	0,053	0,11
PCB 153	0,1	ng/l	0,088	0,018	0,081	0,069	0,021	0,029	0,090	0,087	0,104	0,19 *	0,21 *	0,11 *	0,21	0,23	0,20	0,35	0,088	0,14
PCB 180	0,1	ng/l	0,057	0,011	0,033	< 0,061	< 0,018	< 0,028	0,047	0,045	0,064	0,099 *	0,14 *	0,065 *	-	-	0,11	0,20	0,051	0,096
Sonstige Sto	offe																			
NH ₄ -N	200	μg/l	45	54	36	50	40	31	60	54	68	68	86	58	155	62	65	94	60	66

Rot	Zielvorgaben (ZV) nicht erreicht bzw. deutlich überschritten (> 2x ZV)
Gelb	Messwerte in der Nähe der Zielvorgaben (½ ZV < x ≤ 2x ZV)
Grün	Zielvorgaben erreicht bzw. deutlich unterschritten ($\leq 1/2$ ZV)

Hinweise:

PCBs: aus Schwebstoffdaten umgerechnet, wenn keine Wasserwerte vorlagen

^{*: 2}x 50-Perzentil, wenn weniger als 12 Messwerte verfügbar waren und somit kein 90-Perzentil zu berechnen war

Tabelle 2.1.6: Langjährige Bewertung der Rheinwasserqualität für den Rhein anhand der Zielvorgaben (ZV) (1990–2023)

Anmerkung: Bis 2008 wurde statt des 90-Perzentils das doppelte 50-Perzentil zur Bewertung herangezogen, wenn die Anzahl der Messwerte < 13 war; ab 2009 wurde so verfahren, wenn die Anzahl der Messwerte < 12 war, um sich den Vorgaben der WRRL anzugleichen.

Stoffname	1990	1991	1992	1993	1994	1995	1996	1997	1998	1999	2000	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014	2015	2016	2017	2018	2019	2020	2021	2022	2023
Schwermetalle			•										•	•																				
Arsen																																		
Chrom																																		
Kupfer																																		
Cadmium																																		
Quecksilber																																		
Blei																																		
Nickel																																		
Zink																																		
Sonstige Stoffe																																		
PCB																																		
Ammonium-Stickstoff																																		

Legende:

Rot	Zielvorgaben (ZV) nicht erreicht bzw. deutlich überschritten (> 2x ZV)
Gelb	Messwerte in der Nähe der Zielvorgaben (½ ZV < x ≤ 2x ZV)
Grün	Zielvorgaben erreicht bzw. deutlich unterschritten ($\leq 1/2$ ZV)

Hinweis: Die Farbgebung der Zellen richtet sich nach der schlechtesten Bewertung an einer der Messstellen im Rheinhauptstrom.

2.2 Vergleich der maximalen Messwerte der Überblicksüberwachung mit den ZHK-UQN der Richtlinie 2008/105/EG in der Fassung der Richtlinie 2013/39/EU, den Werten der Richtlinie (EU)2020/2184 "Wasser für den menschlichen Gebrauch" und den IAWR-Zielwerten

Für prioritäre Stoffe, für die es eine zulässige Höchstkonzentration gibt, wird im vorliegenden Kapitel ein Vergleich der Maximalwerte mit den ZHK-UQN durchgeführt.

Für keinen der derzeit vorgeschriebenen Stoffe wurde eine Überschreitung festgestellt. Daher wird keine zusätzliche Darstellung der Ergebnisse aufgenommen. In den Messjahren 2021, 2022 und 2023 wurde an mehreren Messstellen mehrmals die ZHK-UQN von Tributylzinn⁴ überschritten. Es ist jedoch zu beachten, dass in einigen Fällen die verwendete Analysetechnik noch nicht zu ausreichend niedrigen Bestimmungsgrenzen führt, um diese mit den ZHK-UQN überprüfen zu können. Was die PCB angeht, so betrifft dies nur die Überschreitung der ZV. In der WRRL-Bewertung werden nur dioxinähnliche PCB und Dioxine betrachtet und mit einem Summen-TEQ-Wert (Toxizitätsäquivalente der WHO) verglichen.

Da Rheinwasser als Grundlage für die Trinkwasserproduktion genutzt wird, werden in diesem Kapitel ebenfalls die Jahresmaximalwerte der Überblicksüberwachung den auf EU-Ebene geltenden Trinkwassernormen gemäß RL (EU)2020/2184 ("Wasser für den menschlichen Gebrauch") gegenübergestellt. In der Schweiz bestehen zum Teil strengere Trinkwassergrenzwerte. Auf eine separate Darstellung wird verzichtet.

Die Internationale Arbeitsgemeinschaft der Wasserwerke im Rheineinzugsgebiet (IAWR) hat über die Anforderungen der RL (EU)2020/2184 hinaus Zielwerte (ZW) formuliert, um auch für die naturfremden organischen Stoffe eine Orientierung zu haben, die nicht mit Grenzwerten belegt sind. Die ZW wurden in Anlehnung an die Vorsorgeziele für Pflanzenschutzmittel mit 0,1 μ g/l definiert. Für sonstige naturfremde organische Stoffe, die auf Basis einer hinreichenden toxikologischen Bewertung als unbedenklich gelten, strebt die IAWR die Einhaltung eines Zielwerts von höchstens 1 μ g/l an. Die IAWR-ZW werden durch die Flussverbände von Donau, Elbe, Rhein, Maas und Ruhr unterstützt und wurden in einem gemeinsamen europäischen <u>Fließgewässermemorandum</u> veröffentlicht.

Mit Ausnahme von Benzo(a)pyren an den Standorten Bimmen (2023) und Lobith (2021) überschreitet im Berichtszeitraum keine der Maximalwerte eines Messjahres die Qualitätsanforderungen an Trinkwasser der RL (EU)2020/2184 (Tabelle 2.2.1).

Mit dem nicht-ereignisbezogenen Monitoring kann nicht gänzlich sichergestellt werden, dass die Anforderung der RL (EU)2020/2184 zu Pestiziden (0,1 μ g/l Einzelwert und 0,5 μ g/l Summe der Stoffe; Anmerkung 6 der RL zu Teil B) zu jedem Zeitpunkt erfüllt wurden. Zur besseren Einordnung sind einige Pflanzenschutzmittel als Beispiel wiedergeben (Tabelle 2.2.1). Alle im Monitoring aufgenommenen Daten sind über die IKSR-Zahlentafeln abrufbar.

300de 18

-

⁴ Tributylzinnverbindungen wurden als Antiseptika gegen Pilze, Milben und Zecken eingesetzt. Gegen sie werden unter anderem Textilien, Leder, Papier und Holz behandelt. Früher wurde Tributylzinn auch als Antifouling-Mittel verwendet, um den biologischen Angriff von Algen und Seepocken auf Schiffsrümpfe zu bekämpfen. Seine Verwendung ist jedoch stark reglementiert und in den meisten Fällen werden alternative Mittel verwendet. Der Grund dafür ist die hohe Toxizität zinnorganischer Verbindungen.

Tabelle 2.2.1: Jahresmaximalwerte für den Vergleich mit den Werten der RL (EU)2020/2184

Stoffname	RL (EU)2020/2184	W	eil am Rhe	in	Lauter	bourg-Ka	rlsruhe	Ko	blenz/Rh	Koblenz/Rhein		Bimmen			Lobith			Koblenz/Mosel	
	μg/l	2021	2022	2023	2021	2022	2023	2021	2022	2023	2021	2022	2023	2021	2022	2023	2021	2022	2023
Metalle und Arsen																			
Arsen gelöst	10	0,86	0,82	0,93	0,91	0,95	0,95	1,14	1,3	1,2	1,2	1,3	1,1	1,17	1,4	1,1	1,9	2,7	2,4
Blei gelöst	10	0,25	< 0,10	< 0,1	< 0,20	< 0,20	< 0,2	0,12	< 0,130	< 0,1	0,1	0,11	0,17	0,058	0,049	0,046	0,21	0,14	0,25
Cadmium gelöst	5	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,013	0,01	0,007	0,014	0,013	0,013	0,016	0,0102	0,012	< 0,026	0,043	0,009
Chrom gelöst	50	0,24	< 0,2	<0,2	0,3	0,3	0,21	0,81	0,28	0,28	< 0,50	< 0,50	< 0,5	0,24	0,6	0,484	0,41	0,34	0,27
Kupfer gelöst	2000	1,2	1,1	1,06	1,93	1,24	1,38	1,9	1,6	1,5	2,7	2,9	3,7	2,8	2,2	2,02	5,7	6	3,3
Nickel gelöst	20	< 0,50	0,67	0,59	0,68	0,9	0,75	1,25	1,5	0,87	1,1	1,3	1,2	1,2	1,2	1,3	1,3	1,2	1,5
Quecksilber gelöst	1	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,01	< 0,01	< 0,01	0,0025	0,0033	< 0,002	-	-	-	0,0009	0,0009	0,00107	0,0023	< 0,002	< 0,002
Pflanzenschutzmittel																			
Bentazon	0,1	< 0,003	0,003	< 0,003	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,05	-	0,007	< 0,025	< 0,025	< 0,025	0,01	0,02	< 0,01	< 0,02	< 0,02	0,006
Dichlorvos	0,1	-	-	-	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,01	-	< 0,01	< 0,0002	< 0,005	< 0,0002	< 0,0003	< 0,0003	< 0,0003	< 0,02	< 0,02	< 0,01
Dichlorprop	0,1	-	-	-	< 0,01	< 0,01	< 0,01	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Dimethoat	0,1	-	-	-	< 0,002	< 0,001	< 0,001	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Diuron	0,1	< 0,003	< 0,003	< 0,003	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	-	0,003	0,026	< 0,025	< 0,025	0,0045	0,0031	0,003	< 0,03	< 0,03	0,005
Isoproturon	0,1	0,0018	0,0015	0,0018	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	0,004	0,002	< 0,025	< 0,025	< 0,025	0,0061	0,0022	0,002	< 0,03	< 0,03	0,0036
MCPA	0,1	0,005	0,005	0,006	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,05	-	0,009	< 0,025	< 0,025	< 0,025	< 0,05	< 0,05	< 0,01	0,021	< 0,02	0,005
Mecoprop	0,1	0,034	0,015	0,057	< 0,01	< 0,01	0,017	< 0,05	-	0,01	< 0,025	0,056	< 0,025	< 0,05	< 0,05	< 0,01	< 0,05	< 0,02	0,024
Sonstige Stoffe																			
Ammonium-Stickstoff	500	62	69	67	60	50	50	90	76	80	100	190	100	400	99	86	200	180	240
Benzo(a)pyren	0,01	-	-	-	0,0071	< 0,002	0,003	0,015	0,003	0,005	0,024	0,0047	0,014	0,0205	0,0066	0,0044	-	0,012	0,009
4-Chloranilin	0,1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Dunkelblau Werte der RL (EU)2020/2184 unterschritten

Rot Werte der RL (EU)2020/2184 überschritten

< Werte der RL (EU)2020/2184 unter der Bestimmungsgrenze bzw. für Lobith unter der Meldegrenze

- keine Messwerte verfügbar

2.3 Betrachtung der maximalen Jahresmesswerte der zeitnahen (täglichen) Gewässerüberwachung

An den vier Messstellen Weil am Rhein, Lauterbourg-Karlsruhe, Bimmen und Lobith werden zeitnah Rheinwasserproben auf organische Mikroverunreinigungen (Spurenstoffe) untersucht. Zumeist werden täglich Einzel- oder Mischproben analysiert, in Bimmen und Lobith werden überwiegend sogar mehrere Einzelproben pro Tag untersucht.

Der Fokus dieser Untersuchungen liegt auf der schnellen Erkennung außergewöhnlicher Verunreinigungen (als "zeitnahe Intensivüberwachung", auch als "Alarmüberwachung" bezeichnet). Es kommen vor allem Verfahren mit automatisierter Auswertung zum Einsatz. Die Bestimmungsgrenzen und ggf. die Messunsicherheit dieser Verfahren können höher sein als die der Verfahren, bei denen die Chromatogramme manuell ausgewertet werden. Da jedoch höhere Konzentrationen manuell nachgeprüft werden, können diese täglichen Daten gut im Rahmen der Zielerreichungskontrolle eingesetzt werden.

Das Stoffspektrum, das zeitlich engmaschig an den genannten Messstellen untersucht wird, beinhaltet prioritäre Stoffe, Pflanzenschutzmittel, Industriechemikalien, Medikamente, Metaboliten und Einzelstoffe, die eine breite Verwendung von Haushalt bis Gewerbe finden.

In Unterkapitel 2.3.1 werden aus dieser großen Auswahl an Stoffen diejenigen behandelt, für die eine ZHK-UQN gemäß Richtlinie (EU)2020/2184 "Wasser für den menschlichen Gebrauch" oder ein IAWR-Zielwert vorliegt.

In Unterkapitel 2.3.2 erfolgt eine Bewertung gemäß des <u>Fließgewässermemorandums</u> der europäischen Trinkwasserversorger.

In beiden Unterkapiteln wird auf die Jahreshöchstwerte Bezug genommen. Bei der Interpretation der Positivbefunde sollte beachtet werden, dass mit dem Fortschritt der Analysentechnik die Bestimmungsgrenzen sinken und die Zahl der Positivbefunde ohne Beziehung zum Trend zunehmen kann. Außerdem beeinflussen unterschiedliche Bestimmungsgrenzen der Labore die Anzahl der Positivbefunde.

2.3.1 Vergleich der maximalen Jahresmesswerte mit den ZHK-UQN, den Werten der Richtlinie (EU)2020/2184 "Wasser für den menschlichen Gebrauch" und den IAWR-Zielwerten

Die hier ausgewerteten Daten wurden – soweit relevant – mit den ZHK-UQN für prioritäre Stoffe oder den Werten der RL (EU)2020/2184 "Wasser für den menschlichen Gebrauch" oder den IAWR-Zielwerten verglichen.

In der Tabelle 2.3.1 sind Stoffe ausgewählt, für die möglichst tägliche Messwerte von mindestens zwei Stationen vorlagen oder mindestens Messwerte über zwei Jahre. Die Einzeldaten finden sich auf den Webseiten der Messstellen Bimmen-Lobith und Weil am Rhein.

Die in der Tabelle 2.3.1 angegebene Anzahl der Messwerte gibt für die ersten drei Stationen auch die Anzahl der Messtage wieder. Bimmen und Lobith messen einige Stoffe mehrmals am Tag, was zu mehr Messwerten als Tagen im Jahr führt.

In der Zeile Positivbefunde wird die Anzahl der Messwerte größer als die Bestimmungsgrenze aufgeführt.

Die zehn betrachteten Stoffe Alachlor, Atrazin, Chlorfenvinphos, Chlorpyrifos, Diuron, Isoproturon, Simazin, Benzol, Hexachlorbutadien und Naphthalin stellen für den Rhein kein Problem mehr dar. Der von den Grenzwerten bzw. Zielwerten kritischste Stoff ist Hexachlorbutadien, der in Bimmen und Lobith 10 % des Grenz-/Zielwerts erreichen kann. Alle anderen Stoffe liegen weit unterhalb der 10 % des jeweiligen Grenz-/Zielwerts. Beim Vergleich der Werte mit der Richtlinie (EU)2020/2184 bzw. den IAWR-Zielwerten tritt vereinzelt eine Überschreitung auf.

Tabelle 2.3.1: Zehn prioritäre Stoffe der zeitnahen Gewässerüberwachung zur Bewertung der Rheinwasserqualität anhand der ZHK-UQN

	W	eil am Rhe	in	Laute	rbourg-Kar	Isruhe		Bimmen			Lobith	
	2021	2022	2023	2021	2022	2023	2021	2022	2023	2021	2022	2023
Pflanzenschutzmitte	el											
Alachlor	ZHK-UQN :	= 0,7 µg/l;	(EU) 2020	/2184 und	IAWR-ZW :	= 0,1 µg/l						
Messwerte (N)	365	358	365	357	349	358	-	-	-	-	-	-
Positivbefunde	0	0	0	0	0	0	-	-	-	-	-	-
Maximum (µg/l)	< 0,020	< 0,020	< 0,020	< 0,02	< 0,02	< 0,02	-	-	-	-	-	-
Atrazin	ZHK-UQN :	= 2,0 µg/l;	(EU) 2020	/2184 und	IAWR-ZW :	= 0,1 µg/l						
Messwerte (N)	365	364	365	357	349	358	2175	1710	2053	629	667	835
Positivbefunde	58	16	72	0	0	0	0	10	0	0	3	0
Maximum (µg/l)	0,003	0,003	0,004	< 0,02	< 0,02	< 0,02	-	0,156	-	< 0,1 *	0,124	< 0,1 *
Chorfenvinphos	ZHK-UQN	= 0,3 µg/l;	(EU) 2020	/2184 und	IAWR-ZW :	= 0,1 µg/l						
Messwerte (N)	365	358	365	357	349	358	-	-	-	-	-	-
Positivbefunde	0	0	0	0	0	0	ı	-	-	-	-	ı
Maximum (µg/l)	< 0,010	< 0,010	< 0,010	< 0,02	< 0,02	< 0,02	Ī	-	_	-	=	Ī
Chlorpyrifos	ZHK-UQN :	= 0,1 µg/l;	(EU) 2020	/2184 und	IAWR-ZW :	= 0,1 µg/l						
Messwerte (N)	365	358	280	357	349	358	-	-	-	-	=	-
Positivbefunde	0	0	0	0	0	0	Ī	-	_	-	=	Ī
Maximum (µg/l)	< 0,05	< 0,05	< 0,010	< 0,02	< 0,02	< 0,02	Ī	-	_	-	=	-
Diuron	ZHK-UQN	= 1,8 µg/l;	(EU) 2020	/2184 und	IAWR-ZW :	= 0,1 µg/l						
Messwerte (N)	365	358	365	-	-	-	796	1325	1909	-	-	-
Positivbefunde	2	3	0	-	-	-	13	1	0	-	-	-
Maximum (µg/l)	0,004	< 0,003	< 0,003	-	-	-	0,086	0,086	-	-	-	-
Isoproturon				/2184 und	IAWR-ZW :	= 0,1 µg/l				_		
Messwerte (N)	365	364	365	-	-	-	2184	1695	2053	634	659	835
Positivbefunde	299	249	158	-	-	-	0	0	0	0	0	0
Maximum (µg/l)	0,002	0,003	0,004	-	-	-	-	-	-	< 0,1 *	< 0,1 *	< 0,1 *
Simazin				/2184 und				ī	ī	1		
Messwerte (N)	365	358	365	357	349	358	-	-	-	-	-	-
Positivbefunde	0	0	0	0	0	0	-	-	-	-	-	-
Maximum (µg/l)	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,02	< 0,02	< 0,02	-	-	-	-	-	-

Fortsetzung auf der nächsten Seite

Fortsetzung der Tabelle 2.3.1

	W	eil am Rhe	in	Laute	rbourg-Kar	Isruhe		Bimmen		Lobith			
	2021	2022	2023	2021	2022	2023	2021	2022	2023	2021	2022	2023	
Sonstige Stoffe	-	-	-		-	-	-	-	-	-	-		
Benzol ZHK-UQN = $50 \mu g/l$; (EU) 2020/2184 und IAWR-ZW = $1 \mu g/l$													
Messwerte (N)	365	365	365	326	356	329	1857	1162	1857	1939	1147	598	
Positivbefunde	0	0	0	5	12	12	14	9	0	13	4	5	
Maximum (µg/l)	< 0,25	< 0,25	< 0,25	0,03	0,03	0,046	0,185	4,4	0	0,14	0,16	0,14	
Hexachlorbutadien	ZHK-UQN :	= 0,6 µg/l;	(EU) 2020	/2184 und	IAWR-ZW	= 0,1 µg/l	•	-	-	-	•		
Messwerte (N)	365	365	365	ı	-	-	1003	855	1235	1073	869	1313	
Positivbefunde	0	0	0	ı	-	-	0	0	0	2	0	1	
Maximum (µg/l)	< 0,001	< 0,001	< 0,001	-	-	-	-	-	-	0,071	< 0,1 *	0,079	
Naphthalin	ZHK-UQN :	= 130 µg/l	(EU) 2020	/2184 und	IAWR-ZW	= 1 µg/l	•	-	-	-	•		
Messwerte (N)	-	-	-	-	-	-	3110	3814	2482	3303	3017	2582	
Positivbefunde	-	-	-	-	-	-	8	24	13	19	25	16	
Maximum (µg/l)	-	-	-	-	-	-	0,216	0,254	0,706	0,364	7,07	1,11	

Legende:

hellblau	Werte der ZHK-UQN unterschritten
rot	Werte der RL (EU)2020/2184 oder IAWR-ZW überschritten
rot	Werte der ZHK-UQN unterschritten & Werte der RL (EU)2020/2184 oder IAWR-ZW überschritten
<	Werte unter der Bestimmungsgrenze

- keine Messwerte verfügbar

* Werte angelehnt am IWAP-Orientierungswert

2.3.2 Darstellung der maximalen Jahresmesswerte der zeitnahen (täglichen) Gewässerüberwachung für Stoffe ohne Bewertungsmaßstäbe

Es erfolgt eine Bewertung gemäß dem Fließgewässermemorandum der europäischen Trinkwasserversorger. Dieses legt folgende Zielwerte für anthropogene naturfremde Stoffe vor:

Anthropogene naturfremde Stoffe	Zielwert
Bewertete Stoffe ohne bekannte Wirkungen auf biologische Systeme, mikrobiell schwer abbaubare Stoffe, je Einzelstoff	1,0 µg/l
Bewertete Stoffe mit bekannten Wirkungen auf biologische Systeme, je Einzelstoff	0,1 μg/l*
Nicht bewertete Stoffe, durch naturnahe Verfahren unzureichend entfernbar, je Einzelstoff	0,1 µg/l
Nicht bewertete Stoffe, nicht-bewertete Abbau-/Transformationsprodukte bildend, je Einzelstoff	0,1 µg/l

^{(*} es sei denn, toxikologische Erkenntnisse erfordern einen noch niedrigeren Wert, zum Beispiel für gentoxische Substanzen)

Kriterium für die Aufnahme eines Stoffes in die Tabelle in Anlage 1 ist das jeweilige Jahresmaximum, dass bei $0,1~\mu g/l$ oder höher liegen muss. Zudem lag zum Zeitpunkt der Berichterstellung nur für die Daten von Weil am Rhein eine Auswertung im Format der Tabelle in Anlage 1 vor. Aus diesem Grund erfolgte diese Bewertung im vorliegenden Bericht nur für die Messstelle Weil am Rhein. Entsprechende Tabellen für weitere Stationen können später noch eingefügt werden.

Die Stoffe sind in Gruppen (Arzneimittel, LHKW (leichtflüchtige halogenierte Kohlenwasserstoffe), Metabolite von Arzneimitteln oder Pestiziden, Röntgenkontrastmittel, Süßstoffe und Einzelstoffe (nicht spezifische Zuordnung)) aufgeteilt. Die Daten werden jeweils zeilenweise als Jahresdatensatz charakterisiert. Spaltenweise sind die Anzahl der Messungen, die Anzahl der Befunde größer der Bestimmungsgrenze, der prozentuale Anteil der Positivbefunde, das Jahresminimum, der Median der Jahresdaten, das 90 %-Perzentil und das Jahresmaximum aufgeführt. Sobald mehr als die Hälfte der Messwerte über der Bestimmungsgrenze lag, wurde die Jahresfracht berechnet. Für die Tage an denen der Messwert unterhalb der Bestimmungsgrenze lag, wurde zur Frachtberechnung als Konzentration die halbe Bestimmungsgrenze eingesetzt. Für Stoffe, bei denen im Nachhinein aus dem Screening durch nachträgliche Quantifizierung die Konzentrationen ermittelt wurden, wurde keine Fracht berechnet. Die Fracht ist auf zwei signifikante Stellen gerundet.⁵

Im Folgenden werden ein bis mehrere Vertreter pro Gruppe besprochen:

Bei den Arzneimitteln erfolgt durch Metformin, welches bei nicht insulinabhängiger Zuckerkrankheit in Tagesdosen von 1 g bis zu 3 g verabreicht wird, eine Dauerbelastung des Rheins mit Jahresspitzenkonzentrationen von 0,39 μ g/l bis 0,59 μ g/l und einer Jahresfracht von 6,1 Tonnen bis 8,9 Tonnen. Messungen des Labors des AUE-BS ergaben, dass in der Kläranlage von Basel-Stadt dieser Stoff im Jahrzehnt 2011 bis 2021 im Schnitt zu 60 % abgebaut wird. Das heißt, dass der Jahresverbrauch im Einzugsgebiet des Rheins bis Basel mit 8,5 Mio. Einwohnern bei mehr als dem Doppelten liegen kann.

Bei den LHKW (leichtflüchtige halogenierte Kohlenwasserstoffe) kam Trichlormethan (Chloroform) im Jahr 2023 mit einer Spitzenkonzentration von $0.11~\mu g/l$ namentlich auf die Tabelle. Bei einer Befundhäufigkeit von 68~% und einem Jahresmedian von $0.038~\mu g/l$ wäre zu vermuten, dass einfache Maßnahmen möglich sein sollten, um diese

300de 23

_

⁵ Die Frachtberechnung erfolgte mit dem gemittelten Abfluss der Probenahmeperiode mal der Konzentration des Stoffes in ebendieser Probenahmeperiode. Die Probennahme erfolgt zeitproportional quasi kontinuierlich über die Probennahmeperiode. Liegen für Tage keine Messungen vor, so wird die Fracht der Tage an denen Messwerte vorliegen proportional zum Gesamtabfluss dieser Tage auf den Jahresabfluss hochgerechnet.

Belastung zu verhindern. In der Tat bildet sich Trichlormethan als "natürliches" Abbauprodukt durch oxidativen Abbau organischer Verbindungen bei Einsatz von Javellelauge, die wiederrum zur Desinfektion eingesetzt wird. Es resultieren flächendeckend kleine Mengen an Chloroform, deren Summe die Dauerbelastung (Jahresfracht 820 kg) ergibt und die nicht durch Maßnahmen an der Quelle abgetrennt werden können. In diesem Fall fallen industrielle und gewerbliche Quellen aus dem Verdacht. Bei Dichlormethan liegt hingegen mit 17 % und 23 % eine viel tiefere Befundhäufigkeit vor, dafür aber höhere Spitzenkonzentrationen. Diese liegen bei 0,31 µg/l und 0,21 µg/l. Die Ursache sind Fehlhandlungen in Industrie und Gewerbe.

Bei den Metaboliten liegen bis auf Metalaxyl-TP(CGA 62826) nur Metabolite von Pharmawirkstoffen über dem Jahreszielwert von $0,1~\mu g/l$, wenn auch das Messprogramm mehr Metabolite von Pflanzenschutzmitteln als von Pharmawirkstoffen beinhaltet. Metalaxyl-TP(CGA 62826) ist der Metabolit des Fungizids Metalaxyl.

Dominant bei den Pharmawirkstoffmetaboliten ist Oxypurinol, der Metabolit von Allopurinol. Allopurinol wird bei Gicht eingesetzt. Die Jahresmaxima für Oxypurinol liegen zwischen 0,19 μ g/l und 0,24 μ g/l und die Jahresfracht zwischen 2,7 Tonnen und 3,3 Tonnen. Im Weiteren sind Valsartansäure (Metabolit diverser Sartane die bei Bluthochdruck verabreicht werden), N-Acetyl-4-aminoantipyrin (Metabolit des fiebersenkenden Aminophenazons) und 4-Formylaminoantipyrin (Metabolit diverser schmerzmildernder Phenazone) vertreten.

Die Röntgenkontrastmittel Iomeprol, Iopamidol und Iopromid werden nahezu täglich nachgewiesen, wobei die Jahresmaxima im Bereich von 0,3 μ g/l bis 0,55 μ g/l liegen. Die Summe der Jahresfrachten der drei Stoffe liegt zwischen 10,8 Tonnen (2023) und 14,8 Tonnen (2021). An dieser Stelle ist darauf hinzuweisen, dass Iopamidol ein Stoff der Rheinstoffliste ist, für den es in Kapitel 2.4 eine weitere Auswertung anhand der 14-täglich im Rahmen des Rheinmessprogramms Chemie erhobenen Messwerte gibt.

Die Süßstoffe Acesulfam-K, Cyclohexylsulfaminsäure, Saccharin und Sucralose werden täglich nachgewiesen. Die höchste Konzentration im Berichtszeitraums wurde bei diesen Stoffen für Sucralose mit 0,86 μ g/l bestimmt. Die Summe der Jahresfrachten der aufgeführten Stoffe liegt zwischen 13,1 Tonnen (2022) und 20,5 Tonnen (2021).

Bei den Einzelstoffen schlagen die Benzotriazole zu Buche. Jahresmaxima bei Benzotriazol liegen zwischen 0,23 μ g/l bis 0,37 μ g/l und Jahresfrachten von 4,0 Tonnen bis 4,9 Tonnen. Der Einsatz der Benzotriazole ist vielfältig. Sie werden unter anderem als Korrosionsschutzmittel in Kühlflüssigkeiten beispielsweise bei der Metallbearbeitung und bei technischen Anlagen wie Kühlkreisläufen sowie in Entkalkungstabletten eingesetzt.

Interessant sind auch die Befunde an Coffein, bei dem die Jahresmediane zwischen 0,035 µg/l und 0,041 µg/l liegen, aber die Jahresmaxima auf 0,22 µg/l bis 0,35 µg/l kommen. Die Jahresfrachten liegen bei 1,1 Tonnen bis 1,9 Tonnen. Hier ist zu beachten, dass die Kläranlagen im Normalbetrieb Coffein nahezu zu 100 % abbauen und dass die gemessenen Konzentrationen vornehmlich auf Direktentlastungen von Kanalisationen bei Regenfällen zurückzuführen sind.

Stoffe mit hohen Einzelkonzentrationen wie Tetrahydrofuran (THF) mit einem Jahresmaximum bei 2,7 µg/l und nur einer kleinen Befundhäufigkeit (THF bei 8 %) stammen aus Produktionsbetrieben, wo sie kampagnenweise eingesetzt werden und wo am Tag der hohen Konzentration im Rhein im Betrieb etwas nicht vorschriftsgemäß lief.

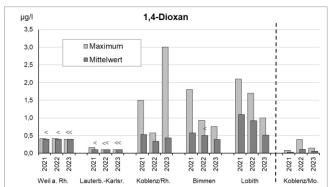
2.4 Entwicklung der Konzentrationen von Stoffen, für die keine bzw. im Messzeitraum noch keine gültigen Bewertungsmaßstäbe existieren

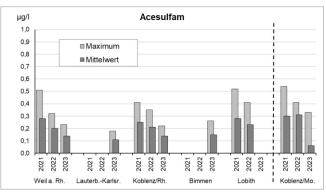
Im Rheinmessprogramm Chemie werden neben den Stoffen, für die es eine UQN nach RL 2008/105/EG (geändert durch RL 2013/39/EU), eine "UQN-Rhein" oder eine ZV gibt, aus Gründen des vorsorgenden Gewässerschutzes weitere Stoffe aus den Stoffgruppen Arzneimittel, Röntgenkontrastmittel, PFC, Pestizide und Sonstige analysiert. Für diese gibt es (noch) keine EU-weit einheitlichen, gesetzlich verbindlichen Bewertungsmaßstäbe. Für einzelne dieser Stoffe gibt es jedoch in verschiedenen Staaten Bewertungskriterien, die zum Beispiel in der Datenbank des deutschen Umweltbundesamts (UBA) nachgeschlagen werden können. Schließlich gibt es Empfehlungen des europäischen Fließgewässermemorandums zur qualitativen Sicherung der Trinkwassergewinnung, die zur Bewertung herangezogen werden können (Kapitel 2.2). Eine umfassende Darstellung hierzu lieferten die beiden vorhergehenden Rheinwasserqualitätsberichte^{6 7}, die hier nicht wiederholt werden muss.

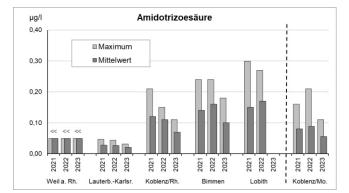
Die Auswertung für den vorliegenden Bericht konzentriert sich gezielt auf die 14 organischen Mikroverunreinigungen der Rheinstoffliste 2021–2023 (<u>IKSR-Fachbericht</u> Nr. 266), für die es (noch) keine EU-weit einheitlichen Bewertungsmaßstäbe gibt.

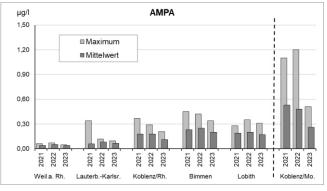
2.4.1 Stoffe mit auswertbaren Messwerten (Großteil der Messwerte > BG)

Die Abbildung 2.4.1 stellt für 9 der insgesamt hier betrachteten 14 Stoffe die Jahresmittelwerte und die jeweiligen Jahresmaxima dar, die im Berichtszeitraum 2021–2023 ermittelt wurden. Die Stoffe wurden ausgewählt, weil ein hinreichend großer Anteil der Messwerte über der jeweiligen Bestimmungsgrenze lag (Konzentrationen > BG).



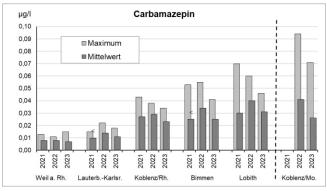


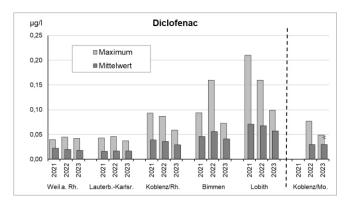


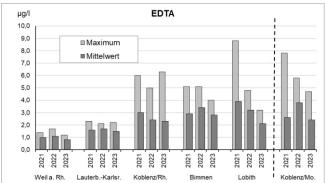


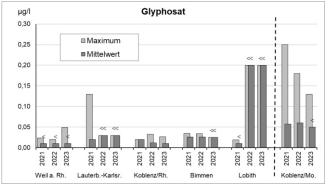
⁶ <u>IKSR-Fachbericht Nr. 281</u>: Anlage 1, Abbildungen 1–23, Tabellen 1–5

⁷ IKSR-Fachbericht Nr. 293: Anlage 1, Abbildungen 1–62, Tabellen 1–5









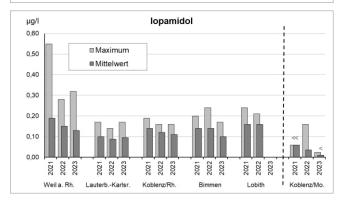


Abbildung 2.4.1: Jahresmittelwerte und -maximalwerte von 9 Stoffen der Rheinstoffliste 2021–2023, für die es für den Berichtszeitraum keine international vereinbarten Bewertungsmaßstäbe gab

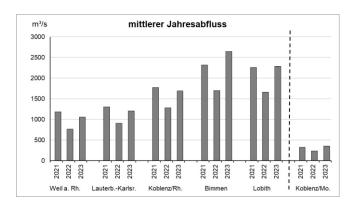


Abbildung 2.4.2: Mittlere Jahresabflüsse an den betrachteten Messstellen

Auch wenn nicht für alle Substanzen vollständige Datenreihen vorliegen, können folgende allgemeine Aussagen getroffen werden:

- Für die meisten untersuchten Stoffe erhöhen sich die Konzentrationen auf der Fließstrecke von Weil am Rhein bis Bimmen-Lobith. Da sich auch die Abflüsse naturgemäß auf der Fließstrecke erhöhen (Abbildung 2.4.2), weist dies auf überproportionale Einträge flussabwärts hin.
- Auffällige Ausnahmen hierzu gibt es für Acesulfam (relativ gleichbleibende Konzentrationen, d. h. gleichmäßige Einträge), Glyphosat (auffällig hohes Maximum bei Lauterbourg-Karlsruhe 2021) und Iopamidol (höchste Konzentrationen bei Weil am Rhein).
- Eindeutigere Aussagen wären möglich, wenn in allen Analyselaboren vergleichbare Bestimmungsgrenzen erreicht würden.
- Obwohl der mittlere Abfluss im Trockenjahr 2022 besonders niedrig war, lagen die Konzentrationen nur wenig über oder sogar teilweise unter den Werten der anderen beiden Jahre.

Eine Bewertung der Befunde anhand der in den vorangegangenen Berichten näher erläuterten Bewertungsmaßstäbe (<u>IKSR-Fachbericht Nr. 293</u>: Anlage 1, Tabellen 1 bis 5) lässt erkennen, dass die Konzentrationen der meisten betrachteten Stoffe deutlich über den jeweilig definierten Grenzwerten lagen. Für Glyphosat, sein Abbauprodukt AMPA sowie für EDTA liegen die Konzentrationen unter dem hier verwendeten Grenzwert für Ökotoxizität. Der Arzneimittelwirkstoff Carbamazepin unterschreitet sowohl den Ökotox-Grenzwert als auch den im Fließgewässermemorandum genannten Wert (Tabelle 2.4.1).

Tabelle 2.4.1: Konzentrationen (Jahresmittel und Jahresmaxima) für die betrachteten 9 Stoffe 2021–2023 sowie verwendete Bewertungsmöglichkeit⁸

Stoff	Befunde	Verwendung, Bewertungsmaßstab	Bewertung*
1,4-Dioxan	Höchster JD: 1,1 µg/l, Lobith 2021 max. Konz.: 3,0 µg/l, Koblenz/Rh. 2023	Lösungsmittel nicht bewerteter naturfremder Stoff: 0,1 µg/l	>>
Acesulfam	Höchster JD: 0,31 μg/l, Koblenz/Mo. 2022 max. Konz.: 0,54 μg/l, Koblenz/Mo. 2021	Synthetischer Süßstoff nicht bewerteter naturfremder Stoff: 0,1 µg/l	>>
Amidotrizoesäure	Höchster JD: 0,17 μg/l, Lobith 2022 max. Konz.: 0,30 μg/l, Lobith 2021	Röntgenkontrastmittel nicht bewerteter naturfremder Stoff: 0,1 µg/l	>>
АМРА	Höchster JD: 0,53 μg/l, Koblenz/Mo. 2021 max. Konz.: 1,2 μg/l, Koblenz/Mo. 2022	u. a. Glyphosat-Abbauprodukt ETOX ⁹ : QN-V 96 µg/l nicht bewerteter naturfremder Stoff: 0,1 µg/l	< < >>
Carbamazepin	Höchster JD: 0,041 μg/l, Koblenz/Mo. 2022 max. Konz.: 0,094 μg/l, Koblenz/Mo. 2022	Antiepileptikum ETOX: chron. Qualitätskriterium 2 µg/l; nicht bewerteter naturfremder Stoff: 0,1 µg/l	<< <<

⁸ Details siehe <u>IKSR-Fachbericht Nr. 293</u>: Anlage 1, Tabellen 1 bis 5

⁹ ETOX-Datenbank des UBAs

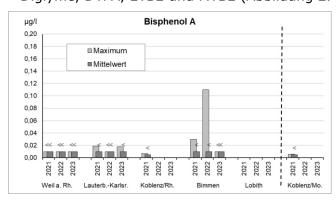
Stoff	Befunde	Verwendung, Bewertungsmaßstab	Bewertung*
Diclofenac	Höchster JD: 0,071 μg/l, Lobith 2021 max. Konz.: 0,21 μg/l, Lobith 2021	Analgetikum UBA (DE) vorl. UQN 0,05 µg/l; nicht bewerteter naturfremder Stoff: 0,1 µg/l	>> >
EDTA	Höchster JD: 3,9 μg/l, Lobith 2021 max. Konz.: 8,8 μg/l, Lobith 2021	Komplexbildner ETOX: JD 2.200 μg/l nicht bewerteter naturfremder Stoff: 0,1 μg/l	<< >>
Glyphosat	Höchster JD: 0,060 μg/l, Koblenz/Mo. 2022 max. Konz.: 0,25 μg/l, Koblenz/Mo. 2021	Breitbandherbizid ETOX: chron. Qualitätskriterium 120 µg/l nicht bewerteter naturfremder Stoff: 0,1 µg/l	<< >
Iopamidol	Höchster JD: 0,19 μg/l, Weil a. Rh. 2021 max. Konz.: 0,55 μg/l, Weil a. Rh. 2021	Röntgenkontrastmittel nicht bewerteter naturfremder Stoff: 0,1 µg/l	>>

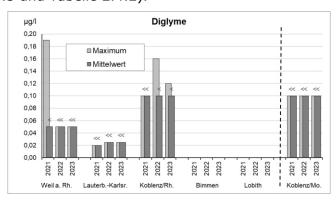
^{* &}lt;<: Mittelwert und Maximum liegen unter dem verwendeten Bewertungsmaßstab

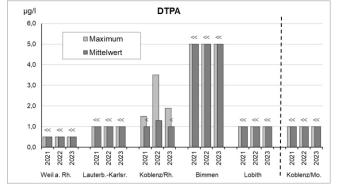
- <: Mittelwert liegt unter dem verwendeten Bewertungsmaßstab
- >: Maximum liegt über dem verwendeten Bewertungsmaßstab
- >>: Mittelwert und Maximum liegen über dem verwendeten Bewertungsmaßstab

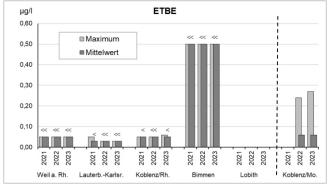
2.4.2 Stoffe, deren Messwerte nur eingeschränkt auswertbar sind (Großteil < BG, BGs sehr unterschiedlich)

Folgende Stoffe sind nur sehr eingeschränkt auswertbar, weil die Konzentrationen häufig oder sogar durchweg unter der jeweiligen Bestimmungsgrenze liegen: Bisphenol A, Diglyme, DTPA, ETBE und MTBE (Abbildung 2.4.3 und Tabelle 2.4.2).









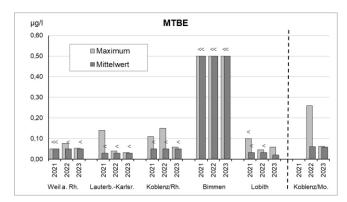


Abbildung 2.4.3: Jahresmittel- und -maximalwerte von 5 Stoffen der Rheinstoffliste 2021–2023, für die es für den Berichtszeitraum keine international vereinbarten Bewertungsmaßstäbe gab, deren Konzentrationen jedoch in der Regel unter der Bestimmungsgrenze lagen.

Tabelle 2.4.2: Jahresmittelwerte und -maximalwerte von 5 Stoffen der Rheinstoffliste 2021–2023, deren Konzentrationen in der Regel unter der Bestimmungsgrenze lagen sowie die hier verwendete Bewertungsmöglichkeit¹⁰

Stoff	Befunde	Verwendung, Bewertungsmaßstab	Bewertung*
Bisphenol A	Jahresmittelwerte alle < BG max. Konz. 0,11 µg/l Bimmen 2022	u. a. Weichmacher nicht bewerteter naturfremder Stoff: 0,1 µg/l	>
Diglyme	Jahresmittelwerte alle < BG max. Konz. 0,19 μg/l Weil a. Rh. 2021	Organisches Lösungsmittel nicht bewerteter naturfremder Stoff: 0,1 µg/l	>
DTPA	Jahresmittelwerte fast alle < BG Jahresmittel 1,3 µg/l Koblenz/Rh. 2022 max. Konz. 3,5 µg/l Koblenz/Rh. 2022	Komplexbildner nicht bewerteter naturfremder Stoff: 0,1 μg/l	>>
ETBE	Jahresmittelwerte fast alle < BG Jahresmittel 0,059 µg/l Koblenz/Mo. 2022, 2023 max. Konz. 0,27 µg/l Koblenz/Mo. 2023	Antiklopfmittel für Benzin nicht bewerteter naturfremder Stoff: 0,1 µg/l	>
МТВЕ	Jahresmittelwerte fast alle < BG Jahresmittel 0,061 µg/l Koblenz/Mo. 2022 max. Konz. 0,26 µg/l Koblenz/Mo. 2022	Antiklopfmittel für Benzin nicht bewerteter naturfremder Stoff: 0,1 µg/l	>

^{* &}lt;<: Mittelwert und Maximum liegen unter dem verwendeten Bewertungsmaßstab

<: Mittelwert liegt unter dem verwendeten Bewertungsmaßstab

>: Maximum liegt über dem verwendeten Bewertungsmaßstab

>>: Mittelwert und Maximum liegen über dem verwendeten Bewertungsmaßstab

¹⁰ Details siehe <u>IKSR-Fachbericht Nr. 293</u>: Anlage 1, Tabellen 1 bis 5

Wegen der zum Teil sehr unterschiedlichen Bestimmungsgrenzen ist eine Aussage zu den Veränderungen der Mittelwerte über die Rheinstrecke nicht möglich. Die festgestellten Maximalkonzentrationen lagen meistens über dem im Fließgewässermemorandum festgelegten Grenzwert von 0,1 µg/l.

2.5 Fazit für die Stoffe des Rheinmessprogramms Chemie

Prioritäre Stoffe, Stoffgruppen oder Summenparametern der WRRL¹¹

Die Jahresdurchschnittskonzentrationen (JD-UQN) für die drei betrachteten **Metalle** Cadmium, Blei und Nickel werden an allen sechs Messstellen nicht überschritten.

Im Gegensatz dazu wird die JD-UQN von Benzo(a)pyren, welches als Marker für die übrigen **PAK** der Nummer 28 (Benzo(b)fluoranthen, Benzo(k)fluoranthen, Benzo(g,h,i)perylen und Indeno(1,2,3-cd)pyren) steht, an den Messstellen Bimmen, Lobith und Koblenz/Mosel jeweils überschritten (Anmerkung: Lobith 2023, die BG ist größer als die UQN und somit ist die JD-UQN nicht überprüfbar).

Die JD-UQN der 12 zu überwachenden **Pflanzenschutzmittel** werden in keinem Fall überschritten.¹²

Die JD-UQN für **PFOS** wird an den Messstellen Lauterbourg-Karlsruhe, Koblenz/Rhein, Lobith und Koblenz/Mosel teilweise um das Dreifache überschritten. An den Messstellen Weil am Rhein und Bimmen ist die Bestimmungsgrenze für PFOS größer als die UQN und somit die JD-UQN nicht überprüfbar.¹³

Rheinrelevante Stoffe (UQN-Rhein entsprechend den Regeln der Wasserrahmenrichtlinie abgeleitet)

Die UQN der 13 gemessenen Metalle und Arsen werden in den Jahren 2021, 2022 und 2023 im Oberflächenwasser an allen sechs Messstellen unterschritten. Bei den **Pflanzenschutzmitteln** überschreitet keiner der betrachteten Stoffe die JD-UQN-Rhein.

Für die Stoffe **ohne UQN oder UQN-Rhein** für das Schutzgut "Sediment" werden die Zielvorgaben (ZV) des "Aktionsprogramms Rhein" weiterhin als internationaler Bewertungsmaßstab für die Wasserqualität genutzt. Für Cadmium, Quecksilber und Zink werden am Niederrhein (Bimmen und Lobith) die ZV noch nicht eingehalten.

Übrige Stoffe

Für die **übrigen Stoffe der Rheinstoffliste 2021–2023, Ammonium-Stickstoff und Schwebstoffdaten** kann festgehalten werden, dass sowohl bei den Schwermetallen als auch bei den PCB und bei Ammonium im Wesentlichen sich das Bild der vergangenen Jahre bestätigt.

Nur für Benzo(a)pyren werden an den Standorten Bimmen (2023) und Lobith (2021) die **Qualitätsanforderungen an Trinkwasser**¹⁴ überschritten.

Die prioritär betrachteten Stoffe der **zeitnahen Gewässerüberwachung** liegen alle unter der zulässigen Höchstkonzentration (ZHK-UON).

Die maximalen Jahresmesswerte der zeitnahen (täglichen) Gewässerüberwachung für **Stoffe ohne Bewertungsmaßstäbe** werden erstmals mit dem Zielwert von $0,1~\mu g/l$ der europäischen Trinkwasserversorger¹⁵ verglichen. Die Bewertung wurde für Weil am Rhein durchgeführt und soll in folgenden Berichten auf weitere Stationen ausgedehnt werden. Dieser Zielwert von $0,1~\mu g/l$ wird von einer Reihe anthropogener Substanzen

300de 30

_

¹¹ RL 2008/105/EG (geändert durch RL 2013/39/EU)

¹² Häufig liegen die Messwerte unterhalb der jeweiligen Bestimmungsgrenze bzw. unterhalb der Meldegrenze (in NL).

¹³ Eindeutigere Aussagen wären möglich, wenn in allen Analyselaboren vergleichbare Bestimmungsgrenzen erreicht würden. Die Expertengruppe SMON setzt sich dafür ein.

¹⁴ RL (EU)2020/2184

¹⁵ Europäisches Fließgewässermemorandum

überschritten. Für 57 von 96 betrachteten Stoffen liegen mehr als die Hälfte der Messwerte über der Bestimmungsgrenze. Manche sind Dauerbelastungen, die Jahresfrachten im Tonnenbereich generieren.

Die Rheinstoffliste 2021–2023 führt **organische Mikroverunreinigungen** auf, für die es (noch) keine EU-weit einheitlichen Bewertungsmaßstäbe gibt und auf deren Auswertung sich der vorliegende Bericht konzentriert. Für die meisten untersuchten Stoffe erhöhen sich die Konzentrationen auf der Fließstrecke von Weil am Rhein bis Bimmen-Lobith. Da sich auch die Abflüsse naturgemäß auf der Fließstrecke erhöhen, weist dies auf überproportionale Einträge flussabwärts hin. Es spiegelt das Bild der letzten Jahre wider.

16

¹⁶ Bei der Interpretation der Daten ist zu berücksichtigen, dass die jeweiligen Aussagen nur für die jeweiligen Messstellen gelten. In der Nähe von Eintragsstellen (diffuse Einträge sowie Punktquellen) treten höhere Konzentrationen auf als in den weiter entfernt liegenden Immissionsmessstellen. Die hohe Dynamik von regengetriebenen Abflussereignissen führt dazu, dass zum Beispiel Pestizide in kleinen Fließgewässern, im Gegensatz zu den größeren Fließgewässern, nur sehr schwer repräsentativ zu erfassen sind. Während die Spitzenbelastungen in kleineren Gewässern nur kurzfristig auftreten, aber aufgrund potenziell relativ hoher Konzentrationsspitzen regional durchaus ein Problem für die Wasserversorgung und die Gewässerökologie darstellen können, werden sie in den größeren Fließgewässern und insbesondere im Rhein durch Verdünnung abgeschwächt. Dieser Verdünnungseffekt wird durch Mischproben verstärkt, jedoch werden Peakbelastungen in der Regel miterfasst. Dies ist bei Stichproben nicht der Fall.

3 Ergänzende Informationen: Identifizierung neuer Stoffe mittels Non-Target-Analytik im Rahmen des NTS-Rheinprojekts

Non-Target-Screening (NTS) ist ein analytischer Ansatz, mit dem eine Vielzahl von Analyten in einer Probe nachgewiesen und identifiziert werden kann, ohne dass vorher bekannt ist, welche Stoffe vorhanden sind. Man richtet die Analytik nicht auf ein bestimmtes Ziel (target) aus. Als "GC/MS-Screening" (Kombinationsmethode der chemischen Analytik aus Gaschromatographie und Massenspektrometrie) wird NTS schon seit den 1990er Jahren in der Alarmüberwachung am Rhein eingesetzt.

Die IKSR hat ab 2021 gemeinsam mit den Umweltschutzbehörden AUE-BS, LUBW, BfG, LANUV und RWS ein zentrales und weitgehend automatisiertes System zur schnellen und harmonisierten Auswertung von Non-Target-Screening-Daten entwickelt. Das NTS-Tool wurde entwickelt, um dem Trend der steigenden Anzahl von neuartigen Schadstoffen (emerging pollutants, EPs) in der Umwelt gerecht zu werden und die Behörden bei der Identifizierung von EPs und der Verbesserung des Warnsystems zu unterstützen. Seit 2024 haben sich zwei weitere Institutionen dem NTS-Folgeprojekt angeschlossen: die Administration de la gestion de l'eau (AGE, Luxemburg) und das Bureau de recherches géologiques et minières (BRGM, Frankreich). Details finden sich in Anlage 5.

Die Grundlage des NTS-Tools bildet das "LC-HRMS-Screening" (Flüssigchromatographie gekoppelt mit hochauflösender Massenspektrometrie). Alle auf diese Weise identifizierten Stoffe werden in die institutionsübergreifende Screening-Datenbank (CIS) aufgenommen. Ein erneutes Auftreten dieser EPs in Konzentrationen in den meisten bekannten Fällen über ca. 100 ng/l wird automatisch erkannt und über die beteiligten Messstellen hinweg getrackt. Unbekannte Stoffe werden in die Interessenliste für noch unbekannte EPs aufgenommen, sodass die Massen in künftigen Proben nachgewiesen und die Immission verfolgt werden können. Alle teilnehmenden Institutionen verfolgen die Immissionen dieser Stoffe weiter und werden zur Aufklärung ihrer chemischen Struktur und ihrer Quellen beitragen.

Die derzeit angewandte Analysemethode des NTS-Tools ermöglicht die tägliche Überwachung einer sehr großen Anzahl von EPs mit eher moderaten Polaritäten. Diese umfassen bekannte, vermutete und völlig unbekannte Stoffe im Rhein und seinen Nebenflüssen. Die Bewertung des Vorhandenseins und der Mengen einzelner EPs wird es ermöglichen, Risiken zu bewerten und große Umweltschäden sowie soziale und wirtschaftliche Herausforderungen zu verhindern oder zu minimieren, die sich sowohl aus Verunreinigungen als auch aus Extremwetterereignissen ergeben. Die mit Hilfe des NTS-Tools gewonnenen Informationen ermöglichen es, Strategien festzulegen und Entscheidungen auf der Grundlage aktueller, langfristiger und sehr robuster Daten zu treffen. Darüber hinaus ermöglichen die aus dem harmonisierten NTS gewonnenen Informationen die Erfüllung der im IKSR-Programm "Rhein 2040" formulierten Forderungen (Kapitel 2.2, S. 15-16).

Die in Kapitel 2 vorgestellten Auswertungen der Entwicklung der Rheinwasserqualität in den Jahren 2021, 2022 und 2023 anhand von Messwerten und Umweltqualitätsnormen basiert auf dem am Rhein üblichen Target-Screening. Es umfasst die Analyse einer bekannten Stoffliste mithilfe von Kalibrierstandards, die oft eine hohe Selektivität und niedrige Nachweisgrenzen ermöglicht.

Die Ergebnisse des Target-Screenings, Suspect-Screenings (gezielte Suche nach bekannten und verdächtigten Stoffen in Proben anhand von Datenbanken) und Non-Target-Screenings können kombiniert werden, um zwischen bekannten und unbekannten Stoffen zu unterscheiden.

So können die Ergebnisse der NTS-Überwachung auch für die Aktualisierung des Rheinmessprogramms Chemie 2021–2026 (<u>IKSR-Fachbericht Nr. 265</u>) (inklusive Rheinstoffliste 2024-2026 (<u>IKSR-Fachbericht Nr. 296</u>)) und zur Unterstützung der MICROMIN-Aktivitäten (<u>IKSR-Fachbericht Nr. 287</u>) im Zusammenhang mit der angestrebten Reduzierung von Mikroverunreinigungen im Rheineinzugsgebiet um 30 % verwendet werden.

4 Ausblick

Die Menge von Schadstoffen im Rhein und seinen Nebenflüssen ist nach wie vor groß. Auch wenn sie seit langem größtenteils rückläufig ist, werden weiterhin Stoffe, die für den ökologischen oder chemischen Gewässerzustand oder die Trinkwasserqualität problematisch sind, gefunden. Insbesondere mit neuen analytischen Verfahren (z. B. NTS) werden jedoch eine steigende Anzahl von neuartigen Schadstoffen (emerging pollutants, EPs) in den Gewässern beobachtet. Zudem sind die toxikologischen Schwellenwerte für Trinkwasser in den letzten Jahren für bestimmte EPs (z.B. PFAS) angesichts neuer Erkenntnisse teils um mehrere Größenordnungen gesenkt worden. Die Senkung der Belastung ist von großer Relevanz für die Trinkwasserversorgung.

Die IKSR unternimmt auf internationaler Ebene bereits Anstrengungen (z. B. MICROMIN-Aktivitäten, Maßnahmenempfehlungen), um die Einträge zu reduzieren. Die Umsetzung von Maßnahmen erfolgt auf nationaler Ebene durch die Staaten im Rheineinzugsgebiet.

Eine Beschreibung, welche Maßnahmen die Staaten im Rheineinzugsgebiet konkret ergreifen, um die Rheinwasserqualität weiter zu verbessern, kann dem <u>Bewirtschaftungsplan 2021</u> für die Internationale Flussgebietseinheit Rhein (Kapitel 7.1.2) entnommen werden.

Ab 2027 wird es ein überarbeitetes Rheinmessprogramms Chemie für 2027–2032 inklusive einer aktualisierten Rheinstoffliste geben. Hierin werden voraussichtlich auch die Erkenntnisse aus dem Non-Target-Screening einfließen. Ab dem übernächsten Rheinwasserqualitätsbericht (2027–2029) wird sich also zeigen, ob sich aufgrund einer überarbeiteten Stoffliste die Aussagen zur Bewertung und Entwicklung der Rheinwasserqualität ändern.

Die Einhaltung verschiedener Bewertungsmaßstäbe leistet einen bedeutenden Beitrag zum Schutz der Lebensgemeinschaften im Rhein und zur Sicherstellung der Trinkwasserversorgung. Für die weitere Verbesserung der Wasser- und Schwebstoffqualität des Rheins und der Nordsee ist insbesondere die Verminderung von organischen Mikroverunreinigungen notwendig.

In diesem Zusammenhang ist festzuhalten, dass im Rahmen des IKSR-Programms "Rhein 2040" Einträge von Mikroverunreinigungen in die Gewässer im Vergleich zum Zeitraum 2016–2018 insgesamt um mindestens 30 % bis 2040 reduziert werden sollen. Um die Eintragsreduzierung in regelmäßigen Abständen überprüfen zu können, wurde ein Monitoring und Bewertungssystem für die drei Emissionsbereiche kommunale Abwassersammel- und Behandlungssysteme, Industrie und Gewerbe und Landwirtschaft entwickelt und 2022 als <u>IKSR-Fachbericht Nr. 287</u> veröffentlicht. Der erste Zwischenbericht soll die Jahre 2016 bis 2022 (teilweise 2023) umfassen und 2025 vorliegen.

17

¹⁷ Der für den vorliegenden Rheinwasserqualitätsbericht gewählte Berichtszeitraum von drei Jahren sowie die Fokussierung auf maßgebliche Veränderungen der Gewässerqualität des Rheins soll auch für die Auswertung der Messwerte ab 2024 beibehalten werden.

Anlagen

Anlage 1 Zeitnahe (tägliche) Gewässerüberwachung für Stoffe ohne Bewertungsmaßstäbe

Eine detaillierte Beschreibung findet sich in Kapitel 2.3.2.

Tabelle A1.1: Zeitnahe (tägliche) Gewässerüberwachung für Stoffe ohne Bewertungsmaßstäbe

Jahr	Gruppe	Parameter	Einheit	Anzahl Messungen	Anzahl >BG	% Positiv- befunde	Minimum	Median	90-Perzentil	Maximum	Jahresfrach t in Tonnen
2021	Abfluss	Abfluss_0800-0800	m3/s	365	365		463,6	905,2	2089	3395	
2022	Abfluss	Abfluss_0800-0800	m3/s	365	365		430,2	691,5	1031	1710	
2023	Abfluss	Abfluss_0800-0800	m3/s	365	365		466,1	868,7	1796	3001	
2021	Arzneimittel	Metformin	μg/l	365	365	100 %	0,091	0,25	0,4	0,59	8,9
2022	Arzneimittel	Metformin	μg/l	364	364	100 %	0,088	0,26	0,37	0,48	6,2
2023	Arzneimittel	Metformin	μg/l	365	365	100 %	0,071	0,18	0,27	0,39	6,1
2021	Arzneimittel	Paracetamol	μg/l	365	128	35 %	< 0,010	< 0,010	0,039	0,15	
2023	Arzneimittel	Paracetamol	μg/l	365	111	30 %	< 0,010	< 0,010	0,028	0,12	
2023	LHKW	Chloroform	μg/l	365	250	68 %	< 0,020	0,031	0,053	0,11	0,82
2021	LHKW	Dichlormethan	μg/l	365	62	17 %	< 0,040	< 0,040	0,065	0,31	
2023	LHKW	Dichlormethan	μg/l	365	83	23 %	< 0,040	< 0,040	0,074	0,21	
2022	Metabolite	4-Formylaminoantipyrin	μg/l	358	358	100 %	0,028	0,06	0,086	0,1	1,4
2023	Metabolite	4-Formylaminoantipyrin	μg/l	365	365	100 %	0,02	0,047	0,081	0,13	1,5
2022	Metabolite	Metalaxyl-TP(CGA 62826)	μg/l	358	37	10 %	< 0,010	< 0,010	< 0,010	0,10	
2021	Metabolite	N,N-Didesmethylvenlafaxin	μg/l	365	68	19 %	< 0,005	< 0,005	0,011	0,10	
2021	Metabolite	N-Acetyl-4-aminoantipyrin	μg/l	365	365	100 %	0,032	0,071	0,089	0,11	2,1
2022	Metabolite	N-Acetyl-4-aminoantipyrin	μg/l	364	364	100 %	0,037	0,063	0,085	0,11	1,5
2023	Metabolite	N-Acetyl-4-aminoantipyrin	μg/l	365	365	100 %	0,019	0,048	0,076	0,15	1,6
2021	Metabolite	Oxypurinol	μg/l	365	365	100 %	0,022	0,11	0,18	0,24	3,3
2022	Metabolite	Oxypurinol	μg/l	358	356	99 %	< 0,020	0,13	0,17	0,20	2,9
2023	Metabolite	Oxypurinol	μg/l	365	364	100 %	< 0,020	0,096	0,15	0,19	2,7
2021	Metabolite	Valsartansäure	μg/l	365	365	100 %	0,011	0,047	0,081	0,10	1,5
2022	Metabolite	Valsartansäure	μg/l	364	364	100 %	0,024	0,061	0,084	0,11	1,4
2023	Metabolite	Valsartansäure	μg/l	365	365	100 %	0,006	0,054	0,085	0,13	1,6
2021	Pestizide	Metolachlor	μg/l	365	364	100 %	< 0,001	0,007	0,015	0,14	0,3
2021	Röntgenkontrastmittel	lohexol	μg/l	365	73	20 %	< 0,050	< 0,050	0,06	0,11	
2022	Röntgenkontrastmittel	lohexol	μg/l	358	116	32 %	< 0,050	< 0,050	0,073	0,11	
2023	Röntgenkontrastmittel	Iohexol	μg/l	365	79	22 %	< 0,050	< 0,050	0,074	0,14	
2023	Röntgenkontrastmittel	lomeprol	μg/l	365	363	99 %	< 0,050	0,17	0,29	0,55	5,6
2022	Röntgenkontrastmittel	lomeprol	μg/l	364	364	100 %	0,067	0,15	0,23	0,32	3,7
2023	Röntgenkontrastmittel	Iomeprol	μg/l	365	364	100 %	< 0,050	0,13	0,21	0,32	3,8
2023	Röntgenkontrastmittel	lopamidol	μg/l	365	340	93 %	< 0,050	0,15	0,32	0,55	4,9
2021	Röntgenkontrastmittel	lopamidol		364	353	97 %	< 0,050	0,13	0,23	0,38	3,4
2022	Röntgenkontrastmittel	lopamidol	μg/l μg/l	365	363	99 %	< 0,050	0,14	0,23	0,54	4,0
2023	Röntgenkontrastmittel	lopromid		365	356	98 %	< 0,050	0,13	0,21	0,30	4,3
2021	Röntgenkontrastmittel	lopromid	μg/l μg/l	364	364	100 %	0,05	0,13	0,22	0,30	3,4
2022	Röntgenkontrastmittel	lopromid		365	327	90 %	< 0,05	0,14	0,23	0,37	3,4
2023	Süßstoffe	Acesulfam-K	μg/l	365	365	100 %	0,11	< 0,003	0,17	0,33	9,2
2021	Süßstoffe	Acesulfam-K	μg/l	364	364	100 %	0,11	< 0,003	0,42	0,76	4,6
2022	Süßstoffe	Acesulfam-K	μg/l	365	365	100 %	0,044	< 0,003	0,29	0,35	4,3
2023	Süßstoffe	Cyclohexylsulfaminsäure	μg/l	365	365	100 %	0,044	0,003	0,19	0,35	2,1
	Süßstoffe		μg/l			100 %		0,04	0,1		
2022		Cyclohexylsulfaminsäure	μg/l	358	358		0,017			0,21	1,2
2023	Süßstoffe	Cyclohexylsulfaminsäure	μg/l	365	365	100 %	0,016	0,036	0,082	0,15	1,6
2021	Süßstoffe	Saccharin	μg/l	365	365	100 %	0,009	0,024	0,046	0,37	1,1
2022	Süßstoffe	Saccharin	μg/l	364	364	100 %	0,008	0,024	0,041	0,72	0,69
2023	Süßstoffe	Saccharin	μg/l	365	365	100 %	0,005	0,022	0,045	0,46	0,96
2021	Süßstoffe	Sucralose	μg/l	365	365	100 %	0,089	0,26	0,41	0,52	8,1
2022	Süßstoffe	Sucralose	μg/l	364	364	100 %	0,13	0,29	0,39	0,6	6,6
2023	Süßstoffe	Sucralose	μg/l	365	365	100 %	0,016	0,2	0,51	0,86	7,0

Fortsetzung auf der nächsten Seite

Fortsetzung der Tabelle A1.1

Jahr	Gruppe	Parameter	Einheit	Anzahl Messungen	Anzahl >BG	% Positiv- befunde	Minimum	Median	90-Perzentil	Maximum	Jahresfrach t in Tonnen
2021	Einzelstoffe	1,1,3,3-Tetracarbonitrilpropen	μg/l	365	186	51 %	< 0,010	< 0,010	0,057	0,11	0,77
2022	Einzelstoffe	1,1,3,3-Tetracarbonitrilpropen	μg/l	358	214	60 %	< 0,010	0,015	0,083	0,81	0,91
2021	Einzelstoffe	2-((Dimethylamino)methyl)benzonitril	μg/l	365	121	33 %	< 0,05	< 0,052	0,1	0,23	
2022	Einzelstoffe	2-((Dimethylamino)methyl)benzonitril	μg/l	365	99	27 %	< 0,05	< 0,05	0,08	0,16	
2023	Einzelstoffe	2-((Dimethylamino)methyl)benzonitril	μg/l	365	40	11 %	< 0,05	< 0,05	0,05	0,30	
2022	Einzelstoffe	2-((Methylamino)methyl)benzonitril	μg/l	365	365	100 %	0,11	0,53	0,69	0,91	
2023	Einzelstoffe	2-((Methylamino)methyl)benzonitril	μg/l	365	362	99 %	< 0,01	0,21	0,522	1,43	
2023	Einzelstoffe	2,2-Diphenyl-4-dimethylaminovaleronitril	μg/l	65	57	88 %	< 0,01	0,03	0,08	0,18	
2022	Einzelstoffe	2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon	μg/l	358	8	2 %	< 0,01	< 0,01	< 0,01	0,15	
2021	Einzelstoffe	2-Naphthalinsulfonsäure	μg/l	365	258	71 %	< 0,010	0,013	0,025	0,14	0,56
2022	Einzelstoffe	2-Naphthalinsulfonsäure	μg/l	358	40	11 %	< 0,020	< 0,020	< 0,020	0,18	
2021	Einzelstoffe	4-Dimethylaminopyridin	μg/l	365	1	0 %	< 0,010	< 0,010	< 0,010	0,13	
2022	Einzelstoffe	4-Isopropylbenzolsulfonsäure	μg/l	365	365	100 %	0,09	0,21	0,4	0,64	
2023	Einzelstoffe	Benzothiazol	μg/l	365	1	0 %	< 0,050	< 0,050	< 0,050	0,13	
2021	Einzelstoffe	Benzotriazol	μg/l	365	365	100 %	0,068	0,15	0,21	0,37	4,9
2022	Einzelstoffe	Benzotriazol	μg/l	364	364	100 %	0,081	0,15	0,2	0,28	3,5
2023	Einzelstoffe	Benzotriazol	μg/l	365	365	100 %	0,073	0,13	0,17	0,23	4,0
2022	Einzelstoffe	Bis(2-methoxyethoxy)methan	μg/l	365	365	100 %	0,035	0,085	0,17	0,60	
2023	Einzelstoffe	Bis(2-methoxyethoxy)methan	μg/l	365	365	100 %	0,028	0,096	0,19	0,77	
2021	Einzelstoffe	Coffein	μg/l	365	361	99 %	< 0,015	0,035	0,086	0,22	1,9
2022	Einzelstoffe	Coffein	μg/l	364	348	96 %	< 0,015	0,038	0,082	0,34	1,1
2023	Einzelstoffe	Coffein	μg/l	365	364	100 %	< 0,015	0,041	0,087	0,35	1,9
2021	Einzelstoffe	Diglyme	μg/l	120	9	8 %	< 0,050	< 0,050	< 0,050	0,22	- 7-
2021	Einzelstoffe	Dioxan	μg/l	365	22	6 %	< 0,40	< 0,40	< 0,40	0,55	
2022	Einzelstoffe	Dioxan	μg/l	365	9	2 %	< 0,40	< 0,40	< 0,40	0,48	
2023	Einzelstoffe	Ensulizol	μg/l	365	360	99 %	< 0,02	0,05	0,11	0,21	0,64
2021	Einzelstoffe	Ethyldimethylcarbamat	μg/l	365	186	51 %	< 0,02	< 0,02	0,07	0,13	0,8
2022	Einzelstoffe	Ethyldimethylcarbamat	μg/l	365	275	75 %	< 0,02	0,03	0,06	0,12	0,7
2023	Einzelstoffe	Ethyldimethylcarbamat	μg/l	365	164	45 %	< 0,02	< 0,02	0,06	0,17	0,.
2023	Einzelstoffe	HCBOME	μg/l	365	186	51 %	< 0,03	0,03	0,07	0,22	
2021	Einzelstoffe	MTBE	μg/l	365	56	15 %	< 0,050	< 0,050	0,057	0,20	
2022	Einzelstoffe	MTBE	μg/l	365	58	16 %	< 0,050	< 0,050	0,056	0,16	
2022	Einzelstoffe	N-(2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-4-yl)acetamid	μg/l	365	347	95 %	< 0,030	0,04	0,06	0,10	0,12
2022	LITIZCISCOTIC	Summe 4-Methylbenzotriazol und 5-	ду/1		347	33 70			0,00	0,10	0,12
2021	Einzelstoffe	Methylbenzotriazol	μg/l	365	365	100 %	0,031	0,072	0,11	0,14	2,3
2022	Einzelstoffe	Summe 4-Methylbenzotriazol und 5-Methylbenzotriazol	μg/l	364	364	100 %	0,035	0,075	0,1	0,25	1,7
2023	Einzelstoffe	Summe 4-Methylbenzotriazol und 5-Methylbenzotriazol	μg/l	365	365	100 %	0,02	0,051	0,08	0,13	1,7
2023	Einzelstoffe	Surfynol 104	μg/l	365	240	66 %	< 0,025	0,032	0,056	0,20	0,95
2021	Einzelstoffe	Tetrahydrofuran	μg/l	365	30	8 %	< 0,20	< 0,20	< 0,20	2,7	
2022	Einzelstoffe	Tetrahydrofuran	μg/l	365	3	1 %	< 0,20	< 0,20	< 0,20	0,27	
2023	Einzelstoffe	Tetrahydrofuran	μg/l	365	13	4 %	< 0,20	< 0,20	< 0,20	0,68	
2021	Einzelstoffe	Toluol-4-sulfonsäure	μg/l	365	271	74 %	< 0,010	0,016	0,082	2,9	1,7
2023	Einzelstoffe	Triacetonamin	μg/l	365	69	19 %	< 0,05	< 0,05	0,06	0,16	
2021	Einzelstoffe	Triethylmethylammoniumkation	μg/l	365	135	37 %	< 0,020	< 0,020	0,13	1,4	
2022	Einzelstoffe	Triethylmethylammoniumkation	μg/l	358	77	22 %	< 0,020		0,045	0,42	
2023	Einzelstoffe	Triethylmethylammoniumkation	μg/l	365	41	11 %	< 0,020		0,026	0,12	
2021	Einzelstoffe	Triphenylphosphinoxid	μg/l	365	224	61 %	< 0,010	0,015	0,042	0,13	0,54
2023	Einzelstoffe	Triphenylphosphinoxid	μg/l	365	354	97 %	< 0,010	0,024	0,053	0,18	0,94

Legende:

Die Jahresfracht wird berechnet, sobald mehr als die Hälfte der Messwerte über der Bestimmungsgrenze (BG) liegt. Für die Tage, an denen der Messwert < BG ist, wird zur Frachtberechnung die halbe BG eingesetzt. Für Stoffe, bei denen im Nachhinein aus dem Screening durch nachträgliche Quantifizierung die Konzentrationen ermittelt wurden, wurde keine Fracht berechnet. Die Fracht ist auf zwei signifikante Stellen gerundet.

Anlage 2 Vorgehensweise zur Bewertung der Messwerte

Bis 2009 galten im Rheineinzugsgebiet verschiedene internationale Bewertungssysteme für die Gewässerqualität:

- 1. die EU-weiten Umweltqualitätsnormen (UQN) für prioritäre Stoffe und die national festgelegten Umweltqualitätsnormen für flussgebietsspezifische Stoffe;
- die international abgestimmten Umweltqualit\u00e4tsnormen f\u00fcr rheinrelevante Stoffe im Rheineinzugsgebiet (UQN-Rhein), die nach den gleichen Regeln wie die UQN abgeleitet wurden sowie
- 3. die Zielvorgaben (ZV), die für den Hauptstrom gelten.

Um die Bewertung der Gewässerqualität des Rheins zu vereinheitlichen, wurde diese nach den folgenden grundsätzlichen Regeln durchgeführt (Abbildung A2.1):

- Die Stoffe mit UQN oder mit UQN-Rhein wurden anhand der jeweiligen UQN für die jährliche Durchschnittskonzentration (JD-UQN) für Binnenoberflächengewässer bewertet.
- Für die Stoffe der Rheinstoffliste 2021–2023 (<u>IKSR-Fachbericht Nr. 266</u>), für die es ausschließlich ZV gibt, wurde die Bewertung anhand der ZV durchgeführt (in drei Stufen). Außerdem wurden die ZV zur Sedimentbewertung im Rahmen des Sedimentmanagementplans (<u>IKSR-Fachbericht Nr. 175</u>) beibehalten. Dies gilt namentlich für Schwermetalle und PCBs.
- 3. Für Stoffe ohne UQN oder ZV wurde eine graphische Auswertung über die betrachteten Jahre und eine qualitative Bewertung und Beschreibung durchgeführt.
- 4. Für einige Stoffe wurde außerdem ein Vergleich der Maximalwerte mit den zulässigen Höchstkonzentrationen (ZHK-UQN) durchgeführt.
- 5. Die Maximalwerte der Jahresmessreihen der Stoffe, für die validierte Daten der zeitnahen (täglichen) Gewässerüberwachung verfügbar waren, wurden zusätzlich mit den Werten der RL (EU)2020/2184 "Wasser für den menschlichen Gebrauch" verglichen und bewertet.
- 6. Für die Bewertung von Schwermetallgehalten wurden sowohl die Schwebstoffdaten mit den ZV als auch die Daten, die aus nicht filtrierten Proben erhalten wurden, mit den UQN und ZHK verglichen.
- 7. Das Umrechnungsverfahren (für den Vergleich mit den ZV) für PCB-Gesamtgehalte ist im IKSR-Fachbericht Nr. 293 (Anlage 3) beschrieben.

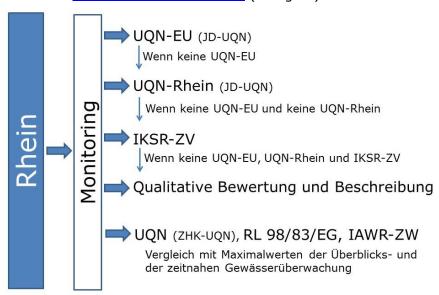


Abbildung A2.1: Systematische Vorgehensweise zur Bewertung der Messwerte

Anlage 3 Anleitung für die Umrechnung der Ammonium-N-Messwerte für den Vergleich mit dem Leitwert für Ammoniak (mit langjährigem Vergleich)

Um die JD-UQN-Rhein für Ammonium-Stickstoff (Ammonium-N, NH4-N) überprüfen zu können, sind die Angaben zu pH und Temperatur in die Berechnungen einzubeziehen und mit dem Leitwert für Ammoniak (= 5 μ g/l (NH3)) zu vergleichen. Hier wird die Berechnung näher erläutert und ein Vergleich der Jahre 2009-2023 angefügt. Die entsprechende Vorgehensweise und Herleitung ist im <u>IKSR-Fachbericht Nr. 239</u> ausführlich beschrieben und auch im langjährigen Vergleich dargestellt worden, wobei sich zeigte, dass die Jahresmittel an allen Messstellen deutlich unter dem Leitwert lagen. Dies setzt sich auch in den Berichtsjahren an allen Messstellen fort.

Für diesen Bericht wurde übergangsweise ein Vergleich der Ammonium-N Messwerte mit der IKSR-ZV für Ammonium-N und ein Vergleich der Jahresdurchschnittskonzentrationen mit den JD-UQN-Rhein (Kapitel 2.1.2) durchgeführt (Kapitel 2.1.3). In dieser Anlage wird zur Vorbereitung künftiger Berichte über die Entwicklung und Bewertung der Rheinwasserqualität die Umrechnung der Ammonium N-Messwerte auf den Anteil Ammoniak erklärt und mit dem Leitwert für Ammoniak (<u>IKSR-Fachbericht Nr. 164</u>) verglichen.

Die Tabelle aus Anlage 5 in den Berichten zur Rheinwasserqualität 2013-2014, 2015-2016, 2017-2018 und 2019-2020 wird hier um die Jahre 2021, 2022 und 2023 ergänzt.

Im Rheinmessprogramm Chemie sind für alle in der Tabelle aufgeführten Messstellen zu den Terminen der Stichprobe für Ammonium-N (E14) auch die entsprechenden Wassertemperaturen (WT) und pH-Werte zum Zeitpunkt der Probenahme mitgeteilt worden. An der Messstelle Bimmen liegen für die Jahre 2009-2011 auch die täglichen Stichprobenergebnisse für alle drei Kenngrößen vor.

Das Berechnungsverfahren beruht auf der Empfehlung der IKSR für einen Leitwert von $5 \mu g/l$ für Ammoniak (IKSR-Fachbericht Nr. 164).

Fazit: An allen betrachteten Messstellen liegen die Jahresmittelwerte, berechnet aus den E14-Stichproben, deutlich unter dem Leitwert von 5 μ g/l (Datenlücke an der Messstelle Bimmen in den Jahren 2015-2018 und an der Messstelle Koblenz/Mosel im Jahr 2020). Der höchste Jahresmittelwert wurde 2016 mit 2,8 μ g/l an der Station Lobith gefunden. Wie bereits die vorangegangenen Berichte zeigen, lagen die Jahresmittelwerte seit 2009 an allen Messstellen deutlich unter dem Leitwert. Dieser Trend setzt sich auch in den Jahren 2021, 2022 und 2023 an allen Messstellen fort (Tabelle A3.1).

Der Vergleich der Ergebnisse an der Messstelle Bimmen 2009-2011 aus täglichen Stichproben und aus 14-täglichen Stichproben zeigt keinen signifikanten Unterschied. Die Berechnung von Jahresmittelwerten mithilfe der Tagesmittelwerte von Temperatur und pH-Wert (anstelle der Werte zum Zeitpunkt der Probenahme) ergibt auch keinen signifikanten Unterschied, bezogen auf verfügbare Daten von Koblenz/Rhein und Koblenz/Mosel im Jahr 2012.

Tabelle A3.1: Übersicht der Jahresmittelwerte für Ammoniak (μg/l)

Ammonium-N Leitwert für Ammoniak	Messstation	Jahresmittel in μg/l Ammoniak														
		2009	2010	2011	2012	2013	2014	2015	2016	2017	2018	2019	2020	2021	2022	2023
	Weil am Rhein	1,3	1,4	1,4	1,0	1,1	1,3	1,2	1,1	1,1	0,9	0,78	1,03	0,92	1,21	0,74
	Lauterbourg- Karlsruhe	1,4	0,67	0,54	0,8	0,79	1,08	0,82	0,72	0,7	0,74	0,71	0,68	0,71	0,6	0,63
5 μg/l	Koblenz/Rhein	0,79	0,91	0,7	0,88	0,7	0,49	1,02	0,85	1,1	1,2	0,66	0,76	0,98	0,9	0,99
	Bimmen	1,6	1,3	1,8	1,60	1,29	1,1	-	-	ı	-	1,33	1,11	1,35	1,46	1,01
	Lobith	1,0	1,3	1,1	0,95	0,9	1,18	1,52	2,8	1,1	1,5	0,97	0,90	1,02	0,83	0,83
	Koblenz/Mosel	1,2	1,8	1,8	0,87	0,91	0,82	1,26	1,11	1,0	1,2	0,7	-	0,9	1,56	1,24

Anlage 4 Stoffe des Rheinmessprogramms Chemie 2021-2026 im Messprogramm 2021-2023

Verweis auf Anlage 3 (Excel-Datei) des Rheinmessprogramms Chemie 2021–2026, <u>IKSR-Fachbericht Nr. 265</u> – exklusive der WRRL-Stoffe für 2024

Bitte beim IKSR-Sekretariat anfragen.

Anlage 5 Identifizierung neuer Stoffe mittels Non-Target-Analytik – harmonisiertes Non-Target-Screening im Rahmen des NTS-Rheinprojekts

Die IKSR hat gemeinsam mit den Umweltschutzbehörden AUE-BS, LUBW, BfG, LANUV und RWS ein zentrales und weitgehend automatisiertes System zur schnellen und harmonisierten Auswertung von Non-Target-Screening (NTS)-Daten entwickelt (Kurzbezeichnung: NTS-Tool). Das NTS-Tool wurde entwickelt, um dem Trend der steigenden Anzahl von neuartigen Schadstoffen (emerging pollutants, EPs) in der Umwelt gerecht zu werden und die Behörden bei der Identifizierung von EPs und der Verbesserung des Warnsystems zu unterstützen. Seit 2024 haben sich zwei weitere Institutionen dem NTS-Folgeprojekt angeschlossen: die Administration de la gestion de l'eau (AGE, Luxemburg) und das Bureau de recherches géologiques et minières (BRGM, Frankreich).

Definition von NTS und den verwendeten Instrumenten

Im Allgemeinen ist NTS ein analytischer Ansatz, mit dem eine Vielzahl von Analyten in einer Probe nachgewiesen und identifiziert werden kann, ohne dass vorher bekannt ist, welche Substanzen vorhanden sind. Man richtet die Analytik also nicht auf ein bestimmtes Ziel (target) aus. Als "GC/MS-Screening" wird NTS schon seit den 1990er Jahren in der Alarmüberwachung am Rhein eingesetzt.

Bei der LC-HRMS (Flüssigchromatographie gekoppelt mit hochauflösender Massenspektrometrie), die die Grundlage des NTS-Tools bildet, werden die Komponenten der Probe mit der LC-Methode aufgetrennt und dann mittels Elektrospray-Ionisierung (ESI) ionisiert und ihre Massen auf der Grundlage des Masse-zu-Ladungs-Verhältnisses (m/z) im Massenspektrometer (MS) analysiert. Ein Hauptmerkmal dieser Technik ist die Verwendung des hochauflösenden Full-Scan-Modus. In diesem Modus erfasst und erkennt das Instrument alle ionisierten Massen innerhalb eines breiten m/z-Bereichs mit genauer Massenauflösung, die einen bestimmten Intensitätsschwellenwert überschreiten. Dieses Verfahren stellt sicher, dass keine Analyten innerhalb des Bereichs vorselektiert und ausgelassen werden, wodurch die Anforderungen des NTS erfüllt werden. Strukturelle Informationen werden aus Isotopenmustern, Addukten und den vorhandenen Fragmenten abgeleitet. Dadurch können das Target¹⁸- und Suspect¹⁹-Screening kombiniert werden, um zwischen bekannten und unbekannten Substanzen zu unterscheiden. Zusätzliche Scans, zum Beispiel für die molekulare Fragmentierung, können den molekularen Fingerabdruck und weitere Identifizierungsmöglichkeiten der nachgewiesenen Substanzen verbessern. Die im Full-Scan-Modus gesammelten Daten werden dann mithilfe von Software und Datenbanken analysiert, um bekannte Substanzen zu identifizieren und unbekannte Substanzen zu erkennen und zu charakterisieren.

Vorteile des Ansatzes

Die derzeit angewandte Analysemethode (LC mit C18-Säule) des NTS-Tools ermöglicht die tägliche Überwachung einer sehr großen Anzahl von EPs mit eher moderaten Polaritäten. Diese umfassen bekannte, vermutete und völlig unbekannte Substanzen im Rhein und seinen Nebenflüssen. Die Bewertung des Vorhandenseins und der Mengen einzelner EPs wird es ermöglichen, Risiken zu bewerten und große Umweltschäden sowie soziale und wirtschaftliche Herausforderungen zu verhindern oder zu minimieren, die sich sowohl aus Verunreinigungen als auch aus Extremwetterereignissen ergeben. Die mit Hilfe des NTS-Tools gewonnenen Informationen ermöglichen es, Strategien festzulegen und Entscheidungen auf der Grundlage aktueller, langfristiger und sehr robuster Daten zu treffen. Darüber hinaus ermöglichen die aus dem harmonisierten NTS gewonnenen Informationen die Erfüllung der im IKSR-Programm "Rhein 2040" formulierten

¹⁸ Target-Screening ist die Analyse einer bekannten Substanzliste mithilfe von Kalibrierstandards, die oft eine hohe Selektivität und niedrige Nachweisgrenzen ermöglicht.

¹⁹ Suspect-Screening nutzt Datenbanken, um gezielt nach bekannten und verdächtigten Substanzen in Proben zu suchen.

Forderungen. Dieses Programm (Kapitel 2.2, S. 16-17) wurde von der Rheinministerkonferenz 2020 verabschiedet, darunter:

- a) die kontinuierliche Anpassung und Weiterentwicklung der Überwachung mittels NTS als Methode zur Bestimmung unbekannter Schadstoffe;
- b) die Bewältigung der Herausforderung im Zusammenhang mit persistenten und mobilen Stoffen, die ein mögliches Risiko für die Trinkwassergewinnung darstellen;
- c) die Intensivierung der laborübergreifenden Zusammenarbeit am Rhein und seinen großen Nebenflüssen und Verbesserung der Standardisierung der Analytik einschließlich der Digitalisierung und Auswertung der Schadstoffvorkommen entlang des Rheins.

Indirekt am NTS-Rheinprojekt und NTS-Folgeprojekt beteiligte Institutionen

Die folgenden Institutionen sind seit dem 14. November 2023 indirekt an dem Projekt beteiligt:

- Bayerisches Landesamt für Umwelt (LfU Bayern), Deutschland
- Umweltbundesamt GmbH, Wien (UBA GmbH), Österreich
- Eawag (Abteilung Umweltchemie) im Rahmen des Projekts NTSuisse, Schweiz

Diese folgenden Institutionen sind finanziell nicht am Projekt beteiligt und haben keinen Zugriff auf die Rohdaten, können aber an den aufgelisteten Aktivitäten teilnehmen:

- · Themenbezogene Teilnahme an analytischen Sitzungen;
- · Möglichkeit zum Austausch verdächtiger Screening-Listen;
- Zusammenarbeit bei der Identifizierung neu entdeckter Substanzen;
- Teilnahme an Ringversuchen und Qualitätskontrollmessungen.

Beschreibung des NTS-Tools

Das *NTS-Tool* besteht aus sechs Komponenten: den Messstellen (Abbildung A5.1), der harmonisierten Analysemethode, den Screening-Datenbanken, der Software enviMass und dem Datenaggregierungs- und Visualisierungstool (*DAV-Tool*) (Abbildung A5.2).

Die Komponenten werden im Folgenden näher beschrieben.

Messstellen

Die beteiligten Messstellen unterscheiden sich in ihrer Bauweise (zum Beispiel Probenahmepontons, bewegliche Probenahmearme, Querprofileinlässe); sie haben jedoch alle eine relativ hohe Probenahmehäufigkeit und nehmen mindestens alle 30 Minuten eine Probe. Die bereitgestellte Endprobe für NTS ist eine 24-Stunden-Mischprobe.

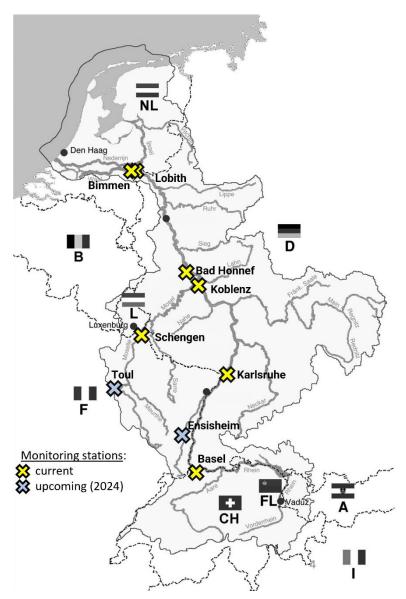


Abbildung A5.1: Lage der im NTS-Projekt 2024-2029 beteiligten Messstellen im Rheineinzugsgebiet (gelbes Kreuz: aktuell, blaues Kreuz: bevorstehend (2024)).

Harmonisierte LC-HRMS-Methode

Die weitgehend harmonisierte Analysemethode umfasst Flüssigchromatographie (LC) auf der Grundlage einer C18-Säule, MS-Einstellungen für Flugzeit- (time of flight, TOF) und Orbitrap-Instrumente und eine direkte Injektion eines relativ großen Probenvolumens (100 μ L). Der Scanbereich umfasst 100-1000 Da. Dadurch kann ein breites Spektrum von EPs mit eher moderaten Polaritäten nachgewiesen werden. Für hochpolare und unpolare Substanzen müssen andere Methoden angewandt werden, die im Rahmen des NTS-Folgeprojekts (2024-2029) untersucht werden.

Die Methode erfordert die Präsenz von 26 internen Standards in jeder Probe, um eine Normalisierung der Daten und eine Qualitätskontrolle zu ermöglichen. Die daraus resultierenden Daten weisen eine hohe Vergleichbarkeit auf. Die chromatographischen Retentionszeiten (RTs) unterscheiden sich nach dem Datenabgleich mit allen Laboren um meistens bis zu ± 30 Sekunden, was ein präzises Screening von EPs an allen Messstellen ermöglicht.

Screening-Datenbanken

Für das Screening von verdächtigen Substanzen wird die institutionsübergreifende Screening-Datenbank (CIS) verwendet. Die Datenbank enthält Informationen über EPs, die den einzelnen teilnehmenden Institutionen bekannt sind. Diese Informationen umfassen MS¹-Spektren, Fragmentmassen, RTs, eindeutige Identifikatoren (zum Beispiel simplified molecular-input line-entry system (SMILES) usw.).



Abbildung A5.2: Institutionsübergreifende Screening-Datenbank (CIS) mit Informationen über die den teilnehmenden Institutionen bekannten EPs

Die so genannte *Interessenliste* ermöglicht die Auswahl, Markierung und Überwachung von interessanten Substanzprofilen (zeitliche Entwicklung der Intensität einer bestimmten unbekannten Substanz). Das Hinzufügen weiterer Informationen zur *Interessenliste*, wie MS²-Fragmente, Elementzusammensetzung usw., ermöglicht die schrittweise Identifizierung dieser Substanzen.

Datenübertragung und -speicherung

Die von den einzelnen Laboren erzeugten Messdateien werden manuell in die Cloud der BITBW (IT Baden-Württemberg) hochgeladen. Diese Dateien werden automatisch zur Weiterverarbeitung auf den Server der LUBW in Karlsruhe übertragen. Der Server ist mit Windows 10 ausgestattet und verfügt über 96 GB RAM, 12 vCPUs und 10 Gbit LAN Netzwerkanschluss.

Datenverarbeitung

Die Messdateien werden manuell in der Software <u>enviMass</u> in die spezifische Projektdatei jeder Messstelle geladen. Der Messmodus, der Probentyp und seine Bedeutung bei der Verarbeitung werden automatisch anhand des Namens jeder Datei unterschieden. Die Konfiguration der Datenverarbeitung ist über alle teilnehmenden Labore hinweg harmonisiert und wird manuell veranlasst.

Datenaggregierungs- und Visualisierungstool (DAV-Tool)

Alle messstellenspezifischen Projekte werden mit einer Elasticsearch-Datenbank synchronisiert. Das *DAV-Tool* ermöglicht die Abfrage und Suche nach EPs und deren Immissionen über alle Messstellen hinweg. Die Ergebnisse einer solchen Suche werden im folgenden Kapitel dargestellt.

Gefundene Immissionen im Rahmen des NTS-Rheinprojekts

Im Zeitraum von Oktober 2022 bis Dezember 2023 wurden insgesamt 37 EP-Immissionsbefunde festgestellt, die auf unbekannte Emissionen hinweisen. Diese Immissionen wurden aufgrund ihrer verdächtigen Trends, ihrer erhöhten Intensität und ihres Auftretens an zwei oder mehr Messstellen entdeckt. Darunter waren 17 bekannte und 20 noch unbekannte Substanzen, wobei für fünf der unbekannten EPs Summenformeln vorgeschlagen wurden. Von den bekannten oder kürzlich identifizierten Substanzen werden 13 industriell genutzt, zwei werden als Pflanzenschutzmittel (Fungizide und Pestizide) und zwei als Arzneimittel verwendet.

Im Folgenden werden beispielhaft die Immissionen von drei EPs beschrieben.

N-(Chlormethyl)-triethylammonium-Kation

Das N-(Chlormethyl)-triethylammonium-Kation wird in der Industrie zur Herstellung von Lebensmittelzusatzstoffen verwendet. Das Kation (Tabelle A5.1) wurde erstmals im Jahr 2016 an der AUE-BS-Station Basel-Weil am Rhein nachgewiesen und identifiziert. Die letzte signifikante Immission wurde vom AUE-BS am 10.12.2023 mit einer maximalen Konzentration von fast 1 μ g/l festgestellt. Diese Immission wurde an vier Messstellen festgestellt (Abbildung A5.3).

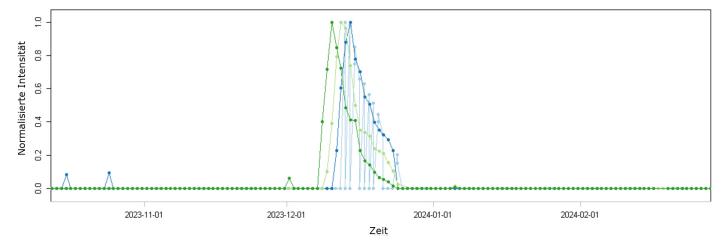


Abbildung A5.3: Immissionsprofile des M⁺ Addukts (Masse 150.1044), das das (Chlormethyl)-Trimethylammonium-Kation darstellt und an den Messstellen in Basel-Weil am Rhein (dunkelgrün), Karlsruhe (hellgrün), Koblenz (dunkelblau) und Bad Honnef (hellblau) nachgewiesen wurde. Die Verfügbarkeit der RWS-Daten für Bimmen und Lobith ist bis 11.10.2023 begrenzt. Daher kann das Vorhandensein der Substanz für Bimmen und Lobith nach diesem Zeitraum nicht mehr überprüft werden.

Tabelle A5.1: Identifizierungsmerkmale des N-(Chlormethyl)-triethylammonium-Kations

Name	N-(Chlormethyl)-triethylammonium-Kation
Chemische Formel	C ₇ H ₁₇ CIN ⁺
[M] ⁺ m/z	150.104404
CAS-Nummer	21478-66-0 (für Chloromethyltriethylammonium-Chlorid)
InChI	InChI=1S/C7H17ClN/c1-4-9(5-2,6-3)7-8/h4-7H2,1-3H3/q+1
SMILES	CC[N+](CC)(CC)CCI
Chemische Struktur	
Link	https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/13552189

3-Cyclohexyl-1-propylsulfonsäure

3-Cyclohexyl-1-propylsulfonsäure (CAPS) ist eine Chemikalie, die in der Biochemie als Puffersubstanz verwendet wird (Tabelle A5.2). Die Substanz wurde erstmals an der Messstelle in Bad Honnef nachgewiesen und ihr Vorkommen wurde an den Stationen in Koblenz, Bimmen und Lobith bestätigt (Abbildung A5.4). Die Mitteilung über neu auftretende EPs wurde im Rahmen des Informationsaustauschs unterhalb des Internationalen Warn- und Alarmplans (IWAP) Rhein (die sogenannten 3. Arbeitsebene) an andere für die chemische Überwachung zuständigen Behörden per E-Mail am 11.06.2024 weitergeleitet.

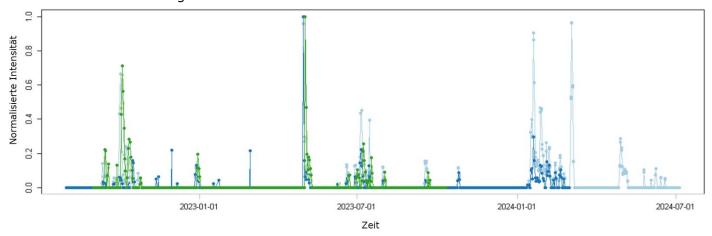


Abbildung A5.4: Immissionsprofile des [M-H]⁻ Addukts (Masse 220.1017), das 3-Cyclohexyl-1-propylsulfonsäure (CAPS) darstellt und nachgewiesen an den Messstellen in Koblenz (dunkelblau), Bad Honnef (hellblau), Bimmen (hellgrün) und Lobith (dunkelgrün)

Tabelle A5.2: Identifizierungsmerkmale der Substanz 3-Cyclohexyl-1-propylsulfonsäure (CAPS)

Name	3-Cyclohexyl-1-propylsulfonsäure (CAPS)
Chemische Formel	C ₉ H ₁₉ NO ₃ S
[M-H] ⁺ m/z	220.10172
CAS-Nummer	1135-40-6
InChI	InChI=1S/C9H19NO3S/c11-14(12,13)8-4-7-10-9-5-2-1-3-6- 9/h9-10H,1-8H2,(H,11,12,13)
SMILES	C1CCC(CC1)NCCCS(=0)(=0)0
Chemische Struktur	
Link	https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/70815

Unbekannte Substanz

Das Auftreten einer unbekannten Substanz mit der Masse [M-H]⁺ m/z: 339,21798 wurde in den Jahren 2022 und 2023 nachgewiesen (Tabelle A5.3, Abbildungen A5.5 und A5.6). Die Masse tritt nur an den Stationen in Koblenz, Bad Honnef, Bimmen und Lobith auf. In einem nächsten Schritt wird auf Grundlage der erfassten Informationen die Summenformel der Substanz bestimmt und mögliche Strukturen vorgeschlagen.

Tabelle A5.3: Angaben zur Erfassung einer unbekannten Substanz

Name	unbekannt
[M-H] ⁺ m/z	339.21798
Retentionszeit	12,16 min
Chromatographie	harmonisierte IKSR-Methode
Spalte	Zorbax Eclipse Plus C18, Agilent 959763-902
Hauptfragmente MS ²	119.06054, 238.09804, 120.04507, 92.05012, 127.07525

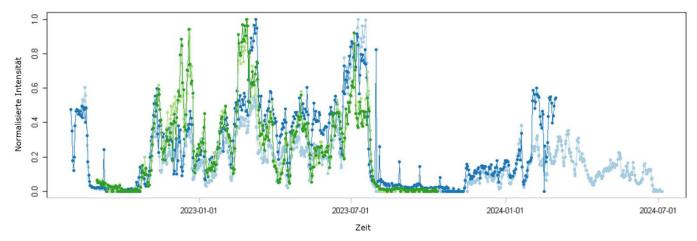


Abbildung A5.5: An den Messstellen festgestellte Immissionsprofile: Koblenz (hellblau), Bad Honnef (dunkelblau), Lobith (dunkelgrün), Bimmen (hellgrün) (2D-Visualisierung)

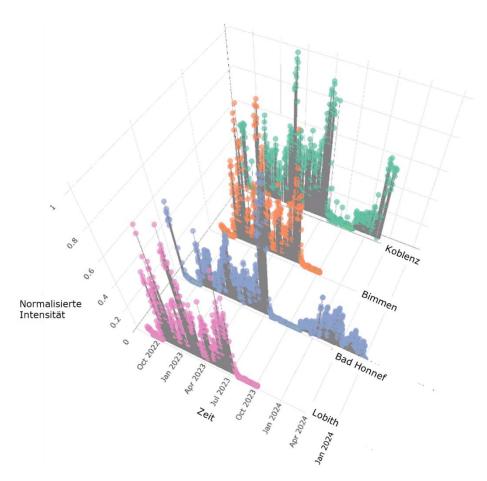


Abbildung A5.6: An den Messstellen festgestellte Immissionsprofile: Koblenz (grün), Bimmen (orange), Bad Honnef (blau), Lobith (rosa) (3D-Visualisierung)

Zusammenfassung und weitere Schritte

Alle identifizierten Substanzen, einschließlich der beispielhaften EPs, N-(Chlormethyl)-triethylammonium und 3-Cyclohexyl-1-propylsulfonsäure (CAPS), wurden in die institutionsübergreifende Screening-Datenbank (CIS) aufgenommen. Ein erneutes Auftreten dieser EPs in Konzentrationen über ca. 100 ng/l wird automatisch erkannt und über die beteiligten Messstellen hinweg getrackt. Unbekannte Substanzen, einschließlich der Masse [M-H]+ m/z: 339.21798, wurden in die *Interessenliste* für noch unbekannte EPs aufgenommen, sodass die Massen in künftigen Proben nachgewiesen und die Immission verfolgt werden können. Alle teilnehmenden Institutionen verfolgen die Immissionen dieser Substanzen weiter und werden zur Aufklärung ihrer chemischen Struktur und ihrer Quellen beitragen.

Die Ergebnisse der NTS-Überwachung können auch für die Aktualisierung des Rheinmessprogramms Chemie 2021–2026 (<u>IKSR-Fachbericht Nr. 265</u>) (inklusive Rheinstoffliste 2024-2026 (<u>IKSR-Fachbericht Nr. 296</u>)) und zur Unterstützung der MICROMIN-Aktivitäten (<u>IKSR-Fachbericht Nr. 287</u>) im Zusammenhang mit der angestrebten Reduzierung von Mikroverunreinigungen im Rheineinzugsgebiet um 30 % verwendet werden.

Das Projekt "Überwachung der Wasserverschmutzung durch Non-Target-Screening am Rhein" wurde von der Europäischen Union über das LIFE-Programm finanziell unterstützt.





Anlage 6 Abkürzungsverzeichnis

Abkürzung	Bedeutung
2,4-D	2,4- D ichlorphenoxyessigsäure
3,7-DMPFOA	3,7-Dimethylperfluoroctanoat (Acid)
2HPFDA	2H, 2H-Perfluordecanoat (Acid)
AIPA	A nthranilsäure i so p ropyl a mid
АМРА	Aminomethylphosphonsäure (Acid)
AUE-BS	Amt für Umwelt und Energie Basel-Stadt
BDE	Bromierte Diphenylether
BfG	Bundesanstalt für Gewässerkunde
BG	B estimmungs g renze ²⁰
ВРА	Bisphenol A
BWP	B ewirtschaftungs p lan
CIS Datenbank	Cross-Instituational Screening database (DE: Institutionsübergreifende Screening-Datenbank)
Duccinaum	(BE: Institutions about the internal barening batteribank)
DAV-Tool	Data Aggregation and Visualisation tool (DE: Datenaggregierungs- und Visualisierungstool)
DEET	D iethyl t oluamid
DEHP	D iethylhexylphthalat
DIPE	Diisopropylether
DNOC	Di-Nitro-ortho-Cresol
DTPA	Diethylentriaminpentaessigsäure (Acid)
Eawag	E idgenössische A nstalt für W asserversorgung, A bwasserreinigung und G ewässerschutz
EDTA	Ethylendiamintetraessigsäure (Acid)
EPs	Emerging Pollutants (DE: Neuartige Schadstoffe)
ETBE	Ethyl-tert-butylether
EU	Europäische Union
FGG	F luss g ebiets g emeinschaft

 $^{^{20}}$ Definitionen zu Bestimmungsgrenze und Meldegrenze (in NL verwendet) können dem $\underline{\text{IKSR-Fachbericht Nr. 293}}$ (Anlage 4) entnommen werden.

Abkürzung	Bedeutung
GC/MS	Kombinationsmethode der chemischen Analytik aus G as c hromatographie und M assen s pektrometrie
GSchV	G ewässer sch utz v erordnung
H4PFOS	1 H , 1H, 2H, 2H- P er f luor o ctyl s ulfonat
НСВ	H exa c hlor b enzol
HCBD	H exa c hlor b uta d ien
нсн	H exa c hlorcyclo h exan
HPFHpA	7 H -Dodeca f luor h e p tanoat (A cid)
HRMS	H igh R esolution M ass S pectrometry (DE: Hochauflösende Massenspektrometrie)
IAWR	Internationale Arbeitsgemeinschaft der Wasserwerke im Rheineinzugsgebiet
IKSR	Internationale Kommission zum Schutz des Rheins
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry (DE: Internationale Union für reine und angewandte Chemie)
IWAP	Internationaler Warn- und Alarmplan
JD	J ahres d urchschnittskonzentration
LANUV-NRW	Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz Nordrhein- Westfalen
LC	Liquide Chromatography (DE: Flüssigchromatographie)
LfU Bayern	Landesamt f ür U mwelt Bayern
LUBW	Landesanstalt für Umwelt Baden-Württemberg
Max	Max imal
МСРА	2-Methyl-4-chlorphenoxyessigsäure (Acid)
MS ¹	Massenspektren des ersten Spektrometers
MS ²	Massenspektren des zweiten Spektrometers (Fragmentmassen, auch als MS/MS bezeichnet)
МТВЕ	Methyl-tert-butylether
MW	Mittelwert
NGO	Non-Governmental Organisation (DE: Nichtregierungsorganisation)
NTA	Nitrilotriessigsäure (Acid)
NTS	Non-Target-Screening

Abkürzung	Bedeutung
PAK	Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe
РСВ	Polychlorierte Biphenyle
PFHpA	Perfluorheptanoat (Acid)
PFHxA	Perfluorhexanoat (Acid)
PFHxS	Perfluorhexylsulfonat
PFBA	Perfluorbutanoat (Acid)
PFBS	Perfluorbutylsulfonat
PFC	Polyfluorierte Verbindungen (Compounds) (heute: PFAS)
PFDA	Perfluordecanoat (Acid)
PFDoA	Perfluordodecanoat(Acid)
PFDS	Perfluordecylsulfonat
PFNA	Perfluornonanoat (Acid)
PFOA	Perfluoroctanoat (Acid)
PFOS	Perfluoroctylsulfonat
PFOSA	Perfluoroctylsulfonsäureamid
PFPA	Perfluorpentanoat (Acid)
PFTA	Perfluortetradecanoat (Acid)
PFUnA	Perfluorundecanoat (Acid)
PVC	Polyvinylchlorid
QA/QC	Q uality A ssurance/ Q uality C ontrol (DE: Qualitätsabsicherung/Qualitätskontrolle)
QN-V D	Deutscher Qualitätsnorm-Vorschlag
RL	Richtlinie
RT	Retention Time (DE: Retentionszeit)
RWS	R ijkswater s taat
SMP	Sedimentmanagementplan
SR	Systematische Rechtssammlung (der Schweiz)
TEP	Phosphorsäuretriethylester
TIBP	Phosphorsäuretriisobutylester
ТВЕР	Tris-butoxyethylphosphat
ТСРР	Tris-(2-chlorisopropyl)-phosphat
TDCP	Tris(1,3-dichlor-isopropyl)phosphat
TNBP	Tri-n-butylphosphat

Abkürzung	Bedeutung
TPP	Phosphorsäuretriphenylester
ТРРО	T ri p henyl p hosphin o xid
UBA	U mwelt b undes a mt
UQN	U mwelt q ualitäts n orm
WRRL	Wasserrahmenrichtlinie
ZHK	Zulässige Höchstkonzentration
zv	Z iel v orgabe
zw	Z ielwert