

1

WESENTLICHE ERGEBNISSE AUS DEM ARW-UNTERSUCHUNGS- PROGRAMM 2018

Michael Fleig und Marco Scheurer

TZW: DVGW-Technologiezentrum Wasser, Karlsruhe

Carsten K. Schmidt

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

1.1 Einleitung

Eine der wesentlichen Aufgaben der ARW ist die Durchführung eines umfangreichen Untersuchungsprogramms. Dies geschieht mit Unterstützung ihrer Mitgliedsunternehmen. Innerhalb der IAWR werden die Untersuchungsumfänge zwischen den Arbeitsgemeinschaften ARW, AWBR und RIWA abgestimmt. Durch die Untersuchung einer Vielzahl von physikalisch-chemischen und mikrobiologisch-hygienischen Parametern verfügt die ARW über eigenständige Daten, die auf technisch-wissenschaftlicher Grundlage erhoben und ausgewertet wurden. Wichtig ist dabei die Überprüfung der erhobenen Daten auf mögliche Überschreitungen der im Europäischen Fließgewässermemorandum (ERM) festgelegten Zielwerte. Mit diesen Daten ist es weiterhin möglich, die vom Rhein für die Trinkwassergewinnung ausgehenden Risiken aufzuzeigen und im Gespräch mit Behörden und Industrie Lösungen einzufordern.

Ausgehend von den Untersuchungsergebnissen und auf neue wissenschaftliche Erkenntnisse sowie neuere Regelungen aufbauend erfolgt die Planung für die Weiterführung der Untersuchungen. Der Beirat der ARW stellt so sicher, dass stets die aktuell relevanten Mikroverunreinigungen beobachtet werden. Über die IAWR stehen die gewonnenen Erkenntnisse auch für die Zusammenarbeit mit den Behörden sowie der IKSR zu Verfügung, in der in einzelnen Gremien Mitglieder der Arbeitsgemeinschaften als NGO-Vertreter mitwirken. Aktuell geht es hier um die Gestaltung der Stofflisten im gesamten Rheineinzugsgebiet, in denen die Erkenntnisse der Wasserwerke Berücksichtigung finden.

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 des Rhein 2018

Im Vergleich zu den Vorjahren fiel der durchschnittliche jährliche Abflüsse 2018 rund 10% geringer aus als im langfristigen Mittel (Bild 1.1). Die Abflussganglinie für die Messstelle Köln/Rhein (Bild 1.2) zeigt für die einzelnen Monate die Abweichung vom zugehörigen Monatsmittelwert deutlich. Auffällig ist insbesondere die Überschreitung des Vergleichswerts zu Jahresbeginn und die langanhaltende massive Unterschreitung der langfristigen Monatsmittelwerte ab etwa der Jah-

resmitte bis fast zum Ende des Jahres 2018. Hier werden für mehrere Monate in etwa nur 50% der langjährigen Wasserführung erreicht.

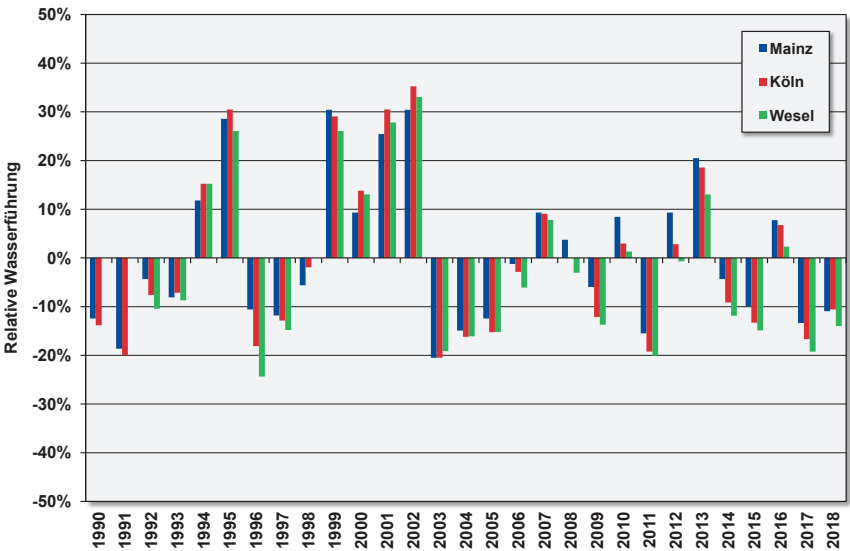


Bild 1.1: Prozentuale Abweichungen der mittleren Abflüsse am Rhein vom langjährigen Mittelwert für die Jahre 1990 - 2018

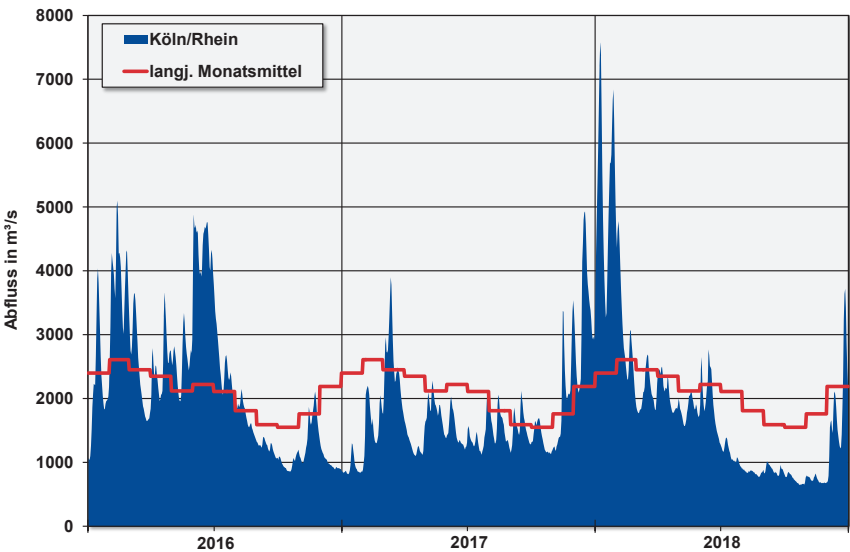


Bild 1.2: Abflussganglinien an der Messstelle Köln/Rhein (2016 – 2018)

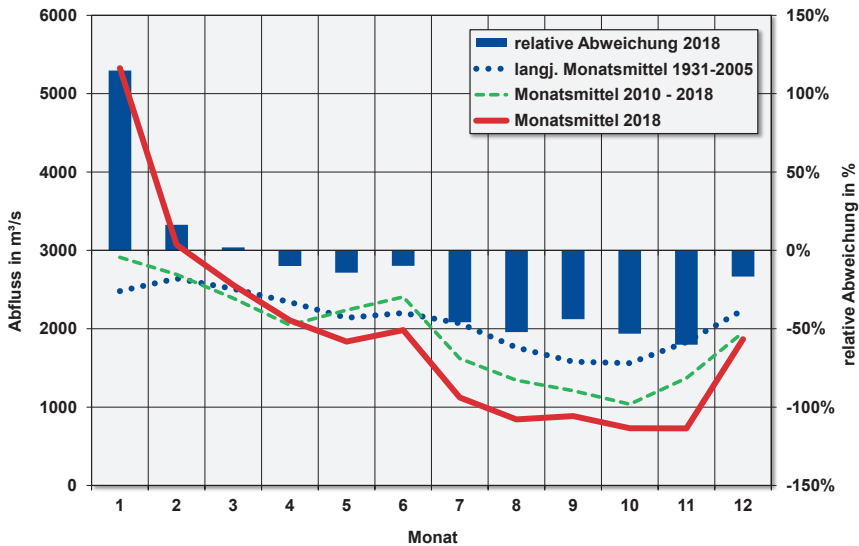


Bild 1.3: Monatsmittelwerte und relative Abweichung für den Abfluss 2018 und Monatsmittelwerte 2010 - 2018 für den Pegel Köln im Vergleich mit den langjährigen Vergleichswerten 1931 - 2005

In Bild 1.3 sind ergänzende Auswertungen bezüglich der monatlichen Abflüsse über längere Zeiträume dargestellt. Am Beispiel des Pegels Köln wird das Trockenjahr 2018 in die längerfristige Entwicklung eingeordnet. Daher sind neben den Monatsmittelwerten 2018 für diesen Pegel die monatlichen Mittelwerte für dieses Jahrzehnt (2010 - 2018) und die der 75-Jahresreihe 1931 - 2005 abgebildet. Recht deutlich ist die Veränderung erkennbar: in den Sommermonaten fallen seit Jahren die Abflüsse zunehmend geringer aus, während gerade zu Jahresbeginn wesentlich größere Wassermengen direkt dem Rhein zugeführt werden. Die globale Erwärmung führt dazu, dass im Winter die Niederschlagsmengen in geringerem Ausmaß als Schnee und Eis in Bergregionen gespeichert werden, um dann in der wärmeren Jahreszeit als Schneeschmelze die Gewässer zu speisen. Die für den Rhein typische Charakteristik im Abflussgeschehen geht damit langsam verloren. Auch bei langanhaltender Trockenheit ist die Rohwasserentnahme zur Trinkwassergewinnung entlang des Rheins bisher nicht gefährdet. Auswirkungen auf die Uferfiltration und rheinbegleitenden Auenlandschaften aufgrund eines längerfristig niedrigeren Wasserstandes sind jedoch nicht auszuschließen zumal

die Defizite in den nachfolgenden Wintermonaten nicht adäquat ausgeglichen wurden.

Aufgrund der zum Teil extremen Abweichungen der Wasserführungen vom langjährigen Mittel wurde im Jahr 2018 eine umfangreiche **Rheinlängsbeprobung** durchgeführt, um die Auswirkungen einer geringen Wasserführung auf die Rheinwasserqualität näher zu beleuchten. Eine detaillierte Ausführung dieser Beprobung ist **Kapitel 4** zu entnehmen.

1.3 Allgemeine und anorganische Messgrößen

Im Rahmen der regelmäßigen Probenahme werden die vor-Ort Parameter **Wassertemperatur**, **Sauerstoffgehalt**, **elektrische Leitfähigkeit**, **pH-Wert** sowie die Konzentrationen von **Chlorid**, **Sulfat** und **Nitrat** sowie von **Ammonium** bestimmt. Diese Parameter sind im Europäischen Fließgewässermemorandum (ERM) aufgeführt und mit Maximalwerten (Sauerstoff: Minimalwert) belegt. Die langjährige Entwicklung der **Wassertemperaturen** im Rhein an der Messstelle Mainz (Bild 1.4) zeigt die Kennwerte der Jahre 1977 bis 2018 (42 Jahre). Die einfache grafische lineare Regression verdeutlicht den anhaltenden Trend zu höheren Werten sowohl bei den Minimal- als auch Mittel- und Maximalwerten. Die für die Auswertung nach dem ERM entscheidenden Maximalwerte dürften zukünftig noch häufiger die Anforderungen der Wasserwerke überschreiten.

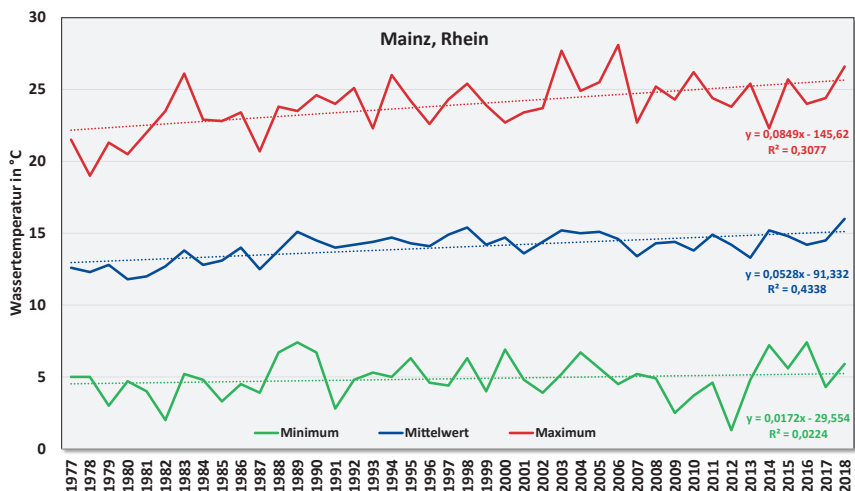


Bild 1.4: Entwicklung der Wassertemperatur am Beispiel der Messstelle Mainz (1977 – 2018)

Die **Sauerstoffgehalte** an der Messstelle Wittlaer sind in Bild 1.5 dargestellt. Der ERM-Zielwert von mindestens 8 mg/L wird meist nur an wenigen heißen Tagen im Jahr unterschritten. Für 2018 sind nur an den ARW-Messstellen Köln, Wittlaer und Wesel keine Unterschreitungen festgestellt worden.

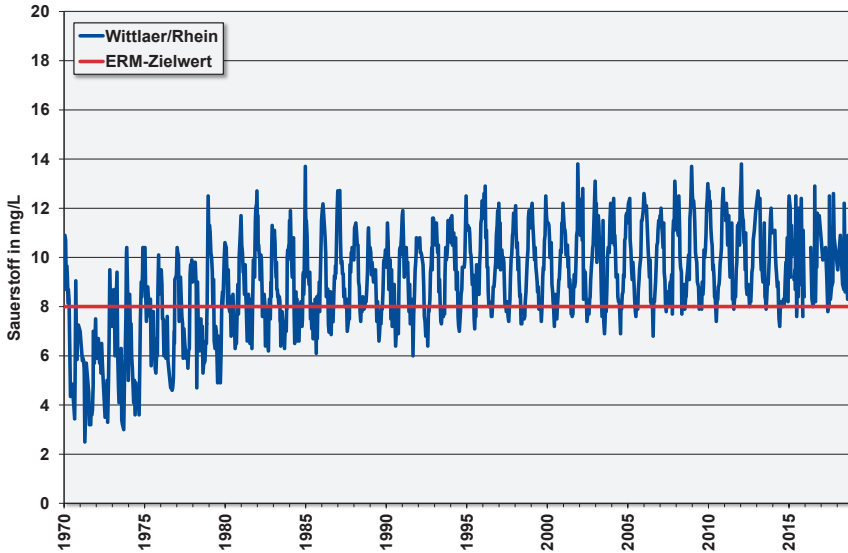


Bild 1.5: Sauerstoffgehalte im Rhein an der Messstelle Wittlaer (1970 – 2018)

Die Konzentrationen und Frachten von **Chlorid** liegen seit längerem auf einem relativ konstanten Niveau und der ERM-Zielwert von 100 mg/L für Chlorid wurde an den ARW-Messstellen meist eingehalten (Tabelle 1.1). Trotz der extremen Niedrigwassersituation im Sommer 2018 wurden nur an den Messstellen Koblenz (max. 101 mg/L) und Wesel (max. 148 mg/L) Überschreitungen festgestellt.

Für die Chlorid-Frachten (Bild 1.6) ist weiterhin der typische Anstieg stromabwärts zu erkennen, der auf verschiedene Eintragspfade zurückzuführen ist. Dies sind sowohl die Salzfrachten, die über die Mosel eingetragen werden (Differenz auf der Rheinstrecke Koblenz – Köln), als auch der Beitrag der Grubenwässer im Bereich des Niederrheins (Differenz auf der Rheinstrecke Köln - Wesel). In der Höhe sind die Salzfrachten seit rund 15 Jahren weitestgehend stabil was insbesondere für den Bereich des Oberrheins nach dem Auslaufen der Maßnahmen an den Abraumhalden der Kaliförderung gilt.

Tabelle 1.1: Mittel- und Maximalwerte der Chlorid-Konzentrationen
(2015 - 2018) - Angaben in mg/L

ERM-Zielwert: 100 mg/L	2015		2016		2017		2018	
Messstelle	Mw.	Max.	Mw.	Max.	Mw.	Max.	Mw.	Max.
Biebesheim	25	36	23	33	25	34	26	34
Mainz	32	48	28	41	31	48	31	45
Wiesbaden	30	45	26	39	31	47	31	45
Koblenz	33	48	29	41	36	55	40	101
Köln	57	86	60	95	73	125	58	82
Benrath	67	90	66	107	78	118	59	77
Düsseldorf-Flehe	55	77	54	78	63	107	56	82
Wittlaer	59	79	-	-	67	111	58	78
Wesel	89	160	83	172	98	173	94	148
Frankfurt/Main	51	61	45	58	50	86	52	66
Mainz-Kastel/Mainfahne	52	82	50	72	55	92	54	80

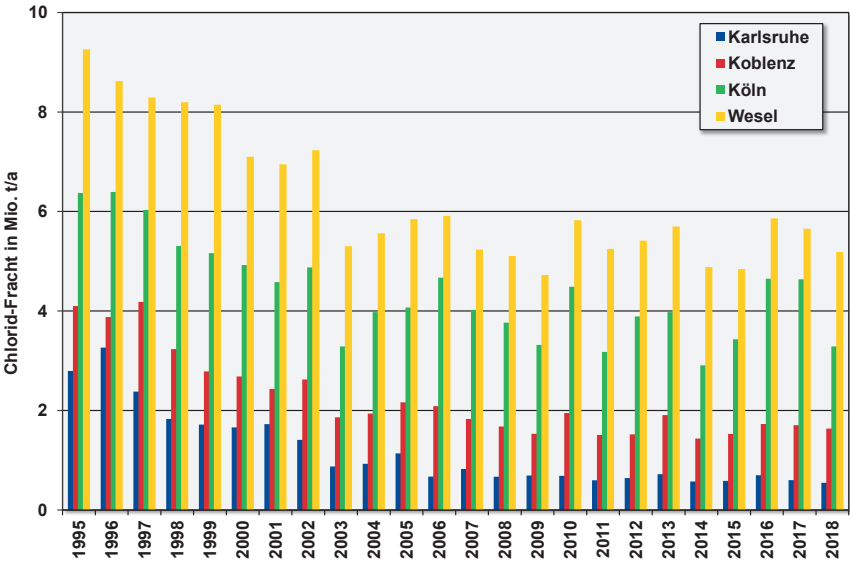


Bild 1.6: Chlorid-Frachten im Rhein (1995 – 2018)

Die **Nitrat**-Konzentrationen im Rhein an den ARW-Messstellen liegen schon seit vielen Jahren deutlich unterhalb des ERM-Zielwertes von 25 mg/L und die Mittelwerte schwanken um den Wert von ca. 10 mg/L. Wie in Bild 1.7 zu erkennen ist, weisen die Mittelwerte der letzten 25 Jahre einen leicht fallenden Trend auf und liegen mittlerweile mehrere mg/L niedriger als zuvor. Überschreitungen des ERM-Zielwertes wurden letztmals im Jahr 2014 im Main (Frankfurt, drei Befunde im Zeitraum 2010 - 2014) und in der Mainfahne (Mainz-Kastell, neun Befunde im Zeitraum 2010 - 2014) in den kalten Monaten festgestellt.

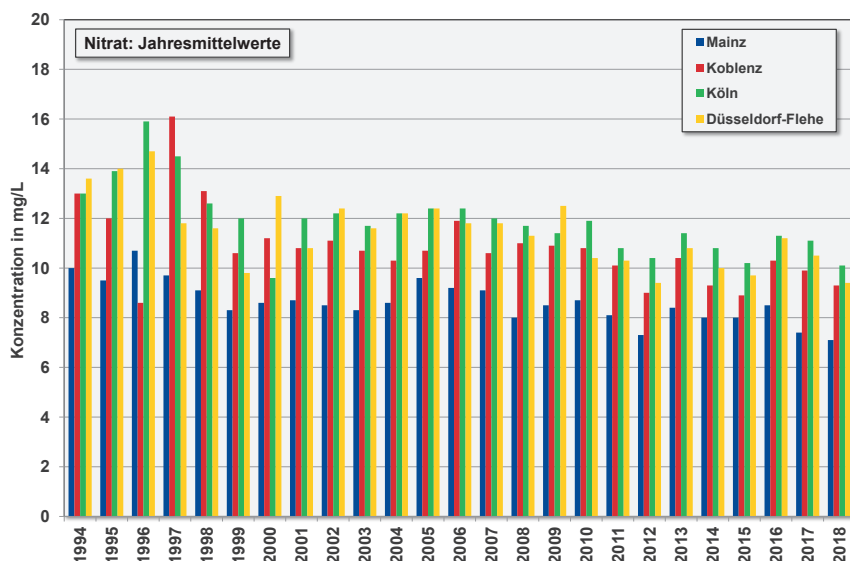


Bild 1.7: Nitrat-Jahreswerte in Mittel- und Niederrhein (1994 – 2018)

Wegen des Einflusses auf den Sauerstoffgehalt ist **Ammonium** ein relevanter Parameter bei der Zustandsbewertung eines Gewässers. In den Jahrzehnten der Tätigkeit der ARW konnte eine erhebliche Reduzierung der Konzentrationen erreicht werden (Bild 1.8). Der Ausbau von Kläranlagen und eine verbesserte Abwasserreinigung haben die Ammonium-Konzentrationen deutlich zurückgehen lassen. Im Jahr 2018 wurden nur im Düsseldorfer Raum geringfügige Überschreitungen des ERM-Zielwertes von 0,3 mg/L festgestellt. Die Emscher beeinflusst die Daten an der Messstelle Wesel, jedoch kam es hier im Jahr 2018 zu keiner Überschreitung.

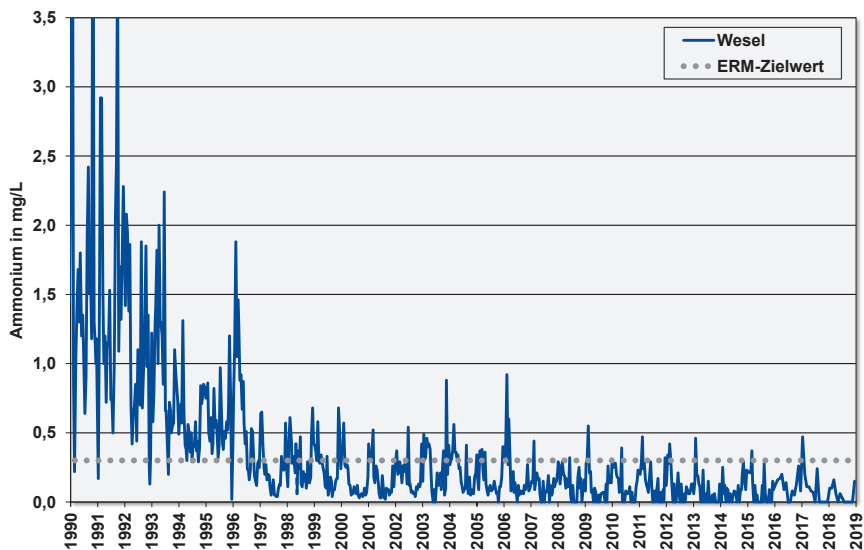


Bild 1.8: Ammonium-Konzentrationen an der Messstelle Wesel (1990 – 2018)

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

1.4 Summarische Messgrößen

Die im ARW-Untersuchungsprogramm enthaltenen Parameter TOC, DOC, SAK (254), AOX und AOS waren in der Vergangenheit wichtige Indikatoren für die organische Belastung von Fließgewässern. Veränderungen konnten damit gut angezeigt werden, jedoch ist deren Bedeutung mittlerweile rückläufig.

Die beiden Parameter **TOC** und **DOC** sind mit ERM-Zielwerten von 4 mg/L (TOC) und 3 mg/L (DOC) belegt. Für beide Parameter wurden an allen Messstellen der ARW Überschreitungen festgestellt. Die hohen Konzentrationen gehen mit den hohen Wasserführungen einher; in den wasserarmen Monaten 2018 hingegen werden die Vorgaben der Wasserwerke eingehalten. Die Anzahl der festgestellten Überschreitungen der ERM-Zielwerte ist seit Umstellung von Sammel- auf

Einzelproben höher geworden. Allerdings kann daraus kein Rückschluss auf eine Veränderung der Gewässerbeschaffenheit gezogen werden.

Mit den Parametern **AOX** und **AOS** werden Abwasserbelastungen erfasst. Die vielfältigen Bemühungen um eine Reduzierung dieser Einleitungen haben schon vor langem Erfolg gebracht, so dass seit mehr als 10 Jahren die ERM-Zielwerte von 25 µg/L für AOX und 80 µg/L AOS eingehalten werden. Anhand der Jahresmittelwerte für AOX (Bild 1.9) und AOS (Bild 1.10) ist der Rückgang nachvollziehbar. Für den AOX zeigen sich sogar in den letzten Jahren nochmals weitere Absenkungen des Konzentrationsniveaus, so dass im Mittel ein Schwellenwert von 10 µg/L unterschritten wird. Die AOS-Werte bewegen sich seit einigen Jahren im Mittel um 40 µg/L auf einem stabilen Niveau.

Am unteren Main liegen die Werte bedingt durch die vielen Industrie-einleitungen noch höher. Für 2018 wurde mit einem Maximalwert von 130 µg/L der ERM-Zielwert überschritten. Anders als die anderen summarischen Parameter ist beim AOS noch immer eine Abhängigkeit von der Wasserführung zu erkennen.

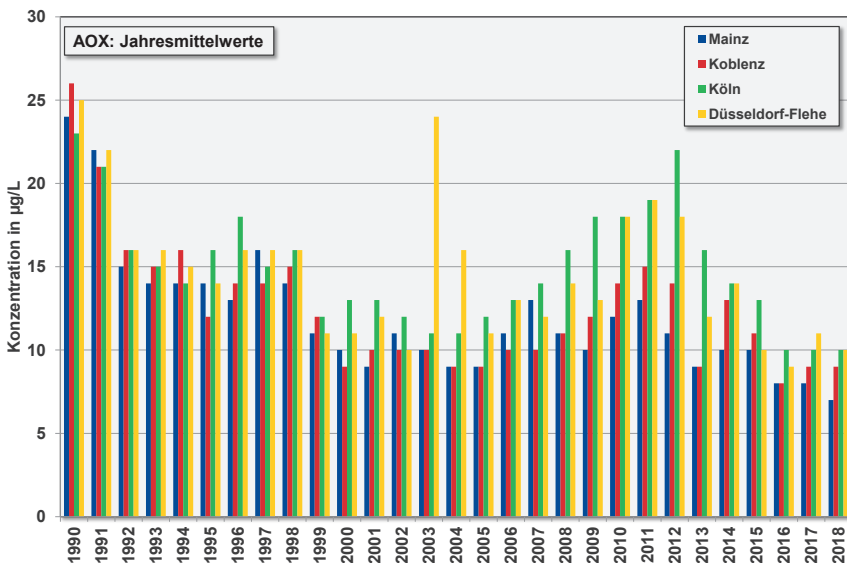


Bild 1.9: AOX-Jahresmittelwerte in Mittel- und Niederrhein (1990 – 2018)

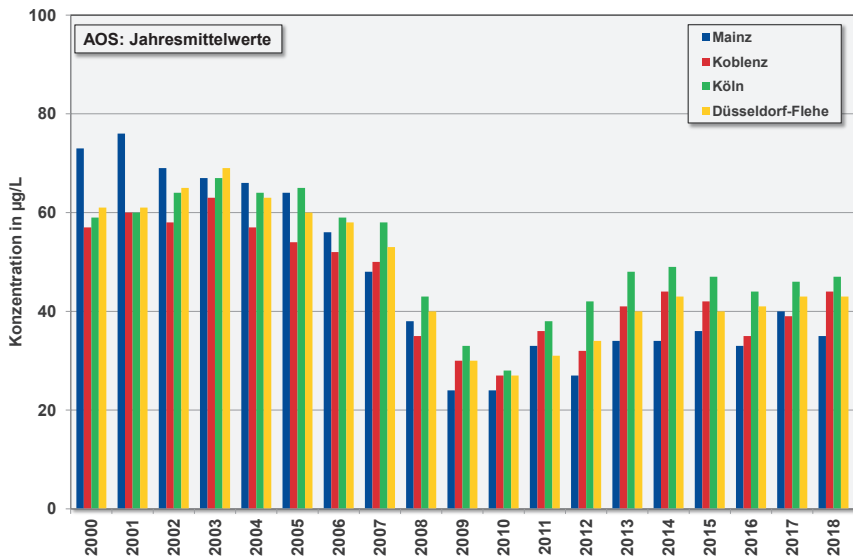


Bild 1.10: AOS-Jahresmittelwerte in Mittel- und Niederrhein (2000 – 2018)

1.5 Organische Spurenstoffe

Die Anzahl der analytisch erfassbaren organischen Verbindungen bleibt weiterhin zunehmend, was auf immer bessere analytische Möglichkeiten und die gezielte Recherche nach derartigen und für die Wasserversorgung relevanten Parametern zurückzuführen ist.

Insbesondere die Stoffe, die ein Wasserwerk trotz z. B. Uferfiltration, erreichen oder bei der Aufbereitung schwer entfernbar sind, sind von besonderer Bedeutung. Es handelt sich dabei um persistente und mobile Spurenstoffe (PM-Stoffe), die eine schlechte mikrobielle Abbaubarkeit und durch ihre physiko-chemischen Stoffeigenschaften eine hohe Mobilität aufweisen. Auch hohe Produktions- und Verbrauchsmengen bringen Stoffe in den Fokus der Beobachtung.

Als wesentliche Stoffgruppen gelten derzeit die Pflanzenschutzmittel (Pestizide einschließlich Metabolite), Arzneimittelwirkstoffe (einschließlich Transformationsprodukte) sowie die oftmals in großen Mengen hergestellten, transportierten oder weiterverarbeiteten Industriechemikalien (siehe Bewertung nach REACH).

Pflanzenschutzmittel (PSM) und PSM-Metaboliten

Die Pflanzenschutzmittel waren bereits recht früh in den Untersuchungsprogrammen der Wasserversorger enthalten. Im Rheineinzugsgebiet werden die ERM-Zielwerte von 0,1 µg/L mittlerweile meist eingehalten. Dies gilt ebenfalls für die meisten Metaboliten dieser wirksamen Stoffe.

Lediglich die Maximalwerte weniger Wirkstoffe bzw. Metaboliten weisen für kurze Zeiten nach der Ausbringung erhöhte Gehalte in den Fließgewässern auf, wie aus Tabelle 1.2 ersichtlich ist.

Tabelle 1.2: Maximalwerte von PSM und PSM-Metaboliten an den Rhein-Messstellen Mainz, Köln und Düsseldorf sowie im Main bei Frankfurt (2018) – Angaben in µg/L

ERM-Zielwert jeweils 0,1 µg/L	Mainz	Köln	Düsseldorf	Frankfurt
Parameter	Max	Max	Max	Max
Desphenylchloridazon (M)	0,05	0,08	0,05	0,32
Chlortoluron	0,02	0,04	0,05	0,06
Diuron	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Glyphosat	<0,05	<0,05	<0,05	0,05
AMPA	0,28	0,46	0,43	0,75
Isoproturon	<0,01	<0,01	<0,01	0,02
Metazachlor	0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Metazachlor-C-Metabolit	0,01	0,11	0,10	0,20
Metazachlor-S-Metabolit	0,02	0,13	0,14	0,23
Metolachlor	0,02	0,03	0,03	0,05
Metolachlor-C-Metabolit	0,04	0,03	0,02	0,02
Metolachlor-S-Metabolit	0,06	0,04	0,04	0,05
Dimethylsulfamid (M)	0,03	0,03	0,03	0,05
Terbutylazin	0,01	0,04	0,04	0,22

Mit Desphenylchloridazon wird der Metabolit von Chloridazon erfasst, das als Herbizid u.a. im Anbau von Zucker- und Futterrüben eingesetzt wird. Gehalte oberhalb des ERM-Zielwertes von 0,1 µg/L sind seit langem im Main nachweisbar (Bild 1.11). Die Messwerte von der Probenahmestelle Frankfurt/Main weist eine leicht fallende Tendenz der Konzentrationen in den letzten zehn Jahren auf; dies gilt in gleicher Weise für die Messstellen am Niederrhein.

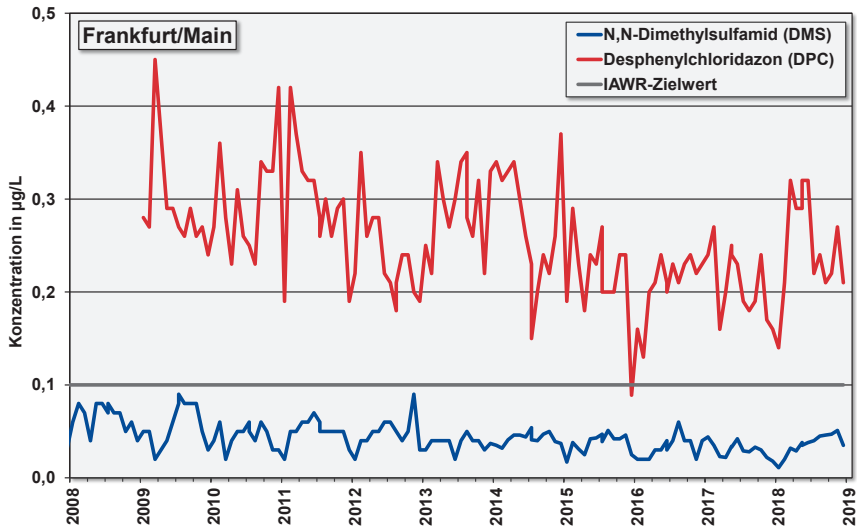


Bild 1.11: Konzentrationen von Desphenylchloridazon (DPC) und N,N-Dimethylsulfamid (DMS) im Main bei Frankfurt (2008 – 2018)

Ein ähnlich bekannter Metabolit ist N,N-Dimethylsulfamid, das aus dem recht schnell ablaufenden Abbau von dem mittlerweile nicht mehr zugelassenen PSM-Wirkstoff Tolyfluanid stammt. Hier liegen am Main die Konzentrationen seit langem unterhalb des ERM-Zielwertes von 0,1 µg/L.

Ebenfalls regelmäßig nachweisbar sind die beiden Metabolite von Metazachlor sowohl im Rhein als auch im Main. Sie gelten als persistent und mobil, so dass sie als für die Wasserversorger relevant einzustufen sind. Der ursprüngliche Wirkstoff Metazachlor hingegen liegt von der Konzentration meist unterhalb der Bestimmungsgrenze und damit um den Faktor zehn unterhalb der Anforderungen aus dem ERM.

Arzneimittelwirkstoffe und deren Metabolite/Transformationsprodukte

Viele der bekannten und zugelassenen Arzneimittelwirkstoffe werden derzeit noch nicht analytisch in den Gewässerproben erfasst. Von Bedeutung für die Wasserwerke sind dabei die Pharmaka-Wirkstoffe einschließlich ihrer Metabolite oder Transformationsprodukte, die persistent und gleichzeitig auch mobil sind. Als weiteres Kriterium für eine gezielte Stoffauswahl kann die Menge der ver-

ordneten Tagesdosen herangezogen werden, da für pharmazeutische Wirkstoffe und der daraus entstehenden Stoffe davon ausgegangen werden kann, dass die Befunde in Gewässern mit der Einwohnerzahl oberhalb der Messstelle korrelieren, sofern die Wirkstoffe in Kläranlagen nicht eliminiert werden. In Tabelle 1.3 sind die Maximalwerte einiger untersuchter Pharmakawirkstoffe bzw. Metabolite oder Transformationsprodukte an Rhein und Main aufgeführt.

Tabelle 1.3: Maximalkonzentrationen von Pharmaka-Wirkstoffen und Metaboliten/Transformationsprodukten an den Messstellen Mainz, Köln und Düsseldorf sowie Frankfurt/Main (2018) – 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	<0,01
Atenololsäure (M)	0,06	0,09	0,10	0,12
Bezafibrat	<0,01	<0,01	0,01	0,02
Carbamazepin	0,05	0,09	0,07	0,13
10,11-Dihydro-10,11-dihydroxycarbamazepin (M)	0,08	0,12	0,12	0,20
Diclofenac	0,07	0,16	0,12	0,21
Gabapentin	0,14	0,25	0,26	0,41
Ibuprofen	0,02	0,03	0,04	0,03
Lamotrigin	0,05	0,07	0,08	0,12
Metformin	0,57	0,82	0,80	0,84
Guanylharnstoff (M)	1,6	1,9	2,3	2,9
Metoprolol	0,08	0,14	0,12	0,30
N-Acetyl-4-aminoantipyrin (AAA) (M)	0,11	0,16	0,18	0,25
N-Formyl-4-aminoantipyrin (FAA) (M)	0,10	0,21	0,22	0,46
Oxipurinol	0,54	1,4	1,6	3,8
Sitagliptin	0,11	0,18	0,16	0,34
Sulfamethoxazol	0,03	0,05	0,05	0,06
Valsartan	0,13	0,23	0,22	0,57
Valsartansäure (M)	0,27	0,51	0,59	1,3
Venlafaxin	0,02	0,03	0,03	0,08

Schon seit Jahren sind das Antidiabetikum **Metformin** und das in den Kläranlagen daraus gebildete Transformationsprodukt **Guanylharnstoff** mit verhältnismäßig hohen Stoffkonzentrationen auffällig. In Bild 1.12 sind die Jahresfrachten am Rhein für diese beiden Stoffe aufsummiert dargestellt. Deutlich ist für alle Messstellen ein stetiger Rückgang der Gesamtfracht sowie der Anstieg mit der Fließstrecke und damit der im Einzugsgebiet erfassten Einwohnerzahl zu erkennen. Aufgeführt ist zusätzlich der Metformin-Anteil, wobei Guanylharnstoff stöchiometrisch auf Metformin umgerechnet wurde. Auffällig ist, dass der Metformin-Anteil für das 2013 mit knapp 40% deutlich höher lag als in den anderen Jahren, danach rapide abfällt und in den folgenden Jahren wieder stetig ansteigt. Eine Erklärung z.B. aus den Wetterdaten für 2013, das eher als durchschnittlich mit einigen Extremereignissen einzustufen ist, kann hierfür nicht abgeleitet werden.

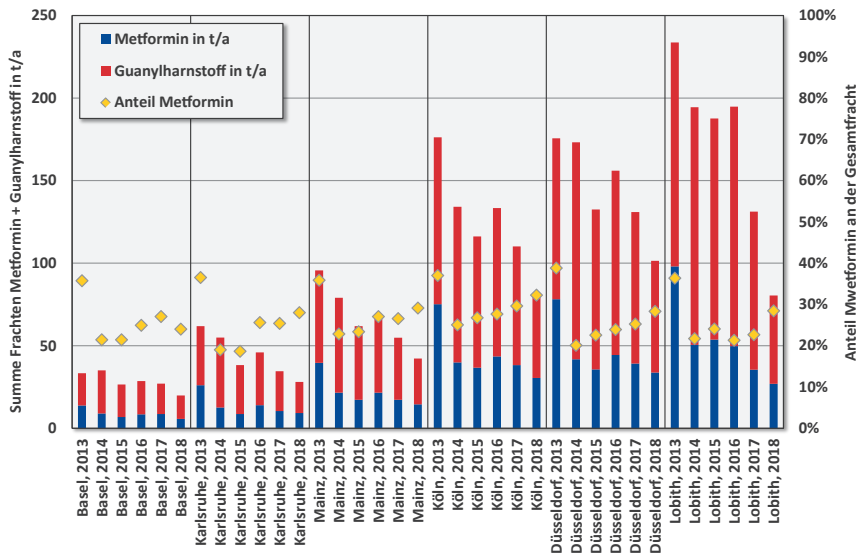


Bild 1.12: Frachten von Metformin und Guanylharnstoff am Rhein sowie der Metformin-Anteil [Guanylharnstoff in Metformin umgerechnet] (2013 – 2018)

Mit dem Wirkstoff **Sitagliptin**, der als Mono- oder Kombipräparat mit Metformin gegen Diabetes Mellitus Typ 2 bei langfristigen Therapie verordnet wird, ist eine weitere Substanz in das ARW-Untersuchungsprogramm aufgenommen worden, der die Vorgaben des ERM-Zielwertes von maximal 0,1 µg/L zum Teil deutlich

überschreitet. Am Beispiel der Untersuchungsdaten aus Köln lässt sich ein mittlerer Transport der letzten drei Jahre von 0,2 g/s ermitteln, der rechnerisch einer Jahresfracht von ca. 6,3 t entspricht. Einem Dossier des gemeinsamen Bundesausschusses (MSD Sharp & Dohme GmbH vom 26.03.2013) zur Nutzenbewertung von Sitagliptin zufolge werden 323.681 Patienten mit einem Kombipräparat behandelt, das in einer Tagesdosis 0,1 g Sitagliptin enthält. Die daraus berechnete Jahresmenge beträgt einen Wirkstoffeinsatz von 11,8 t für Deutschland. Da die Verbindung bei der Abwasserreinigung weitgehend stabil ist und knapp die Hälfte der Bevölkerung dem Rheineinzugsgebiet zuzurechnen ist, stützt dies die aus den Untersuchungsdaten abgeleitete Fracht in ihrer Größenordnung.

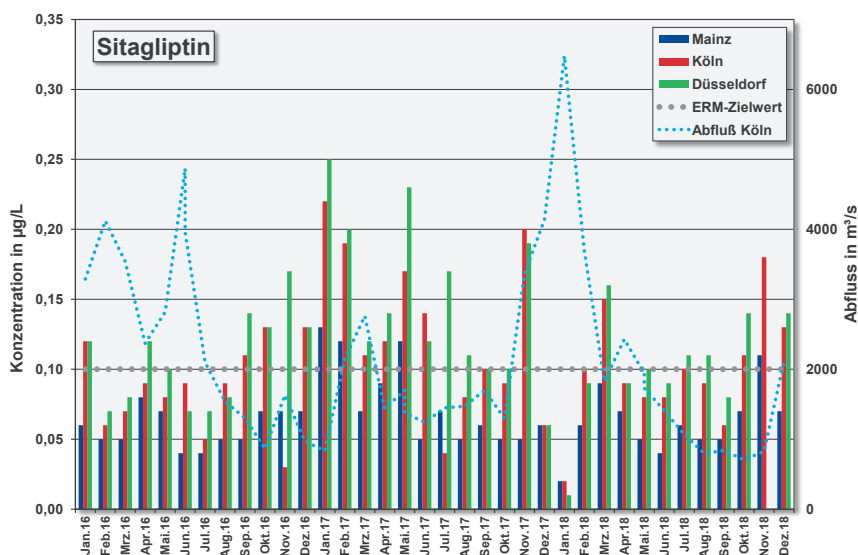


Bild 1.13: Sitagliptin-Konzentrationen im Rhein (2016 – 2018)

Auffällig ist in Bild 1.13 der Jahresbeginn 2018. Das kurzzeitige Hochwasser Anfang 2018 führt zu einer deutlich erkennbaren Verdünnung und damit niedrigeren Konzentrationen im Rhein.

Sartane sind zunehmend in Oberflächengewässern nachgewiesene Wirkstoffe, die Blutdruck senkend wirken. Allerdings sind die Verordnungsmengen dabei nicht so groß wie bei den Standardprodukten (z. B. das erheblich preisgünstigere

Metoprolol). Die drei Wirkstoffe **Candesartan**, **Telmisartan** und **Valsartan** werden häufiger nachgewiesen. 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 1.14). Weitere in verschiedenen Proben untersuchte Verbindungen sind Irbesartan, Losartan und Olmesartan. Das ebenfalls therapeutische verwendete Eprosartan wird bei den Proben der Wasserwerke noch nicht bestimmt und Azilsartan ist im Analysenspektrum noch nicht enthalten.

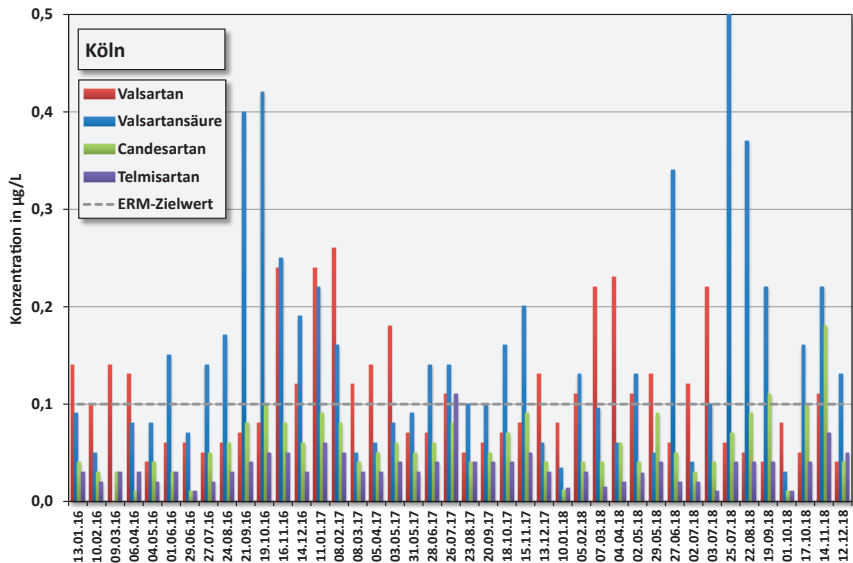


Bild 1.14: Konzentrationen verschiedener Sartane im Rhein bei Köln (2016 – 2018)

Der gegen Gicht verordnete Wirkstoff Allopurinol wird im Körper sehr rasch zu dem Metabolit Oxipurinol umgesetzt und ist nach maximal 6 Stunden im Blutplasma nicht mehr nachweisbar. Beide Verbindungen hemmen das Enzym Xanthinoxidase, das wesentlich für die Oxidation von Hypoxanthin zu Harnsäure beiträgt. Die Bildung der Harnsäure wird somit von Allopurinol und von Oxipurinol gehemmt. Vom Körper unverändert ausgeschieden wird hingegen nur Oxipurinol. Wegen der vergleichsweise hohen Verordnungsmengen von Allopurinol liegen die Gewässerkonzentrationen von Oxipurinol, welches in Kläranlagen nur teilwei-

se zurückgehalten wird, in der Regel deutlich über den ERM-Zielwert von über 0,1 µg/L (Bild 1.15).

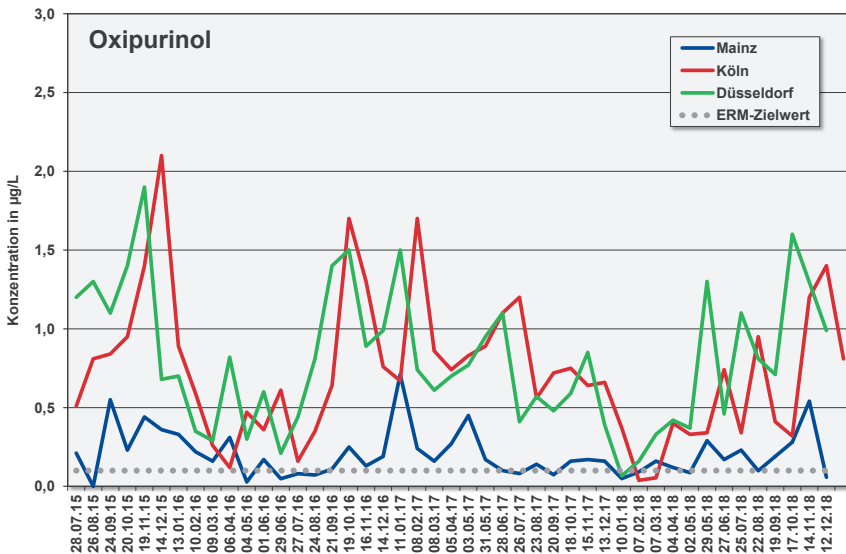


Bild 1.15: Oxipurinol-Konzentrationen im Rhein (2015 – 2018)

Noch immer fällt der Unterschied im Konzentrationsniveau zwischen Oberrhein (erfasst in Mainz, linksrheinisch) und Niederrhein (Köln, Düsseldorf) auf. Aus dem Längsprofil des Main im August 2015 ist die Herkunft größerer Mengen an Oxipurinol bekannt. Diese werden aus der Produktion bei Bad Vilbel über die Nidda in den Main eingetragen. Aus den Untersuchungsdaten der ARW der Jahre 2015 – 2018 lässt sich ableiten, dass der Beitrag des Oberrheins mit ca. 7,5 t/a in etwa der über den Main eingetragenen Menge von ca. 8,2 t/a entspricht. Zusammen wird damit in etwa die Hälfte der am Niederrhein nachweisbaren Fracht belegt.

Iodierte Röntgenkontrastmittel (RKM)

Die iodierten Röntgenkontrastmittel (RKM) überschreiten auch im Jahr 2018 die Anforderungen der Wasserwerke mit einem Zielwert von 0,1 µg/L (Tabelle 1.4). Gleichfalls ist ein deutlicher Anstieg der Konzentrationen im Verlauf des Rheins festzustellen. Wie die Jahresfrachten veranschaulichen, sind die Werte für Amiodotrizoesäure (Bild 1.16) auf etwa gleichem Niveau verblieben und für Iopamidol leicht zurückgegangen (Bild 1.17).

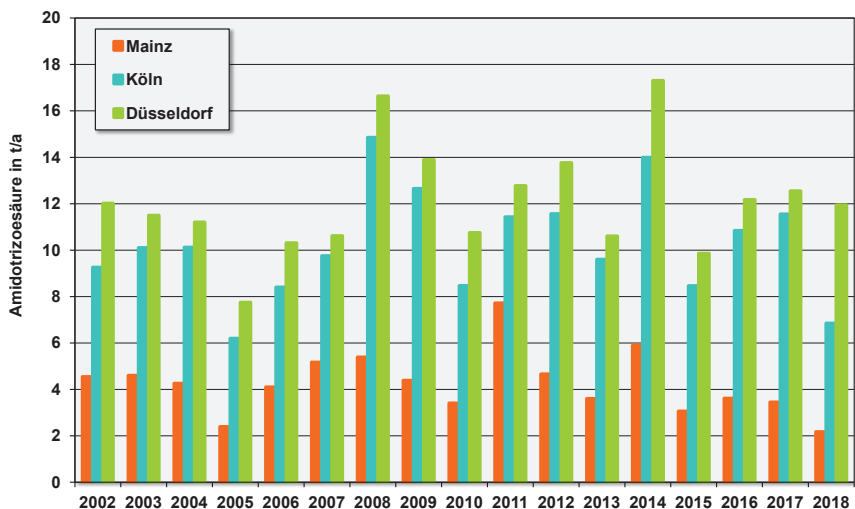


Bild 1.16: Frachten von Amidotrizoesäure im Rhein (2002 – 2018)

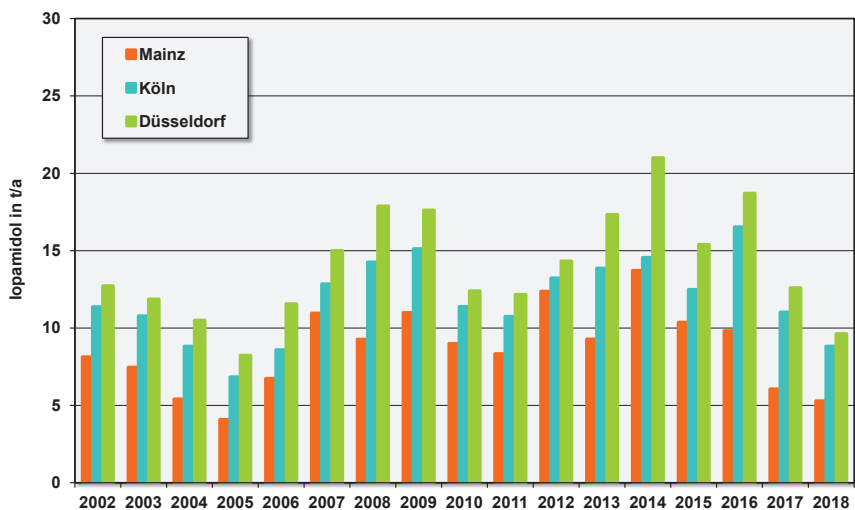


Bild 1.17: Frachten von Iopamidol im Rhein (2002 – 2018)

Tabelle 1.4: Mittel- und Maximalwerte der RKM-Konzentrationen in Rhein und Main (2018) – Angaben in µg/L

ERM-Zielwert: 0,1 µg/L	Mainz		Köln		Düsseldorf		Frankfurt	
Parameter	Mw.	Max.	Mw.	Max.	Mw.	Max.	Mw.	Max.
Amidotrizoesäure	0,07	0,19	0,16	0,39	0,18	0,37	0,41	0,86
Iohexol	0,06	0,12	0,23	0,53	0,21	0,36	0,37	0,66
Iomeprol	0,29	0,64	0,44	1,0	0,39	0,88	0,68	1,2
Iopamidol	0,17	0,34	0,19	0,38	0,19	0,33	0,34	1,0
Iopromid	0,11	0,23	0,13	0,23	0,15	0,26	0,26	0,62

Die sehr persistente und mobile **Amidotrizoesäure** weist die größte Bedeutung auf, da sie bei der Uferfiltration kaum entfernt wird. Iopamidol, Iomeprol und Iopromid hingegen werden zum Teil in der Uferpassage durch biologische-oxidative Transformationsprozesse abgebaut. Bisher ist es jedoch noch nicht gelungen die Belastungen der Gewässer mit RKM zu reduzieren, was sich auch für die Amidotrizoesäure zeigt (Bild 1.19). Der Einsatz von Urinsammelbeuteln nach einer RKM-Gabe hat sich im Rahmen eines Forschungsprojektes einschließlich praktischer Erprobung in einer Klinik bewährt und stünde als Maßnahme zur Frachtreduktion zur Verfügung.

Industriechemikalien

Von den klassischen Industriechemikalien beobachten die Wasserwerke bereits seit rund 30 Jahren die **synthetischen organischen Komplexbilder**, die teilweise als trinkwasserrelevant eingestuft werden (z. B. EDTA). Nach Gesprächen mit der Industrie konnte eine Vereinbarung zur 50% Verminderung der EDTA-Konzentrationen getroffen werden in deren Folge die EDTA-Konzentrationen rasch zurückgingen (Bild 1.18). Seitdem verharren die EDTA-Gehalte auf einem verhältnismäßig niedrigen Niveau und werden in ihrer Höhe meist durch die hydrologischen Verhältnisse im Gewässer beeinflusst.

Der ERM-Zielwert, der seit 2013 für die Komplexbildner ebenfalls bei 1 µg/L liegt, wird von EDTA an allen ARW-Messstellen sowohl mit Maximalwert als auch Mittelwert (außer Basel) zum Teil deutlich überschritten (Tabelle 1.6). Für DTPA treten diese Überschreitungen beim Maximalwert erst unterhalb der Mainmündung auf. NTA das als gut abbaubar gilt, zeigt nur an zwei Messstellen geringfügige Überschreitungen des ERM-Zielwertes.

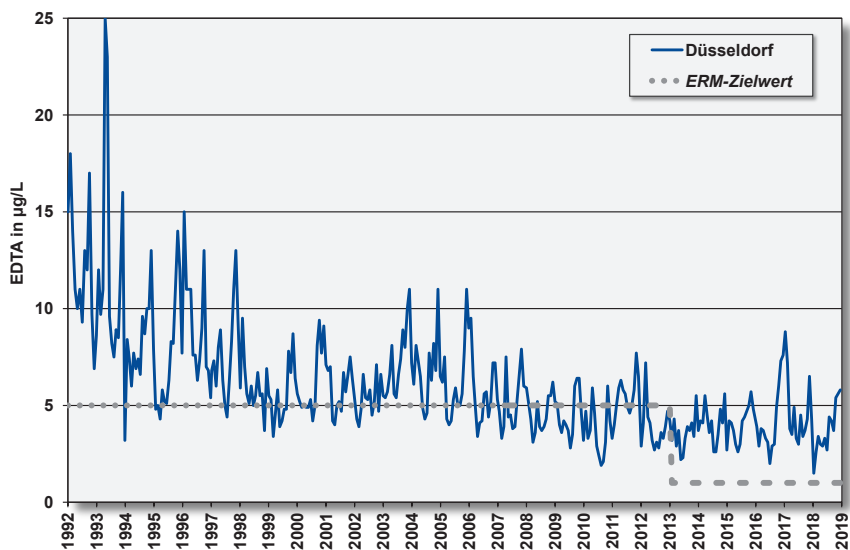


Bild 1.18: EDTA-Konzentrationen an der Messstelle Düsseldorf (1992 – 2018)

Tabelle 1.5: Mittel- und Maximalwerte der Konzentrationen von NTA, EDTA und DTPA (2018) – Angaben in µg/L

ERM-Zielwert: 1 µg/L	NTA		EDTA		DTPA	
Messstelle	Mw.	Max.	Mw.	Max.	Mw.	Max.
Basel	<0,5	<0,5	0,7	1,2	<1	<1
Karlsruhe	<0,5	<0,5	1,7	2,8	<1	<1
Mainz	<0,5	1,1	2,5	4,2	<1	<1
Koblenz	<0,5	0,8	3,4	5,5	<1	1,7
Köln	<0,5	0,8	4,1	7,4	<1	1,1
Düsseldorf-Flehe	<0,5	0,9	3,6	5,8	<1	1,1
Wittlaer	<0,5	1,1	3,8	6,4	<1	1,2
Frankfurt/Main	<0,5	<0,5	7,3	12	9,4	19

In Tabelle 1.5 wiederum besonders auffällig ist der Maximalwert für DTPA an der Messstelle Frankfurt/Main. Für das Jahr 2018 ist dieser Wert mit 19 µg/L wieder etwas niedriger als in den Vorjahren (2016: 22 µg/L; 2017: 24 µg/L). Allerdings wird der Zielwert des Europäischen Fließgewässer-Memorandums um ein Viel-

faches überschritten. Eine dauerhafte Verbesserung, wie diese am Rhein erzielt werden konnte, ist hier nicht absehbar zumal es hier bisher keinerlei Bemühungen für eine Reduktion zu geben scheint.

Auch EDTA mit einem Maximalwert von 12 µg/L (Mittelwert: 7,3 µg/L) liegt weit außerhalb tolerierbarer Konzentrationen, die für den Main weiterhin Handlungsbedarf aufzeigen.

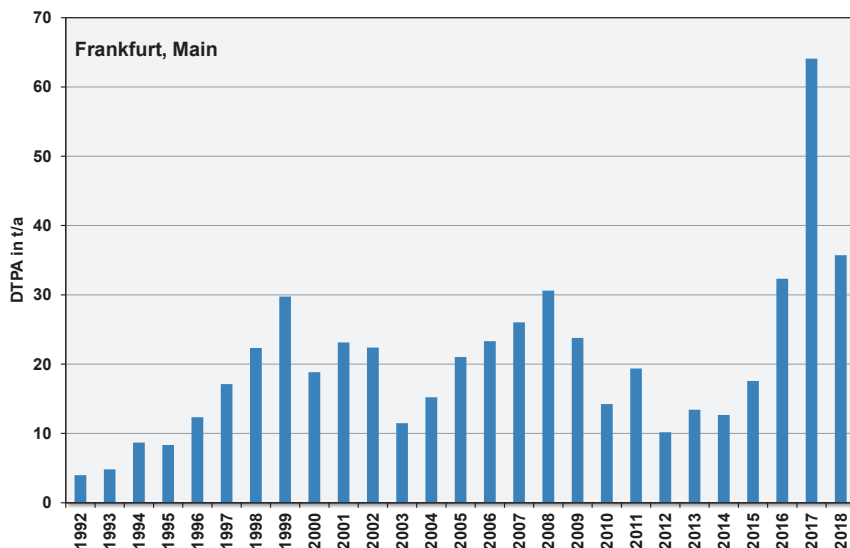


Bild 1.19: DTPA-Frachten an der Messstelle Frankfurt, Main (1992 – 2018)

Die in Bild 1.19 dargestellten DTPA-Frachten im Main sind zwar gegenüber dem Vorjahr rückläufig, jedoch wird für 2018 mit 36 t (2017: 64 t) die bisher zweithöchste Fracht im Main seit Erhebung der Messdaten erreicht. Nach den erheblichen Verbesserungen an verschiedenen Standorten der Zellstoff- und Papierindustrie am Oberrhein liefert der Main nunmehr 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 – auch den zuständigen Behörden – bekannten Quelle.

Die **per- und polyfluorierten Verbindungen** (PFAS) sind durch mehrere Grundwasserschadensfälle sowie einen größeren Schadensfall an der Ruhr bekannt geworden. Von der Vielzahl der Verbindungen sind für die Wasserversorgung die perfluorierten Carboxylate und Sulfonate mit Kettenlängen zwischen 4 und 8 C-Atomen von besonderem Interesse. Diese Verbindungen erfüllen die Kriterien für Persistenz und Mobilität. Die Befunde in den Gewässern sind meist auf industrielle Quellen zurückzuführen. Dies zeigt sich an den Befunden nahe beieinanderliegender Messstellen mit größeren Konzentrationsunterschieden wie dies für PFBA und (Bild 1.20) und PFBS (Bild 1.21) gut verdeutlicht werden kann.

Die beiden perfluorierten Verbindungen PFBA (Perfluorbutanoat) und PFBS (Perfluorbutansulfonat) stammen aus einer rechtrheinische industriellen Einleitung, wie aus dem Unterschied der Konzentrationen abzulesen ist. Im Zeitraum bis etwa 2010 überschritten die Konzentrationen den ERM-Zielwert von 0,1 µg/L. Seitdem wird der Zielwert auch auf der Düsseldorfer Rheinseite eingehalten.

Seit September 2014 wird die Verbindung PFOS (Perfluoroctansulfonat) als prioritärer Stoff gemäß EU-Wasserrahmenrichtlinie gelistet und ist mit einer Umweltqualitätsnorm (UQN) von 0,65 ng/L (= 0,00065 µg/L) als Jahresdurchschnittswert festgelegt. Aus den Untersuchungen der Wasserwerke (Tabelle 1.6) ergeben sich Mittelwerte für PFOS zwischen 2 ng/L und 5 ng/L. Im Maximum werden Konzentrationen bis 10 ng/L bei einem ERM-Zielwert von 0,1 µg/L festgestellt, der damit seit Jahren sicher eingehalten wird.

Für die als gentoxisch und kanzerogen eingestuft **N-Nitrosaminen** liegt der ERM-Zielwert aufgrund dieser Eigenschaften bei 0,01 µg/L und damit in gleicher Höhe wie der gesundheitlicher Orientierungswert für Trinkwasser (GOW) von 0,01 µg/ für NDMA (Nitrosodimethylamin). Dieser wurde durch das Umweltbundesamt festgelegt.

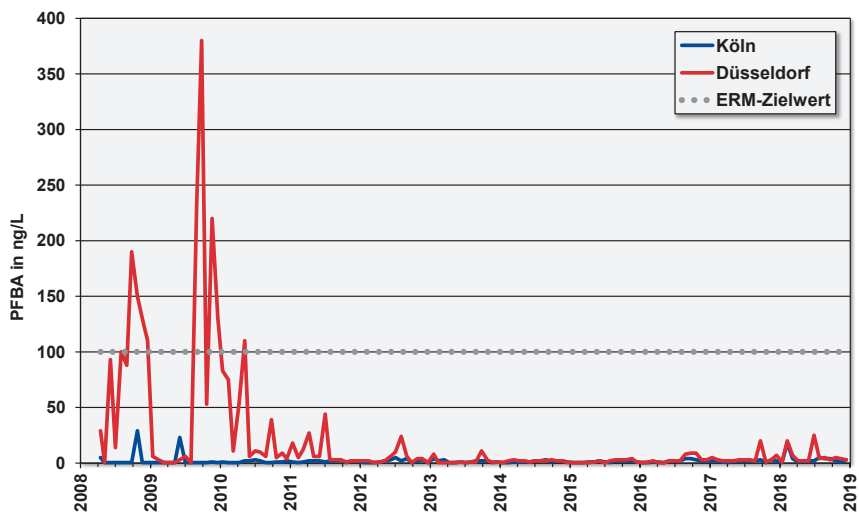


Bild 1.20: PFBA-Konzentrationen im Rhein (2007 – 2017)

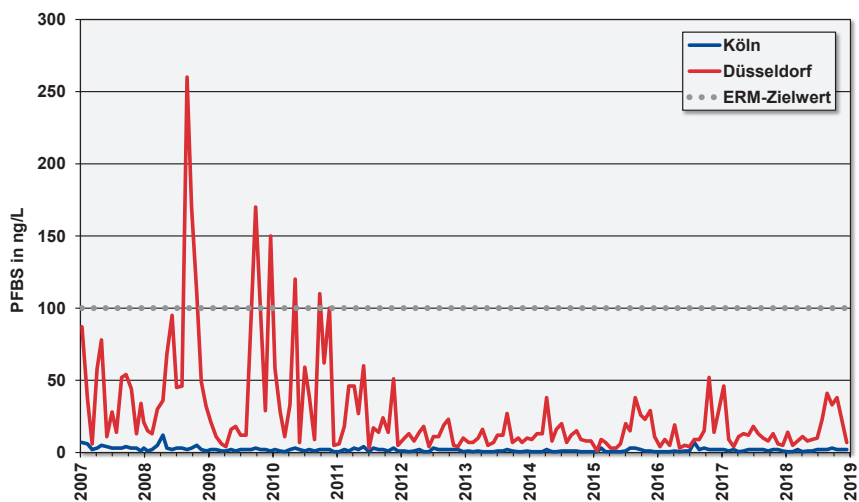


Bild 1.21: PFBS-Konzentrationen im Rhein (2007 – 2018)

Tabelle 1.6: Mittel- und Maximalwerte der PFOS-Konzentrationen in Rhein und Main (2015 – 2018) – Angaben in µg/L

ERM-Zielwert: 0,1 µg/L	2015		2016		2017		2018	
Messstelle	Mw.	Max.	Mw.	Max.	Mw.	Max.	Mw.	Max.
Basel	0,003	0,007	0,003	0,005	<0,003	<0,005	0,002	0,003
Karlsruhe	0,005	0,010	0,005	0,006	-	-	-	-
Mainz	0,005	0,008	0,004	0,008	0,004	0,005	0,004	0,005
Köln	0,005	0,008	0,004	0,006	0,004	0,006	0,004	0,007
Düsseldorf	0,005	0,008	0,004	0,006	0,004	0,020	0,004	0,010
Frankfurt/Main	0,004	0,005	0,003	0,004	0,003	0,008	0,003	0,005

Die NDMA-Konzentrationen in Rhein und Main liegen in den letzten Jahren unterhalb des ERM-Zielwertes. Die Maximalwerte in 2018 an den Messstellen Köln und Düsseldorf betragen 0,003 µg/L. Am Main wurde der ERM-Zielwert noch in den Jahren 2011-2014 überschritten; das Maximum liegt 2018 bei 0,002 µg/L.

Bei NMOR (Nitrosomorpholin) zeigen sich immer wieder deutliche Unterschiede in den Konzentrationen von Köln und Düsseldorf (Bild 1.22). Diese Werte liefern somit einen Hinweis auf eine linksrheinisch gelegene Einleitung, die bisher jedoch noch nicht genau lokalisiert werden konnte. Im Jahr 2018 mit seinen extrem niedrigen Wasserständen war Köln am 22.08.2018 mit 0,023 µg/L wieder mit einer höheren Konzentration auffällig, während in Düsseldorf zum gleichen Termin 0,005 µg/L gefunden wurden. Aus den Befunden der Untersuchung bei niedrigstem Wasserstand im Oktober 2018 lässt sich eine mögliche Quelle auf die Rheinkm 705,3 (Fähre Langel-Hitdorf; <0,001 µg/L) bis 718 (Fähre Zons-Urdenbach; 0,007 µg/L) eingrenzen. NMOR wird als persistent, mobil und kaum entfernbar eingeschätzt und ist daher seitens der Wasserversorger als kritisch einzustufen.

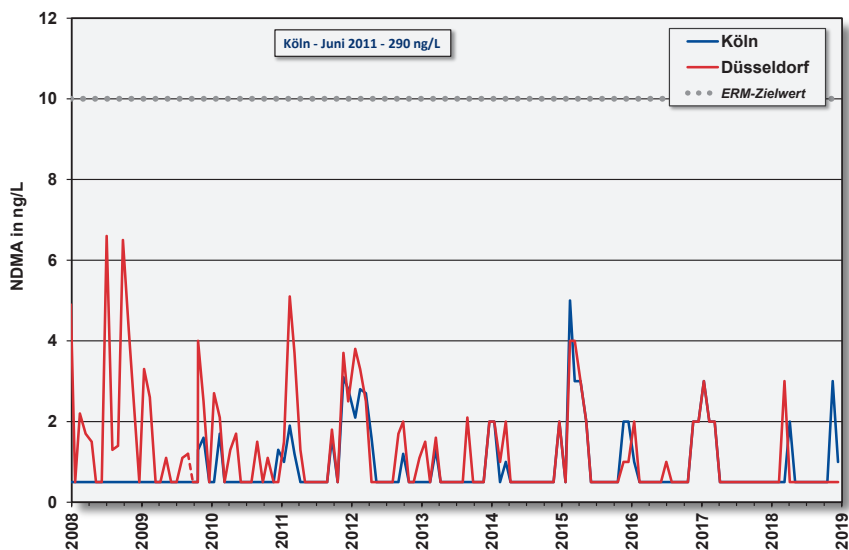


Bild 1.22: NMOR-Konzentrationen an den Messstellen Köln und Düsseldorf (2008 – 2017)

Die verschiedenen **Benzotriazole** werden als Enteisungsmittel und Korrosionsinhibitoren in verschiedenen Produkten eingesetzt. Sie sind daher in der Umwelt weit verbreitet und werden daher großräumig über viele Kläranlagen in die Gewässer eingetragen. Die verhältnismäßig hohen Konzentrationen im Rhein (Tabelle 1.7) sind weiterhin durch die schlechte mikrobielle Abbaubarkeit bedingt. Die Anforderungen der Europäischen Fließgewässermemorandums von 2013 werden daher fast durchweg nicht erfüllt und selbst die Mittelwerte von 1*H*-Benzotriazol überschreiten den Zielwert von 0,1 µg/L um ein Vielfaches. Die beiden Derivate 4- und 5-Methyl-Benzotriazol liegen auf einem etwas geringeren Konzentrationsniveau, verletzen jedoch ebenfalls die Anforderungen des ERM sowohl im Rhein als - auf etwas höherem Niveau - im Main häufiger. Wie aus Bild 1.23 zu erkennen ist, liegen keine längerfristigen Entwicklungen zu einer Reduzierung der Belastungen des Rheins vor.

Tabelle 1.7: Mittel- und Maximalwerte der Konzentrationen von Benzotriazolen in Rhein und Main (2018)

ERM-Zielwert: 0,1 µg/L	1-H-Benzotriazol		4-Methylbenzo-triazol		5-Methylbenzo-triazol	
	Mw.	Max.	Mw.	Max.	Mw.	Max.
Basel	0,17	0,22	0,05	0,07	0,03	0,04
Karlsruhe	0,22	0,30	0,07	0,11	0,04	0,06
Mainz	0,37	0,70	0,20	0,41	0,09	0,15
Köln	0,57	1,1	0,29	0,62	0,12	0,22
Düsseldorf-Flehe	0,56	0,78	0,25	0,46	0,12	0,18
Frankfurt/Main	1,2	1,8	0,31	0,52	0,13	0,2

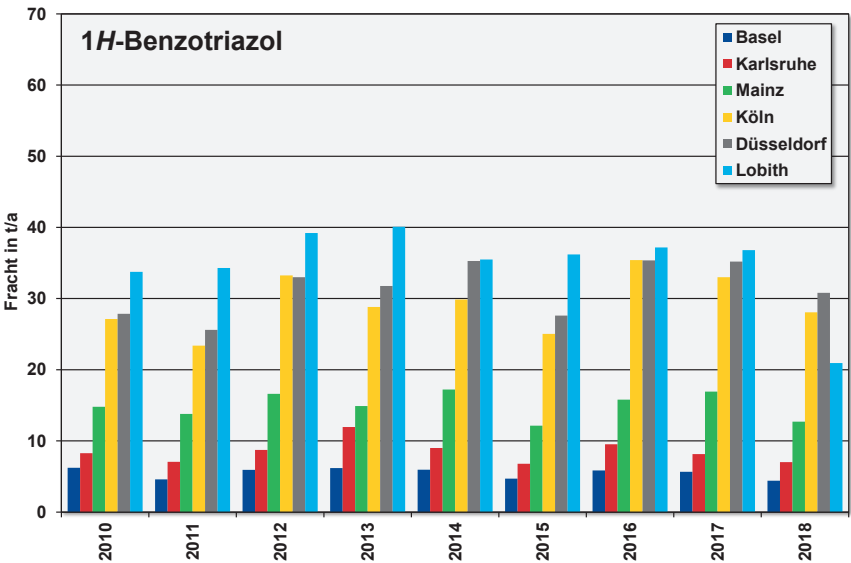


Bild 1.23: 1H-Benzotriazol-Frachten im Längsprofil des Rhein (2010 – 2018)

Eine wesentliche Stoffgruppe im ARW-Untersuchungsprogramm stellen die Industriechemikalien dar. Hierbei interessieren nicht nur die Endprodukte, sondern gleichfalls Zwischen- und Hilfsprodukte, die innerhalb eines Betriebs eingesetzt werden. Beispielhaft sind drei Verbindungen aus den Untersuchungen benannt: Lösungsmittel (1,4-Dioxan), Ausgangsverbindungen für Werkstoffe (Melamin) und Nebenprodukt großtechnischer Synthesen (Pyrazol). **1,4-Dioxan** ist ein halogenfreies Lösemittel und wird in verschiedenen Bereichen der chemischen und pharmazeutischen Industrie eingesetzt und über Einleitungen aus industriellen und kommunalen Kläranlagen in die Gewässer eingetragen. 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 1.24). 1,4-Dioxan gilt als mikrobiell nicht leicht abbaubar und wird bei der Uferfiltration und Aktivkohlefiltration kaum entfernt.

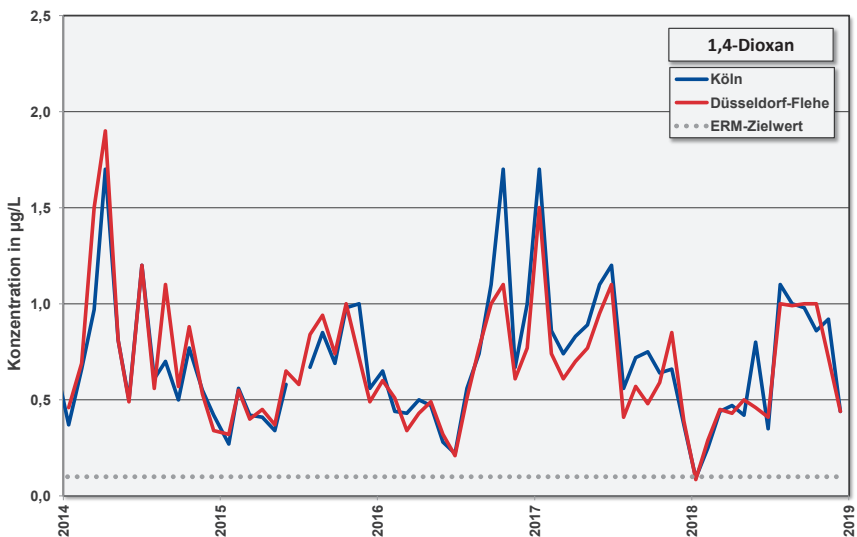


Bild 1.24: 1,4-Dioxan-Konzentrationen im Rhein bei Köln und Düsseldorf (2014 – 2018)

Die in Tabelle 1.8 aufgeführten Mittel- und Maximalwerte von 1,4-Dioxan im Zeitraum 2015 – 2018 überschreiten bereits an Hoch- und Oberrhein den ERM-Zielwert von 0,1 µg/L und nehmen mit der Fließstrecke des Rheins stetig zu. Die Maximalwerte von 2017 (und meist auch 2016) liegen über den Werten von 2018. Für 1,4-Dioxan zeigt Bild 1.25 die Ganglinie der Konzentrationen an den Messstellen Köln und Düsseldorf. Sichtbar wird dabei das Abfallen der im Rhein

festgestellten Konzentrationen während der Phase sehr hoher Wasserführungen zu Jahresbeginn sowie das Ansteigen der Konzentrationen während der Trockenperiode in der zweiten Jahreshälfte.

Tabelle 1.8: Mittel- und Maximalwerte der Konzentrationen von 1,4-Dioxan im Rheineinzugsgebiet (2015 – 2018)

ERM-Zielwert: 0,1 µg/L	2015		2016		2017		2018	
Messstelle	Mw.	Max.	Mw.	Max.	Mw.	Max.	Mw.	Max.
Felsenau	-	-	0,04	0,05	-	-	-	-
Basel	-	-	0,18	0,47	0,19	0,77	0,18	0,32
Karlsruhe	-	-	0,15	0,34	0,16	0,26	0,20	0,53
Mainz	-	-	0,67	1,1	0,68	1,1	0,51	0,73
Köln	0,61	1,0	0,67	1,7	0,85	1,7	0,62	1,1
Düsseldorf	0,62	1,0	0,59	1,1	0,74	1,5	0,59	1,0
Frankfurt/Main	-	-	0,54	0,86	0,48	1,5	1,1	1,7

Melamin wird in relativ großen Mengen produziert bzw. in mehreren Produktbereichen weiterverarbeitet. Im Rheineinzugsgebiet sind die Konzentration in den Gewässern daher verhältnismäßig hoch und überschreiten häufig den ERM-Zielwert von 1 µg/L. Sogar die Mittelwerte übersteigen von Mainz an stromabwärts diesen Zielwert deutlich. Der Eintrag erfolgt über industrielle und kommunale Kläranlagen und ist dauerhaft nachzuweisen. Die Mittel- und Maximalwerte sind in Tabelle 1.9 aufgeführt.

Tabelle 1.9: Mittel- und Maximalwerte der Konzentrationen von Melamin im Rheineinzugsgebiet (2015 – 2018) – Angaben in µg/L

ERM-Zielwert: 1 µg/L	2015		2016		2017		2018	
Messstelle	Mw.	Max.	Mw.	Max.	Mw.	Max.	Mw.	Max.
Felsenau	0,19	0,25	0,14	0,21	-	-	-	-
Basel	0,24	0,35	0,17	0,21	0,31	0,36	0,22	0,31
Karlsruhe	0,39	0,61	0,28	0,44	0,34	0,51	0,37	0,58
Mainz	1,3	2,3	0,83	1,6	1,1	2,4	1,1	2,4
Köln	1,2	2,5	1,1	2,1	1,2	2,2	1,4	3,1
Düsseldorf	1,2	2,2	1,0	2,1	1,4	2,1	1,3	2,6
Frankfurt/Main	1,6	2,8	1,4	3,1	1,9	3,8	4,7	17

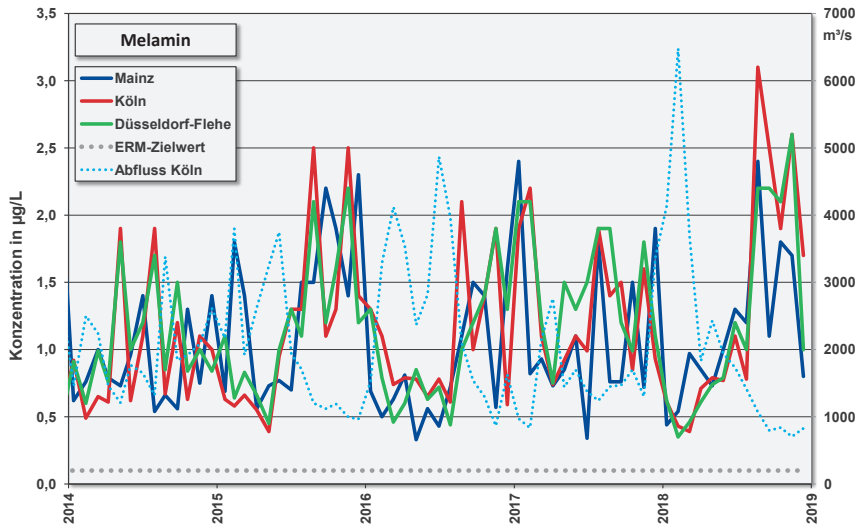


Bild 1.25: Melamin-Konzentrationen an den Messstellen Mainz, Köln und Düsseldorf (2013 – 2018)

Der Verlauf der Melamin-Konzentrationen an den Hauptmessstellen der ARW ist in Bild 1.25 dargestellt. Gut erkennbar ist zum einen die durchgängige und große Überschreitung des ERM-Zielwertes. Die Hochwassersituation zu Beginn des Jahres 2018 sorgt kurzzeitig für ein Absinken des Konzentrationsniveaus; die Phase extremer Trockenheit sorgt für einen Anstieg der Konzentrationswerte bei Melamin. Dies kann auch in vorangegangenen Phasen mit extremer Wasserführung beobachtet werden. Melamin wird bei der Uferfiltration abhängig von Verweilzeit und den vorliegenden Redoxbedingungen zum Teil entfernt.

Pyrazol wurde in der Vergangenheit in Mengen von bis zu 1000 t/Tag in den Rhein eingeleitet, was Konzentrationen oberhalb von 10 µg/L an der deutsch-niederländischen Grenze zur Folge hatte. Auf Initiative der Wasserversorger und Anforderungen der Behörden sowie des Einsatzes des Verursachers hinsichtlich Forschung und Anpassung bzw. Ergänzung der Anlagen sind die Konzentrationen im Niederrhein deutlich zurückgegangen (Bild 1.26). Sie liegen nun in der Regel unterhalb des von den Behörden vorgegebenen Schwellenwertes von 3 µg/L und schwanken um den ERM-Zielwert 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.

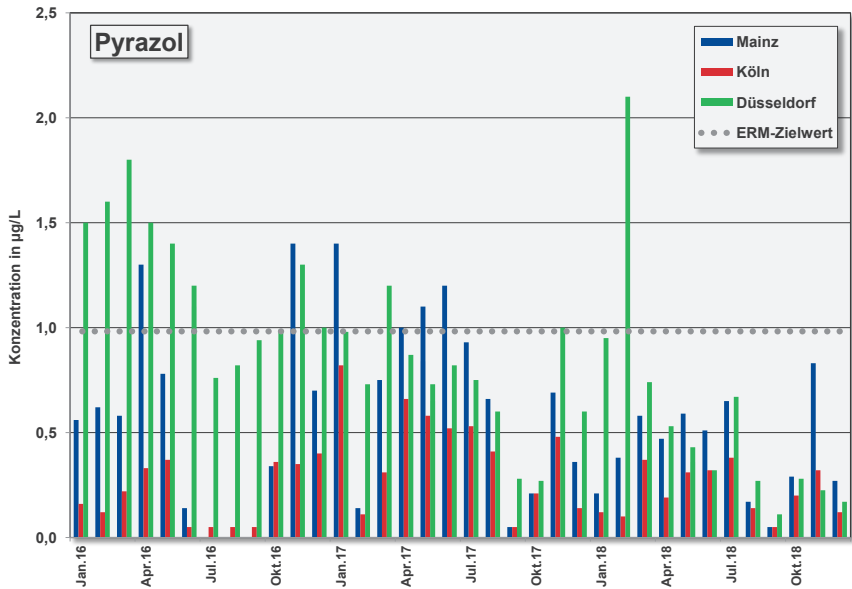


Bild 1.26: Pyrazol-Konzentrationen an den Messstellen Mainz, Köln und Düsseldorf (2016 – 2018)

Lebensmittelzusatzstoffe

Von den Lebensmittelzusatzstoffen werden im ARW-Untersuchungsprogramm die künstlichen Süßstoffe bestimmt. Da diese Stoffe wegen ihres Einsatzes in Nahrungsmitteln für den Menschen kein Risiko darstellen dürfen und gut untersucht sind, ist nach dem Europäischen Fließgewässermemorandum ein Zielwert von 1 µg/L anzusetzen. Wie die Konzentrationsverläufe von **Acesulfam** und **Sucralose** an der Messstelle Mainz für die Jahre 2010 bis 2018 (Bild 1.27) zeigen, werden diese Anforderungen eingehalten.

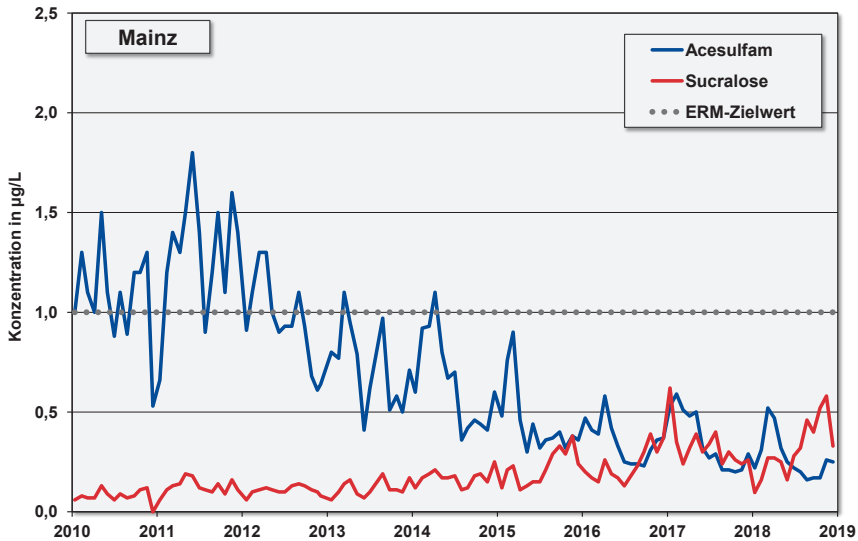


Bild 1.27: Acesulfam- und Sucralose-Konzentrationen im Rhein bei Mainz (2010 – 2018)

Der Rückgang der Acesulfam-Gehalte wird eine Adaption der Mikroorganismen in Reinigungsstufen und damit einen zunehmenden mikrobiellen Abbau in den Kläranlagen zurückgeführt. Bei Sucralose könnte der Anstieg der Konzentrationen auf eine zunehmende Verwendung bei fehlender Abbaubarkeit in Kläranlagen zurückzuführen sein. 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)

Im Europäischen Fließgewässermemorandum sind die Anforderungen der Wasserwerke an Oberflächengewässer festgelegt, die eine Gewinnung von Trinkwasser mit ausschließlich naturnahen Verfahren sicherstellen soll. Es ist daher eine der wesentlichen Funktionen des Untersuchungsprogramms die Einhaltung der dort festgelegten Zielwerte zu überprüfen. In den Tabelle 1.10 sind für die Jahre 2016 bis 2018 die Maximalwerte für die an den Messstellen Mainz, Köln und Düsseldorf gemessenen Parameter aufgeführt und mit diesen Zielwerten vergli-

chen. Wie für das Extremjahr 2018 zu erwarten war, werden Überschreitungen der Wassertemperatur (ERM-Zielwert: 25 °C) und Unterschreitungen des Sauerstoffgehaltes (ERM-Zielwert: 8 mg/L als Minimum) festgestellt. Ebenfalls finden sich Überschreitungen bei den Summenparametern für den organischen Kohlenstoffgehalt (DOC, TOC) und den damit einhergehenden spektralen Absorptionskoeffizienten (SAK254) am Niederrhein.

Tabelle 1.10: Vergleich der ERM-Zielwerte mit den Maximalwerten an den Messstellen Mainz, Köln und Düsseldorf (2016-2018)

Qualitätsanforderung (Maximalwert)				Mainz	Köln	Düsseldorf
ALLGEMEINE KENNGRÖSSEN						
Temperatur	°C	25	2016	24,0	23	23
			2017	24,4	23	23
			2018	26,6	25,5	25,7
Sauerstoffgehalt (Minimum)	mg/L	> 8	2016	8,2	8,4	7,8
			2017	7,5	7,7	7,1
			2018	7,6	8,1	7,0
Elektrische Leitfähigkeit	mS/m	70	2016	51	71	69
			2017	63	83	85
			2018	54	75	70
pH-Wert (im Bereich	-	7 - 9	2016	7,7-8,2	7,9-8,1	7,8-8,2
			2017	7,6-8,2	7,9-8,3	7,6-8,3
			2018	7,7-8,4	7,9-8,2	7,9-8,4
ANORGANISCHE STOFFE (GELÖST)						
Chlorid	mg/L	100	2016	41	95	78
			2017	48	125	107
			2018	45	83	82
Sulfat	mg/L	100	2016	58	86	72
			2017	58	81	80
			2018	60	90	70
Nitrat	mg/L	25	2016	10,9	15	15
			2017	12,0	17	17
			2018	10,5	15,1	14,7
Ammonium	mg/L	0,3	2016	0,10	0,11	0,09
			2017	0,15	0,26	0,21
			2018	0,09	0,15	0,27

Qualitätsanforderung (Maximalwert)				Mainz	Köln	Düsseldorf
ORGANISCHE STOFFE						
Gelöster organischer Kohlenstoff (DOC)	mg/L	3	2016	3,3	4,2	3,8
			2017	3,0	3,7	3,6
			2018	3,5	4,8	4,0
TOC	mg/L	4	2016	4,8	6,6	6,9
			2017	3,8	7,6	7,5
			2018	3,8	6,8	7,0
Spektraler Absorptionskoeffizient (SAK 254 nm)	1/m	10	2016	10	10,7	11,2
			2017	8,6	10,9	10,3
			2018	9,1	12,2	12,5
Adsorbierbare organische Halogenverbindungen (AOX)	µg/L	25	2016	12	12	13
			2017	10	14	14
			2018	9	13	14
Adsorbierbare organische Schwefelverbindungen (AOS)	µg/L	80	2016	57	65	79
			2017	72	68	67
			2018	51	63	79

Bei den PSM- und PSM-Metaboliten in Tabelle 1.11 zeigen sich für das Jahr 2018 an den drei Hauptmessstellen der ARW Mainz, Köln und Düsseldorf nur für die beiden Metabolite des Metazachlor sowie den Metaboliten AMPA von Glyphosat Überschreitungen der ERM-Zielwerte.

Tabelle 1.11: Vergleich der ERM-Zielwerte mit den Maximalwerten für PSM und PSM-Metaboliten (2018)

Qualitätsanforderung (Maximalwert)			Mainz	Köln	Düsseldorf
PSM-WIRKSTOFFE					
Atrazin	µg/L	0,1	-	<0,05	<0,03
Bentazon	µg/L	0,1	-	<0,05	<0,03
Chloridazon	µg/L	0,1	-	<0,05	<0,03
Desphenylchloridazon (M)	µg/L	0,1	0,05	0,08	0,05
Chloridazon-Metabolit B1 (M)	µg/L	0,1	-	-	-
Chlortoluron	µg/L	0,1	0,02	0,04	0,05
Diuron	µg/L	0,1	<0,01	<0,01	<0,01
Isoproturon	µg/L	0,1	<0,01	<0,01	<0,01
N,N-Dimethylsulfamid (DMS)	µg/L	0,1	0,03	0,03	0,03
Metazachlor	µg/L	0,1	0,01	<0,01	<0,01
Metazachlor-C-Metabolit	µg/L	0,1	0,01	0,11	0,10
Metazachlor-S-Metabolit	µg/L	0,1	0,02	0,13	0,14
Metolachlor	µg/L	0,1	0,02	0,03	0,03
Metolachlor-C-Metabolit	µg/L	0,1	0,04	0,03	0,02
Metolachlor-S-Metabolit	µg/L	0,1	0,06	0,04	0,04
Glyphosat	µg/L	0,1	<0,05	<0,05	<0,05
AMPA (M)	µg/L	0,1	0,28	0,46	0,43
Terbutylazin	µg/L	0,1	0,01	0,04	0,04

Bei den Pharmakawirkstoffen (Tabelle 1.12) werden die meisten Überschreitungen für Wirkstoff bzw. deren Metabolite festgestellt, die bei Diagnose einer der großen Volkskrankheiten Diabetes oder Hypertonie eingesetzt werden. Dabei weisen die entsprechenden Transformationsprodukte (z. B. Guanylharnstoff, Atenololsäure, Valsartansäure u. a.) in der Regel höhere Konzentrationen im Rhein als die Wirkstoffe selbst auf. Mit ebenfalls hohen Konzentrationen fällt der bei Gicht wirksame Metabolit Oxipurinol (Wirkstoff Allopurinol, metabolisiert im Körper) auf. Von den in Deutschland häufig verordnete Schmerzmittel Metamizol werden in Rhein und Main nur die beiden persistenten Transformationsprodukte AAA und FAA nachgewiesen.

Tabelle 1.12: Vergleich der ERM-Zielwerte mit den Maximalwerten für Arzneimittelwirkstoffe und Transformationsprodukte (2018)

Qualitätsanforderung (Maximalwert)			Mainz	Köln	Düsseldorf
PHARMAZEUTISCHE WIRKSTOFFE					
Bezafibrat	µg/L	0,1	<0,01	<0,01	0,01
Diclofenac	µg/L	0,1	0,07	0,16	0,12
Naproxen	µg/L	0,1	0,02	0,02	0,02
Lamotrigin	µg/L	0,1	0,05	0,07	0,08
Hydrochlorothiazid	µg/L	0,1	0,07	0,14	0,16
Oxipurinol	µg/L	0,1	0,54	1,4	1,6
Lidocain	µg/L	0,1	0,01	0,02	0,01
Oxazepam	µg/L	0,1	0,01	0,02	0,02
N-Acetyl-4-aminoantipyrin (AAA)	µg/L	0,1	0,11	0,16	0,18
N-Formyl-4-aminoantipyrin (FAA)	µg/L	0,1	0,10	0,21	0,22
Ibuprofen	µg/L	0,1	0,02	0,03	0,04
Venlafaxine	µg/L	0,1	0,02	0,03	0,03
Didesmethylvenlafaxine	µg/L	0,1	0,02	0,02	0,02
O-Desmethylvenlafaxine	µg/L	0,1	0,04	0,07	0,07
ANTIBIOTIKA					
Sulfamethoxazol	µg/L	0,1	0,03	0,05	0,05
Acetyl-Sulfamethoxazol	µg/L	0,1	<0,01	0,01	0,02
ANTIDIABETIKA					
Metformin	µg/L	0,1	0,57	0,82	0,80
Guanylharnstoff (M)	µg/L	0,1	1,6	1,9	2,3
Sitagliptin	µg/L	0,1	0,11	0,18	0,16
ANTIKONVULSIVA					
Carbamazepin	µg/L	0,1	0,05	0,09	0,07
10,11-Dihydro-10,11-Dihydroxycarbamazepin (M)	µg/L	0,1	0,08	0,12	0,12
Gabapentin	µg/L	0,1	0,14	0,25	0,26
Primidon	µg/L	0,1	0,01	0,02	0,02

Qualitätsanforderung (Maximalwert)			Mainz	Köln	Düsseldorf
BETABLOCKER					
Metoprolol	µg/L	0,1	0,08	0,14	0,12
Atenolol	µg/L	0,1	<0,01	0,02	<0,01
Atenololsäure (M)	µg/L	0,1	0,06	0,09	0,10
Sotalol	µg/L	0,1	0,02	0,04	0,03
SARTANE					
Candesartan	µg/L	0,1	0,10	0,18	0,30
Telmisartan	µg/L	0,1	0,03	0,07	0,05
Valsarten	µg/L	0,1	0,13	0,23	0,22
Valsartansäure (M)	µg/L	0,1	0,27	0,51	0,59

Die Röntgenkontrastmittel überschreiten durchgängig Anforderungen des ERM aus dem Jahr 2013 deutlich, womit noch immer ein dringender Handlungsbedarf angezeigt wird (Tabelle 1.13). Möglichkeiten zur Verringerung der Gewässerbelastung durch die Anwendung von Urinbeuteln wurden von der ARW entwickelt und erfolgreich erprobt.

Tabelle 1.13: Vergleich der ERM-Zielwerte mit den Maximalwerten für Röntgenkontrastmittel (2018)

Qualitätsanforderung (Maximalwert)			Mainz	Köln	Düsseldorf
IODIERTE RÖNTGENKONTRASTMITTEL					
Amidotrizoesäure	µg/L	0,1	0,19	0,39	0,37
Iohexol	µg/L	0,1	0,12	0,53	0,36
Iomeprol	µg/L	0,1	0,64	1,0	0,88
Iopamidol	µg/L	0,1	0,34	0,38	0,33
Iopromid	µg/L	0,1	0,23	0,23	0,26

Auch bei den Industriechemikalien (Tabelle 1.14) gibt es häufiger Überschreitungen der Anforderungen nach dem ERM. Die ERM-Zielwerte sind dabei je nach Stoffeigenschaften entsprechend den Vorgaben des ERM unterschiedlich hoch angesetzt. Neben den Einzelstoffen 1,4-Dioxan und Melamin überschreiten weiterhin die Stoffgruppe der Komplexbildner sowie der Benzotriazole die Vorgaben.

Tabelle 1.14: Vergleich der ERM-Zielwerte mit den Maximalwerten für Industriechemikalien (2017)

Qualitätsanforderung (Maximalwert)			Mainz	Köln	Düsseldorf
KOMPLEXBILDNER					
Nitrilotriacetat	µg/L	1	1,1	0,8	0,9
Ethylendinitrilotetraacetat	µg/L	1	4,2	7,4	5,8
Diethylentrinitrilopentaacetat	µg/L	1	<1,0	<1,0	1,1
PERFLUORIERTE VERBINDUNGEN					
Perfluorbutanoat (PFBA)	µg/L	0,1	0,005	0,018	0,025
Perfluorbutansulfonat (PFBS)	µg/L	0,1	0,002	0,003	0,041
Perfluoroctanoat (PFOA)	µg/L	0,1	0,007	0,003	0,004
Perfluoroctansulfonat (PFOS)	µg/L	0,1	0,005	0,007	0,010
BENZOTRIAZOLE					
1-H-Benzotriazol	µg/L	0,1	0,70	1,1	0,78
4-Methylbenzotriazol	µg/L	0,1	0,41	0,62	0,46
5-Methylbenzotriazol	µg/L	0,1	0,15	0,22	0,18
NITROSAMINE					
NDMA	µg/L	0,1	0,002	0,003	0,003
NMOR	µg/L	0,1	0,004	0,023	0,009
INDUSTRIECHEMIKALIEN					
Melamin	µg/L	0,1	2,4	3,1	2,6
1,4-Dioxan	µg/L	0,1	0,73	1,1	1,0

Der ebenfalls für künstliche Süßstoffe abgeleitete Zielwert von 1 µg/L wurde von den vier aufgeführten Verbindungen mit einer Ausnahme eingehalten (Tabelle 1.15). Die Überschreitung bei Sucralose in Köln könnte in Zusammenhang mit der extremen Trockenheit und damit fehlenden Verdünnung zu verstehen sein, zumal die berechenbaren Frachten zu den beiden Vorjahren vergleichbar sind.

Tabelle 1.15: Vergleich der ERM-Zielwerte mit den Maximalwerten für künstliche Süßstoffe (2017)

Qualitätsanforderung (Maximalwert)			Mainz	Köln	Düsseldorf
INDUSTRIECHEMIKALIEN					
Acesulfam	µg/L	1	0,52	0,59	0,66
Cyclamat	µg/L	1	0,11	0,21	0,20
Saccharin	µg/L	1	0,09	0,13	0,15
Sucralose	µg/L	1	0,58	1,1	0,88

Mikrobiologische Untersuchungen

Seit einigen Jahren werden mikrobiologisch-hygienische Parameter analysiert, in der Regel durch die ARW-Mitgliedswerke selbst. Die Parameter **Koloniezahl (R2A)**, **coliforme Bakterien**, **E. coli** und Enterokokken stellen den Grundumfang dar. An einzelnen Messstellen werden zusätzlich somatische Coliphagen und Clostridium perfringens bestimmt.

Beispielhaft sind in Bild 1.28 die E. coli-Konzentrationen für 2018 entlang der Fließstrecke des Rheins dargestellt. Die Messwerte an jeder Messstelle schwanken über mehrere Zehnerpotenzen, was bei mikrobiologischen Untersuchungen von Oberflächenwasserproben als normal anzusehen ist. Man erkennt eine leichte Zunahme der Messwerte entlang der Fließstrecke.

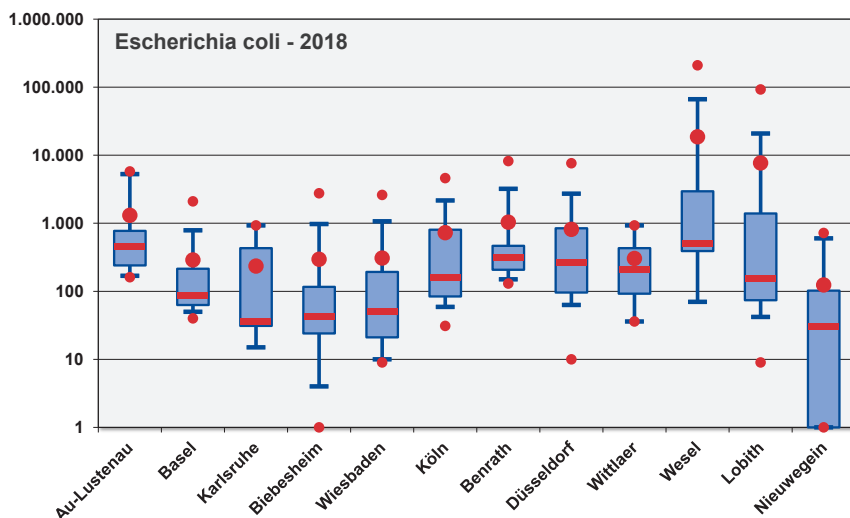


Bild 1.28: Koloniezahlen im Rheinlängsprofil (2018)

Das Messprogramm erlaubt die langfristige Charakterisierung der hygienischen Wasserqualität im Rheineinzugsgebiet. An einigen Messstellen sind für die meisten Parameter leicht fallende Tendenzen seit Beginn des Messprogramms 1997 festzustellen. Die Auswertung nach POPP mit 7 Wasserqualitätsstufen (1 sehr gut bis 7 sehr stark belastet) wird seitens der Wasserwerke seit langem verwendet. Sie führt in der Regel zur Einstufung der vorliegenden Konzentrationen in die Wassergüteklassen 4 (Übergangsbereich) oder 5, was für Fließgewässer zu erwarten ist. Das ERM der IAWR gibt als Zielwert für eine naturnahe Wasseraufbereitung die Einhaltung der sehr guten Badegewässerqualität nach EU-Badegewässerrichtlinie vor. An den meisten Messstellen ergibt sich eine mangelhafte Badegewässerqualität, vereinzelt wird eine ausreichende oder gute Badegewässerqualität erreicht. Die Einhaltung des angestrebten Zielwertes wird jedoch in keinem Fall erreicht. Eine ausführliche Auswertung der Daten bis 2018 ist derzeit in Arbeit.