

# 1

## WESENTLICHE ERGEBNISSE AUS DEM ARW-UNTERSUCHUNGS- PROGRAMM 2020

**Michael Fleig und Marco Scheurer**

*TZW: DVGW-Technologiezentrum Wasser, Karlsruhe*

**Carsten K. Schmidt**

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

## 1.1 Einleitung

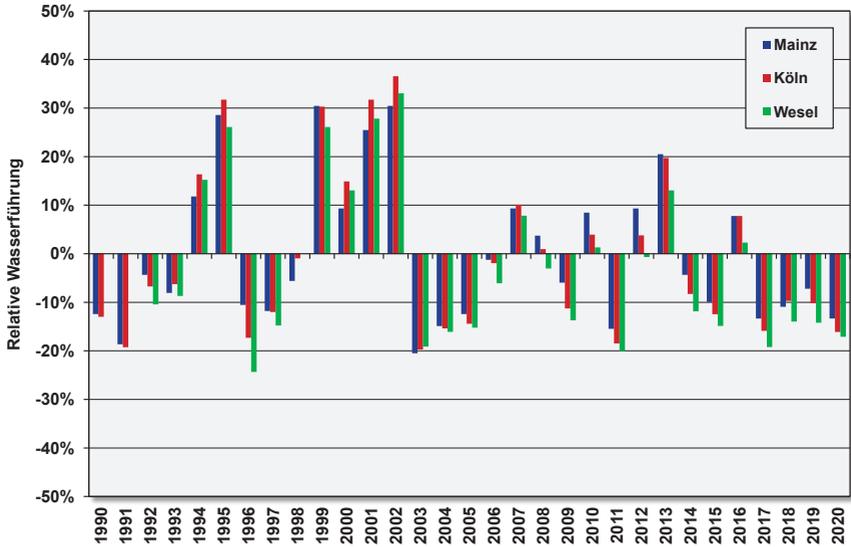
Die Mitgliedsunternehmen in der ARW leisten einen wesentlichen Beitrag bei der Durchführung des im Beirat der IAWR zwischen AWBR, ARW und RIWA abgestimmten Untersuchungsprogramms. Neben den Untersuchungen im eigenen Labor (Teil A des Untersuchungsprogramms), deren Ergebnisse an das TZW übermitteln werden, erfolgt durch diese die Probenahme für die Untersuchungen nach Teil B und Teil C. Monatlich werden die entsprechenden Proben vom TZW bei den Mitgliedern abgeholt und in den Laboren des TZW auf die gewählten Parameter hin untersucht.

Die Untersuchungen erfolgen vor dem Hintergrund des Europäischen Fließgewässermemorandums (ERM) von 2020, insbesondere mit dem Ziel der Überprüfung der Einhaltung der dort festgelegten Zielwerte. Mit den so selbst erhobenen, umfassenden physikalisch-chemischen und mikrobiologisch-hygienischen Daten ist die ARW in der Lage, Forderungen zur Einhaltung dieser Zielwerte unabhängig und eingeständig zu belegen. Im Dialog mit Behörden und Industrie gilt es, nach praktikablen Lösungen zu suchen und eine ständige Verbesserung der Gewässerbeschaffenheit einzufordern. Vorrangiges Ziel ist dabei die Sicherstellung der Trinkwasserversorgung aus Oberflächengewässern und der Erhalt einer natürlichen, möglichst auskömmlichen Reinigungsleistung der Bodenpassage auch für kommende Generationen.

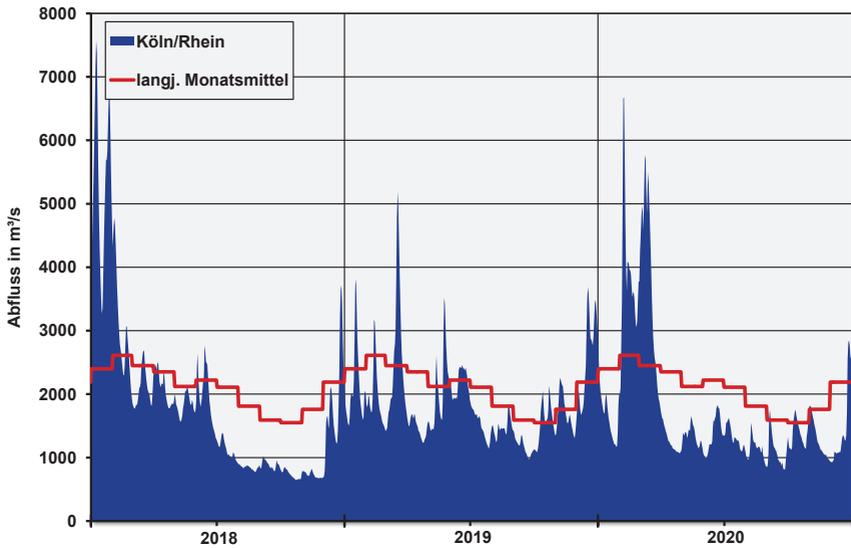
Den Mitgliedswerken und ihren Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern sowie allen Kolleginnen und Kollegen, die am ARW-Messprogramm bei Probenahme, Bestimmung der Parameter, Dokumentation und Auswertung der Daten beteiligt waren, wird an dieser Stelle für ihre aktive Unterstützung herzlich gedankt.

## 1.2 Wasserführung des Rhein 2020

Im Jahr 2020 fiel der durchschnittliche jährliche Abfluss wie in den drei vorangegangenen Jahren wiederum rund 10% geringer aus als im langjährigen Mittel (Bild 1.1). Insgesamt lagen 7 der letzten 10 Jahre deutlich unter dem langjährigen Vergleichswert. Die Gesamtbilanz der letzten 10 Jahre weist diesbezüglich ein Defizit von ca. 6 % auf, was an der Messstelle Köln einem Rückgang um ca. 130 m<sup>3</sup>/s bei einer mittleren langjährigen Wasserführung von 2175 m<sup>3</sup>/s entspricht (1961–2010). Dies gilt für die anderen Pegel am Rhein entsprechend.

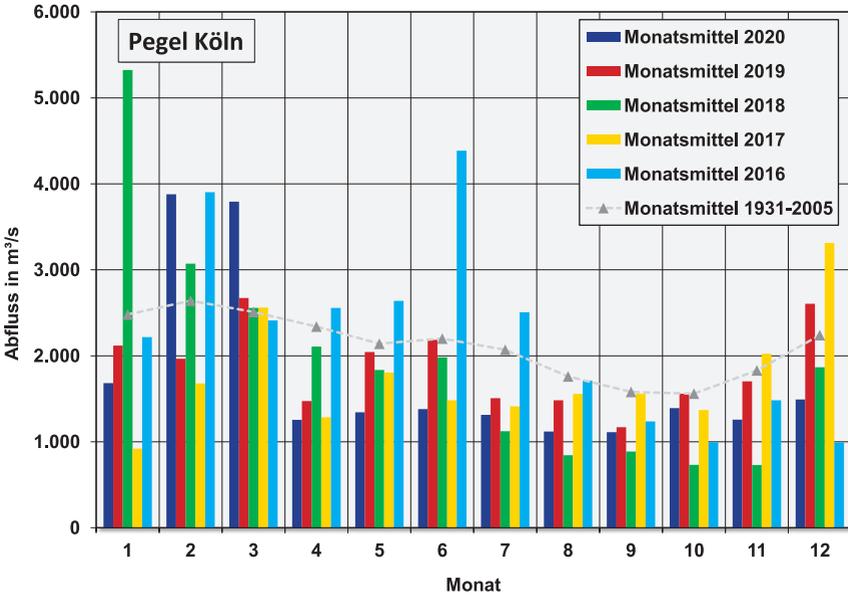


**Bild 1.1:** Prozentuale Abweichungen der mittleren Abflüsse am Rhein vom langjährigen Mittelwert für die Jahre 1990–2020



**Bild 1.2:** Abflussganglinien an der Messstelle Köln/Rhein (2018–2020)

Der Abfluss für die Messstelle Köln/Rhein wird in Bild 1.2 im Verhältnis zu dem langjährigen Monatsmittelwert (1816–2018) dargestellt. Im ersten Quartal 2020 zeigt sich eine länger andauernde zweigipflige Hochwassersituation. Für den Rest des Jahres hingegen zeigt sich ein deutliches dauerhaftes Defizit zum langjährigen Vergleichswert.



**Bild 1.3:** Monatsmittelwerte der Abflüsse 2016 bis 2020 für den Pegel Köln im Vergleich zum langjährigen Monatsmittelwert 1931–2005

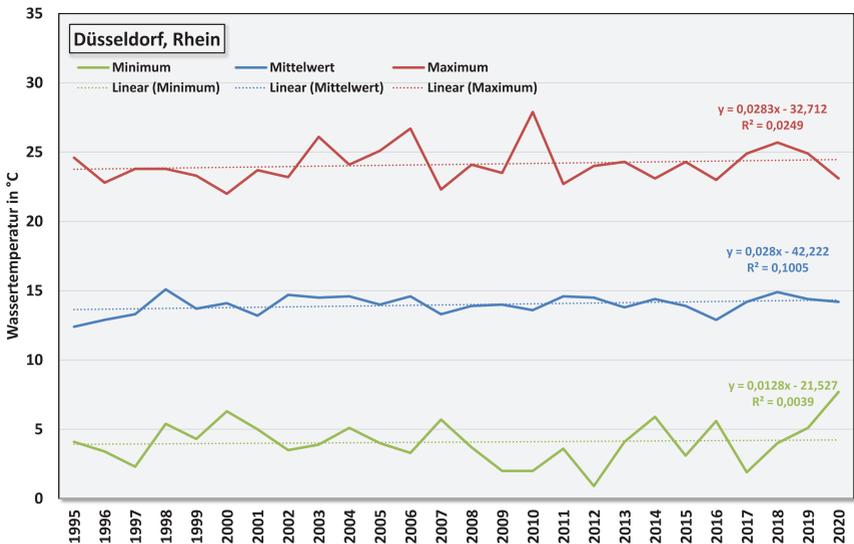
Bild 1.3 zeigt eine ergänzende Auswertung der monatlichen Abflüsse für den Pegel Köln über den Zeitraum 2016 bis 2020. Auch hier wird die langanhaltende und zum Teil sehr deutliche Unterschreitung der Vergleichswerte im zweiten Halbjahr deutlich.

### 1.3 Allgemeine und anorganische Messgrößen

Im Rahmen von Eigenanalysen werden die vor-Ort Parameter **Wassertemperatur**, **Sauerstoffgehalt**, **elektrische Leitfähigkeit**, **pH-Wert**, die Konzentrationen von **Chlorid**, **Sulfat** und **Nitrat** sowie **Ammonium** durch die Mitgliedswerke der

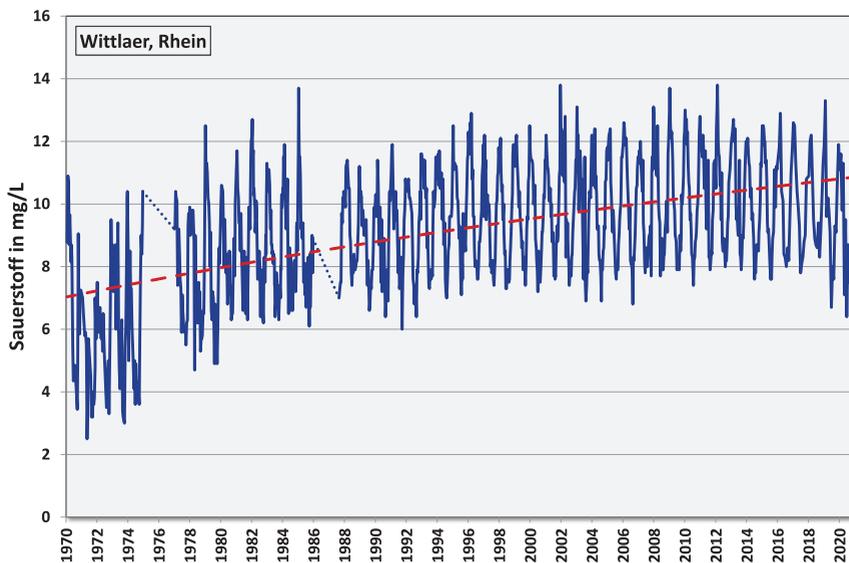
ARW bestimmt. Diese Parameter sind im Europäischen Fließgewässermemorandum (ERM) aufgeführt und mit Maximalwerten belegt (Ausnahmen – pH-Wert: Bereich; Sauerstoff: Minimalwert).

Die **Wassertemperaturen** im Rhein an der Messstelle Düsseldorf zeigen im Verlauf der letzten 25 Jahre (Bild 1.4) eine leicht steigende Tendenz für Minimal-, Mittel- und Maximalwerte. Die Maximalwerte halten aktuell die Anforderung des ERM ein. Zu beachten ist bei der zukünftigen Entwicklung, dass mit der Abschaltung der Kernkraftwerke Fessenheim (22.02.2020 Block I; 29.06.2020 Block II) und Philippsburg (31.12.2019 Block 2) große Wärmelasten entfallen. Gerade in den Sommermonaten – und damit bei den jahreszeitlich bedingten Maximalwerten – dürfte dies zu einer Entlastung führen.



**Bild 1.4:** Entwicklung der Wassertemperatur am Beispiel der Messstelle Düsseldorf-Flehe (1995–2020)

Die **Sauerstoffgehalte** zeigen an der Messstelle Wittlaer in den letzten beiden Jahren für einige Tage im Sommer wieder Unterschreitungen des ERM-Zielwerts von mindestens 8 mg/L. Inwieweit hier Wetterfaktoren wie Lufttemperatur und Sonnenscheindauer bei niedriger Wasserführung einen Einfluss haben kann an dieser Stelle nicht ermittelt werden.



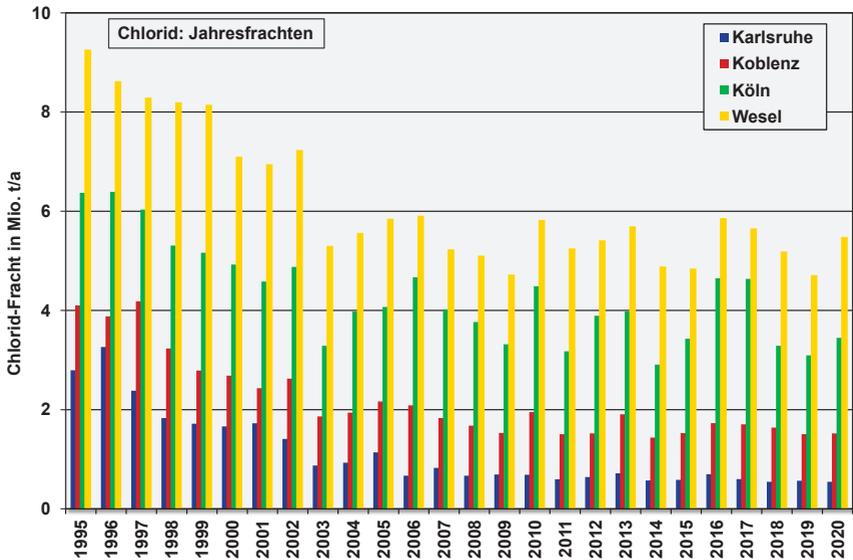
**Bild 1.5:** Sauerstoffgehalte im Rhein an der Messstelle Wittlaer (1970–2020)

**Tabelle 1.1:** Mittel- und Maximalwerte der Chlorid-Konzentrationen (2015 - 2020)–Angaben in mg/L

ERM-Zielwert: 100 mg/L	2016		2017		2018		2019		2020	
Messstelle	Mw.	Max.								
Biebesheim	23	33	26	34	25	34	25	43	23	30
Mainz	28	41	31	45	31	48	29	48	28	37
Wiesbaden	26	39	31	45	31	47	27	45	26	34
Koblenz	29	41	40	101	36	55	32	51	31	38
Köln	60	95	58	82	73	125	59	108	56	86
Benrath	66	107	59	77	78	118	53	88	55	74
Düsseldorf-Flehe	54	78	56	82	63	107	53	87	52	75
Wittlaer	-	-	58	78	67	111	50	87	52	78
Wesel	83	172	94	148	98	173	84	103	93	159
Frankfurt/Main	45	58	52	66	50	86	51	60	49	60
Mainz-Kastel/Mainfahne	50	72	54	80	55	92	-	-	56	86

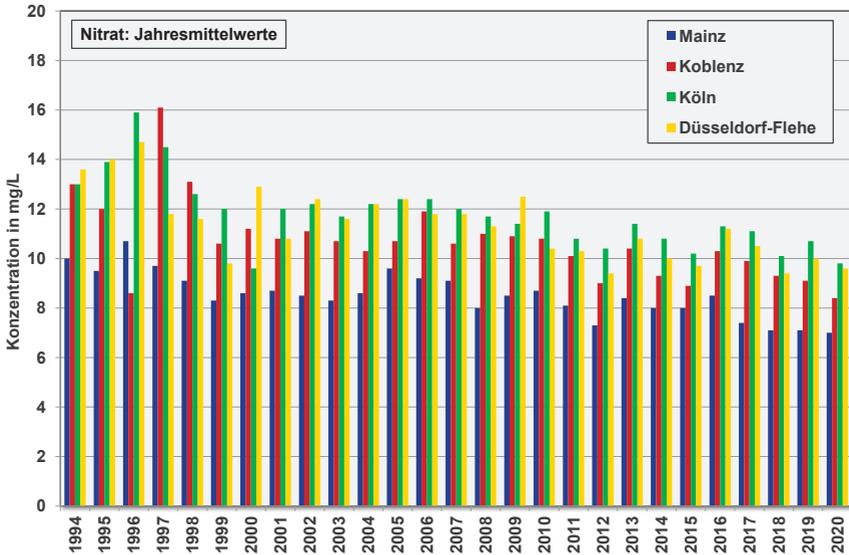
Der ERM-Zielwert von 100 mg/L für **Chlorid** wurde 2020, wie auch in den Jahren zuvor, nur an der ARW-Messstelle Wesel nicht eingehalten (Tabelle 1.1). An allen anderen Messstellen lagen die Maximalkonzentrationen im Jahr 2020 unterhalb dieses Zielwertes.

Die Frachten an Chlorid (Bild 1.6) stammen aus verschiedenen Eintragspfaden. Über die Mosel (Differenz auf der Rheinstrecke Koblenz - Köln) und durch Grubenwässer im Bereich des Niederrheins (Differenz auf der Rheinstrecke Köln - Wesel) werden dem Rhein diese Frachten zugeführt. Sie stellen die größten Anteile der Salzfracht an der deutsch-niederländischen Grenze dar. Größere Verbesserungen der Situation gab es in den letzten Jahren nicht und sind in nächster Zeit auch nicht zu erwarten.

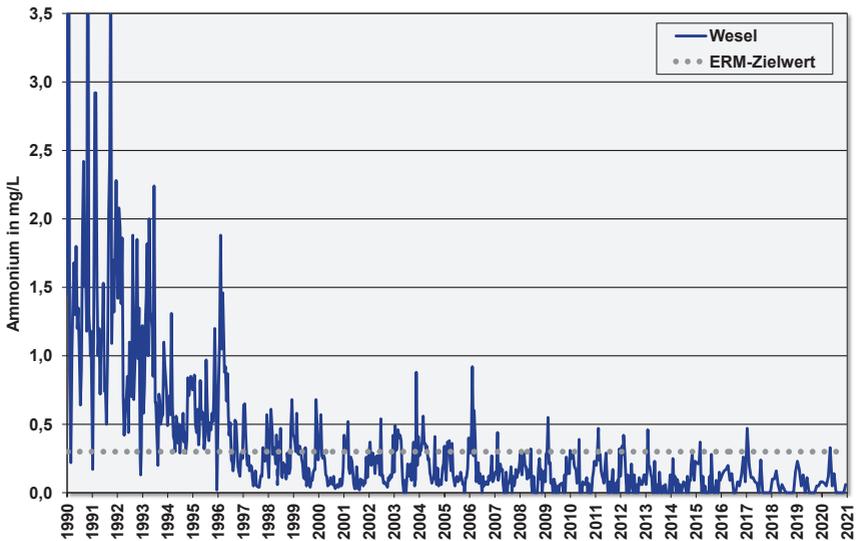


**Bild 1.6:** Chlorid-Frachten im Rhein (1995–2020)

Die **Nitrat**-Konzentrationen liegen im Rhein seit vielen Jahren deutlich unterhalb des ERM-Zielwertes von 25 mg/L (Bild 1.7). Die Mittelwerte unterschreiten 2020 erstmals den Wert von ca. 10 mg/L an allen Hauptmessstellen und bestätigen damit den beobachteten leicht fallenden Trend.



**Bild 1.7:** Nitrat-Jahreswerte in Mittel- und Niederrhein (1994–2020)



**Bild 1.8:** Ammonium-Konzentrationen an der Messstelle Wesel (1990–2020)

**Ammonium** (Bild 1.8) ist wegen der Reaktion mit Sauerstoff zu Nitrit und Nitrat ein wesentlicher Parameter bei der Zustandsbewertung eines Gewässers und kann grundsätzlich eine erhebliche Belastung darstellen. Über die letzten Jahrzehnte hinweg konnte eine erhebliche Reduzierung der Ammonium-Konzentrationen erreicht werden. Im Jahr 2020 wurde nur in Wesel eine kurzzeitige Überschreitung des ERM-Zielwertes von 0,3 mg/L festgestellt.

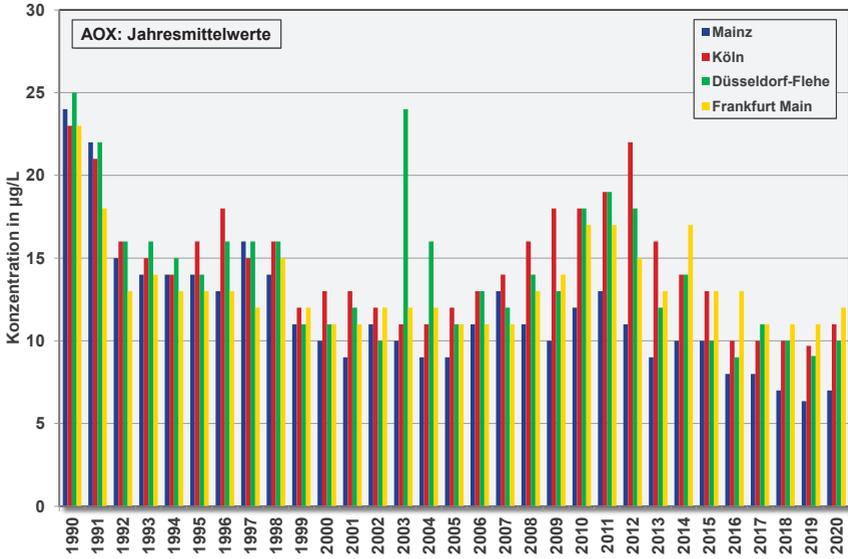
Weitere Messdaten für die allgemeinen und anorganischen Parameter sowie für Schwermetalle und Spurenelemente werden in den Tabellenanhängen in diesem Jahresbericht dargestellt.

## 1.4 Summarische Messgrößen

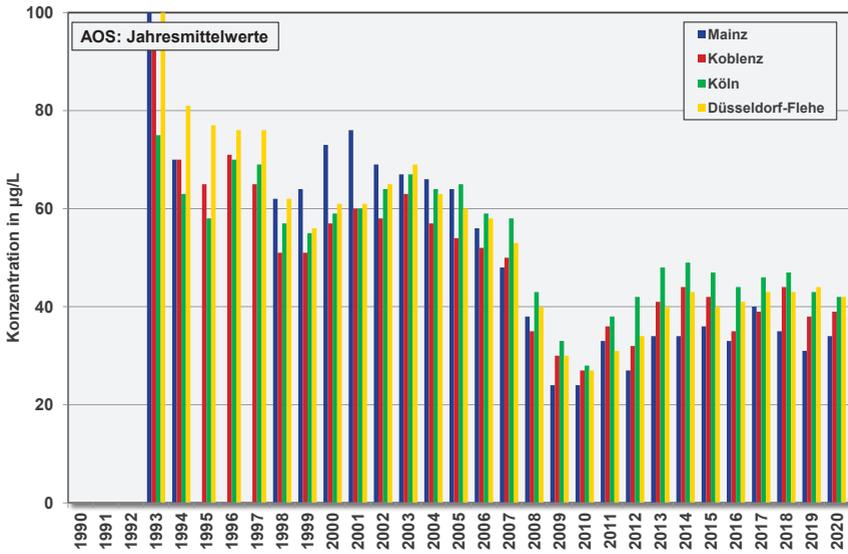
Die summarischen Parameter TOC, DOC, SAK (254), AOX und AOS sind wichtige Indikatoren für die organische Belastung von Fließgewässern. Die Parameter **TOC** und **DOC** sind mit ERM-Zielwerten von 4 mg/L (TOC) und 3 mg/L (DOC) belegt. Diese Zielwerte wurden 2020 im Untersuchungsgebiet der ARW z. T. wieder deutlich überschritten. Auch für den spektralen Adsorptionskoeffizient (SAK 254 nm) wurden durchweg Überschreitungen des ERM-Zielwertes ermittelt.

Die Summenparametern **AOX** und **AOS** zeigen anthropogene Verunreinigungen des Gewässers an. Die Anforderung des ERM liegt bei einer Einhaltung des Zielwertes von 25 µg/L für AOX und 80 µg/L für AOS. Eine Überschreitung in 2020 konnte nur für den AOS im Main ermittelt werden. In den Bildern 1.9 für AOX und 1.10 für AOS sind die Jahresmittelwerte der beiden Parameter dargestellt.

Die Jahresmittelwerte für den AOX zeigen, dass sie nunmehr stabil im Bereich um 10 µg/L liegen. An der Messstelle Mainz liegen die Werte deutlich darunter. Tendenziell scheinen in den letzten fünf Jahren die Werte etwas niedriger auszufallen. Die Werte im Main liegen auf gleicher Höhe wie im Rhein bei Köln und Düsseldorf.



**Bild 1.9:** AOX-Jahresmittelwerte in Mittel-, Niederrhein und Main(1990–2020)



**Bild 1.10:** AOS-Jahresmittelwerte in Mittel- und Niederrhein (2000–2020)

Die AOS-Konzentrationen, mit dem die organischen schwefelhaltigen Substanzen summarisch quantifiziert werden, stagnieren seit einigen Jahren bei etwa 40 µg/L. Am unteren Main liegen die Werte für den AOS einleitungsbedingt höher. Dort wird der ERM-Zielwert von 80 µg/L mit 85 µg/L etwas überschritten.

## 1.5 Organische Spurenstoffe

Im Rahmen des ARW-Untersuchungsprogramms wird entlang des Rheins auf eine Vielzahl von organischen Spurenstoffen analysiert. Dabei wird insbesondere der für die Wasserversorger relevante Parameter-Ausschnitt der in den verschiedenen Bereichen wie Industrie, Gewerbe, Landwirtschaft, Medizin oder Haushalt eingesetzten Substanzen untersucht. Von besonderem Interesse sind hierbei diejenigen Verbindungen, die aufgrund ihrer Stoffcharakteristika das Potential haben, die Wasserwerke zu erreichen (PM-Stoffe, persistent und mobil), die hohe Produktionsvolumina aufweisen oder die in der öffentlichen Diskussion stärkere Beachtung finden. Erweitert wird der Blick auch auf Abbauprodukte und Metabolite aus in Medizin und Landwirtschaft eingesetzten Verbindungen. Die wichtigsten derzeit untersuchten Stoffgruppen umfassen Pflanzenschutzmittel und Arzneimittelwirkstoffe einschließlich ihrer Metabolite Perfluoralkylsubstanzen (PFAS) sowie Industriechemikalien.

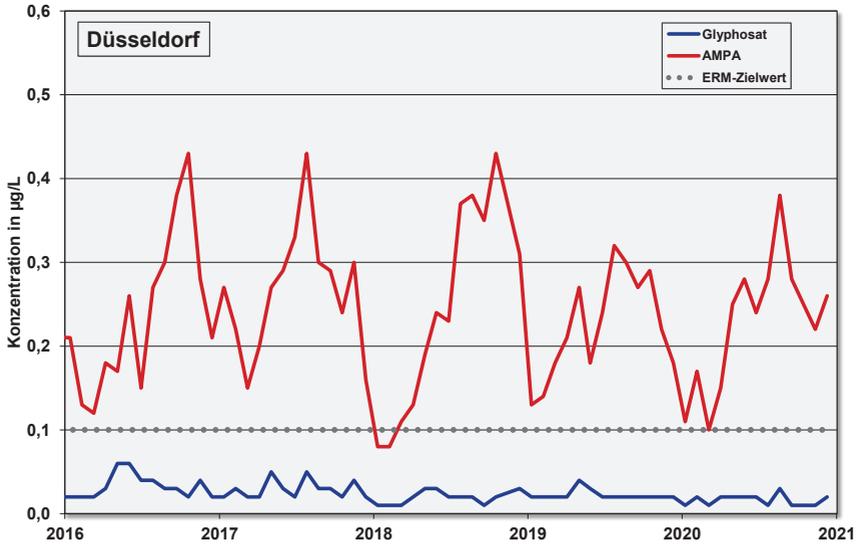
### • Pflanzenschutzmittel (PSM) und PSM-Metaboliten

Pflanzenschutzmittel sind bereits seit vielen Jahren fester Bestandteil des ARW-Untersuchungsprogramms. In den letzten Jahren hat sich der Fokus zunehmend auf ihre Metabolite verschoben. Viele dieser Verbindungen sind persistent und mobil. Die Bedeutung der Metabolite für die Trinkwasserressourcen wird bislang häufig noch zu wenig beachtet. Nur wenige Vertreter sind toxikologisch vollumfänglich untersucht. Die Wasserversorger setzen sich hier entsprechend weiter verstärkt dafür ein, dass der Eintrag in die aquatische Umwelt reduziert wird. Die PSM-Wirkstoffe und ihre Metabolite sind durchgängig mit einem ERM-Zielwert von 0,1 µg/L belegt. Dieser wird mittlerweile im gesamten Untersuchungsgebiet überwiegend eingehalten. Überschreitungen des ERM-Zielwertes wurden 2020 nur noch für einzelne Metabolite festgestellt. Die höchsten Befunde wurden dabei für AMPA, einem Metaboliten von Glyphosat, ermittelt (Tabelle 1.2). Weitere Überschreitungen wurden bei Metaboliten von Metazachlor und Chloridazon festgestellt.

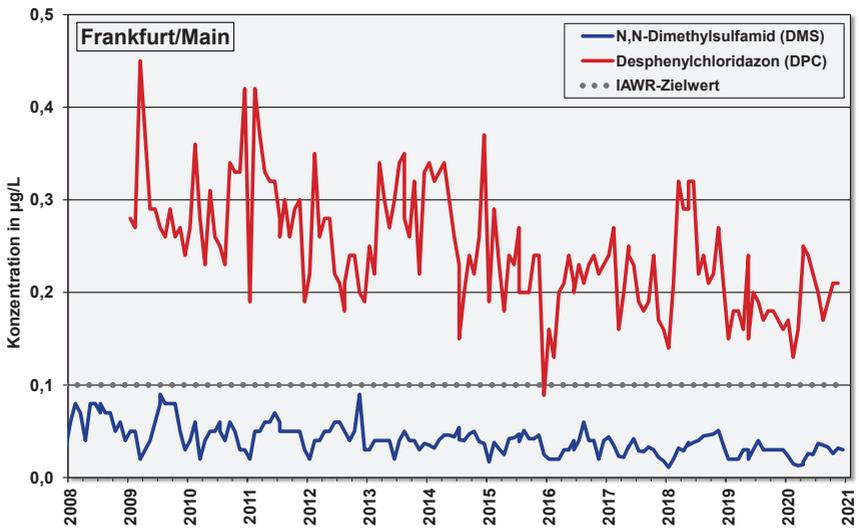
**Tabelle 1.2:** Maximalwerte von PSM und PSM-Metaboliten in Rhein (Mainz, Köln, Düsseldorf) und Main (Frankfurt) im Jahr 2020 – Angaben in µg/L

ERM-Zielwert jeweils 0,1 µg/L	Mainz	Köln	Düsseldorf	Frankfurt
Messstelle	Max.	Max.	Max.	Max.
Glyphosat	0,02	0,03	0,03	0,08
AMPA (M)	<b>0,21</b>	<b>0,41</b>	<b>0,38</b>	<b>0,69</b>
Chlortoluron	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Diuron	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Isoproturon	<0,01	<0,01	<0,01	0,04
Metazachlor	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Metazachlor-C (M)	0,02	0,07	0,06	<b>0,12</b>
Metazachlor-S (M)	0,02	<b>0,12</b>	<b>0,11</b>	<b>0,13</b>
Metolachlor	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Metolachlor-C (M)	<0,01	0,03	0,02	0,03
Metolachlor-S (M)	0,04	0,06	0,06	0,07
Desphenylchloridazon (M)	0,05	0,06	0,06	<b>0,25</b>
Chloridazon-Methyl-desphenyl	0,03	<0,02	<0,02	0,07
N,N-Dimethylsulfamid (M)	0,02	0,02	0,02	0,04
Terbutylazin	<0,01	<0,01	<0,01	0,05

Die Genehmigung des seit 1974 in Deutschland zugelassenen Totalherbizids **Glyphosat** läuft Ende 2022 aus und nach einjähriger Übergangsphase soll die Anwendung ab 01.01.2024 vollständig verboten sein. Dies wird mit der „Fünften Verordnung zur Änderung der Pflanzenschutz Anwendungsverordnung“ rechtsverbindlich, der im Bundesrat im Rahmen der 1006. Sitzung am 25.06.2021 mit zwei Änderungen zugestimmt wurde. Mit Inkrafttreten ist die Anwendung auf Flächen, die der Allgemeinheit dienen sowie im Haus- und Kleingartenbereich unmittelbar verboten. Glyphosat ist im Rhein detektierbar, unterschreitet aber den ERM-Zielwert im Gegensatz zu seinem Metaboliten **AMPA** sicher. aber Ein Jahrgang beider Komponenten ist am Beispiel der Messwerte von Düsseldorf gut ersichtlich (Bild 1.11). Es bleibt abzuwarten, wie rasch die Konzentrationen für Glyphosat und AMPA nach Inkrafttreten des Verbots rückläufig sein werden.



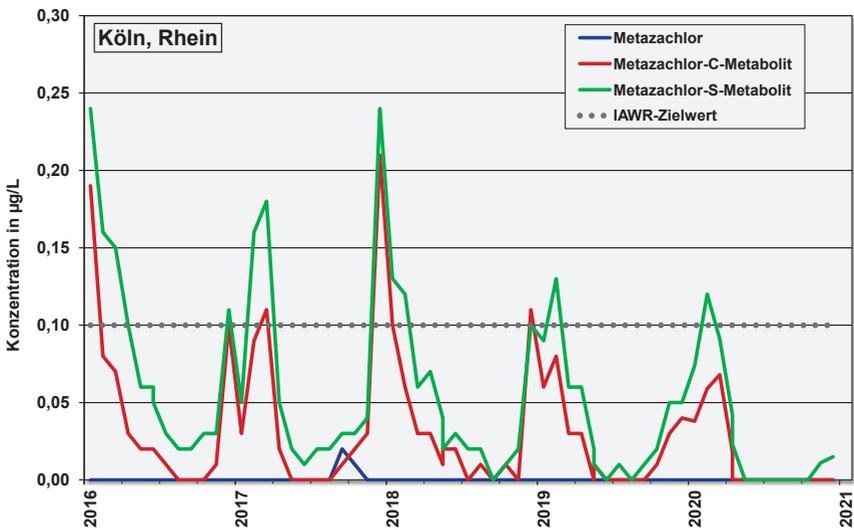
**Bild 1.11:** Konzentrationen von Glyphosat und AMPA im Rhein bei Düsseldorf (2016–2020)



**Bild 1.12:** Konzentrationen von Desphenylchloridazon (DPC) und N,N-Dimethylsulfamid (DMS) im Main bei Frankfurt (2008–2020)

**Desphenylchloridazon** ist der als nicht relevant eingestufte Metabolit von Chloridazon, das im Zucker- und Futterrübenanbau eingesetzt wird. Im Main bei Frankfurt überschreiten die Konzentrationen dieses Metaboliten seit langem den ERM-Zielwert von 0,1 µg/L deutlich (Bild 1.12). In den letzten 10 Jahren zeigte sich zwar ein langsamer Rückgang, dennoch liegen die Konzentrationen im Main um 0,2 µg/L und damit doppelt so hoch wie gefordert. Im Rhein bleiben die Konzentrationen deutlich unter 0,1 µg/L und die letzten Überschreitungen des ERM-Zielwertes liegen dort mittlerweile 10 Jahre zurück.

**N,N-Dimethylsulfamid (DMS)** als Metabolit des Fungizids Tolyfluanid ist für die Wasserversorger insbesondere deshalb von Interesse, da DMS bei der Ozonung das toxikologisch bedeutsame N-Nitrosodimethylamin (NDMA) bildet. Höhere Befunde wurden seinerzeit sogar im Bodensee festgestellt. Tolyfluanid wurde 2010 in der Landwirtschaft verboten, ist jedoch als Holzschutzmittel weiterhin im Einsatz. Infolge des Verbots sind die Konzentrationen in Bodensee, Rhein und Main rückläufig und liegen inzwischen dauerhaft deutlich unterhalb des ERM-Zielwertes.



**Bild 1.13:** Konzentrationen von Metazachlor und dessen Metaboliten im Rhein bei Köln (2016–2020)

Die persistenten und mobilen **Metabolite von Metazachlor** zeigen einen Jahresgang mit Maximalwerten in der Winterzeit (Bild 1.13) und überschreiten dabei immer zeitweise den ERM-Zielwert. In den Jahren 2019 und 2020 sind die Spitzenwerte gegenüber den Vorjahren rückläufig. Ob dies eine nachhaltige Verbesserung der Belastungssituation widerspiegelt bleibt abzuwarten. Möglicherweise ist es auch nur das Resultat der besonderen meteorologischen Lage in diesen Trockenjahren. 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 sicher eingehalten.

#### • **Arzneimittelwirkstoffe und deren Metabolite**

Auch Arzneimittel-Wirkstoffe und deren Metabolite sind fester Bestandteil des ARW-Untersuchungsprogramms. Besonders von Interesse sind Standardmedikamente, die in großen Mengen verschrieben werden (große Zahl an Tagesdosen; hohe Wirkstoffmenge in der Einzeldosis) und möglicherweise zudem persistent und mobil sind. Der Eintrag erfolgt im Wesentlichen über die kommunalen Kläranlagen, wo sie in aller Regel nicht wirksam entfernt werden können, und korreliert mit der Einwohnerdichte. In Tabelle 1.3 sind die entsprechenden Maximalwerte für die Rhein-Messstellen und am Main bei Frankfurt dargestellt.

**Tabelle 1.3:** Maximalkonzentrationen 2020 von ausgewählten Arzneimittel-Wirkstoffen und Metaboliten in Rhein (Mainz, Köln, Düsseldorf) und Main (Frankfurt)–Angaben in µg/L, (M) = Metabolit

ERM-Zielwert: 0,1 µg/L	Mainz	Köln	Düsseldorf	Frankfurt
Wirkstoff(-gruppe)	Max.	Max.	Max.	Max.
<b>Analgetika (Schmerzmittel)</b>				
Diclofenac	0,07	<b>0,13</b>	<b>0,14</b>	<b>0,34</b>
Ibuprofen	<0,01	0,03	<0,01	<0,01
Tramadol	0,02	0,04	0,04	0,06
<b>Antihypertonika - Betablocker</b>				
Atenolol	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Atenololsäure (M)	0,05	0,08	0,09	<b>0,17</b>
Metoprolol	0,05	0,09	<b>0,11</b>	<b>0,24</b>
Sotalol	<0,01	0,02	0,02	<0,01
<b>Antihypertonika - Sartane</b>				
Candesartan	0,07	<b>0,13</b>	<b>0,15</b>	<b>0,42</b>
Irbesartan	0,04	0,07	0,06	0,09
Olmesartan	<0,05	0,08	0,08	<b>0,18</b>
Telmisartan	0,03	0,07	0,07	<b>0,14</b>
Valsartan	0,07	<b>0,15</b>	<b>0,11</b>	<b>0,18</b>
Valsartansäure (M)	<b>0,11</b>	<b>0,20</b>	<b>0,20</b>	<b>0,45</b>
<b>Psychopharmaka</b>				
Carbamazepin	0,03	0,05	0,05	0,13
10,11-Dihydro-10,11-dihydroxycarbamazepin (M)	0,06	<b>0,11</b>	<b>0,12</b>	<b>0,31</b>
Gabapentin	0,10	<b>0,15</b>	<b>0,19</b>	<b>0,43</b>
Lamotrigin	0,06	0,08	0,09	<b>0,16</b>
Venlafaxin	<0,01	0,02	0,02	0,05
Didesmethylvenlafaxin (M)	0,02	0,03	0,07	0,07
o-Desmethylvenlafaxin (M)	0,04	0,07	0,07	<b>0,22</b>

Tabelle 1.3 listet Verbindungen ausgewählter Anwendungsbereiche mit besonders großer Verbreitung. Hier weisen eine ganze Reihe an Wirkstoffen und Metaboliten Überschreitungen des ERM-Zielwertes von 0,1 µg/L auf. Durchweg liegen dabei die Maximalwerte im Main bei Frankfurt höher als an den Messstellen am

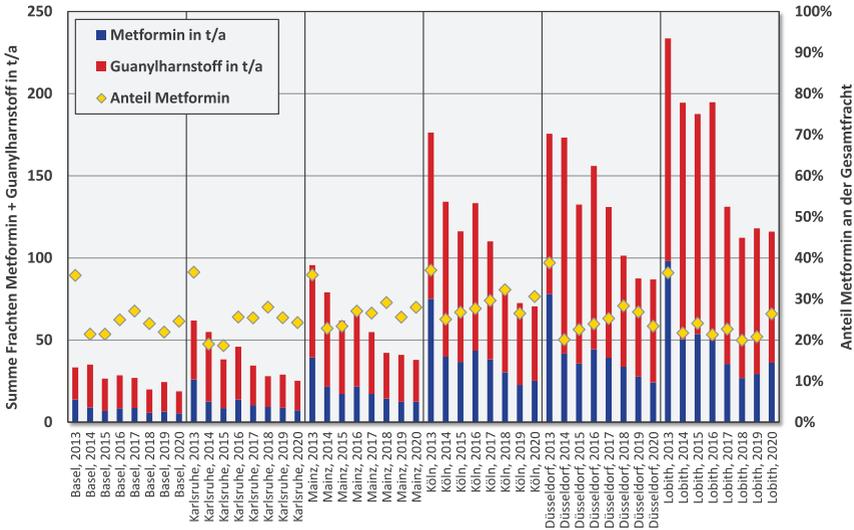
Rhein und erreichen dort zum Teil mehr als das Vierfache des einzuhaltenden Zielwertes. Weitere pharmazeutische Wirkstoffe sind in Tabelle 1.4 aufgeführt. Sie weisen z. T. noch deutlich größere Überschreitungen des ERM-Zielwertes auf.

**Tabelle 1.4:** Maximalkonzentrationen von weiteren Arzneimittel-Wirkstoffen und Metaboliten an den Messstellen Mainz, Köln und Düsseldorf sowie Frankfurt/Main (2020)–Angaben in µg/L, (M) = Metabolit

ERM-Zielwert: 0,1 µg/L	Mainz	Köln	Düsseldorf	Frankfurt
Wirkstoff	Max.	Max.	Max.	Max.
<b>Weitere pharmazeutische Wirkstoffe</b>				
Bezafibrat	<0,01	<0,01	<0,01	0,02
Cetirizin	<0,01	0,02	0,03	0,03
Fexofenadin	0,03	0,06	0,09	0,05
Furosemid	<0,01	0,02	0,03	<0,01
Hydrochlorothiazid	0,04	0,09	<b>0,11</b>	<b>0,16</b>
Levitiracetam	0,03	0,03	0,03	0,03
Lidocain	<0,01	0,02	0,02	0,05
Metformin	<b>0,49</b>	<b>0,61</b>	<b>0,69</b>	<b>0,77</b>
Guanylharnstoff (M)	<b>0,98</b>	<b>1,3</b>	<b>1,4</b>	<b>2,2</b>
N-Acetyl-4-aminoantipyrin (AAA) <sup>(M)</sup>	0,10	<b>0,17</b>	<b>0,20</b>	<b>0,46</b>
N-Formyl-4-aminoantipyrin (FAA) <sup>(M)</sup>	<b>0,13</b>	<b>0,27</b>	<b>0,30</b>	<b>1,1</b>
Naproxen	<0,01	0,02	0,02	0,03
Oxazepam	0,02	0,03	0,03	<0,01
Oxipurinol	<b>0,30</b>	<b>0,97</b>	<b>0,90</b>	<b>3,6</b>
Phenazon	<0,01	0,02	0,02	0,03
Primidon	0,02	0,03	0,03	0,05
Sitagliptin	0,09	<b>0,17</b>	<b>0,19</b>	<b>0,37</b>
Sulfamethoxazol	0,03	0,04	0,04	0,10
Acetyl-Sulfamethoxazol	<0,01	<0,01	<0,01	0,02

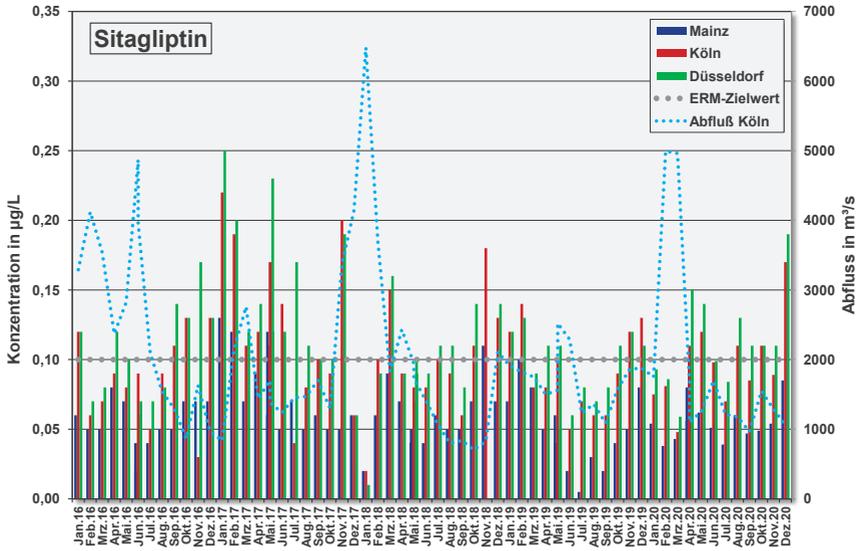
Das Antidiabetikum **Metformin** hat einen Anteil von ca. 20 % an allen Arznei-Verordnungen. Metformin und sein Metabolit **Guanylharnstoff** weisen daher nicht unerwartet die höchsten Konzentrationen in den untersuchten Gewässern auf.

Die Jahresfrachten der beiden Stoffe im Längsprofil des Rheins sowie der Metformin-Anteil an der Summe der beiden Stoffe (Guanylharnstoff stöchiometrisch auf Metformin umgerechnet) über die letzten acht Jahre sind in Bild 1.14 dargestellt. Mit der Fließstrecke steigt die Gesamtfracht der beiden Verbindungen wie erwartet an. Insgesamt ist die Gesamtfracht seit 2013 deutlich rückläufig und hat sich mittlerweile halbiert.

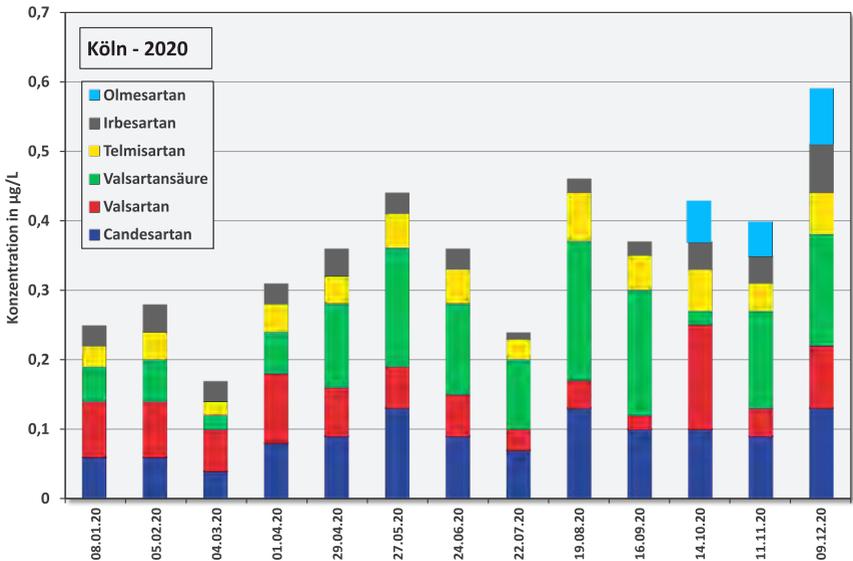


**Bild 1.14:** Frachten von Metformin und Guanylharnstoff am Rhein sowie der Metformin-Anteil [Guanylharnstoff in Metformin umgerechnet] (2013–2020)

**Sitagliptin** (Bild 1.15) ist ein weiterer Wirkstoff, der häufig bei langfristigen Therapien als Mono- oder Kombipräparat mit Metformin gegen Diabetes Mellitus Typ 2 verordnet wird. Die Verordnungsmengen sind in den letzten Jahren gestiegen. Die Vorgaben des ERM-Zielwertes von maximal 0,1 µg/L werden im Rhein um fast das Zweifache und am Main um das fast Vierfache überschritten. Wie bereits in den Vorjahren beobachtet, resultieren Hochwasserereignisse in einem deutlichen Konzentrationsrückgang, so auch im Frühjahr 2020. Die im Rhein transportierte Fracht lag für Köln im Jahr 2020 mit 5,3 t/a wieder höher (2019: 4,8 t/a; 2016–2018: 6,3 t/a). An der Messstelle Düsseldorf wurde 2020 anhand der ARW-Untersuchungen eine Fracht von insgesamt 6,2 t/a Sitagliptin nachgewiesen.



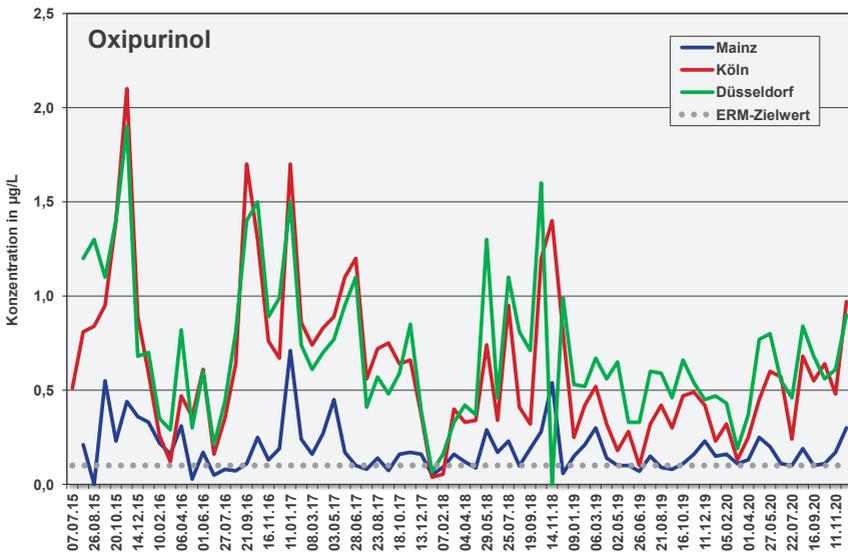
**Bild 1.15:** Sitagliptin-Konzentrationen im Rhein (2016–2020)



**Bild 1.16:** Konzentrationen verschiedener Sartane im Rhein bei Köln im Jahr 2020

Aus der Gruppe der blutsrucksenkenden **Sartane** werden im ARW-Messprogramm insgesamt fünf Wirkstoffe und ein Metabolit untersucht. Trotz guter Wirksamkeit bei geringer Dosierung werden Sartane wegen der höheren Kosten tendenziell weniger häufig verschrieben als andere Blutdrucksenker. Die beiden Wirkstoffe **Candesartan** und **Valsartan** werden regelmäßig nachgewiesen, ebenso das Transformationsprodukt **Valsartansäure** (Bild 1.16). Sie überschreiten am Rhein den ERM-Zielwert. Am Main übersteigt zusätzlich Olmesartan mit einem Maximalwert von 0,18 µg/L den ERM-Zielwert.

Das Arzneimittel Allopurinol wird im Körper zu dem wirksamen Metabolit **Oxipurinol** umgewandelt. Beide Verbindungen wirken enzymatisch gegen Gicht und hemmen die Bildung der Harnsäure. Aus dem Körper ausgeschieden wird nur Oxipurinol. Infolge der hohen Verordnungsmengen von Allopurinol liegen die Gewässerkonzentrationen von Oxipurinol nicht selten um ein Vielfaches über dem ERM-Zielwert von über 0,1 µg/L (Bild 1.17).



**Bild 1.17:** Oxipurinol-Konzentrationen im Rhein (2015–2020)

An der Nidda bei Bad Vilbel befindet sich eine Produktionsstätte von Allopurinol. Durch eine industrielle Emission in die Nidda und dann in den Main ergibt sich der zwischen Mainz und Köln beobachtbare signifikante Belastungssprung im Rhein.

## • Iodierte Röntgenkontrastmittel (RKM)

Die iodierten Röntgenkontrastmitteln (RKM) werden von der ARW seit fast 20 Jahren untersucht. Der ERM-Zielwert von 0,1 µg/L wurde 2020 wiederum von allen untersuchten Einzelstoffen dieser Gruppe fast durchgängig und um ein Vielfaches überschritten (Tabelle 1.5). Die Konzentrationen sind im Verlauf des Rheins steigend und spiegeln die mit der Fließstrecke zunehmende und über die eingeleiteten Abwässer erfasste Bevölkerungszahl wieder. Nur an der Messstelle Mainz wird der ERM-Zielwert für Amidotrizoesäure und Iohexol eingehalten.

**Tabelle 1.5:** Mittel- und Maximalwerte der RKM-Konzentrationen in Rhein und Main (2020) – Angaben in µg/L

Messstelle	Mainz		Köln		Düsseldorf		Frankfurt	
	Mw.	Max.	Mw.	Max.	Mw.	Max.	Mw.	Max.
ERM-Zielwert: 0,1 µg/L								
Amidotrizoesäure	0,05	0,08	0,11	0,17	0,13	0,19	0,32	0,66
Iohexol	0,04	0,06	0,12	0,21	0,17	0,32	0,25	0,45
Iomeprol	0,23	0,35	0,31	0,52	0,34	0,62	0,44	0,62
Iopamidol	0,17	0,28	0,16	0,26	0,20	0,28	0,33	0,66
Iopromid	0,08	0,17	0,12	0,19	0,16	0,25	0,22	0,35

**Amidotrizoesäure** ist persistent und mobil und wird daher bei der Uferfiltration kaum entfernt. Iopamidol, Iomeprol und Iopromid können hingegen zumindest teilweise während der Uferpassage reduziert werden.

Amidotrizoesäure (Bild 1.18) zeigt in den letzten beiden Jahren die niedrigsten Frachten seit über 15 Jahren. Bei **Iopamidol** (Bild 1.19) sind die Frachten hingegen in den letzten Jahren etwa auf gleichem Niveau geblieben.

Die ARW hat in einem Forschungsprojekt nachgewiesen, dass durch flächendeckenden Einsatz von Urinsammelbeuteln nach einer RKM-Gabe in Klinik oder Röntgenpraxis der Eintrag der Röntgenkontrastmittel mit vertretbarem Mehraufwand erfolgreich reduziert werden könnte. Daher befürwortet die ARW weiterhin deren Einführung zum Schutz der Gewässer vor vermeidbaren Belastungen insbesondere, da diese Verbindungen als wasserwerksrelevant eingestuft sind.

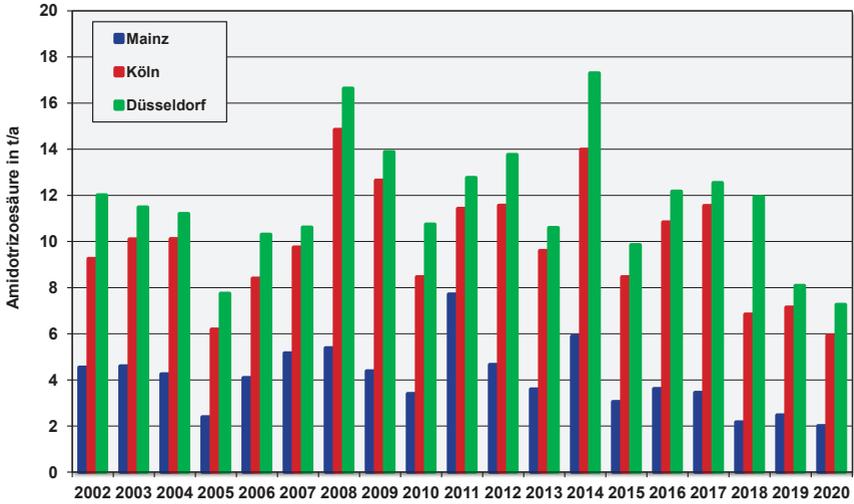


Bild 1.18: Frachten von Amidotrizoesäure im Rhein (2002–2020)

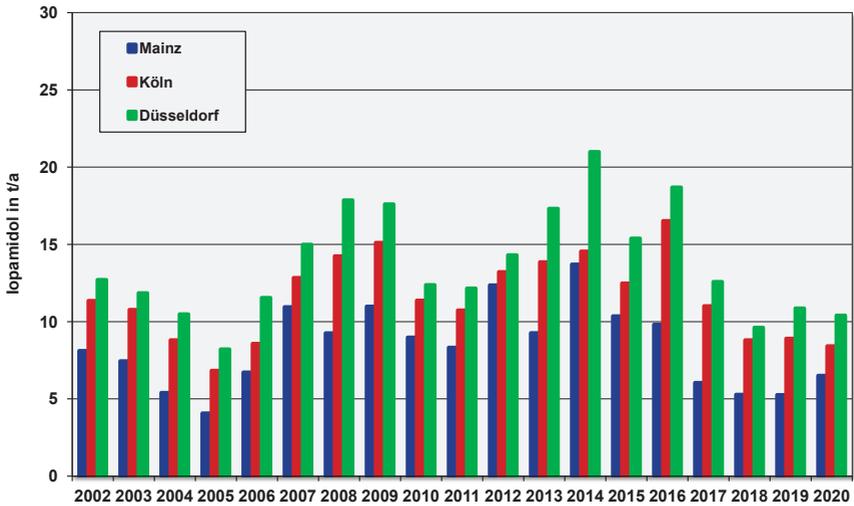


Bild 1.19: Frachten von Iopamidol im Rhein (2002–2020)

## • Industriechemikalien

Die in Teilen trinkwasserrelevanten **synthetischen organischen Komplexbilder** werden von den Wasserwerken schon seit 30 Jahren untersucht. Der ERM-Zielwert von 1 µg/L für synthetische organische Komplexbildner wird weiterhin von allen untersuchten Einzelstoffen an fast allen Messstellen der ARW überschritten (Tabelle 1.6). Für EDTA und MGDA (Methylglycindiessigsäure) gilt dies bereits für den Jahresmittelwert. Diese beiden Stoffe verdienen daher besondere Beachtung. Für DTPA existiert weiterhin eine bedeutende Eintragsquelle am Main, was anhand der hohen Werte im Main und die durch den Mainzufluss bedingte deutliche Zunahme auf der Fließstrecke von Mainz bis Koblenz deutlich wird.

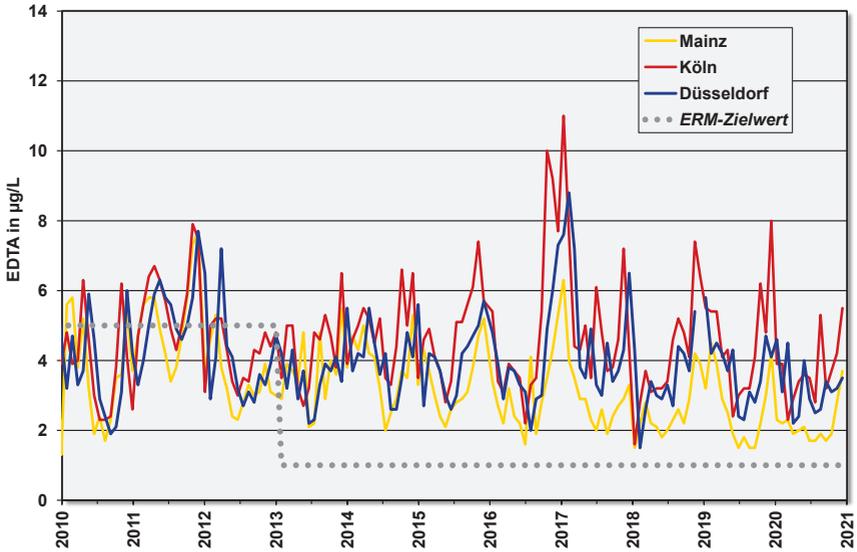
**Tabelle 1.6:** Mittel- und Maximalwerte der Konzentrationen von Komplexbildnern (2020) – Angaben in µg/L

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

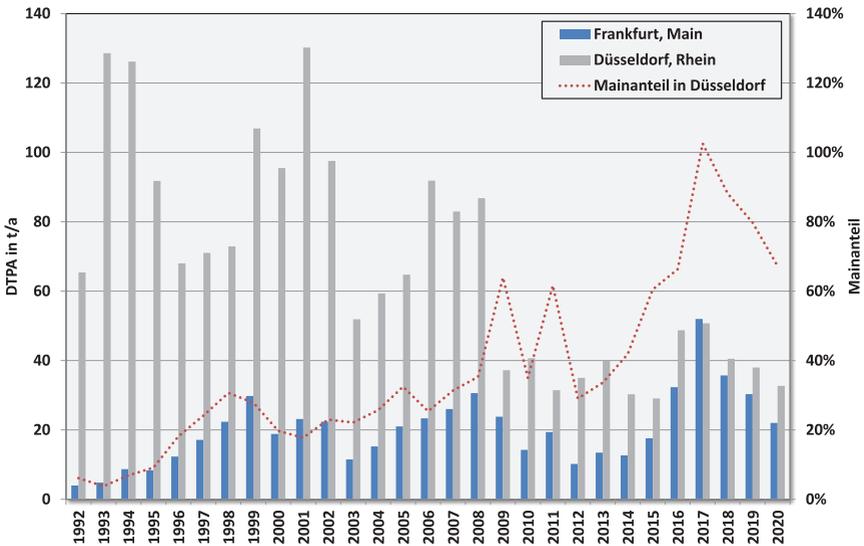
Mitte der 90er Jahre lagen die Konzentrationen des Komplexbildners **EDTA** noch erheblich höher und in Zusammenarbeit mit der Industrie konnte eine etwa 50%ige Verminderung dauerhaft erreicht werden. In den letzten Jahren ergab sich jedoch keine weitere Verbesserung der Situation am Rhein (Bild 1.20). Nach wie vor wird der ERM-Zielwert von 1 µg/L ganzjährig und unabhängig von der Wasserführung überschritten.

Auch das vergleichsweise leichter abbaubare **NTA** weist im Jahr 2020 an Mittel- und Niederrhein wieder größere Überschreitungen des ERM-Zielwertes auf.

Für **DTPA** konnte am Rhein schon im Jahr 2008 eine erhebliche Reduzierung der Jahresfracht erzielt werden, was vorrangig auf prozessoptimierende Maßnahmen in der Zellstoff- und Papierindustrie zurückgeführt werden kann. Aus dem



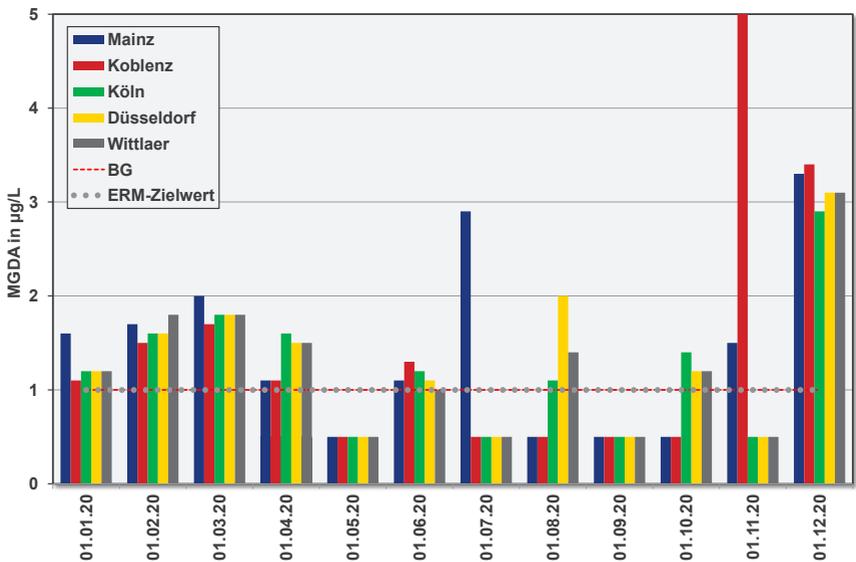
**Bild 1.20:** EDTA-Konzentrationen an den ARW-Messstellen Mainz, Köln und Düsseldorf (2010–2020)



**Bild 1.21:** DTPA-Frachten an den Messstellen Frankfurt (Main) und Düsseldorf (Rhein) (1992–2020)

Oberrhein werden seit 10 Jahren nur noch Jahresfrachten von ca. 20 t/a nachgewiesen (Messstelle Mainz), während früher bis über 100 t/a festgestellt wurden (Bild 1.21).

Im Main werden für DTPA weiterhin erhebliche Überschreitungen des ERM-Zielwertes nachgewiesen. Für das Jahr 2020 liegt dieser Wert bei Frankfurt mit 11 µg/L wieder etwas niedriger als in den Vorjahren (2016: 22 µg/L; 2017: 24 µg/L; 2018: 19 µg/L; 2019: 23 µg/L). An der Messstelle Düsseldorf beträgt der Anteil der DTPA-Belastung durch den Main immerhin 67 %. Dieser Wert entspricht in etwa dem Mittel der letzten 10 Jahre (Mainanteil 2011-2020: 62 %). Hier wird dringender Handlungsbedarf seitens der Wasserwerke gesehen, zumal die Problematik den Verantwortlichen bereits seit langem bekannt ist.



**Bild 1.22:** MGDA-Konzentrationen an den ARW-Messstellen, Einzelbefunde im Jahr 2020

**MGDA** wird im Vergleich zu EDTA und DTPA generell als leichter abbaubar und umweltfreundlicher eingestuft. MGDA findet Einsatz in Wasch- und Geschirrspülmitteln sowie Industrie- und Allzweckreinigern. Trotz der besseren Stoffeigenschaften wird der ERM-Zielwert an vielen Stellen entlang des Rheins bei den Maximal- und Mittelwerten überschritten. Der Jahresverlauf enthält einige bisher nicht erklärbare Extremwerte (Bild 1.22).

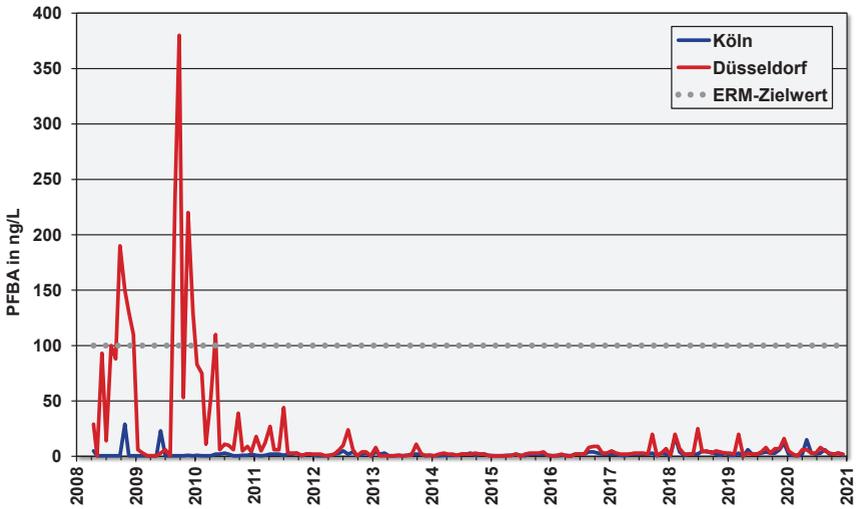


Bild 1.23: PFBA-Konzentrationen im Rhein (2007–2020)

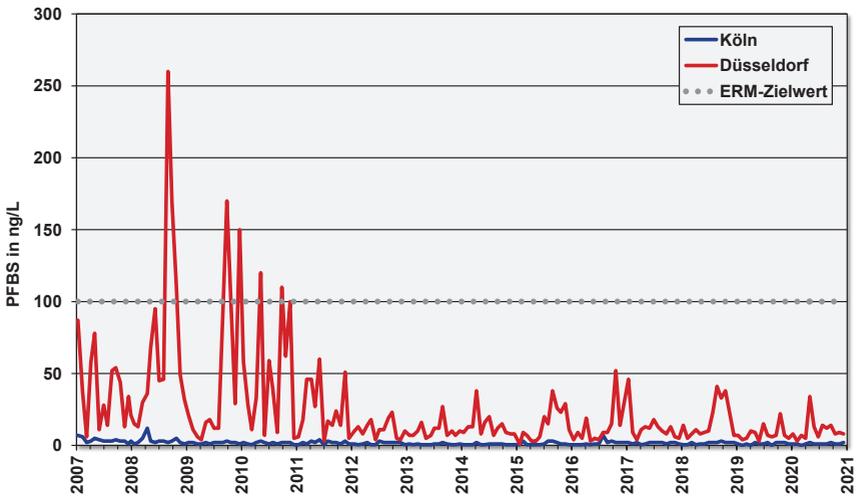


Bild 1.24: PFBS-Konzentrationen im Rhein (2007–2020)

**Per- und polyfluorierte Alkylsubstanzen (PFAS)** sind Chemikalien, bei denen an mindestens einem Kohlenstoffatom die Wasserstoffatome am Kohlenstoffgerüst vollständig oder größtenteils durch Fluoratome ersetzt sind. Sie besitzen wasser-, fett- und schmutzabweisende Eigenschaften und werden seit den 1950er

Jahren z. B. in Feuerlöschschäumen, antihafbeschichtetem Kochgeschirr, Outdoor-Kleidung und Lebensmittelverpackungen verwendet. Sie gelten als äußerst langlebig und haben mit zunehmender Kettenlänge eine größere Verweilzeit im menschlichen Körper. Die beiden Verbindungen PFOS und PFOA sind aufgrund ihrer prekären Umwelteigenschaften inzwischen großteils verboten.

Die Konzentrationsunterschiede für **PFBA** (Bild 1.23) und **PFBS** (Bild 1.24) verweisen auf eine oberhalb der Düsseldorfer Messstelle rechtsrheinisch gelegene industrielle Einleitung. Seit rund 10 Jahren wird der ERM-Zielwert von 0,1 µg/L für beide Substanzen eingehalten.

PFOS (Perfluorooctansulfonat) ist ein prioritärer Stoff gemäß EU-Wasserrahmenrichtlinie und mit einer sehr niedrigen Umweltqualitätsnorm (UQN) von 0,65 ng/L (= 0,00065 µg/L) für den Jahresdurchschnittswert belegt. Die ARW-Untersuchungen (Tabelle 1.7) zeigen für PFOS Mittelwerte von 3 ng/L; das Maximum liegt bei jeweils 4 ng/L in Köln, Düsseldorf und Frankfurt und 6 ng/L in Mainz. Der ERM-Zielwert von 0,1 µg/L wird seit Jahren sicher eingehalten.

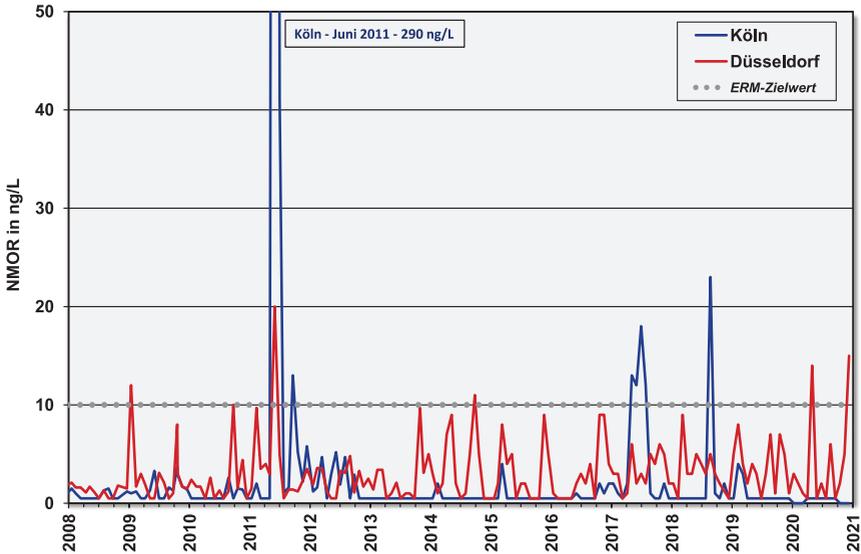
**Tabelle 1.7:** Mittel- und Maximalwerte der PFOS-Konzentrationen in Rhein und Main (2016–2020) – Angaben in µg/L

ERM-Zielwert: 0,1 µg/L	2016		2017		2018		2019		2020	
Messstelle	Mw.	Max.								
Mainz	0,004	0,008	0,004	0,005	0,004	0,005	0,002	0,002	0,003	0,006
Köln	0,004	0,006	0,004	0,006	0,004	0,007	0,004	0,005	0,003	0,004
Düsseldorf	0,004	0,006	0,004	0,020	0,004	0,010	0,003	0,007	0,003	0,004
Frankfurt/Main	0,003	0,004	0,003	0,008	0,003	0,005	0,004	0,010	0,003	0,004

**N-Nitrosamine** sind mit einem niedrigeren ERM-Zielwert von 0,01 µg/L belegt, 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.

Für das Vorkommen von **NMOR** (Nitrosomorpholin) gibt es deutliche Unterschiede der Konzentrationen in Köln und Düsseldorf (Bild 1.25). Dabei weist Köln einerseits sporadisch signifikant höhere Werte auf, als diese für Düsseldorf

gemessen werden. Andererseits zeigt sich seit 2013 an der Messstelle Düsseldorf eine grundsätzlich höhere variable Belastung als in Köln. Gerade in 2020 wurden der ERM-Zielwert von 0,1 µg/L für NMOR zeitweilig wieder überschritten. Die Befundlage deutet damit im Rheinabschnitt Köln-Düsseldorf auf insgesamt zwei unabhängige NMOR-Emissionen hin.

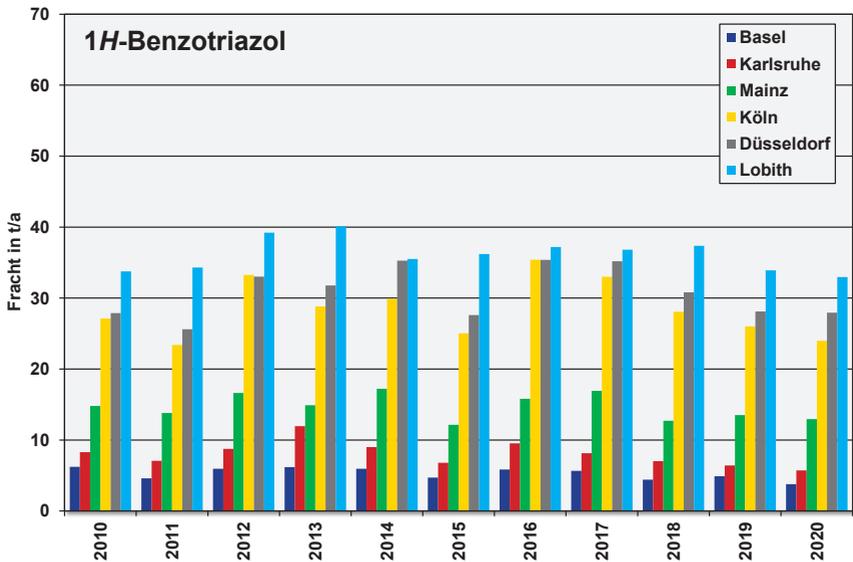


**Bild 1.25:** NMOR-Konzentrationen an den Messstellen Köln und Düsseldorf (2008–2020)

**Benzotriazole** werden als Enteisungsmittel und Korrosionsinhibitoren eingesetzt, sind in der Umwelt weit verbreitet und gelten als wenig mikrobiell abbaubar. Dies bedingt hohe Konzentrationen im Rhein (Tabelle 1.8). Der ERM-Zielwert von 0,1 µg/L wird von **1H-Benzotriazol** durchweg bei den Maximalwerten und den Jahresmittelwerten überschritten. Die Jahresfracht liegt an der deutsch-niederländischen Grenze weiterhin bei über 30 t/a. Auch **4- und 5-Methyl-Benzotriazol** überschreiten in Rhein und Main den ERM-Zielwert, auf langfristig stabilem Niveau. Die Konzentrationen der Benzotriazole nehmen mit der Fließstrecke deutlich zu (Bild 1.26). Neben den Wasserwerken kritisieren auch andere Verbände den Einsatz dieser als kritisch anzusehenden Verbindungen und erwarten Maßnahmen seitens der Hersteller (u.a. Spülmaschinentabs).

**Tabelle 1.8:** Mittel- und Maximalwerte der Konzentrationen von Benzotriazolen in Rhein und Main (2020)

ERM-Zielwert: 0,1 µg/L	1H-Benzotriazol		4-Methylbenzotriazol		5-Methylbenzotriazol	
Messstelle	Mw.	Max.	Mw.	Max.	Mw.	Max.
Basel	0,13	0,19	0,04	0,06	0,03	0,04
Karlsruhe	0,17	0,21	0,06	0,08	0,03	0,04
Mainz	0,33	0,63	0,11	0,13	0,06	0,07
Köln	0,44	0,56	0,18	0,29	0,08	0,11
Düsseldorf-Flehe	0,51	0,71	0,18	0,27	0,09	0,11
Frankfurt/Main	0,96	1,4	0,25	0,58	0,12	0,18

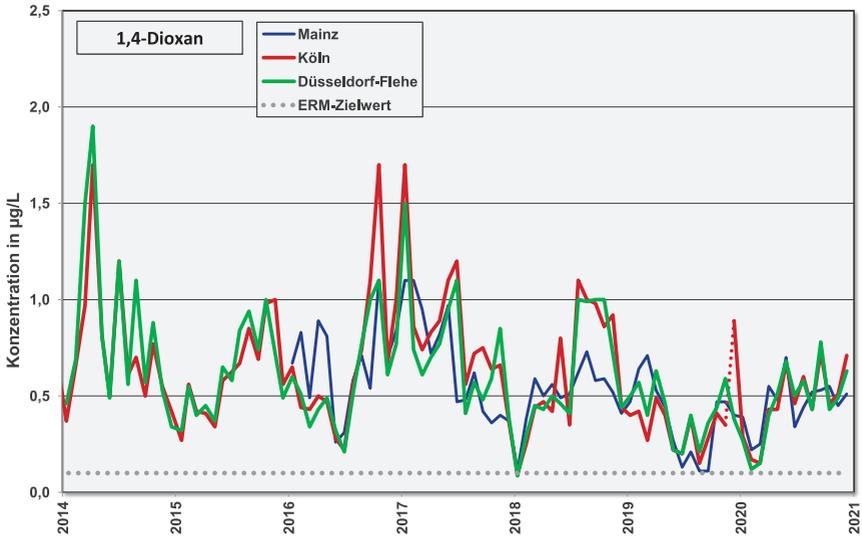


**Bild 1.26:** 1H-Benzotriazol-Frachten im Längsprofil des Rhein (2010–2020)

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

**1,4-Dioxan** (Bild 1.27) findet als Lösungsmittel in der chemischen und pharmazeutischen Industrie Anwendung, findet sich zudem in Spuren in Produkten

aus dem Haushaltsbereich. 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, weshalb dieser Stoff für die Wasserversorger von besonderer Bedeutung ist. Zudem steht der Stoff im Verdacht kanzerogen zu sein.



**Bild 1.27:** 1,4-Dioxan-Konzentrationen im Rhein bei Köln und Düsseldorf (2014–2020)

Die in Tabelle 1.9 aufgeführten Mittel- und Maximalwerte von 1,4-Dioxan im Zeitraum 2016–2020 überschreiten bereits an Hoch- und Oberrhein durchgängig den ERM-Zielwert von 0,1 µg/L und nehmen mit der Fließstrecke des Rheins zu. In 2020 wurde im Main das 15-fache des ERM-Zielwertes erreicht; im Rhein lagen die Werte unterhalb 1 µg/L.

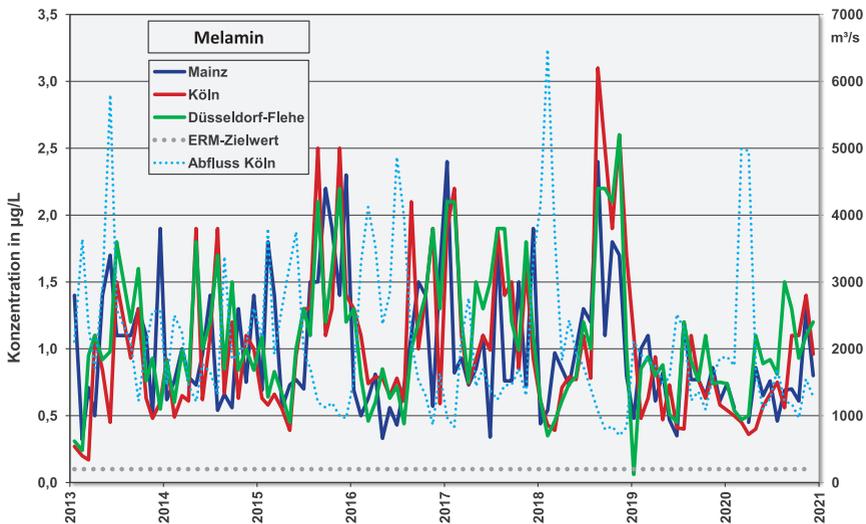
**Tabelle 1.9:** Mittel- und Maximalwerte der Konzentrationen von 1,4-Dioxan im Rheineinzugsgebiet (2016–2020) – Angaben in µg/L

ERM-Zielwert: 0,1 µg/L	2016		2017		2018		2019		2020	
Messstelle	Mw.	Max.								
Basel	0,18	0,47	0,19	0,67	0,18	0,32	0,11	0,20	0,19	0,48
Karlsruhe	0,15	0,34	0,16	0,26	0,20	0,53	0,15	0,36	0,18	0,27
Mainz	0,67	1,1	0,68	1,1	0,51	0,73	0,38	0,71	0,46	0,70
Köln	0,67	1,7	0,85	1,7	0,62	1,1	0,56	2,8	0,46	0,73
Düsseldorf	0,59	1,1	0,74	1,5	0,59	1,0	0,41	0,63	0,46	0,78
Mannheim/Neckar	-	-	-	-	-	-	0,52	1,4	0,59	0,91
Frankfurt/Main	0,54	0,86	0,48	1,5	1,1	1,7	0,45	0,78	0,49	1,5

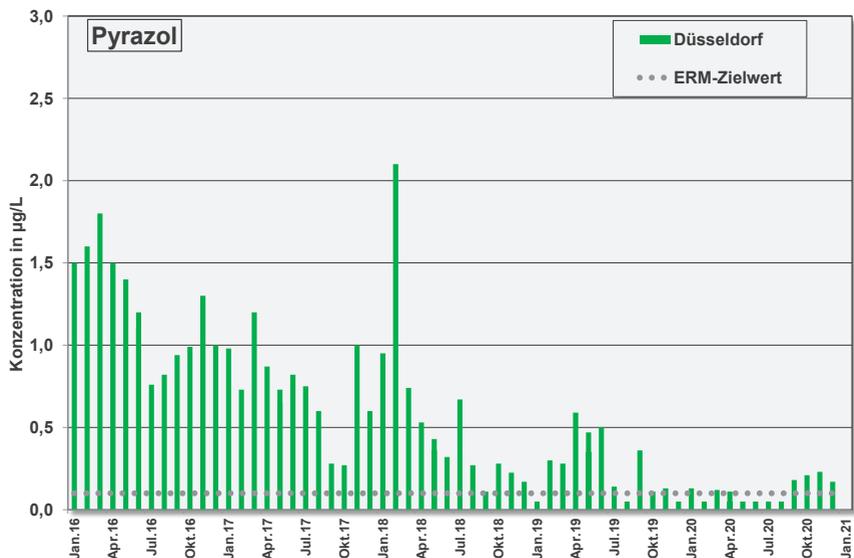
**Melamin** wird in großen Mengen hergestellt und größtenteils zu Aminoplast-Kunstharz weiterverarbeitet. Im Rheineinzugsgebiet überschreiten die Konzentrationen daher häufig den ERM-Zielwert von 0,1 µg/L. Dies zeigt sich auch an den Jahresfrachten, die im Jahr 2020 für die Messstellen aus den Konzentrationen und Wasserführungen abgeschätzt werden können: 25 t/a für Mainz, 39 t/a für Köln und 48 t/a für Düsseldorf. Die Mittel- und Maximalwerte sind in Tabelle 1.10 aufgeführt.

**Tabelle 1.10:** Mittel- und Maximalwerte der Konzentrationen von Melamin im Rheineinzugsgebiet (2016–2020) – Angaben in µg/L

ERM-Zielwert: 0,1 µg/L	2016		2017		2018		2019		2020	
Messstelle	Mw.	Max.								
Basel	0,17	0,21	0,31	0,36	0,22	0,31	0,18	0,29	0,20	0,41
Karlsruhe	0,28	0,44	0,34	0,51	0,37	0,58	0,24	0,34	0,36	0,61
Mainz	0,83	1,6	1,1	2,4	1,1	2,4	0,75	1,2	0,66	1,3
Köln	1,1	2,1	1,2	2,2	1,4	3,1	0,65	1,1	0,76	1,4
Düsseldorf	1,0	2,1	1,4	2,1	1,3	2,6	0,77	1,2	0,92	1,5
Mannheim/Neckar	-	-	-	-	-	-	1,0	2,2	1,1	2,2
Frankfurt/Main	1,4	3,1	1,9	3,8	4,7	17	1,4	5,4	1,7	4,1



**Bild 1.28:** Melamin-Konzentrationen an den Messstellen Mainz, Köln und Düsseldorf (2013–2020) sowie Abflusswerte für die Messstelle Köln

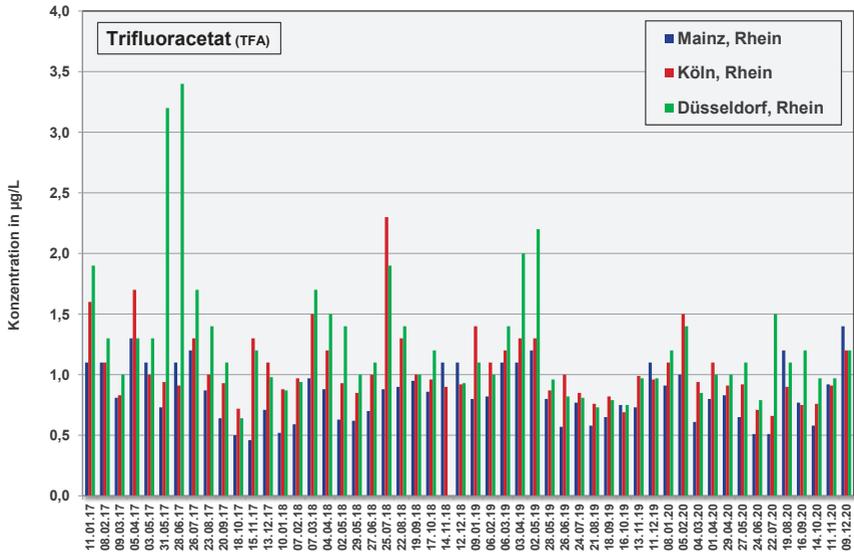


**Bild 1.29:** Pyrazol-Konzentrationen an der Messstelle Düsseldorf (2016–2020)

Der Verlauf der Melamin-Konzentrationen ist in Bild 1.28 dargestellt. Der ERM-Zielwert wird weiterhin durchgängig überschritten. Selbst bei Hochwasser sinken die Konzentrationen durch Verdünnung nicht unter diesen mit 0,1 µg/L festgelegten Wert. Im Jahr 2020 wurde eine Maximalkonzentration von 1,5 µg/L bei Düsseldorf festgestellt; an den anderen Hauptmessstellen lag das Maximum nur geringfügig niedriger.

**Pyrazol** ist mit einem ERM-Zielwert von 0,1 µg/L belegt und wurde über eine einzelne Punktquelle zeitweise mit bis zu 1000 t/Tag in den Rhein eingeleitet. Die daraus resultierenden Konzentrationen oberhalb 10 µg/L an der deutsch-niederländischen Grenze sind seit der Entdeckung rückläufig und liegen nun bereits zeitweise unterhalb des ERM-Zielwertes (Bild 1.29). Dies konnte durch umfassende Maßnahmen auf Seiten des einleitenden Betriebes (biologische Reinigung, Ozonstufe) erreicht werden.

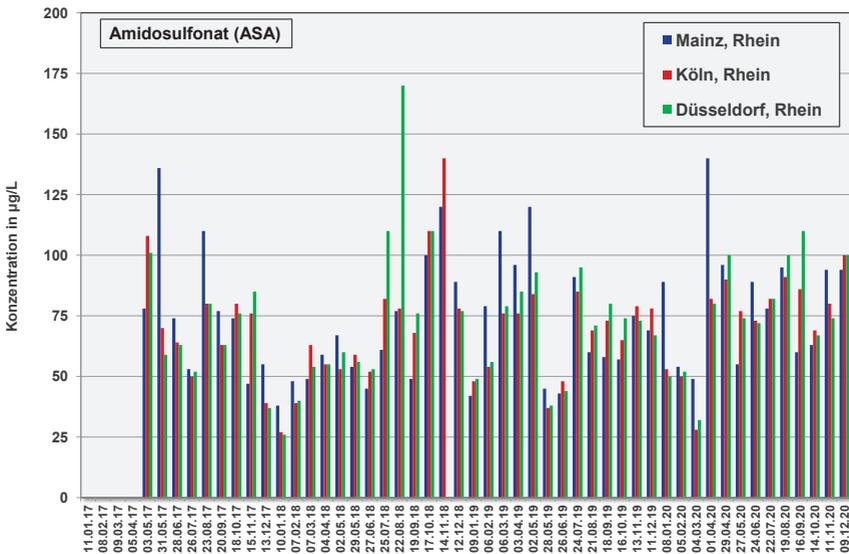
Für die Wasserversorger grundsätzlich besorgniserregend sind die sogenannten PM-Stoffe. Beispielhaft wird im Folgenden die Befundlage für drei Stoffe aus dieser Gruppe vorgestellt.



**Bild 1.30:** Trifluoracetat-Konzentrationen im Rhein an den Messstellen Mainz, Köln und Düsseldorf (2017–2020)

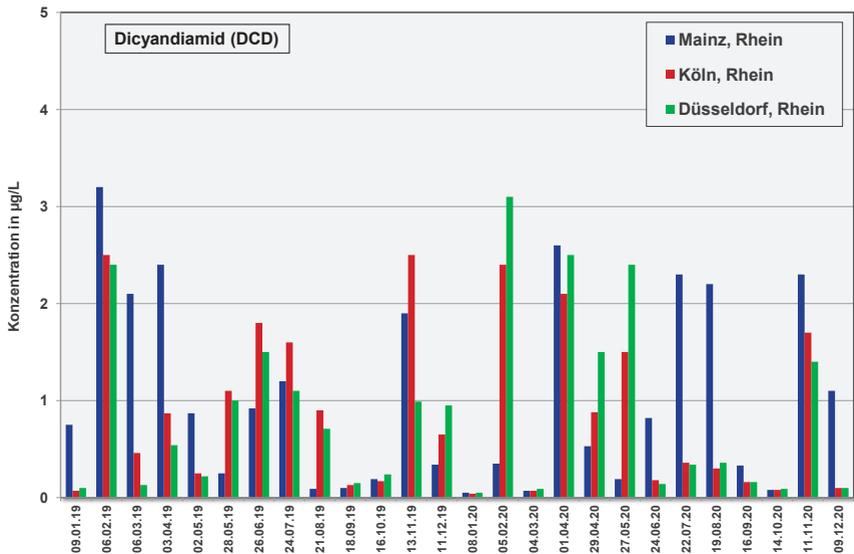
**Trifluoracetat (TFA)** wurde im August 2016 erstmals im Neckar in Konzentrationen bis 100 µg/L nachgewiesen. Nach Maßnahmen des verursachenden Industriebetriebs bei Bad Wimpfen auf Intervention der Wasserwerke und Behörden sind die TFA-Konzentrationen rückläufig (Bild 1.30). An den ARW-Messstellen lagen die gemessenen Werte im Mittel unter dem ERM-Zielwert von 1 µg/L, die Maximalwerte zuweilen bis 1,5 µg/L aber auch darüber. Bekannt ist, dass TFA über verschiedene Pfade in die Gewässer gelangt. In der Atmosphäre findet eine photochemische Umsetzung bestimmter fluorhaltiger Kältemittel zu TFA statt, das mit dem Regen ausgewaschen wird.

Bei **Amidosulfonat (ASA)** handelt es sich um einen weitverbreiteten Stoff, der z. B. wegen der Verwendung in Entkalkern über die Anwendung in Haushalten eine weite Verbreitung hat und diffus in die Gewässer eingetragen wird. Zudem findet ASA Einsatz in der Industrie als Säure oder in Reinigern. ASA ist gut wasserlöslich, persistent und mobil. Aus diesem Grund werden die Belastungen bei mittleren Konzentrationen um 75 µg/L am Niederrhein von den Wasserwerken kritisch betrachtet (Bild 1.31). Die Befunde liegen trotz ihrer Höhe noch deutlich unterhalb des vom Umweltbundesamt 2017 festgelegten ASA-Leitwertes von 2 mg/L in Trinkwasser.



**Bild 1.31:** Amidosulfonat-Konzentrationen im Rhein an den Messstellen Mainz, Köln und Düsseldorf (Mai 2017–2020)

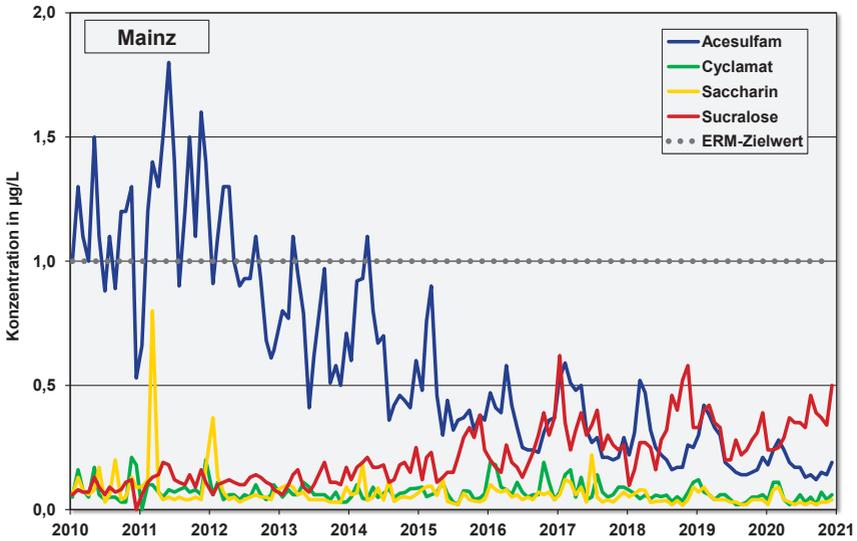
**Dicyandiamid (DCD)** wird in der Landwirtschaft als Nitrifikationshemmer und in der Industrie in verschiedensten Produktionsprozessen eingesetzt. Die in den letzten beiden Jahren durch die ARW ermittelten Konzentrationen im Rhein mit Maximalwerten um 3 µg/L zeigen die Bedeutung von DCD (Bild 1.32). Dabei sind die Konzentrationsschwankungen zwischen den einzelnen Proben relativ groß ohne dass ein konkretes Muster des Auftretens von DCD zu erkennen ist. Gleichfalls ist keine Abhängigkeit zwischen den Messstellen durch z. B. eine Zunahme entlang des Rheins erkennbar.



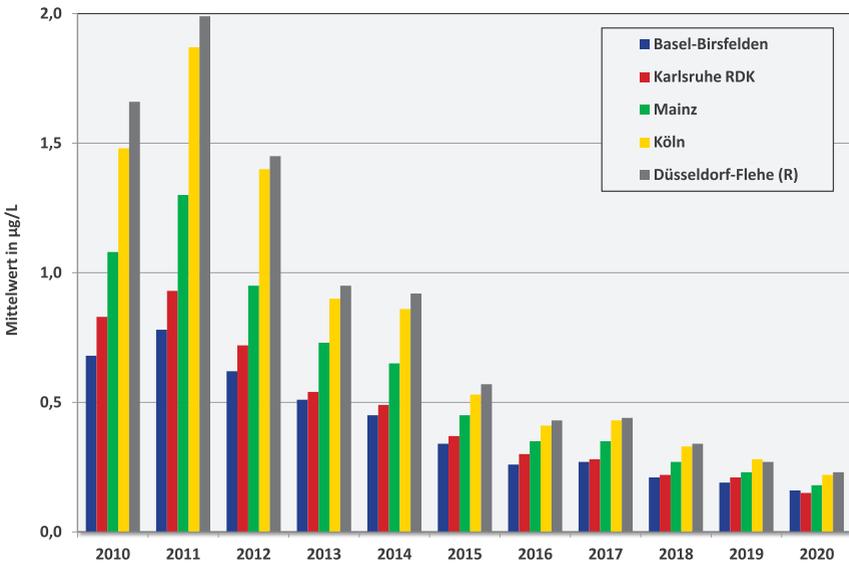
**Bild 1.32:** Dicyandiamid (DCD)-Konzentrationen im Rhein an den Messstellen Mainz, Köln und Düsseldorf (2020)

### • Lebensmittelzusatzstoffe

Die vier gemessenen künstlichen Süßstoffe sind als Lebensmittelzusatzstoffe gut untersucht und stellen für den Menschen kein Risiko dar. Sie sind im ERM deshalb mit einem Zielwert von 1 µg/L belegt. Wie die Konzentrationsverläufe von **Acesulfam**, **Cyclamat**, **Saccharin** und **Sucralose** an der Messstelle Mainz für die Jahre 2010 bis 2020 (Bild 1.31) zeigen, werden diese Anforderungen bei drei der Stoffe dauerhaft und bei Acesulfam seit 2015 durchgängig eingehalten.



**Bild 1.33:** Konzentrationen von Süßstoffen im Rhein bei Mainz (2010–2020)



**Bild 1.34:** Mittelwerte der Konzentrationen von Acesulfam im Rhein (2010–2020)

Die Konzentrationen von Acesulfam sind seit Jahren rückläufig (Bild 1.33). Bei Sucralose zeigte sich seit etwa 2013 ein leicht steigender Trend; die starken Schwankungen in den Untersuchungsdaten lassen aktuell keinen Rückschluss auf die weitere Entwicklung zu. Sucralose wird in Kläranlagen nicht abgebaut. Die ebenfalls häufig verwendeten Süßstoffe Cyclamat und Saccharin hingegen werden in den Kläranlagen fast vollständig abgebaut und sind somit in den Vorflutern nur auf einem vergleichsweise niedrigen Konzentrationsniveau nachweisbar.

Der Rückgang der Acesulfam-Gehalte in Bild 1.34 wird u.a. auf eine Adaption der Mikroorganismen in biologischen Reinigungsstufen und damit einen zunehmenden mikrobiellen Abbau in den Kläranlagen zurückgeführt. Dieser Rückgang hat sich mittlerweile verlangsamt, scheint jedoch noch weiter anzuhalten. Wurden vor einem Jahrzehnt noch Mittelwerte bis fast 2,5 µg/L beobachtet, so liegen diese seit 5 Jahren durchweg unter 0,5 µg/L. Der ERM-Zielwert wurde im Betrachtungsjahr 2020 auch bei den Maximalwerten durchweg eingehalten.

## 1.6 Mikrobiologische Untersuchungen

Auch im Jahr 2020 wurden regelmäßig die mikrobiologisch-hygienischen Parameter durch die ARW-Mitgliedswerke analysiert. 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 (für Befunde siehe Anhang).

Die Messergebnisse der mikrobiologisch-hygienischen Parameter sind von Abfluss, Niederschlagsereignissen, Jahreszeit und Lage der Probenahmestelle abhängig. Oberhalb gelegene Nebengewässer und Kläranlagen oder andere Einleitungen können die Ergebnisse lokal stark beeinflussen. Ebenso spielt die Untersuchungsmethodik eine wesentliche Rolle. Dies ist bei der Betrachtung der Ergebnisse zu beachten.

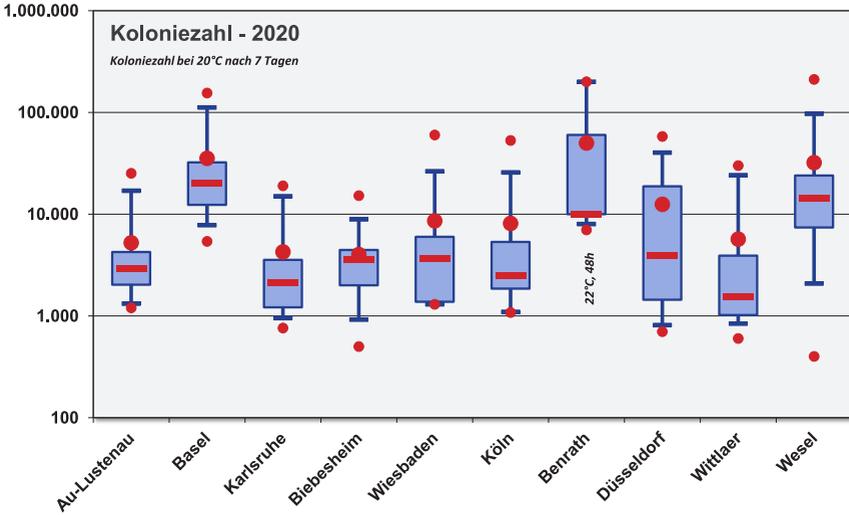


Bild 1.35: Koloniezahlen im Rheinlängsprofil (2020)

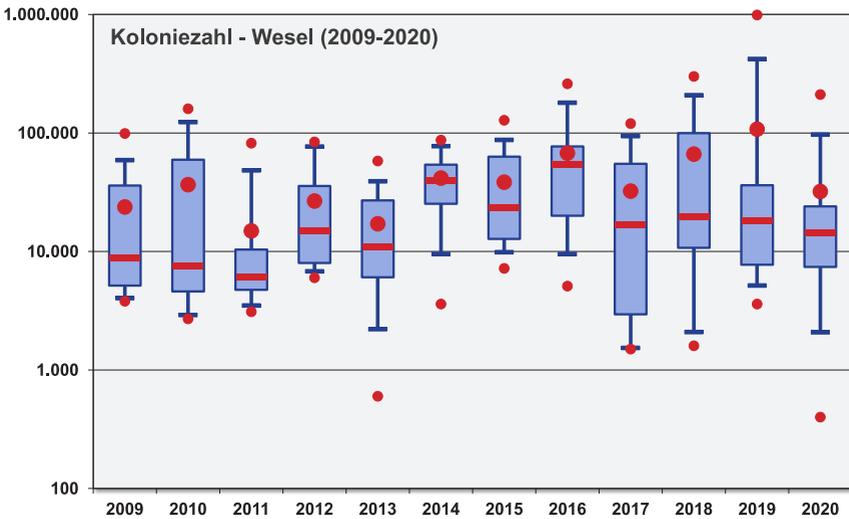
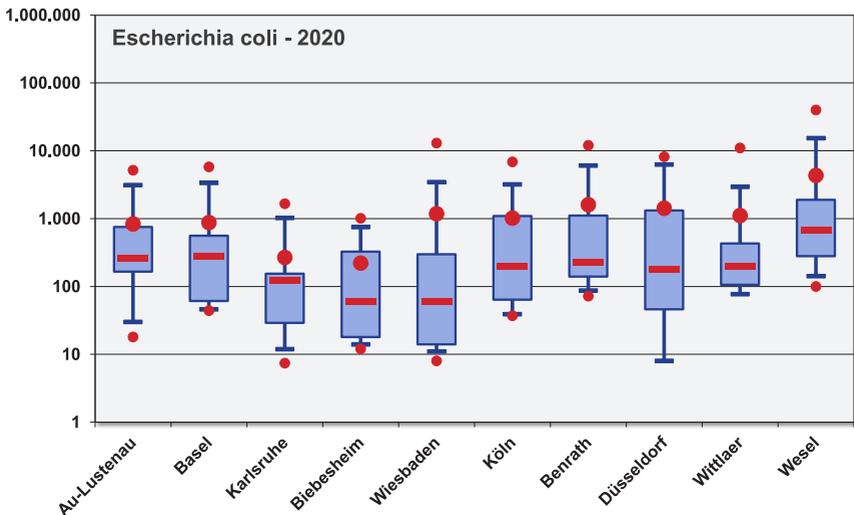


Bild 1.36: Entwicklung der Koloniezahlen im Rhein bei Wesel (2009–2020)

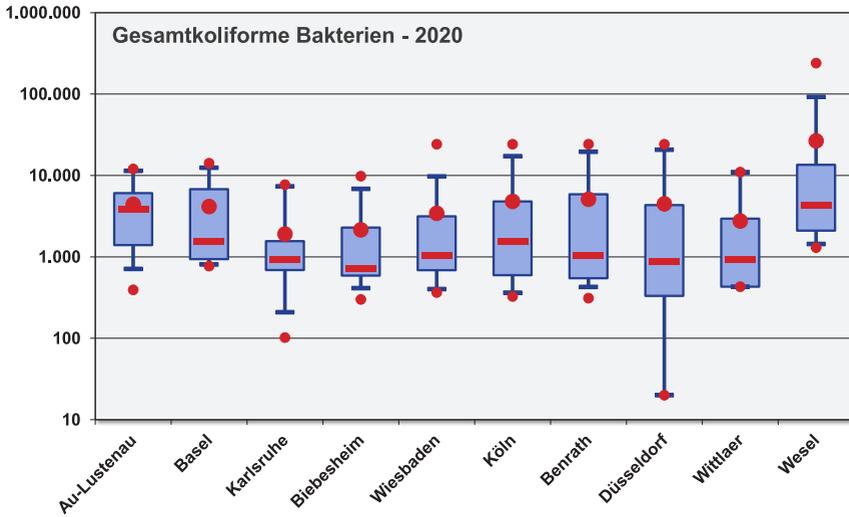
In Bild 1.35 sind die **Koloniezahlen** entlang des Rheins für das Jahr 2020 dargestellt. Hierbei fällt auf, dass die Boxplots für Basel und Wesel deutlich höher liegen als bei den restlichen Messstellen. Die Abweichung für Benrath ist auf die angewandte Bestimmungsmethode zurückzuführen. Eine weitergehende Interpretation ist bezogen auf ein einzelnes Untersuchungsjahr nicht ableitbar.

Die Interpretation der Koloniezahlen ist wegen der vielen Einflussfaktoren im Allgemeinen als schwierig anzusehen und nur über lange Zeiträume überhaupt möglich. In Bild 1.36 ist die Entwicklung der Koloniezahlen für den Rhein bei Wesel dargestellt. Die Untersuchungsjahre weisen z. T. recht unterschiedliche Spannweiten auf und zeigen keine eindeutige Tendenz. Ein unmittelbarer Zusammenhang z. B. mit den Verhältnissen der Wasserführung ist weder für den Jahresmittelwert noch die Abweichung vom langjährigen Mittelwert herleitbar.

Für die mikrobiologischen Kenngrößen **Escheria coli** (Bild 1.37) und **Gesamtcoliforme Bakterien** (Bild 1.38) sieht das Längsprofil im Rhein anders und wesentlich gleichmäßiger als bei den Koloniezahlen aus. Auch hier ist kein eindeutiger Trend entlang des Rheins ableitbar. Ab Wiesbaden stromabwärts liegen die festgestellten Maximalwerte tendenziell etwas höher, was sich allerdings in den Jahresmittelwerten nur geringfügig widerspiegelt. Die Werte der Messstelle Wesel liegen auffällig höher als an den anderen Messstellen.



**Bild 1.37:** Escherichia coli im Längsprofil des Rheins (2020)



**Bild 1.38:** Gesamtkoliforme Bakterien im Längsprofil des Rheins (2020)