

1

WESENTLICHE ERGEBNISSE AUS DEM ARW-UNTERSUCHUNGS- PROGRAMM 2017

Michael Fleig und Heinz-Jürgen Brauch

DVGW-Technologiezentrum Wasser (TZW), Karlsruhe

Carsten K. Schmidt

*Arbeitsgemeinschaft Rhein-Wasserwerke e. V. (ARW),
Köln*

1.1 Einleitung

Die ARW führt seit vielen Jahren ein umfangreiches Untersuchungsprogramm mit Unterstützung ihrer Mitgliedsunternehmen durch, in dem eine Vielzahl von physikalisch-chemischen und mikrobiologisch-hygienischen Parametern bestimmt werden. Aufgabe dieses Gewässermonitorings an Mittel- und Niederrhein, insbesondere an den Entnahmestellen der Wasserwerke, ist es, auf technisch-wissenschaftlicher Grundlage Daten zu erheben, auszuwerten und auf Einhaltung der im Europäischen Fließgewässermemorandum (ERM) festgelegten Zielwerte für eine gute Wasserbeschaffenheit hin zu überprüfen. Die Daten und Auswertungen dienen auch dazu, das Risikomanagement der Mitgliedwerke an Rhein und Main zu unterstützen, um mögliche Gefährdungen und Risiken für die Rohwasserentnahme und Trinkwasserversorgung im Sinne des Vorsorgeprinzips soweit wie möglich zu reduzieren.

Das ARW-Untersuchungsprogramm wird seit Jahren innerhalb der IAWR für das gesamte Rheineinzugsgebiet abgestimmt. Es berücksichtigt fortlaufend neue Erkenntnisse aus Forschung und Wissenschaft, insbesondere die zunehmende Bedeutung von Spurenstoffen für die Gewässer. Im wissenschaftlichen Beirat der ARW werden regelmäßig die Messdaten und die daraus erhaltenen Erkenntnisse diskutiert und falls erforderlich Änderungen und Ergänzungen bei den Parametern beschlossen.

Den Mitgliedswerken und ihren Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern sowie allen Kolleginnen und Kollegen, die am ARW-Messprogramm bei Probenahme, Bestimmung der Parameter, Dokumentation und Auswertung der Daten beteiligt waren, wird an dieser Stelle für ihre aktive Unterstützung herzlich gedankt.

1.2 Wasserführung von Rhein und Main 2017

Im Vergleich zu den Vorjahren waren die Abflüsse 2017 an den Pegeln Mainz, Köln und Wesel geringer und im Vergleich zu den langjährigen Daten unterdurchschnittlich, was sich in der Darstellung in Bild 1.1 zeigt. Die Abflussganglinien für die Messstellen Biebesheim/Rhein (Bild 1.2), Köln/Rhein (Bild 1.3) und Bischofsheim/Main (Bild 1.4) zeigen dies deutlich. Lediglich durch ergiebige Niederschläge im vierten Quartal 2017 konnten die Wasserführungen insgesamt noch zulegen und lagen somit im Vergleich zu den Jahren 1996 und 2003 noch etwas höher.

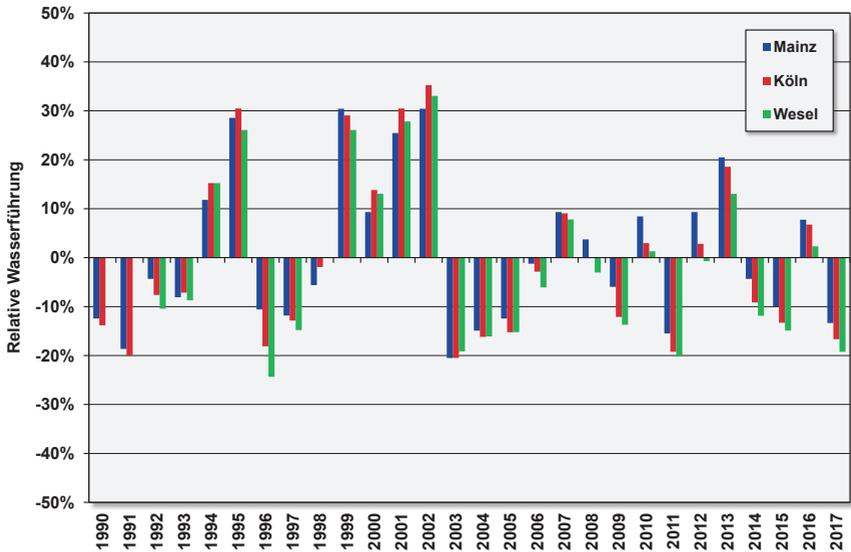


Bild 1.1: Prozentuale Abweichungen der mittleren Abflüsse am Rhein vom langjährigen Mittelwert für die Jahre 1990 - 2017

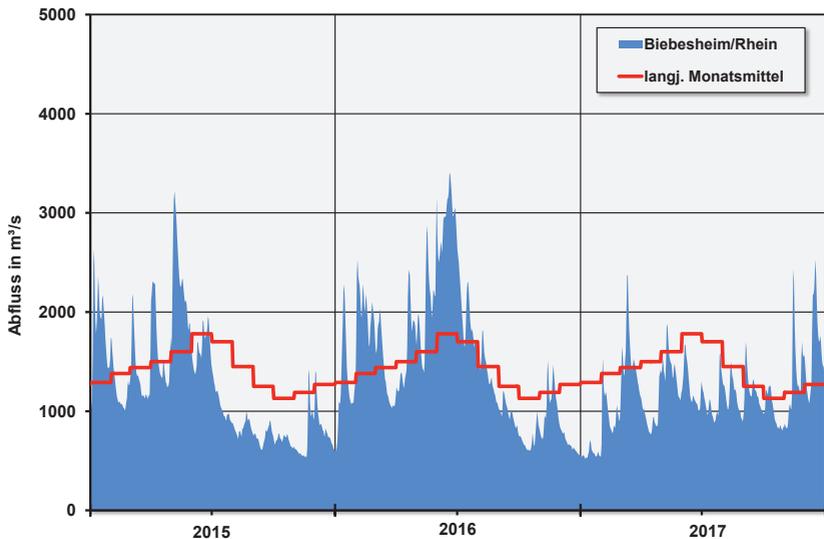


Bild 1.2: Abflussganglinien an der Messstelle Biebesheim/Rhein (2015 – 2017)

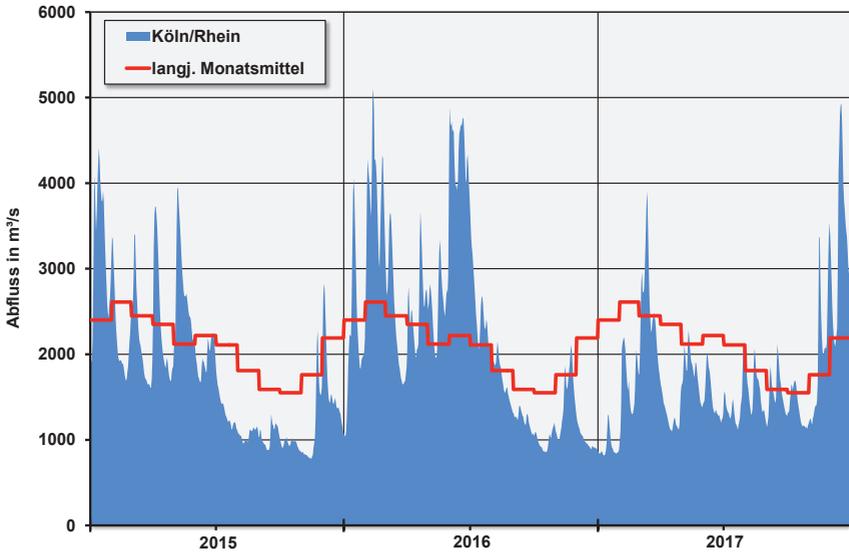


Bild 1.3: Abflussganglinien an der Messstelle Köln/Rhein (2015 – 2017)

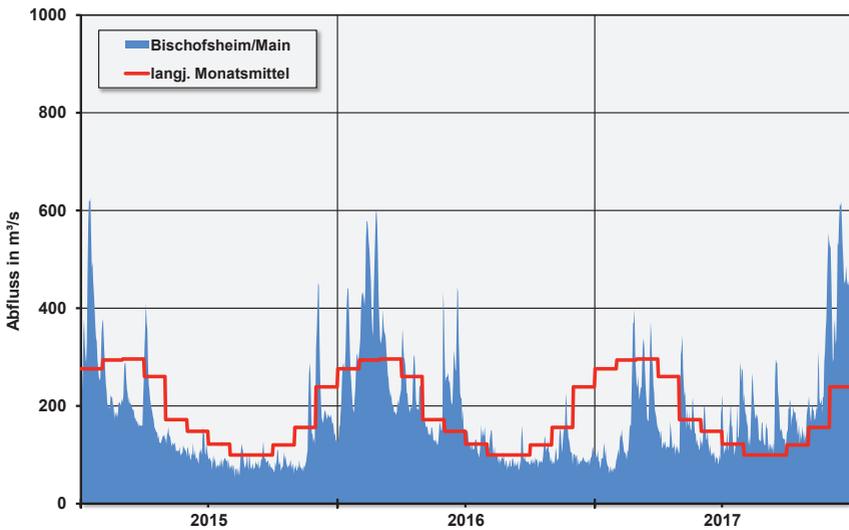


Bild 1.4: Abflussganglinien an der Messstelle Bischofsheim/Main (2015 – 2017)

In den Bildern 1.5 und 1.6 sind ergänzende Auswertungen bezüglich der monatlichen Abflüsse über ca. 30 Jahre dargestellt. Während am Oberrhein an der Messstelle Karlsruhe die Monate Mai, Juni und Juli über einen längeren Zeitraum die höchsten monatlichen Abflüsse aufweisen (u. a. aufgrund der Schneeschmelze in den Alpen und der großen Bedeutung der alpinen Zuflüsse), werden am Pegel Rees am Niederrhein die höchsten Abflüsse in den Wintermonaten zwischen Dezember und März aufgezeichnet.

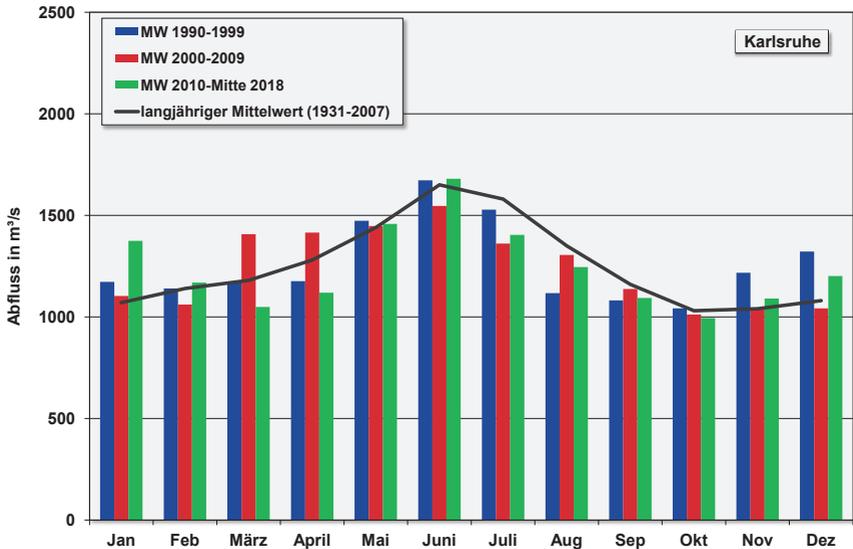


Bild 1.5: Monatliche Abflusswerte am Pegel Karlsruhe (1990 – 2018)

Bei beiden Messstellen sind die geringsten Abflüsse in den Monaten September und Oktober festzustellen. Auch bei lang anhaltender Trockenheit ist die Rohwasserentnahme zur Trinkwassergewinnung entlang des Rheins nicht gefährdet, da die Unterspeicher gut gefüllt sind und die Grundwasserressourcen sehr viel langsamer auf fehlende Niederschläge reagieren. Auch länger anhaltende Trockenperioden bereiten daher den Wasserwerken am Rhein weder in quantitativer noch in qualitativer Hinsicht ernsthafte Probleme.

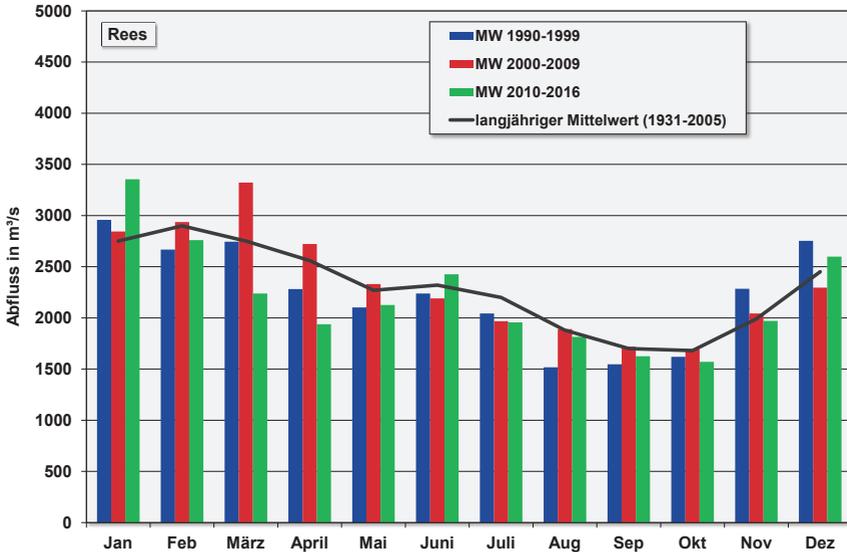


Bild 1.6: Monatliche Abflusswerte am Pegel Rees (1990 – 2016)

1.3 Allgemeine und anorganische Messgrößen

Zu den für die Wasserversorgung relevanten Parametern zählen **Wassertemperatur, Sauerstoffgehalt, elektrische Leitfähigkeit, pH-Wert** und die Konzentrationen von **Chlorid, Sulfat und Nitrat** sowie von **Ammonium**. Langjährige Ergebnisse sind beispielhaft in Bild 1.7 für die **Wassertemperaturen** im Rhein an der Messstelle Wesel und die **Sauerstoffgehalte** in Bild 1.8 an der Messstelle Biebesheim dargestellt. Typisch für ein Fließgewässer wie den Rhein sind die saisonalen Schwankungen der Wassertemperaturen sowie die der Sauerstoffgehalte, die von der Löslichkeit von O₂ maßgeblich beeinflusst werden und von der Wassertemperatur abhängig sind. Bei höheren Wassertemperaturen (> 20 °C) gehen die Sauerstoffgehalte erheblich zurück, was bei Zahlenwerten von < 6 mg/L bzw. < 4 mg/L für viele Fischarten kritisch ist. Der ERM-Zielwert von mindestens 8 mg/L wird meist nur an wenigen heißen Tagen im Jahr unterschritten.

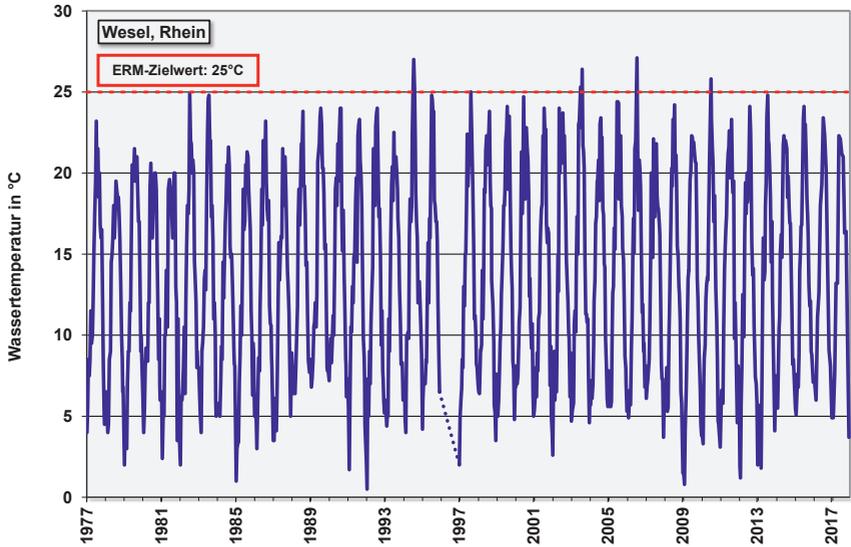


Bild 1.7: Wassertemperaturen im Rhein an der Messstelle Wesel (1977 – 2017)

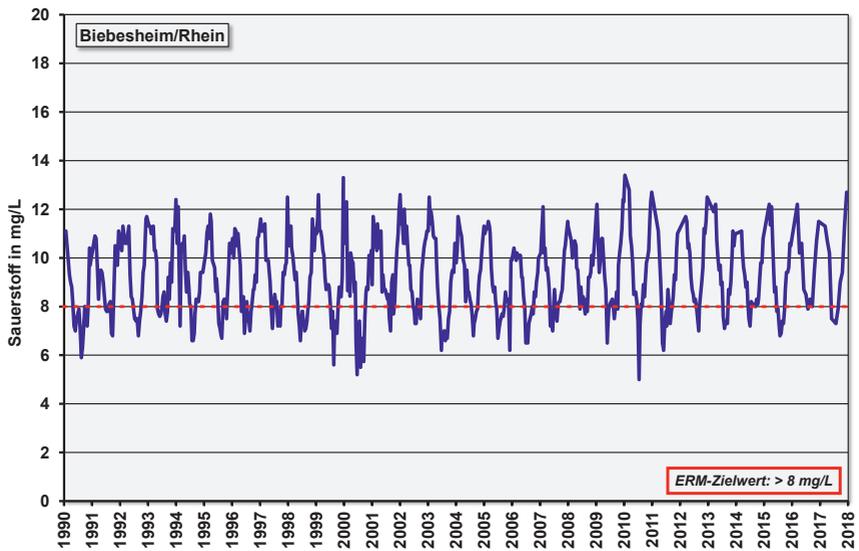


Bild 1.8: Sauerstoffgehalte im Rhein an der Messstelle Biebesheim (1990 – 2017)

Die **Chlorid**-Konzentrationen und -Frachten liegen in den vergangenen Jahren trotz gewisser Schwankungen der Zahlenwerte auf einem weitgehend konstanten Niveau. Der ERM-Zielwert von 100 mg/L für Chlorid wurde an den ARW-Messstellen bis auf wenige Ausnahmen am Niederrhein eingehalten (Tabelle 1.1). Die Chlorid-Frachten (Bild 1.9) sind erwartungsgemäß am Niederrhein an der Messstelle Wesel am höchsten, da Chlorid sich im Fließgewässer konservativ verhält und zahlreiche Einleitungen von Nebenflüssen und Kläranlagen die transportierten Chlorid-Mengen zum Teil deutlich erhöhen. Insbesondere zwischen Koblenz und Köln durch die höher belastete Mosel und im Abschnitt zwischen Köln und Wesel ist ein erheblicher Anstieg festzustellen, der in Nordrhein-Westfalen auf die Einleitung von stark salzhaltigen Grubenwässern zurückzuführen ist.

Die **Nitrat**-Konzentrationen im Rhein und an den ARW-Messstellen liegen relativ niedrig und deutlich unterhalb des ERM-Zielwertes von 25 mg/L. Wie in Bild 1.10 ersichtlich ist, werden Mittelwerte von Nitrat an den ARW-Messstellen von etwa 10 mg/L errechnet, während die Maximalwerte um etwa den Faktor 1,5 höher liegen. Auch die Nitrat-Gehalte im Rhein sind von der Wassertemperatur abhängig, da die biologische Nitrat-Entfernung in Kläranlagen bei höheren Wassertemperaturen einen deutlich höheren Wirkungsgrad aufweist. Im Winter liegen daher die Nitrat-Konzentrationen deutlich über den Werten im Sommer.

Ein wichtiger Qualitätsparameter war in der Vergangenheit **Ammonium**, da erhöhte NH_4^+ -Konzentrationen maßgeblich den Sauerstoffhaushalt eines Gewässers negativ beeinflussen. Infolge des Ausbaus der Kläranlagen und der verbesserten Abwasserreinigung sind die Ammonium-Konzentrationen an den ARW-Messstellen schon vor dem Jahr 2000 deutlich gesunken und liegen heute mit Ausnahme der Entnahmestelle Wesel (Bild.1.11) unterhalb des ERM-Zielwertes von 0,3 mg/L. Die Messstelle Wesel wird, wie bekannt, erheblich durch die Emscher beeinflusst, die insbesondere die Abwässer des nördlichen Ruhrgebiets aufnimmt und in der Flusskläranlage an der Mündung der Emscher in den Rhein nach dem Stand der Technik reinigt.

Weitere Messdaten für die allgemeinen und anorganischen Parameter sowie für Schwermetalle und Spurenelemente sind in den Tabellenanhängen in diesem Jahresbericht enthalten.

Tabelle 1.1: Mittel- und Maximalwerte der Chlorid-Konzentrationen (2015 - 2017) - Angaben in mg/L

ERM-Zielwert: 100 mg/L	2015		2016		2017	
	Mw.	Max.	Mw.	Max.	Mw.	Max.
Biebesheim	25	36	23	33	25	34
Mainz	32	48	28	41	31	48
Wiesbaden	30	45	26	39	31	47
Koblenz	33	48	29	41	36	55
Köln	57	86	60	95	73	125
Benrath	67	90	66	107	78	118
Düsseldorf-Flehe	55	77	54	78	63	107
Wittlaer	59	79	-	-	67	111
Wesel	89	160	83	172	98	173
Frankfurt/Main	51	61	45	58	50	86
Mainz-Kastel/Mainfahne	52	82	50	72	55	92

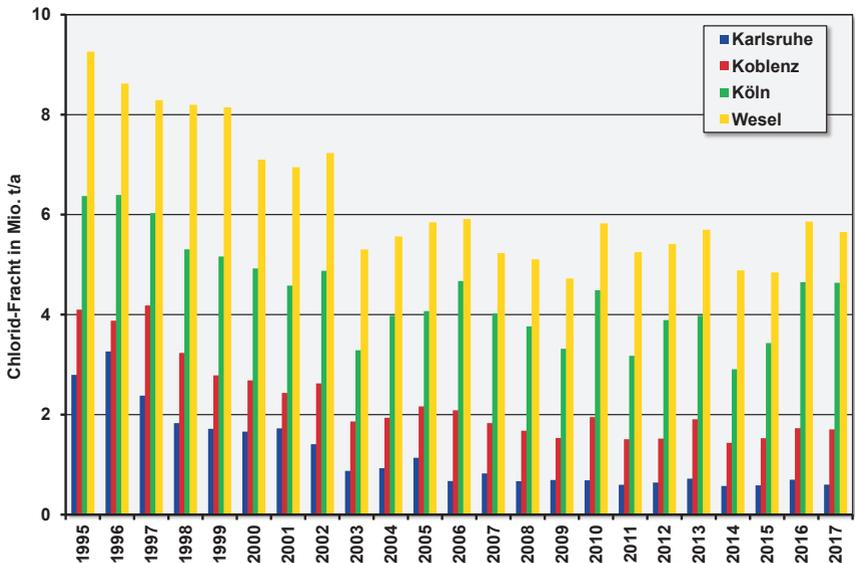


Bild 1.9: Chlorid-Frachten im Rhein (1995 – 2017)

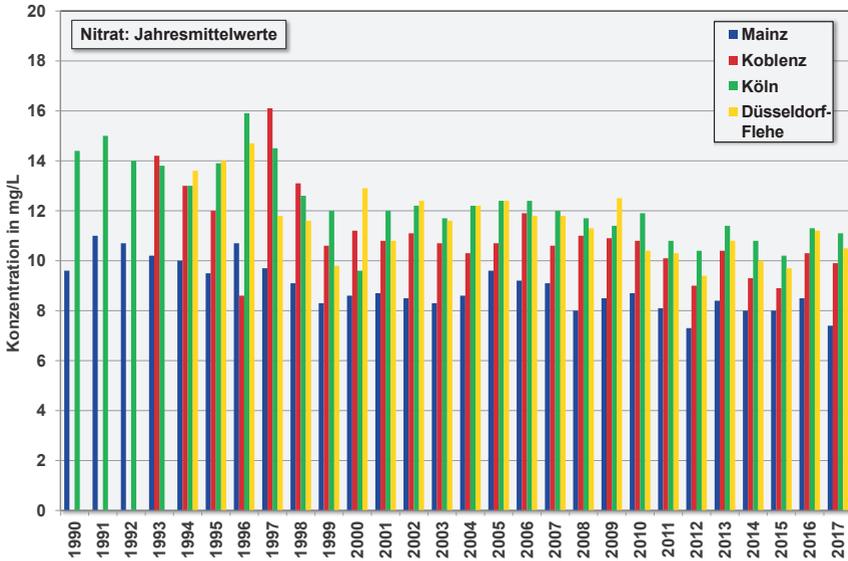


Bild 1.10: Nitrat-Jahreswerte in Mittel- und Niederrhein (1990 – 2017)

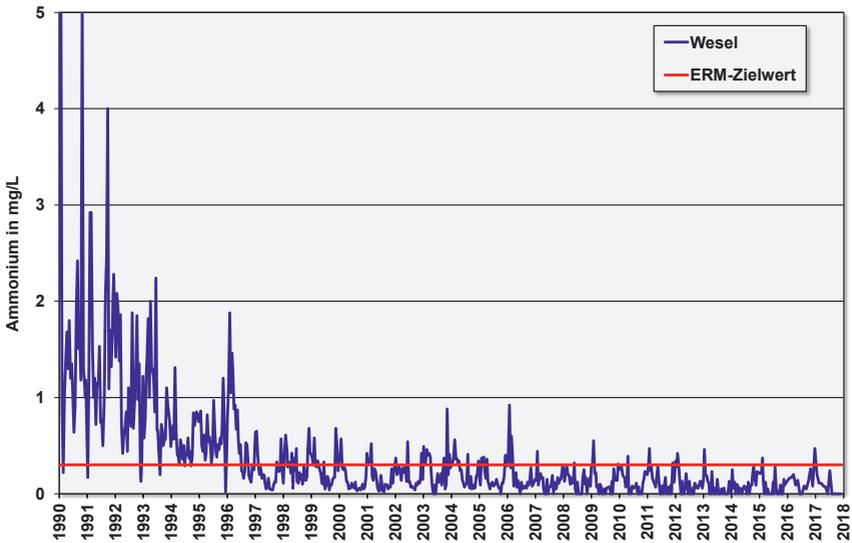


Bild 1.11: Ammonium-Konzentrationen an der Messstelle Wesel (1990 – 2017)

1.4 Summarische Messgrößen

Die im Rahmen der ARW-Untersuchungen bestimmten Parameter TOC, DOC, SAK (254), AOX und AOS sind wichtige Indikatoren für die organische Belastung von Fließgewässern und zeigen über längere Zeiträume Veränderungen der Gewässerbeschaffenheit an. In den letzten Jahren ist die Bedeutung dieser summarischen Parameter für die Beurteilung von Gewässern jedoch deutlich zurückgegangen.

Für die Parameter **TOC** und **DOC** wurden in den letzten Jahren insbesondere in 2016 und 2017 häufiger Überschreitungen der ERM-Zielwerte von 4 mg/L (TOC) und 3 mg/L (DOC) an Niederrhein und Main festgestellt. Dies lässt sich zum einen auf Änderungen der Probenahmeart zurückführen, da seit 2016 Stichproben entnommen und gemessen werden (früher arbeitstägliche Sammelproben über 28 Tage). Andererseits werden bei Niederschlagsereignissen zusätzlich erhebliche Mengen an natürlichen und anthropogenen Stoffen über Kläranlagen, Regenwasserüberläufe, Abschwemmungen etc. in den Rhein eingetragen, so dass die TOC- und DOC-Werte in der Regel kurzfristig stark ansteigen. Die längerfristige Auswertung der TOC- und DOC-Daten entlang des Rheins lässt aber erkennen, dass insgesamt keine Verschlechterung der Situation trotz kurzfristiger Erhöhungen der TOC- und DOC-Konzentrationen erkennbar ist.

Die ERM-Zielwerte betragen für **AOX** 25 µg/L und für **AOS** 80 µg/L und werden an Mittel- und Niederrhein seit vielen Jahren durchweg eingehalten. Lediglich im Untermain werden aufgrund der höheren Abwasserbelastungen in einzelnen Proben Überschreitungen des AOS-Zielwertes festgestellt. Seit dem Jahr 1990 bzw. 1993 sind die AOX- und AOS-Jahresmittelwerte trotz gewisser Schwankungen zurückgegangen, wie in den Bildern 1.12 und 1.13 anhand der Jahresmittelwerte zu erkennen ist.

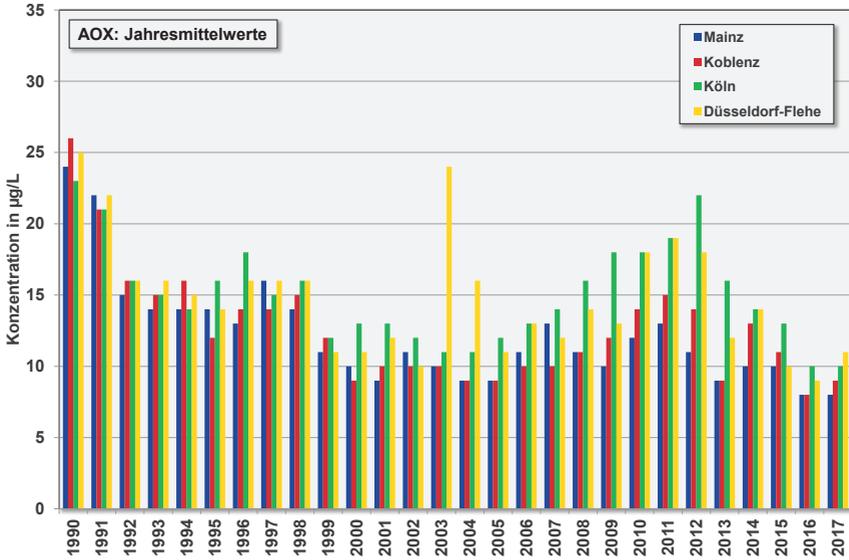


Bild 1.12: AOX-Jahresmittelwerte in Mittel- und Niederrhein (1990 – 2017)

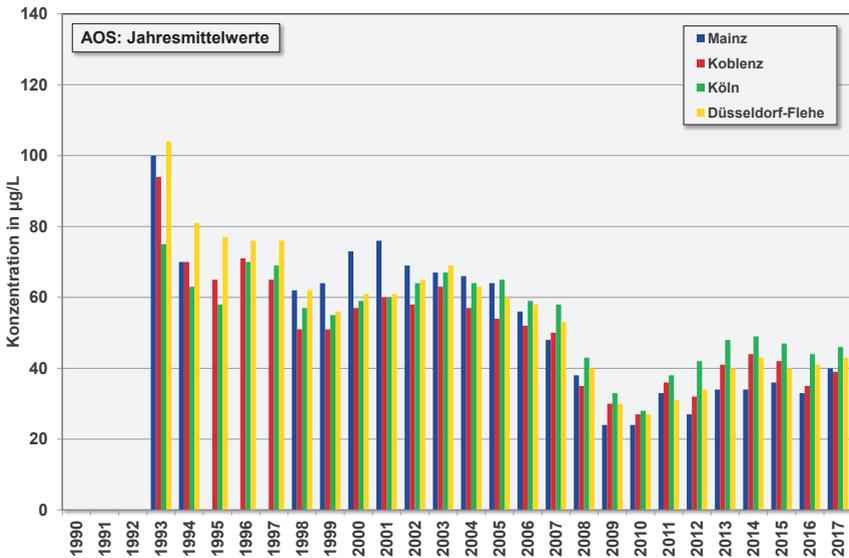


Bild 1.13: AOS-Jahresmittelwerte in Mittel- und Niederrhein (1993 – 2017)

Der Rückgang der AOX- und AOS-Konzentrationen und -Frachten im Rhein-Einzugsbiet ist vor allem auf geringere Emissionen aus industriellen und kommunalen Kläranlagen zurückzuführen, wobei insbesondere die zunehmend geringere Bedeutung von Chlor in der chemischen Industrie für den Parameter AOX und die bessere biologische Abbaubarkeit von organischen Schwefelverbindungen für den Parameter AOS verantwortlich sind.

1.5 Organische Spurenstoffe

In den vergangenen Jahren haben Anzahl und Vielfalt der bei Gewässeruntersuchungen bestimmten organischen Spurenstoffe deutlich zugenommen. Insbesondere neue Möglichkeiten der analytischen Messtechnik (z. B. hochauflösende Massenspektrometrie), systematische Recherchen in Stoffdatenbanken, Forschungs- und Entwicklungsvorhaben sowie nationale und EU-Vorgaben und öffentliche Diskussionen über negative Einflüsse von Spurenstoffen auf die aquatische Umwelt haben dazu geführt, dass fast täglich in den Medien und in Fachkreisen über neue Stoffe und deren Relevanz diskutiert wird. Aus Sicht der Wasserwerke am Rhein sind vor allem diejenigen Spurenstoffe von Bedeutung, die aufgrund ihrer physikalisch-chemischen und biologischen Stoffeigenschaften, unabhängig von ihrer Toxizität, bis ins Rohwasser vordringen können. Derartige Spurenstoffe zeichnen sich durch eine hohe Persistenz (fehlende oder schlechte mikrobielle Abbaubarkeit), hohe Mobilität und Wasserlöslichkeit und eine geringe Entfernbarkeit bei natürlichen Prozessen (Uferfiltration, Bodenpassage) aus. Zusätzliche Kriterien sind hohe Produktions- und Verbrauchsmengen, überwiegende Anwendung in wässrigen Lösungen sowie schlechte Entfernraten bei der Abwasserbehandlung.

Aus historischen Gründen haben sich rechtliche und gesetzliche Regelungen sowohl national als auch EU-weit unterschiedlich entwickelt. Derzeit existieren für Zulassung, Bewertung, Monitoring etc. zum Teil unterschiedliche Anforderungen und Regelungen für spezifische Stoffe:

- Pflanzenschutzmittel (Pestizide) mit relevanten und nicht relevanten Metaboliten sowie Biozid-Produkte
- Arzneimittelwirkstoffe und Metaboliten/Transformationsprodukte
- Lebensmittel- und Futtermittel-Zusatzstoffe
- Industriechemikalien (REACH)

Die meisten der in Gewässern analysierten Spurenstoffe gehören zu den Industriechemikalien wie z. B. Lösemittel, synthetische Komplexbilder, Korrosionsinhibitoren, per- und polyfluorierte Verbindungen, Weichmacher, Flammschutzmittel und viele andere mehr.

Pflanzenschutzmittel (PSM) und PSM-Metaboliten

Seit Mitte der 80er Jahre beschäftigen sich die Wasserversorger im Rhein-Einzugsgebiet mit der Bestimmung und dem Vorkommen von PSM und PSM-Metaboliten in Oberflächen-, Grund-, Roh- und Trinkwässern. In den größeren Fließgewässern wie Rhein, Main, Mosel und Ruhr sowie Elbe und Donau sind die PSM-Konzentrationen vergleichsweise niedrig und liegen in der Regel deutlich unterhalb des ERM-Zielwertes von 0,1 µg/L. Lediglich die Maximalwerte von einigen Wirkstoffen und Metaboliten weisen während und kurz nach der Anwendungsperiode erhöhte Gehalte in den Fließgewässern auf, wie aus Tabelle 1.2 für das Kalenderjahr 2017 ersichtlich ist.

Tabelle 1.2: Maximalwerte von PSM und PSM-Metaboliten an den Messstellen Mainz, Köln und Düsseldorf sowie Frankfurt/Main (2017) - Angaben in µg/L

ERM-Zielwert jeweils 0,1 µg/L	Mainz	Köln	Düsseldorf	Frankfurt
Parameter	Max	Max	Max	Max
Chloridazon-desphenyl (M)	0,05	0,05	0,06	0,27
Chlortoluron	0,03	0,05	0,04	0,10
Diuron	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01
Glyphosat	0,06	0,07	0,05	0,06
AMPA (M)	0,22	0,42	0,43	0,71
Isoproturon	0,01	0,02	0,02	0,01
Metazachlor	0,01	0,02	0,01	0,08
Metazachlor-C-Metabolit (M)	0,03	0,21	0,18	0,28
Metazachlor-S-Metabolit (M)	0,02	0,24	0,23	0,30
Metolachlor	0,01	0,03	< 0,01	0,04
Metolachlor-C-Metabolit (M)	0,02	0,03	0,03	0,11
Metolachlor-S-Metabolit (M)	0,04	0,06	0,05	0,18
Dimethylsulfamid (DMS) (M)	0,03	0,03	0,04	0,04
Terbutylazin	< 0,01	< 0,01	< 0,05	0,16

An den ARW-Messstellen werden schon seit vielen Jahren PSM-Metaboliten wie **Desphenylchloridazon**, **Metazachlor-C-Metabolit** und **Metazachlor-S-Metabolit** sowie **AMPA** (Aminomethylenphosphonsäure = Metabolit von Glyphosat) in zum Teil erhöhten Konzentrationen nachgewiesen. Obwohl Glyphosat das in Deutschland und Europa am häufigsten eingesetzte Pflanzenschutzmittel ist, liegen nur wenige Befunde oberhalb der Bestimmungsgrenze (BG = 0,01 µg/L) vor. Grund für die geringen Glyphosat-Konzentrationen in den Gewässern sind die geringe Mobilität und hohe Sorption an Böden sowie die vergleichsweise rasche Transformation zu AMPA. AMPA tritt in Fließgewässern in erhöhten Konzentrationen auf, da noch andere Quellen wie z. B. Phosphonate als Vorläufersubstanzen und weitere Eintragspfade wie Kläranlagen zu berücksichtigen sind.

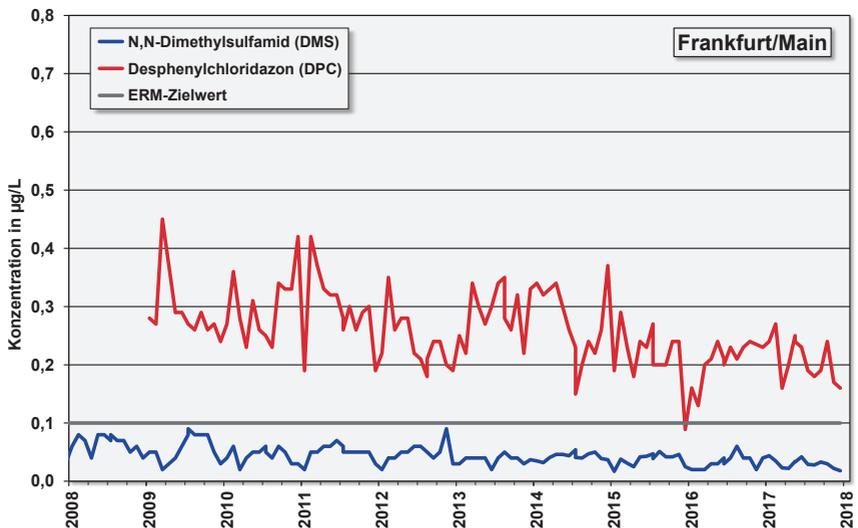


Bild 1.14: Desphenylchloridazon (DPC)- und N,N-Dimethylsulfamid (DMS)-Konzentrationen im Main bei Frankfurt (2008 – 2017)

Erhöhte **Desphenylchloridazon**-Gehalte > 0,1 µg/L sind seit Jahren im Main festzustellen, da im Main-Einzugsgebiet noch verbreitet Zucker- und Futterrüben angebaut werden und nach wie vor Chloridazon als Herbizid eingesetzt wird, welches relativ rasch zu Desphenylchloridazon (DPC) abgebaut und ausgewaschen wird (Bild 1.14). Die Wirkstoffe Metazachlor und Metolachlor werden überwiegend

im Raps- bzw. im Maisanbau eingesetzt; die Carboxylat (C)- und Sulfonat (S)-Metaboliten sind vergleichsweise persistent und mobil und werden leicht in die Oberflächengewässer eingetragen.

Weitere bekannte und häufig in der Öffentlichkeit diskutierte Wirkstoffe wie Sulfonylharnstoffe-Derivate, Neonicotinoide (Thiachlopid, Clothianidin u. a.), Carbamate, Phosphorsäureester etc. werden aufgrund der vergleichsweise geringen Anwendungsmengen, der fehlenden Stabilität und leichten mikrobiellen Abbaubarkeit sowie ihrer zum Teil hohen Sorption an Feststoffen nicht oder nur in geringem Maße in Oberflächengewässern nachgewiesen. Wegen der großen Verdünnung in den Nebenflüssen und im Rhein ist zu erwarten, dass die genannten Wirkstoffe mit ihren Metaboliten lediglich im unteren ng/L-Bereich auftreten können und somit keine Bedeutung für die Trinkwassergewinnung entlang des Rheins aufweisen.

Arzneimittelwirkstoffe (AMW) und AMW-Metaboliten/Transformationsprodukte

Einer groben Abschätzung des Umweltbundesamtes nach sind derzeit etwa 2300 Arzneimittelwirkstoffe bekannt, wobei die Anzahl von Metaboliten (im Körper gebildet) und Transformationsprodukte (in der Umwelt gebildet) sicherlich die Anzahl der Wirkstoffe erheblich übertrifft. Wichtige Kriterien für die Auswahl der im ARW-Untersuchungsprogramm ausgewählten Wirkstoffe sind hohe Persistenz und Mobilität sowie hohe Verordnungsmengen. Berücksichtigt werden fortlaufend auch die Entwicklungen im Arzneimittelsektor, da regelmäßig neue Wirkstoffe auf den Markt kommen und ältere Wirkstoffe wie z. B. Carbamazepin, Bezafibrat und Sulfamethoxazol zunehmend an Bedeutung verlieren.

Im Kalenderjahr 2017 wurden bis zu etwa 50 Arzneimittelwirkstoffe und Metaboliten/Transformationsprodukte einschließlich der Röntgenkontrastmittel (RKM) an den Hauptmessstellen Mainz, Köln, Düsseldorf und Frankfurt/Main in jeweils 28-täglichen Stichproben untersucht. Abhängig von den spezifischen Stoffeigenschaften und den Verordnungsmengen werden regelmäßig nicht nur die Wirkstoffe, sondern auch Metaboliten und die in der aquatischen Umwelt gebildeten Transformationsprodukte nachgewiesen. In Tabelle 1.3 sind die Maximalwerte von wichtigen Pharmakawirkstoffen und Metaboliten/Transformationsprodukten aufgeführt.

Tabelle 1.3: Maximalkonzentrationen von Pharmaka-Wirkstoffen und Metaboliten/Transformationsprodukten an den Messstellen Mainz, Köln und Düsseldorf sowie Frankfurt/Main (2017) – Angaben in µg/L

ERM-Zielwert jeweils 0,1 µg/L	Mainz	Köln	Düsseldorf	Frankfurt
Parameter	Max	Max	Max	Max
Atenolol	< 0,01	0,02	0,01	0,02
Atenololsäure (M)	0,09	0,14	0,15	0,24
Bezafibrat	0,01	0,02	0,02	0,06
Carbamazepin	0,05	0,07	0,08	0,12
10,11-Dihydro-10,11-dihydroxycarbamazepin (M)	0,08	0,12	0,11	0,20
Diclofenac	0,10	0,14	0,17	0,31
Gabapentin	0,23	0,35	0,43	0,67
Ibuprofen	0,01	0,03	0,04	0,08
Lamotrigin	0,05	0,06	0,07	0,10
Metformin	0,61	1,1	1,1	1,3
Guanylharnstoff (M)	1,9	2,7	3,2	3,8
Metoprolol	0,06	0,14	0,16	0,37
N-Acetyl-4-aminoantipyrin (AAA) (M)	0,18	0,20	0,25	0,40
N-Formyl-4-aminoantipyrin (FAA) (M)	0,18	0,26	0,30	0,60
Oxipurinol	0,71	1,1	1,5	3,2
Sitagliptin	0,13	0,22	0,25	0,39
Sulfamethoxazol	0,04	0,05	0,05	0,07
Valsartan	0,15	0,26	0,35	0,61
Valsartansäure (M)	0,17	0,22	0,23	0,41
Venlafaxin	0,02	0,04	0,04	0,08

Die höchsten Verordnungsmengen weist seit Jahren das Antidiabetikum **Metformin** auf, das in den Kläranlagen überwiegend zum Transformationsprodukt **Guanylharnstoff** abgebaut wird, welches mit Abstand die höchsten Stoffkonzentrationen in den Gewässern erreicht. Ein relativ neuer Wirkstoff ist **Sitagliptin**, das als Mono- oder Kombipräparat mit Metformin ebenfalls gegen Diabetes Mellitus Typ 2 eingesetzt wird und für eine langfristige Therapie entwickelt wurde. Alle drei Stoffe überschreiten den ERM-Zielwert von jeweils 0,1 µg/L zum Teil erheblich (Bild 1.15).

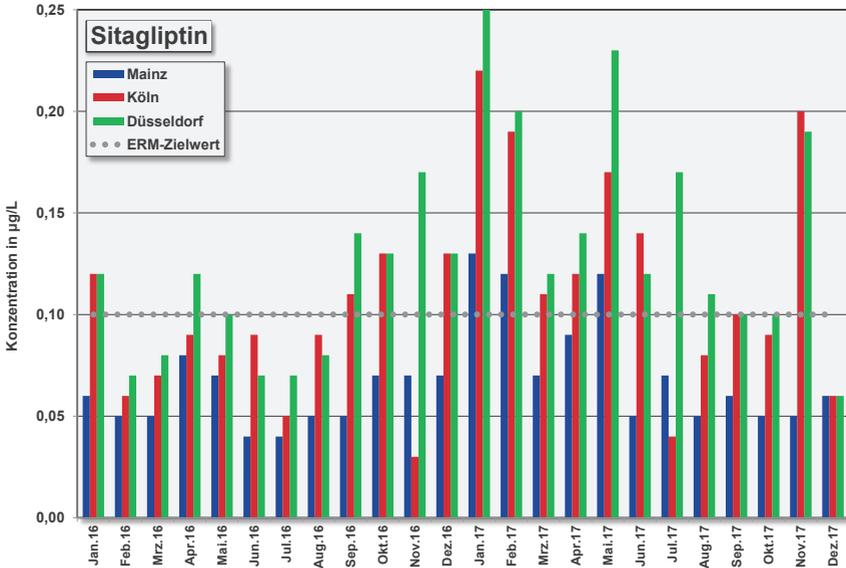


Bild 1.15: Sitagliptin-Konzentrationen im Rhein (2016 – 2017)

Sartane sind in den letzten Jahren häufig in Oberflächengewässern nachgewiesene Wirkstoffe, die Blutdruck senkend wirken, wobei vor allem die Wirkstoffe **Candesartan**, **Telmisartan** und **Valsartan** gefunden werden. Insbesondere für Valsartan sind die Verordnungsmengen in den letzten Jahren erheblich gestiegen, so dass auch das Transformationsprodukt **Valsartansäure** häufig in Wasserproben aus Rhein und Main auftritt (Bild 1.16). Ein vergleichsweise neuer Wirkstoff ist **Oxipurinol**, der reaktive Metabolit des gegen Gicht verordneten Wirkstoffes Allopurinol. Aufgrund der vergleichsweise hohen Verordnungsmengen von Allopurinol liegen die Gewässerkonzentrationen von Oxipurinol, welches aus dem Körper ausgeschieden und in Kläranlagen nur teilweise zurückgehalten wird, in der Regel deutlich über den IAWR-Zielwert von über 0,1 µg/L (Bild 1.17).

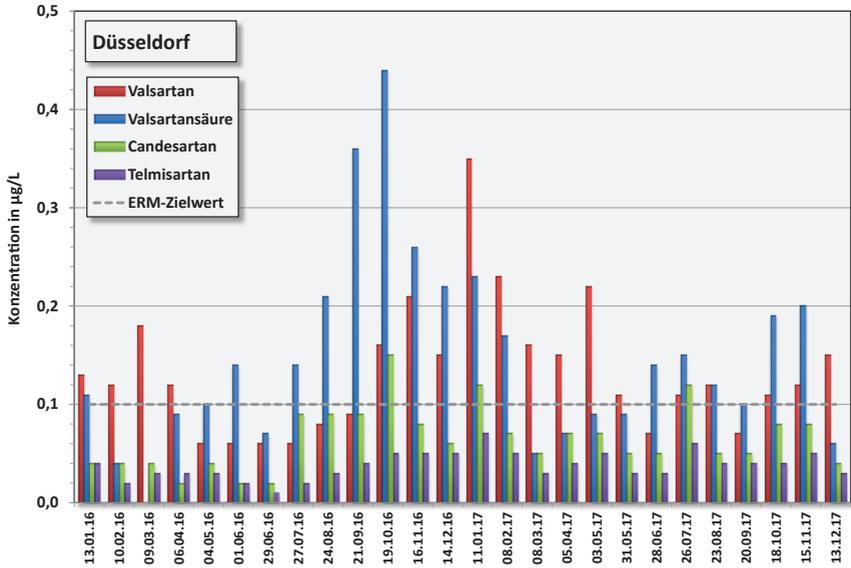


Bild 1.16: Konzentrationen verschiedener Sartane im Rhein bei Düsseldorf (2016 – 2017)

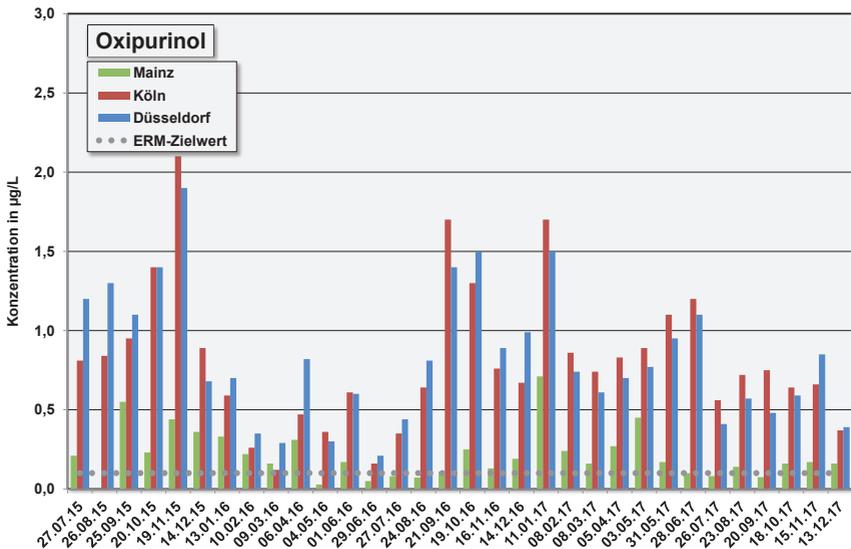


Bild 1.17: Oxipurinol-Konzentrationen im Rhein (2015 – 2017)

Die in Tabelle 1.3 aufgeführten Metaboliten/Transformationsprodukte deuten darauf hin, dass nicht nur die Wirkstoffe, sondern auch die entsprechenden Transformationsprodukte (z. B. Atenololsäure, AAA, FAA u. a.) vergleichsweise höhere Konzentrationen in Rhein und Main aufweisen.

Iodierte Röntgenkontrastmittel (RKM)

Iodierte Röntgenkontrastmittel (RKM) überschreiten seit Jahren vergleichsweise häufig den Zielwert von 0,1 µg/L zum Teil erheblich (Tabelle 1.4). Trotz gewisser Schwankungen der einzelnen Stoffkonzentrationen sind die RKM-Gesamtkonzentrationen und -Frachten in den letzten 15 Jahren weitgehend konstant geblieben (Bild 1.18 und 1.19). Aus Sicht der Trinkwassergewinnung weist die sehr persistente **Amidotrizoesäure** die größte Bedeutung auf, da sie bei der Uferfiltration praktisch nicht entfernt und im Rohwasser gefunden wird. Die RKM Iopamidol, Iomeprol und Iopromid werden zum Teil in der Uferpassage durch biologische-oxidative Transformationsprozesse zu persistenten Verbindungen abgebaut, deren genaue Strukturen häufig noch nicht bekannt sind. Trotz vieler Anstrengungen, die Einträge von RKM in die Gewässer zu reduzieren, kann derzeit noch nicht von der grundlegenden Verbesserung der Situation ausgegangen werden.

Tabelle 1.4: Mittel- und Maximalwerte der RKM-Konzentrationen in Rhein und Main (2017) - Angaben in µg/L

ERM-Zielwert: 0,1 µg/L	Mainz		Köln		Düsseldorf		Frankfurt	
Parameter	Mw.	Max.	Mw.	Max.	Mw.	Max.	Mw.	Max.
Amidotrizoesäure	0,09	0,16	0,21	0,44	0,22	0,46	0,49	1,00
Iohexol	0,06	0,11	0,15	0,32	0,18	0,39	0,22	0,47
Iomeprol	0,31	0,93	0,40	0,66	0,39	0,82	0,40	0,75
Iopamidol	0,21	0,39	0,24	0,48	0,28	0,51	0,42	0,88
Iopromid	0,13	0,21	0,19	0,37	0,18	0,34	0,40	0,82

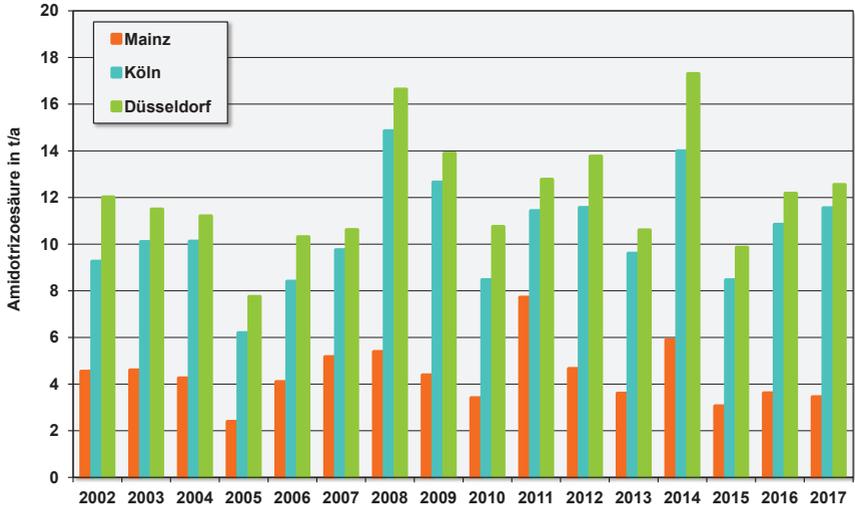


Bild 1.18: Frachten von Amidotrizoesäure im Rhein (2002 – 2017)

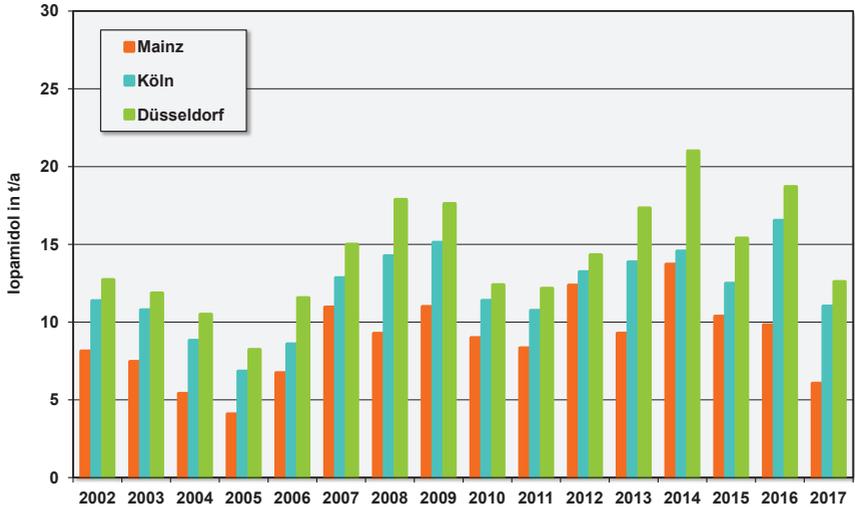


Bild 1.19: Frachten von Iopamidol im Rhein (2002 – 2017)

Industriechemikalien

Industriechemikalien werden generell über die REACH-Verordnung geregelt, während es für Pflanzenschutzmittel (Pestizide), Arzneimittel sowie Lebensmittel- und Futtermittelzusatzstoffe spezifische europäische und nationale Regelungen gibt. Zu den klassischen Industriechemikalien zählen unter anderem **synthetische organische Komplexbilder**, die schon seit Jahren im Fokus der Wasserwerke im Rhein-Einzugsgebiet stehen, da sie zum Teil als trinkwasserrelevant eingestuft werden (z. B. EDTA). Wie die Ganglinien der **EDTA-Konzentrationen** in Bild 1.20 erkennen lassen, gingen die EDTA-Gehalte an den Messstellen Mainz und Düsseldorf zurück, wobei sich in den vergangenen Jahren keine signifikanten Änderungen mehr ergaben. Der ERM-Zielwert liegt seit 2013 bei 1 µg/L und wird an allen ARW-Messstellen zum Teil deutlich überschritten (Tabelle 1.5)

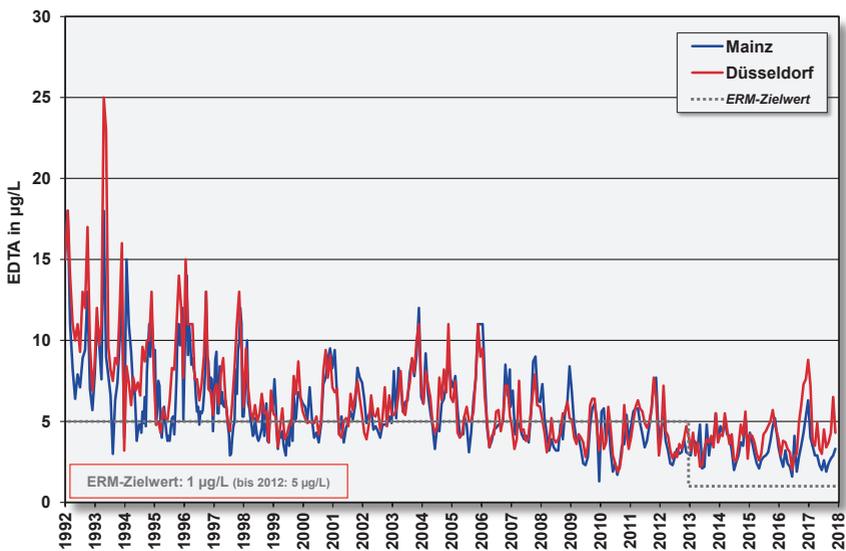


Bild 1.20: EDTA-Konzentrationen an den Messstellen Mainz und Düsseldorf (1992 – 2017)

Tabelle 1.5: Mittel- und Maximalwerte der Konzentrationen von NTA, EDTA und DTPA (2017) – Angaben in µg/L

ERM-Zielwert: 1 µg/L	NTA		EDTA		DTPA	
	Mw.	Max.	Mw.	Max.	Mw.	Max.
Basel	<0,5	<0,5	0,8	1,5	<1	<1
Karlsruhe	<0,5	1,3	2,2	3,7	<1	<1
Mainz	0,7	2,1	3,1	6,3	<1	<1
Koblenz	0,6	2,2	3,9	7,5	1,2	2,7
Köln	<0,5	1,2	5,4	11	<1	1,7
Düsseldorf-Flehe	0,6	1,1	4,7	8,8	<1	1,6
Wittlaer	0,6	1,1	4,7	8,7	<1	2,0
Frankfurt/Main	<0,5	0,7	7,5	13	12	24

In Tabelle 1.5 besonders auffällig ist der Maximalwert für **DTPA** an der Messstelle Frankfurt/Main. Für das Jahr 2017 liegt dieser Wert mit 24 µg/L nochmals über den Werten der Vorjahre (2015: 15 µg/L; 2016: 22 µg/L) und erreicht damit den höchsten hier bisher gemessenen Wert.

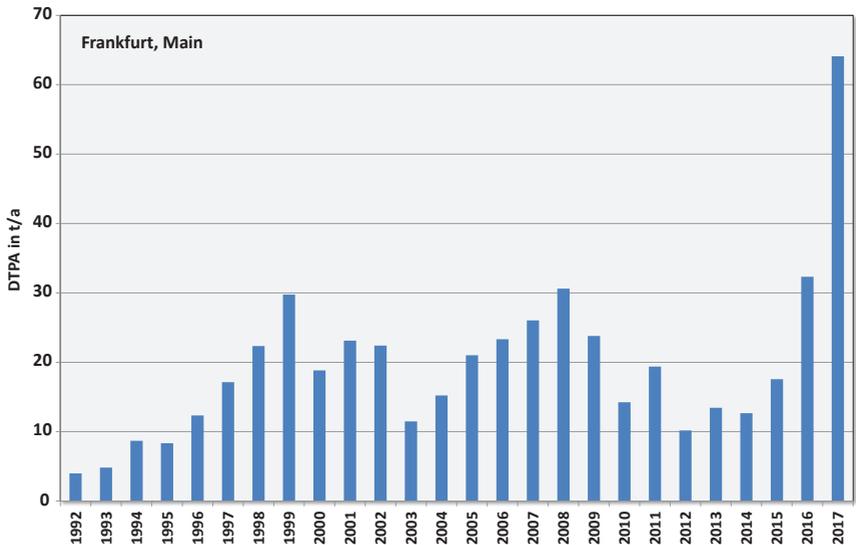


Bild 1.21: DTPA-Frachten an der Messstellen Frankfurt, Main (1992 – 2017)

Die in Bild 1.21 dargestellten DTPA-Frachten zeigen eine deutliche Zunahme der Werte im Berichtsjahr 2017. Mit 64 t DTPA (2017; N=13) liefert nach den Verbesserungen am Oberrhein der Main den Hauptanteil der über den Rhein transportierten DTPA-Mengen. Aus Sicht der Wasserwerke besteht hier ein großer Handlungsbedarf zur Begrenzung der DTPA-Einträge vorrangig aus einer bereits seit langem bekannten Quelle.

Ebenfalls zu den Industriechemikalien zählen die **per- und polyfluorierten Verbindungen** (PFC - jetzt als PFAS bezeichnet), die vor allem durch zahlreiche Grundwasserschadensfälle und den PFC-Fall an der Ruhr (2006) bekannt geworden sind. Nach Literaturangaben sind fast 400 verschiedene Verbindungen bekannt, wobei insbesondere die perfluorierten Carboxylate und Sulfonate mit Kettenlängen zwischen 4 und 8 C-Atomen im Fokus des Interesses von Wasserversorgern und Behörden stehen, da sie persistent und zum Teil sehr mobil sind. Erhöhte Konzentrationen in Fließgewässern sind überwiegend durch Einleitungen aus industriellen Kläranlagen bedingt, wie aus den Bildern 1.22 und 1.23 abgeleitet werden kann.

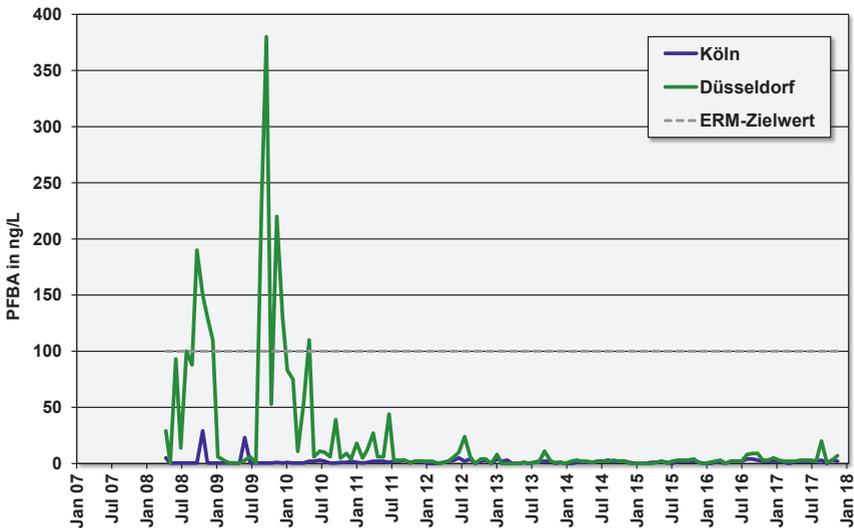


Bild 1.22: PFBA-Konzentrationen im Rhein (2007 – 2017)

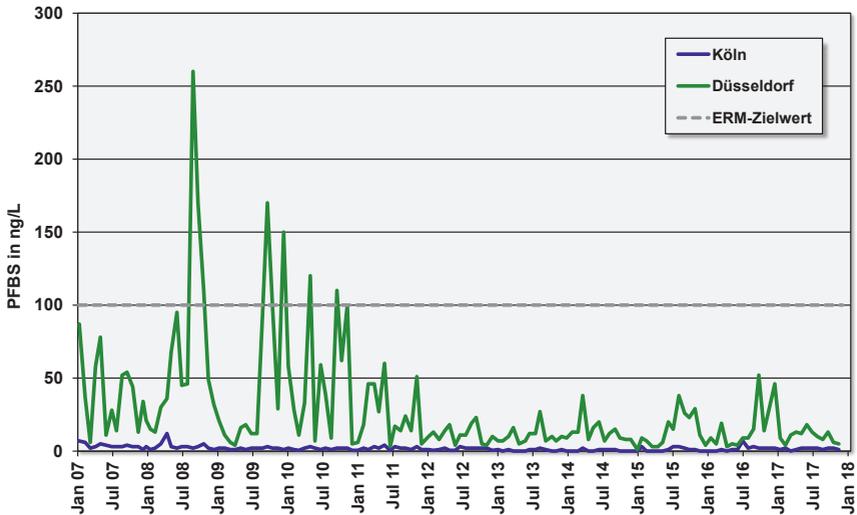


Bild 1.23: PFBS-Konzentrationen im Rhein (2007 – 2017)

In den Jahren 2007 bis 2011 wurden erhöhte **PFBA** (Perfluorbutanoat)- und **PFBS** (Perfluorbutansulfonat)-Konzentrationen im Rhein bei Düsseldorf festgestellt, die aus Einleitungen eines Chemieunternehmens stammten. Seitdem wird der ERM-Zielwert von $0,1 \mu\text{g/L}$ ($=100 \text{ ng/L}$) zum Teil deutlich unterschritten. Seit September 2014 wird die Verbindung **PFOS** (Perfluoroctansulfonat) als prioritärer Stoff gemäß EU-Wasserrahmenrichtlinie gelistet, wobei eine Umweltqualitätsnorm (UQN) von $0,65 \text{ ng/L}$ ($=0,00065 \mu\text{g/L}$) als Jahresdurchschnittswert festgelegt ist. Wie aus Tabelle 1.6 hervorgeht, liegen die Mittelwerte von PFOS in Rhein und Main zwischen 3 ng/L und 5 ng/L und die Maximalwerte um etwa den Faktor 2 höher. Der ERM-Zielwert liegt auch hier bei $0,1 \mu\text{g/L}$.

Tabelle 1.6: Mittel- und Maximalwerte der PFOS-Konzentrationen in Rhein und Main (2015 – 2017) – Angaben in µg/L

ERM-Zielwert: 0,1 µg/L	2015		2016		2017	
	Mw.	Max.	Mw.	Max.	Mw.	Max.
Basel	0,003	0,007	0,003	0,005	<0,003	<0,005
Karlsruhe	0,005	0,010	0,005	0,006	-	-
Mainz	0,005	0,008	0,004	0,008	0,004	0,005
Köln	0,005	0,008	0,004	0,006	0,004	0,006
Düsseldorf	0,005	0,008	0,004	0,006	0,004	0,020
Frankfurt/Main	0,004	0,005	0,003	0,004	0,003	0,008

N-Nitrosamine werden als gentoxisch und kanzerogen eingestuft. Für Trinkwasser wurde ein gesundheitlicher Orientierungswert (GOW) von 0,01 µg/L = 10 ng/L abgeleitet, der von der IAWR als Qualitätsziel (Zielwert) für das Rhein-Einzugsgebiet übernommen wurde. Während die **NDMA**-Konzentrationen in Rhein und Main in den letzten Jahren deutlich unterhalb des ERM-Zielwertes lagen, wurden im Zeitraum 2008 bis 2017 immer wieder erhöhte **NMOR**-Gehalte an den Messstellen Köln und Düsseldorf detektiert. Die höchsten NMOR-Konzentrationen im Juni 2011 lagen bei 290 ng/L und auch in 2017 wurden NMOR-Gehalte oberhalb von 10 ng/L (= 0,01 µg/L) gemessen (Bild 1.24). Trotz einiger Versuche der ARW, die Emissionsquelle zu lokalisieren, die oberhalb der Messstelle Köln vermutet wird, konnte bislang kein Einleiter identifiziert werden. NMOR ist aus Sicht der Wasserversorger kritisch zu bewerten, da diese Substanz als persistent, mobil und kaum entfernbar eingeschätzt wird. Erhöhte NMOR-Konzentrationen im Rhein haben somit negative Auswirkungen auf das nach Uferfiltration geförderte Rohwasser, auch wenn Konzentrationsspitzen durch die Uferpassage abgepuffert werden.

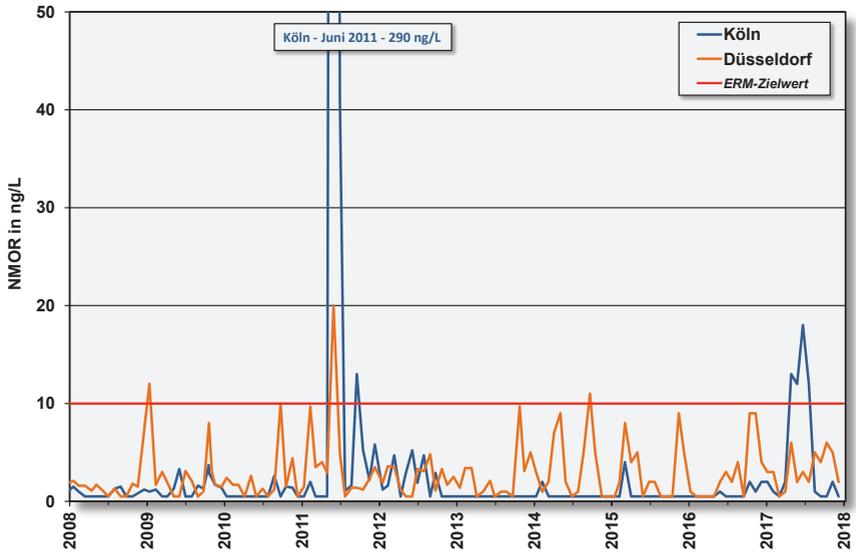


Bild 1.24: NMOR-Konzentrationen an den Messstellen Köln und Düsseldorf (2008 – 2017)

Benzotriazole werden als Korrosionsinhibitoren in verschiedenen Produkten (Geschirrspülmittel, Tabs u. a.) und als Enteisungsmittel verbreitet eingesetzt. Da die mikrobielle Abbaubarkeit eher als schlecht eingeschätzt wird, sind die Ablaufkonzentrationen aus Kläranlagen relativ hoch und in Fließgewässern werden vergleichsweise hohe Benzotriazol-Gehalte gemessen. In Tabelle 1.7 sind die Mittel und Maximalwerte von Benzotriazolen für das Kalenderjahr 2017 aufgeführt. Der ERM-Zielwert von $0,1 \mu\text{g/L}$ wird im Mittel- und Niederrhein sowie im Main zum Teil erheblich überschritten. Die höchsten Konzentrationen weist dabei 1H-Benzotriazol auf (Bild 1.25). Die Konzentrationen sind im Niederrhein in den vergangenen Jahren insgesamt angestiegen.

Tabelle 1.7: Mittel- und Maximalwerte der Konzentrationen von Benzotriazolen in Rhein und Main (2017)

ERM-Zielwert: 0,1 µg/L	1-H-Benzotriazol		4-Methylbenzotriazol		5-Methylbenzotriazol	
	Mw.	Max.	Mw.	Max.	Mw.	Max.
Basel	0,18	0,24	0,05	0,08	0,03	0,05
Karlsruhe	0,24	0,37	0,07	0,13	0,04	0,06
Mainz	0,43	0,87	0,21	0,60	0,11	0,42
Köln	0,57	1,1	0,32	0,63	0,13	0,25
Düsseldorf	0,62	1,1	0,29	0,49	0,12	0,21
Frankfurt/Main	1,0	1,8	0,27	0,50	0,12	0,21

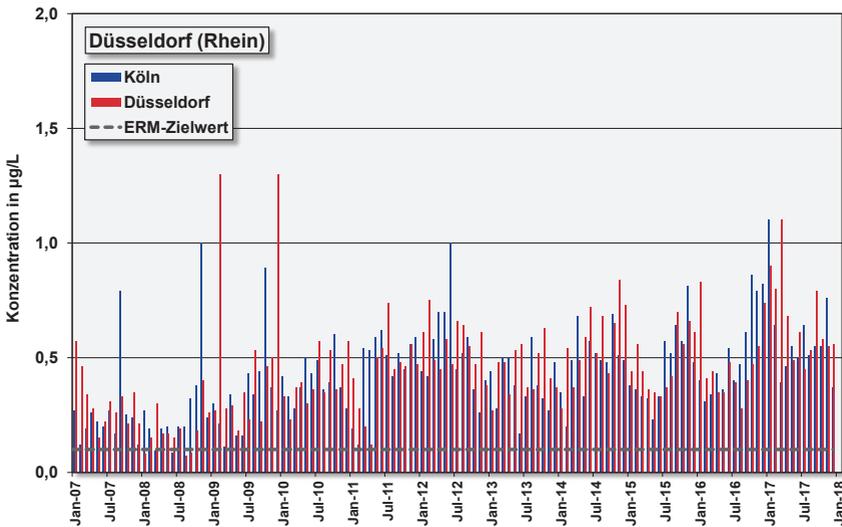


Bild 1.25: 1H-Benzotriazol-Konzentrationen im Rhein bei Köln und Düsseldorf (2007 – 2017)

In den letzten Jahren wurden zunehmend weitere Industriechemikalien in das ARW-Untersuchungsprogramm aufgenommen, da sie als Lösungsmittel (1,4-Dioxan), als Ausgangsverbindungen für Werkstoffe (Melamin) oder als Nebenprodukt bei großtechnischen Synthesen (Pyrazol) von Bedeutung sind. 1,4-Dioxan ist ein halogenfreies Lösemittel und wird weit verbreitet in verschiedenen Bereichen der chemischen und pharmazeutischen Industrie eingesetzt. Die Einträge von 1,4-Dioxan in die Gewässer erfolgten überwiegend über Einleitungen aus industriellen und kommunalen Kläranlagen. Die in den vergangenen Jahren gemessenen Konzentrationen von 1,4-Dioxan in Rhein und Main sind vergleichsweise hoch und überschreiten den ERM-Zielwert von 0,1 µg/L erheblich (Bild 1,26). 1,4-Dioxan wird als mikrobiell nicht leicht abbaubar eingestuft und kann auch bei der Uferfiltration und mit Aktivkohle kaum entfernt werden.

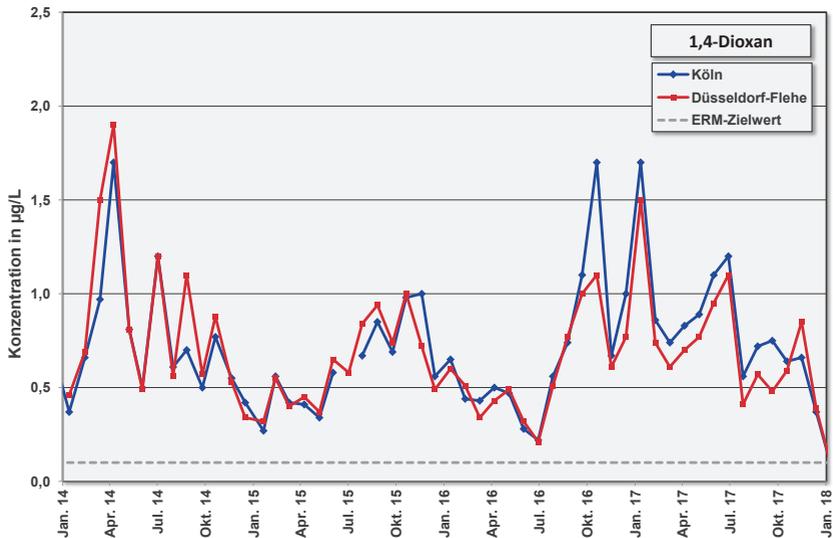


Bild 1.26: 1,4-Dioxan-Konzentrationen im Rhein bei Köln und Düsseldorf (2014 – 2017)

Ergänzend sind in Tabelle 1.8 die Mittel- und Maximalwerte von 1,4-Dioxan im Zeitraum 2015 – 2017 enthalten. Bereits an Hoch- und Oberrhein (Messstelle Basel) liegen die 1,4-Dioxan-Gehalte > 0,1 µg/L und nehmen mit der Fließstrecke des Rheins aufgrund der zahlreichen Kläranlageneinleitungen erheblich zu. Die Maximalwerte in 2016 und 2017 liegen zum Teil deutlich über 1 µg/L. Für weitere Informationen zu 1,4-Dioxan wird auf den ARW-Jahresbericht 2015 (Kapitel 4) verwiesen.

Tabelle 1.8: Mittel- und Maximalwerte der Konzentrationen von 1,4-Dioxan im Rheineinzugsgebiet (2015 – 2017)

ERM-Zielwert: 0,1 µg/L	2015		2016		2017	
	Mw.	Max.	Mw.	Max.	Mw.	Max.
Felsenau (Aare)	-	-	0,04	0,05	-	-
Basel-Birsfelden	-	-	0,18	0,47	0,19	0,77
Karlsruhe	-	-	0,15	0,34	0,16	0,26
Mainz	-	-	0,67	1,1	0,68	1,1
Köln	0,61	1,0	0,67	1,7	0,85	1,7
Düsseldorf	0,62	1,0	0,59	1,1	0,74	1,5
Frankfurt/Main	-	-	0,54	0,86	0,48	1,5

Die Konzentrationen von **Melamin**, welches für Melamin-Werkstoffe in großen Mengen hergestellt wird, sind im Rheineinzugsgebiet relativ hoch und überschreiten häufig den ERM-Zielwert von 1 µg/L. Melamin ist ähnlich wie 1,4-Dioxan sowohl in den Abläufen von kommunalen als auch von industriellen Kläranlagen regelmäßig nachzuweisen. Aktuelle Daten zu Melamin sind in Tabelle 1.9 sowie in Bild 1.27 dargestellt.

Tabelle 1.9: Mittel- und Maximalwerte der Konzentrationen von Melamin im Rheineinzugsgebiet (2015 – 2017) – Angaben in µg/L

ERM-Zielwert: 1 µg/L	2015		2016		2017	
	Mw.	Max.	Mw.	Max.	Mw.	Max.
Felsenau (Aare)	0,19	0,25	0,14	0,21	-	-
Basel-Birsfelden	0,24	0,35	0,17	0,21	0,31	0,36
Karlsruhe	0,39	0,61	0,28	0,44	0,34	0,51
Mainz	1,3	2,3	0,83	1,6	1,1	2,4
Köln	1,2	2,5	1,1	2,1	1,2	2,2
Düsseldorf	1,2	2,2	1,0	2,1	1,4	2,1
Frankfurt/Main	1,6	2,8	1,4	3,1	1,9	3,8

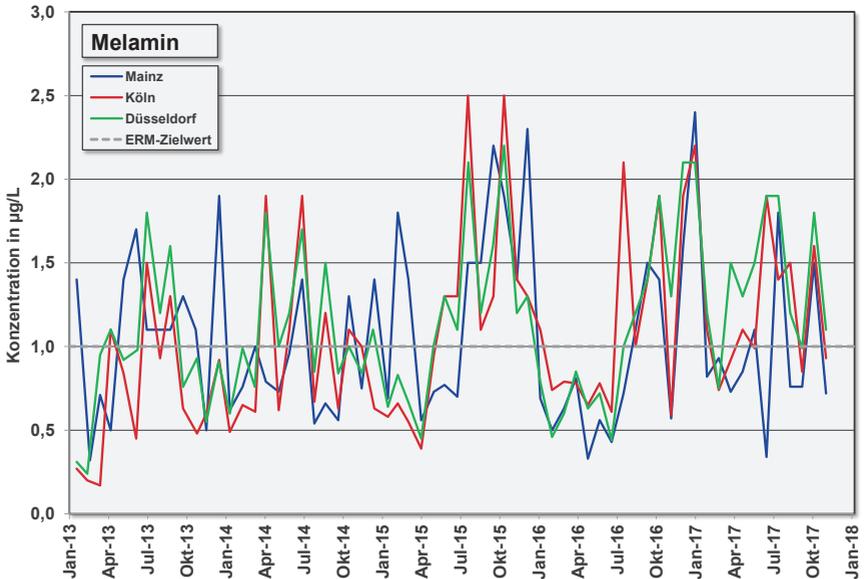


Bild 1.27: Melamin-Konzentrationen an den Messstellen Mainz, Köln und Düsseldorf (2013 – 2017)

Melamin wird bei der Uferfiltration abhängig von Verweilzeit und den vorliegenden Redoxbedingungen zum Teil entfernt.

Pyrazol entsteht bei der großtechnischen Synthese von Acrylnitril, welches zu Polyacrylaten weiterverarbeitet wird. In der Vergangenheit wurde Pyrazol in Mengen von bis zu 1000 t/Tag in den Rhein eingeleitet, wobei Konzentrationen von > 10 µg/L an der Messstelle Bimmen-Lobith festgestellt wurden. Seit dem Bekanntwerden der Einleitungen sind auf Initiative der Wasserversorger und Anforderungen der Behörden die Konzentrationen im Niederrhein deutlich zurückgegangen und liegen in der Regel unterhalb des von den Behörden vorgegebenen Schwellenwertes von 3 µg/L.

Die im Rhein gemessenen Pyrazol-Konzentrationen (Bild 1.28) liegen an der Messstelle Düsseldorf (rechtsrheinisch) im Bereich von 1 µg/L, wobei größere Schwankungen zu beobachten sind. Der ERM-Zielwert liegt bei 1 µg/L. Pyrazol wird bei der Uferfiltration weitgehend zurückgehalten und ist im Rohwasser der

ARW-Mitgliedswerke nicht mehr nachweisbar. Es wird erwartet, dass mit der Erweiterung der industriellen Kläranlage bei INEOS mit einer Ozonstufe und einer verbesserten biologischen Abwasserbehandlung die Pyrazol-Gehalte im Abwasser und somit auch im Rhein weiter deutlich vermindert werden können.

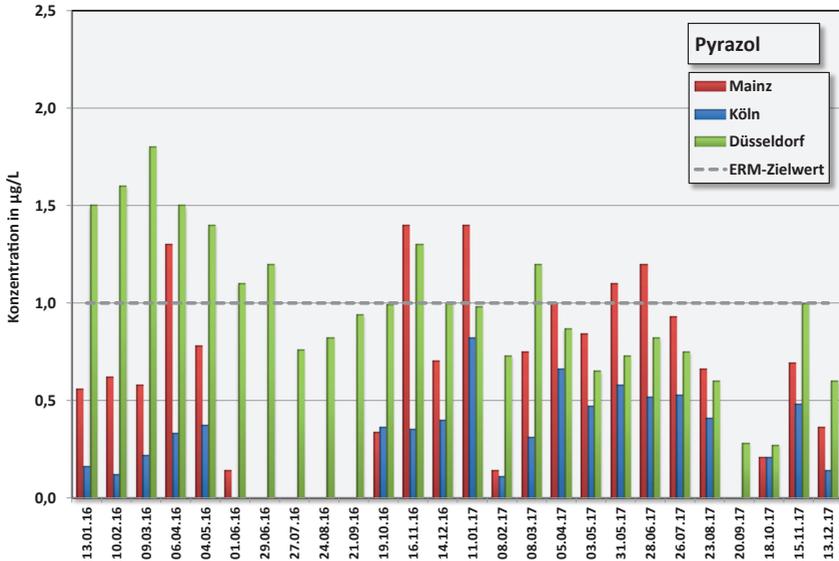


Bild 1.28: Pyrazol-Konzentrationen an den Messstellen Mainz, Köln und Düsseldorf (2016 – 2017)

Lebensmittelzusatzstoffe

Lebensmittelzusatzstoffe wie z. B. die künstlichen Süßstoffe, die seit einigen Jahren im ARW-Untersuchungsprogramm bestimmt werden, sind toxikologisch bewertet und stellen kein Risiko über den Trinkwasserpfad dar. Aus Vorsorgegründen wurde jedoch im Europäischen Fließgewässermemorandum ein Zielwert von 1 µg/L festgelegt, der inzwischen auch für die Verbindung **Acesulfam** an den ARW-Messstellen eingehalten wird. Die Entwicklung der Acesulfam- und **Sucralose**-Konzentrationen im Rhein bei Mainz im Zeitraum 2010 – 2017 ist Bild 1.29 dargestellt.

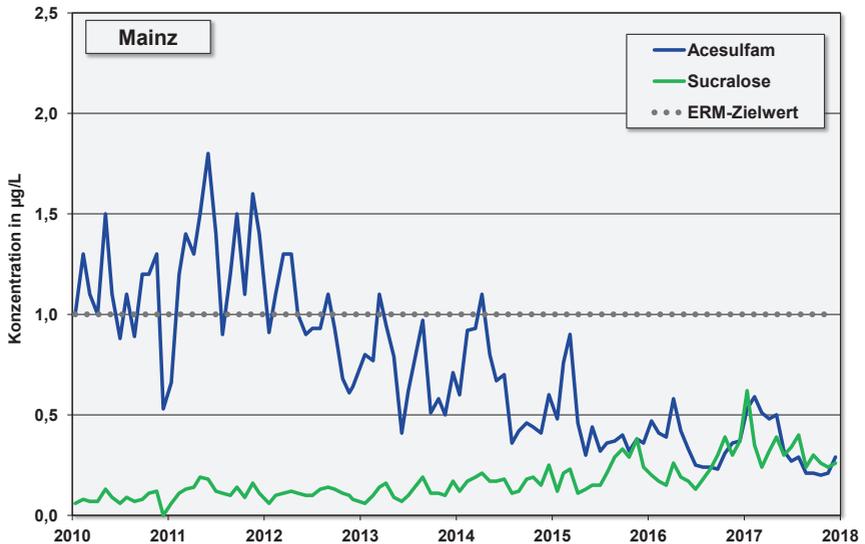


Bild 1.29: Acesulfam- und Sucralose-Konzentrationen im Rhein bei Mainz (2010 - 2017)

Der stetige Rückgang der Acesulfam-Gehalte im Rhein wird nach neuesten Erkenntnissen auf einen besseren mikrobiellen Abbau in den Kläranlagen zurückgeführt, da sich dort die abbauenden Mikroorganismen adaptiert haben. Im Gegensatz dazu ist ein Anstieg der Sucralose-Konzentrationen zu beobachten, der vermutlich durch die zunehmende Verwendung dieses Süßstoffes und die fehlende Abbaubarkeit in Kläranlagen verursacht wird. Die ebenfalls häufig verwendeten Süßstoffe Cyclamat und Saccharin werden in den Kläranlagen fast vollständig abgebaut, so dass geringere Konzentrationen in den Fließgewässern und im Rhein resultieren.

1.6 Vergleich mit den Qualitätszielen des Europäischen Fließgewässermemorandums (ERM)

In den Tabellen 1.11 bis 1.13 sind für die Jahre 2015 bis 2017 die Maximalwerte für die an den Messstellen Mainz, Köln und Düsseldorf gemessenen Basisparameter aufgeführt und mit den Zielwerten des ERM verglichen. Wie in den Vorjahren überschreiten nur einzelne Messwerte bei den Parametern Sauerstoffgehalt

(Minimum), Chlorid, DOC und TOC im Berichtsjahr 2017 die ERM-Zielwerte. Es ist daher festzuhalten, dass bezüglich der aufgeführten Parameter die Wasserbeschaffenheit an den drei ARW-Messstellen als gut zu beurteilen ist.

Tabelle 1.10: Vergleich der ERM-Zielwerte mit den Maximalwerten an der Messstelle Mainz (2014 - 2017)

Qualitätsanforderung (Maximalwert)			2015	2016	2017
ALLGEMEINE KENNGRÖSSEN					
Temperatur	°C	25	25,7	24,0	24,4
Sauerstoffgehalt (Minimum)	mg/L	> 8	7,4	8,2	7,5
Elektrische Leitfähigkeit	mS/m	70	47	51	63
pH-Wert	-	7 - 9	7,9 - 8,4	7,7 - 8,2	7,6 - 8,2
ANORGANISCHE STOFFE (GELÖST)					
Chlorid	mg/L	100	48	41	48
Sulfat	mg/L	100	57	58	58
Nitrat	mg/L	25	18,3	10,9	12,0
Ammonium	mg/L	0,3	0,08	0,10	0,15
ORGANISCHE STOFFE					
Gelöster organischer Kohlenstoff (DOC)	mg/L	3	2,6	3,3	3,0
TOC	mg/L	4	2,7	4,8	3,8
Spektraler Absorptionskoeffizient (SAK 254 nm)	1/m	10	7,5	10	8,6
Adsorbierbare organische Halogenverbindungen (AOX)	µg/L	25	13	12	10
Adsorbierbare organische Schwefelverbindungen (AOS)	µg/L	80	61	57	72

Tabelle 1.11: Vergleich der ERM-Zielwerte mit den Maximalwerten an der Messstelle Köln (2014 - 2017)

Qualitätsanforderung (Maximalwert)		2015	2016	2017	
ALLGEMEINE KENNGRÖSSEN					
Temperatur	°C	25	24	23	23
Sauerstoffgehalt (Minimum)	mg/L	> 8	7,6	8,4	7,7
Elektrische Leitfähigkeit	mS/m	70	75	71	83
pH-Wert	-	7 - 9	7,9 - 8,4	7,9 - 8,1	7,9 - 8,3
ANORGANISCHE STOFFE (GELÖST)					
Chlorid	mg/L	100	56	95	125
Sulfat	mg/L	100	88	86	81
Nitrat	mg/L	25	14	15	17
Ammonium	mg/L	0,3	0,16	0,11	0,26
ORGANISCHE STOFFE					
Gelöster organischer Kohlenstoff (DOC)	mg/L	3	3,9	4,2	3,7
TOC	mg/L	4	4,6	6,6	7,6
Spektraler Absorptionskoeffizient (SAK 254 nm)	l/m	10	8,4	10,7	10,9
Adsorbierbare organische Halogenverbindungen (AOX)	µg/L	25	18	12	14
Adsorbierbare organische Schwefelverbindungen (AOS)	µg/L	80	73	65	68

Tabelle 1.12: Vergleich der ERM-Zielwerte mit den Maximalwerten an der Messstelle Düsseldorf (2014 - 2017)

Qualitätsanforderung (Maximalwert)		2015	2016	2017	
ALLGEMEINE KENNGRÖSSEN					
Temperatur	°C	25	24	23	23
Sauerstoffgehalt (Minimum)	mg/L	> 8	7,1	7,8	7,1
Elektrische Leitfähigkeit	mS/m	70	70	69	85
pH-Wert	-	7 - 9	7,9 - 8,3	7,8 - 8,2	7,6 - 8,3
ANORGANISCHE STOFFE (GELÖST)					
Chlorid	mg/L	100	77	78	107
Sulfat	mg/L	100	73	72	80
Nitrat	mg/L	25	14	15	17
Ammonium	mg/L	0,3	0,07	0,09	0,21
ORGANISCHE STOFFE					
Gelöster organischer Kohlenstoff (DOC)	mg/L	3	2,8	3,8	3,6
TOC	mg/L	4	2,8	6,9	7,5
Spektraler Absorptionskoeffizient (SAK 254 nm)	1/m	10	8,2	11,2	10,3
Adsorbierbare organische Halogenverbindungen (AOX)	µg/L	25	14	13	14
Adsorbierbare organische Schwefelverbindungen (AOS)	µg/L	80	59	79	67

Im Gegensatz zu den Basisparametern überschreiten eine Vielzahl von organischen Spurenstoffen die ERM-Zielwerte von 0,1 µg/L bzw. 1 µg/L zum Teil erheblich, wie in den Tabellen 1.13 bis 1.16 ersichtlich ist.

Tabelle 1.13 Vergleich der ERM-Zielwerte mit den Maximalwerten für PSM und PSM-Metaboliten (2017)

Qualitätsanforderung (Maximalwert)		Mainz	Köln	Düsseldorf
PSM-WIRKSTOFFE				
Atrazin	µg/L 0,1	-	<0,05	<0,03
Bentazon	µg/L 0,1	-	0,14	0,11
Chloridazon	µg/L 0,1	-	<0,05	<0,03
Desphenylchloridazon (M)	µg/L 0,1	0,05	0,05	0,06
Chloridazon-Metabolit B1 (M)	µg/L 0,1	<0,02	<0,02	<0,02
Chlortoluron	µg/L 0,1	0,03	0,05	0,04
Diuron	µg/L 0,1	<0,01	<0,01	<0,01
Isoproturon	µg/L 0,1	0,01	0,02	0,02
N,N-Dimethylsulfamid (DMS)	µg/L 0,1	0,03	0,03	0,04
Metazachlor	µg/L 0,1	0,01	0,02	0,01
Metazachlor-C-Metabolit	µg/L 0,1	0,03	0,21	0,18
Metazachlor-S-Metabolit	µg/L 0,1	0,03	0,24	0,23
Metolachlor	µg/L 0,1	0,01	0,03	<0,01
Metolachlor-C-Metabolit	µg/L 0,1	0,02	0,03	0,04
Metolachlor-S-Metabolit	µg/L 0,1	0,04	0,06	0,05
Glyphosat	µg/L 0,1	0,04	0,07	0,05
AMPA (M)	µg/L 0,1	0,22	0,42	0,43

Aus den Zahlenwerten in Tabelle 1.13 geht hervor, dass die höchsten Konzentrationen nicht bei den PSM-Wirkstoffen, sondern bei den stabilen und persistenten Metaboliten wie z. B. AMPA und den beiden Metaboliten von Metazachlor auftreten. Lediglich für Bentazon wurde jeweils einmalig der Zielwert von 0,1 µg/L überschritten, was mit der Anwendungszeit zu erklären ist.

Tabelle 1.14 Vergleich der ERM-Zielwerte mit den Maximalwerten für Arzneimittelwirkstoffe und Transformationsprodukte (2017)

Qualitätsanforderung (Maximalwert)		Mainz	Köln	Düsseldorf	
PHARMAZEUTISCHE WIRKSTOFFE					
Bezafibrat	µg/L	0,1	0,01	0,02	0,02
Carbamazepin	µg/L	0,1	0,05	0,07	0,08
Diclofenac	µg/L	0,1	0,10	0,14	0,17
Metoprolol	µg/L	0,1	0,06	0,14	0,16
Sotalol	µg/L	0,1	0,02	0,04	0,04
Sulfamethoxazol	µg/L	0,1	0,04	0,05	0,05
Metformin	µg/L	0,1	0,61	1,1	1,1
Guanylharnstoff	µg/L	0,1	1,9	2,7	3,2
Gabapentin	µg/L	0,1	0,23	0,35	0,43
Lamotrigin	µg/L	0,1	0,05	0,06	0,07
Hydrochlorothiazid	µg/L	0,1	0,11	0,17	0,22
10,11-Dihydro-10,11-	µg/L	0,1	0,08	0,12	0,11
N-Acetyl-Sulfamethoxazol	µg/L	0,1	<0,01	0,04	0,02
N-Acetyl-4-aminoantipytrin (AAA)	µg/L	0,1	0,18	0,20	0,25
N-Formyl-4-aminoantipytrin (FAA)	µg/L	0,1	0,14	0,26	0,30
IODIERTE RÖNTGENKONTRASTMITTEL					
Amidotrizoesäure	µg/L	0,1	0,16	0,34	0,46
Iohexol	µg/L	0,1	0,11	0,32	0,39
Iomeprol	µg/L	0,1	0,93	0,66	0,82
Iopamidol	µg/L	0,1	0,39	0,48	0,51
Iopromid	µg/L	0,1	0,21	0,37	0,34

Auch bei den in Tabelle 1.14 aufgeführten Pharmakawirkstoffen weisen die entsprechenden Transformationsprodukte (z. B. Guanylharnstoff, Atenololsäure, Valsartansäure u. a.) in der Regel höhere Konzentrationen im Rhein als die Wirkstoffe selbst auf. Von den in Deutschland häufig verordnete Schmerzmittel Metamizol werden in Rhein und Main nur die beiden persistenten Transformationsprodukte AAA und FAA nachgewiesen. Wie in den Vorjahren überschreiten die Maximalwerte der bekannten iodierten Röntgenkontrastmittel (RKM) den Zielwert von 0.1 µg/L zum Teil erheblich.

Tabelle 1.15 Vergleich der ERM-Zielwerte mit den Maximalwerten für Industriechemikalien (2017)

Qualitätsanforderung (Maximalwert)			Mainz	Köln	Düsseldorf
KOMPLEXBILDNER					
Nitriilotriacetat	µg/L	1	2,1	1,2	1,1
Ethylendinitriilotetraacetat	µg/L	1	6,3	11	8,8
Diethyltrinitriolopentaacetat	µg/L	1	<1	1,7	1,6
PERFLUORIERTE VERBINDUNGEN					
Perfluorbutanoat (PFBA)	µg/L	0,1	0,002	0,003	0,020
Perfluorbutansulfonat (PFBS)	µg/L	0,1	0,002	0,002	0,046
Perfluoroctanoat (PFOA)	µg/L	0,1	0,002	0,003	0,003
Perfluoroctansulfonat (PFOS)	µg/L	0,1	0,005	0,006	0,006
BENZOTRIAZOLE					
1-H-Benzotriazol	µg/L	0,1	0,87	1,1	1,1
4-Methylbenzotriazol	µg/L	0,1	0,60	0,63	0,49
5-Methylbenzotriazol	µg/L	0,1	0,42	0,25	0,21
NITROSAMINE					
NDMA	µg/L	0,01	0,004	0,003	0,003
NMOR	µg/L	0,01	0,003	0,018	0,006
INDUSTRIECHEMIKALIEN					
Melamin	µg/L	1	2,4	2,2	2,1
1,4-Dioxan	µg/L	0,1	1,1	1,7	1,5

Tabelle 1.16 Vergleich der ERM-Zielwerte mit den Maximalwerten für künstliche Süßstoffe (2017)

Qualitätsanforderung (Maximalwert)			Mainz	Köln	Düsseldorf
KÜNSTLICHE SÜßSTOFFE					
Acesulfam	µg/L	1	0,59	0,80	0,85
Cyclamat	µg/L	1	0,16	0,23	0,26
Saccharin	µg/L	1	0,22	0,18	0,19
Sucralose	µg/L	1	0,62	0,76	0,81

Bei der Bewertung der Befunde von Industriechemikalien (Tabelle 1.15) sind drei unterschiedliche ERM-Zielwerte zu berücksichtigen: 0,01 µg/L für die gentoxischen und kanzerogenen Nitrosamine, 0,1 µg/L für toxikologisch kritische Verbindungen wie PFC und Benzotriazole sowie 1 µg/L für toxikologisch umfassend bewertete und unkritische Substanzen wie synthetische Komplexbildner. Erhebliche Überschreitungen des ERM-Zielwertes von 0,1 µg/L wurden nach Tabelle 1.15 für 1,4-Dioxan und die Benzotriazole ermittelt, während die Maximalkonzentrationen von Melamin und die synthetischen Komplexbildner auch den ERM-Zielwert von 1 µg/L zum Teil deutlich überschreiten. Der ebenfalls für künstliche Süßstoffe abgeleitete Zielwert von 1 µg/L wurde von den vier aufgeführten Verbindungsstoffen eingehalten (Tabelle 1.16).

1.7 Mikrobiologische Untersuchungen

Als wichtige Ergänzung zu den physikalisch-chemischen Parametern und organischen Spurenstoffen werden im Rahmen des ARW-Untersuchungsprogramms seit vielen Jahren mikrobiologisch-hygienische Parameter bestimmt, die in der Regel vor Ort durch die ARW-Mitgliedswerke selbst analysiert werden. Dabei handelt es sich um die Parameter **Koloniezahl, coliforme Bakterien, E. coli** und **Enterokokken** sowie an einzelnen Entnahmestellen zusätzlich **somatische Coliphagen** und **Clostridium perfringens**. Auch die mikrobiologisch-hygienischen Untersuchungen werden regelmäßig über die IAWR für das gesamte Rheineinzugsgebiet abgestimmt.

Da die Zahlenwerte der mikrobiologisch-hygienischen Parameter bekanntermaßen sehr stark schwanken, weil sie von verschiedenen Einflussgrößen wie Abfluss, Niederschlagsereignisse, Jahreszeit etc. abhängig sind, werden die Zahlenreihen der ARW-Untersuchungen in der Regel über mehrjährige Zeiträume ausgewertet. In den vergangenen Jahren wurde dabei das Verfahren von POPP verwendet und dabei eine Auswertung nach Wassergüteklassen für die einzelnen Parameter vorgenommen. In den vergangenen Jahren wurden dabei meistens die Wassergüteklassen 5 bis 6 ermittelt, was einer relativ schlechten mikrobiologisch-hygienischen Wasserbeschaffenheit entspricht. Signifikante Änderungen mikrobiologisch-hygienischer Belastung sind in den letzten Jahren nicht erkennbar, so dass in diesem Bericht auf eine grafische Darstellung verzichtet wird. Eine detaillierte Auswertung und Darstellung über das gesamte Rheineinzugsgebiet werden derzeit über die IAWR beauftragt.

Zusammenfassend ist festzuhalten, dass an den ARW-Messstellen an Mittel- und Niederrhein sowie Main die mikrobiologisch-hygienische Wasserbeschaffenheit erwartungsgemäß aufgrund der vielen Einleitungen vergleichsweise schlecht zu bewerten ist und keine positiven Entwicklungen absehbar sind. Daher werden auch die Anforderungen der EU-Badegewässerverordnung bei weitem nicht erfüllt.

