

1

WESENTLICHE ERGEBNISSE AUS DEM ARW-UNTERSUCHUNGS- PROGRAMM 2019

Michael Fleig und Marco Scheurer

TZW: DVGW-Technologiezentrum Wasser, Karlsruhe

Carsten K. Schmidt

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

1.1 Einleitung

Die ARW führt seit Jahrzehnten ein immer umfangreicheres Untersuchungsprogramm durch. Mitbeteiligt sind die Mitgliedsunternehmen der ARW, die zum Teil eigene Untersuchungen (Teil A des Untersuchungsprogramms) durchführen, die Ergebnisse an das TZW übermitteln und für die Untersuchungen nach Teil B und C Proben entnehmen. Diese werden im Rahmen der ARW-Tour einmal monatlich an das TZW transportiert und in den Laboren auf verschiedene relevante Parameter hin untersucht. Die Untersuchungsumfänge werden jährlich anhand der Befunde und neuer Erkenntnisse angepasst. Sie sind zwischen den Arbeitsgemeinschaften ARW, AWBR und RIWA abgestimmt. Koordiniert werden die Untersuchungsumfänge im IAWR-Beirat.

Die eigenständig erhobenen physikalisch-chemischen und mikrobiologisch-hygienischen Daten bilden die Grundlage der Tätigkeit der ARW. Wichtig ist dabei vor allem die Überprüfung der erhobenen Daten auf mögliche Überschreitungen der im Europäischen Fließgewässermemorandum (ERM), das in einer neuen Version am Weltwassertag 2020 veröffentlicht wurde, festgelegten Zielwerte. Somit können Risiken für eine Trinkwassergewinnung mit ausschließlich naturnahen Verfahren ermittelt werden. Im Dialog mit Behörden und Industrie gilt es dann, nach Lösungen zu suchen und eine ständige Verbesserung der Gewässerbeschaffenheit einzufordern.

Über die IAWR werden die Erkenntnisse in die Zusammenarbeit mit Behörden und der IKSР eingebracht, in der in verschiedenen Gremien Mitglieder der Arbeitsgemeinschaften als NGO-Vertreter mitwirken. Die Befunde spiegeln sich z. B. in der Gestaltung der Stofflisten behördlicher Untersuchungsprogramme im gesamten Rheinverlauf wider. In dem 2020 neu aufgelegten Programm „Rhein 2040“ konnte darüber hinaus ein quantitatives Reduktionsziel von 30 % für Mikroverunreinigungen aus Kläranlagen, Industrie und Gewerbe sowie der Landwirtschaft etabliert werden. Eine Verschärfung dieses Reduktionszieles ist ebenfalls vorgesehen. Dies trägt zur langfristigen Sicherung der Trinkwasserversorgung im Rhein-Einzugsgebiet bei.

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 Rheins 2019

Im Vergleich zu den Vorjahren fiel der durchschnittliche jährliche Abfluss 2019 wiederum rund 10% geringer aus als im langjährigen Mittel (Bild 1.1), wobei das Defizit mit der Fließstrecke zuzunehmen scheint und somit auf Abflussdefizite an den zuströmenden Gewässern hinweist. Der Vergleich des letzten Jahrzehnts (2010 – 2019) mit den langjährigen Mittelwerten zeigt am Niederrhein bei Wesel rund 8 % weniger Wasserführung, während bei Mainz das Defizit bei nur rund 1,5 % liegt. Deutlich erkennbar ist ebenfalls eine Häufung eher trockener Jahre in den letzten Jahren.

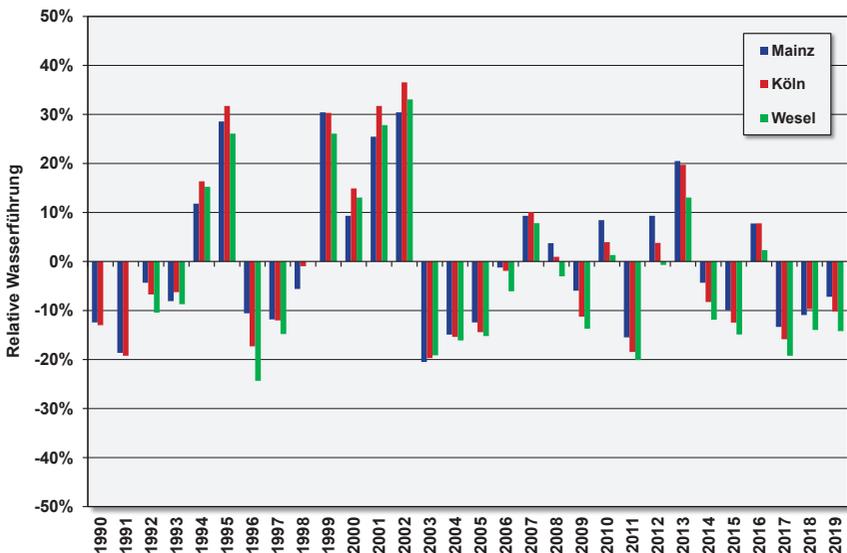


Bild 1.1: Prozentuale Abweichungen der mittleren Abflüsse am Rhein vom langjährigen Mittelwert für die Jahre 1990 – 2019

Die Abflussganglinie für die Messstelle Köln/Rhein (Bild 1.2) zeigt für die einzelnen Monate die Abweichung vom zugehörigen Monatsmittelwert. Allerdings fiel das Abflussdefizit in der zweiten Jahreshälfte geringer aus als im Vorjahr. Dafür lagen die Wasserführungen zu Jahresbeginn deutlicher unter dem Vergleichswert der Jahresreihe über die 75 Jahre (1931 – 2005). Die für das Abflussgeschehen am Rhein typischen höheren Wasserführungen zur Jahresmitte sind im Jahr 2019 wieder zu beobachten.

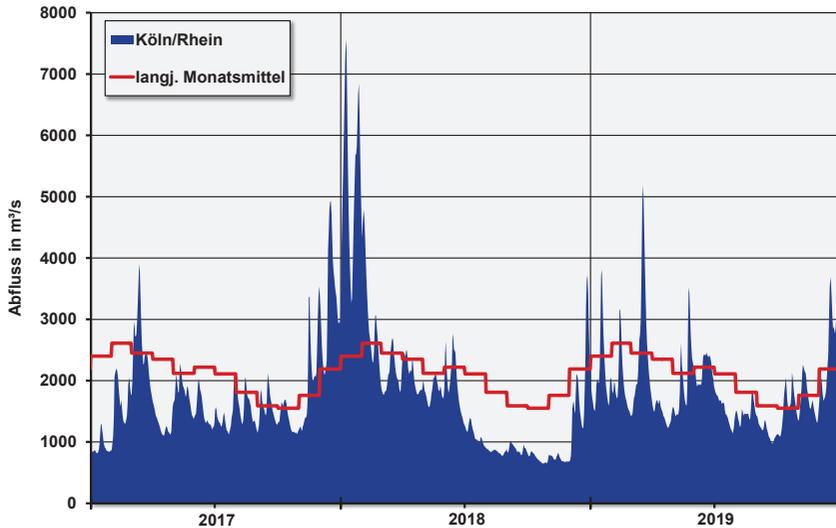


Bild 1.2: Abflussganglinien an der Messstelle Köln/Rhein (2017 – 2019)

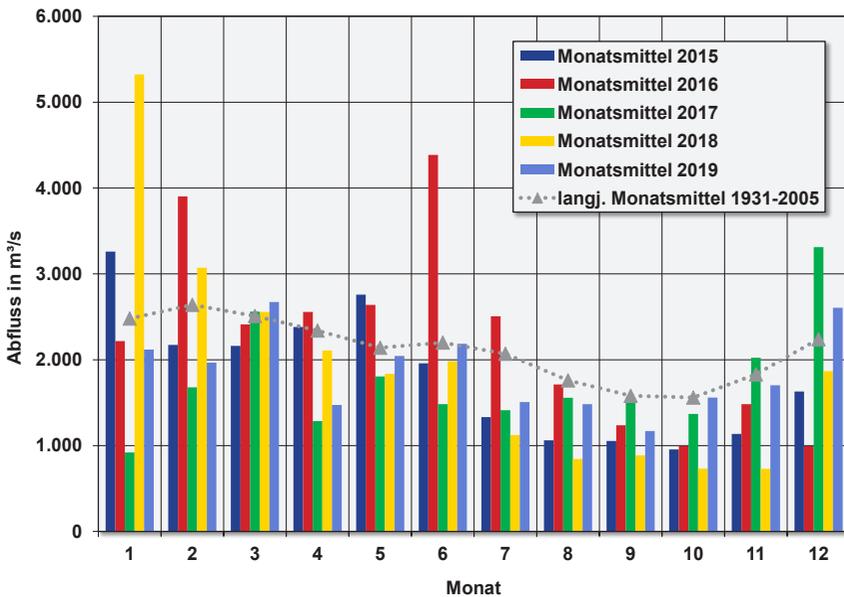


Bild 1.3: Monatsmittelwerte und relative Abweichung für die Monatsmittelwerte der Abflüsse 2014 – 2019 für den Pegel Köln im Vergleich mit dem langjährigen Monatsmittelwert 1931 – 2005

Bild 1.3 zeigt eine ergänzende Auswertung der monatlichen Abflüsse für den Pegel Köln über den Zeitraum 2014 bis 2019. Deutlich erkennbar wird die langanhaltende und zum Teil sehr deutliche Unterschreitung der Vergleichswerte im zweiten Halbjahr, die im Mittel dieser fünf Jahre bei über 20 % liegt. Im ersten Halbjahr ist die Bilanz für diesen Zeitraum nahezu ausgeglichen. Insgesamt liegt der Mittelwert des Abflusses der letzten 5 Jahre mit 1912 m³/s rund 10 % unter dem langjährigen Mittelwert der 75-Jahres-Vergleichsreihe.

1.3 Allgemeine und anorganische Messgrößen

Gemäß Untersuchungsprogramm werden die vor-Ort Parameter **Wassertemperatur, Sauerstoffgehalt, elektrische Leitfähigkeit, pH-Wert** sowie die Konzentrationen von **Chlorid, Sulfat** und **Nitrat** sowie von **Ammonium** durch die Mitgliedswerke der ARW bestimmt. Diese Parameter sind im Europäischen Fließgewässermemorandum (ERM) aufgeführt und mit Maximalwerten (Sauerstoff: Minimalwert; pH: Bereich) belegt.

Die langjährige Entwicklung der **Wassertemperaturen** im Rhein an der Messstelle Düsseldorf über die letzten 25 Jahre (Bild 1.4) zeigt die leicht steigende Tendenz und 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. Allerdings ist bei der zukünftigen Bewertung der Wassertemperaturen zu beachten, dass zum 22.02.2020 Block I und zum 29.06.2020 Block II des AKW Fessenheim sowie zum 31.12.2019 Block 2 des AKW Philippsburg abgeschaltet wurden. Block 1 wurde bereits 2011 stillgelegt. Damit entfallen zwei der großen Wärmeeinleiter in den Rhein, die Genehmigungen zur Aufheizung des Rheins um mehrere Grad besaßen. Von den für den Rhein bekannten Abwärmeeinleitungen in Höhe von ca. 17.300 MW entfielen alleine auf diese beiden Standorte zusammen ca. 4.900 MW und damit ca. 28 % der Gesamtbelastung durch Kraftwerke. Dies liegt in der Höhe der zusätzlich durch industrielle Betriebe eingeleiteten Wärmefracht (alle Daten aus „Wärmelast Rhein“, BUND 2009). Allerdings ist dabei zu beachten, dass in Philippsburg die Wärme über Kühltürme abgeleitet werden konnte und in Fessenheim ausschließlich über den Rhein.

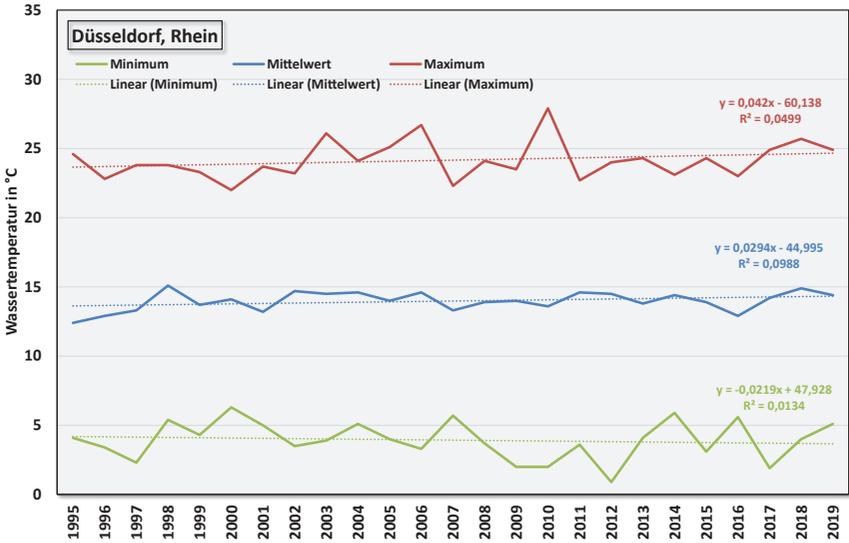


Bild 1.4: Entwicklung der Wassertemperatur am Beispiel der Messstelle Düsseldorf-Flehe (1995 – 2019)

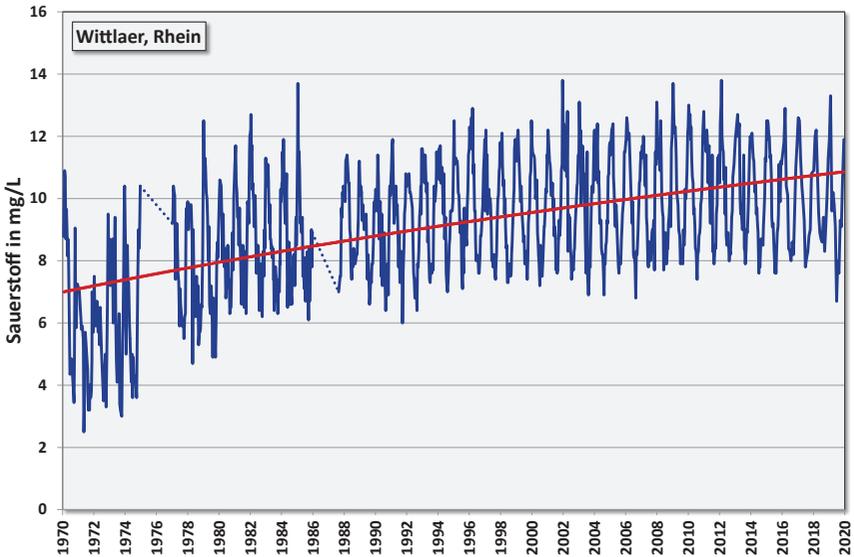


Bild 1.5: Sauerstoffgehalte im Rhein an der Messstelle Wittlaer (1970 – 2019)

Die **Sauerstoffgehalte** an der Messstelle Wittlaer sind in Bild 1.5 dargestellt. Der ERM-Zielwert von mindestens 8 mg/L wird weiterhin meist nur an wenigen heißen Tagen im Jahr unterschritten. Für 2019 sind nur wenige Unterschreitungen des Mindestwerts festgestellt worden. Allerdings sind für Düsseldorf-Flehe in den Monaten Juni bis August mehrere und z. T. recht niedrige Gehalte gemessen worden, die sich auf die unterhalb liegenden Messstellen auswirken.

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). Gegenüber dem extremen Niedrigwasserjahr 2018 konnten wieder niedrigere Maximalwerte festgestellt werden, die den ERM-Zielwert nur wenig überschritten.

Tabelle 1.1: Mittel- und Maximalwerte der Chlorid-Konzentrationen (2015 - 2019) - Angaben in mg/L

ERM-Zielwert: 100 mg/L	2016		2017		2018		2019	
Messstelle	Mw.	Max.	Mw.	Max.	Mw.	Max.	Mw.	Max.
Biebesheim	23	33	26	34	25	34	25	43
Mainz	28	41	31	45	31	48	29	48
Wiesbaden	26	39	31	45	31	47	27	45
Koblenz	29	41	40	101	36	55	32	51
Köln	60	95	58	82	73	125	59	108
Benrath	66	107	59	77	78	118	53	88
Düsseldorf-Flehe	54	78	56	82	63	107	53	87
Wittlaer	-	-	58	78	67	111	50	87
Wesel	83	172	94	148	98	173	84	103
Frankfurt/Main	45	58	52	66	50	86	51	60
Mainz-Kastel/Mainfahne	50	72	54	80	55	92	-	-

Die Chlorid-Frachten (Bild 1.6) weisen den typischen Anstieg stromabwärts auf, der auf verschiedene Eintragspfade zurückzuführen ist. Die über die Mosel (Differenz auf der Rheinstrecke Koblenz – Köln) und durch die Grubenwässer im Bereich des Niederrheins (Differenz auf der Rheinstrecke Köln – Wesel) eingebrachten Salzmengen betragen jeweils ca. 1/3 der Jahresfracht an der deutsch-niederländischen Grenze. Die Salzfrachten selbst sind seit vielen Jahren weitestgehend stabil.

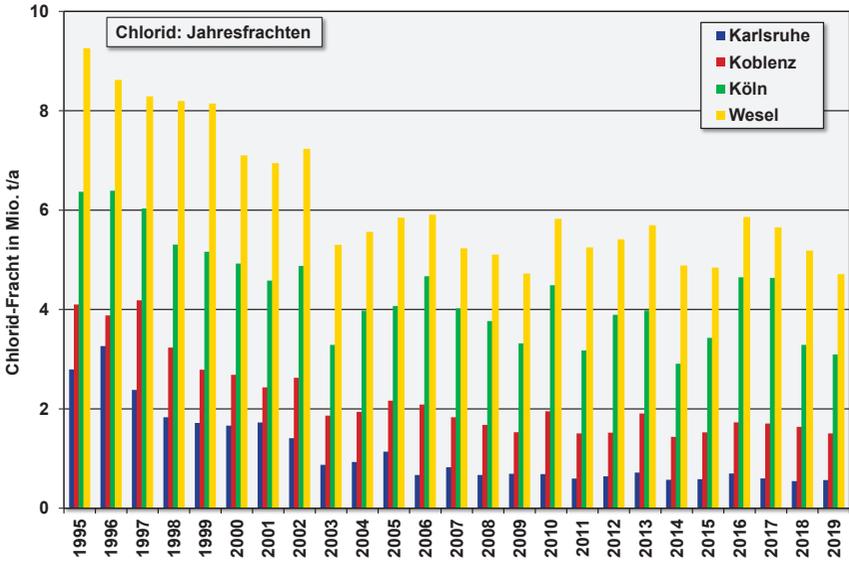


Bild 1.6: Chlorid-Frachten im Rhein (1995 – 2019)

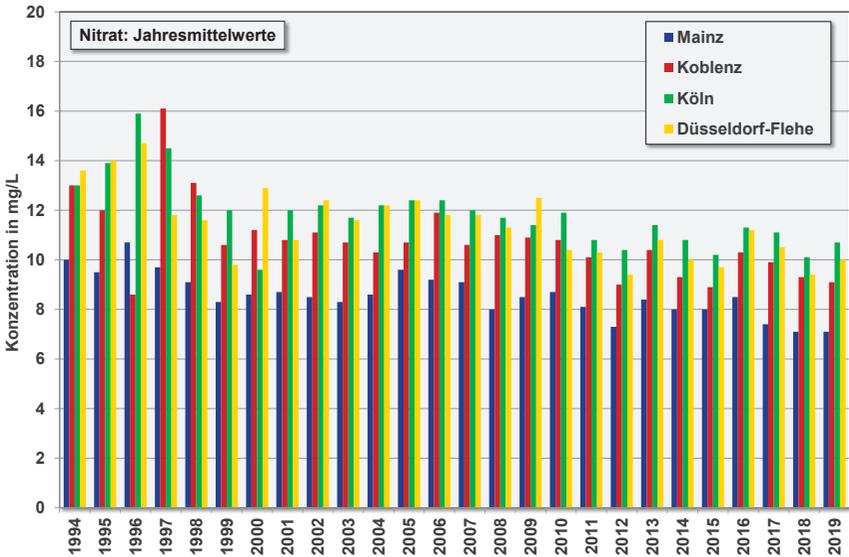


Bild 1.7: Nitrat-Jahreswerte in Mittel- und Niederrhein (1994 – 2019)

Die im Rhein an den ARW-Messstellen gemessenen **Nitrat**-Konzentrationen (Bild 1.7) liegen seit vielen Jahren deutlich unterhalb des ERM-Zielwertes von 25 mg/L. Die Mittelwerte selbst schwanken weiterhin um einen Wert von ca. 10 mg/L. Tendenziell weisen die Werte seit vielen Jahren einen leicht fallenden Trend auf. Überschreitungen des ERM-Zielwertes wurden auch im Jahr 2019 nicht festgestellt.

Wegen des Einflusses auf den Sauerstoffgehalt ist Ammonium (Bild 1.8) ein wesentlicher Parameter bei der Zustandsbewertung eines Gewässers. In den Jahrzehnten der Beobachtung dieses Parameters konnte eine erhebliche Reduzierung der Gewässerbelastung mit Ammonium erzielt werden. Im Jahr 2019 wurden keine Überschreitungen des ERM-Zielwertes von 0,3 mg/L festgestellt.

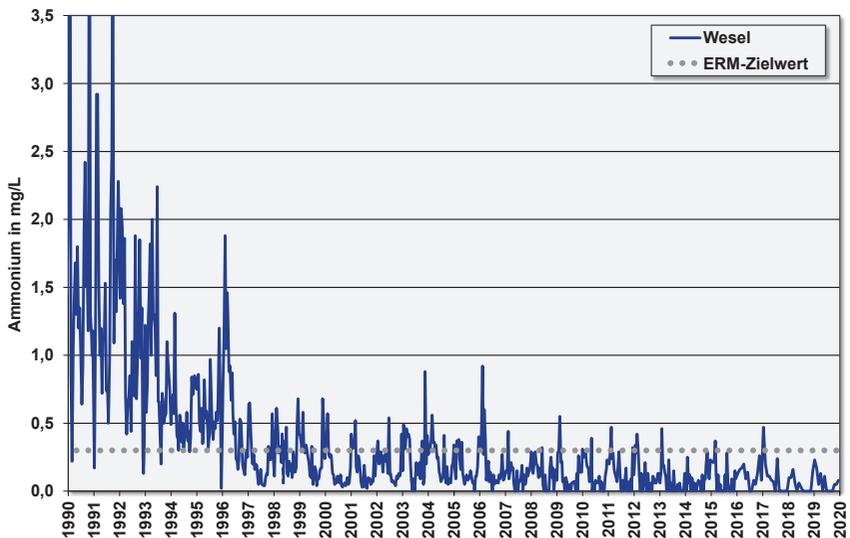


Bild 1.8: Ammonium-Konzentrationen an der Messstelle Wesel (1990 – 2019)

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

Im ARW-Untersuchungsprogramm Teil B werden die summarischen Parameter TOC, DOC, SAK (254), AOX und AOS untersucht. Sie sind wichtige Indikatoren für die organische Belastung von Fließgewässern. Mit zunehmend verbesserter Einzelstoffanalytik und dem so erreichten Wissen über einzelne Belastungen des Rheins ist die Bedeutung dieser Parameter jedoch deutlich geringer geworden.

Die beiden Parameter **TOC** und **DOC** sind mit ERM-Zielwerten von 4 mg/L (TOC) und 3 mg/L (DOC) belegt. Diese Zielwerte werden 2019 am Niederrhein in einzelnen Proben wieder überschritten.

Abwasserbelastungen werden durch die beiden Summenparameter **AOX** und **AOS** angezeigt. Hier wurde in der Vergangenheit bereits eine deutliche Reduzierung entsprechender Einleitungen erzielt und die Anforderung des ERM anhand der Zielwerte von 25 µg/L für AOX und 80 µg/L AOS erreicht. Anhand der Jahresmittelwerte für AOX (Bild 1.9) und AOS (Bild 1.10) ist der Rückgang nachvollziehbar. Die Jahresmittelwerte für AOX zeigen weiterhin eine leicht abnehmende Tendenz entlang der gesamten Rheinstraße, so dass die Mittelwerte nunmehr stabil unter 10 µg/L liegen.

Die Konzentrationen von AOS, mit dem schwefelhaltige Substanzen summarisch erfasst werden, zeigen hingegen keine abnehmende Tendenz und liegen seit einigen Jahren im Mittel stabil bei etwa 40 µg/L. Am unteren Main liegen die Werte für den AOS einleitungsbedingt noch höher. Nach einem Maximalwert von 130 µg/L im trockenen Jahr 2018 lag das Maximum 2019 wieder etwas niedriger bei 100 µg/L, aber immer noch deutlich oberhalb des ERM-Zielwertes.

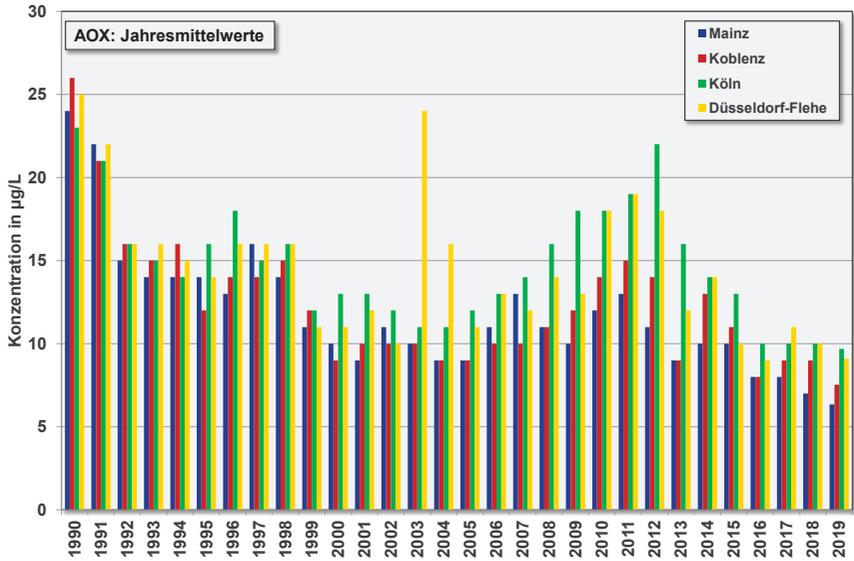


Bild 1.9: AOX-Jahresmittelwerte in Mittel- und Niederrhein (1990 – 2019)

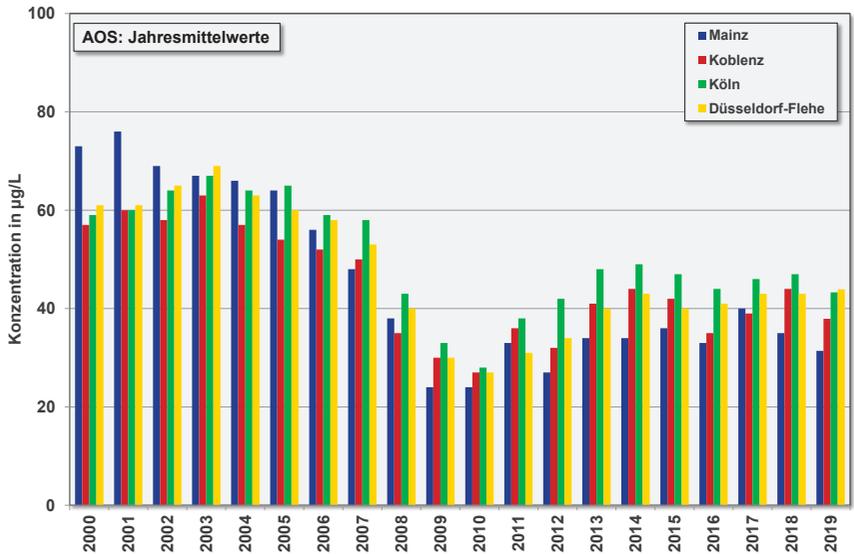


Bild 1.10: AOS-Jahresmittelwerte in Mittel- und Niederrhein (2000 – 2019)

1.5 Organische Spurenstoffe

Der Rhein als europäische „Lebensader“ unterliegt vielfältigen Nutzungen. In seiner Funktion als Vorfluter für kommunale Kläranlagen entlang der Fließstrecke werden trotz immer weiter verbesserter Abwasserreinigung nicht oder nur bedingt rückhaltbare Verbindungen aus der Anwendung eingetragen, wozu z. B. auch pharmazeutische Wirkstoffe zählen. Eine hohe Bedeutung hat auch die chemische Industrie mit ihren vielen Standorten und den unzähligen (Neben-)Produkten. Gerade persistente und mobile Stoffe (PM-Stoffe) sind dabei für die Wasserversorger von besonderem Interesse, da diese Verbindungen die Uferfiltration ohne nennenswerte Minderung (fehlender mikrobieller Abbau) durchdringen und so die Aufbereitungsanlagen erreichen können. Ebenso interessieren Stoffe mit hohen Produktionsmengen.

Immer bessere analytische Möglichkeiten und die gezielte Recherche nach für die Wasserversorgung relevanten Verbindungen bilden die Grundlage für die Gestaltung des ARW-Untersuchungsprogramms. Im Fokus sind aktuell die Stoffgruppen Pflanzenschutzmittel (Pestizide einschließlich Metabolite), Arzneimittelwirkstoffe (einschließlich Transformationsprodukte) sowie die oftmals in großen Mengen hergestellten, transportierten oder weiterverarbeiteten Industriechemikalien.

• Pflanzenschutzmittel (PSM) und PSM-Metaboliten

Pflanzenschutzmittel werden bereits seit Langem in den Untersuchungsprogrammen der Wasserversorger berücksichtigt. Die Stoffauswahl hat sich jedoch ständig geändert und mittlerweile sind im Untersuchungsumfang zusätzlich einige der bekannten Metabolite berücksichtigt, deren Bedeutung erst in den letzten Jahren zugenommen hat. Durchgängig sind die PSM-Wirkstoffe und deren Metabolite mit einem ERM-Zielwert von 0,1 µg/L belegt, der mittlerweile im gesamten Untersuchungsgebiet meist eingehalten wird. Überschreitungen des ERM-Zielwertes werden 2019 aber noch für einzelne Metabolite festgestellt. Die höchsten Werte werden dabei von AMPA, dem Metaboliten von Glyphosat, erzielt (Tabelle 1.2).

Tabelle 1.2: Maximalwerte von PSM und PSM-Metaboliten an den Rhein-Messstellen Mainz, Köln und Düsseldorf sowie im Main bei Frankfurt (2019) - Angaben in µg/L

ERM-Zielwert jeweils 0,1 µg/L	Mainz	Köln	Düsseldorf	Frankfurt
Parameter	Max	Max	Max	Max
Desphenylchloridazon (M)	0,03	<0,01	0,06	0,24
Chlortoluron	0,02	0,06	<0,01	0,02
Diuron	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Glyphosat	0,03	0,04	0,04	0,06
AMPA (M)	0,17	0,36	0,32	0,82
Isoproturon	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Metazachlor	0,03	0,08	<0,01	0,07
Metazachlor-C (M)	0,03	0,13	0,06	0,15
Metazachlor-S (M)	0,02	0,13	0,10	0,23
Metolachlor	0,02	0,04	0,02	0,03
Metolachlor-C (M)	0,03	0,03	0,02	0,04
Metolachlor-S (M)	0,03	0,04	0,04	0,07
Dimethylsulfamid (M)	0,02	0,02	0,03	0,04
Terbutylazin	<0,01	<0,01	<0,01	0,08

Chloridazon ist ein Herbizid, das u. a. im Anbau von Zucker- und Futterrüben eingesetzt wird. Mit Desphenylchloridazon wird der als nicht relevant eingestufte Metabolit von Chloridazon erfasst, für den ein GOW-Wert von 3 µg/L gilt. Gehalte oberhalb des ERM-Zielwertes von 0,1 µg/L sind seit langem im Main bekannt (Bild 1.11). Die Messwerte an der Probenahmestelle Frankfurt/Main liegen oberhalb des ERM-Zielwertes und weisen eine leicht fallende Tendenz der Konzentrationen auf. Am Niederrhein bei Düsseldorf liegen die Konzentrationen im Bereich unterhalb von 0,1 µg/L. Der Metabolit Desphenylchloridazon liegt ebenfalls weiterhin oberhalb dieses ERM-Zielwertes.

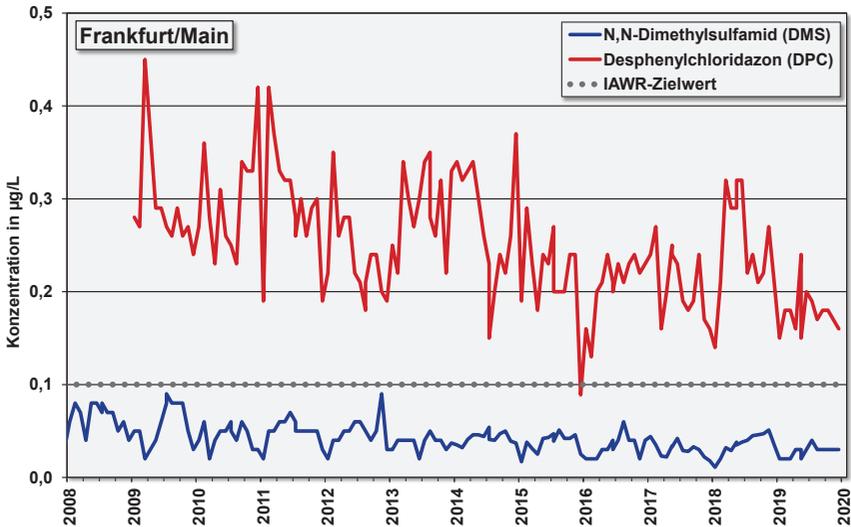


Bild 1.11: Konzentrationen von Desphenylchloridazon (DPC) und N,N-Dimethylsulfamid (DMS) im Main bei Frankfurt (2008 – 2019)

Der Metabolit des Fungizids Tolyfluanid ist N,N-Dimethylsulfamid und hat insbesondere für den Bodensee als Trinkwasserspeicher eine größere Bedeutung. Der Ausgangsstoff Tolyfluanid ist seit 2010 in der Landwirtschaft verboten, jedoch als Biozid im Holzschutz (Produktart 21: Antifouling-Produkte) weiterhin genehmigt. Seit dem Verbot in der Landwirtschaft werden rückläufige Konzentrationen in Gewässern beobachtet. Am Niederrhein lagen die Konzentrationen bereits früher unterhalb des ERM-Zielwertes.

Regelmäßig nachweisbar sind die beiden als persistent und mobil eingestufteten Metabolite von Metazachlor mit einem ausgeprägten Jahresgang und Maximalwerten in der Winterzeit (Bild 1.12). Hierbei wird zeitweise der ERM-Zielwert z. T. deutlich überschritten. Der ursprüngliche Wirkstoff Metazachlor (Anwendung im Acker-, Gemüse-, Tierpflanzenanbau) hingegen liegt von der Konzentration her meist unterhalb der Bestimmungsgrenze und die Anforderungen aus dem ERM werden weitestgehend eingehalten.

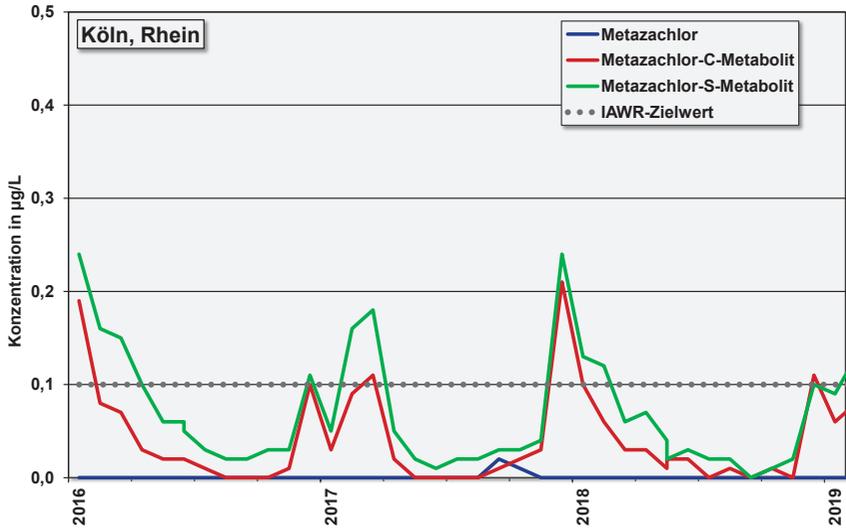


Bild 1.12: Konzentrationen von Metazachlor und dessen Metaboliten im Rhein bei Köln (2016 – 2019)

• Arzneimittelwirkstoffe und deren Metabolite/Transformationsprodukte

Die Arbeitsgemeinschaften der Wasserwerke im Rheineinzugsgebiet analysieren einige der Pharmaka-Wirkstoffe einschließlich ihrer Metabolite oder Transformationsprodukte, die persistent und gleichzeitig noch mobil sind. Als weiteres Kriterium für eine gezielte Stoffauswahl wird die Menge der verordneten Tagesdosen herangezogen. Diese pharmazeutischen Wirkstoffe und deren Transformationsprodukte korrelieren mit der an einer Messstelle erfassten Einwohnerzahl, sofern die Wirkstoffe in Kläranlagen nicht entfernt werden können. In Tabelle 1.3 sind die Maximalwerte untersuchter Pharmaka-Wirkstoffe 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 (2019) – Angaben in µg/L

ERM-Zielwert jeweils 0,1 µg/L	Mainz	Köln	Düsseldorf	Frankfurt
Parameter	Max	Max	Max	Max
Atenolol	<0,01	<0,01	0,02	<0,01
Atenololsäure (M)	0,08	0,09	0,11	0,18
Bezafibrat	<0,01	<0,01	<0,01	0,02
Candesartan	0,07	0,11	0,11	0,31
Carbamazepin	0,03	0,04	0,04	0,10
10,11-Dihydro-10,11-dihydroxycarbamazepin (M)	0,05	0,07	0,08	0,31
Diclofenac	0,07	0,10	0,09	0,21
Gabapentin	0,18	0,20	0,22	0,35
Ibuprofen	0,02	<0,01	0,02	0,02
Lamotrigin	0,06	0,07	0,08	0,18
Metformin	0,58	0,72	0,72	0,68
Guanylharnstoff (M)	1,6	1,7	2,0	2,4
Levitiracetam	0,02	0,02	0,02	0,02
Metoprolol	0,07	0,08	0,09	0,20
N-Acetyl-4-aminoantipyrin (AAA) (M)	0,14	0,16	0,22	0,38
N-Formyl-4-aminoantipyrin (FAA) (M)	0,15	0,19	0,28	0,64
Oxipurinol	0,30	0,52	0,67	2,6
Sitagliptin	0,10	0,14	0,13	0,27
Sotalol	<0,01	0,02	<0,01	<0,01
Sulfamethoxazol	0,03	0,03	0,04	0,08
Telmisartan	0,03	0,05	0,05	0,10
Valsartan	0,12	0,20	0,19	0,29
Valsartansäure (M)	0,09	0,14	0,15	0,45
Venlafaxin	0,02	0,03	0,09	0,06
Didesmethylvenlafaxin (M)	<0,01	0,02	0,02	0,04
o-Desmethylvenlafaxin (M)	0,04	0,06	0,06	0,14

Das Antidiabetikum **Metformin** und insbesondere das in den Kläranlagen daraus gebildete Transformationsprodukt **Guanylharnstoff** sind seit längerem mit hohen Konzentrationen auffällig. Dies ist in der relativ hohen Dosierung von Metformin mit meist 1 – 3 g je Tablette begründet. Nach dem Gesundheitsbericht des Bundes wurde 2018 ca. 606 Mio. Tagesdosen (DDD; 2 g oral) verordnet, was einer Gesamtmenge von 1200 t/a für Deutschland entspricht. Metformin hat damit 20 % Anteil an der gesamten in Deutschland verordneten Menge an Arzneimittelwirkstoffen (Bundesdrucksache 19/16430 v. 09.01.2020). Metformin selbst ist bei der Trinkwasseraufbereitung kaum zu entfernen. Der Metabolit Guanylharnstoff könnte bereits bei der Abwasserreinigung (adaptierter Belebtschlamm) und im Wasserwerk mittels Ozon reduziert werden.

Bild 1.13 zeigt die Jahresfrachten der beiden Stoffe im Längsprofil des Rheins sowie den Metformin-Anteil an der Summenfracht der beiden Stoffe. Deutlich ist ein stetiger Rückgang der Gesamtfracht über die letzten Jahre zu erkennen. Gleichzeitig steigt die Gesamtfracht mit der Fließstrecke an. Für den Metformin-Anteil wurde Guanylharnstoff stöchiometrisch auf Metformin umgerechnet. Der Metformin-Anteil zeigt den Grad des Umsatzes von Metformin in Guanylharnstoff am Ort der Messung an. Er liegt für das Jahr 2019 zwischen 21 % und 26 % und damit wieder niedriger als im Vorjahr. Lediglich die Metformin-Anteile im Jahr 2013 fallen wesentlich höher aus ebenso wie die Konzentrationen von Metformin selbst.

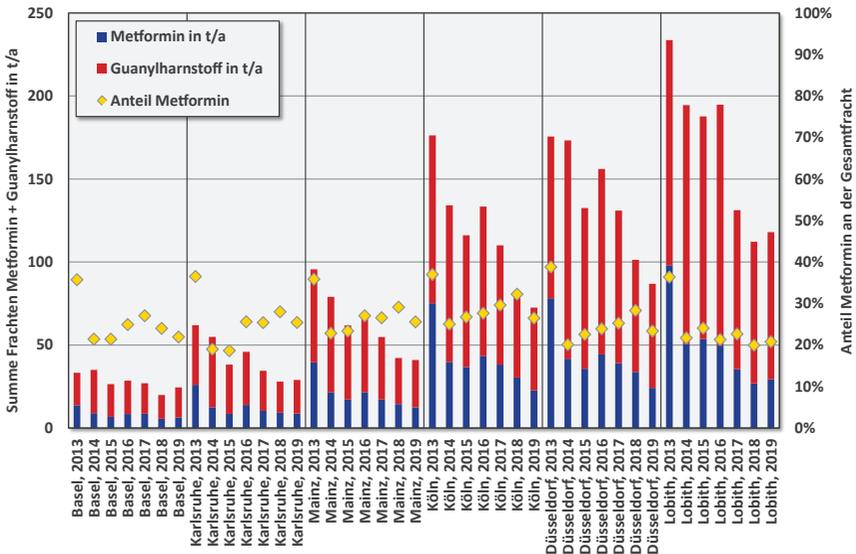


Bild 1.13: Frachten von Metformin und Guanylharnstoff am Rhein sowie der Metformin-Anteil [Guanylharnstoff in Metformin umgerechnet] (2013 – 2019)

Der Wirkstoff **Sitagliptin** (Bild 1.14), der als Mono- oder Kombipräparat mit Metformin gegen Diabetes Mellitus Typ 2 bei langfristiger Therapie verordnet wird, ist ein weiterer Stoff, der die Vorgaben des ERM-Zielwertes von maximal 0,1 µg/L zum Teil deutlich überschreitet. Am Beispiel der Daten von der Messstelle Köln lässt sich ein mittlerer Transport der drei Jahre 2016 bis 2018 von 0,2 g/s ermitteln, der rechnerisch einer Jahresfracht von ca. 6,3 t entspricht. Für 2019 lag die Jahresfracht bei 4,8 t/a, was einem durchschnittlichen Transport von ca. 0,15 g/s entspricht. Für sichere Aussagen zu einer rückläufigen Tendenz ist der bisherige Untersuchungszeitraum zu kurz. Dabei ist zu bedenken, dass es in den letzten Jahren einen stetigen Zuwachs der jährlichen Verordnungsmengen gab.

Der Einfluss des Hochwassers Anfang 2018 führte zu einer deutlich erkennbaren Verdünnung und damit niedrigeren Konzentrationen im Rhein. Im Untersuchungsjahr 2019 gab es kein Ereignis in diesem Ausmaß. Eine kleinere Hochwasserwelle Ende Mai 2019 führt jedoch wiederum zu einem deutlich erkennbaren Rückgang der Konzentrationen an den Rheinmessstellen.

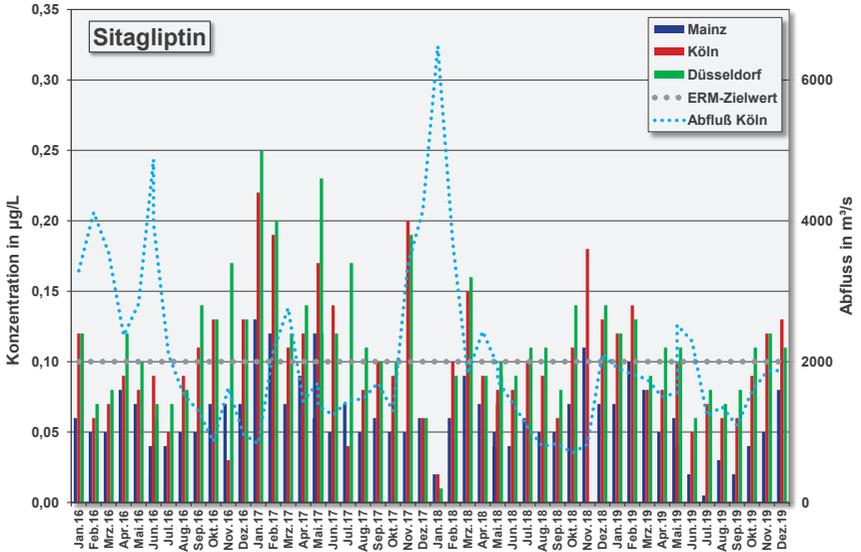


Bild 1.14: Sitagliptin-Konzentrationen im Rhein (2016 – 2019)

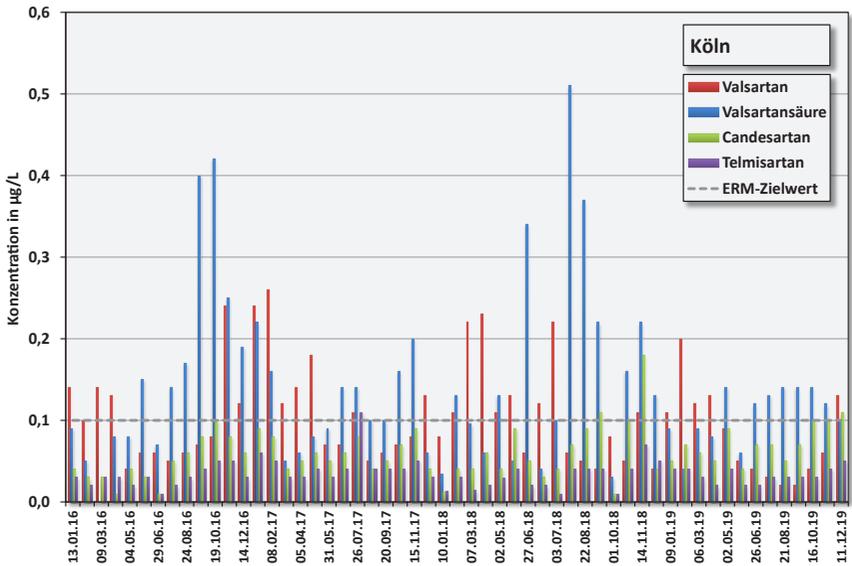


Bild 1.15: Konzentrationen verschiedener Sartane im Rhein bei Köln (2016 – 2019)

Sartane sind den Blutdruck senkende Wirkstoffe. Allerdings sind die Verordnungsmengen wegen der guten Wirksamkeit nicht so hoch wie bei den Standardprodukten (z. B. das erheblich preisgünstigere Metoprolol). Die drei Wirkstoffe **Candesartan**, **Telmisartan** und **Valsartan** werden häufiger nachgewiesen. Gerade für Valsartan sind die Verordnungsmengen in den letzten Jahren erheblich gestiegen, so dass insbesondere das Transformationsprodukt **Valsartansäure** häufig in Rhein und Main auftritt (Bild 1.15).

Der gegen Gicht verordnete Wirkstoff Allopurinol wird im Körper schnell zu dem ebenfalls wirksamen Metabolit **Oxipurinol** umgewandelt. 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 Oxipurinol gehemmt. Vom Körper unverändert ausgeschieden wird hingegen nur Oxipurinol. Infolge der hohen Verordnungsmengen von Allopurinol liegen die Gewässerkonzentrationen von Oxipurinol, welches in Kläranlagen nur teilweise zurückgehalten wird, in der Regel deutlich über den ERM-Zielwert von über 0,1 µg/L (Bild 1.16).

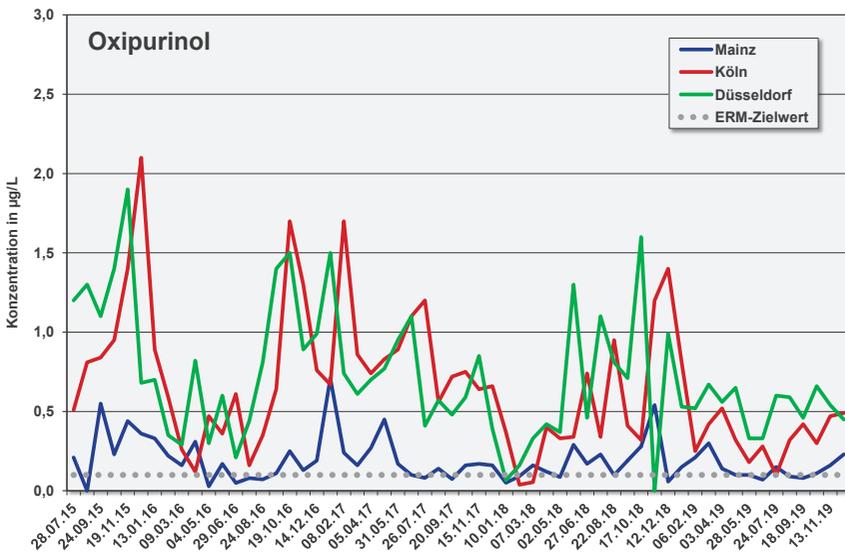


Bild 1.16: Oxipurinol-Konzentrationen im Rhein (2015 – 2019)

Das Konzentrationsniveau zwischen Oberrhein (erfasst in Mainz, linksrheinisch) und Niederrhein (Köln, Düsseldorf) ist weiterhin auffällig. An der Nidda, einem Nebengewässer des Main, befindet sich bei Bad Vilbel eine Produktionsstätte, aus der dieser Stoff eingetragen wird. Sowohl Oberrhein als auch Main tragen je zu einem Viertel zu der Fracht des Niederrheins bei.

• Iodierte Röntgenkontrastmittel (RKM)

Die iodierten Röntgenkontrastmitteln (RKM) werden zu den pharmazeutische Stoffen gerechnet, auch wenn sie nachweislich keine Wirkung haben. Der ERM-Zielwert von 0,1 µg/L wurde 2019 von allen untersuchten Einzelstoffen dieser Gruppe durchgängig überschritten (Tabelle 1.4). Die Konzentrationen sind im Verlauf des Rheins steigend und spiegeln die mit der Fließstrecke zunehmende und über die Abwässer erfasste Bevölkerungszahl wieder. Wie die Jahresfrachten verdeutlichen, sind die Werte für Amidotrizoesäure (Bild 1.17) und Iopamidol (Bild 1.18) etwa auf gleichem Niveau geblieben.

Tabelle 1.4: Mittel- und Maximalwerte der RKM-Konzentrationen in Rhein und Main (2019) - 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	0,13	0,14	0,19	0,15	0,21	0,42	0,64
Iohexol	0,04	0,13	0,13	0,48	0,16	0,26	0,25	0,43
Iomeprol	0,26	0,51	0,31	0,68	0,38	0,71	0,55	0,76
Iopamidol	0,13	0,22	0,17	0,24	0,20	0,34	0,56	1,60
Iopromid	0,11	0,19	0,14	0,21	0,17	0,26	0,28	0,49

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 während der Uferpassage durch biologisch-oxidative Transformationsprozesse abgebaut. Die Frachten der Amidotrizoesäure zeigen in den letzten beiden Jahren eine leicht rückläufige Tendenz (Bild 1.17). Auch **Iopamidol** (Bild 1.18) zeigt einen ähnlichen Verlauf bei in etwa gleicher Belastungslage. Allerdings fiel hier der starke Anstieg auf der Rheinstrecke von Mainz bis Köln, der für Amidotrizoesäure beobachtet werden konnte, nicht so

deutlich aus. Dies hat sich erst in den letzten Jahren verstärkt. Der flächendeckende Einsatz von Urinsammelbeuteln nach einer RKM-Gabe in Klinik oder Röntgenpraxis könnte den Eintrag der Röntgenkontrastmittel erfolgreich reduzieren. Dies konnte durch ein ARW-Projekt nachgewiesen und an der Ruhr im Praxistest verifiziert werden.

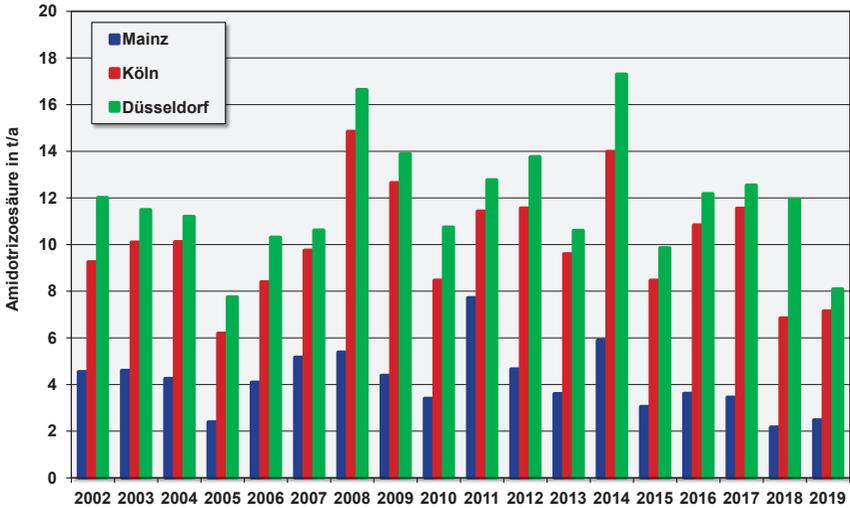


Bild 1.17: Frachten von Amidothiozoesäure im Rhein (2002 – 2019)

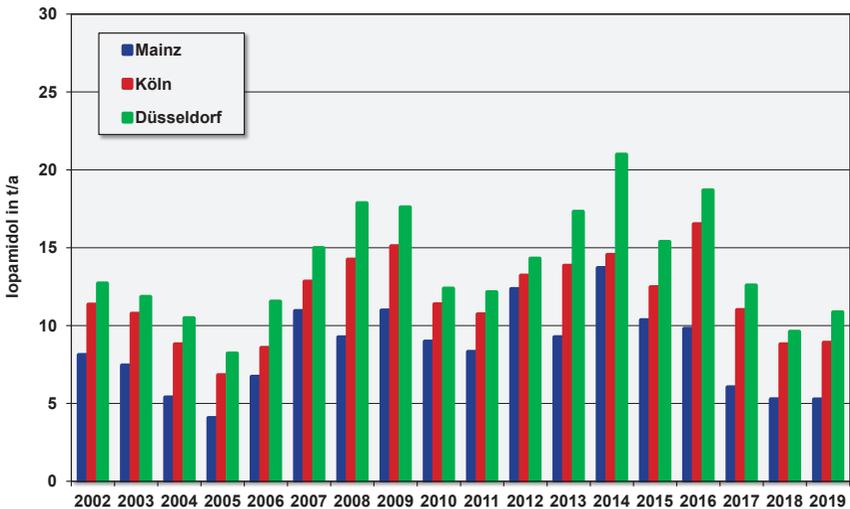


Bild 1.18: Frachten von Iopamidol im Rhein (2002 – 2019)

• Industriechemikalien

Die **synthetischen organischen Komplexbilder** werden von den Wasserwerken schon seit 30 Jahren beobachtet und sind teilweise als trinkwasserrelevant eingestuft. Für den Komplexbildner EDTA konnte im Rahmen einer Vereinbarung mit der Industrie eine in etwa 50%ige Verminderung dauerhaft erreicht werden (Bild 1.19). Auch für DTPA wurden am Rhein zu einem späteren Zeitpunkt erhebliche Reduzierungen der Jahresfracht erzielt. Am Oberrhein liegen die Jahresfrachten der letzten 10 Jahre um mehr als die Hälfte unter den zuvor nachgewiesenen Werten. Dies zeigt sich auch durchgängig stromabwärts.

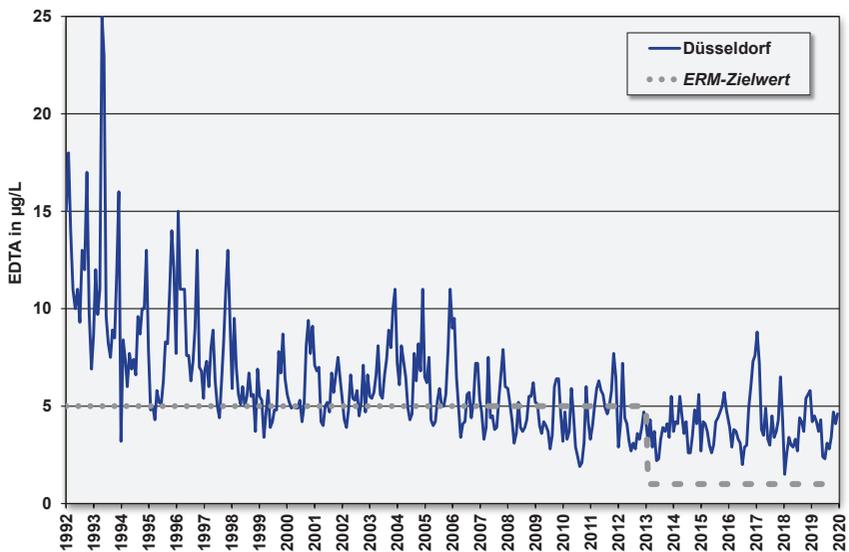


Bild 1.19: EDTA-Konzentrationen an der Messstelle Düsseldorf (1992 – 2019)

Der ERM-Zielwert von 1 µg/L für synthetische organische Komplexbildner wird für EDTA an allen ARW-Messstellen überschritten. Bereits die Mittelwerte liegen ab dem Oberrhein deutlich über dieser Vorgabe und zeigen erheblichen Handlungsbedarf auf (Tabelle 1.5). Auch am Main liegt EDTA mit einem Maximalwert von 11 µg/L (Mittelwert: 7,3 µg/L) weit oberhalb des ERM-Zielwertes.

Das leicht abbaubare NTA weist 2019 keine Überschreitungen des ERM-Zielwertes auf.

Tabelle 1.5: Mittel- und Maximalwerte der Konzentrationen von NTA, EDTA und DTPA (2019) – 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	1,1	<1,0	<1,0
Karlsruhe	<0,5	<0,5	1,8	2,8	<1,0	<1,0
Mainz	<0,5	0,9	2,7	4,5	<1,0	<1,0
Koblenz	<0,5	0,7	3,2	4,6	<1,0	2,3
Köln	<0,5	0,6	4,6	8,0	<1,0	1,8
Düsseldorf-Flehe	0,5	0,9	3,7	4,7	<1,0	1,4
Wittlaer	<0,5	0,8	3,7	4,7	<1,0	1,4
Frankfurt/Main	<0,5	<0,5	7,3	11	8,2	23

Für DTPA werden im Main erhebliche Überschreitungen des ERM-Zielwertes nachgewiesen (Bild 1.20). Diese Überschreitungen zeigen sich auch bei den Befunden im Rhein unterhalb der Mainmündung (Tabelle 1.5). Für das Jahr 2019 liegt dieser Wert bei Frankfurt mit 23 µg/L wieder im Bereich der Vorjahre (2016: 22 µg/L; 2017: 24 µg/L; 2018: 19 µg/L). Eine dauerhafte Verbesserung, wie diese am Rhein erzielt werden konnte, ist hier nicht absehbar zumal es bisher anscheinend keine Bemühungen für eine Reduktion zu geben scheint, obwohl der Verursacher bei den zuständigen Behörden seit Längerem bekannt ist. Für die Jahresfracht im Jahr 2019 ergibt sich an der Messstelle Düsseldorf (2019: 38 t/a) ein Mainanteil von ca. 80 % (Frankfurt 2019: 30 t/a). Das für 2017 die Mainbelastung die des Rheins übersteigt liegt in einigen extremen Werten begründet und ist der Untersuchung in dafür anfälligeren Stichproben zuzuschreiben.

Die persistenten **per- und polyfluorierten Verbindungen** (PFAS) sind durch mehrere Schadensfälle im Einzugsgebiet bekannt geworden. Dabei sind die perfluorierten Carboxylate und Sulfonate mit Kettenlängen zwischen 4 und 8 C-Atomen für die Wasserversorger die interessantesten Verbindungen. Die Einträge stammen zumindest in Teilen aus Industriebetrieben. Dies zeigt sich bei den benachbarten Messstellen Köln und Düsseldorf, die größere Konzentrationsunterschiede für PFBA (Bild 1.21) und PFBS (Bild 1.22) aufweisen. Die industrielle Einleitung liegt rechtsrheinisch. Bis 2010 überschritten die Konzentrationen den ERM-Zielwert von 0,1 µg/L. Seitdem wird der Zielwert auch auf der Düsseldorfer Rheinseite eingehalten.

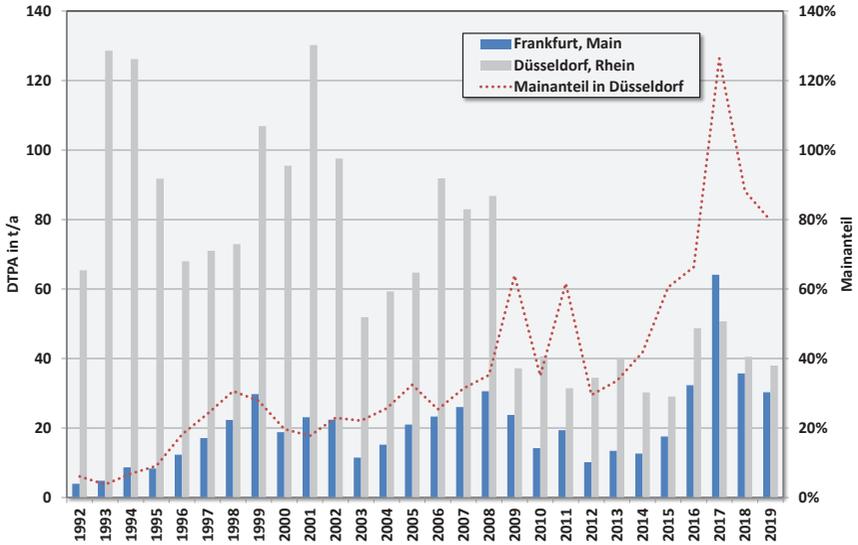


Bild 1.20: DTPA-Frachten an den Messstellen Frankfurt (Main) und Düsseldorf (Rhein) (1992 – 2019)

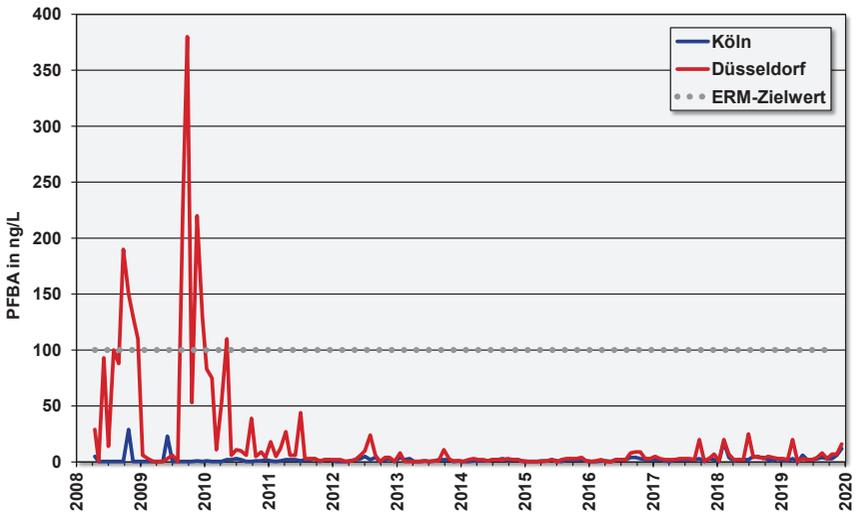


Bild 1.21: PFBA-Konzentrationen im Rhein (2007 – 2019)

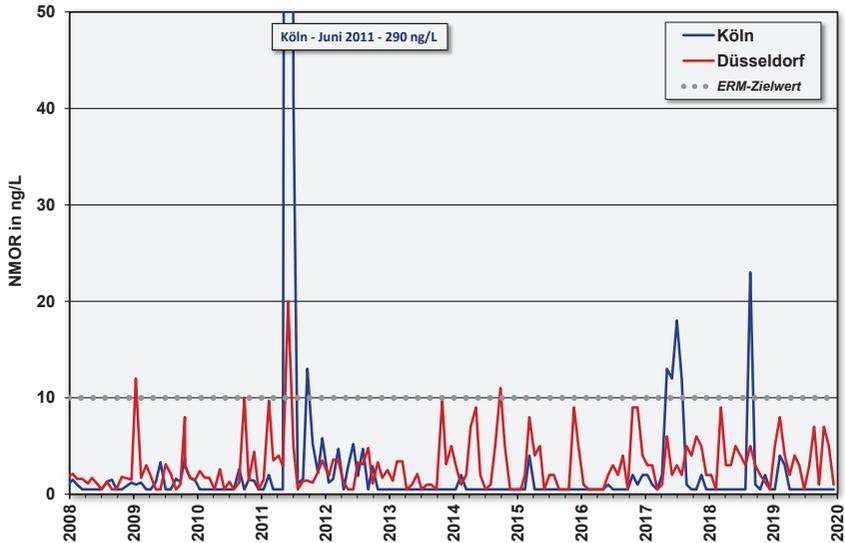


Bild 1.22: PFBS-Konzentrationen im Rhein (2007 – 2019)

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 festgestellt. Der ERM-Zielwert von 0,1 µg/L wird seit Jahren sicher eingehalten.

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	2016		2017		2018		2019	
Messstelle	Mw.	Max.	Mw.	Max.	Mw.	Max.	Mw.	Max.
Basel	0,003	0,005	<0,003	<0,005	0,002	0,003	0,004	0,005
Karlsruhe	0,005	0,006	-	-	-	-	-	-
Mainz	0,004	0,008	0,004	0,005	0,004	0,005	0,002	0,002
Köln	0,004	0,006	0,004	0,006	0,004	0,007	0,004	0,005
Düsseldorf	0,004	0,006	0,004	0,020	0,004	0,010	0,003	0,007
Frankfurt/Main	0,003	0,004	0,003	0,008	0,003	0,005	0,004	0,010

Für N-Nitrosamine wurde ein ERM-Zielwert von 0,01 µg/L festgelegt, da sie als kanzerogen gelten. Der gesundheitliche Orientierungswert für Trinkwasser (GOW) liegt für NDMA (Nitrosodimethylamin) ebenfalls bei 0,01 µg/L. Die NDMA-Konzentrationen in Rhein und Main liegen seit einigen Jahren deutlich unterhalb dieser Werte.

Bei NMOR (Nitrosomorpholin) zeigen sich immer wieder deutliche Unterschiede in den Konzentrationen von Köln und Düsseldorf (Bild 1.23) bei nicht immer zeitgleich auftretenden kurzfristigen Spitzenwerten. Es scheinen in diesem Bereich an mehreren Stellen sporadische Punkteinleitungen zu erfolgen. Im Jahr 2019 wurde der ERM-Zielwert an beiden Messstellen durchweg eingehalten.

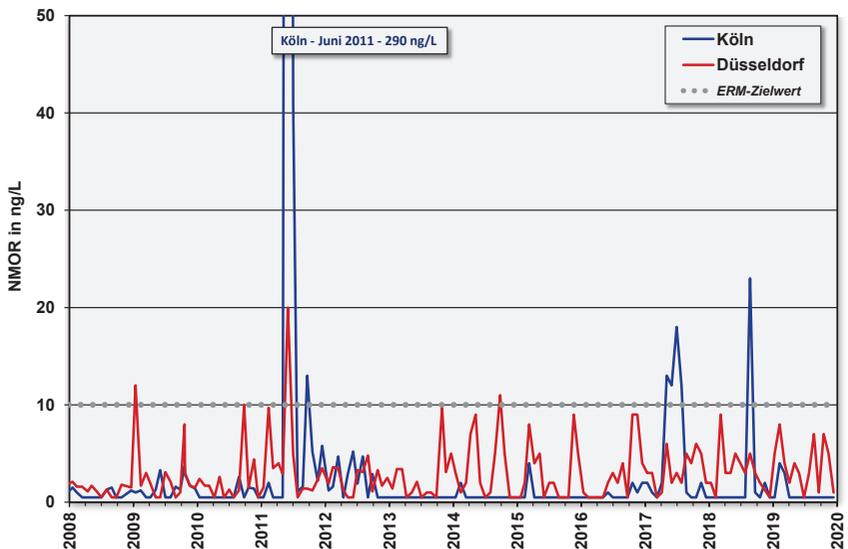


Bild 1.23: NMOR-Konzentrationen an den Messstellen Köln und Düsseldorf (2008 – 2019)

Benzotriazole werden als Enteisungsmittel und Korrosionsinhibitoren eingesetzt und sind daher in der Umwelt weit verbreitet. Die verhältnismäßig hohen Konzentrationen im Rhein (Tabelle 1.7) sind weiterhin durch die schlechte mikrobielle Abbaubarkeit bedingt. Der ERM-Zielwert von 0,1 µg/L wird daher insbesondere von 1H-Benzotriazol fast durchweg nicht eingehalten. Für diese Verbindung liegen sogar die Mittelwerte über dieser Anforderung. Die beiden Derivate 4- und 5-Methyl-Benzotriazol überschreiten ebenfalls den ERM-Zielwert sowohl im Rhein als

auch - auf etwas höherem Niveau - im Main. Für alle drei Substanzen sind die Konzentrationswerte mit der Fließstrecke deutlich zunehmend. Wie aus Bild 1.24 zu erkennen ist, sind derzeit noch keine zuverlässigen längerfristigen Reduzierungseffekte bei der Rheinbelastung erkennbar, auch wenn sich in den Jahren 2018 und 2019 eine geringfügige Abnahme der Frachten an 1H-Benzotriazol abzeichnet. Die Substanz wird von Verbraucherschützern zunehmend kritisch diskutiert und sein Vorhandensein in Spülmaschinentabs bei Produkttestungen negativ bewertet. Vor diesem Hintergrund bleibt abzuwarten, ob sich der zunehmende Druck auf die Hersteller in den nächsten Jahren auch in den im Rhein gemessenen Konzentrationen widerspiegeln wird.

Tabelle 1.7: Mittel- und Maximalwerte der Konzentrationen von Benzotriazolen in Rhein und Main (2019)

ERM-Zielwert: 0,1 µg/L	1H-Benzotriazol		4-Methylbenzotriazol		5-Methylbenzotriazol	
	Mw.	Max.	Mw.	Max.	Mw.	Max.
Basel	0,15	0,22	0,04	0,06	0,03	0,04
Karlsruhe	0,18	0,27	0,06	0,13	0,03	0,04
Mainz	0,36	0,63	0,12	0,22	0,05	0,08
Köln	0,49	0,73	0,19	0,27	0,08	0,13
Düsseldorf-Flehe	0,52	0,67	0,19	0,28	0,09	0,13
Frankfurt/Main	1,03	1,30	0,25	0,42	0,12	0,16

Auf drei weitere Industriechemikalien unterschiedlicher Produktgruppen wird noch eingegangen: 1,4-Dioxan (Lösungsmittel), Melamin (Ausgangsverbindung für Werkstoffe) und Pyrazol (Nebenprodukt großtechnischer Synthesen).

Für das Lösungsmittel **1,4-Dioxan** werden für den Rhein verhältnismäßig hohe Konzentrationen ermittelt (Bild 1.25). Es findet in der chemischen und pharmazeutischen Industrie Anwendung. Der Eintrag erfolgt über industrielle und kommunale Kläranlagen. 1,4-Dioxan gilt als mikrobiell nicht leicht abbaubar und wird bei der Uferfiltration und Aktivkohlefiltration kaum entfernt.

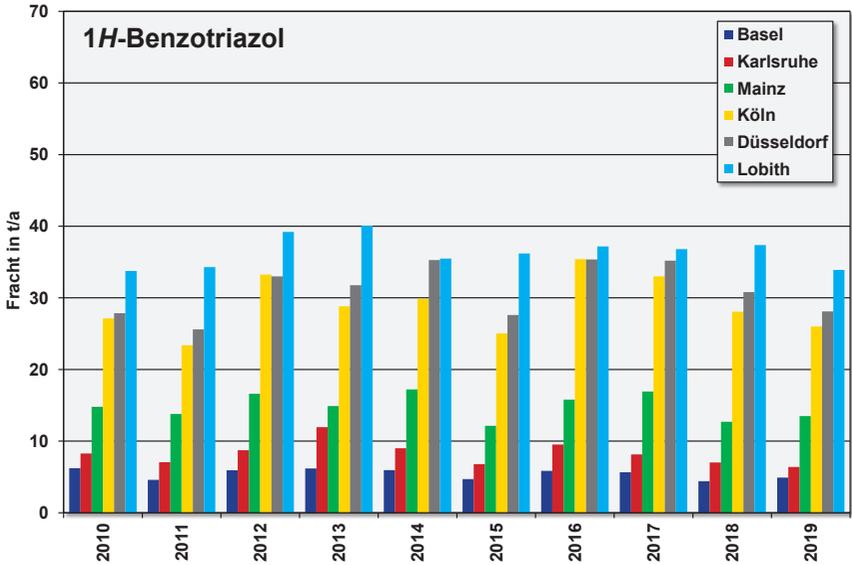


Bild 1.24: 1H-Benzotriazol-Frachten im Längsprofil des Rhein (2010 – 2019)

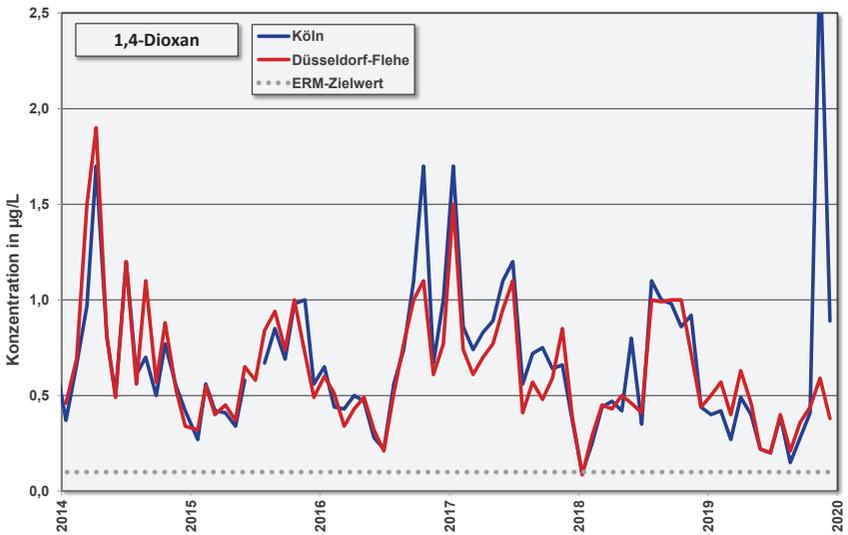


Bild 1.25: 1,4-Dioxan-Konzentrationen im Rhein bei Köln und Düsseldorf (2014 – 2019)

Die in Tabelle 1.8 aufgeführten Mittel- und Maximalwerte von 1,4-Dioxan im Zeitraum 2016 – 2019 überschreiten bereits an Hoch- und Oberrhein durchgängig den ERM-Zielwert von 0,1 µg/L und nehmen mit der Fließstrecke des Rheins grundsätzlich zu. Die Spitzenwerte während der Niedrigwasserperiode 2018 wurden im Berichtszeitraum nicht mehr erreicht. Ein Einzelwert gegen Jahresende 2019 in Köln ist auffällig, konnte jedoch nicht aufgeklärt werden. Die Folgeprobe war noch leicht erhöht.

Tabelle 1.8: Mittel- und Maximalwerte der Konzentrationen von 1,4-Dioxan im Rheineinzugsgebiet (2016 – 2019)

ERM-Zielwert: 0,1 µg/L	2016		2017		2018		2019	
Messstelle	Mw.	Max.	Mw.	Max.	Mw.	Max.	Mw.	Max.
Basel	0,18	0,47	0,19	0,67	0,18	0,32	0,11	0,20
Karlsruhe	0,15	0,34	0,16	0,26	0,20	0,53	0,15	0,36
Mainz	0,67	1,1	0,68	1,1	0,51	0,73	0,38	0,71
Köln	0,67	1,7	0,85	1,7	0,62	1,1	0,56	2,8
Düsseldorf	0,59	1,1	0,74	1,5	0,59	1,0	0,41	0,63
Frankfurt/Main	0,54	0,86	0,48	1,5	1,1	1,7	0,45	0,78

Melamin wird in großen Mengen hergestellt und zum Großteil zu Aminoplast-Kunstharz weiterverarbeitet. Im Rheineinzugsgebiet sind die Konzentration in den Gewässern daher erwartungsgemäß hoch und überschreiten häufig den ERM-Zielwert von 1 µg/L. Mit der Fließstrecke wird eine Zunahme der Konzentrationen festgestellt. Dies zeigt sich auch anhand der Jahresfrachten der letzten 6 Jahre, die für die Messstellen aus den Untersuchungsdaten der Wasserwerke mit 40 t/a für Mainz, 60 t/a für Düsseldorf und 80 t/a an der deutsch-niederländischen Grenze abgeschätzt werden können. Ab Mainz wird der ERM-Zielwert in den letzten Jahren durchweg überschritten. Dies gilt sogar für den Mittelwert der Konzentration. Die Mittel- und Maximalwerte sind in Tabelle 1.9 aufgeführt.

Tabelle 1.9: Mittel- und Maximalwerte der Konzentrationen von Melamin im Rheineinzugsgebiet (2016 – 2019) – Angaben in µg/L

ERM-Zielwert: 1 µg/L	2016		2017		2018		2019	
Messstelle	Mw.	Max.	Mw.	Max.	Mw.	Max.	Mw.	Max.
Basel	0,17	0,21	0,31	0,36	0,22	0,31	0,18	0,29
Karlsruhe	0,28	0,44	0,34	0,51	0,37	0,58	0,24	0,34
Mainz	0,83	1,6	1,1	2,4	1,1	2,4	0,75	1,2
Köln	1,1	2,1	1,2	2,2	1,4	3,1	0,65	1,1
Düsseldorf	1,0	2,1	1,4	2,1	1,3	2,6	0,77	1,2
Mannheim / Neckar	-	-	-	-	-	-	1,0	2,2
Frankfurt/Main	1,4	3,1	1,9	3,8	4,7	17	1,4	5,4

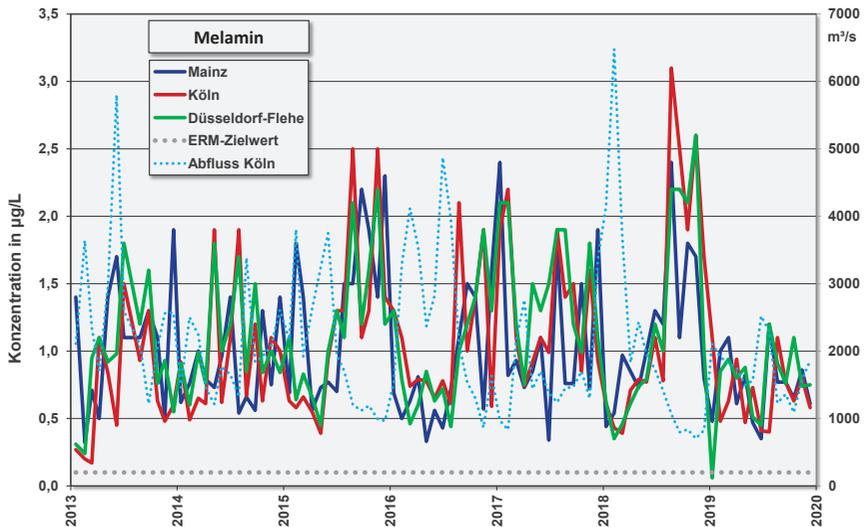


Bild 1.26: Melamin-Konzentrationen an den Messstellen Mainz, Köln und Düsseldorf (2013 – 2019)

Der Verlauf der Melamin-Konzentrationen an den Hauptmessstellen der ARW ist in Bild 1.26 dargestellt. Gut erkennbar ist zum einen die durchgängige Überschreitung des ERM-Zielwertes und zum anderen der deutliche Einfluss der Wasserführung auf die nachgewiesenen Konzentrationen. Aufgrund der gegenüber dem Trockenjahr 2018 höheren Wasserführung in 2019 lagen die Konzentra-

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

Pyrazol wurde früher mit bis zu 1000 t/Tag in den Rhein eingeleitet, was Konzentrationen oberhalb von 10 µg/L an der deutsch-niederländischen Grenze zur Folge hatte. Mittlerweile wurde auf Seiten des Verursachers der Abwasserreinigungsprozess umgestellt und die Abwasserreinigung um eine biologische Reinigung und eine Ozonstufe erweitert (Bild 1.27). Hieraus resultieren die mittlerweile deutlich geringeren Konzentrationen im Rhein bei Düsseldorf und die Einhaltung des ERM-Zielwertes von 1 µg/L.

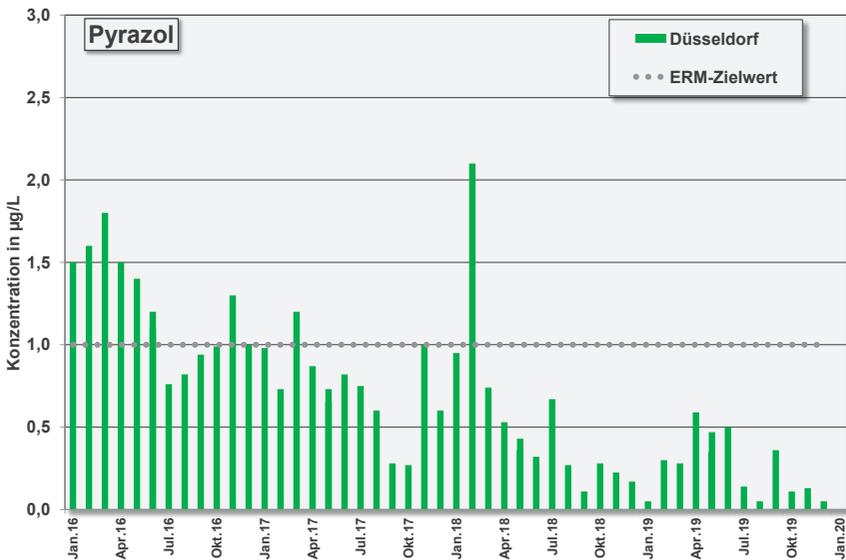


Bild 1.27: Pyrazol-Konzentrationen an der Messstelle Düsseldorf (2016 – 2019)

Von besonderem Interesse sind derzeit die persistenten und mobilen Verbindungen, bei denen davon auszugehen ist, dass sie ein Wasserwerk auch bei vorhandener Uferfiltration erreichen können und deren Entfernung sich im Wasserwerk mit natürlichen Verfahren als schwierig gestaltet. Für einige Stoffe dieser Gruppe werden nachfolgend die im Rahmen des Untersuchungsprogramms ermittelten Konzentrationen vorgestellt.

Trifluoracetat (TFA) wurde im August 2016 erstmals im Neckar in Konzentrationen bis 100 µg/L nachgewiesen und stammt aus dem Industriebetrieb Solvay bei Bad Wimpfen. Mittlerweile konnte die durch die Produktion bedingte Belastung im Neckar deutlich verringert werden. Am Niederrhein sind in der Folge die Konzentrationen leicht rückläufig (Bild 1.28). Alle 2019 gemessenen Werte lagen im Mittel knapp unter dem Zielwert des ERM von 1 µg/L und erreichten in der Spitze 2,2 µg/L (Düsseldorf; 02.05.2019). Dies ist auf eine Vielzahl von Eintragsquellen zurückzuführen. So kann TFA aus bestimmten leichtflüchtigen fluorhaltigen Kältemitteln durch photochemische Umsetzung entstehen und aus der Atmosphäre ausgewaschen und letztendlich über Niederschläge in die aquatische Umwelt eingetragen werden.

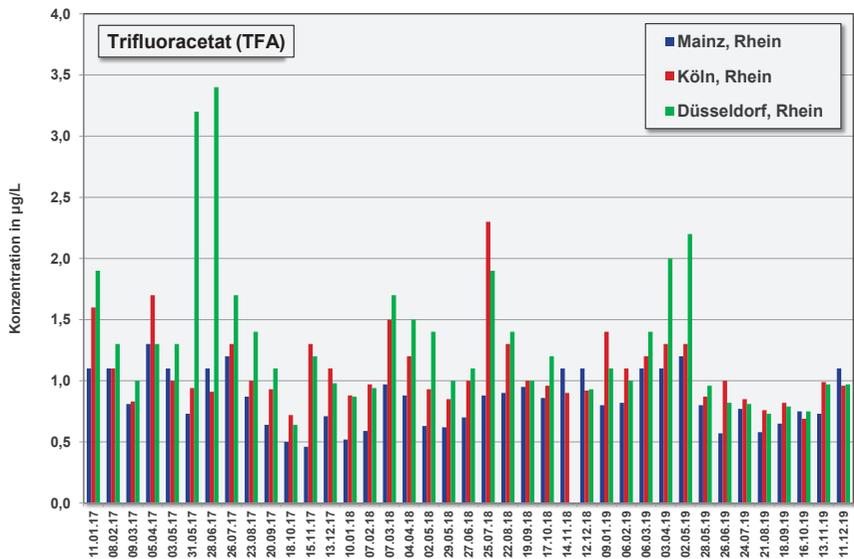


Bild 1.28: Trifluoracetat-Konzentrationen an den Messstellen Mainz, Köln und Düsseldorf (2017 – 2019)

Mit **Amidosulfonat (ASA)** wurde auf einen weiteren weitverbreiteten Stoff hin untersucht (Bild 1.29). Insbesondere der Einsatz in Entkalkern, die Persistenz der Verbindung und ihre schlechte Entfernbareit bei der Abwasserreinigung bedingt die hohen Konzentrationen im gesamten Einzugsgebiet. Im Mittel liegen die Konzentrationen um 70 µg/L, erreichen aber auch Werte bis deutlich über 100 µg/L.

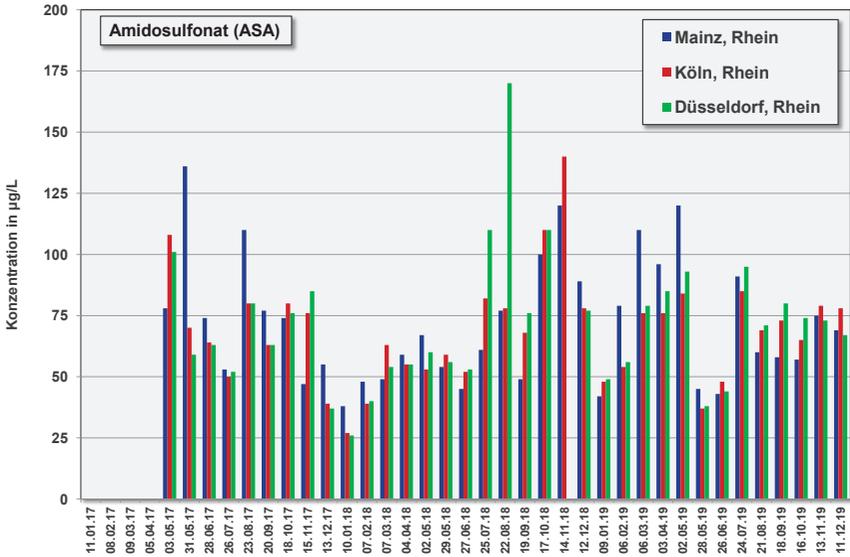


Bild 1.29: Amidosulfonat-Konzentrationen an den Messstellen Mainz, Köln und Düsseldorf (Mai 2017 – 2019)

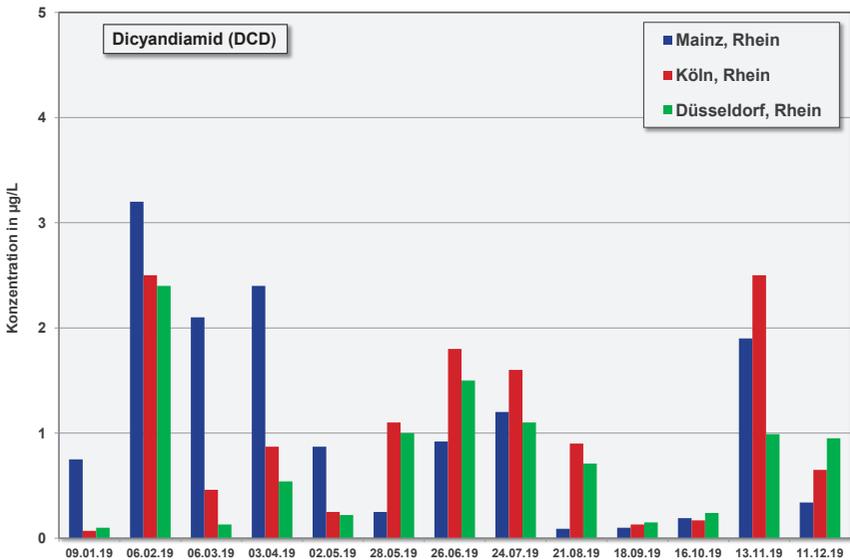


Bild 1.30: Dicyandiamid (DCD)-Konzentrationen an den Messstellen Mainz, Köln und Düsseldorf (2019)

Dicyandiamid (DCD) wird in der Landwirtschaft als Nitrifikationshemmer, aber auch als Industriechemikalie in verschiedensten Produktionsprozessen, z. B. als Katalysator bei der Epoxidharz-Herstellung, verwendet. Die 2019 erstmals im ARW-Untersuchungsprogramm gemessenen DCD-Konzentrationen belegen die hohe Relevanz der Substanz (Bild 1.30).

• Lebensmittelzusatzstoffe

Im ARW-Untersuchungsprogramm werden seit einigen Jahren vier der zugelassenen künstlichen Süßstoffe bestimmt. Diese Stoffe sind gut untersucht und stellen als Lebensmittelzusatzstoffe für den Menschen kein Risiko dar. Nach dem Europäischen Fließgewässermemorandum ist deshalb ein Zielwert von 1 µg/L zu vertreten. Wie die Konzentrationsverläufe von Acesulfam und Sucralose an der Messstelle Mainz für die Jahre 2010 bis 2019 (Bild 1.31) zeigen, werden diese Anforderungen bei Sucralose dauerhaft und bei Acesulfam seit 2015 durchgängig eingehalten.

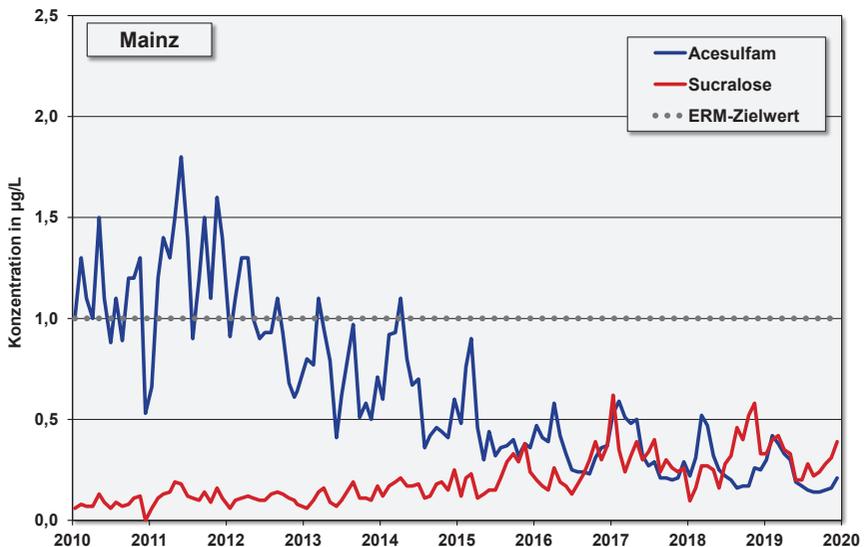


Bild 1.31: Acesulfam- und Sucralose-Konzentrationen im Rhein bei Mainz (2010 - 2019)

Der Rückgang der Acesulfam-Gehalte wird auf eine Adaption der Mikroorganismen in biologischen Reinigungsstufen und damit einen zunehmenden mikrobi-

ellen Abbau in den Kläranlagen zurückgeführt. Bei Sucralose lässt sich aus den Daten von 2019 kein weiter steigender Trend feststellen. Dafür ist die Schwankungsbreite der Konzentrationen zu hoch. Sucralose wird in Kläranlagen nicht abgebaut. Die ebenfalls häufig verwendeten Süßstoffe Cyclamat und Saccharin werden in den Kläranlagen fast vollständig abgebaut und somit nur in Spuren in Gewässern nachgewiesen.

1.6 Vergleich mit den Qualitätszielen des Europäischen Fließgewässermemorandums (ERM)

Das Europäische Fließgewässermemorandum, das erstmals 1973 erschien und 2020 in seiner 7. Fassung veröffentlicht wurde, legt die Anforderungen der Trinkwasserversorger an Fließgewässer dar, deren Einhaltung zur Gewinnung von Trinkwasser mit naturnahen Verfahren erforderlich ist. Im Rahmen ihrer Untersuchungen prüfen die Wasserwerke auf Einhaltung dieser Zielwerte.

In der Tabelle 1.10 sind für die Jahre 2017 bis 2019 die Maximalwerte für die an den Hauptmessstellen der ARW Mainz, Köln und Düsseldorf im Messprogramm Teil A durch die Mitglieder gemessenen Parameter aufgeführt und den Zielwerten gegenübergestellt. Überschreitungen der Wassertemperatur (ERM-Zielwert: 25 °C) und Unterschreitungen des Sauerstoffgehaltes (ERM-Zielwert: 8 mg/L als Minimum) konnten wiederum festgestellt werden. Ebenfalls finden sich Überschreitungen bei den Summenparametern für den organischen Kohlenstoffgehalt (DOC, TOC) und den spektralen Absorptionskoeffizienten (SAK254) am Niederrhein. Für Chlorid konnte nach längerer Einhaltung des Zielwertes im Jahr 2019 zweimal eine Überschreitung des Zielwertes von 100 mg/L in Köln nachgewiesen werden; die restlichen Werte lagen deutlich darunter. In den vergangenen 10 Jahren wurden hier nur fünf Überschreitungen beobachtet.

Tabelle 1.10: Vergleich der ERM-Zielwerte mit den Maximalwerten an den Messstellen Mainz, Köln und Düsseldorf (2017-2019)

Qualitätsanforderung (Maximalwert)				Mainz	Köln	Düsseldorf
ALLGEMEINE KENNGRÖSSEN						
Temperatur	°C	25	2017	24,4	23,0	23,0
			2018	26,6	25,5	25,7
			2019	25,3	25,0	24,9

Qualitätsanforderung (Maximalwert)				Mainz	Köln	Düsseldorf
Sauerstoffgehalt (als Minimum)	mg/L	>8	2017	7,5	7,7	7,1
			2018	7,6	8,1	7,0
			2019	8,0	8,6	4,2
Elektrische Leitfähigkeit	mS/m	70	2017	63	83	85
			2018	54	75	70
			2019	63	76	69
pH-Wert (im Bereich)	-	7-9	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
			2019	7,9 - 8,4	8,0 - 8,1	8,0 - 8,2
ANORGANISCHE STOFFE (GELÖST)						
Chlorid	mg/L	100	2017	48	125	107
			2018	45	83	82
			2019	48	108	87
Sulfat	mg/L	100	2017	58	81	80
			2018	60	90	70
			2019	48	66	58
Nitrat	mg/L	25	2017	12,0	17,0	17,0
			2018	10,5	15,1	14,7
			2019	12,6	17,0	16,5
Ammonium	mg/L	0,3	2016	0,10	0,11	0,09
			2017	0,15	0,26	0,21
			2019	0,12	0,13	0,12
ORGANISCHE STOFFE						
Gelöster organischer Kohlenstoff (DOC)	mg/L	3	2017	3,0	3,7	3,6
			2018	3,5	4,8	4,0
			2019	2,6	3,4	3,1
Gesamter organischer Kohlenstoff (TOC)	mg/L	4	2017	3,8	7,6	7,5
			2018	3,8	6,8	7,0
			2019	3,0	3,7	4,4
Spektraler Absorptions- koeffizient (SAK254)	1/m	10	2017	8,6	10,9	10,3
			2018	9,1	12,2	12,5
			2019	7,6	9,3	9,5
Ads. Org. Halogenverbin- dungen (AOX)	µg/L	25	2017	10	14	14
			2018	9	13	14
			2019	8	15	11
Ads. Org. Schwefelverbin- dungen (AOS)	µg/L	80	2017	72	68	67
			2018	51	63	79
			2019	38	56	70

Die PSM-Wirkstoffe und deren Metabolite sind in Tabelle 1.11 aufgeführt. Im Berichtsjahr 2019 überschreitet nur AMPA – der Metabolit von Glyphosat – an allen Hauptmessstellen der ARW die Anforderungen nach dem ERM. Für den Metaboliten Metazachlor-S wurde eine Überschreitung dieses Zielwertes nur an der Messstelle Köln beobachtet. Alle anderen Verbindungen halten die Anforderungen ein. Zwei weitere Verbindungen dieser Gruppe – Desphenylchloridazon und der Metabolit Metazachlor-C – liegen nur wenig unterhalb des Zielwertes und sind daher weiterhin zu beobachten.

Tabelle 1.11: Vergleich der ERM-Zielwerte mit den Maximalwerten für PSM und PSM-Metabolite (2019)

Qualitätsanforderung (Maximalwert)		Mainz	Köln	Düsseldorf	
PSM-WIRKSTOFFE					
Desphenylchloridazon (M)	µg/L	0,1	0,03	0,06	0,06
Chloridazon-Methyl-desphenyl (M)	µg/L	0,1	<0,02	<0,02	<0,02
Chlortoluron	µg/L	0,1	0,02	<0,01	<0,01
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	0,02	0,02	0,03
Metazachlor	µg/L	0,1	<0,01	<0,01	<0,01
Metazachlor-C (M)	µg/L	0,1	0,03	0,08	0,06
Metazachlor-S (M)	µg/L	0,1	0,03	0,13	0,10
Metolachlor	µg/L	0,1	0,02	0,04	0,02
Metolachlor-C (M)	µg/L	0,1	0,02	0,03	0,02
Metolachlor-S (M)	µg/L	0,1	0,03	0,04	0,04
Glyphosat	µg/L	0,1	0,03	0,04	0,04
AMPA (M)	µg/L	0,1	0,17	0,36	0,32
Terbutylazin	µg/L	0,1	<0,01	<0,01	<0,01

Bei den Pharmaka-Wirkstoffen (Tabelle 1.12) werden die meisten Überschreitungen für Wirkstoffe bzw. deren Metabolite festgestellt, die bei Diagnose einer der großen Volkskrankheiten Diabetes oder Hypertonie eingesetzt werden. Dabei weisen Metformin (max. 0,72 µg/L) und dessen Metabolit Guanylharnstoff (max. 2,0 µg/L) die höchsten Werte auf. Ebenfalls größere Überschreitungen ergeben sich für Oxipurinol (max. 0,67 µg/L, Metabolit des Gichtmittels Allopurinol), N-Acetyl-4-aminoantipytrin (AAA) (max. 0,22 µg/L, Metabolit von Metamizol), N-Formyl-4-aminoantipytrin (FAA) (max. 0,28 µg/L Metabolit von Metamizol) und Gabapentin (max. 0,22 µg/L).

Tabelle 1.12: Vergleich der ERM-Zielwerte mit den Maximalwerten für Arzneimittelwirkstoffe und Transformationsprodukte (2019)

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	0,10	0,09
Naproxen	µg/L 0,1	0,02	0,02	0,02
Lamotrigin	µg/L 0,1	0,06	0,07	0,08
Hydrochlorothiazid	µg/L 0,1	0,06	0,09	0,09
Oxipurinol	µg/L 0,1	0,30	0,52	0,67
Lidocain	µg/L 0,1	<0,01	<0,01	<0,01
Oxazepam	µg/L 0,1	0,02	0,02	0,02
N-Acetyl-4-aminoantipytrin (AAA) (M)	µg/L 0,1	0,14	0,16	0,22
N-Formyl-4-aminoantipytrin (FAA) (M)	µg/L 0,1	0,15	0,19	0,28
Ibuprofen	µg/L 0,1	0,02	<0,01	0,02
Venlafaxine	µg/L 0,1	0,02	0,03	0,09
Didesmethylvenlafaxine (M)	µg/L 0,1	0,14	0,04	0,02
O-Desmethylvenlafaxine (M)	µg/L 0,1	0,04	<0,01	0,02
ANTIBIOTIKA				
Sulfamethoxazol	µg/L 0,1	0,03	0,03	0,04
Acetyl-Sulfamethoxazol	µg/L 0,1	<0,01	0,02	0,02
ANTIDIABETIKA				
Metformin	µg/L 0,1	0,58	0,72	0,72
Guanylharnstoff (M)	µg/L 0,1	1,6	1,7	2,0
Sitagliptin	µg/L 0,1	0,10	0,14	0,13

Qualitätsanforderung (Maximalwert)		Mainz	Köln	Düsseldorf	
ANTIKONVULSIVA					
Carbamazepin	µg/L	0,1	0,03	0,04	0,04
10,11-Dihydro-10,11-Dihydroxycarbamazepin (M)	µg/L	0,1	0,05	0,07	0,08
Gabapentin	µg/L	0,1	0,18	0,20	0,22
Primidon	µg/L	0,1	0,02	<0,01	0,02
BETABLOCKER					
Metoprolol	µg/L	0,1	0,09	0,08	0,09
Atenolol	µg/L	0,1	<0,01	<0,01	0,02
Atenololsäure (M)	µg/L	0,1	0,08	0,09	0,11
Sotalol	µg/L	0,1	<0,01	0,02	<0,01
SARTANE					
Candesartan	µg/L	0,1	0,07	0,11	0,11
Telmisartan	µg/L	0,1	0,03	0,05	0,05
Valsartan	µg/L	0,1	0,12	0,20	0,19
Valsartansäure (M)	µg/L	0,1	0,09	0,14	0,15

Die Röntgenkontrastmittel sind mit einem ERM-Zielwert von maximal 0,1 µg/L belegt. Sie überschreiten durchgängig diese Anforderung. Somit wird weiterhin ein Handlungsbedarf angezeigt wird (Tabelle 1.13). Möglichkeiten zur Verringerung der Gewässerbelastung durch die Anwendung von Urinbeuteln wurden von der ARW entwickelt und erfolgreich erprobt. Die flächendeckende Anwendung dieses Konzeptes würde eine Verbesserung der Gewässerbeschaffenheit erwarten lassen.

Tabelle 1.13: Vergleich der ERM-Zielwerte mit den Maximalwerten für Röntgenkontrastmittel (2019)

Qualitätsanforderung (Maximalwert)		Mainz	Köln	Düsseldorf	
IODIERTE RÖNTGENKONTRASTMITTEL					
Amidotrizoesäure	µg/L	0,1	0,13	0,19	0,21
Iohexol	µg/L	0,1	0,13	0,48	0,26
Iomeprol	µg/L	0,1	0,51	0,68	0,71
Iopamidol	µg/L	0,1	0,22	0,24	0,34
Iopromid	µg/L	0,1	0,19	0,21	0,26

Bei den Industriechemikalien (Tabelle 1.14) gibt es häufiger Überschreitungen der Anforderungen nach dem ERM. Die ERM-Zielwerte sind dabei je nach der bestehenden Bewertungssituation unterschiedlich, entweder mit 0,1 µg/L oder mit 1 µg/L, angesetzt. Neben den Einzelstoffen 1,4-Dioxan und Melamin überschreiten weiterhin Einzelstoffe aus der Stoffgruppe der Komplexbildner sowie der Benzotriazole die Vorgaben. Insbesondere EDTA und 1H-Benzotriazol liegen um ein Mehrfaches über den ERM-Zielvorgaben.

Tabelle 1.14: Vergleich der ERM-Zielwerte mit den Maximalwerten für Industriechemikalien (2019)

Qualitätsanforderung (Maximalwert)		Mainz	Köln	Düsseldorf	
KOMPLEXBILDNER					
NTA	µg/L	1	0,9	06	0,9
EDTA	µg/L	1	4,5	8,0	4,7
DTPA	µg/L	1	<1,0	1,8	1,4
PERFLUORIERTER VERBINDUNGEN					
Perfluorbutanoat (PFBA)	µg/L	0,1	0,013	0,012	0,020
Perfluorbutansulfonat (PFBS)	µg/L	0,1	<0,001	0,002	0,022
Perfluoroctanoat (PFOA)	µg/L	0,1	0,003	0,003	0,002
Perfluoroctansulfonat (PFOS)	µg/L	0,1	0,005	0,010	0,005
BENZOTRIAZOLE					
1H-Benzotriazol	µg/L	0,1	0,63	0,73	0,67
4-Methylbenzotriazol	µg/L	0,1	0,22	0,27	0,28
5-Methylbenzotriazol	µg/L	0,1	0,08	0,13	0,13
NITROSAMINE					
NDMA	µg/L	0,01	0,002	0,002	0,002
NMOR	µg/L	0,01	0,004	0,040	0,008
INDUSTRIECHEMIKALIEN					
Melamin	µg/L	0,1	1,2	1,1	1,2
1,4-Dioxan	µg/L	0,1	0,71	2,8	0,63

Der ebenfalls für künstliche Süßstoffe abgeleitete ERM-Zielwert von 1 µg/L wurde von den vier aufgeführten Einzelstoffen im Jahr 2019 eingehalten (Tabelle 1.15). Die im Vorjahr festgestellte Überschreitung des ERM-Zielwertes konnte 2019 nicht beobachtet werden.

Tabelle 1.15: Vergleich der ERM-Zielwerte mit den Maximalwerten für künstliche Süßstoffe (2019)

Qualitätsanforderung (Maximalwert)		Mainz	Köln	Düsseldorf	
INDUSTRIECHEMIKALIEN					
Acesulfam	µg/L	1	0,42	0,45	0,47
Cyclamat	µg/L	1	0,12	0,36	0,16
Saccharin	µg/L	1	0,09	0,13	0,15
Sucralose	µg/L	1	0,42	0,58	0,70

Mikrobiologische Untersuchungen

Seit vielen Jahren werden mikrobiologisch-hygienische Parameter in der Regel durch die ARW-Mitgliedswerke analysiert und zur Verfügung gestellt. Die Parameter Koloniezahl, coliforme Bakterien, E. coli und Enterokokken stellen den Grundumfang dar. An einzelnen Messstellen werden zusätzlich somatische Coliphagen, Clostridium perfringens und weitere Größen bestimmt. Beispielfhaft sind in Bild 1.32 die Koloniezahlen für 2019 dargestellt.

Die Messergebnisse der mikrobiologisch-hygienischen Parameter sind von Abfluss, Niederschlagsereignisse, Jahreszeit etc. abhängig. Zudem spielt die Lage einer Entnahmestelle eine wichtige Rolle. Oberhalb gelegene Einleitungen oder z. B. der Zustrom eines Nebengewässers können die Ergebnisse lokal stark beeinflussen. Somit sind unterschiedliche Ergebnisse, wie hier bei den Koloniezahlen benachbarter oder im Oberstrom gelegener Messstellen, erwartungsgemäß.

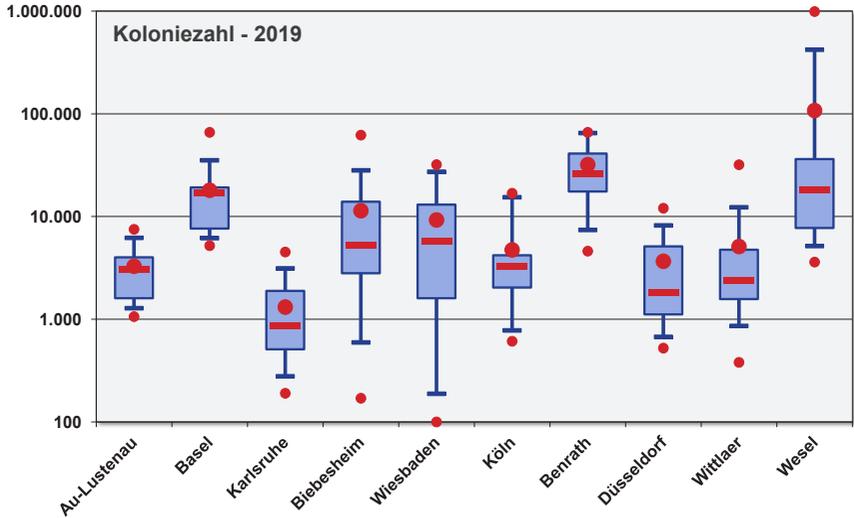


Bild 1.32: Koloniezahlen im Rheinlängsprofil (2019)

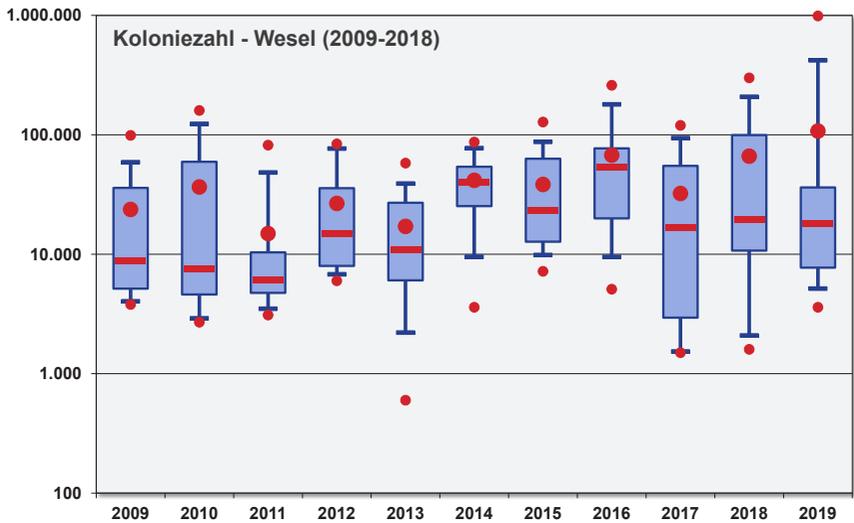


Bild 1.33: Entwicklung der Koloniezahlen im Rhein bei Wesel (2009 - 2019)

Die Interpretation der Koloniezahlen ist wegen der vielen Einflussfaktoren im Allgemeinen als schwierig anzusehen und nur über lange Zeiträume überhaupt möglich. In Bild 1.33 ist die Entwicklung der Koloniezahlen beispielhaft für den Rhein bei Wesel in Form eines Boxplot bei logarithmischer Achsenaufteilung dargestellt. Als auffällig daran ist die Zunahme sowohl Maximalwert als auch 90-Perzentil und Mittelwert anzusehen.

Für die mikrobiologischen Kenngrößen Escheria coli (Bild 1.34) und Gesamtkoli-forme Bakterien (Bild 1.35) sieht das Längsprofil im Rhein anders und wesentlich gleichmäßiger aus. Lässt man die Messstellen Au-Lustenau oberhalb des Bodenseezulaufs des Alpenrheins und Basel außer Betracht, scheint sich für Escheri-chia Coli ein leichter Anstieg mit der Fließstrecke zu ergeben.

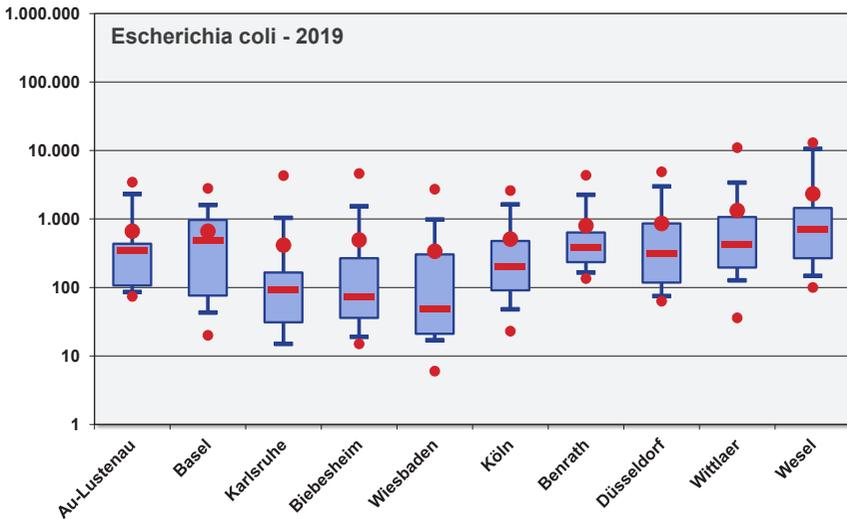


Bild 1.34: Escherichia coli im Längsprofil des Rhein (2019)

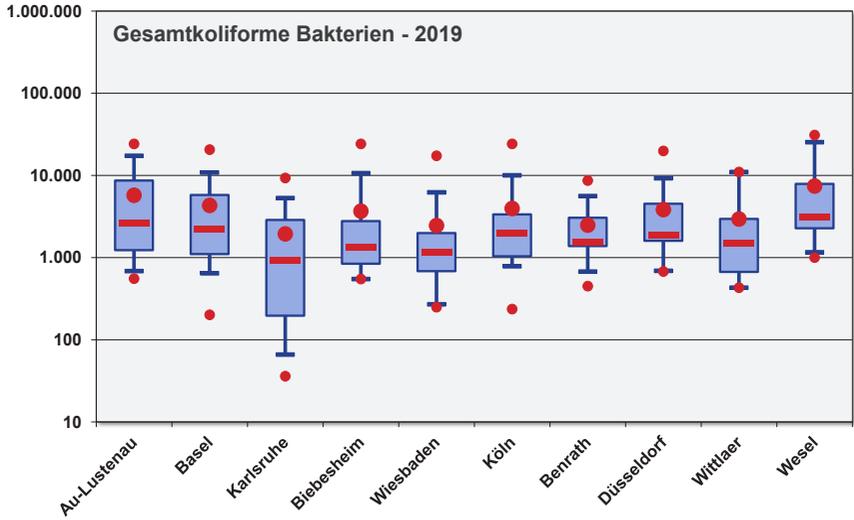


Bild 1.35: Gesamtkoliforme Bakterien im Längsprofil des Rhein (2019)

