

4

RHEINLÄNGSBEPROBUNG BEI NIEDRIGWASSER

**Marco Scheurer, Michael Fleig und
Lukas Lesmeister**

TZW: DVGW-Technologiezentrum Wasser, Karlsruhe

Carsten K. Schmidt

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

4.1 Einleitung

Der Sommer 2018 war von einer vergleichsweise lang andauernden Trockenperiode geprägt, die bis in den Frühherbst anhielt und für eindrucksvolle Bilder zunehmend trockenfallender Rheinabschnitte sorgte (Abbildung 4.1). Die Pegelstände am Rhein sanken bis in den Oktober 2018 und vormals als historisch bezeichnete Tiefststände wurden unterschritten. Schiffahrtsgesellschaften mussten ihren Linienverkehr und den Betrieb von Ausflugsbooten vereinzelt einstellen und Frachtschiffe konnten nur noch geringe Mengen transportieren, was teilweise zu Lieferengpässen für Benzin- und Diesel-Kraftstoffe an Tankstellen und zu Produktionsanpassungen von Großunternehmen am Rhein führte. Darüber hinaus ist bei Niedrigwasser davon auszugehen, dass der Abwasseranteil im Rhein und somit auch die Konzentration von anthropogenen Spurenstoffen ansteigt und die Wasserqualität negativ beeinflusst wird. Von Seiten der ARW wurde außerdem die Chance gesehen, bei niedrigen Wasserständen die Einleitungsstellen von Industriechemikalien lokal besser eingrenzen zu können. Aus diesem Grund wurde im Oktober 2018 eine aufwändige Beprobung des Rheins und wichtiger Nebenflüsse durchgeführt.



Bild 4.1: Rhein bei Niedrigwasser.

4.2 Das Jahr 2018 und seine Einordnung in die langjährige Entwicklung

Während der Abfluss von Alpen- und Hochrhein nival, also von Schnee und Schneeschmelze, geprägt ist, herrscht im weiteren Rheinverlauf durch den Zufluss wichtiger Nebenflüsse, zunehmend ein von Regen und Verdunstung geprägtes Abflussregime (pluvial) vor. Somit ist in Basel im Winter mit Niedrigwasser und im Sommer eher mit Hochwasserereignissen zu rechnen wohingegen an Nebenflüssen wie Neckar und Main mit Sommerniedrigwassern zu rechnen ist. Beide Effekte überlagern und nivellieren sich im Rheinverlauf zusehends und bedingen Niedrigwasser am Niederrhein im Spätsommer bzw. Frühherbst. Im Sommer 2018 warnte die Bundesanstalt für Gewässerkunde in Koblenz bereits am 29.06.2018 vor Niedrigwasserständen in Deutschland, wobei zu diesem Zeitpunkt eher die östlichen Landesteile, nicht aber der Rhein betroffen waren. Jedoch wurden ab Februar 2018 vergleichsweise niederschlagsarme Monate beobachtet. Die Monate April und Mai waren von Temperaturrekorden und starken Abweichungen vom langjährigen Mittel geprägt [1]. Dabei war trotz Starkniederschlägen ein Niederschlagsdefizit zu verzeichnen. In allen deutschen Flussgebieten fiel schließlich im Juni 2018 weniger als die Hälfte des Niederschlages wie er im Mittel in den Jahren 1961 - 1990 gemessen wurde. Insbesondere in sommerlichen Niedrigwasserphasen profitiert der Rhein im Gegensatz zu vielen anderen Flüssen von der Gletscherschmelze in den Alpen, die den Abfluss stützen. Stahl und Koautoren errechneten für das Jahr 2003 bspw. einen maximalen Tagesbeitrag von Schmelzwasser am Abfluss von 27 % in Basel und 17 % in Lobith [2]. Auch 2018 war der Rhein gegenüber anderen Bundeswasserstraßen wegen starken Schneefalls im vorangegangenen Winter zunächst weniger betroffen, dennoch war ab Mitte Juni, nach dem Abklingen der Schneeschmelze, ein rapider Rückgang in der Wasserführung festzustellen [3]. Im August war zwar eine allgemeine Abschwächung der Hitzewelle zu verzeichnen, doch Niederschlagsdefizite führten weiter zu fallenden Pegelständen. Das langanhaltend warme und sonnige Wetter führte zum ersten Mal seit über 20 Jahren wieder zu einer ausgeprägten Algenblüte. Mitte Oktober konnten schließlich historische Tiefstände berichtet werden: die Pegel Worms, Kaub, Duisburg Ruhrort und Rees fielen auf den niedrigsten bekannten Wasserstand bzw. darunter [4]. Hier ist jedoch zu beachten, dass Aussagen zu den Pegelständen vergleichsweise wenig Aussagekraft besitzen. Bei einer objektiven Betrachtung und Einordnung

in den historischen Kontext ist in jedem Fall der Abfluss heranzuziehen, der im Jahr 2018 keine Rekordwerte verzeichnete, wie Abbildung 4.2 zu entnehmen ist.

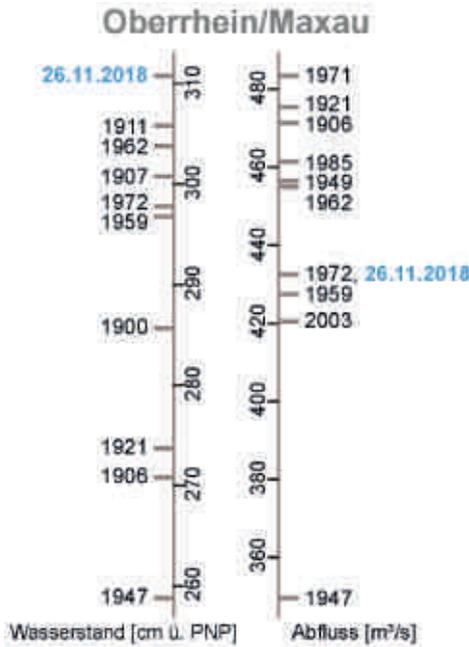


Bild 4.2: Hydrologische Einordnung von Wasserstand und Abfluss am Beispiel des Pegel Maxau (Rhein). Dargestellt sind die TOP 10 der Niedrigwasserstände und -abflüsse. Daten: Wasserstraßen und Schifffahrtsverwaltung des Bundes. Darstellung: Bundesanstalt für Gewässerkunde (2019) (Hrsg.): Das Niedrigwasser 2018. Koblenz [5]. Freundliche Überlassung: Dr. Enno Nilson (BfG).

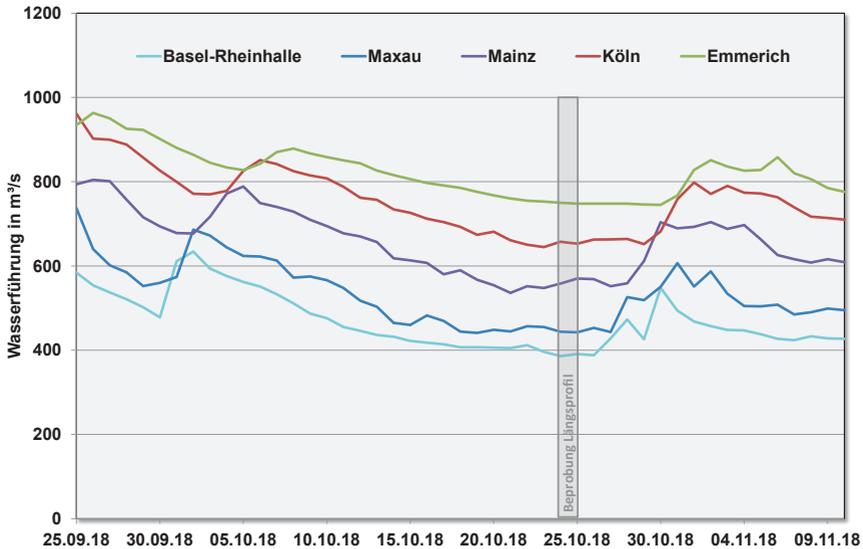
4.3 Probenahme und Analytik

Im Zeitraum zw. dem 23.10. und 25.10.2018 wurden insgesamt 40 Proben am Rhein und wichtigen Zuflüssen entnommen. Mit dem Ziel, vorhandene Ressourcen möglichst effektiv zu nutzen, aber gleichzeitig auch möglichst viele Informationen zu generieren, wurden sowohl Routinemessstellen als auch wichtige Nebengewässer beprobt und das Messnetz im Gebiet des Niederrheins gezielt verdichtet. Wo möglich und sinnvoll, wurden Proben an beiden Seiten des jeweiligen Fließgewässers entnommen. Ein Überblick hierzu gibt Abbildung 4.3.



Bild 4.3: Messstellen im Rahmen der Rhein-Längsbeprobung.

Betrachtet man die Wasserführung des Rheins zwischen Ende September und Anfang November 2018 (Abbildung 4.4), wird ersichtlich, dass es gelungen ist, die Probenahme so zu planen, dass diese in einem nahezu optimalen Zeitraum durchgeführt werden konnte. Wenn man die Wasserführung mit dem NQ (Niedrigster Abfluss einer Zeitspanne) oder dem MNQ (Mittelwert der niedrigsten Abflüsse einer Zeitspanne) für die Datenreihen von 01.01.1921 bis 31.12.2018 vergleicht, wird deutlich, dass das Ereignis im Oktober 2018 nahe den NQ-Werten und für die ausgewählten Messstellen deutlich unter dem MNQ lag.



Pegel	NQ in m³/s	MNQ in m³/s	24.10.2018 in m³/s
Basel	201	427	386
Maxau	340	576	444
Mainz	460	766	558
Köln	401	909	657
Emmerich	615	1060	750

Bild 4.4: Oben: Wasserführung an den Pegeln Basel-Rheinhalle, Maxau, Mainz, Köln und Emmerich von Ende September 2018 bis Mitte November 2018: Markiert ist der Zeitraum der Beprobung des Rheinlängsprofils. Unten: Wasserführung im historischen Kontext für Datenreihen von 01.01.1921 bis 31.12.2018.

4.4 Ergebnisse

In den letzten Jahren sind zunehmend persistente und mobile Industriechemikalien in das Zentrum des ARW-Untersuchungsprogramms gerückt. Eine davon ist **1,4-Dioxan**, das als Lösungsmittel und Lösungsmittelstabilisator eingesetzt wird und als Nebenprodukt bei verschiedensten Produktionsprozessen entstehen kann. Im Rhein werden seit Jahren erhebliche Überschreitungen des ERM-Zielwerts festgestellt. 1,4-Dioxan wird nur unzureichend bei der Ufer- bzw. Aktivkohlefiltration entfernt. Eine ausführliche Darstellung zum Vorkommen und der

Bedeutung von 1,4-Dioxan für die Trinkwassergewinnung aus Uferfiltrat ist im Jahresbericht 2015 der ARW zu finden [6]. In Deutschland gilt aufgrund einer breiten Datenbasis ein Trinkwasser-Leitwert von 5 µg/L, in den USA wird eine *health-based reference concentration* von 0,35 µg/L diskutiert [7]. Die Identifizierung der Haupteintragsquellen gestaltet sich allerdings schwierig, da neben der Einleitung durch kommunale Kläranlagen offensichtlich mehrere diskontinuierlich einleitenden Industrieeinleiter am Rhein bzw. seinen Zuflüssen vorhanden zu sein scheinen. Mit der Rheinlängsbeprobung bei Niedrigwasser wurde versucht, den Standort der Einleiter von 1,4-Dioxan zu identifizieren.

Trotz des geringen Abflusses konnten am Tag der Probenahme keine erhöhten Konzentrationen im Raum Köln festgestellt werden (Abbildung 4.5). So lagen die zwischen Rheinkilometer 685 und 701 gemessenen Werte knapp über 1 µg/L und somit deutlich unter der Maximalkonzentration von 1,7 µg/L, die für die Messstelle Köln im Rahmen des ARW-Untersuchungsprogramms für 2016 und 2017 ermittelt wurde. Auffallend sind hingegen die deutlich höheren Konzentrationen ca.

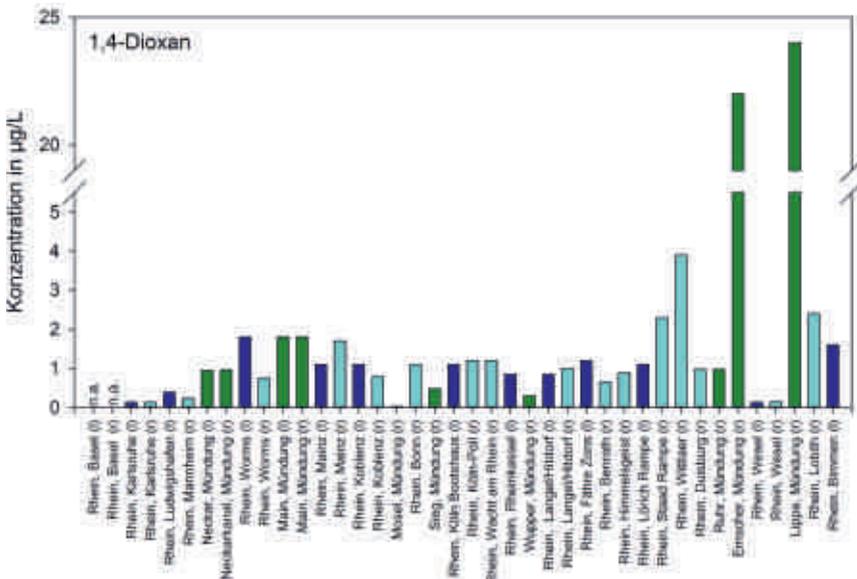


Bild 4.5: Konzentrationen von 1,4-Dioxan im Rheinverlauf während der Rheinlängsbeprobung. Hellblaue Balken = rechtsrheinisch, dunkelblaue Balken = linksrheinisch, grüne Balken = Rheinzufuss.

50 µg/L) gemessen wurden. Wieso an den nächsten Rheinmessstellen wieder deutlich niedrigere Werte nachgewiesen wurden, kann an dieser Stelle nicht abschließend beantwortet werden. Allerdings wurden im weiteren Verlauf Emscher und Lippe als stark mit 1,4-Dioxan belastete Zuflüsse identifiziert. Die dort gemessenen Werte lagen bei 22 µg/L bzw. bei 24 µg/L und könnten die Ursache dafür sein, dass die beobachteten Konzentrationsprofile in Düsseldorf und Lobith in der Vergangenheit oftmals nicht übereinstimmten. Bereits im Jahresbericht der ARW aus dem Jahr 2015 wurde eine nicht-kontinuierliche Punktquelle zwischen beiden Messstellen vermutet [6]. Des Weiteren ist festzuhalten, dass zwischen den Messstellen Karlsruhe (AWBR) und Mainz (ARW) in den vergangenen Jahren ein deutlicher Anstieg der 1,4-Dioxan Konzentrationen zu verzeichnen war. Während die Mittelwerte in Karlsruhe für die Jahre 2016 und 2017 bei 0,15 µg/l und 0,16 µg/L lagen, war ein Anstieg von über 400 % bis zur Messstelle in Mainz (0,67 µg/L bzw. 0,68 µg/L) festzustellen, was auf eine industrielle Punkteinleitung hindeutet. Bei der Rheinlängsbeprobung deutet die beidseitige Beprobung in Worms darauf hin, dass die Einleitung bereits vor dem Zufluss des Mains linksrheinisch erfolgt. Es bleibt für den Fall 1,4-Dioxan festzuhalten, dass wahrscheinlich wenige industrielle Punktquellen am Rhein und die hohen Konzentrationen in Emscher und Lippe die wichtigsten Beiträge zur Gesamtbelastung beisteuern.

Für *N*-Nitrosamine, die als kanzerogen eingestuft sind, gilt ein deutlich niedrigerer ERM-Zielwert von 0,01 µg/L, der in den vergangenen Jahren insbesondere für Um die Ergebnisse besser einordnen zu können, wurden auch einige Spurenstoffe, die als Indikatoren für kommunales Abwasser dienen können, im Rahmen der Rheinlängsbeprobung mitbestimmt. Mit ihnen lässt sich eine Einschätzung vornehmen, welche Fließgewässer einen vergleichsweise hohen bzw. niedrigen Anteil an behandeltem kommunalem Abwasser aufweisen. Da es sich bei **Valsartansäure** und **Oxipurinol** um Arzneimittelmetabolite handelt, ist ein produktionsbedingter Eintrag nahezu ausgeschlossen. In Abbildung 4.6 ist zu erkennen, dass beide Spurenstoffe tendenziell die gleichen Belastungsschwerpunkte zeigen. Hinsichtlich des Konzentrationsniveaus sind insbesondere die Rheinzuflüsse auffallend (grüne Balken), da diese einen höheren Abwasseranteil aufweisen als der Rhein. Hervorzuheben sind erhöhte Konzentrationen in Neckar, Main, Sieg, Wupper, Emscher und Lippe. Im Rhein selbst ist die vergleichsweise hohe Konzentration beider Stoffe an der Messstelle Benrath auffällig, was auf eine oberhalb gelegene Kläranlageneinleitung hindeutet. Die Messwerte von Valsar-

tansäure und Oxipurinol korrelieren bis auf die Messstellen Karlsruhe (rechts) und der Emscher-Mündung sehr gut miteinander. Nach Elimination dieser beiden Wertepaare würde sich für eine lineare Korrelation ein sehr gutes Bestimmtheitsmaß von $R^2=0,89$ ergeben.

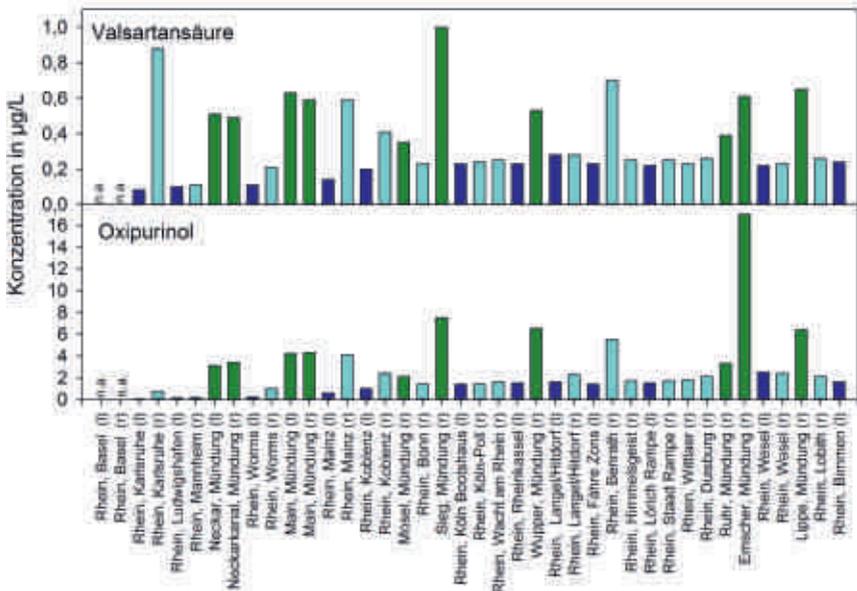


Bild 4.6: Konzentrationen der typischen Abwasserindikatoren Valsartansäure und Oxipurinol im Rheinverlauf während der Rheinflängsbeprobung. Hellblaue Balken = rechtsrheinisch, dunkelblaue Balken = linksrheinisch, grüne Balken = Rheinzulfluss.

Neben den oben aufgeführten Verbindungen Oxipurinol und Valsartansäure wird auch **Fexofenadin** durch kommunale Kläranlagen in den Rhein eingetragen. Fexofenadin ist ein Antihistaminikum und wird als antiallergischer Wirkstoff z. B. bei Heuschnupfen, aber auch bei einigen chronischen Erkrankungen eingesetzt. Der Wirkstoff wird nach oraler Einnahme nur zu ca. 5 % metabolisiert und somit zum Großteil unverändert ausgeschieden [8]. Grundsätzlich ist aufgrund des Einsatzspektrums mit einem Eintrag zu rechnen, der saisonalen Schwankungen unterliegt.

Anders als bei typischen Abwassermarkern dominiert Fexofenadin allerdings nicht in den Rhein-Zulflüssen mit hohem Abwasseranteil (z. B. Emscher), sondern

an der Mündung des Mains (Abbildung 4.7). Dieser Einfluss ist entsprechend auch noch sehr deutlich an der rechtsrheinischen Rheinmessstelle in Mainz (Mainfahne) und weiter stromabwärts zu erkennen. Eine grobe Bilanzierung auf Grundlage einer Einzelprobe weist darauf hin, dass praktisch der gesamte Transport an Fexofenadin auf den Eintrag im Main zurückzuführen ist. Es ist davon auszugehen, dass am Main eine produktionsbedingte Einleitung vorliegt, da ein Hersteller der Verbindung am Unterlauf ansässig ist. Somit dominiert, trotz einer gewissen Hintergrundbelastung durch Kommunalabwässer, diese Punktquelle den weiteren Konzentrationsverlauf im Rhein. Eine Überschreitung des Zielwertes des Europäischen Fließgewässermemorandums (ERM) lag neben der Messstelle in Mainz außerdem für die Messstelle in Benrath vor (0,11 µg/L).

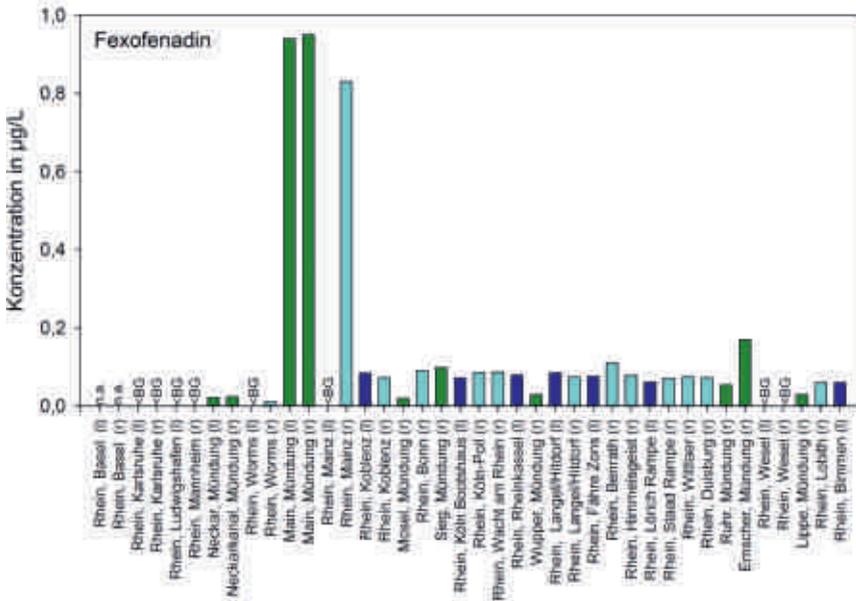


Bild 4.7: Konzentration von Fexofenadin im Rheinverlauf während der Rheinlängsbe-
probung. Hellblaue Balken = rechtsrheinisch, dunkelblaue Balken = linksrhei-
nisch, grüne Balken = Rheinzufluss.

Im Rahmen eines DVGW-Projekts wurden aus vorhandenen Stoffdatenbanken die Spurenstoffe priorisiert, die aufgrund ihrer physikochemischen Eigenschaften eine ausreichende Mobilität und Persistenz gegenüber einem biologischem Abbau aufweisen und somit nur bedingt bei naturnahen Aufbereitungsverfahren

zurückgehalten werden würden. Solche Spurenstoffe, die auch durch technische Aufbereitungsverfahren bei der Trinkwassergewinnung nicht entfernt werden können und eine potenzielle Gesundheitsgefahr darstellen könnten, wurden als „Hot-Target“-Substanzen bezeichnet. Neben 1,4-Dioxan wurden auch Trichlorethen, Chloroform, 2,4-Dinitrophenol, Tris(2-chlorethyl)phosphat (TCEP), 1,2-Dichlorpropan, Trichloressigsäure, 1,2-Dichlorethan und 1,2-Dimethoxyethan (Monoglyme) sowohl auf Expositionsebene, als auch auf der Ebene des Gefährdungspotenzials als kritischste Stoffe identifiziert. Einige dieser Verbindungen wurden auch im Rahmen der Rheinlängsbeprobung analysiert (Tabelle 4.1).

Bei Trichlorethen, Chloroform (Trichlormethan) und 1,2-Dichlorethan handelt es sich um Lösungsmittel, die nach der Europäischen Trinkwasserrichtlinie geregelt sind [9]. Darüber hinaus sind Trichlorethen und 1,2-Dichlorethan bereits als prioritäre Stoffe in der EU-Wasserrahmenrichtlinie mit einer Umweltqualitätsnorm von 10 µg/L aufgeführt [10]. Diese wurden gemäß einem Bericht des Umweltbundesamts zwischen 2013 und 2015 an keiner der beprobten LAWA-Messstellen überschritten [11]. Obwohl den vorliegenden Ergebnissen der Rheinlängsbeprobung eine deutlich niedrigere Bestimmungsgrenze von 0,1 µg/L zugrunde liegt, wurde keine der drei Verbindungen in den untersuchten Proben nachgewiesen. Auch die RIWA konnte im Jahr 2015 weder Trichlorethen noch 1,2-Dichlorethan im Rhein bei Lobith nachweisen [12]. Bei 1,2-Dichlorpropan handelt es sich ebenfalls um ein Lösungsmittel, dass allerdings auch als Intermediat in industriellen Prozessen eingesetzt wird. 1,2-Dichlorpropan wurde in keiner der untersuchten Proben nachgewiesen und war auch im oben erwähnten Jahresbericht der RIWA im Rhein bei Lobith unauffällig.

Trichloressigsäure wurde hingegen in ca. zwei Dritteln der Proben oberhalb der Bestimmungsgrenze (0,05 µg/L) detektiert. Mit 0,46 µg/L wurde die mit Abstand höchste Konzentration in der Emscher gemessen. Überschreitungen des ERM-Zielwertes gab es ansonsten lediglich an der Mündung des Mains und in Benrath am Rhein mit 0,11 µg/L bzw. 0,13 µg/L. Die Ergebnisse korrelieren gut mit Werten, die für Schweizer Oberflächengewässer erhoben wurden (< 0,03 – 0,34 µg/L). Dort wurden Kläranlagenabläufe als wichtigste Eintragsquelle für Trichloressigsäure in Oberflächengewässer identifiziert [13].

Bei Tris-(2-chlorethyl)phosphat (TCEP) handelt es sich um einen als Weichmacher bzw. Flammschutzmittel verwendeten Phosphorsäureester. Aufgrund toxi-

kologischer Bedenken wird der Stoff seit einigen Jahren nicht mehr eingesetzt. Durch die langsame Freisetzung aus Produkten und die ausgeprägte Persistenz der Verbindung ist TCEP allerdings immer noch vereinzelt in Oberflächengewässern nachweisbar. Haupteintragspfad sind auch hier kommunale Kläranlagen. Folglich wurde die Verbindung nur in vier Proben oberhalb der Bestimmungsgrenze detektiert. Die höchste Konzentration wurde in der Emscher mit 0,067 µg/L gemessen. Dies ist deutlich weniger als von der IKSZ zusammengefasste Daten zum Vorkommen von TCEP in der Emscher darlegen. In einem Bericht zu Industriechemikalien im Rhein und seinen Nebenflüssen wurden ein Mittelwert von 0,41 µg/L und ein Maximalwert von 0,95 µg/L zitiert [14]. Allerdings muss erwähnt werden, dass die dort genannten Messwerte vor über 10 Jahren erhoben wurden. Als Folge des Einsatzstopps von TCEP wurde in der Vergangenheit alternativ Tris(2-chlorisopropyl)phosphat (TCPP) eingesetzt, das nach oben erwähnter Priorisierung nicht als Hot-Target-Substanz eingestuft wurde. Da Anwendungsbereiche und Eintragspfade denen von TCEP entsprechen, ist ebenfalls von erhöhten Konzentrationen in stark von Abwasser beeinflussten Fließgewässern auszugehen. Im Gegensatz zu TCEP wurde TCPP in 95 % der untersuchten Proben nachgewiesen. Auch hier wurde in der Emscher die höchste Konzentration (0,6 µg/L) gemessen. Die meisten der Rheinprobenahmestellen wiesen Werte > 0,1 µg/L auf mit Spitzenwerten in Koblenz (0,21 µg/L) und Benrath (0,22 µg/L).

Tabelle 4.1: Nachweis ausgewählter „Hot-Target“-Verbindungen in Proben des Rheinlängsprofils.

Substanzname	Messstellen	Positivbefunde	Maximalkonzentration
Trichlorethen	40	0	-
Chloroform	40	0	-
1,2-Dichlorethan	40	0	-
1,2-Dichlorpropan	40	0	-
Trichloressigsäure	38	25	0,46 µg/L
Tris-(2-chlorethyl)-phosphat	35	4	0,067 µg/L

Für die Stoffgruppe der Nitrifikations- und Ureaseinhibitoren wird in naher Zukunft mit einer verstärkten Anwendung gerechnet. Zum einen führt die Verordnung (EG) Nr. 1107/2008 der Kommission vom 7. November 2008 zur Änderung der Verordnung über Düngemittel aus: „Damit der Nutzen von Nitrifikations- oder

Ureasehemmstoffen für Landwirtschaft und Umwelt stärker zum Tragen kommen kann, sollte ihre Verwendung für die meisten Typen von Stickstoffdüngemitteln gestattet und sollten weitere Hemmstofftypen zugelassen werden“. Zum anderen darf nach Düngeverordnung Harnstoff ab dem 01.02.2020 nur noch zusammen mit Ureaseinhibitoren oder bei unverzüglicher Einarbeitung aufgebracht werden [15]. Aus diesem Grund wurden die in einem DVGW-Bericht erwähnten Leitparameter der Stoffgruppe **1H-1,2,4-Triazol** und **Dicyandiamid (DCD)** in das Analysenprogramm der Rheinlängsbeprobung mit aufgenommen [16].

Bei der Interpretation der Ergebnisse ist zu beachten, dass beide Verbindungen neben dem Einsatz als Nitrifikationshemmer auch noch durch andere Anwendungen in Fließgewässer eingetragen werden können. 1H-1,2,4-Triazol ist ein Intermediat bei der Produktion von Fungiziden und Herbiziden und struktureller Bestandteil (und Metabolit) vieler Azol-Fungizide. DCD wird u. a. als formaldehydbindendes Mittel in der Holzwerk-Industrie, z. B. bei der Produktion von Spanplatten eingesetzt.

Wie Abbildung 4.8 zu entnehmen ist, weist DCD (BG = 0,02 µg/L) eine deutlich höhere Anzahl von Positivbefunden auf als 1H-1,2,4-Triazol (0,1 µg/L) und wurde an allen Probenahmestellen nachgewiesen. Dies entspricht den Ergebnissen eines zwischen April 2013 und August 2015 durchgeführten Messprogramms am Rhein, bei dem DCD in allen 165 untersuchten Proben oberhalb der Bestimmungsgrenze detektiert werden konnte [17]. Belastungsschwerpunkte für DCD sind die Emscher, Lobith und Bimmen am Rhein sowie die Zuflüsse Main und Neckar, was z. T. auf einen gewissen, nicht zu vernachlässigenden Beitrag durch kommunales Abwasser hindeutet. Dies wurde auch bereits von Scheurer und Koautoren bestätigt, die in acht untersuchten Kläranlagen von einer maximalen DCD-Konzentration von 2,9 µg/L berichteten [17]. Ein Einfluss der Anwendung von DCD als Nitrifikationshemmer kann aus den erhobenen Daten nicht abgelesen werden und sollte kleinskaliger untersucht werden. Bemerkenswert ist, dass eine 2015 identifizierte Punktquelle von DCD [17], die über Jagst und Neckar in den Rhein einleitet, bei der Rheinlängsbeprobung nicht auffällig war, obwohl diese auch noch 2017 klar erkennbar war. Da zurückliegende Untersuchungen auf einen diskontinuierlichen Eintrag hindeuteten, kann dies ein möglicher Grund für die Befunde der Rheinlängsbeprobung sein, sollte aber durch weitere Untersuchungen verifiziert werden. Für 1H-1,2,4-Triazol waren Positivbefunde insbe-

sondere für den Niederrhein zu verzeichnen. Besonders auffällig waren die zwei linksrheinischen Probenahmestellen an der Fähr Zons und der Rampe Lörich mit 1,1 µg/L und 0,76 µg/L sowie die Emscher (0,81 µg/L). Ein ausgeprägter Einfluss durch kommunales Abwasser kann lt. Literatur vermutlich ausgeschlossen werden, sodass die erhöhten Konzentrationen wahrscheinlich industriell oder landwirtschaftlich bedingt sind. In seiner „Empfehlungsliste für das Monitoring von Pflanzenschutzmittel-Metaboliten in deutschen Grundwässern“ stuft das Umweltbundesamt 1H-1,2,4-Triazol als relevanten Metabolit mit sehr hoher Mobilität ein. Ein regelmäßiges Monitoring der Verbindung erscheint somit angebracht.

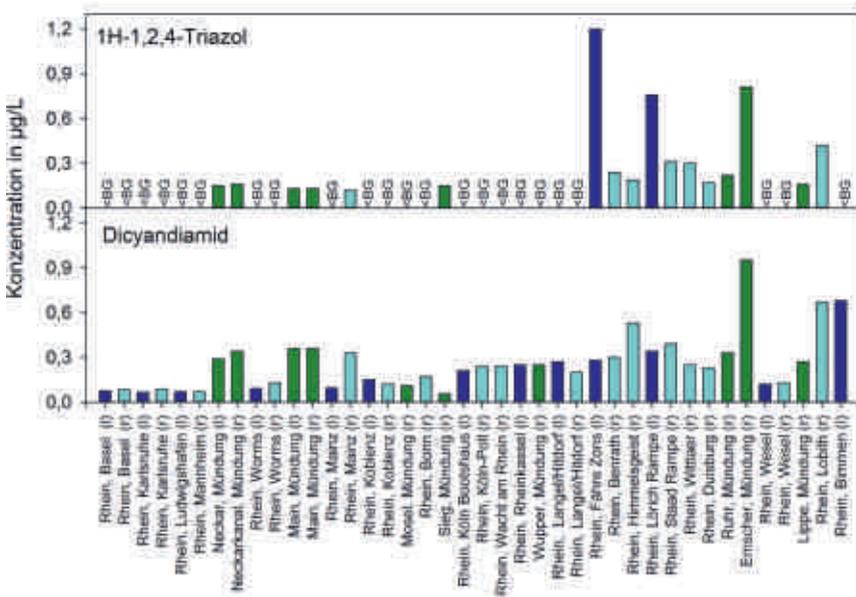


Bild 4.8: Konzentrationen von 1H-1,2,4-Triazol und Dicyandiamid im Rheinverlauf während der Rheinlängsbeprobung. Hellblaue Balken = rechtsrheinisch, dunkelblaue Balken = linksrheinisch, grüne Balken = Rheinzufluss.

4.5 Fazit

Durch gemeinsame Anstrengungen von ARW, TZW und den Wasserversorgungsunternehmen am Rhein gelang es im Oktober 2018 bei extrem niedrigen Abflusswerten eine Längsbeprobung des Rheins zu organisieren und durchzu-

führen. Auch wenn die Beprobung nicht unmittelbar zu einer Einleiteraufklärung von bestimmten Industriechemikalien führte, konnten Belastungsschwerpunkte identifiziert und die Einleitstellen weiter eingekreist werden. Auffällig hohe Belastungen an Indikatoren für Kommunalabwasser wiesen die Rhein-Nebenflüsse Emscher, Lippe, Wupper, Sieg, Main und Neckar auf, wohingegen Mosel und Ruhr unauffällig waren. Auffallend waren ebenso die hohen Fexofenadin-Konzentrationen im Main sowie die zunehmende Belastung mit 1H-1,2,4-Triazol am Niederrhein, die wahrscheinlich industriellen Einleitungen geschuldet sind. Eine deutliche Verschlechterung der Rheinwasserqualität aufgrund des geringen Abflusses zum Zeitraum der Probenahme konnte nicht festgestellt werden. Gegenläufige Effekte, wie eine verstärkte Sedimentation, UV-Strahlung und eine erhöhte mikrobielle Aktivität, könnten hierfür verantwortlich sein. Dabei darf allerdings nicht vergessen werden, dass sich ein stark verändertes Abflussregime zukünftig auf die Resilienz von aquatischen Ökosystemen auswirken kann, ein intaktes Ökosystem aber einen wichtigen Pfeiler für eine gute Gewässerqualität darstellt.

4.6 Literatur

- [1] Bundesanstalt für Gewässerkunde (2018a) Niedrigwasser auf dem Vormarsch - Niedrigwasser-Berichtsperiode 22. – 29.06.2018. https://www.bafg.de/DE/07_Nachrichten/20180629_download.pdf?__blob=publicationFile. Zugriff 09.07.2019.
- [2] K. Stahl, M. Weiler, I. Kohn, D. Freudiger, J. Seibert, M. Vis, K. Gerlinger, M. Böhm (2016) Abflussanteile aus Schnee- und Gletscherschmelze im Rhein und seinen Zuflüssen vor dem Hintergrund des Klimawandels, Synthesebericht, Bericht Nr. I-25 der KHR, ISBN/EAN 978-90-70980-37-5.
- [3] Bundesanstalt für Gewässerkunde (2018b) Niedrigwasser intensiviert sich - Niedrigwasser-Berichtsperiode 30.6 – 5.7.2018. https://www.bafg.de/DE/07_Nachrichten/20180629_2_download.pdf?__blob=publicationFile. Zugriff 09.07.2019.
- [4] Bundesanstalt für Gewässerkunde (2018c) Im Westen was Neues: Niedrigste Wasserstände seit Beginn der Messungen - Niedrigwasser-Berichtsperiode 12. – 18.10.2018. https://www.bafg.de/DE/07_Nachrichten/BfG_Niedrigwasserbericht_181018.pdf?__blob=publicationFile. Zugriff 09.07.2019.

- [5] Bundesanstalt für Gewässerkunde (2019) (Hrsg.): Das Niedrigwasser 2018. Koblenz
- [6] Rörden, O., Lammert, C., Schmidt, C.K.: Untersuchungen zu Vorkommen und Bedeutung von 1,4-Dioxan für die Trinkwassergewinnung aus Rheinuferfiltrat. ARW-Jahresbericht (2015), ISSN 0343-0391.
- [7] Adamson, D.T., Piña, E.A., Cartwright, A.E., Rauch, S.R., Anderson, R.H., Mohr, T., Connor, J.A.: 1,4-Dioxane drinking water occurrence data from the third unregulated contaminant monitoring rule. *Science of the Total Environment* (2017) 596–597, 236–245.
- [8] Prescribing Information ALLEGRA®, https://www.accessdata.fda.gov/drugsatfda_docs/label/2003/20872se8-003,20625se8-010_allegra_lbl.pdf, letzter Zugriff 24.07.2019.
- [9] Europäische Gemeinschaften, „Richtlinie 98/83/EG des Rates vom 3. November 1998 über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch“, *Amtsblatt der Europäischen Gemeinschaften*, Bd. L 330, p. 32–54.
- [10] Europäisches Parlament, „Richtlinie 2013/39/EU des Europäischen Parlaments und des Rates vom 12. August 2013 zur Änderung der Richtlinien 2000/60/EG und 2008/105/EG in Bezug auf prioritäre Stoffe im Bereich der Wasserpolitik“, *Amtsblatt der Europäischen Union*, Bd. L226, pp. 1-17, 2013.
- [11] Arle, J., Blondzik, K., Claussen, U., Duffek, A., Grimm, S., Hilliges, F., Kirschbaum, B., Kirst, I., Koch, D., Koschorreck, J., Lepom, P., Leujak, W., Mohaupt, V., Naumann, S., Pirntke, U., Rechenberg, J., Schilling, P., Ullrich, A., Wellmütz, J., Werner, S., Wolter, R., „Gewässer in Deutschland: Zustand und Bewertung“, Dessau-Roßlau, 2017.
- [12] RIWA - Verband der Flusswasserwerke, „Jahresbericht 2015 – Der Rhein“, Nieuwegein, 2016.
- [13] Müller, S.R., Zweifel, H.-R., Kinnison, D.J., Jacobsen, J.A., Meier, M.A., Ulrich, M.M., Schwarzenbach R.P.: Occurrence, sources, and fate of trichloroacetic acid in Swiss waters“, *Environmental Toxicology and Chemistry* (1996), 15, 1470-1478.

- [14] Internationale Kommission zum Schutz des Rheins, „Auswertungsbericht Industriechemikalien (Bericht Nr. 202)“, Koblenz, 2012.
- [15] Verordnung über die Anwendung von Düngemitteln, Bodenhilfsstoffen, Kultursubstraten und Pflanzenhilfsmitteln nach den Grundsätzen der guten fachlichen Praxis beim Düngen (Düngeverordnung–DüV) vom 26. Mai 2017, BGBl. I 2017, Nr. 32, S. 1305–1348.
- [16] Scheurer, M., Sacher, F., Brauch, H.-J.: Studie zur Bedeutung von Nitrifikations- und Ureaseinhibitoren für die Roh- und Trinkwasserbeschaffenheit in Deutschland (2014). DVGW-Abschlussbericht. FKZ W 1/01/12.
- [17] Scheurer, M., Brauch, H.-J. Schmidt, C.K., Sacher, F.: Occurrence and fate of nitrification and urease inhibitors in the aquatic environment (2016). Environmental Science Processes & Impacts, 18, 999-1010
- [18] Banning, H., Bialek, K., Czub, G., Müller, A., Pickl, C., Scheithauer, M., Straus G., Tüting, W.,: Empfehlungsliste für das Monitoring von Pflanzenschutzmittel-Metaboliten in deutschen Grundwässern (2019) https://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/362/dokumente/uba_empfehlungsliste_psm-metaboliten_apr2019.pdf, letzter Zugriff 26.07.2019.

