

# Rheingütebericht 2000

Deutsche Kommission zur Reinhaltung des Rheins





Baden-  
Württemberg



Bayern



Hessen



Nordrhein-  
Westfalen



Rheinland-Pfalz



Saarland



Bundesrepublik  
Deutschland





# Rheingütebericht 2000

Deutsche Kommission zur Reinhaltung des Rheins

Düsseldorf, Juli 2001

**Herausgeber:****Deutsche Kommission zur Reinhaltung des Rheins (DK)**

Ministerium für Umwelt und Verkehr Baden-Württemberg  
 Bayerisches Staatsministerium für Landesentwicklung und Umweltfragen  
 Hessisches Ministerium für Umwelt, Landwirtschaft und Forsten  
 Ministerium für Umwelt und Naturschutz, Landwirtschaft und Verbraucherschutz Nordrhein-Westfalen (Vorsitz)  
 Ministerium für Umwelt und Forsten Rheinland-Pfalz  
 Ministerium für Umwelt, Energie und Verkehr des Saarlandes  
 Bundesministerium für Ernährung, Landwirtschaft und Forsten  
 Auswärtiges Amt  
 Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit  
 Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie  
 Bundesministerium für Verkehr, Bau und Wohnungswesen

[www.dk-rhein.de](http://www.dk-rhein.de)

**Bearbeiter:****Arbeitsausschuss Gewässerqualität (DK-A)**

Erwin Bach	Bayerisches Landesamt für Wasserwirtschaft
Dr. Peter Diehl	Gütestelle Rhein
Dr. Ulrike Frotscher-Hoof	MUNLV Nordrhein-Westfalen
Dr. Ulrich Irmer	Umweltbundesamt
Dr. Martin Keller	Bundesanstalt für Gewässerkunde
Dr. Hans Reiner Kirn	Staatl. Institut für Gesundheit und Umwelt Saarland
Dr. Irene Krauß-Kalweit	MUF Rheinland-Pfalz
Istvan Pintér	Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg
Dr. Werner Rocker	MUNLV Nordrhein-Westfalen
Dr. Klaus Vogt	Landesumweltamt Nordrhein-Westfalen
Barbara Weber	HMULF
Lothar Werner	BMU

**unter Mitarbeit des**

Arbeitsausschusses Emissionen (DK-C): Dr. Dieter Veltwisch (BMU),  
 Dr. Werner Ambros (BMVEL), Rüdiger Beyl (MUV BW), Dr. Heino Falcke  
 (LUA NRW), Jürgen Maciejewski (MUNLV NRW), Bernd Mehlhorn (UBA),  
 Dr. Volker Mohaupt (UBA), Johannes Riedl (BayMLU), Christian Staudt  
 (MUF RP), Frederik Walter (BMWT)  
 sowie von Markus Lehmann (Landesanstalt für Umweltschutz Baden-  
 Württemberg), Dr. Bernhard Allner, Dr. Petra Stahlschmidt-Allner,  
 Dr. Peter Seel (Hessisches Landesamt für Umwelt und Geologie)

**Redaktion:**

**Dr. Peter Diehl**  
**Gütestelle Rhein**  
**im Landesamt für Wasserwirtschaft Rheinland-Pfalz**

Am Rhein 1  
 67547 Worms  
 Telefon 06241/92111-0  
 Telefax 06241/92111-49  
 E-Mail [peter.diehl@www.rpl.de](mailto:peter.diehl@www.rpl.de)

**Gestaltung:**

**Köhler Kommunikation**  
 Werbeagentur GmbH  
 Alt-Heerd 108  
 40549 Düsseldorf

## Vorwort

„Romantischste Kloake Europas“ – mit diesem Begriff wurde der Rhein bis in die 70'er Jahre hinein belegt. Seitdem haben die im Einzugsgebiet des Rheins liegenden Bundesländer Bayern, Baden-Württemberg, Hessen, Rheinland-Pfalz, das Saarland und Nordrhein-Westfalen hohe Investitionen in die Ertüchtigung kommunaler und industrieller Kläranlagen getätigt. Diese Maßnahmen, die über die 1963 gegründete Deutsche Kommission zur Reinhaltung des Rheins (DK) koordiniert wurden, haben große Erfolge gezeigt. Als „Kloake“ bezeichnet heute niemand mehr den Rhein.

Dennoch – bei organischen Mikroverunreinigungen, von HCB bis zu Herbiziden wie Diuron, bei einigen Schwermetallen und bei den Nährstoffen sind die strengen, für den Schutz der Nordsee unbedingt einzuhaltenden Zielvorgaben der Internationalen Kommission zum Schutz des Rheins (IKSR) noch nicht in allen Fällen erreicht. Ursachen hierfür sind insbesondere diffuse Stoffeinträge und die Einträge von Schadstoffen über Niederschlagsentwässerungen. Das heißt, wir – die Bundesländer im Rheineinzugsgebiet, aber auch die übrigen Rheinanliegerstaaten – müssen jetzt in der Fläche jede einzelne, für sich allein vielleicht auch unbedeutende Schadstoffquelle identifizieren und charakterisieren. Änderungen in der landwirtschaftlichen Praxis, im Privatbereich, z. B. durch den Verzicht auf Totalherbizide, durch betriebliche Stoffstromkontrollen, werden notwendig sein.

Der vorliegende Bericht, der die Ergebnisse des Deutschen Untersuchungsprogramms Rhein darstellt, macht die Erfolge, aber auch die noch bestehenden Handlungsdefizite in Bezug auf die Gewässerqualität des Rheins transparent. Die transparente Darstellung ist ein Verdienst der langjährigen Zusammenarbeit am Rhein in der deutschen und in der internationalen



Rheinschutzkommission. Diese Zusammenarbeit hat bei der Entwicklung der

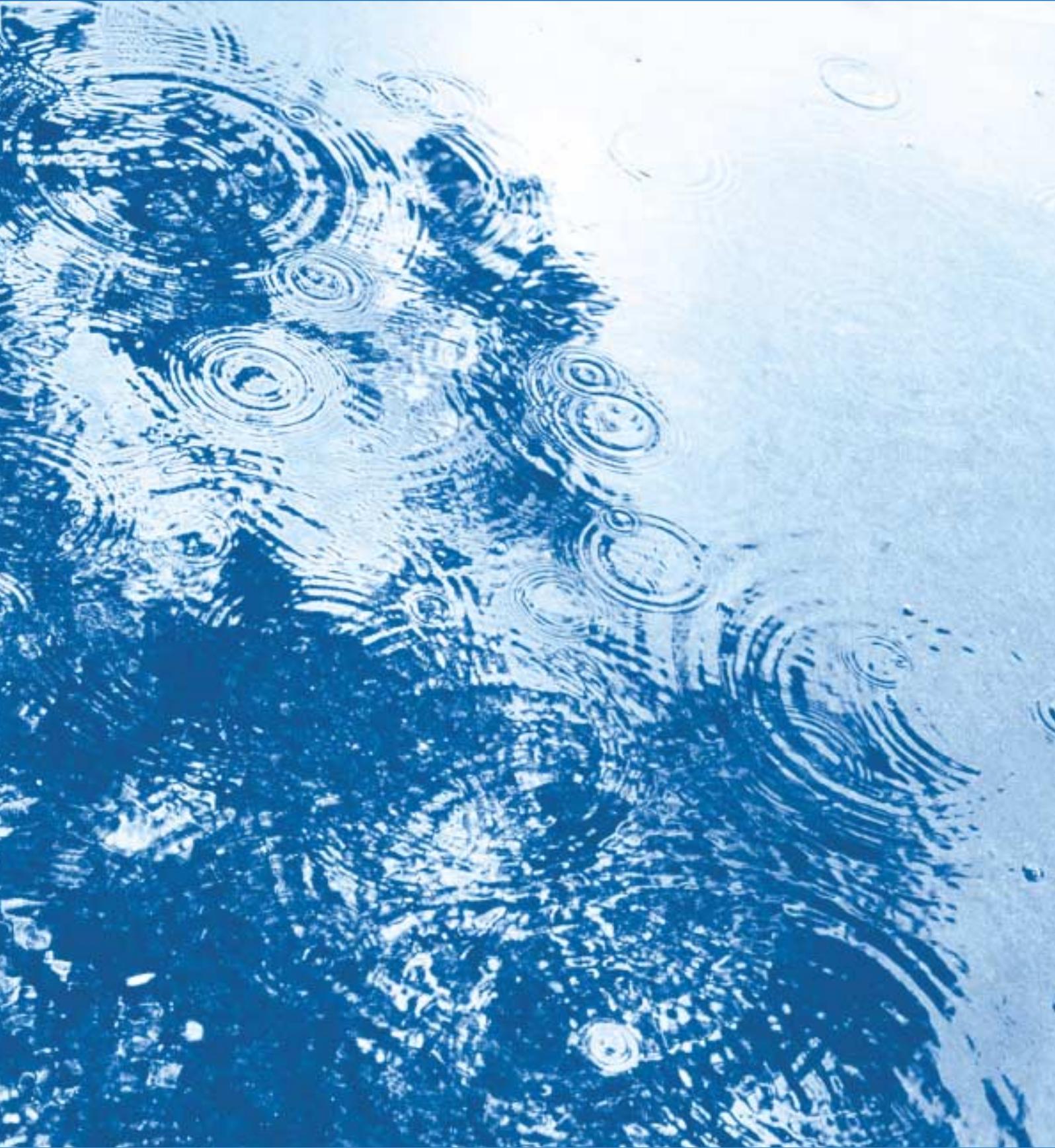
EG-Wasserrahmenrichtlinie Pate gestanden. Die Erfolge dieser Kommissionen, die nicht zuletzt begründet sind in der über Jahre optimierten Organisationsform, sind für mich ein klares Votum dafür, die Strukturen auch zur Umsetzung der EG-Wasserrahmenrichtlinie weiterhin zu nutzen.

Die Deutsche Kommission zur Reinhaltung des Rheins sehe ich auch zukünftig als das Gremium, das ergebnisorientiert die Vorstellungen deutscher Gewässerpolitik im deutschen Rheineinzugsgebiet umsetzen kann.

In den Arbeitsgruppen der IKSR werden über Vertreter der DK abgestimmte Fachmeinungen kompetent vertreten und international verhandelt. Die fachlich orientierten Arbeitsgruppen der IKSR können ohne Weiteres auch für die nicht in der IKSR vertretenen Rheinanliegerstaaten geöffnet werden. So wäre es möglich, unter Nutzung eingespielter Kommunikation und Kooperation die zur Umsetzung der Wasserrahmenrichtlinie auf Ebene der Flussgebietseinheit notwendigen fachlichen Entscheidungen effizient vorzubereiten.

Den Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern der Rheinanliegerländer und der Bundesregierung, insbesondere dem Leiter der Gütestelle Rhein in Worms, der die Redaktion des Berichtes übernommen hat, möchte ich herzlich für die Erarbeitung dieses sehr aufschlussreichen Berichtes danken. Mein Dank gilt auch den Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern der Labore, die für die mit ihren Analysen die Datengrundlage für den Bericht geliefert haben.

*B. Hahn*



	Einleitung	10
1.	Das Deutsche Untersuchungsprogramm Rhein	12
2.	Stofflisten	17
3.	Bewertungsgrundsätze	22
3.1	IKSR-Methode	22
3.2	Artikel 16 und Anhang V der Wasserrahmenrichtlinie 2000/60/EG	22
3.3	LAWA-Zielvorgabenkonzeption	24
3.3.1	Allgemeines	24
3.3.2	Schwermetalle	26
3.3.3	Nährstoffe, Salze und Summenkenngößen	27
3.3.4	Organische Spurenstoffe und Pflanzenschutzmittel	27
4.	Chemisch-physikalische Kenngrößen	30
4.1	Überwachung und Reduzierung der Emissionen	30
4.2	Überwachung der Immissionen	32
4.2.1	Allgemeines	32
4.2.2	Wassertemperatur	34
4.2.3	Sauerstoffzehrende Belastungen	36
4.2.3.1	Sauerstoffgehalt	36
4.2.3.2	DOC, TOC	38
4.2.3.3	Ammonium-Stickstoff	40
4.2.4	Nährstoffe	42
4.2.4.1	Nitrat-Stickstoff	42
4.2.4.2	Phosphor	44
4.2.5	Salze	46
4.2.5.1	Chlorid	46
4.2.5.2	Das Chlorid-Übereinkommen	48
4.2.6	Schwermetalle	50
4.2.6.1	Quecksilber	50
4.2.6.2	Cadmium	52
4.2.6.3	Kupfer	54
4.2.6.4	Zink	56
4.2.7	Organische Spurenstoffe	58
4.2.7.1	Allgemeines	58
4.2.7.2	AOX	60
4.2.7.3	Leicht- und schwerflüchtige organische Substanzen	62
4.2.7.3.1	Trichlormethan	62
4.2.7.3.2	Hexachlorbenzol (HCB)	64
4.2.7.4	Pflanzenschutzmittel: Diuron und Isoproturon	66



4.2.7.5	Komplexbildner	68
4.2.7.5.1	EDTA	68
4.2.7.5.2	DTPA	70
5.	Biologie	72
5.1	Allgemeines	72
5.2	Biologische Gewässergüte	72
5.3	Biologisch-ökologische Untersuchungen	74
5.3.1	Die Fische	74
5.3.2	Das Makrozoobenthos	77
5.3.3	Das Plankton	78
6.	Warn- und Alarmdienst	79
7.	Neue Problemstoffe	83
7.1	Chronisch und subletal wirkende Schadstoffe in Gewässern	83
7.2	Stoffe mit genotoxischen Wirkungen	83
7.3	Arzneimittelwirkstoffe	87
7.4	Stoffe mit Wirkungen auf das endokrine System	88
8.	Ausblick	95
9.	Verzeichnis der Abbildungen und Tabellen	98
10.	Literatur	102

## Einleitung zum Rheingütebericht 2000

Die Deutsche Kommission zur Reinhaltung des Rheins (DK) koordiniert seit 1976 die Überwachung der Rheinwasserqualität. Zunächst im Deutschen Messprogramm Rhein, seit 1994 im Deutschen Untersuchungsprogramm Rhein (DUR) werden zwischen den Ländern, die im Rheineinzugsgebiet liegen, nämlich Baden-Württemberg, Bayern, Hessen, Nordrhein-Westfalen, Rheinland-Pfalz und Saarland die Listen der zu messenden Kenngrößen, die Untersuchungsrhythmen und die Analyseverfahren abgestimmt. Die Ergebnisse der Untersuchungen werden seitdem in den jährlich erscheinenden „Zahlentafeln der physikalisch-chemischen Untersuchungen“ veröffentlicht. Seit 1997 gibt es diese Daten auch als CD-ROM. Veröffentlichungen über die Wasserqualität des Deutschen Rheinabschnitts gibt es darüber hinaus angelegentlich in Form von Sonderberichten der einzelnen Länder (vgl. Literatur Kap. 10).

Routinemäßig werden ferner vom jeweiligen DK-Vorsitzenden nach Beendigung seiner dreijährigen Amtszeit „Rheinberichte“ erstellt, die als Rechenschaftsbericht über seine jeweilige Amtszeit anzusehen sind. Der Schwerpunkt liegt dabei

mehr und mehr – so auch im jüngsten Bericht (DK 2001) – auf der Darstellung politisch-administrativer Besonderheiten im Laufe seiner Amtszeit. Einen nicht unbedeutenden, jedoch im Vergleich zum vorliegenden Rohmaterial recht geringen Anteil nehmen die Darstellungen der Gewässergütesituation in den betrachteten 3 Jahren ein.

Eine umfassendere bewertende Darstellung der Wasserqualität des gesamten deutschen Rheinabschnitts fehlte bislang, sieht man von der im Rahmen der LAWA und von einzelnen Bundesländern erstellten Biologischen Gewässergütekarte ab (vgl. Kap. 3, 5).

Der vorliegende „Rheingütebericht 2000“ bietet nun erstmalig einen umfassenden und zusammenfassenden, vor allem aber bewertenden (Vergleich mit LAWA-Zielvorgaben) Bericht über die Situation des Rheins an der Jahrtausendwende. Er gibt eine Einführung in das Deutsche Untersuchungsprogramm Rhein (Kapitel 1), informiert über die Liste der nach den unterschiedlichen internationalen und nationalen Vereinbarungen zu untersuchenden Stoffe (Kapitel 2), referiert die in der Länderarbeits-



gemeinschaft (LAWA) vereinbarten Gewässergütekriterien (Kapitel 3), dokumentiert und bewertet ausgewählte chemisch-physikalische Kenngrößen und stellt sie in den Kontext der im Rahmen der Emissionsüberwachung koordinierten Aktivitäten (Kapitel 4), stellt in gestraffter Form die wesentlichen Ergebnisse der vor allem auf internationaler Ebene durchgeführten biologischen Untersuchungen vor (Kapitel 5), beschreibt das bestehende Warn- und Alarmsystem (Kapitel 6), gibt exemplarisch einen Einblick in die Erkenntnisse über Stoffe und Stoffgruppen, denen in jüngster Zeit verstärkt Aufmerksamkeit gewidmet wurde, wie z. B. gentoxisch oder hormonell wirksamen Substanzen (Kapitel 7), und gibt schließlich einen Ausblick auf die weitere Arbeit vor dem Hintergrund der Ende des Jahres 2000 in Kraft getretenen Wasserrahmenrichtlinie der Europäischen Union (Kapitel 8).

Als Datengrundlage wurden insbesondere für das Kapitel 4 fast ausschließlich die im Rahmen des DUR gewonnenen Messwerte herangezogen, in Ausnahmefällen auch Daten der Internationalen Kommission zum Schutze des Rheins gegen Verunreinigung (IKSR, Kapitel 5)

oder Daten einzelner Länder (Kapitel 7). Der Bericht wendet sich in erster Linie an die Fachöffentlichkeit und soll als Ergänzung der Zahlentafeln angesehen werden. Eine darüber hinaus gehende Information der interessierten Öffentlichkeit wird zukünftig vor allem über das Internet angestrebt ([www.dk-rhein.de](http://www.dk-rhein.de)).



## 1. Das Deutsche Untersuchungsprogramm Rhein

Die Gewässer werden durch direkte Einleitungen, aber auch durch diffuse Einträge beeinträchtigt. Die direkten Einleitungen werden regelmäßig überwacht (amtliche Einleiterüberwachung). Zusätzlich ist eine Immissionsüberwachung, d. h. eine Prüfung der Flusswasserqualität selbst, erforderlich, um die verschiedenen direkten und diffusen Einflüsse im Rheineinzugsgebiet und deren Auswirkungen auf den Rhein zu verfolgen und zu beurteilen. So sind bei Bedarf weiter gehende Anforderungen an Einleitungen und sonstige Belastungsquellen zu stellen. Das Vorsorgeprinzip und eine vorausschauende Gesamtplanung verlangen, dass der Zustand des Rheins und seiner wichtigsten Nebengewässer großräumig und langfristig beobachtet wird.

Für den deutschen Rheinabschnitt und seine wichtigsten Nebenflüsse ist das **Deutsche Untersuchungsprogramm Rhein (DUR)** das länderübergreifende Instrument der chemisch-physikalischen Überwachung.

Entsprechend der Wirkung auf die Gewässer lassen sich vor allem drei Gruppen von Stoffen unterscheiden:

- ◆ sauerstoffzehrende Substanzen, bei deren Abbau im Gewässer Sauerstoff verbraucht wird;
- ◆ Nährstoffe, die zum Aufbau von Pflanzensubstanz unerlässlich sind und bei Überangebot zur Eutrophierung vor allem langsam fließender Gewässer führen;

- ◆ gefährliche Stoffe, die langlebig oder toxisch sind oder in anderer Weise schädigend auf Organismen wirken können.

Die beiden ersten Stoffgruppen fasst man auch unter dem Begriff Laststoffe zusammen, während letztere als Schadstoffe bezeichnet werden (vgl. Abb. 1.2).

Im Laufe der Jahre und Jahrzehnte hat sich die Bedeutung verschiedener Wasserinhaltsstoffe in der Gesamtschau der Wasserqualität verändert. In den 50er und 60er Jahren waren es noch vor allem die sauerstoffzehrenden Substanzen, die im Mittelpunkt des Interesses standen. Sauerstoffmangel führte immer wieder zu Fischsterben. Auch damals gerieten jedoch schon gefährliche Stoffe in das Blickfeld, sei es, weil die Fische aus dem Rhein nach Phenol rochen und schmeckten, sei es, weil Giftunfälle zu großen Fischsterben führten.

Nachdem man durch die Fortschritte bei der kommunalen und industriellen Abwasserreinigung den Sauerstoffhaushalt des Rheins weitgehend saniert hatte, wurden die so genannten „organischen Mikroverunreinigungen“ immer wichtiger, Hunderte von Stoffen, die zwar in teilweise niedrigen, dennoch nicht unbedenklichen Konzentrationen vorlagen. Demgemäß wurden die Untersuchungsprogramme, auch das DUR, auf diese Stoffe ausgeweitet.

So wurde das DUR immer wieder den neuen Prioritäten angepasst, ohne dass der Aspekt vernachlässigt wurde, lange

Zeitreihen der wichtigsten Kenngrößen durchgängig zu erhalten. Mit der jüngsten Revision wurde 1997 für das DUR die folgende Zielsetzung formuliert:

**Ziel des Deutschen Untersuchungsprogramms Rhein DUR**

Langfristiges Erfassen der Beschaffenheit des Rheins als Grundlage für eine Zustandsbeschreibung des Rheins und seiner wichtigsten Nebenflüsse im deutschen Rheineinzugsgebiet und für das Erkennen längerfristiger und großräumiger Entwicklungen.

Neben der Ermittlung von langfristigen Trends bei Konzentrationen und Transporten ist eine Bewertung des Zustands anhand teilweise neu formulierter Maßstäbe (vgl. Kap. 3, 4) sowie die Erfassung auch nur kurze Zeit wirkender kritischer Belastungszustände wichtig.

Die 14 Messstellen des Deutschen Untersuchungsprogramms Rhein sind so festgelegt, dass neben dem Rhein auch die wichtigsten Nebengewässer erfasst und großräumig Zusammenhänge erkennbar werden (s. Abb. 1.1).

Die Messstellen Koblenz/Rhein, Kleve-Bimmen/Rhein und Koblenz/Mosel sind gleichzeitig Messstellen des Internationalen Messprogramms Rhein.

Bis 1992 wurde in erster Linie Wasser aus Einzelproben und Mischproben sowie durch kontinuierliche Messungen untersucht. Inzwischen berücksichtigt das DUR die Kompartimente Wasser und Schweb-

stoff sowie – als Beitrag zu Fragestellungen innerhalb des Internationalen Messprogramms – Sediment und biologisches Material (chemische Rückstandsuntersuchungen). Daneben werden zur weiteren Beurteilung der ökologischen Qualität des Rheins sowie zur zeitnahen Erfassung kritischer Belastungszustände weitere Untersuchungen hinsichtlich der Hygiene, des Arteninventars und der Trophie (z. B. Chlorophyll) einbezogen (vgl. Schema Abb. 1.2).

Bei der Auswahl der zu untersuchenden Kenngrößen sind neben den Messungen für das Internationale Messprogramm Rhein an den internationalen Messstellen vor allem die spezifischen Probleme am Rhein und in seinem Einzugsgebiet zu berücksichtigen. Seit 1997 ist das DUR in ein Grundmessprogramm und ein erweitertes Grundmessprogramm aufgeteilt. Das Grundmessprogramm ist an allen Messstellen obligatorisch, sofern es technisch durchführbar ist. Für das erweiterte Grundmessprogramm ist vom jeweiligen Messstellenbetreiber im Einzelnen zu prüfen, welche Kenngrößen an den jeweiligen Messstellen relevant und in das Messprogramm aufzunehmen sind. Dabei ist zu berücksichtigen, welche Messungen für das Internationale Messprogramm Rhein erforderlich sind. Insgesamt werden derzeit (Stand 1999) in der Wasserphase bis zu 108 Kenngrößen und in der Schwebstoffphase bis zu 43 Kenngrößen untersucht (vgl. auch Tab. 1.1): Der Abfluss wird über Tagesmittelwerte aus kontinuierlichen Aufzeichnungen an den Bezugspegeln ermittelt. Die Analysen werden vorwiegend nach den einschlägigen



Lage der Messstellen im Deutschen Untersuchungsprogramm

**Abb. 1.1**  
Die Messstellen des Deutschen Untersuchungsprogramms Rhein (DUR) liegen entlang des Rheins zwischen dem Bodensee und der deutsch-niederländischen Grenze (Messstellen 1-7) sowie an bedeutenden Stellen der wichtigsten Nebenflüsse, wie Ländergrenzen und Mündungen (Messstellen 8-14).

DIN-Vorschriften oder gleichwertigen Methoden durchgeführt. Der Zeittakt der Untersuchungen ist durch einen Probenahmeplan vorgegeben. In der Regel folgt das Untersuchungsprogramm einem 14-täglichen Rhythmus.

Das vollständige Untersuchungsprogramm wird vom Arbeitsausschuss „Gewässerqualität“ (DK-A) der Deutschen Kommission zur Reinhaltung des Rheins (DK) jährlich fortgeschrieben und enthält genaue Angaben über die Probenahme, Probenaufbewahrung, Analyseverfahren sowie die Datenerfassung und -auswertung. Es ist für die Stellen, die mit den Untersuchungen beauftragt sind, verbindlich und wird ihnen jeweils vor Beginn des Messjahres zur Verfügung gestellt. Auch mit den Arbeitsgemeinschaften der Rheinwasserwerke

(ARW, AWBR) werden die Programme intensiv diskutiert, abgestimmt und ausgetauscht. Die gesamten Messergebnisse veröffentlicht die DK in den „Zahlentafeln der physikalisch-chemischen Untersuchungen“ in tabellarischer Form. Die Tabellen enthalten statistische Auswertungen der Einzelwerte des Bezugsjahres sowie langjährige Datenreihen ausgewählter Messwerte als sogenannte Hauptzahlen. Die Hauptzahlen werden durch Diagramme ergänzt. Die Einzelwerte für jede Messstelle werden seit den Zahlentafeln 1997 auf einer dazu gehörigen CD-ROM veröffentlicht. Seit 1. Januar 1998 bearbeitet die im Wesentlichen in der Rheingütestation Worms angesiedelte Gütestelle Rhein die Dokumentation, Auswertung und Bewertung der Gewässergütedaten aus dem deutschen Rheineinzugsgebiet.

### Deutsches Untersuchungsprogramm Rhein DUR

Kompartimente für chemisch-physikalische Untersuchungen					sonstige Untersuchungen in der Wasserphase				
Wasser		Schwebstoff		Sediment	Biota	Hygiene	Biologische Untersuchungen		
Grundmessprogramm	erweitertes Grundmessprogramm	Grundmessprogramm	erweitertes Grundmessprogramm	in Häfen und Altrheinarmen	Fische	Keime	Phytoplankton	Makrozoobenthos	Fische
6 allgemeine Messgrößen	5 weitere Laststoffe	Schwebstoffgehalt	15 weitere Schadstoffe			Coliforme	Chlorophyll	Saprobienindex	
15 Laststoffe	62 weitere Schadstoffe	TOC	11 sonstige Kenngrößen			Fäkalcoliforme	Phaeophytin		
9 Schadstoffe		Gesamt-P				Fäkalstreptokokken			
		25 Schadstoffe				Salmonellen			
				Beitrag zu internat. Messprogr. Schadstoffe	Beitrag zu internat. Messprogr. Schadstoffe		Beitrag zu internat. Messprogr. Arten	Beitrag zu internat. Messprogr. Arten	Beitrag zu internat. Messprogr. Arten
Sonderuntersuchungen aus besonderem Anlass									

Abb. 1.2 Schema des Deutschen Untersuchungsprogramms Rhein (DUR).

Deutsches Untersuchungsprogramm Rhein, Stand 1999

Messstelle	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Probearten														
<b>Wasserphase</b>														
Grundmessprogramm														
6 allgem. Kenngrößen, z. B. Abfluss, pH-Wert	K E14	K E14	K E14	K E14	K E14	E14 E14 E91	K E14	K E14	K E14	K	K E14	K E14	K E14	K E14
4 Summenkenngrößen TOC, DOC, AOX, O <sub>2</sub> -Zehrung	E14 E14M E91	E14 E28	E14 E14M	E14	E14	E14 E28	E14 E28	E14 E14M E91	E14	E14	E14 E14M	E14 E28	E14	E14
12 anorganische Kenngrößen z. B. Chlorid, Nitrat-N	E14 E14M E14M	E14 E14M E14M	E14 E14M E14M	E14 E28 E1M	K E14 E28	E14 E28 E1	E14 E1	E14 E14M E14M	E14	14M	E14	E14 E28 E1M	E14 E28 E1M	K E14 E28
8 Schwermetalle z. B. Kupfer, Quecksilber	E14	E14	E14	E14 E28M	E14 E28M	E28	E14 E14M	E14	E14	E14 E14M	E14	E28 E28M	E28 E28M	E14 E28M
erweitertes Grundmessprogramm														
5 anorganische Kenngrößen, z. B. Kieselsäure-Si, Arsen	E14	E14	E14	E28M	E14 E28M	E7 E28	E7 E14 E14M	E14	E14	14M	E14	E28 E14/V E28M	E28 E14/V E28M	E14 E28M
5 Komplexbildner, z. B. EDTA	E91	E28	E28	14M		E28	E28 E14M	E28		14M	E28	14M	14M	28M
21 organische Einzelstoffe, z. B. Nitrobenzol, 1,4-Dichlorbenzol	E91	E14 E28	E14 E28	E28 E14M	1M28	E28	E28	E14 E28	E28	14M	E28	E28	E28	E28
36 Pflanzenschutzmittel, z. B. Atrazin, Bentazon	E91	E28	E28	14M	1M28	E28	E28	E28	E28	14M	E28	E28	E28	E28
11 sonstige Kenngrößen und Bewertungen, z. B. Saprobienindex, Hygiene	E14 E364	E14	E14 E364	E14/V E28 E364	E14 E28 E364	E7 E28 E364	E7 E28 E364	E14 E364	E14 E91 E364	E364	E14 E14/V E28 E364	E14/V E364	E14/V E28 E364	E14 E28 E364
<b>Schwebstoffphase</b>														
Grundmessprogramm														
1 allgem. Kenngröße Schwebstoffgehalt			E28	E28	E14	E28	E28	E28		E28	E28	E28	E28	E28
1 Summenkenngröße TOC			E28	E28	E14	E28	E28	E28		E28	E28	E28	E28	E28
1 anorganische Kenngröße Gesamt-P			E28	E28	E14	E28	E28	E28		E28	E28	E28	E28	E28
10 Schwermetalle, z. B. Cadmium, Zink			E28	E28	E14	E28	E28	E28		E28	E28	E28	E28	E28
15 organische Stoffe, z. B. PCB			E28	E28	E14	E28	E28	E28		E28	E28	E28	E28	E28
erweitertes Grundmessprogramm														
15 organische Stoffe, z. B. Dioxine, organ. Zinnverb.				E28	E14	E28 E182	E28 E182	182M			E28	E28 E182 E364	E28	

- K** kontinuierliche Messung
- Ex** Einzelproben oder Einzelmessungen (1 x pro x Tage)
- yEx** Einzelprobe (1 x pro x Tage über y Tage gemischt)
- yM** Durchlaufende y-Tagesmischprobe
- yMx** Mischprobe (intermittierende y Tagesmischprobe alle x Tage)
- ExM** Einzelprobe (1 x pro x Tage) sowie durchlaufende x-Tages Mischprobe
- E/V** Einzelprobe zur Vegetationszeit

Tab. 1.1  
Kenngrößen des  
Deutschen  
Untersuchungspro-  
gramms Rhein 1999.

## 2. Stofflisten

Veranlasst durch die schweren Unfälle mit wassergefährdenden Stoffen am Rhein Ende der 80er Jahre bis Anfang der 90er Jahre hat die Internationale Kommission zum Schutz des Rheins Zielvorgaben erarbeiten lassen, mit denen abgeschätzt werden konnte, welche gefährlichen Stoffe Mitte der 90er Jahre als „prioritäre Stoffe für den Rhein“ anzusehen waren. Diese Stoffe sollten im Rahmen des Aktionsprogramms Rhein (APR) bis zum Jahr 2000 wesentlich reduziert werden<sup>1</sup>. Das Aktionsprogramm Rhein zeigte deutliche Erfolge.

Der regelmäßige Vergleich der aggregierten Messwerte an den internationalen Rheinmessstationen mit den Zielvorgaben zeigte, dass 1998 von den ursprünglich als „prioritär für den Rhein“ eingestuften Stoffen nur noch PCB, Quecksilber, Cadmium, Kupfer, Zink und  $\gamma$ -Hexachlorcyclohexan (Lindan) die gesetzten Zielvorgaben nicht erreichten. Andere, im APR nicht berücksichtigte Stoffe, wurden dagegen in erhöhten Konzentrationen gemessen. Um diesem Sachverhalt Rechnung zu tragen, wurde die statische Liste „prioritärer Stoffe für den Rhein“ durch eine

Definitionen			
IKSR	prioritäre Stoffe für den Rhein	bis 1999	Stoffe, deren Vorkommen im Rahmen des Aktionsprogramms Rhein wesentlich zu reduzieren war.
	rheinrelevante Stoffe	ab 2000	Stoffe, die nach dem Ablaufschema zur Ermittlung der dynamischen Stoffliste (Abb. 2.1) als rheinrelevant einzustufen sind.
	zu prüfende Stoffe der dynamischen Stoffliste	jeweils ein bis zwei Jahre	Stoffe, die im Prüfungsverfahren der dynamischen Stoffliste (Abb. 2.1) stehen.
EG-Wasser- rahmenrichtlinie 2000/60/EG	prioritäre Stoffe PS	seit 07.06.2001	Stoffe, die nach Art. 16 Abs. 2 der WRRL bestimmt werden (Anhang X).
	prioritäre gefährliche Stoffe (PGS)	seit 07.06.2001	Stoffe, die nach Art. 16 Abs. 3 und 6 der WRRL bestimmt werden und für die Maßnahmen nach Art. 16 Abs. 1 und 8 ergriffen werden müssen.
	zu prüfende Stoffe	voraussichtlich bis Mitte 2002, danach als PS oder PGS eingestuft	
	flussgebietspezifische synthetische und nicht-synthetische Schadstoffe	ab 20.12.2006	Stoffe, die in signifikanten Mengen in ein Flussgebiet eingeleitet werden.

**Tab. 2.1**  
Definitionen der für die Überwachung wichtigen Stoffgruppen entsprechend ihrer Relevanz für mögliche Schädigungen des Gewässers.

<sup>1</sup> Aktionsprogramm Rhein – Stoffdatenblätter für die Zielvorgaben – IKSR Koblenz (August 1994).

Stoffname	noch aktuelle Stoffe des APR	rheinrelevante Stoffe	prioritäre <sup>2</sup> gefährliche Stoffe WRRL
	kein Stoff des APR	2000: kein rheinrelevanter Stoff	* zu prüfende Stoffe WRRL
	Derzeit nicht mehr rheinrelevante Stoffe des APR	1999/2000 zu überprüfende Stoffe	prioritäre Stoffe WRRL
<b>Schwermetalle und Arsen</b>			
Quecksilber			
Cadmium			
Chrom			
Kupfer			
Nickel			
Zink			
Blei			*
Arsen			
<b>Organische Mikroverunreinigungen</b>			
Pestizide und Pflanzenschutzmittel			
Alachlor			
Atrazin			*
Azinphos-ethyl			
Azinphos-methyl			
Bentazon			
Carbofuran			
Chlorfenvinphos			
Chloridazon			
Chlorpyrifos			*
DDT			
DDE			
DDD			
Diazinon			
Dichlorprop			
Dichlorvos			
Diuron			*
Aldrin			
Dieldrin			
Endrin			
Isodrin			
Dimethoat			
Dinoterb			
Disulfoton			
Endosulfan			*
Fenitrothion			
Fenthion			
α-HCH			
β-HCH			
δ-HCH			
γ-HCH (Lindan)			*
Isoproturon			*
Linuron			
Malathion			
Metamitron			
Metazachlor			
Metolachlor			
Mevinphos			
Parathion-ethyl			
Parathion-methyl			
Pentachlorphenol			
Prometryn			
Pirimicarb			
Propiconazol			
Pyrazophos			
Triazophos			
Simazin			*
Tolclophos-methyl			
Trifluralin			*
<b>Organozinnverbindungen</b>			
Dibutylzinnverbindungen als OZK			
Tributylzinnverbindungen als OZK			
Triphenylzinnverbindungen als OZK			
Tetrabutylzinn als OZK			

APR Aktionsprogramm Rhein  
WRRL EG-Wasser-  
rahmenrichtlinie  
OZK Organozinn-  
kation

**Tab. 2.2**  
Aufistung aller Substanzen, die entweder von der IKSR oder von der Wasserrahmenrichtlinie als besonders intensiv zu überwachend angesehen werden. Zur Definition vgl. Tab. 2.1.

<sup>2</sup> Entscheidung des Europäischen Parlaments und des Rates zur Festlegung der Liste prioritärer Stoffe im Bereich der Wasserpolitik vom 07.06.2001, Int. Inst. Dossier 2000/0035 (COD).

Stoffname	noch aktuelle Stoffe des APR	rheinrelevante Stoffe	prioritäre <sup>2</sup> gefährliche Stoffe WRRL
	kein Stoff des APR	2000: kein rhein-relevanter Stoff	✘ zu prüfende Stoffe WRRL
	Derzeit nicht mehr rheinrelevante Stoffe des APR	1999/2000 zu überprüfende Stoffe	prioritäre Stoffe WRRL
<b>Leichtflüchtige Kohlenwasserstoffe</b>			
Dichlormethan			
Trichlormethan			
1,2-Dichlorethan			
1,1,1-Trichlorethan			
Trichlorethen			
Tetrachlorethen			
Tetrachlormethan			
Benzol			
<b>Mittel- bis schwerflüchtige Kohlenwasserstoffe</b>			
C <sub>10-13</sub> Chloralkane			
2-Chloranilin			
3-Chloranilin			
4-Chloranilin			
3,4-Dichloranilin			
Diethylhexylphthalat (DEHP)			✘
1-Chlor-2-Nitrobenzol			
1-Chlor-3-Nitrobenzol			
1-Chlor-4-Nitrobenzol			
Trichlorbenzole			✘
2-Chlortoluol			
4-Chlortoluol			
Hexachlorbenzol			
Hexachlorbutadien			
Pentachlorbenzol			
Pentachlorphenol			✘
4-para-Nonylphenol			✘
para-tert-Octylphenol			✘
PCB-28			
PCB-52			
PCB-101			
PCB-138			
PCB-153			
PCB-180			
Dioxine			
<b>Sonstige Mikroverunreinigungen</b>			
Anthracen			✘
Naphthalin			✘
Benzo(a)pyren			
Fluoranthen			
PAK (Benzo(a)pyren, Benzo(b)fluoranthren, Benzo(k)fluoranthren, Benzo(ghi)perylen, Indeno(1,2,3-cd)pyren)			
PAK (Benzo(b)fluoranthren, Benzo(k)fluoranthren, Benzo(ghi)perylen, Indeno(1,2,3-cd)pyren)			
Bromierte Diphenylether			
Phosphorsäuretriphenylester			
<b>Weitere Messgrößen</b>			
AOX			
ortho-Phosphat-P*			
Gesamt-Phosphor (P) (Mittelwert)			
Ammonium-Stickstoff			
Gesamt-N*			
Nitrat-N*			
Nitrit-N*			
Sauerstoffgehalt*			
Chlorid*			
Sulfat*			
TOC*			

\* Diese Stoffe werden im DUR gemessen, sind aber nicht in der Zielvorgabenkonzeption der IKSR berücksichtigt, insofern keine farbliche Kennzeichnung

Tab. 2.2 Fortsetzung

**Vorbemerkung:**  
Die Liste der rheinrelevanten Stoffe besteht einerseits aus Stoffen, die nach dem nebenstehenden Ablaufschema als relevant bezeichnet werden, und andererseits aus Stoffen, die aus anderen Gründen (z. B. politische Beschlüsse) als relevant bezeichnet werden.

## Verfahren zur Erstellung der Liste der für den Rhein relevanten Stoffe der IKS<sub>R</sub>, Schematische Auswahlverfahren und Folgearbeiten

### 1.A Arbeitsgruppe Emissionen und Arbeitsgruppe Gewässerqualität

Zusammenstellung von möglicherweise rheinrelevanten Stoffen, z. B. aufgrund von produzierten und verwendeten Mengen, Nachweisbarkeit im Rhein, Toxizität und weiterer Kenntnisse

### 1.B Beschlüsse der Plenarsitzung

### 2. Vorläufige Beurteilung (Arbeitsgruppe Gewässerqualität)

- A Zusammenstellung von Messwerten (nicht validierte) für Stoffe aus Listen der Arbeitsgruppe Emissionen, Internationalen Nordseeschutzkonferenzen, Plenarsitzung
- B Streichung von Stoffen, die im Rhein/Nebenflüssen selten nachgewiesen wurden
- C Ableitung von Beurteilungskriterien („Zielvorgaben“ auf geringer Datenbasis)
- D Streichung aller Stoffe, deren Konzentrationen unter dem halben Wert der Beurteilungskriterien liegen

### 3. Information der Koordinationsgruppe

### 4. Abschließende Beurteilung (Arbeitsgruppe Gewässerqualität)

- A Ableitung von Zielvorgaben
- B Eingeschränkte Screening-Messungen an ausgewählten Messstellen zur Einteilung der Stoffe in Ergebnisgruppen
- C Festlegung von rheinrelevanten Stoffen: Stoffe sind dann rheinrelevant, wenn die Messwerte in die 1. oder 2. Ergebnisgruppe fallen (siehe Statusbericht Rhein 1990, Seite 101) d. h. deutlich über den Zielvorgaben, beziehungsweise in der Nähe der Zielvorgaben liegen.\*

\* In Zukunft können auch andere neue Vorstellungen zur Festlegung rheinrelevanter Stoffe maßgebend werden.

### 5. Plenarsitzung (nach der Koordinationsgruppe)

Genehmigung der Liste der rheinrelevanten Stoffe mit den Zielvorgaben

### 6. Folgearbeiten (Arbeitsgruppe Gewässerqualität)

- A Aufnahme der rheinrelevanten Stoffe in das IKS<sub>R</sub>-Messprogramm
- B Durchführung von regelmäßigen Ist-/Sollvergleichen

### Plenarsitzung (nach der Koordinationsgruppe)

Streichung von Stoffen, die nicht mehr rheinrelevant sind

### 7. Folgearbeiten (Arbeitsgruppe Emissionen)

- A Bewertung der Ergebnisse der Ist-/Sollvergleiche hinsichtlich der Ursachen
- B Feststellung der Notwendigkeit oder Möglichkeit einer Bestandsaufnahme der punktuellen und diffusen Einträge
- C Bestandsaufnahme ausgewählter Stoffe und Bewertung hinsichtlich erforderlicher Maßnahmen
- D Vorschläge für Maßnahmen

### Plenarsitzung (nach der Koordinationsgruppe)

Festlegung von Maßnahmen

**Abb. 2.1**  
Verfahren zur Erstellung der Liste der für den Rhein relevanten Stoffe der IKS<sub>R</sub>.

dynamische Liste der „für den Rhein relevanten Stoffe“ abgelöst. Zur eindeutigen Definition eines Stoffes als für den Rhein relevant wurde von der IKSR ein Ablaufschema für das Auswahlverfahren verbindlich festgelegt (Abb. 2.1). Die nach diesem Schema im Jahr 1999 als für den Rhein relevant erkannten Stoffe sind in der Tabelle 2.2 kenntlich gemacht. Für diese Stoffe sind Zielvorgaben erarbeitet worden. Die Stoffe wurden in das internationale Messprogramm 2000 aufgenommen. Ergibt die Auswertung des Messprogramms 2000 eine Überschreitung der Zielvorgaben, so werden die entsprechenden Stoffe als rheinrelevant eingestuft. Weitere Stoffe werden zur Zeit gemäß Ablaufschema hinsichtlich ihrer „Rhein-Relevanz“ geprüft.

Das am Rhein gewählte Auswahlverfahren für die chemischen Stoffe, die die Gewässergüte des Flusses gefährden, ist künftig an die entsprechenden Anforderungen der Wasserrahmenrichtlinie 2000/60/EG (WRRL) anzupassen. Die WRRL legt sogenannte prioritäre und prioritäre gefährliche Stoffe fest. Diese Stoffe werden europaweit mit einheitlichen Qualitätsnormen belegt. Die Kommission wird Vorschläge für Emissionskontrollen unterbreiten, die im Hinblick auf die prioritären gefährlichen Stoffe auf die Beendigung oder schrittweise Einstellung von Einleitungen, Emissionen und Verlusten innerhalb von höchstens 20 Jahren zielen. Solange einer dieser Stoffe in einem Gewässer die von der EG festgelegte Qualitätsnorm überschreitet, ist der gute chemische Zustand

nach WRRL nicht erreicht. Darüber hinaus fordert die WRRL zur Erreichung des guten ökologischen Zustandes, dass von den Mitgliedsstaaten für weitere synthetische und nicht-synthetische Stoffe, die in der Flussgebietseinheit in signifikanten Mengen eingeleitet werden, Qualitätsnormen von den Mitgliedsstaaten abgeleitet und eingehalten werden.

In den Tabellen 2.1 und 2.2 sind die verschiedenen angesprochenen Stofflisten definiert und gegenübergestellt.



### 3. Bewertungsgrundsätze

In Deutschland und Europa wurde in den vergangenen Jahren eine Vielzahl von Systemen entwickelt, mit deren Hilfe der Zustand der Fließgewässer bewertet werden soll. Während sich die in der Regel durch wissenschaftliche Auswertung vorhandener Toxizitäts- und Wirkungstests abgeleiteten Zielvorgaben nur selten unterscheiden, so unterscheiden sich doch die Art der Auswertung (Mittelwert-Betrachtung, Perzentil-Betrachtung) und die Einstufung der aggregierten Messdaten in Klassen.

#### 3.1 IKSR-Methode

Ein im deutschen Rheineinzugsgebiet seit langem praktiziertes Bewertungssystem ist die mit dem Aktionsprogramm Rhein eingeführte Zielvorgabenkonzeption der IKSR. Nach dieser Konzeption werden schutzgutbezogene Zielvorgaben (Trinkwasser, Aquatische Lebensgemeinschaften, Fische) je nach Stoff für die Kompartimente „Wasser“ oder „Schwebstoff“ festgelegt. Die Einhaltung der Zielvorgaben wird anhand von 90-Perzentil-Betrachtungen auf einer statistisch sicheren Datenbasis (in der Regel mindestens 13 Messungen pro Jahr) geprüft. Die Einstufung der so bewerteten aggregierten Zahlen erfolgt nach einem dreistufigen System<sup>3</sup> (s. Tab. 3.1). Ist die Bestimmungsgrenze größer als die Zielvorgabe, so erfolgt eine vorsorgliche Einstufung in Ergebnisgruppe 2.

#### 3.2 Artikel 16 und Anhang V der Wasserrahmenrichtlinie 2000/60/EG

(prioritäre und prioritäre gefährliche Stoffe, spezifische Schadstoffe)

Für die Bewertung des ökologischen Zustandes ist es notwendig, die in signifikanten Mengen in den Wasserkörper eingeleiteten Schadstoffe zu betrachten. Dies ergibt sich aus den normativen Begriffsbestimmungen der Wasserrahmenrichtlinie (WRRL), in Anhang V, physikalisch-chemische Komponenten.

Hiernach wird der „gute“ ökologische Zustand nur dann erreicht, wenn alle synthetischen und nicht-synthetischen Schadstoffe, die in signifikanten Mengen in den Wasserkörper eingeleitet werden, Umweltqualitätsnormen einhalten (s. Tab. 3.2). Die Umweltqualitätsnormen werden für diese Stoffe durch die Mitgliedsstaaten nach einem in der WRRL beschriebenen Verfahren festgelegt. Wenn die Umweltqualitätsnormen nicht eingehalten werden, ist der ökologische Zustand höchstens als mäßig einzustufen.

Ausschlaggebend für die Differenzierung zwischen einem „mäßigen“, „unbefriedigenden“ und „schlechten“ ökologischen Zustand sind in der Regel immer die biologischen Komponenten, wobei das jeweils am schlechtesten eingestufte biologische Merkmal die Güteklasse bestimmt. Umweltqualitätsnormen spielen dann

<sup>3</sup> Statusbericht Rhein 1990, IKSR.

### Ergebnisgruppen gemäß der Zielvorgaben- (ZV)-Klassifizierung der IKSR

Ergebnisgruppe	Farbe	Bewertung
1	rot	größerer zweifacher Wert der ZV
2	gelb	halber Wert der ZV bis zweifacher Wert der ZV bzw. ZV < Bestimmungsgrenze
3	hellgrün	kleiner halber Wert der ZV

**Tab. 3.1**  
Beschreibung der Einteilung in Ergebnisgruppen gemäß der Zielvorgaben- (ZV-) Klassifizierung der IKSR.

### Einfluss von Schadstoffkonzentrationen auf die Bewertung des ökologischen Zustandes nach 2000/60/EG

Einstufung des ökologischen Zustandes	Farbe	Bewertung
sehr gut	dunkelblau	Synthetische Schadstoffe: Konzentrationen nahe Null oder zumindest unter der Nachweisgrenze der allgemein gebräuchlichen fortgeschrittensten Analysetechnik.  Nicht-synthetische Schadstoffe: Konzentrationen bleiben in dem Bereich, der normalerweise bei Abwesenheit störender Einflüsse festzustellen ist (Hintergrundwerte)
gut	hellgrün	Konzentrationen nicht höher als die Umweltqualitätsnormen, die nach dem Verfahren gemäß 1.2.6 des Anhangs V der WRRL durch die Mitgliedsstaaten festgelegt werden; bei nicht-synthetischen Schadstoffen müssen die Umweltqualitätsnormen nicht so weit verringert werden, dass sie unter den Hintergrundwerten liegen.
mäßig	gelb	Die Einstufung hängt ausschließlich von den biologischen Qualitätskomponenten ab. Die Konzentrationen der spezifischen Schadstoffe gehen in die Darstellung nicht ein.
unbefriedigend	orange	
schlecht	rot	

**Tab. 3.2**  
Beschreibung der Berücksichtigung von Schadstoffkonzentrationen bei der Beschreibung des ökologischen Zustandes nach WRRL.

eine Rolle, wenn die Biologie gut und besser eingestuft wurde und mindestens eine Norm nicht eingehalten wird. Der ökologische Zustand ist dann trotz guter „Biologie“ nur mäßig.

Das in der EG-Wasserrahmenrichtlinie zur Bewertung des chemischen Zustandes festgelegte System ist zweistufig (s. Tab. 3.3). Der gute chemische Zustand ist dann erreicht, wenn alle prioritären und prioritären gefährlichen Stoffe die Qualitätsnorm einhalten. Die Einhaltung der Qualitätsnorm wird über den Mittelwert geprüft.

### 3.3 LAWA-Zielvorgabenkonzeption

In diesem Bericht wurde das gegenüber dem IKSR-Zielvorgabenkonzept differenziertere Bewertungssystem der LAWA zugrunde gelegt, weil zum aktuellen Zeitpunkt nur damit ein Vergleich mit den anderen Flussgebieten in Deutschland möglich ist.

#### 3.3.1 Allgemeines

Seit vielen Jahren ist die biologische Gewässergüteklassifikation (aufbauend auf dem Saprobien-system) der Länderarbeitsgemeinschaft Wasser (LAWA) etabliert. Seit 1975 wird sie alle 5 Jahre als Biologische Gewässergütekarte der Bundesrepublik Deutschland von der

LAWA publiziert<sup>4</sup>. Sie beschreibt anhand biologischer Indikatoren (Makrozoobenthos = wirbellose, mit dem bloßen Auge gerade noch erkennbare Tiere, die den Gewässerboden besiedeln) den Sauerstoffhaushalt der Fließgewässer, der entscheidend durch die Belastung mit organischen, unter Sauerstoffzehrung biologisch abbaubaren Wasserinhaltsstoffen geprägt wird (vgl. auch Kap. 5).

In Analogie zur biologischen Gewässergüteklassifikation wurde 1998 die ebenfalls 7-stufige chemische Gewässergüteklassifikation eingeführt. Die schematische Klasseneinteilung der chemischen Gewässergüte-Klassifikation ist in Tabelle 3.4 dargestellt.

Die Stoffkonzentrationen, die der Güteklasse I entsprechen, charakterisieren einen Zustand ohne anthropogene Beeinträchtigung. Die Güteklasse II repräsentiert die Einhaltung der Zielvorgabe. Diese ist dann gegeben, wenn im 90-Perzentil einer Jahresmessreihe mindestens die Güteklasse II oder besser (I-II bzw. I) eingehalten wird.

Für gefährliche Stoffe wird der Güteklasse II die jeweils strengste Zielvorgabe für die Schutzgüter „Aquatische Lebensgemeinschaften“, „Trinkwasserversorgung“, „Fischerei“, „Schwebstoffe und Sedimente“ und „Beregnung landwirtschaftlich genutzter Flächen“ zugeordnet. Die

<sup>4</sup> LAWA (Länderarbeitsgemeinschaft Wasser): Gewässergüteatlas der Bundesrepublik Deutschland – Biologische Gewässergütekarte 1995, Berlin 1996.

### Klassifizierung des chemischen Zustandes nach WRRL

chemischer Zustand	Farbe	Bewertung
gut	dunkelblau	Qualitätsnorm für jeden PS und PGS eingehalten (Mittelwert)
nicht gut	rot	Qualitätsnorm von mindestens einem PS oder PGS nicht eingehalten (Mittelwert)

**Tab. 3.3**  
Beschreibung der Klassifizierung des chemischen Zustandes nach WRRL.

### Chemische Gewässergüteklassifikation nach LAWA

Güteklasse	Farbe	Bezeichnung
I	dunkelblau	anthropogen unbelastet: Geogener Hintergrundwert (Naturstoffe) bzw. „Null“ (Xenobiotika)
I-II	hellblau	sehr geringe Belastung: bis halber Wert der Zielvorgabe
II	grün	mäßige Belastung: Einhaltung der Zielvorgabe
II-III	hellgrün	deutliche Belastung: bis zweifacher Wert der Zielvorgabe
III	gelb	erhöhte Belastung: bis vierfacher Wert der Zielvorgabe
III-IV	orange	hohe Belastung: bis achtfacher Wert der Zielvorgabe
IV	rot	sehr hohe Belastung: größer achtfacher Wert der Zielvorgabe

**Tab. 3.4**  
Beschreibung der chemischen Gewässergüteklassifikation nach LAWA.

Ableitung dieser Werte erfolgt auf der Basis einer Konzeption des Bund/Länder-Arbeitskreises „Gefährliche Stoffe – Qualitätsziele für oberirdische Gewässer“ (BLAK QZ)<sup>5</sup>. Diese Arbeiten werden seit 1994 von der LAWA fortgeführt. Für alle anderen Kenngrößen (z. B. Nährstoffe) wird der Güteklasse II ein aus den bisherigen Bewertungsansätzen der Bundesländer resultierender Wert zugeordnet.

Die Klassifizierung in weitere Güteklassen (II-III, III, III-IV, IV) dient unter anderem dem Ziel, auch bei nur langfristigen Konzentrationsminderungen Trends zu veranschaulichen. Die Klassenobergrenzen der Klassen bis III-IV ergeben sich in der Regel aus der Multiplikation des Zielvorgabewertes mit dem Faktor 2 in dem siebenstufigen System. Die Güteklasse I-II weist in der Regel den halben Wert der Zielvorgabe bzw. der Güteklasse II auf, die Güteklasse IV einen größer achtfachen Wert<sup>6</sup>.

Die Werte der LAWA-Zielvorgaben werden vorraussichtlich den zukünftigen Werten der Qualitätsnormen der WRRL annähernd entsprechen, da das Ableitungsverfahren zum Schutz aquatischer Lebensgemeinschaften weitgehend identisch ist. Überwachungswert ist bei der WRRL allerdings der Mittelwert, bei den LAWA-Zielvorgaben in der Regel das 90-Perzentil. Die Qualitätsnormen der WRRL stellen demnach in der Regel nicht ganz so hohe Anforderungen an die Gewässergüte, sie sind dafür aber rechtlich verbindlich.

Die Zielvorgaben der LAWA und – soweit vorhanden – die Klassifizierungsgrenzen sind in Tabelle 3.5 zusammenfassend dargestellt. Im rechten Teil der Tabelle ist angegeben, ob der jeweilige Stoff in den Listen der prioritären bzw. prioritären gefährlichen Stoffe nach WRRL bzw. der rheinrelevanten Stoffe der IKSR aufgeführt ist. In der letzten Spalte der Tabelle sind zum Vergleich – ebenfalls soweit vorhanden – die Zielvorgaben der IKSR angeführt.

### 3.3.2 Schwermetalle

Die in der Wasserphase auftretenden Schwermetallgesamtkonzentrationen werden in erheblichem Maße vom Schwebstoffgehalt beeinflusst, da sich Schwermetalle in Schwebstoffen anreichern. Bei hohen Schwebstoffgehalten treten somit generell erhöhte Schwermetallkonzentrationen auf, die zum Teil auf den natürlichen Schwermetalleintrag zurückgeführt werden können. Die vorliegende anthropogene Belastung kann somit über Gesamtbestimmungen nur näherungsweise erfasst werden. In den gängigen Überwachungsprogrammen werden neuerdings deshalb vorrangig Bestimmungen der spezifischen Schwermetallbelastung des suspendierten partikulären Materials (Schwebstoff) durchgeführt, die – da unabhängig vom Schwebstoffgehalt in der Wasserphase – eine wesentlich zuverlässigere Abschätzung des Belastungspotenzials erlauben. Im Rahmen von Arbeiten der LAWA wurden für die Schutzgüter „Aquatische Lebensgemeinschaften“ und

<sup>5</sup> LAWA (Länderarbeitsgemeinschaft Wasser): Zielvorgaben zum Schutz oberirdischer Binnengewässer, Band I, Teil I: Konzeption zur Ableitung von Zielvorgaben zum Schutz oberirdischer Binnengewässer vor gefährlichen Stoffen, Teil II: Erprobung der Zielvorgaben von 28 gefährlichen Wasserinhaltsstoffen in Fließgewässern, Berlin 1997.

„Schwebstoffe/Sedimente“ daher Zielvorgaben für Schwebstoffe erarbeitet. Als Überwachungswert wird hier das 50-Perzentil (ersatzweise der Mittelwert oder der Maximalwert) herangezogen, da das Gefährdungspotenzial aus der mittleren Belastung im Sediment resultiert. Die Zielvorgaben für die Schutzgüter „Trinkwasserversorgung“, „Fischerei“ und „Beregnung landwirtschaftlicher Flächen“ wurden hingegen für die Wasserphase abgeleitet und werden dem entsprechend mit Gesamtkonzentrationen im Wasser verglichen (90-Perzentile).

Für in der Natur vorkommende Stoffe wie Schwermetalle erhält die Güteklasse I den geogenen Hintergrundwert, während für Güteklasse II als Obergrenze der Wert der Zielvorgabe für das betrachtete Schutzgut herangezogen wird.

### 3.3.3 Nährstoffe, Salze und Summenkenngrößen

Auch Nährstoffe und Salze kommen in der Natur vor. Dem entsprechend erhält die Güteklasse I den geogenen Hintergrundwert, während die Güteklasse II durch einen aus den bisherigen Bewertungsansätzen der Bundesländer resultierenden Wert definiert wird, der sämtliche Schutzgüter (z. B. aquatische Lebensgemeinschaften und Trinkwasserversorgung) sowie allgemeine Gewässerschutzkriterien (z. B. Grundwasserschutz, Korrosionsschutz) berücksichtigt (Zielvorgabe). Als Überwachungswert wird i. d. R. das 90-Perzentil herangezogen.

### 3.3.4 Organische Spurenstoffe und Pflanzenschutzmittel

Organische Spurenstoffe sowie Pflanzenschutzmittel (PSM) sind klassische Produkte der chemischen Industrie. Sie kommen natürlich nicht vor und gelangen über Produktionsabwässer oder durch unsachgemäße Anwendung in die Gewässer. In der chemischen Gewässergüteklassifikation charakterisiert deshalb die Güteklasse I einen Zustand ohne anthropogene Beeinträchtigung, während die Güteklasse II durch eine aus den bisherigen Bewertungsansätzen der Bundesländer resultierende LAWA-Zielvorgabe definiert wird, die die Schutzgüter aquatische Lebensgemeinschaften und Trinkwasserversorgung, aber auch die Kontamination von Fischen als Lebensmittel berücksichtigt. Als Überwachungswert wird auch hier das 90-Perzentil herangezogen.

Für Pflanzenschutzmittel wurden Zielvorgaben für das Schutzgut „Trinkwasserversorgung“ in Höhe von 0,1 µg/l je Wirkstoff bereits 1997 verbindlich beschlossen<sup>7</sup>. Ferner wurden für das Schutzgut „aquatische Lebensgemeinschaften“ vom Umweltbundesamt abgeleitete Zielvorgaben von der LAWA in 2000 nach einer umfassenden Erprobung beschlossen. Die Resultate der Erprobung werden derzeit (Anfang 2001) von der Umweltminister- und der Agrarminister-Konferenz (UMK bzw. AMK) diskutiert. Eine weitere Einteilung in Gewässergüteklassen wurde bislang nicht vorgenommen.

<sup>6</sup> LAWA (Länderarbeitsgemeinschaft Wasser): Zielvorgaben zum Schutz oberirdischer Binnengewässer II (Schwermetalle) 1997b.

<sup>7</sup> LAWA (Länderarbeitsgemeinschaft Wasser): Zielvorgaben zum Schutz oberirdischer Binnengewässer III (Wirkstoffe in Bioziden und Pflanzenbehandlungsmitteln für trinkwasserrelevante oberirdische Binnengewässer), Kulturbuchverlag Berlin 1998b.

Zielvorgaben und Gewässergüteklassifikation nach LAWA

Tab. 3.5

Stoffname	Schutzgut	I	I-II	II	II-III	III	III-IV	IV	PGS WRRL	PS WRRL	RRS	ZV IKSR
<b>Schwermetalle und Arsen</b> mg/kg Schwebstoff												
Quecksilber	S	≤ 0,2	≤ 0,4	≤ 0,8	≤ 1,6	≤ 3,2	≤ 6,4	> 6,4	X	X	X	0,5
Cadmium	A	≤ 0,3	≤ 0,6	≤ 1,2	≤ 2,4	≤ 4,8	≤ 9,6	> 9,6	X	X	X	1
Chrom	S	≤ 80	≤ 90	≤ 100	≤ 200	≤ 400	≤ 800	> 800			X	100
Kupfer	S	≤ 20	≤ 40	≤ 60	≤ 120	≤ 240	≤ 480	> 480			X	50
Nickel	S	≤ 30	≤ 40	≤ 50	≤ 100	≤ 200	≤ 400	> 400		X	X	50
Zink	S	≤ 100	≤ 150	≤ 200	≤ 400	≤ 800	≤ 1600	> 1600			X	200
Blei	A/S	≤ 25	≤ 50	≤ 100	≤ 200	≤ 400	≤ 800	> 800	(X)*	X	X	100
Arsen	S										X	40
<b>Organische Mikroverunreinigungen µg/l</b> Pestizide und Pflanzenschutzmittel												
Alachlor										X		
Atrazin	T			≤ 0,1					(X)*	X	X	0,1
Azinphos-ethyl	T			≤ 0,1								0,1
Azinphos-methyl	A			≤ 0,01							X	0,001
Bentazon				≤ 0,1								0,1
Carbofuran	T											
Chlorfenvinphos										X		
Chloridazon	T			≤ 0,1								
Chlorpyrifos									(X)*	X		
DDT je												0,001
DDE je												0,001
DDD je												0,001
Diazinon												
Dichlorprop	T			≤ 0,1								
Dichlorvos	A			≤ 0,0006							X	0,0007
Diuron	A			≤ 0,05					(X)*	X	(X)*	
Aldrin												0,001
Dieldrin												0,001
Endrin												0,001
Isodrin												0,001
Dimethoat	T			≤ 0,1								
Dinoterb												
Disulfoton												
Endosulfan	A			≤ 0,005					(X)*	X	X	0,001
Fenitrothion	A			≤ 0,009							X	0,001
Fenthion	A			≤ 0,004							X	0,007
α-HCH												0,1
β-HCH												0,1
δ-HCH												0,1
γ-HCH (Lindan)	T			≤ 0,1					X	X		0,002
Isoproturon	T			≤ 0,1					(X)*	X		
Linuron	T			≤ 0,1								
Malathion	A			≤ 0,02							X	0,02
Metamitron												
Metazachlor												
Metolachlor	T			≤ 0,1								
Mevinphos												
Parathion-ethyl	A			≤ 0,005							X	0,0002
Parathion-methyl	A			≤ 0,02							X	0,01
Pentachlorphenol												0,1
Pirimicarb												
Prometryn	T			≤ 1								
Propiconazol												
Pyrazophos												
Simazin	A/T			≤ 0,1					(X)*	X	X	0,06
Triazophos	A			≤ 0,03								
Trifluralin	A			≤ 0,03					(X)*	X	X	0,002
Tolclofosmethyl												
<b>Organozinnverbindungen</b>												
Dibutylzinnvb. (OZK)											X	0,8
Tributylzinnvb. (OZK)				≤ 0,0001					X	X	X	0,001
Triphenylzinnvb. (OZK)				≤ 0,0005							X	0,005
Tetrabutylzinn (OZK)											X	0,001

**Schutzgut**  
**A** Aquatische Lebensgemeinschaften  
**T** Trinkwasserversorgung  
**F** Fische  
**S** Schwebstoff/Sediment

 Gewässergüteklasse II Zielvorgabe eingehalten

**PGS WRRL** Prioritärer gefährlicher Stoff gem. EG-Wasser-rahmenrichtlinie  
**PS WRRL** Prioritärer Stoff gem. EG-Wasser-rahmenrichtlinie  
**RRS** rheinrelevanter Stoff gem. IKSR  
**ZVIKSR** Zielvorgabe der IKSR

\* noch zu prüfende PGS

Zielvorgaben und Gewässergüteklassifikation nach LAWA

Stoffname	Schutzgut	I	I-II	II	II-III	III	III-IV	IV	PGS WRRL	PS WRRL	RRS	ZV IKSR
<b>Leichtflüchtige Kohlenwasserstoffe</b>												
Dichlormethan	T	*0*	≤ 0,5	≤ 1	≤ 2	≤ 4	≤ 8	> 8		X		
Trichlormethan	A	*0*	≤ 0,4	≤ 0,8	≤ 1,6	≤ 3,2	≤ 6,4	> 6,4		X		
1,2-Dichlorethan	T	*0*	≤ 0,5	≤ 1	≤ 2	≤ 4	≤ 8	> 8		X		1,0
1,1,1-Trichlorethan	T	*0*	≤ 0,5	≤ 1	≤ 2	≤ 4	≤ 8	> 8				1,0
Trichlorethen	T	*0*	≤ 0,5	≤ 1	≤ 2	≤ 4	≤ 8	> 8				1,0
Tetrachlorethen	T	*0*	≤ 0,5	≤ 1	≤ 2	≤ 4	≤ 8	> 8				1,0
Tetrachlormethan	T	*0*	≤ 1,5	≤ 3	≤ 6	≤ 12	≤ 24	> 24				1,0
Benzol										X		2,0
<b>Mittel- bis schwerflüchtige Kohlenwasserstoffe</b>												
C <sup>10-13</sup> Chloralkane									X	X		
2-Chloranilin	T	*0*	≤ 0,5	≤ 1	≤ 2	≤ 4	≤ 8	> 8				0,1
3-Chloranilin	T	*0*	≤ 0,05	≤ 0,1	≤ 0,2	≤ 0,4	≤ 0,8	> 0,8				0,1
4-Chloranilin	T	*0*	≤ 0,025	≤ 0,05	≤ 0,1	≤ 0,2	≤ 0,4	> 0,4			X	0,05
3,4-Dichloranilin	T	*0*	≤ 0,05	≤ 0,1	≤ 0,2	≤ 0,4	≤ 0,8	> 0,8			X	0,1
Diethylhexylphthalat									(X)*	X		
1-Chlor-2-Nitrobenzol	T	*0*	≤ 0,5	≤ 1	≤ 2	≤ 4	≤ 8	> 8				1,0
1-Chlor-3-Nitrobenzol	T	*0*	≤ 0,5	≤ 1	≤ 2	≤ 4	≤ 8	> 8				1,0
1-Chlor-4-Nitrobenzol	T	*0*	≤ 0,5	≤ 1	≤ 2	≤ 4	≤ 8	> 8				1,0
1,2,4-Trichlorbenzol(e)	T	*0*	≤ 0,5	≤ 1	≤ 2	≤ 4	≤ 8	> 8	(X)*	X		je 0,1
2-Chlortoluol												1,0
4-Chlortoluol												1,0
Hexachlorbenzol	F	*0*	≤ 0,0005	≤ 0,001	≤ 0,002	≤ 0,004	≤ 0,008	> 0,008	X	X	X	0,001
Hexachlorbutadien	A	*0*	≤ 0,25	≤ 0,5	≤ 21	≤ 2	≤ 4	> 4	X	X		0,5
Pentachlorbenzol									X	X		
Pentachlorphenol									(X)*	X		
4-para-Nonylphenol									X	X		
para-tert-Octylphenol									(X)*	X		
PCB-28											X	
PCB-52											X	0,0001
PCB-101											X	0,0001
PCB-138											X	0,0001
PCB-153											X	0,0001
PCB-180											X	0,0001
Dioxine												
<b>Sonstige Mikroverunreinigungen</b>												
Anthracen									(X)*	X		
Naphtalin									(X)*	X		
Benzo(a)pyren											(X)*	
Fluoranthen										X	X	
PAK (Benzo(a)pyren, Benzo(b)fluoranthren, Benzo(k)fluoranthren, Benzo(ghi)perylene, Indeno(1,2,3-cd)pyren)									X	X		
PAK (Benzo(b)fluoranthren, Benzo(k)fluoranthren, Benzo(ghi)perylene, Indeno(1,2,3-cd)pyren)												
Bromierte Diphenylether									X	X		
Phosphorsäure-triphenylester												
<b>Nährstoffe, Salze, organische Summenkenngößen mg/l</b>												
AOX		*0*	≤ 0,5	≤ 25	≤ 50	≤ 100	≤ 200	> 200			X	50
ortho-Phosphat-P			≤ 0,02	≤ 0,04	≤ 0,1	≤ 0,2	≤ 0,4	≤ 0,8	> 0,8			
Gesamt-Phosphor (P)			≤ 0,05	≤ 0,08	≤ 0,15	≤ 0,3	≤ 0,6	≤ 1,2	> 1,2		X	0,15
Ammonium-Stickstoff			≤ 0,04	≤ 0,1	≤ 0,3	≤ 0,6	≤ 1,2	≤ 2,4	> 2,4		X	0,2
Gesamt-N			≤ 1	≤ 1,5	≤ 3	≤ 6	≤ 12	≤ 24	> 24			
Nitrat-N			≤ 1	≤ 1,5	≤ 2,5	≤ 5	≤ 10	≤ 20	> 20			
Nitrit-N			≤ 0,01	≤ 0,05	≤ 0,1	≤ 0,2	≤ 0,4	≤ 0,8	> 0,8			
Sauerstoffgehalt			> 8	> 8	> 6	> 5	> 4	> 2	≤ 2			
Chlorid			≤ 25	≤ 50	≤ 100	≤ 200	≤ 400	≤ 800	> 800			
Sulfat			≤ 25	≤ 50	≤ 100	≤ 200	≤ 400	≤ 800	> 800			
TOC			≤ 2	≤ 3	≤ 5	≤ 10	≤ 20	≤ 40	> 40			

Tab. 3.5 Fortsetzung

## 4 Chemisch-physikalische Kenngrößen

### 4.1 Überwachung und Reduzierung der Emissionen

Die **punktförmigen** Emissionen im deutschen Rheineinzugsgebiet wurden vorwiegend dadurch reduziert, dass die in den neunziger Jahren verabschiedeten bzw. revidierten Mindestanforderungen an das Einleiten von Abwasser in die Gewässer in den branchenspezifischen Anhängen der Abwasserverwaltungsvorschriften bzw. der Abwasserverordnung vom 21. März 1997 umgesetzt wurden. Für die Umsetzung dieser Mindestanforderungen in die Einleitgenehmigungen vor Ort sind die Länderbehörden verantwortlich. Sie legen zusätzlich Fristen für die Umsetzung für bestehende Einleitungen fest.

Ein weniger einheitliches Bild ergibt sich für die nicht-punktförmigen (**diffusen**) Einleitungen. Diffuse Einleitungen sind Einträge von Stoffen, die über die atmosphärische Deposition, Erosion, Drainage, Oberflächenabfluss, Hofabläufe und Abdrift, die Schifffahrt oder im Falle von Niederschlagsereignissen über die Trennkanalisation oder die Regenüberläufe der Mischkanalisation in die Gewässer gelangen. Die Reduzierung dieser Einträge erfordert die intensive Koordinierung verschiedener Politikbereiche.

Eine hervorragende Übersicht über die Entwicklung der Reduzierung der Emissionen im deutschen und gesamten Rheineinzugsgebiet hat sich infolge der Bestandsaufnahmen der IKSR für die Jahre 1985, 1990, 1992 und 1996 ergeben. Die Bestandsaufnahmen stellen einen

wichtigen Beitrag zur Erfolgskontrolle des „Aktionsprogramms Rhein“ dar. Zusätzlich ergänzen sie die Überwachung der Einleitungen vor Ort durch eine „Gesamtschau“ auf der Ebene des Flusseinzugsgebiets. Die Ergebnisse der Bestandsaufnahme 1996 für das deutsche Rheineinzugsgebiet lassen sich qualitativ in folgender Weise zusammenfassen:

1. Die Stoffe bzw. Stoffgruppen Trichlormethan, Chloraniline und AOX, deren punktuelle Einleitungen zwischen 1985 und 1996 bereits um mehr als 90 % verringert wurden, werden hauptsächlich über punktförmige Quellen eingeleitet.
2. Ausschließlich aus diffusen Einträgen gelangen die Pflanzenschutzmittelwirkstoffe Dichlorvos (10-50 kg/a), Parathionethyl (100-500 kg/a), Parathionmethyl (10-100 kg/a) und Trifluralin (100-500 kg/a) in die Gewässer. Bei den Tributylzinnverbindungen (500-1000 kg/a) stammen die Einleitungen zum größten Teil aus diffusen Quellen und bei Bentazon (500-1000 kg/a) ist der Anteil aus diffusen Quellen dominierend. Fenthion (10-40 kg/a) weist nur geringe Einleitungen zu etwa gleichen Teilen aus punktförmigen und diffusen Quellen auf.
3. Für die Schwermetalle Quecksilber, Cadmium, Kupfer, Zink, Blei, Chrom und Nickel konnten die punktförmigen Einleitungen seit 1985 um 74 bis 95 % vermindert werden. Der Anteil an den diffusen Einträgen beträgt bei allen Schwermetallen inzwischen mehr als 50 %.

4. Die Einträge von Gesamtphosphor haben zwischen 1985 und 1996 im deutschen Rheineinzugsgebiet um 68 % abgenommen. Dies ist vorwiegend auf die Reduzierungen bei den punktförmigen industriellen und kommunalen Einleitungen im Rahmen der Einführung phosphatfreier Wasch- und Reinigungsmittel sowie der Phosphorelimination gemäß den Abwasservorschriften zu § 7a WHG (Wasserhaushaltsgesetz) zurückzuführen.

Hierdurch hat sich der relative Anteil der diffusen Emissionen, vorwiegend Einträge durch Erosion, aber auch Einträge über Drainagen, Trennkana- lisation und Regenüberläufe, auf ca. 54 % erhöht.

5. Die Reduktion der Einträge von Gesamtstickstoff gegenüber dem Jahr 1985 beläuft sich auf 34 %, die sich im Wesentlichen auf die Reduzierung der Einträge aus punktuellen Quellen insbesondere von industriellen Einleitungen stützt. Trotz der großen Erfolge bei den punktuellen Quellen wurde das Reduktionsziel in Höhe von 50 % für Stickstoff noch nicht erreicht. Die Stickstoffeinträge werden im deut- schen Rheineinzugsgebiet von den dif- fusen Einträgen mit 53 % der Gesamt- einträge (ohne Berücksichtigung der Hintergrundbelastung) dominiert. Der größte Teil hiervon wird über Drainagen und das Grundwasser in die Ober- flächengewässer eingebracht. Die langjährige Verzögerung zwischen den Reduzierungsmaßnahmen in der Landwirtschaft und den Effekten auf

die Einträge über Drainage- und Grundwasser in das Rheineinzugsge- biet hat zur Folge, dass die Schätzung dieser Einträge für die Überprüfung der Reduzierungsmaßnahmen in der Landwirtschaft zu wenig exakt ist. Ein geeignetes, die aktuellen Eintragsan- forderungen besser widerspiegelndes Instrument wäre zum Beispiel die Ermittlung der Änderungen der Nähr- stoffüberschüsse.

Die abgeschätzten Reduzierungen, die im Übrigen plausibel mit den gemessenen Frachten im Rhein sind, zeigen, dass im deutschen Rheineinzugsgebiet prozentual die diffusen Einträge insbesondere bei den Schwermetallen und den Nährstoffen an Bedeutung gewonnen haben. Reduk- tionsmaßnahmen zur Minderung der dif- fusen Einträge sind nicht nur im wasser- wirtschaftlichen Bereich (z. B. Bau von Regenwasserbehandlungsanlagen und Regenüberlaufbecken sowie verstärkte Infiltration von unverschmutztem Regen- wasser), sondern auch in anderen Poli- tikbereichen, wie z. B. der Landwirtschaft (u. a. Abbau der Nährstoffüberschüsse, Verhinderung von Erosion, Reduktion des Eintrages von Pflanzenschutzmitteln über Hofabläufe, Vermeidung schwerme- tallreicher Futter- und Düngemittel), dem Verkehr (Schifffahrt, Straßenverkehr), der Luftreinhaltung (atmosphärische Deposi- tion) sowie den bau- und stoffbezogenen Bereichen (z. B. Reduzierung des Eintra- ges von Kupfer aus seiner Verwendung für Trinkwasserleitungen und Dächer), durchzuführen.

## 4.2 Überwachung der Immissionen

### 4.2.1 Allgemeines

Die chemisch-physikalische Beschaffenheit des Rheins hat sich in den letzten Jahrzehnten durch Maßnahmen der Abwassersanierung nachhaltig verbessert (vgl. Kap. 4.1). Aus der ehemaligen „Kloake Europas“ ist wieder ein Strom geworden, der einer ständig wachsenden Anzahl von Gewässerorganismen eine ausreichende Lebensgrundlage bietet. Auch die ersten Lachse fanden sich nach und nach wieder ein. Diese Fortschritte konnten über die Jahre durch eine sorgfältige Immissionsüberwachung, d. h. eine Messung aller relevanten Kenngrößen im Flusswasser dokumentiert werden, die nicht zuletzt auch als ständige Überprüfung der in der Emissionsüberwachung angewandten Instrumente zu verstehen ist. In diesem Kapitel soll nun der erreichte Gewässerzustand anhand ausgewählter chemisch-physikalischer Kenngrößen beschrieben und die wichtigsten Entwicklungen sollen aufgezeigt werden. Zur Bewertung wird das Klassifikationssystem der LAWA (siehe Kap. 3) herangezogen.

Der aktuelle Belastungszustand des Rheins und seiner großen Nebengewässer wird für den Berichtszeitraum 1996-1999 anhand der ermittelten Konzentrationen dargestellt. In den Diagrammen sind die für die Bewertung wichtigen 90-Perzentile (Sauerstoffgehalt als 10-Perzentile, Schwermetallgehalte in Schwebstoffen als 50-Perzentile) mit Farbbändern hinterlegt, so dass eine schnelle Übersicht über das Belastungsniveau ermöglicht wird.

Zusätzlich werden zum Aufzeigen der Langzeittrends für ausgewählte Kenngrößen die Transporte des Rheins dargestellt, wobei in der Regel die Werte an der deutsch-niederländischen Grenze, in Ausnahmefällen auch Werte anderer Messstellen herangezogen wurden. Hierbei muss jedoch beachtet werden, dass die Transporte natürlich vorkommender Stoffe (wie z. B. Kohlenstoffverbindungen, Nährstoffe, Schwermetalle, etc.) zu einem durchaus erheblichen Anteil durch das Abflussgeschehen beeinflusst werden können.

Wie in Kap. 3 schon dargestellt, ist das Einhalten der jeweiligen Zielvorgabe mit der Chemischen Gewässergüteklasse II der LAWA gleichzusetzen. Die Tabelle 4.1 gibt einen Überblick über die Substanzen, die im Berichtszeitraum an einer oder mehreren Messstellen Werte oberhalb der Zielvorgaben aufwiesen. Der rechte Teil der Tabelle gibt einen vergleichbaren Überblick über die Verhältnisse an den Mündungen der wichtigsten Nebenflüsse. Aus den beiden Abbildungen wird unter anderem auch deutlich, dass das Deutsche Untersuchungsprogramm Rhein (DUR) regelmäßig den aktuellen Erfordernissen angepasst wird. Die positive Entwicklung bei einer Reihe von organischen Mikroverunreinigungen führte somit dazu, dass sie 1999 aus dem Untersuchungsprogramm gestrichen werden konnten.

Chemische Gewässergüte (nach LAWA 1998 bzw. LAWA 2001) an den DUR-Messstellen entlang des Rheins und an den Mündungen der Nebenflüsse

Tab. 4.1

Messjahr	1996							1997							1998							1999																	
	1	2	3	4	5	6	7	1	2	3	4	5	6	7	1	2	3	4	5	6	7	1	2	3	4	5	6	7	8	10	14	8	10	14	8	10	14	8	10
<b>Allgemeine Leitkenngößen</b>																																							
Sauerstoffgehalt	[Color-coded cells]																																						
<b>Nährstoffe</b>																																							
Ammonium-Stickstoff	[Color-coded cells]																																						
Nitrit-Stickstoff	[Color-coded cells]																																						
Nitrat-Stickstoff	[Color-coded cells]																																						
Gesamt-Stickstoff	[Color-coded cells]																																						
ortho-Phosphat-Phosphor	[Color-coded cells]																																						
Gesamt-Phosphor	[Color-coded cells]																																						
<b>Summen-Kenngößen</b>																																							
TOC	[Color-coded cells]																																						
AOX	[Color-coded cells]																																						
<b>Mineralstoffe</b>																																							
Chlorid	[Color-coded cells]																																						
Sulfat	[Color-coded cells]																																						
<b>Leichtflüchtige Stoffe</b>																																							
1,2-Dichlorethan	[Color-coded cells]																																						
1,1,1-Trichlorethan	[Color-coded cells]																																						
Trichlorethan	[Color-coded cells]																																						
Trichlormethan	[Color-coded cells]																																						
Tetrachlorethan	[Color-coded cells]																																						
Tetrachlormethan	[Color-coded cells]																																						
<b>Schwerflüchtige Stoffe</b>																																							
Hexachlorbutadien	[Color-coded cells]																																						
1,4-Dichlorbenzol	[Color-coded cells]																																						
1,2,3-Trichlorbenzol	[Color-coded cells]																																						
1,2,4-Trichlorbenzol	[Color-coded cells]																																						
1,3,5-Trichlorbenzol	[Color-coded cells]																																						
1-Chlor-2-Nitrobenzol	[Color-coded cells]																																						
1-Chlor-4-Nitrobenzol	[Color-coded cells]																																						
2-Chloranilin	[Color-coded cells]																																						
3-Chloranilin	[Color-coded cells]																																						
4-Chloranilin	[Color-coded cells]																																						
3,4-Dichloranilin	[Color-coded cells]																																						
Nitrobenzol	[Color-coded cells]																																						
2-Nitrotoluol	[Color-coded cells]																																						
HCB (aus Schwebstoff berechnet)	[Color-coded cells]																																						
<b>Schwermetalle (Schwebstoff)</b>																																							
Blei	[Color-coded cells]																																						
Cadmium	[Color-coded cells]																																						
Chrom	[Color-coded cells]																																						
Kupfer	[Color-coded cells]																																						
Nickel	[Color-coded cells]																																						
Quecksilber	[Color-coded cells]																																						
Zink	[Color-coded cells]																																						

Belastung

- I anthropogen unbelastet
- I-II sehr gering
- II mäßig (Zielvorgabe)
- II-III deutlich

- III erhöht
- III-IV hoch
- IV sehr hoch
- A\* vorläufige Einstufung, da Bestimmungsgrenze über der Zielvorgabe

- 1 Öhningen/Rhein
- 2 Vogelgrün/Rhein
- 3 Karlsruhe/Rhein
- 4 Mainz/Rhein

- 5 Koblenz/Rhein
- 6 Bad Honnef/Rhein
- 7 Kleve-Bimmen/Rhein
- 8 Mannheim/Neckar

- 10 Bischofsheim/Main
- 14 Koblenz/Mosel

#### 4.2.2 Wassertemperatur

Die Wassertemperatur hat einen erheblichen Einfluss auf die Gewässerbeschaffenheit, da sie nahezu alle physikalischen, chemischen und biologischen Vorgänge im Gewässer beeinflusst. Höhere Wassertemperaturen führen beispielsweise zu einer verringerten Löslichkeit von Sauerstoff im Wasser. Gleichzeitig werden biochemische Umwandlungsprozesse durch höhere Wassertemperaturen beschleunigt, so dass der Sauerstoff- und Nährstoffhaushalt stark beeinflusst wird.

Natürlicherweise wird der Jahresrhythmus der Temperatur in den Gewässern durch den Jahresgang der Sonnenstrahlung und durch das meteorologische Geschehen bestimmt. In den großen Fließgewässern können jedoch Kühlwasserreinleitungen von Kraftwerken und bestimmter Industrie- und Gewerbezweige zu einer spürbaren Erhöhung der Gewässertemperatur führen.

#### **Aktuelle Situation:**

Die Wassertemperatur des Rheins liegt im Jahresmittel zwischen etwa 12 °C und 16 °C. Dabei ist der Strom im nördlichen Oberrheinabschnitt am wärmsten. Dies mag zum einen an den dort besonders gehäuft industriellen und über Kraftwerke eingeleiteten Ab- und Kühlwässern liegen. Andererseits weist das Oberrheingebiet klimatisch bedingt auch besonders hohe durchschnittliche Lufttemperaturen auf, die sicherlich auch Auswirkungen auf die Wassertemperatur haben. Unterhalb von Mainz, wo es dann keine großen Kraftwerke mehr gibt, sinkt die Wassertemperatur wieder leicht.

#### **Langjährige Entwicklung:**

Die mittlere Wassertemperatur ist seit den 60er Jahren recht konstant. Betrachtet man jedoch die maximalen Wassertemperaturen, die im Hochsommer gemessen werden, fällt ein Aufwärtstrend auf. Dieser ist besonders an der Messstelle Koblenz/Rhein ausgeprägt, wo die Einflüsse von industriellen Einleitungen oder Kühlwässern aus Kraftwerken besonders gering sind. Über einen Zusammenhang mit Klimaveränderungen ließe sich nur spekulieren, zumal ein entsprechender Trend bei den maximalen Lufttemperaturen in Koblenz nicht festzustellen ist.

Wassertemperatur am Rhein, Jahresmittelwerte

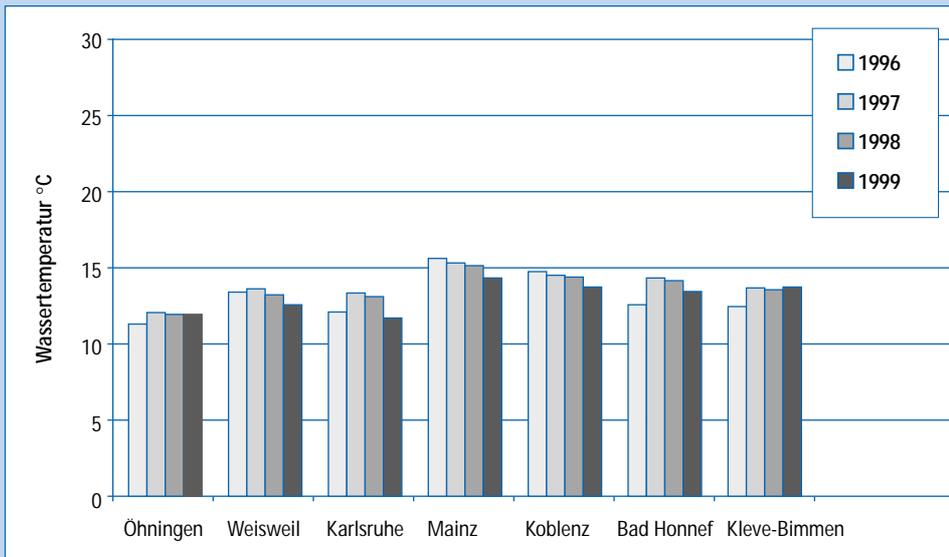


Abb. 4.2.1 Wassertemperatur (Jahresmittel) im Rhein 1996-1999.

Entwicklung der maximalen Wassertemperatur (höchstes Tagesmittel) im Rhein bei Koblenz

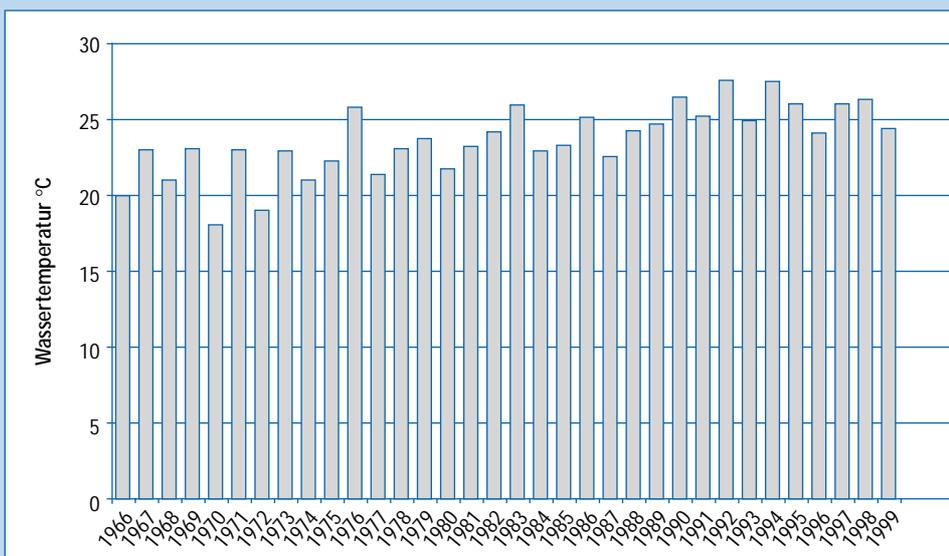


Abb. 4.2.2 Entwicklung der Wassertemperaturen (maximale Tagesmittelwerte) an der Messstelle Koblenz/Rhein (Rhein-km 590,3).

#### 4.2.3 Sauerstoffzehrende Belastungen

##### 4.2.3.1 Sauerstoffgehalt

Der Sauerstoffgehalt wird primär durch die Belastung mit sauerstoffzehrenden Stoffen beeinflusst. Durch den mikrobiellen Abbau organischer Verbindungen und der im Wesentlichen bei Wassertemperaturen über 15 °C stattfindenden Oxidation von Ammonium zu Nitrat, wird Sauerstoff in den Gewässern verbraucht. Besonders stark wirkt sich dies bei langsam strömenden bzw. aufgestauten Gewässerstrecken aus, denn dort kann ein eventuell auftretendes Sauerstoffdefizit auf Grund mangelnder Turbulenz nur ungenügend durch eine Sauerstoffaufnahme aus der Luft ausgeglichen werden. Von Bedeutung ist dies insbesondere für die im Vergleich zum Rhein in der Regel höher belasteten und zudem staugeregelten Zuflüsse Neckar, Main und Mosel.

##### **Aktuelle Situation:**

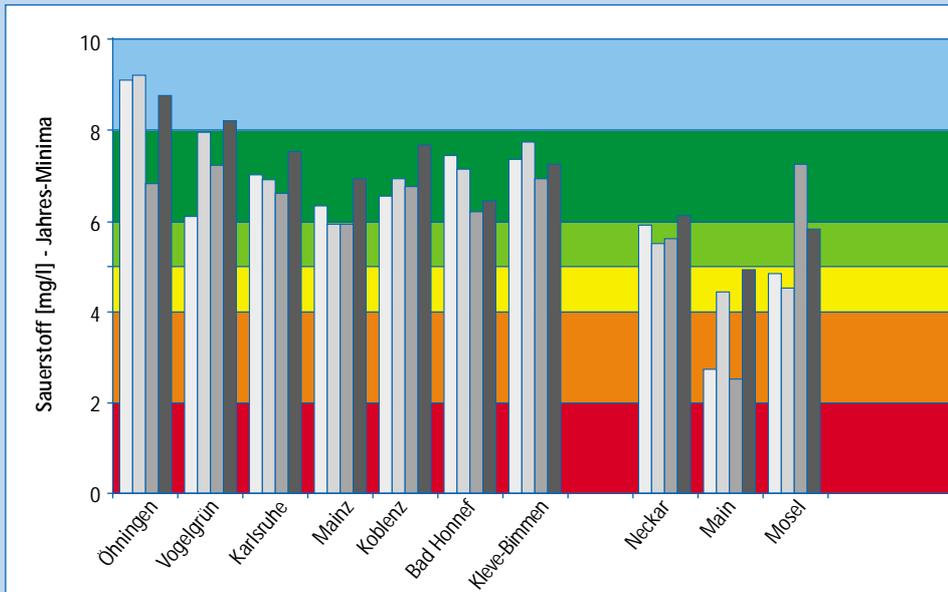
Der Sauerstoffgehalt des Rheins hat sich, wie bereits in den Vorjahren beobachtet werden konnte, auf erfreulich hohem Niveau stabilisiert. An den Rheinmessstationen lagen die 10-Perzentile im Berichtszeitraum zwischen 9,2 mg/l bei Öhningen und 5,9 mg/l bei Mainz, entsprechend den Güteklassen I-II bis II-III.

Die staugeregelten und höher belasteten Rhein-Nebenflüssen weisen dagegen stärkere Beeinträchtigungen des Sauerstoffhaushaltes auf. Im Main sanken die Sauerstoffgehalte im Sommer 1998 sogar kurzzeitig auf die für Fische nicht unkritischen Werte unterhalb 3 mg/l ab. Ein Fischsterben ist jedoch nirgendwo aufgetreten.

##### **Langjährige Entwicklung:**

In den frühen 70er Jahren war der Höhepunkt der Rheinverschmutzung. Damals gab es die niedrigsten Sauerstoffkonzentrationen mit Jahresmittelwerten von wenig über 4 mg/l an der Messstelle Kleve-Bimmen. Seit den Fortschritten in der Abwasserreinigung hat sich der Sauerstoffhaushalt des Rheins deutlich erholt. Die Jahresmittelwerte der Konzentration liegen seit Anfang der 80er Jahre durchweg über 9 mg/l. Diese Situation ist für einen großen Strom wie den Rhein kaum noch weiter zu verbessern.

Sauerstoffsituation



Belastung

- I-II sehr gering
- II mäßig
- II-III deutlich
- III erhöht
- III-IV hoch
- IV sehr hoch
- 1996
- 1997
- 1998
- 1999

Abb. 4.2.3  
Niedrigste Sauerstoff-Konzentrationen am Rhein und an den Mündungen wichtiger Nebenflüsse 1996-1999 (10-Perzentile).

Entwicklung der Sauerstoffkonzentration im Rhein bei Kleve-Bimmen, Jahresmittelwerte

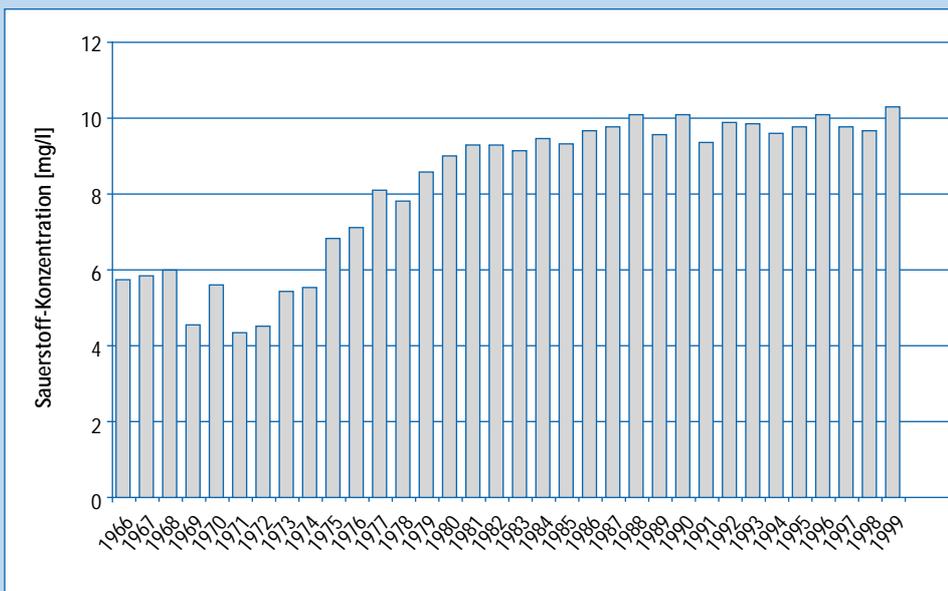


Abb. 4.2.4  
Langjährige Entwicklung der Sauerstoffkonzentration an der Messstelle Kleve-Bimmen (Rhein-km 865,0).

#### 4.2.3.2 TOC, DOC

Der gesamt-organische Kohlenstoff (TOC, total organic carbon) ist eine Kenngröße, die eine summarische Aussage über die Gesamtbelastung eines Gewässers mit organischen Stoffen ermöglicht. Der DOC (dissolved organic carbon) erfasst den wasserlöslichen Anteil des TOC.

Organischer Kohlenstoff gelangt über das Abwasser, aber auch aus natürlichen Quellen und Bodenabschwemmungen in die Gewässer. Zusätzlich wird auch das Plankton (z. B. Algen) mit erfasst.

#### **Aktuelle Situation:**

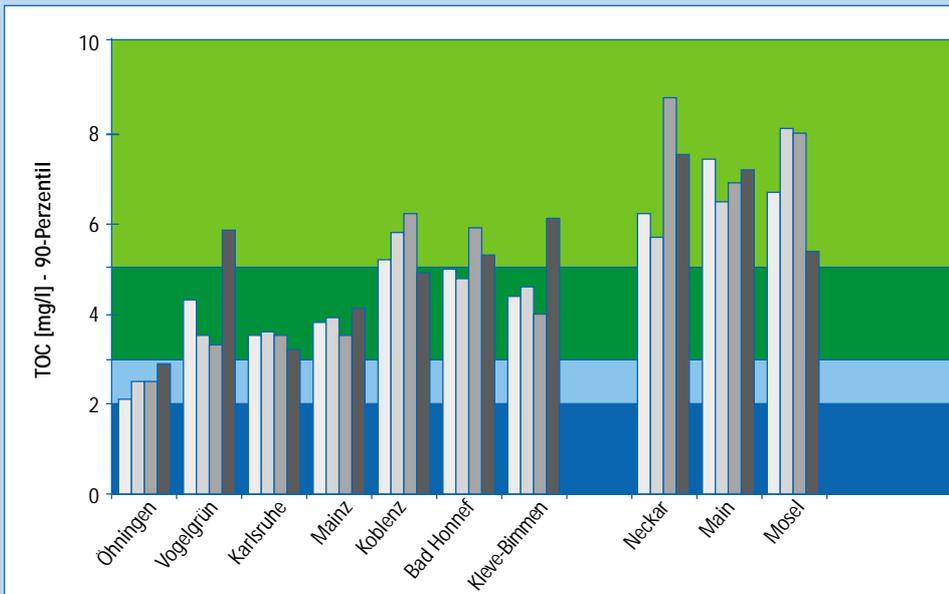
Im Längsverlauf des Rheins steigen die TOC-Konzentrationen von einer geringen Belastung am Oberrhein bis auf eine mäßige (II) bis deutliche (II-III) Belastung im Mittel- und Niederrhein an. Höchste Konzentrationen werden an der Messstelle Koblenz gemessen (deutlich erhöht), die im weiteren Verlauf jedoch wieder auf ein im Allgemeinen mäßig erhöhtes Konzentrationsniveau bis zur deutsch-niederländischen Grenze abnehmen.

Die Nebenflüsse weisen im Vergleich zum Rhein höhere Konzentrationen auf, die überwiegend als deutlich (Güteklasse II-III) zu bewerten sind.

#### **Langjährige Entwicklung:**

Der TOC liegt im Rhein im Allgemeinen nur wenig über dem DOC. Die organische Belastung liegt also weitgehend in Form wasserlöslicher Substanzen vor. Der Schwebstoff hat auch nur einen relativ geringen organischen Anteil. Die Darstellung der langjährigen Reihen für den DOC zeigt, dass es Mitte der 70er Jahre zunächst eine drastische Verringerung der DOC-Konzentration gab. In den 80er Jahren stagnierte das Konzentrationsniveau. Seit 1992 zeichnet sich ein stetiger weiterer Abwärtstrend ab.

TOC-Belastung



Belastung

- III-IV hoch
  - III erhöht
  - II-III deutlich
  - II mäßig
  - I-II sehr gering
  - I unbelastet
- 1996  
 1997  
 1998  
 1999

Abb. 4.2.5 TOC-Konzentrationen im Rhein und an den Mündungen wichtiger Nebenflüsse (90-Perzentile).

Entwicklung der DOC-Konzentration im Rhein bei Kleve-Bimmen, Jahresmittelwerte

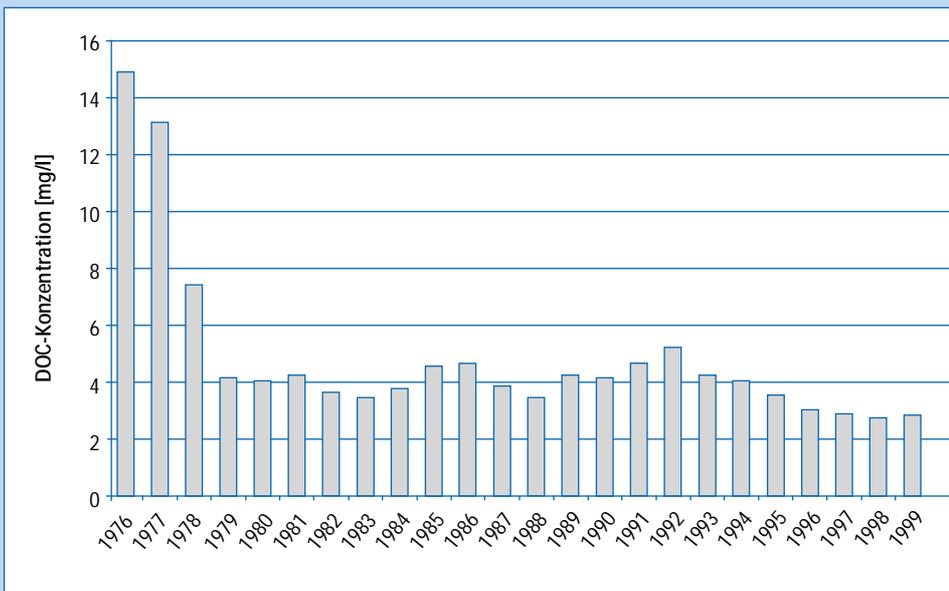


Abb. 4.2.6 DOC-Konzentration an der Messstelle Kleve-Bimmen.

#### 4.2.3.3 Ammonium-Stickstoff

Ammonium ( $\text{NH}_4$ ) wird beim biochemischen Abbau von stickstoffhaltiger organischer Substanz sowie bei Reduktionsprozessen des Nitrates in anaerobem Milieu (z. B. im Sediment) freigesetzt. Hauptquelle des Ammoniums stellen derzeit noch kommunale Abwässer dar, daneben können lokal auch landwirtschaftliche oder industrielle Abwässer zu einer erhöhten Belastung führen.

Im Gewässer wird Ammonium durch Mikroorganismen über Nitrit zu Nitrat oxidiert (Nitrifikation). Hierfür werden pro 1 mg Ammonium-Stickstoff 4,5 mg Sauerstoff benötigt, so dass insbesondere im Sommer, bei Wassertemperaturen über 15 °C, die Ammoniumbelastung zur Sauerstoffzehrung wesentlich beiträgt. Bei niedrigen Wassertemperaturen im Winterhalbjahr findet dagegen keine nennenswerte Oxidation des Ammoniums statt. Hierdurch treten an Messstellen deutliche jahreszeitliche Schwankungen der Ammonium-Konzentrationen auf.

#### **Aktuelle Situation:**

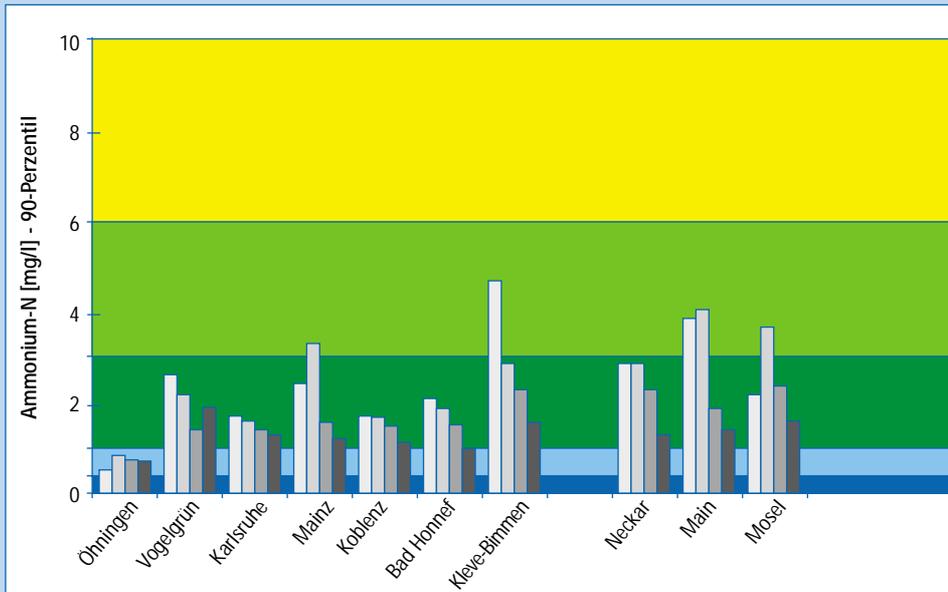
Am Rhein bereitet Ammonium als sauerstoffzehrende Substanz heute kaum noch Probleme. Seit 1998 wird durchweg die LAWA-Zielvorgabe von 0,3 mg/l eingehalten.

Auch an den Mündungen der Nebenflüsse wurde diese Zielvorgabe seit 1998 eingehalten, nachdem besonders am Main noch 1996 und 1997 eine kritische Belastung zu verzeichnen war.

#### **Langjährige Entwicklung:**

Bis zum Beginn der 70er Jahre war am Rhein eine stetig wachsende Ammoniumbelastung zu verzeichnen. Nachdem verstärkt mit dem Ausbau moderner Abwasserreinigungsanlagen begonnen worden war, verringerten sich die Ammonium-Stickstoff-Konzentration sowie der -Transport deutlich. Ammonium liefert heute keinen wesentlichen Beitrag mehr zur Stickstoffbelastung des Rheins, im Gegensatz zu Nitrat (vgl. folgender Abschnitt).

### Ammonium-Stickstoff-Belastung

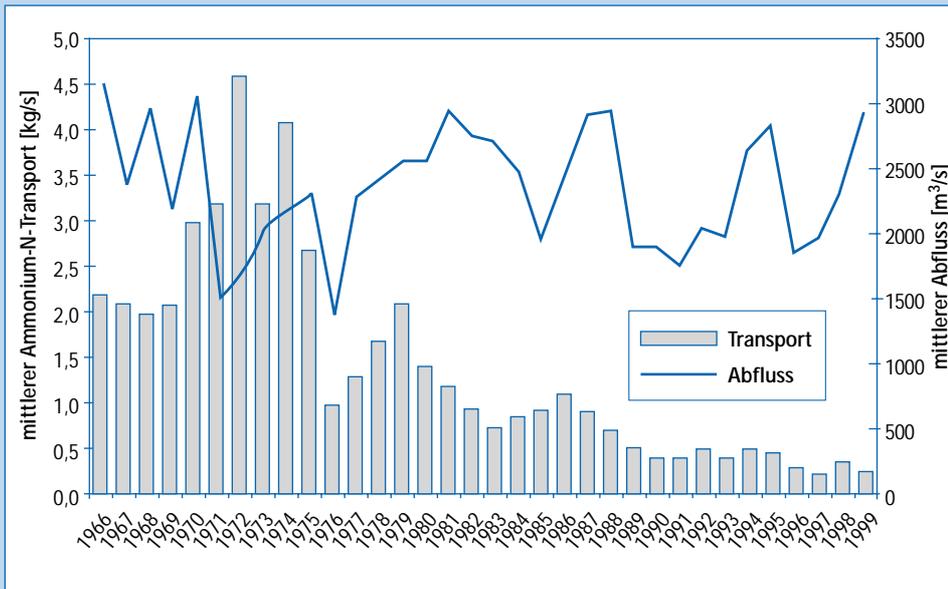


### Belastung

- III-IV hoch
- III erhöht
- II-III deutlich
- II mäßig
- I-II sehr gering
- I unbelastet
- 1996
- 1997
- 1998
- 1999

**Abb. 4.2.7** Ammonium-Stickstoff-Konzentrationen im Rhein und an den Mündungen wichtiger Nebenflüsse (90-Perzentile).

### Transporte von Ammonium-Stickstoff



**Abb. 4.2.8** Transporte von Ammonium-Stickstoff an der Messstelle Kleve-Bimmen.

#### 4.2.4 Nährstoffe

Hohe Konzentrationen der Pflanzennährstoffe Nitrat und Phosphor fördern das Wachstum von Algen und anderen Wasserpflanzen und können somit zu einer übermäßigen Produktion pflanzlichen Materials führen (Eutrophierung). Beim Abbau dieses vermehrt gebildeten organischen Materials wird wegen des hierbei benötigten Sauerstoffs der Sauerstoffhaushalt der Gewässer in erheblichem Maße belastet. Starke Algenproduktion tritt während der sommerlichen Niedrigwasserphasen in den langsam fließenden Abschnitten des Niederrheins und in den gestauten Abschnitten von Neckar, Main und Mosel auf.

##### 4.2.4.1 Nitrat-Stickstoff

Nitrat ist zusammen mit Phosphor ein wichtiger Pflanzennährstoff und hat somit Einfluss auf die Eutrophierung der Fließgewässer. Es wird als natürliches Stoffwechselprodukt der Nitrifikation gebildet.

Hauptquellen der Nitratbelastung sind einerseits direkte Einträge durch Abwassereinleitungen (punktuelle Quellen), andererseits erfolgt der Eintrag aber auch diffus, wie beispielsweise durch Auswaschung von Düngemitteln aus landwirtschaftlich genutzten Flächen oder über die Luft.

#### **Aktuelle Situation:**

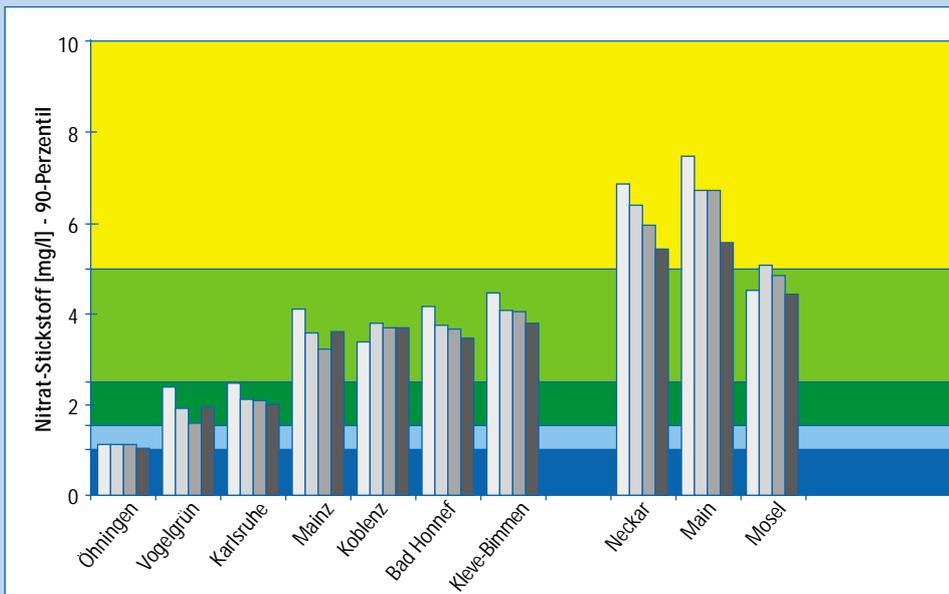
Im Längsverlauf des Rheins nehmen die Nitratkonzentrationen stetig von einer geringen (I-II) im Hochrhein auf deutliche Belastung (II-III) im Mittel- bis Niederrhein zu. Ab der Messstelle Mainz wird die LAWA-Zielvorgabe erheblich überschritten.

Die Zuflüsse Neckar und Main weisen im Vergleich zum Rhein Nitrat-Konzentrationen auf, die durchweg als erhöhte Belastung (Klasse III) zu bewerten sind. Die Konzentrationen in der Mosel sind etwas niedriger und als deutliche Belastung (II-III) zu bewerten.

#### **Langjährige Entwicklung:**

Die Nitrat-Stickstoff-Transporte zeigen an der Messstelle Kleve-Bimmen seit Beginn der Beobachtung bis Ende der 80er Jahre einen mehr oder minder deutlich ausgeprägten Anstieg. Danach ist insgesamt ein abnehmender Trend zu beobachten, wenn auch die Transporte – beeinflusst durch das Abflussgeschehen – recht stark schwanken. Dies weist darauf hin, dass Nitrat-Stickstoff in nicht unerheblichem Maße diffus, d. h. aus der Fläche eingetragen wird (vgl. auch UBA 2000).

### Nitrat-Stickstoff-Belastung



### Belastung

- III-IV hoch
- III erhöht
- II-III deutlich
- II mäßig
- I-II sehr gering
- I unbelastet
- 1996
- 1997
- 1998
- 1999

Abb. 4.2.9 Nitrat-Stickstoff-Konzentrationen im Rhein und an den Mündungen wichtiger Nebenflüsse (90-Perzentil).

### Transporte von Nitrat-Stickstoff

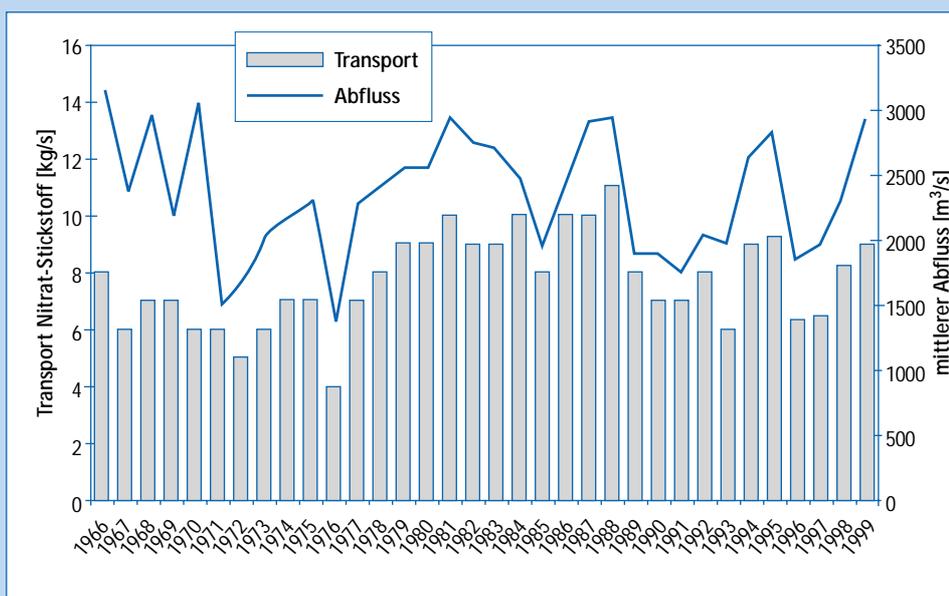


Abb. 4.2.10 Transporte von Nitrat-Stickstoff an der Messstelle Kleve-Bimmen.

#### 4.2.4.2 Phosphor

Phosphor kann in staugeregelten und in langsam fließenden Gewässern der limitierende Faktor für das Wachstum der Algen darstellen. Daher ist zur Verminderung massenhafter Algenentwicklungen die Senkung der Phosphorbelastung ein vorrangiges Ziel.

Phosphor wird sowohl punktuell über Abwassereinleitungen als auch diffus, beispielsweise durch Abschwemmungen, in die Gewässer eingetragen.

#### **Aktuelle Situation:**

Im Längsverlauf des Rheins steigen die Konzentrationen für Gesamt Phosphor von einer sehr geringen Belastung (I bzw. I-II) im Oberrhein auf eine deutliche Belastung (II-III) im Mittel- und Niederrhein an.

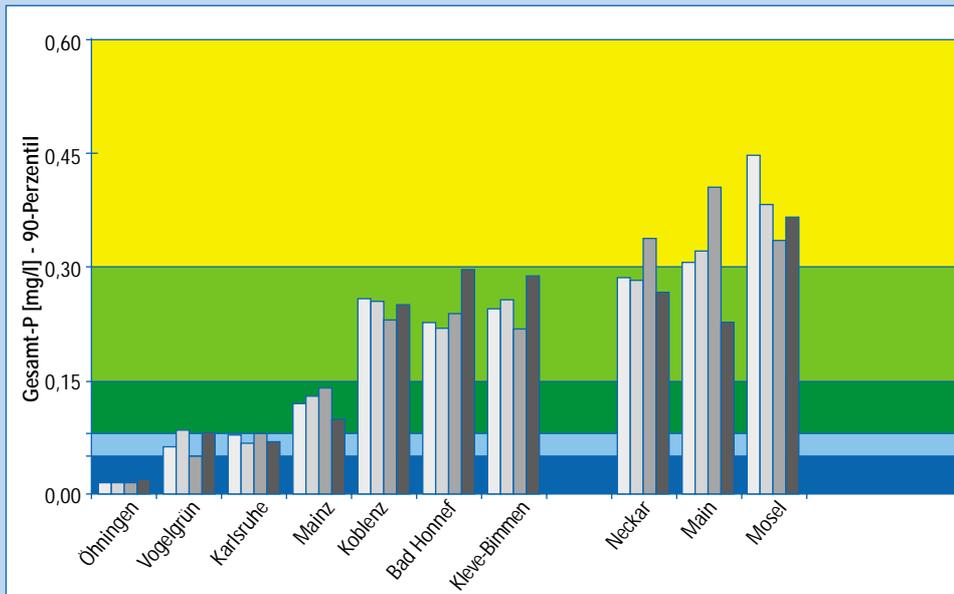
Höhere Konzentrationen werden in den Zuflüssen Neckar, Main und Mosel vorgefunden, die eine deutliche (II-III) bzw. erhöhte Phosphorbelastung (III) aufweisen.

Die LAWA-Zielvorgabe von 0,15 mg/l wird ab der Messstelle Koblenz/Rhein sowie an den Mündungen der Nebenflüsse nicht eingehalten.

#### **Langjährige Entwicklung:**

Der Ersatz von Phosphat in Waschmitteln (Phosphat-Höchstmengenverordnung) und die Nachrüstung der Kläranlagen mit Phosphorelimination in den 80er Jahren hat zu einer starken Verbesserung der Belastungssituation geführt. In den letzten Jahren ist jedoch eine weitgehende Stagnation der Phosphorbelastung zu beobachten.

### Gesamt-P-Belastung



### Belastung

- III-IV hoch
  - III erhöht
  - II-III deutlich
  - II mäßig
  - I-II sehr gering
  - I unbelastet
- Legend for years:
- 1996
  - 1997
  - 1998
  - 1999

Abb. 4.2.11 Gesamt-Phosphorkonzentrationen am Rhein und an den Mündungen wichtiger Nebenflüsse 1996-1999 (90-Perzentile).

### Entwicklung der Gesamt-P-Transporte

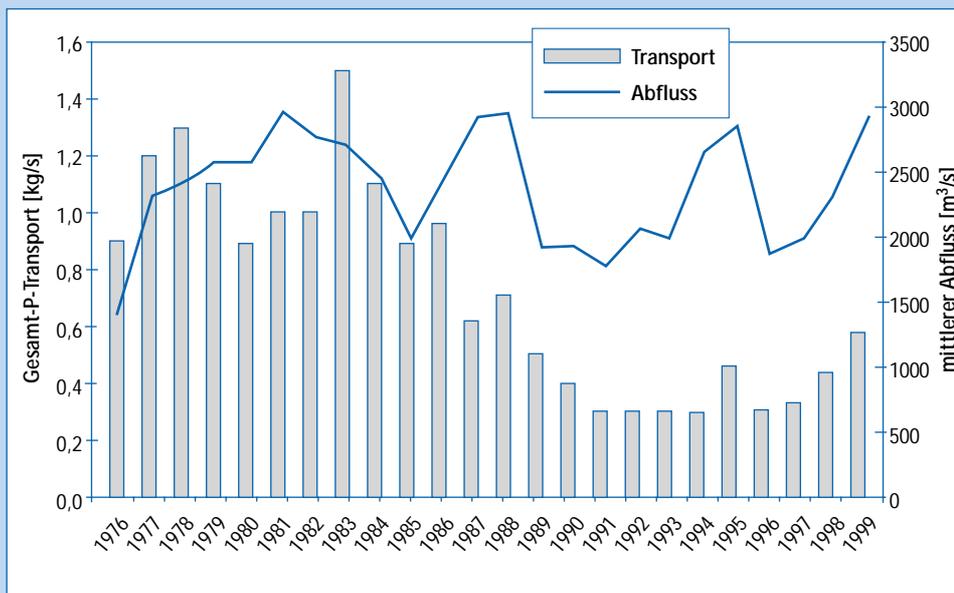


Abb. 4.2.12 Entwicklung der Gesamt-Phosphor-Transporte an der Messstelle Kleve-Bimmen.

#### 4.2.5 Salze

##### 4.2.5.1 Chlorid

Chlorid ist ein Leitparameter für die im Gewässer auftretende Versalzung. Aus wasserwirtschaftlicher Sicht sind erhöhte Chloridkonzentrationen insbesondere deshalb relevant, da sie unter Umständen zu erheblichen Korrosionsschäden bei den Wasserwerken und bei Verwendung des Wassers zur landwirtschaftlichen Berieselung zur Versalzung der Böden führen können. Chlorid wird in erheblichen Mengen durch die Kaliminen im Elsass sowie durch die Sumpfungswässer des Steinkohlebergbaus in Lothringen/Saar und Nordrhein-Westfalen in den Rhein eingetragen.

#### **Aktuelle Situation:**

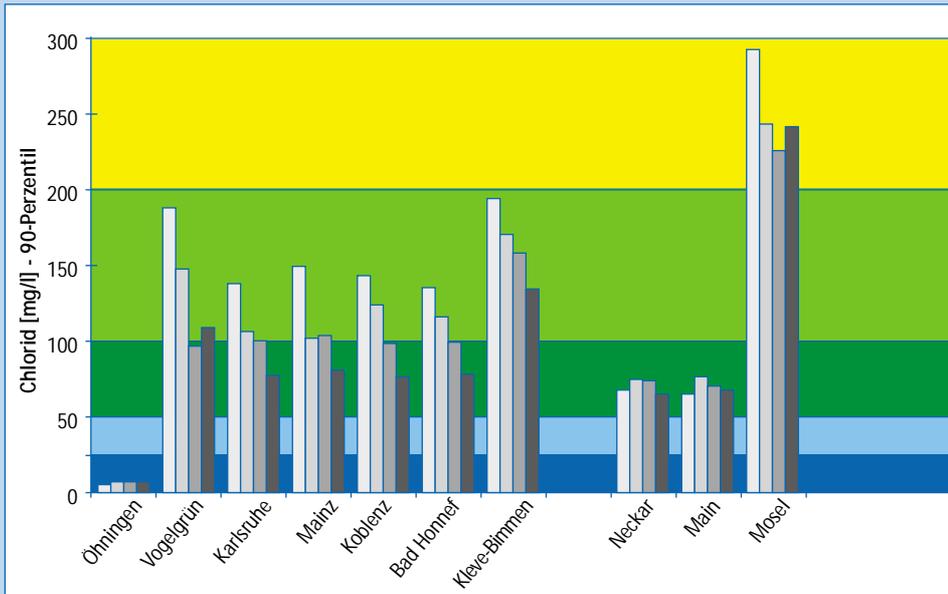
Die Chloridgehalte des Rheins steigen durch die Einleitungen der elsässischen Kaliminen ab der Messstelle Vogelgrün stark an. Im weiteren Rheinverlauf bleibt die Belastung deutlich (II-III), wenn sich auch ein abnehmender zeitlicher Trend hin zu mäßiger Belastung (II) abzuzeichnen scheint. Dies führte dazu, dass 1998 die Zielvorgabe von 100 mg/l im 90-Perzentil bis zur Messstelle Bad Honnef eingehalten wurde. Zwischen Bad Honnef und Kleve-Bimmen wird aus den Industriegebieten jedoch soviel Chlorid eingetragen, dass die Zielvorgabe wieder überschritten wird.

In der Mosel werden weiterhin hohe Chloridgehalte festgestellt, die als erhöhte Belastung (III) bewertet werden müssen. In Neckar und Main werden mit einer mäßigen Belastung (II) vergleichsweise geringe Chloridkonzentrationen vorgefunden.

#### **Langjährige Entwicklung:**

Die Chlorid-Transporte lassen bis zu Beginn der 90er Jahre Schwankungen auf annähernd konstantem Niveau erkennen. Die Schwankungen sind einerseits auf die unterschiedlich hohen Produktions- bzw. Einleitungsmengen als auch auf das unterschiedliche hydrologische Geschehen der einzelnen Jahre zurückzuführen. Seit Beginn der 90er Jahre ist hingegen eine Abnahme der Chloridtransporte zu verzeichnen.

### Chlorid-Belastung



### Belastung

- III-IV hoch
- III erhöht
- II-III deutlich
- II mäßig
- I-II sehr gering
- I unbelastet
- 1996
- 1997
- 1998
- 1999

Abb. 4.2.13 Chlorid-Konzentrationen im Rhein und an den Mündungen wichtiger Nebenflüsse 1996-1999 (90-Perzentile).

### Transporte von Chlorid

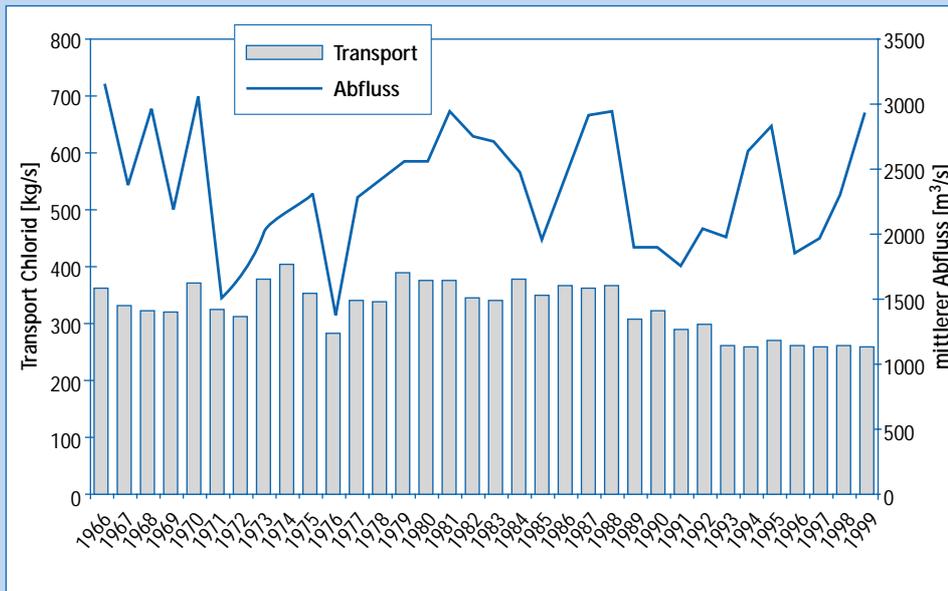


Abb. 4.2.14 Entwicklung der Gesamt-Phosphor-Transporte an der Messstelle Kleve-Bimmen.

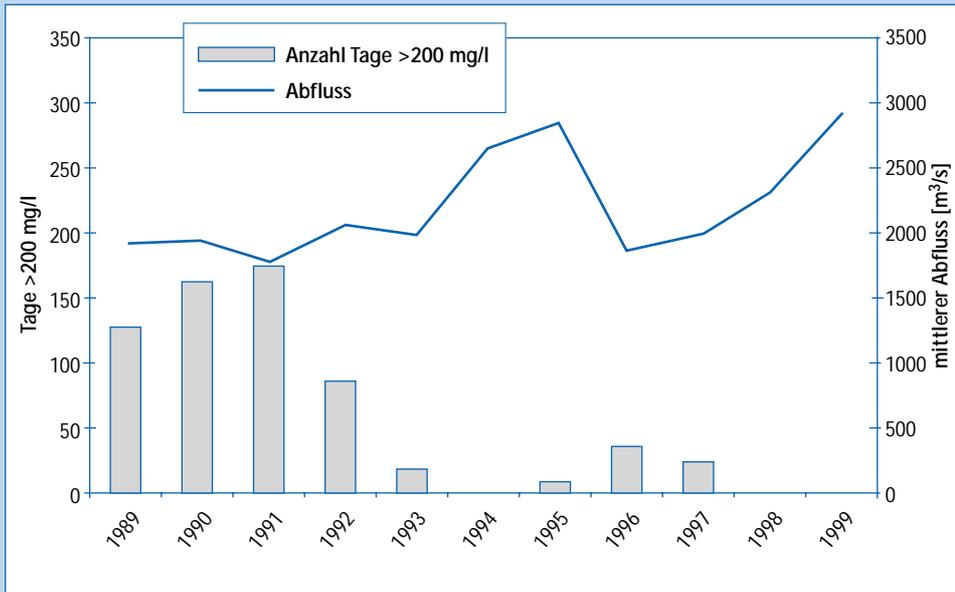
#### 4.2.5.2 Das Chlorid-Übereinkommen

Die Rheinanliegerstaaten haben 1976 ein Chlorid-Übereinkommen mit dem Ziel verabschiedet, die Salzkonzentrationen im Rheinwasser stufenweise so zu reduzieren, dass an der deutsch-niederländischen Grenze der Gehalt von 200 mg/l nicht überschritten wird. Damit soll die Nutzung des Rheinwassers als Trink- und Brauchwasser sichergestellt werden. Ein Zusatzprotokoll zum Chloridabkommen wurde 1991 von den zuständigen Ministern unterzeichnet. Das Übereinkommen ist am 1. November 1994 nach Ratifizierung durch alle Vertragsstaaten in Kraft getreten. Bei Überschreitungen der Konzentration von 200 mg/l in Lobith unter bestimmten Randbedingungen, sollte eine Chloridaufhaltung bei den elsässischen Kaliminen erfolgen.

Die Auswertung der Messdaten der Messstellen Lobith bzw. Kleve-Bimmen zeigt, dass die Zahl der Überschreitungstage mit >200 mg/l seit 1991 deutlich abgenommen hat. 1998 und 1999 gab es keine Überschreitungen (Abb. 4.2.15). Allerdings ist in abflussärmeren Jahren eine Überschreitung noch nicht auszuschließen. Im Vergleich zum Rhein liegen die Chlorid-Konzentrationen in der Mosel weiterhin auf recht hohem Niveau. An durchschnittlich rund der Hälfte aller Tage im Messjahr wird eine Konzentration von 200 mg/l überschritten (Abb. 4.2.16).

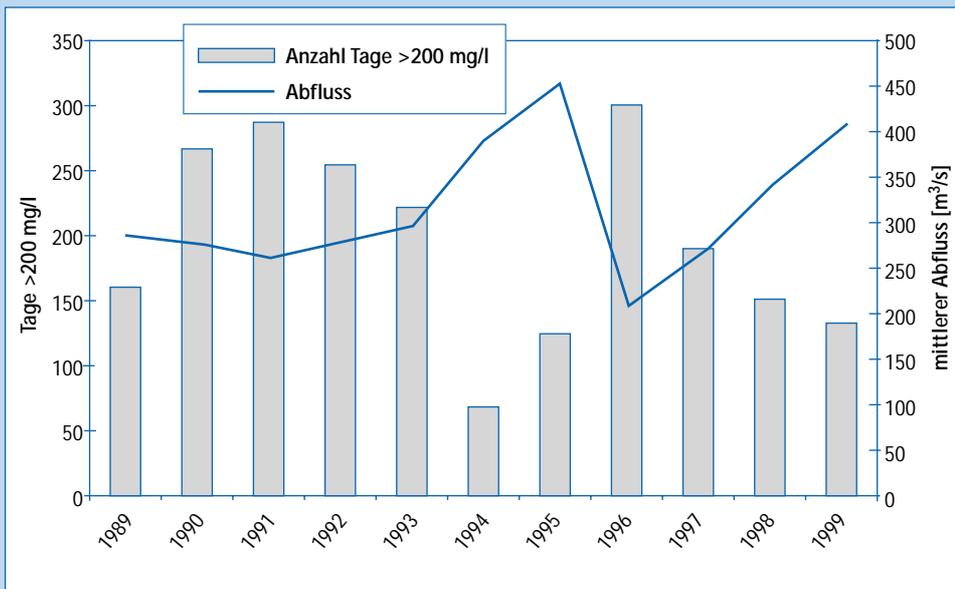
Am 31.12.1998 lief die Gültigkeit des Anhangs 1 des Zusatzprotokolls aus, in dem die technischen Maßnahmen zur Chloridreduktion geregelt waren. Auf der Plenarsitzung der IKSR am 6./7. Juli 1999 kamen daraufhin die Vertragsstaaten überein, die Chlorideinleitungen weiterhin so zu begrenzen, dass der Orientierungswert von 200 mg/l nicht überschritten wird. Dazu wurden Höchstmengen zwischen 5 kg/s (Schweiz) und ca. 135 kg/s (Deutschland) als Jahresmittelwerte festgelegt.

### Überschreitung der 200-mg/l-Grenze für Chlorid bei Kleve-Bimmen



**Abb. 4.2.15**  
Überschreitung der Chloridkonzentration von 200 mg/l an der deutsch-niederländischen Grenze. 1989-1995: Lobith; 1996-1999: Kleve-Bimmen.

### Tage mit Chlorid-Konzentrationen >200-mg/l an der Mosel-Mündung



**Abb. 4.2.16**  
Zahl der Tage mit einer Chloridkonzentration von >200 mg/l an der Mosel-Mündung (Messstelle Koblenz/Mosel).

#### 4.2.6 Schwermetalle

Die meisten Schwermetalle liegen vorwiegend an Schwebstoffen und Sedimenten gebunden vor. Im Deutschen Untersuchungsprogramm Rhein werden daher seit 1992 neben Wasserproben zusätzlich auch Schwebstoffe auf Schwermetalle untersucht. Entsprechend den Vorgaben der LAWA wird die Schwermetallbelastung der Fließgewässer anhand der Gehalte im Schwebstoff (50-Perzentil) klassifiziert.

##### 4.2.6.1 Quecksilber (Hg)

Quecksilber ist natürlicherweise in Schwebstoffen nur in einer sehr geringen durchschnittlichen Konzentrationen von 0,2 mg/kg enthalten und besitzt eine hohe Toxizität. Fische und Wasserflöhe reagieren besonders empfindlich, selbst auf Konzentrationen, die nur wenig über der natürlichen Hintergrundbelastung der Gewässer liegen. Da infolge der biologischen Anreicherung im Verlauf der Nahrungskette von Plankton, Algen, Friedfisch, Raubfisch und Mensch erhebliche Akkumulationen von Quecksilber auftreten können, wurden strenge Quecksilbergrenzwerte für Fische und Fischerzeugnisse festgelegt. Bei Fischen, die für den menschlichen Verzehr bestimmt sind, darf der Grenzwert von 0,5 mg/kg Frischgewicht nicht überschritten werden.

Quecksilber wird u. a. verwendet als Kathodenmaterial bei der Chlor-Alkali-Elektrolyse, in der Metallurgie, für Pharma und Dentalprodukte, in Batterien und Leuchtstoffröhren, in Schädlingsbekämpfungsmitteln sowie Katalysatoren, Instrumenten und elektrotechnischen Bauteilen.

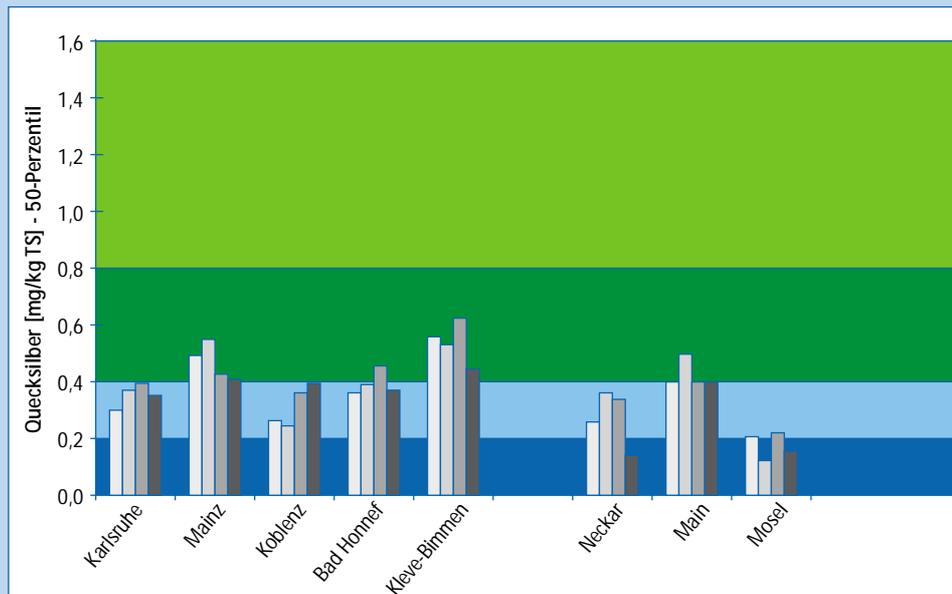
#### **Aktuelle Situation:**

Die im Berichtszeitraum im Schwebstoff gemessenen Quecksilber-Gehalte unterschritten längs des Rheins durchweg deutlich die LAWA-Zielvorgabe. Dies gilt auch für die Mündungen der Nebenflüsse. Die Veränderungen von Jahr zu Jahr waren im Berichtszeitraum geringer als die Schwankungen der Messwerte innerhalb eines Jahres. Diese konnten durchaus im Bereich von einer Größenordnung liegen. Die Belastung des Schwebstoffs mit Quecksilber ist insgesamt als sehr gering (I-II) bis mäßig (II) zu bezeichnen.

#### **Entwicklung:**

Im Schwebstoff wird der Quecksilber-Gehalt regelmäßig seit 1992 untersucht. An der Messstelle Kleve-Bimmen lässt sich bislang kein Trend zu höheren oder niedrigeren Werten ausmachen. Durchweg wurde die LAWA-Zielvorgabe (0,8 mg/kg im 90-Perzentil) eingehalten. Für die Darstellung in Abb. 4.2.18 wurden nur die Messwerte verwendet, die während mittlerer Abflüsse (1800-2400 m/s) gewonnen werden. Der jeweils höchste und niedrigste Wert eines Jahres wurde aufgetragen. Die Kurven aus den jeweiligen Höchst- und Tiefstwerten wurden mit einer Trendlinie verbunden und die Fläche dazwischen ausgefüllt. So ergibt sich eine über die Jahre vergleichbare, abflussunabhängige Trenddarstellung (vgl. Hellmann 1987).

## Quecksilber-Belastung

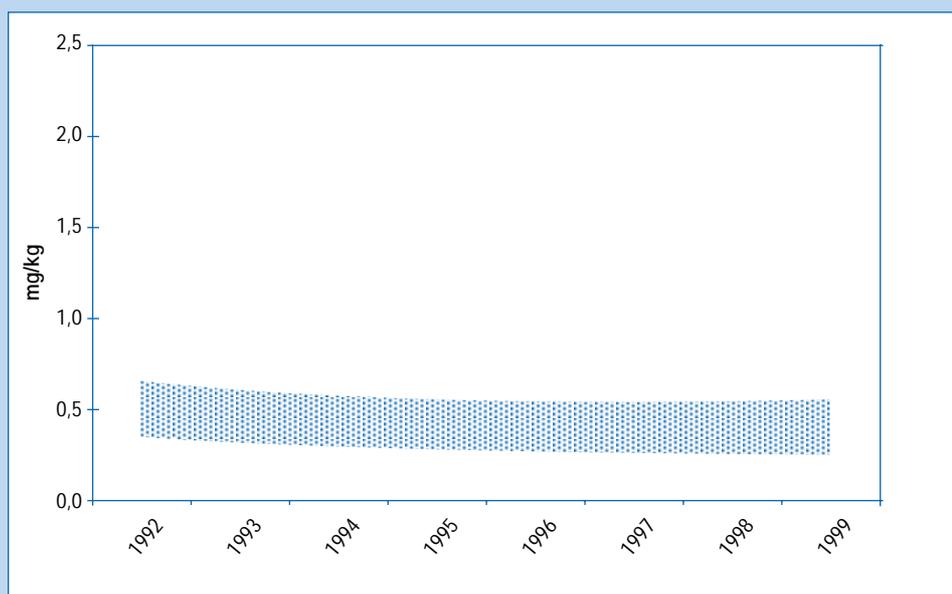


## Belastung

- III-IV hoch
- III erhöht
- II-III deutlich
- II mäßig
- I-II sehr gering
- I unbelastet
- 1996
- 1997
- 1998
- 1999

**Abb. 4.2.17** Quecksilber-Gehalte des Schwebstoffs im Rhein und an den Mündungen der wichtigsten Nebenflüsse 1996-1999 (50-Perzentile).

## Quecksilber-Konzentration im Schwebstoff bei Kleve-Bimmen



**Abb. 4.2.18** Quecksilber-Gehalte des Schwebstoffs an der Messstelle Kleve-Bimmen 1992-1999. Darstellung vgl. Text (nach Hellmann 1987).

#### 4.2.6.2 Cadmium

In Sedimenten und Schwebstoffen kommt Cadmium natürlicherweise mit durchschnittlich 0,3 mg/kg nur in vergleichsweise geringen Konzentrationen vor. Cadmium gilt als Krebs erregend, Frucht schädigend und Erbgut verändernd. Chronische Belastungen können zu Nierenschäden führen.

Die Anwendungsbereiche von Cadmium liegen vor allem in der Herstellung von Batterien, Pigmenten und in der Kunststoffherstellung (PVC). Es wird durch Feuerungsanlagen, Metallhütten, Müllverbrennungen, Abrieb von Autoreifen und durch Düngemittel freigesetzt. Cadmiumhaltige Stoffe gelangen überwiegend über das Abwasser, aber auch durch Abschwemmungen in die Gewässer.

#### **Aktuelle Situation:**

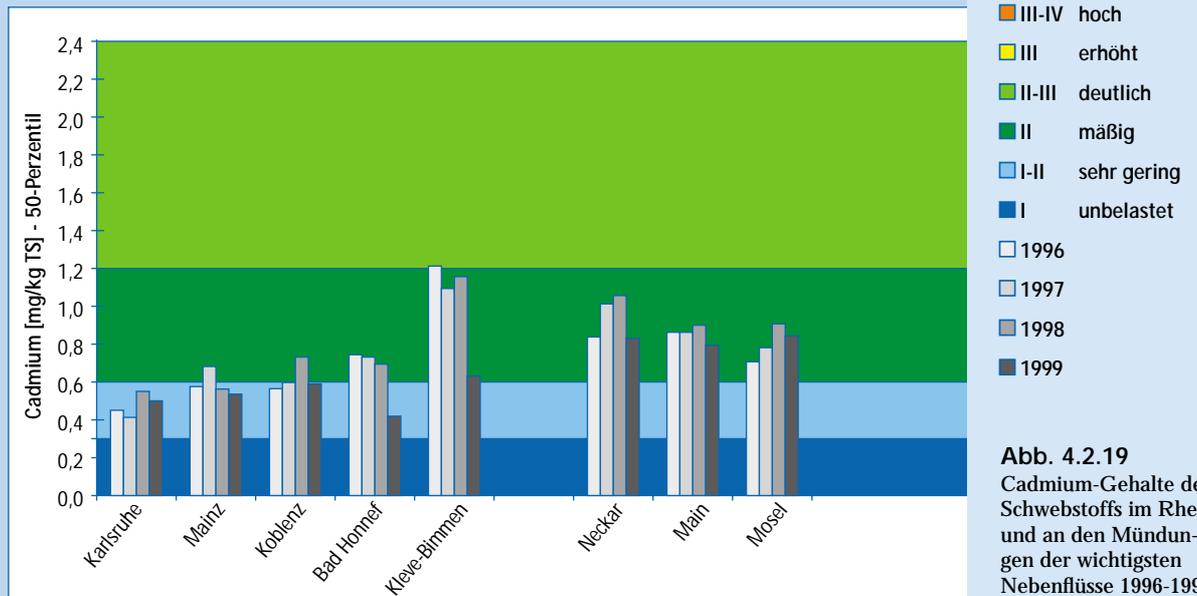
Die im Berichtszeitraum im Schwebstoff gemessenen Cadmium-Gehalte unterschritten längs des Rheins als auch im Mündungsbereich der Nebenflüsse durchweg deutlich die LAWA-Zielvorgabe. Bis einschließlich 1998 waren allerdings an der Messstelle Kleve-Bimmen deutlich höhere Konzentrationen zu registrieren als an den übrigen Messstellen. Die Veränderungen von Jahr zu Jahr waren im Berichtszeitraum geringer als die Schwankungen der Messwerte innerhalb eines Jahres. Diese konnten durchaus den Faktor 5 erreichen.

Die Belastung des Schwebstoffs mit Cadmium ist am Oberrhein insgesamt als sehr gering (I-II), am Mittel- und Niederrhein als mäßig (II) mit Tendenz zu geringerer Belastung zu bezeichnen. An den Mündungen der Nebenflüsse ist die Cadmium-Belastung mäßig (II).

#### **Entwicklung:**

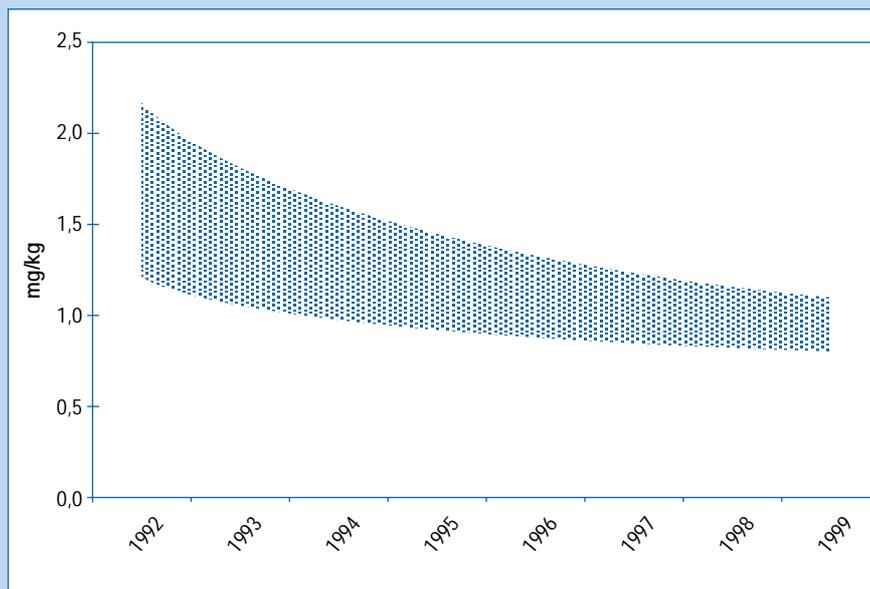
Im Schwebstoff wird der Cadmium-Gehalt regelmäßig seit 1992 untersucht. An der Messstelle Kleve-Bimmen deutet sich ein Rückgang der Konzentration seit 1992 an. Damit setzt sich der seit Jahren in Koblenz festgestellte positive Trend fort (IKSR 1993). Erst seit 1994 wird die LAWA-Zielvorgabe (1,2 mg/kg für das 50-Perzentil) eingehalten. Vorher war die Cadmium-Belastung als deutlich (II-III) zu bezeichnen. Zu der Darstellung in Abb. 4.2.20 vgl. Kap. 4.2.6.1.

## Cadmium-Belastung



**Abb. 4.2.19**  
Cadmium-Gehalte des Schwebstoffs im Rhein und an den Mündungen der wichtigsten Nebenflüsse 1996-1999 (50-Perzentile).

## Cadmium-Konzentration im Schwebstoff bei Kleve-Bimmen



**Abb. 4.2.20**  
Cadmium-Gehalte des Schwebstoffs an der Messstelle Kleve-Bimmen 1992-1999. Darstellungweise vgl. 4.2.6.1 (nach Hellmann 1987).

#### 4.2.6.3 Kupfer

Der natürliche geogene Hintergrundgehalt von Kupfer in Sedimenten und Schwebstoffen beträgt durchschnittlich ca. 20 mg/kg. Kupfer ist ein für Menschen, höhere Tiere und einige Pflanzen wichtiges Spurenelement. Dagegen sind für Algen, Kleinpilze und Bakterien Kupfersalze in gelöster Form bereits in geringen Konzentrationen toxisch. Kupfer findet vorwiegend als Leitungsmaterial in der Elektroindustrie, im Apparate- und Rohrleitungsbau sowie in Legierungen Verwendung. Darüber hinaus wird Kupfer aus Hausinstallationen und Dachabläufen in die Gewässer eingetragen.

#### **Aktuelle Situation:**

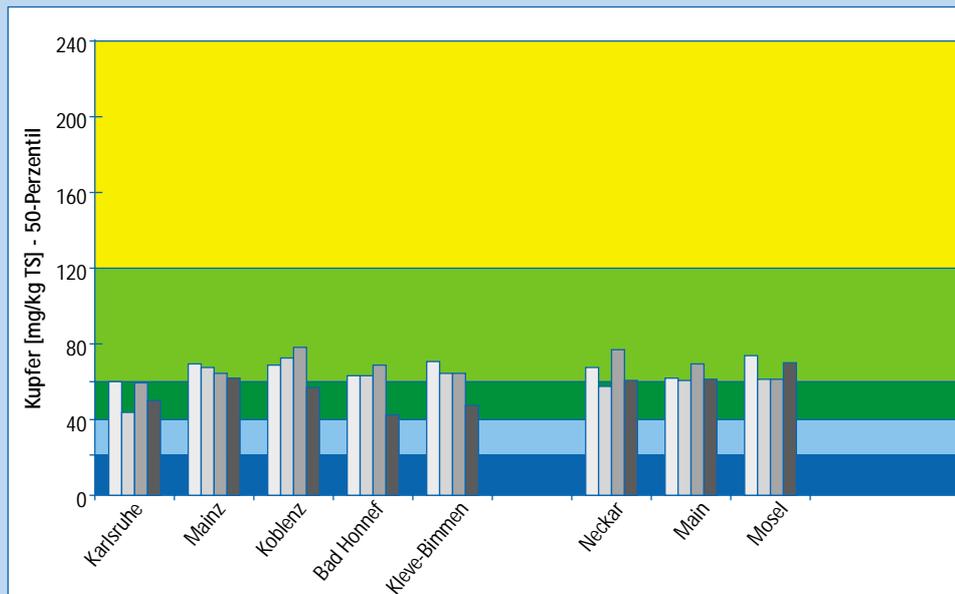
Die im Berichtszeitraum im Schwebstoff gemessenen Kupfer-Gehalte überschritten längs des Rheins ab der Messstelle Mainz mit Ausnahme von 1999 die LAWA-Zielvorgabe von 60 mg/kg. Auch an den Mündungen der Nebenflüsse war die Situation ähnlich. 1999 wurde dagegen an allen Rhein-Messstellen bis auf Mainz die Zielvorgabe eingehalten, während die Situation an den Nebenflüssen gegenüber den Vorjahren unverändert war. Eine Veränderung der Kupfergehalte im Längsverlauf ist nicht festzustellen.

Die Belastung des Schwebstoffs mit Kupfer ist trotz der positiven Entwicklung 1999 insgesamt als deutlich (III) zu bezeichnen.

#### **Entwicklung:**

Im Schwebstoff wird der Kupfer-Gehalt regelmäßig seit 1992 untersucht. An der Messstelle Kleve-Bimmen lässt sich bislang kein Trend zu höheren oder niedrigeren Werten ausmachen. In der Regel wurde die LAWA-Zielvorgabe (60 mg/kg im 90-Perzentil) leicht überschritten, nur 1994 und 1999 wurde sie eingehalten. Zu der Darstellung in Abb. 4.2.22 vgl. Kap. 4.2.6.1.

## Kupfer-Belastung



## Belastung

- III-IV hoch
- III erhöht
- II-III deutlich
- II mäßig
- I-II sehr gering
- I unbelastet
- 1996
- 1997
- 1998
- 1999

Abb. 4.2.21  
Kupfer-Gehalte des Schwebstoffs im Rhein und an den Mündungen der wichtigsten Nebenflüsse 1996-1999 (50-Perzentile).

## Kupfer-Konzentration im Schwebstoff bei Kleve-Bimmen

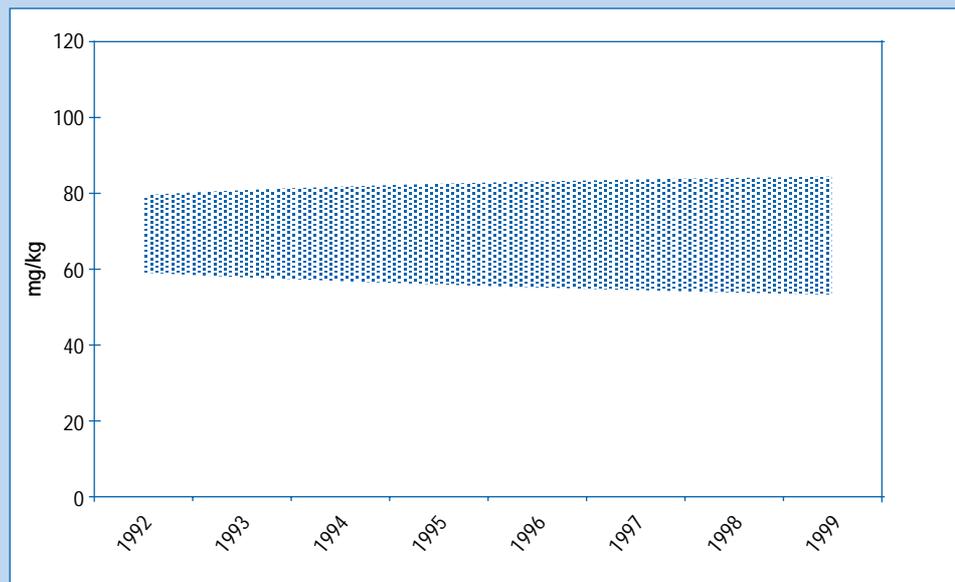


Abb. 4.2.22  
Kupfer-Gehalte des Schwebstoffs an der Messstelle Kleve-Bimmen 1992-1999. Darstellungweise vgl. 4.2.6.1 (nach Hellmann 1987).

#### 4.2.6.4 Zink

In Schwebstoffen und Sedimenten ist Zink natürlicherweise mit durchschnittlich unter 100 mg/kg enthalten. Zink ist ein wichtiges Spurenelement, das als vergleichsweise ungiftig für den Menschen gilt.

Es wird unter anderem bei der Herstellung von Batterien, beim Verzinken von Eisen, als Zinkblech und in Legierungen verwendet. Zink kann durch Abwässer Zink verarbeitender Betriebe oder durch Korrosion verzinkter Oberflächen in die Umwelt gelangen. Durch das Überwiegen diffuser Einträge gehört Zink – wie Kupfer – noch zu den Problemstoffen der Gewässerbeschaffenheit.

#### **Aktuelle Situation:**

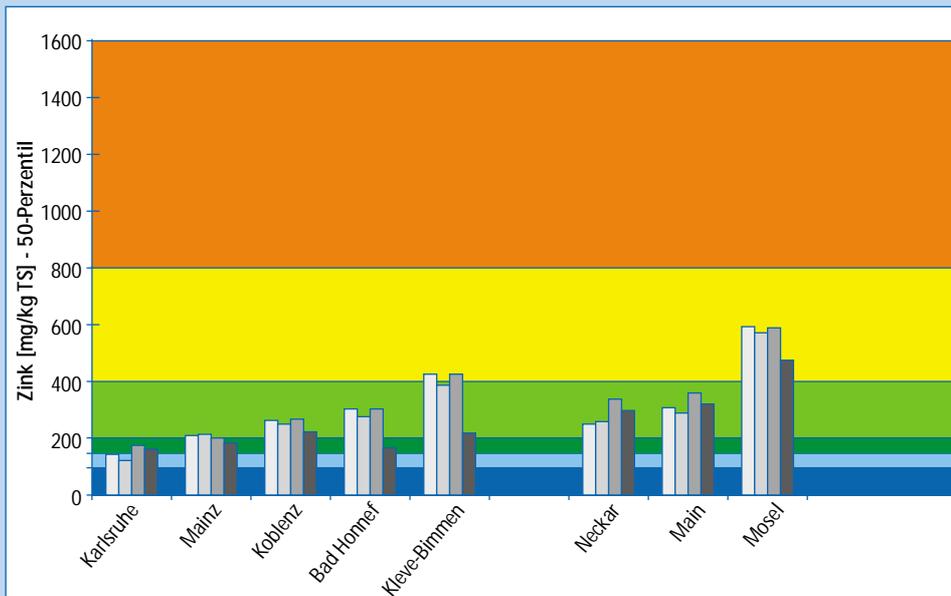
Auf der Fließstrecke des Rheins von Karlsruhe bis Kleve-Bimmen steigen die Zinkgehalte im Schwebstoff von rund 150 mg/kg (II) bis auf über 400 mg/kg (III) an. Hiermit wird die Zielvorgabe von 200 mg/kg ab Mainz durchweg im Rhein überschritten.

In Neckar, Main und Mosel sind die Verhältnisse ähnlich, wobei die Zink-Konzentration an der Mosel-Mündung besonders hoch ist. Die Mosel ist hier eindeutig der Güteklasse III (erhöhte Belastung) zuzuordnen.

#### **Entwicklung:**

Im Schwebstoff wird der Zink-Gehalt regelmäßig seit 1992 untersucht. An der Messstelle Kleve-Bimmen lässt sich seitdem ein leichter Rückgang der Werte ausmachen. Durchweg wurde die LAWA-Zielvorgabe (200 mg/kg) deutlich überschritten. Für Zink ist bekannt, dass es bedeutende Einträge aus diffusen Quellen gibt. Zu der Darstellung in Abb. 4.2.24 vgl. Kap. 4.2.6.1.

## Zink-Belastung



## Belastung

- III-IV hoch
  - III erhöht
  - II-III deutlich
  - II mäßig
  - I-II sehr gering
  - I unbelastet
- Legend for years:
- 1996
  - 1997
  - 1998
  - 1999

Abb. 4.2.23  
Zink-Gehalte des Schwebstoffs im Rhein und an den Mündungen der wichtigsten Nebenflüsse 1996-1999 (50-Perzentile).

## Zink-Konzentration im Schwebstoff bei Kleve-Bimmen

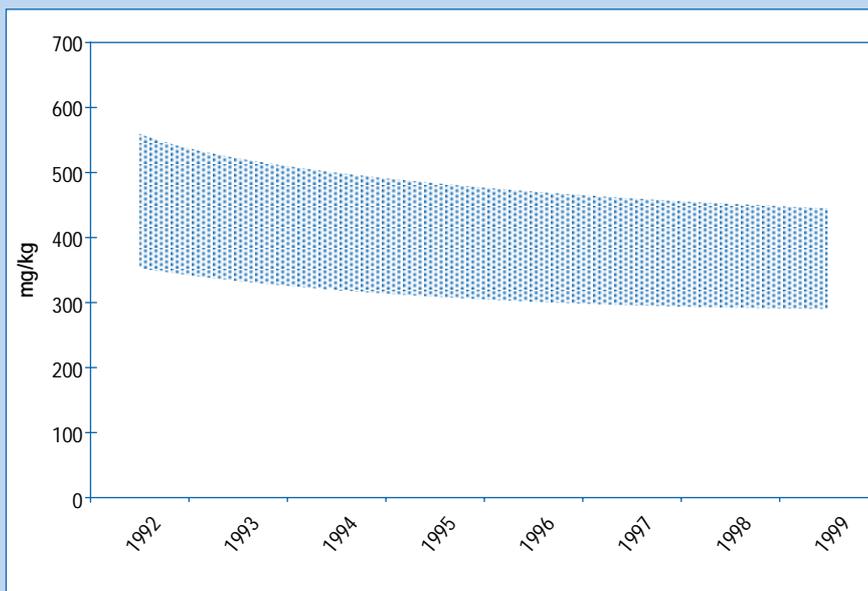


Abb. 4.2.24  
Zink-Gehalte des Schwebstoffs an der Messstelle Kleve-Bimmen 1992-1999. Darstellungsweise vgl. 4.2.6.1 (nach Hellmann 1987).

#### 4.2.7 Organische Spurenstoffe

##### 4.2.7.1 Allgemeines

Die moderne chemische Forschung hat eine ungeheuer große Anzahl von mehr oder weniger kompliziert aufgebauten organischen Substanzen entwickelt. Zunächst stand bei deren industrieller Herstellung nur ihre Nutzwirkung im Vordergrund, über den Verbleib in der Umwelt konnten erst nach der Entwicklung einer entsprechenden Messtechnik Erkenntnisse gewonnen werden. So wurden in den vergangenen Jahrzehnten in Oberflächengewässern zunehmend Belastungen mit organischen Stoffen im Spurenbereich festgestellt, deren Schadwirkungen aus gesamtökologischer Sicht sich zunächst in vielen Fällen noch nicht ausreichend abschätzen ließen (DVWK 1995). Die Erkenntnisfortschritte erlauben jedoch inzwischen für eine ganze Reihe von Stoffen eine Bewertung und damit eine Einstufung in Gewässergüteklassen.

Die organischen Spurenstoffe lassen sich auf unterschiedliche Weise zu Stoffklassen zusammenfassen. Im vorliegenden Bericht werden exemplarisch die folgenden Klassen behandelt:

##### **Leicht- und schwerflüchtige organische Verbindungen**

Sie werden in Haushalt, Gewerbe und Industrie weit verbreitet eingesetzt. Sie dienen als Zwischenprodukte für chemische Synthesen, als Lösemittel, Desinfektionsmittel, Holzschutzmittel, Kühlmittel u. a.. Insbesondere halogenierte Kohlenwasserstoffverbindungen sind häufig

toxisch und persistent. Letztere Substanzen werden in ihrer Summe über den AOX-Wert erfasst.

##### **Pflanzenschutzmittel (PSM)**

Pflanzenschutzmittel sind meist synthetisch hergestellte organische Stoffe von unterschiedlichem chemischen Aufbau, die zur Schädlingsbekämpfung eingesetzt werden. Sie stellen oftmals eine erhebliche Gefährdung der Gewässer und der Trinkwasserversorgung dar. Viele PSM sind sehr langlebig. Auch von ihren Zerfallsprodukten können noch Schadwirkungen ausgehen. Zulassung und Einsatz dieser Stoffe sind gesetzlich geregelt. Gegenwärtig sind in Deutschland etwa 200 unterschiedliche Wirkstoffe zugelassen.

Man unterscheidet:

<b>Herbizide</b>	zur Unkrautbekämpfung in der Landwirtschaft und auf Verkehrsflächen;
<b>Insektizide</b>	zur Bekämpfung von schädlichen Insekten;
<b>Fungizide</b>	zur Abtötung und Wachstumshemmung von Pilzen und Sporen;
<b>Akarizide</b>	zur Bekämpfung von Milben in Landwirtschaft, Obst- und Weinbau.

Nach ihren chemischen Eigenschaften unterteilt man u. a. auch in N/P-Pestizide (z. B. Atrazin, Metolachlor, Diazinon, Diuron), Organochlorpestizide (z. B. PCP) und Phenoxyalkancarbonsäuren (z. B. 2,4-D, Mecoprop).

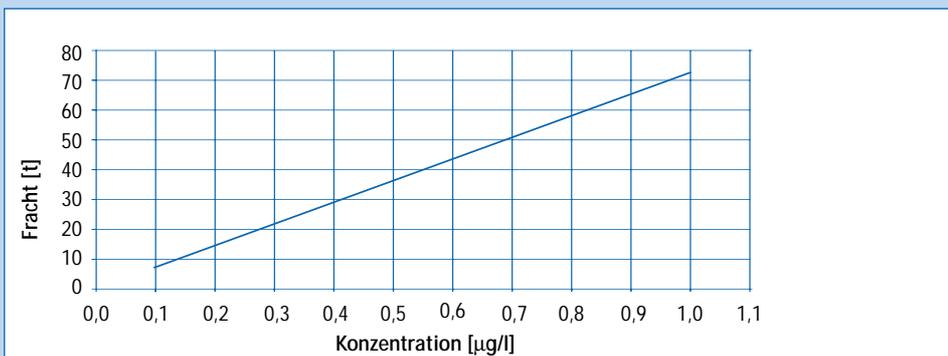
### Komplexbildner

Komplexbildner sind organische Substanzen (z. B. EDTA, NTA), die sich an Metallionen, insbesondere Schwermetallionen anlagern, so dass sich deren Umweltverhalten (z. B. Reaktions- und Lösungseigenschaften) verändern. Dadurch bleiben u. U. giftige Metalle im Ökosystem verfügbar und werden nicht, beispielsweise im Sediment, immobilisiert. Einige Komplexbildner selbst sind im Gewässer schwer abbaubar und können auch durch die gängigen Methoden der Abwasserbehandlung und der Trinkwasseraufbereitung nicht aus dem Wasser entfernt werden. Das bekanntermaßen besonders schwer abbaubare EDTA (Ethyldiamintetraacetat) wird in den letzten Jahren zunehmend durch leicht abbau-

gerade der besonders gefährlichen organischen Spurenstoffe konstatiert werden, dass die von der LAWA formulierten Zielvorgaben in aller Regel eingehalten werden. Deshalb wird in diesem Bericht auf eine detaillierte Betrachtung der meisten Stoffe verzichtet. Die folgende Abbildung macht jedoch deutlich, dass selbst geringe Konzentrationen zwischen 0,1 und 1 µg/l an der deutsch-niederländischen Grenze Jahresfrachten von mehreren Tonnen bedeuten.

Die organischen Spurenstoffe müssen weiterhin intensiv überwacht werden. Denn zum einen gibt es ständig neue Substanzen auf dem Markt und im Gewässer, wie z. B. hochwirksame Pflan-

**Zusammenhang zwischen Konzentration und Jahresfracht bei Kleve-Bimmen, mittlerer Abfluss 2300 m<sup>3</sup>/s**



**Abb. 4.2.25**  
Eine mittlere Konzentration eines organischen Spurenstoffes von 0,1 µg/l bedeutet an der Messstelle Kleve-Bimmen schon eine Jahresfracht von über 7 Tonnen. Bei höheren Konzentrationen sind auch die Frachten entsprechend höher.

bare, aber auch durch andere schwer abbaubare Komplexbildner, wie z. B. das DTPA (Diethyltriaminpentaacetat) ersetzt.

Wie die Tabellen 4.1 und 4.2 (Kapitel 4.2.1) zeigen, kann für eine ganze Reihe

zenschutzmittel oder die in Kap. 7 näher betrachteten Stoffe, und zum anderen ist noch zu wenig bekannt über die synergistische Wirkung der Stoffe auf das Gewässerökosystem, als dass man generell Entwarnung geben könnte.

#### 4.2.7.2 AOX

Unter AOX (Adsorbierbare organisch gebundene Halogene) versteht man die Gesamtheit der Halogene Chlor, Brom und Jod, die in organischen Verbindungen enthalten sind und über Adsorption an Aktivkohle erfasst werden. Organische Halogenverbindungen zählen mit zu den bedenklichsten Stoffen, mit denen die Wassergütewirtschaft zu tun hat. Einige dieser Verbindungen sind sehr persistent und/oder toxisch (PCB, PCP, diverse Pflanzenschutzmittel, Industriechemikalien). Ihr Einsatz erstreckt sich auf Löse- und Verdünnungsmittel, Extraktionsmittel, Chemische Reinigung, Kälte- und Feuerlöschmittel, Treibgase, Desinfektions- und Konservierungsmittel, Kunststoffe, Weichmacher, Holzschutzmittel, Medikamente u. v. m.

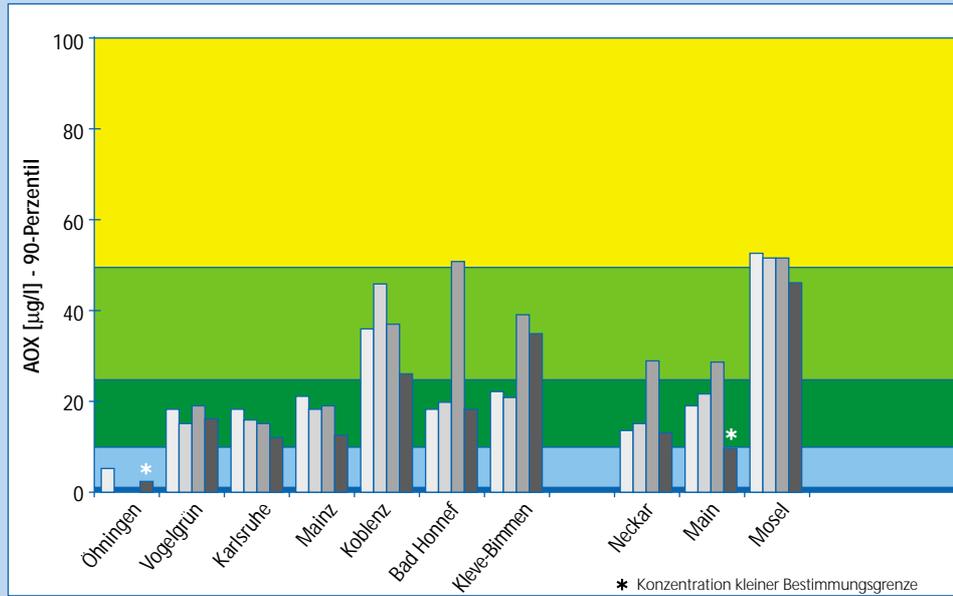
#### **Aktuelle Situation:**

Die AOX-Belastung des Rheins hat nach Aufnahme dieser Kenngröße in das Abwasserabgabengesetz von 1987 an bis 1991 deutlich abgenommen und sich auf einem relativ niedrigen Niveau stabilisiert. Bis Mainz wurde für den Berichtszeitraum durchweg die chemische Gewässergüteklasse II erreicht, am Mittel- und Niederrhein musste jedoch insbesondere in den Jahren 1998 und 1999 die Gewässergüteklasse II-III und damit eine „deutliche“ Belastung festgestellt werden. Von den Nebenflüssen ist besonders die untere Mosel mit AOX belastet (1996-1998 erhöhte Belastung, Gewässergüteklasse III).

#### **Entwicklung:**

Nachdem an der Messstelle Kleve-Bimmen über einige Jahre hinweg der AOX-Gehalt und auch der AOX-Transport auf recht gleichmäßig niedrigem Niveau gelegen hatten, ist für 1998 und 1999 ein deutlicher Anstieg zu verzeichnen, der nur teilweise auf den höheren Abfluss zurück geführt werden kann. Diese Erhöhung findet sich bei den meisten anderen Messstellen nicht wieder (Ausnahme: Bad Honnef 1998). Ob diese Werte der Anfang eines Trends hin zum Schlechteren sind, muss die weitere Beobachtung zeigen.

**AOX-Belastung**

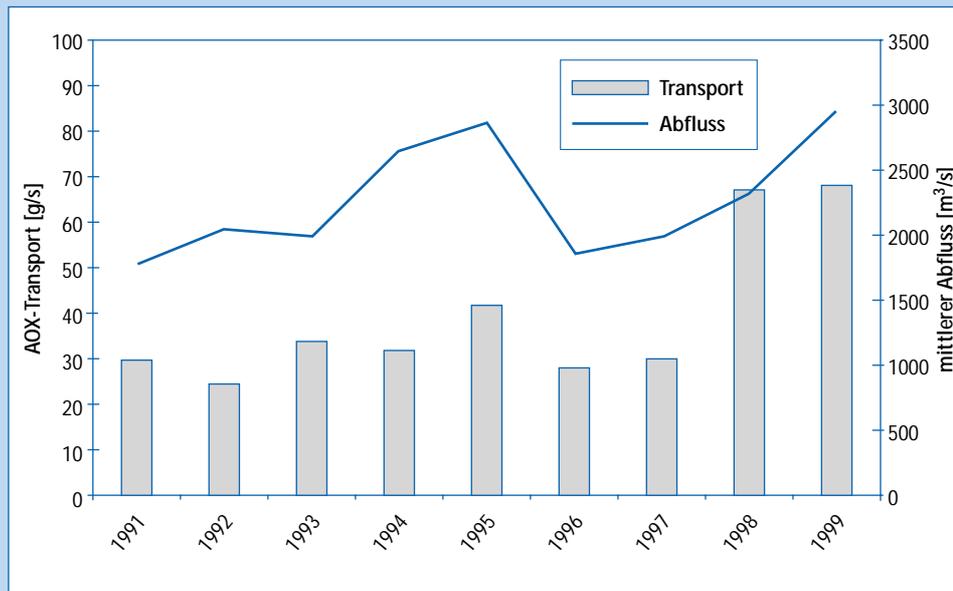


**Belastung**

- III erhöht
- II-III deutlich
- II mäßig
- I-II sehr gering
- I unbelastet

**Abb. 4.2.26**  
AOX-Gehalte im Rhein und an den Mündungen der wichtigsten Nebenflüsse 1996-1999 (90-Perzentile).

**AOX-Transport an der Messstelle Kleve-Bimmen**



**Abb. 4.2.27**  
AOX-Transporte im Rhein an der Messstelle Kleve-Bimmen.

#### 4.2.7.3 Leicht- und schwerflüchtige organische Substanzen

##### 4.2.7.3.1 Trichlormethan

Leichtflüchtige halogenierte Kohlenwasserstoffe werden speziell zur Metallentfettung, zur Reinigung von Textilien und zur Reinigung in der Leiterplattenfertigung eingesetzt. Trichlormethan (Chloroform) hat für die Fließgewässer auch dadurch eine Bedeutung, dass es bei der Chlorung organisch belasteter Wässer entsteht, z. B. bei der Chlorbleiche in der Zellstoffindustrie.

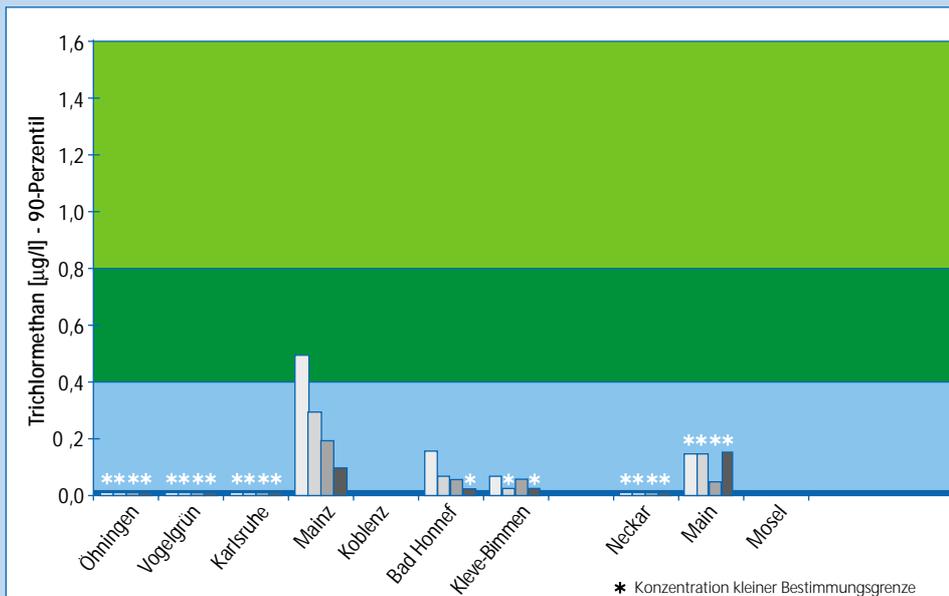
#### **Aktuelle Situation:**

Am nördlichen Oberrhein und an den Nebenflüssen lag die Trichlormethan-Konzentration im Untersuchungszeitraum durchweg unter der Bestimmungsgrenze. An der Messstelle Mainz lag das 90-Perzentil der Konzentration zwar über der Bestimmungsgrenze, es ist jedoch über die betrachteten 4 Jahre eine deutliche Abnahme zu registrieren. Insgesamt ist die Belastung mit Trichlormethan als sehr gering zu bezeichnen (I-II oder sogar I).

#### **Entwicklung:**

Trichlormethan wird seit 1992 im Rahmen des DUR überwacht. Die Konzentrationen nahmen seitdem so weit ab, dass sie an den meisten Messstellen in der Regel unter der Bestimmungsgrenze liegen. Auch an der Messstelle Mainz, wo weitaus die höchsten Konzentrationen auftraten, lagen die Messwerte 1999 erstmals meistens unter der Bestimmungsgrenze, so dass der Transport nur noch abgeschätzt werden konnte, was durch das „B“ in Abb. 4.2.29 deutlich gemacht wird.

Trichlormethan-Belastung



Belastung

- III-IV hoch
- III erhöht
- II-III deutlich
- II mäßig
- I-II sehr gering
- I unbelastet

Legend: 1996 (white), 1997 (light blue), 1998 (medium blue), 1999 (dark blue)

Abb. 4.2.28 Trichlormethan-Konzentrationen im Rhein und an den Mündungen der wichtigsten Nebenflüsse 1996-1999 (90-Perzentile).

Trichlormethan-Transport an der Messstelle Mainz

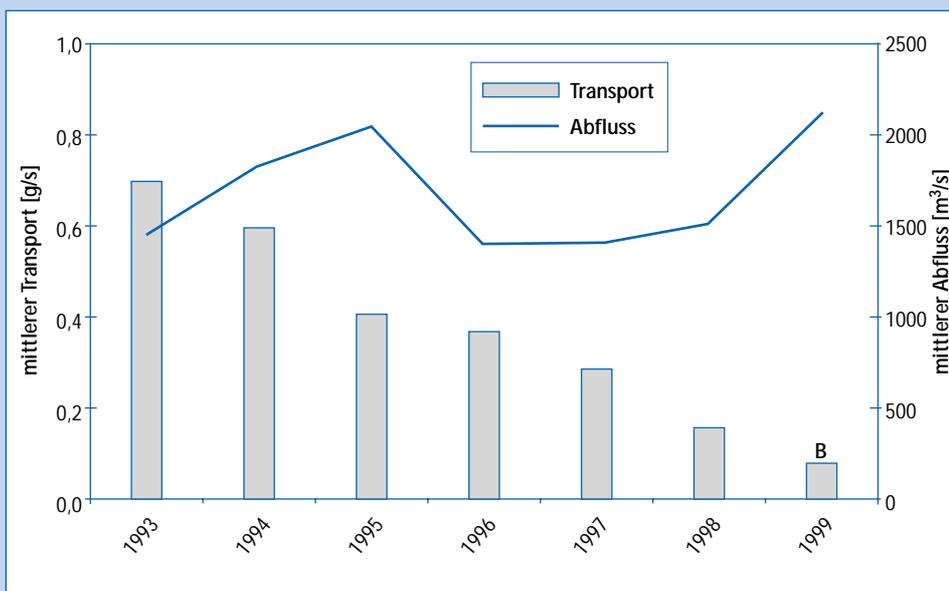


Abb. 4.2.29 Trichlormethan-Transporte im Rhein an der Messstelle Mainz.

#### 4.2.7.3.2 HCB

HCB (Hexachlorbenzol) ist ein Fungizid. Es wurde lange Zeit zusammen mit anderen Wirkstoffen als Saatgutbeizmittel verwendet. Technisch wurde es als Flammenschutzmittel und Weichmacher eingesetzt. Sein Einsatz als Pflanzenschutzmittel ist in Deutschland nicht mehr erlaubt. Bei chronischer Einwirkung können Anreicherungen im Fettgewebe, Schäden an Leber und Fortpflanzungsorganen u. a. auftreten. HCB entsteht auch als Nebenprodukt bei chemischen Prozessen. Da sich HCB im Schwebstoff anreichert, ist der gelöste Anteil im Wasser sehr niedrig. Deshalb wird HCB am Rhein in der Schwebstoffphase gemessen.

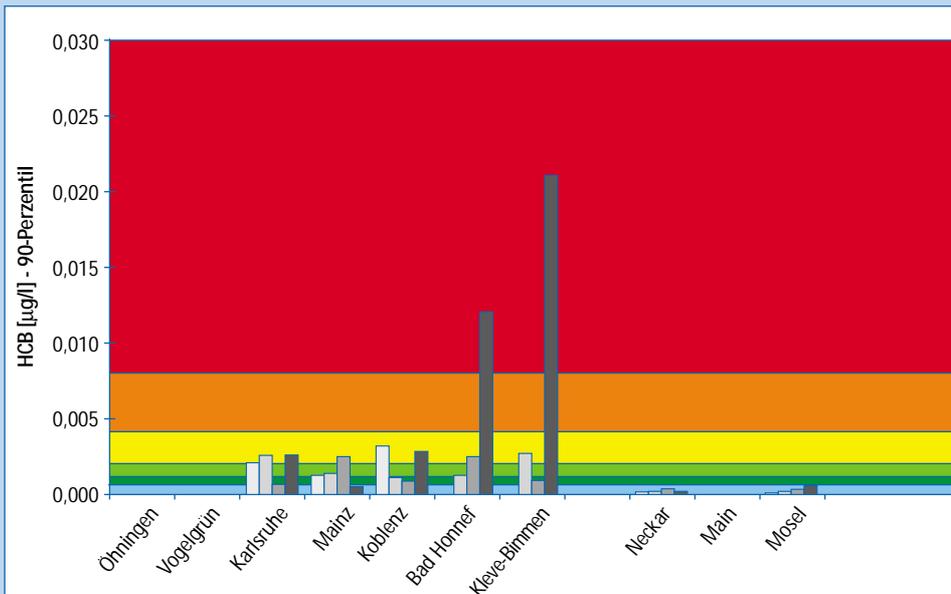
#### **Aktuelle Situation:**

An allen fünf Rheinmessstellen von Karlsruhe bis Kleve-Bimmen wurde im Berichtszeitraum in mindestens einem Jahr eine erhöhte HCB-Belastung (Gewässergüteklasse III) gefunden. Ein Trend lässt sich über die drei Jahre auf Grund der niedrigen Probenahmefrequenzen nicht feststellen. Nachdem die direkten Einleitungen von HCB stark reduziert worden sind, ist zu vermuten, dass die aktuelle HCB-Belastung der Schwebstoffe im Wesentlichen durch Remobilisierung hoch belasteter Sedimente (z. B. aus Stauhaltungen am Oberrhein) bei Hochwasser resultiert. Die besonders hohen Werte in Bad Honnef und Kleve-Bimmen 1999 stehen eindeutig im Zusammenhang mit Phasen deutlich erhöhten Abflusses und erreichen die Güteklasse IV (sehr hohe Belastung). An den drei großen Nebenflüssen des Rheins ist dagegen praktisch keine HCB-Belastung (Gewässergüteklasse I-II) gemessen worden.

#### **Entwicklung:**

An der Messstelle Koblenz/Rhein liegen die bislang längsten Messreihen für HCB im Schwebstoff vor. Von 1992 bis 1998 gab es bei der direkt auf den Schwebstoff bezogenen HCB-Konzentration einen eindeutig positiven Trend hin zu niedrigeren Werten. Das 1999 wieder deutlich höhere Jahresmittel führt dazu, dass der Trend insgesamt nur als schwach signifikant bezeichnet werden kann ( $r=0,761$ ).

HCB-Belastung im Wasser, berechnet aus Schwebstoffwerten



Belastung

- IV sehr hoch
- III-IV hoch
- III erhöht
- II-III deutlich
- II mäßig
- I-II sehr gering
- I unbelastet
- 1996
- 1997
- 1998
- 1999

Abb. 4.2.30 HCB-Konzentration (90-Perzentil) im Rhein und an den Mündungen der Nebenflüsse 1996-1999. Die HCB-Konzentration in der Wasserphase wurde gemäß der Übereinkunft in der IKSR aus der Schwebstoffphase berechnet.

HCB-Konzentration im Schwebstoff an der Messstelle Koblenz/Rhein

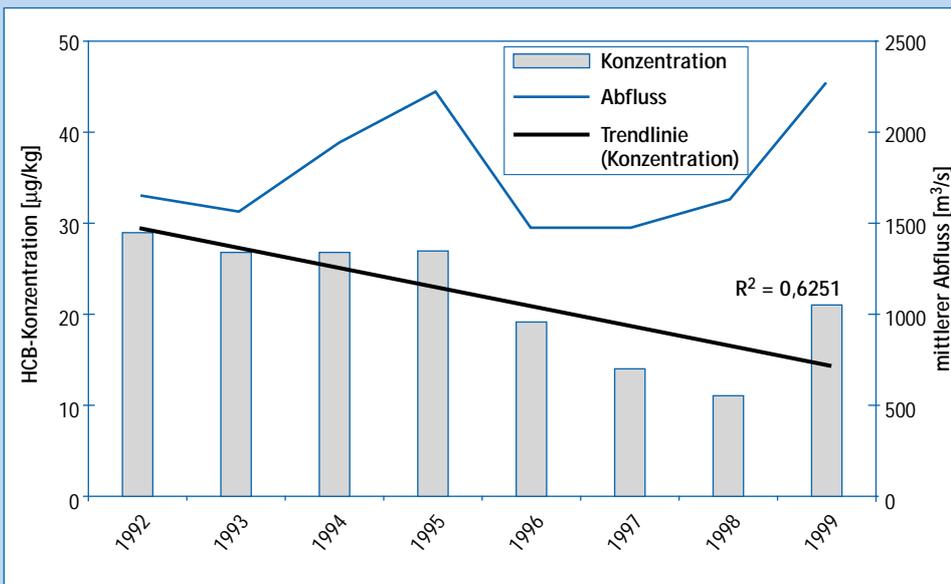


Abb. 4.2.31 HCB-Gehalt (Jahresmittel) im Schwebstoff an der Messstelle Koblenz/Rhein.

#### 4.2.7.4 Pflanzenschutzmittel: Diuron und Isoproturon

Diuron ist ein Phenylharnstoffderivat, das als Herbizid oft in Verbindung mit anderen Wirkstoffen vor allem im Obst- und Weinanbau eingesetzt wird. Ein weiteres Einsatzfeld war bis 1992 die Unkrautbekämpfung auf befestigten Flächen, Verkehrsflächen (Bahngleise, Gehwege, Plätze) und im Kleingartenbereich. In Deutschland ist die Anwendung auf derartigen Flächen seitdem stark eingeschränkt und bedarf ggf. einer gesonderten Genehmigung.

Isoproturon ist ein Phenylharnstoffderivat, das als Vor- und Nachlaufherbizid im Getreideanbau eingesetzt wird, oft in Kombination mit weiteren Herbiziden. Die Anwendungsmengen waren bis in die 90er Jahre stetig gestiegen. 1996 bis 1998 sind in Deutschland jeweils über 3.000 t Wirkstoff im Jahr abgesetzt worden. Diese Menge ist 1999 auf unter 3.000 t gesunken und hat sich im Jahr 2000 nochmals um 500 t verringert. Die fallende Tendenz kann u. a. mit qualifizierter Beratung und in der Zwischenzeit verschärften Anwendungsbestimmungen erklärt werden.

#### **Aktuelle Situation:**

An Ober- und Mittelrhein sind die Diuron- und die Isoproturon-Konzentrationen in der Regel unauffällig<sup>8</sup> (Gewässergüte I-II bis II). Detaillierte Betrachtungen zeigen jedoch eindeutige jahreszeitliche Schwankungen in Abhängigkeit von der Anwendung in der Landwirtschaft. So erreichte z. B. die Diuron-Konzentration im Mai 1999 in Karlsruhe 0,11 µg/l (erhöhte Belastung II-III), Isoproturon sogar 0,17 µg/l (deutliche Belastung III). Ab der Mosel-Mündung ist die Situation schlechter. Hier wird die Zielvorgabe von 0,05 (Diuron) bzw. 0,1 µg/l (Isoproturon) während einiger Jahre nicht erreicht.

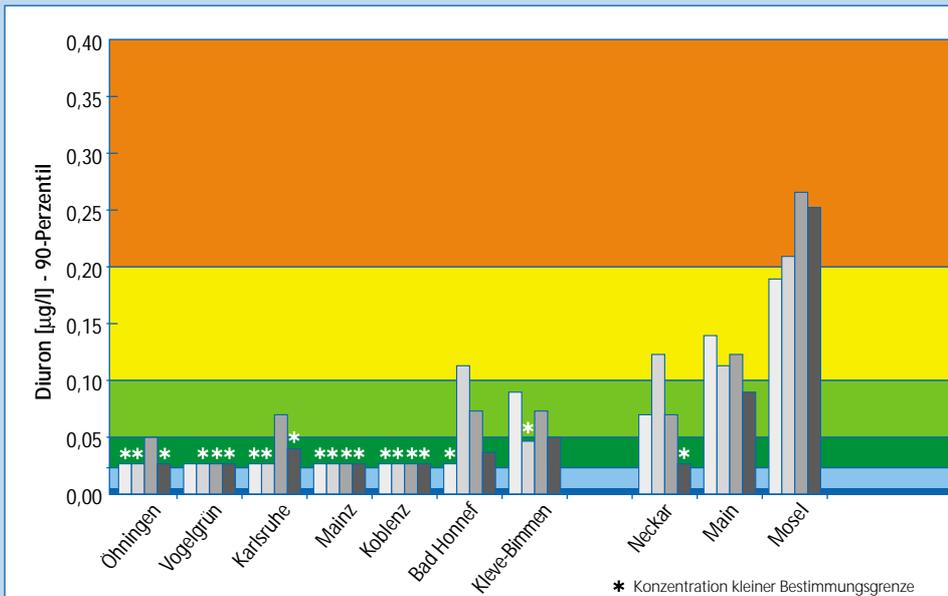
Die Nebenflüsse, in denen der diffus und über Kläranlagen erfolgende Eintrag nicht so stark verdünnt wird, ist die Belastung deutlich (II-III) bis erhöht (III), in der Mosel für Diuron sogar hoch (III-IV).

#### **Entwicklung:**

Weil Diuron und Isoproturon erst seit kurzem regelmäßig an den meisten Messstellen untersucht werden, ist eine Trendabschätzung noch nicht möglich.

<sup>8</sup> Die Bewertung der Diuron- und Isoproturon-Konzentrationen erfolgt nach den neuesten LAWA-Empfehlungen anhand der Zielvorgabe für das Schutzgut „Aquatische Lebensgemeinschaften“. Auch wenn von der LAWA keine Gewässergüteklassifizierung für die Pflanzenschutzmittel festgelegt wurde, wird hier versucht, das Prinzip (Verdoppelung der Höchstkonzentration für jede nachfolgende Güteklasse) auf Diuron und Isoproturon anzuwenden. Die beiden Stoffe wurden daher in der Übersichtstabelle 4.1 nicht aufgeführt.

**Diuron-Belastung**

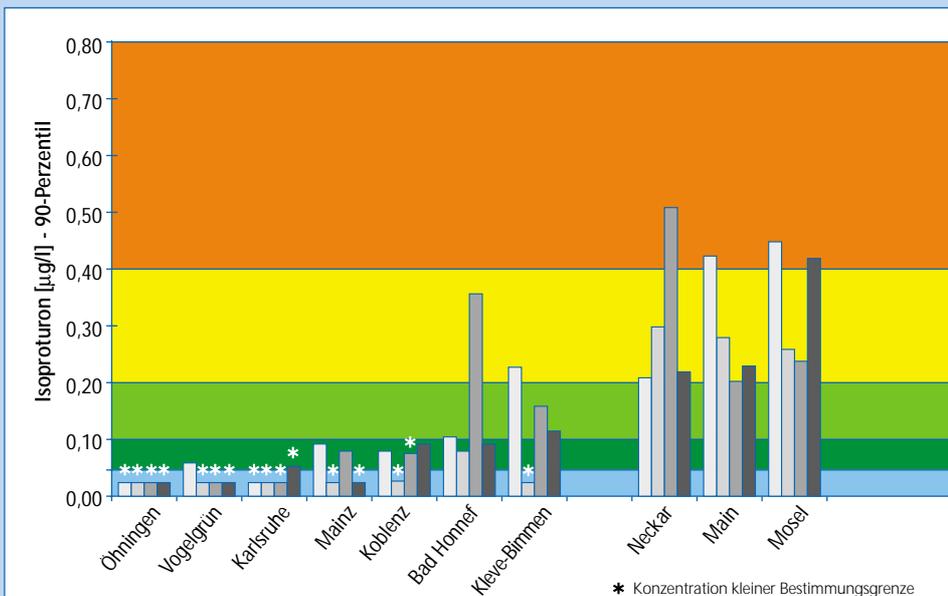


**Belastung**

- III-IV hoch
- III erhöht
- II-III deutlich
- II mäßig
- I-II sehr gering
- I unbelastet
- 1996
- 1997
- 1998
- 1999

**Abb. 4.2.32** Diuron-Konzentrationen im Rhein und an den Mündungen der wichtigsten Nebenflüsse 1996-1999 (90-Perzentile).

**Isoproturon-Belastung**



**Belastung**

- III-IV hoch
- III erhöht
- II-III deutlich
- II mäßig
- I-II sehr gering
- I unbelastet
- 1996
- 1997
- 1998
- 1999

**Abb. 4.2.33** Isoproturon-Konzentrationen im Rhein und an den Mündungen der wichtigsten Nebenflüsse 1996-1999 (90-Perzentile).

#### 4.2.7.5 Komplexbildner

##### 4.2.7.5.1 EDTA

EDTA (Ethyldiamintetraacetat) ist ein starker Komplexbildner, der u. a. in der Lage ist, Schwermetalle durch Chelatierung zu binden. Hauptquelle des über die Abwasserbehandlung nur schwer eliminierbaren EDTAs ist die industrielle Verwendung, u. a. in den Bereichen Reinigungsmittel, Foto, Textil, Galvanik, Agro, Kosmetik und Wasserbehandlung. EDTA wird auch durch die üblichen Trinkwasseraufbereitungsverfahren kaum zurückgehalten. Es kann praktisch nur durch Ozonung zerstört werden. Toxikologisch ist EDTA allerdings weniger relevant; die Substanz wurde bislang nicht als „umweltgefährdend“ gemäß Chemikaliengesetz eingestuft. Im Gewässerschutz wird EDTA dennoch prioritär behandelt, weil es die anthropogen verursachte Einzelsubstanz mit der höchsten Konzentration in den Oberflächengewässern ist und im Trinkwasser nachgewiesen wird. In den letzten Jahren wurde EDTA zunehmend durch andere Komplexbildner ersetzt, z. B. durch das ebenfalls schwer abbaubare DTPA (Diethylentriaminpentaacetat).

#### **Aktuelle Situation:**

Die EDTA-Konzentration nimmt im Rheinverlauf deutlich zu und erreicht an den Mündungen der Nebenflüsse ähnliche Größenordnungen wie am Niederrhein. An den Messstellen an Ober-, Mittel- und Niederrhein ist in den Jahren 1996-1999 der Trend zu einer Abnahme der Konzentrationen zu verzeichnen, ebenso an den Nebenflüssen. Eine Bewertung der Situation ist wegen fehlender Vorgaben der LAWA oder auch der IKSR schwierig. Grundsätzlich wird bei der LAWA-Konzeption aber für naturfremde Stoffe und das Schutzgut Trinkwasserversorgung von einer Zielvorgabe von 10 µg/l ausgegangen. Diese Kappungsgrenze wurde für andere Stoffe auch in den Verordnungen zur Umsetzung der EG-Richtlinie 76/464/EWG übernommen.

#### **Entwicklung:**

EDTA wird seit 1992 im Rahmen des DUR überwacht. Die Transporte an der Messstelle Kleve-Bimmen zeigen seitdem keinen eindeutigen Trend in Richtung einer Zu- oder Abnahme. Sie sind allerdings auch nicht nur vom Abfluss abhängig. Das Ziel einer 50-prozentigen Reduktion der EDTA-Fracht gegenüber 1991/92, das in der freiwilligen EDTA-Vereinbarung des Jahres 1991 gesetzt wurde, konnte nicht erreicht werden. Die Probleme einer korrekten Bestimmung der Frachten werden derzeit intensiv im EDTA-Arbeitskreis diskutiert, dem neben den Überwachungsbehörden und den Nutzern des Rheinwassers auch Vertreter der Hersteller und Anwender angehören.

EDTA-Belastung

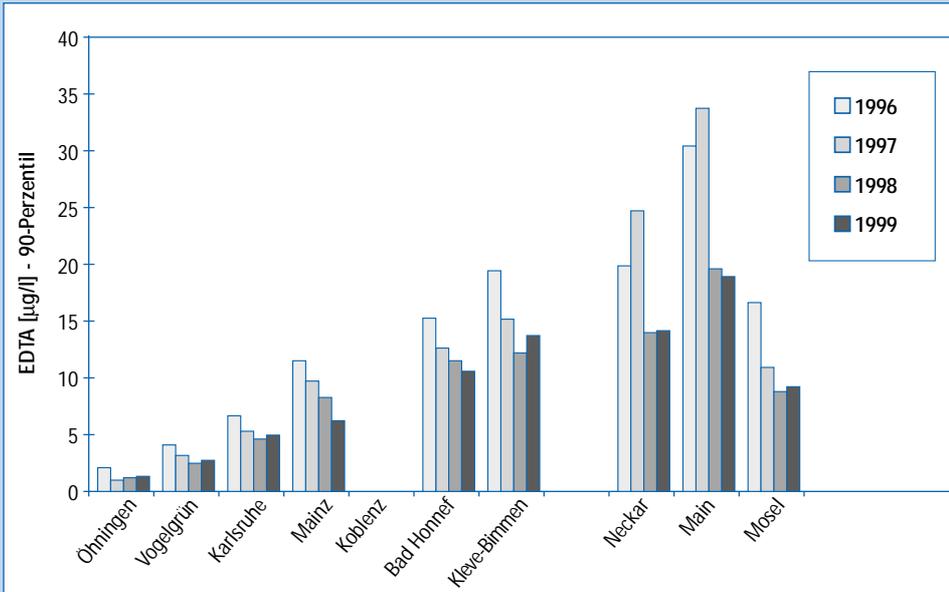


Abb. 4.2.34 EDTA-Konzentrationen im Rhein und an den Mündungen der wichtigsten Nebenflüsse 1996-1999 (90-Perzentile).

EDTA-Transport im Rhein an der Messstelle Kleve-Bimmen

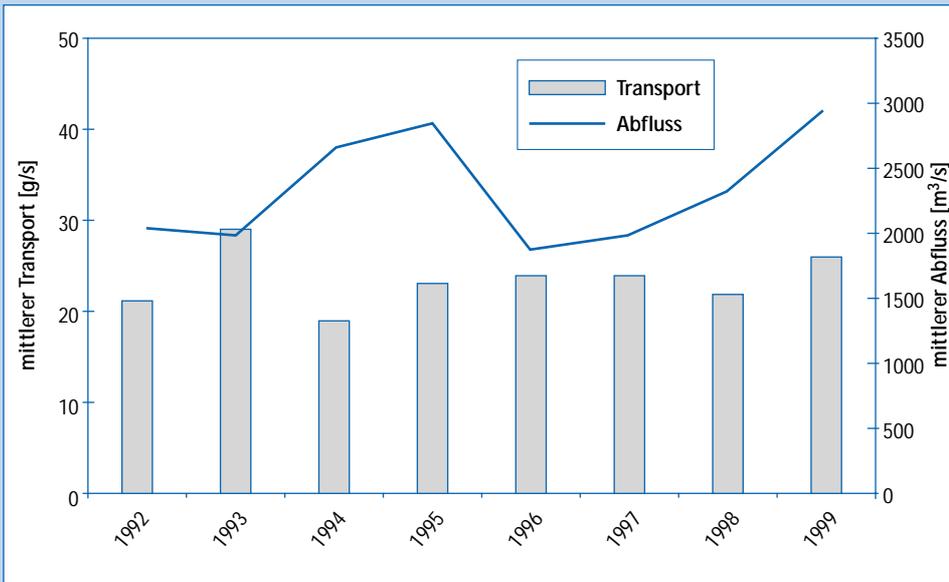


Abb. 4.2.35 EDTA-Transporte im Rhein an der Messstelle Kleve-Bimmen.

#### 4.2.7.5.2 DTPA

DTPA (Diethyltriaminpentaacetat) eignet sich zur Komplexierung von Eisen, Erdalkalimetallen usw.. Es wird zur Wasserenthärtung, als Zusatz zu Wasch- und Reinigungsmitteln, in der Holz- und Papierindustrie und in der analytischen Chemie eingesetzt. Zunehmend ersetzt dieser vergleichbar schwer abbaubare Stoff in seinen Einsatzfeldern das EDTA.

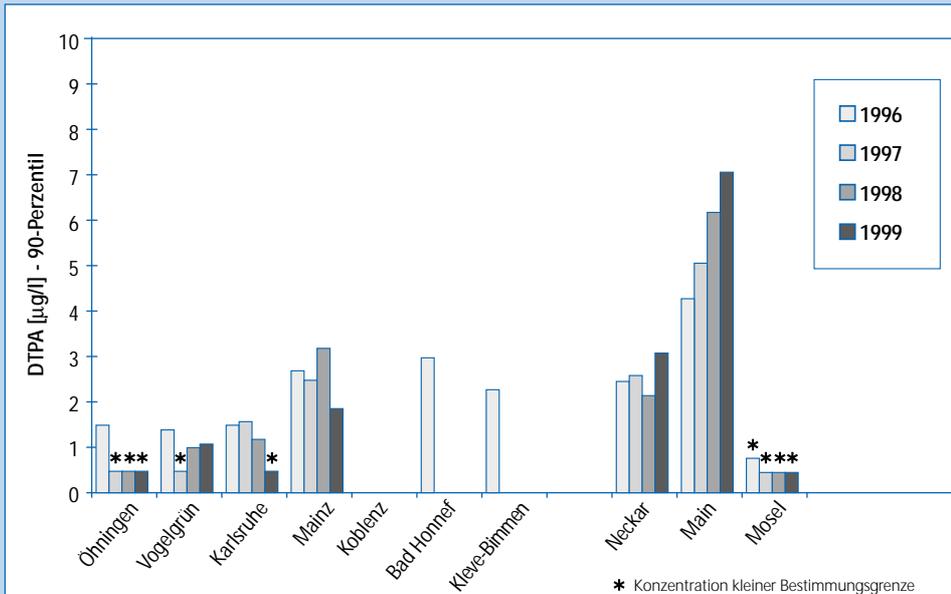
#### **Aktuelle Situation:**

Während für EDTA an den meisten Messstellen von 1996 bis 1999 die Konzentration abnahm, war ein derartiger allgemeiner Trend für DTPA nicht festzustellen. Vielmehr fällt auf, dass insbesondere an der Mainmündung die Konzentration sogar stetig zunahm. Die DTPA-Konzentration lag mit rund 2 µg/l am Rhein und bis zu etwa 7 µg/l an der Mainmündung dennoch durchweg weit unter derjenigen für EDTA. Eine Bewertung der Situation ist wegen fehlender Vorgaben der LAWA oder auch der IKSR schwierig. Zur Konzeption, für naturfremde Stoffe eine Zielvorgabe von 10 µg/l anzusetzen, vgl. Kap. 4.2.7.5.1 EDTA.

#### **Entwicklung:**

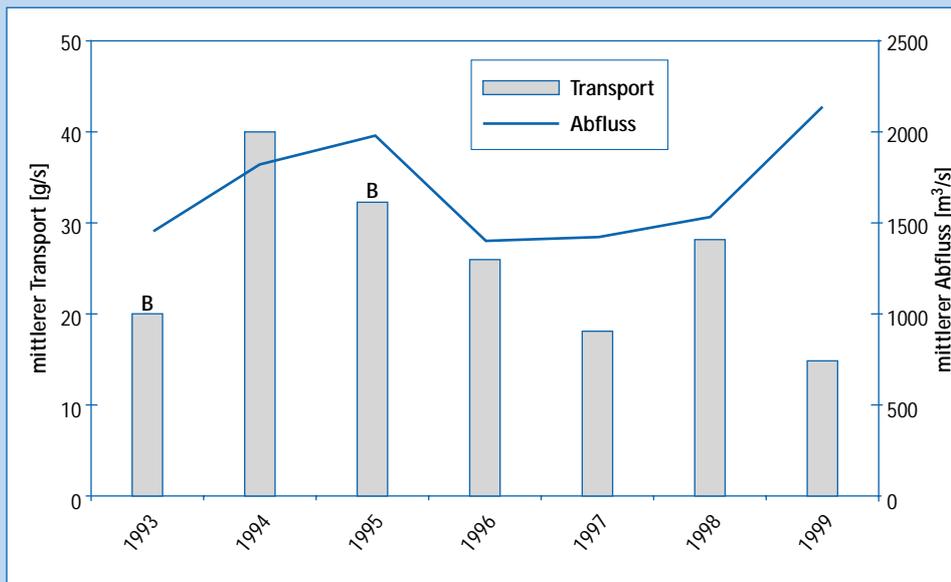
DTPA wurde im Untersuchungszeitraum nicht an allen Messstellen des DUR gemessen. Lückenlose Datenreihen liegen für die Messstelle Mainz vor. Für die Transporte ergibt sich kein eindeutiger Trend seit der Aufnahme der Substanz in das DUR 1993. Eine Abhängigkeit vom Abfluss ist nicht festzustellen.

### DTPA-Belastung



**Abb. 4.2.36** DTPA-Konzentrationen im Rhein und an den Mündungen der wichtigsten Nebenflüsse 1996-1999 (90-Perzentile).

### DTPA-Transport im Rhein an der Messstelle Mainz



**Abb. 4.2.37** DTPA-Transporte im Rhein an der Messstelle Mainz (Rhein-km 498,5).

## 5. Biologie

### 5.1 Allgemeines

Biologische Untersuchungen sind ein besonders wichtiger Bestandteil aller Bemühungen, den Zustand eines Gewässers umfassend zu beschreiben. Im Unterschied zu einer chemischen Analyse erlaubt die Betrachtung der Lebensgemeinschaft nicht nur eine Momentaufnahme des Gewässerzustandes, sondern eine integrierende Sicht über mehr oder weniger lange Zeiträume. Der Grund dafür liegt darin, dass das Vorhandensein oder Fehlen einzelner Arten oder Populationen gewissermaßen ein „Gedächtnis“ auch länger zurückliegender Veränderungen der Wasserqualität ist. Darüber hinaus reichern Organismen Schadstoffe in ihrem Körpergewebe an, wodurch es zu chronischen Schädigungen kommen kann, auch wenn die aktuelle Belastung unterhalb der Wirkschwellen akuter Toxizität liegt.

Am Rhein werden in nationalem und internationalem Maßstab vor allem vier Komplexe biologischer Untersuchungen durchgeführt:

- ◆ Ermittlung des Saprobienindex bzw. der biologischen Gewässergüte
- ◆ Untersuchung der Zusammensetzung der Fischfauna
- ◆ Untersuchung der Zusammensetzung des Makrozoobenthos
- ◆ Untersuchung der Zusammensetzung des Phytoplanktons

Während die Bestimmung der biologischen Gewässergüte fester Bestandteil des Deutschen Untersuchungspro-

gramms Rhein (DUR) ist, werden Fischfauna, Makrozoobenthos und Phytoplankton im Rahmen von Sondermessprogrammen der IKSR oder der Länder untersucht. Die Ergebnisse der biologischen Gewässergüteuntersuchungen (Saprobienindex) fließen in die Gewässergütekarte der Bundesrepublik Deutschland ein, die zuletzt 1996 von der LAWA herausgegeben wurde<sup>9</sup>.

Mit der Darstellung der biologischen Gewässergüte nach dem Saprobienindex kann allerdings kein allumfassendes Zustandsbild des Rheins und seiner Nebengewässer aufgestellt werden, da die Gewässerqualität auch durch zahlreiche andere Kriterien und Parameter, wie z. B. den Gehalt an schwer abbaubaren Stoffen oder Schwermetallen beeinflusst wird (vgl. Kapitel 4).

Nicht berücksichtigt bei den folgenden Betrachtungen ist die Untersuchung auf Schadstoffe in Fischen, da es sich hierbei – analog zu den Untersuchungen in der Wasser- und in der Schwebstoffphase – um eine chemische Analyse im Kompartiment Fische handelt.

### 5.2 Biologische Gewässergüte

Die Zusammensetzung der Lebensgemeinschaften im Uferbereich des Rheins und seiner wichtigsten Nebenflüsse bildet die Grundlage für die Ermittlung der biologischen Gewässergüte.

Die Einteilung erfolgt nach dem Vorschlag der Länderarbeitsgemeinschaft Wasser (LAWA) nach dem Saprobien-

<sup>9</sup> LAWA (Länderarbeitsgemeinschaft Wasser): Gewässergüteatlas der Bundesrepublik Deutschland – Biologische Gewässergütekarte 1995, Berlin 1996.

system in 4 Stufen mit 3 Zwischenstufen, d. h. in 7 Güteklassen. Hierzu findet eine Beurteilung der Leitorganismen, der charakteristischen Organismengesellschaften sowie des Sauerstoff- und Nährstoffgehalts statt. Jedes Bundesland verwendet an seine besonderen geographischen Bedingungen angepasste Organismenlisten, die jedoch bei den wichtigsten Tiergruppen weitgehend übereinstimmen.

Vom Bodensee bis Basel weist der Hochrhein die Gewässergüteklasse I-II, stellenweise auch II auf. Am Oberrhein wird bis Mannheim/Ludwigshafen meist die Gewässergüteklasse II festgestellt, wobei unterhalb der Belastungsschwerpunkte in den Räumen Basel und Straßburg auch eine „kritische“ Belastung (Güteklasse II-III) erreicht wird. Der Einfluss der Neckararmündung und industrieller Einleitungen im Raum Mannheim-Ludwigshafen verschlechtert die Gewässergüte auf verhältnismäßig kurzer Fließstrecke auf II-III. Bis auf den spürbaren Einfluss des Mains weist der Rhein bald wieder bis zur niederländischen Grenze die Gewässergüte-

klasse II auf, obwohl er gerade ab Köln durch vielfältige industrielle oder kommunale Einleitungen gereinigten Abwassers belastet wird.

Das insgesamt recht positive Bild des Rheinstroms findet man auch in den wichtigsten Nebenflüssen wieder. Neckar, Main, Mosel und Lahn erreichen weitgehend die Gewässergüteklasse II, wenn auch hier längere Fließstrecken „kritisch belastet“ sind. Der Neckar allerdings ist in einzelnen Abschnitten auch „stark verschmutzt“ und erreicht zudem an der Mündung nur die Güteklasse II-III. Der Rhein, als der am intensivsten genutzte Strom Europas, war immer in besonderem Maße schädlichen Einflüssen ausgesetzt. Besonders das nach dem zweiten Weltkrieg in Deutschland einsetzende Wirtschaftswunder, als oftmals keine Rücksicht auf Natur und Umwelt genommen wurde, führte dazu, dass der Rhein immer stärker mit Schadstoffen belastet wurde, die u. a. den Sauerstoffhaushalt beeinträchtigten und infolgedessen nur noch wenigen Organismenarten Überle-

### Das Biologische Gütebild des Rheins 1996-1999

Quelle: Zahlentafeln Rhein u.a. biologische Gewässergüte (Messstellen 1-14)

Messstelle Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
	Rhein							Neckar	Main	Saar		Mosel		
1996	I-II	II	II	II	II	II	II	II-III	II	II-III	II-III	II	II	II
1997	I-II	II	II	II	II	II	II	II-III	II-III	II-III	II-III	II	II	II
1998	I-II	II	II	II	-	II	II	II-III	II	II-III	II	II	-	-
1999	I-II	II	II	II	II	II	II	II-III	II-III	II	II	II-III	II	II

**Abb. 5.1**  
Die biologische Gewässergüte an den einzelnen Messstellen des DUR im Berichtszeitraum 1996-1999 (zur Lage der Messstellen 1-14 siehe Abb. 1.1, Kap. 1).



bensmöglichkeiten boten. Mitte der siebziger Jahre musste befürchtet werden, dass der Rhein bald „biologisch tot“ sein werde, also höheren Tieren keinen Lebensraum mehr bieten könne. Die Gewässergütekarte 1976 wies längere Abschnitte mit sehr starker (Gewässergütekategorie III-IV), ja sogar übermäßiger Verschmutzung (Gewässergütekategorie IV) auf. Bestenfalls wurde damals die Gewässergütekategorie II-III erreicht. Die dann einsetzenden verstärkten Bemühungen, die Wasserqualität des Rheins insbesondere durch Abwasserreinigung und innerbetriebliche Maßnahmen zu verbessern, führten dazu, dass sich im Laufe der Jahre wieder mehr und dabei vor allem auch gegen Verschmutzung empfindlichere Arten einstellten, bis das heute zu findende deutlich positivere Bild erreicht war.

### 5.3 Biologisch-ökologische Untersuchungen

Die Bundesanstalt für Gewässerkunde (BfG) führt seit 1986 im Auftrag des Bundesministeriums für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit faunistische Untersuchungen im Rhein zwischen Basel und Emmerich durch. Dabei wird die aquati-

sche Lebensgemeinschaft, insbesondere Fische, Makrozoobenthos und Plankton, im Längs- und Querprofil qualitativ und quantitativ erfasst. Die Untersuchungen der BfG fließen in die Messprogramme der IKS und der DK ein. Zusätzliche Daten werden in den einzelnen Ländern durch Sonderuntersuchungsprogramme gewonnen.

#### 5.3.1 Die Fische

Vor dem 19. Jahrhundert war der Rhein eine wichtige Nahrungsquelle. Hunderte Familien lebten von der Fischerei. Mit der zunehmenden Verschmutzung ging ein Rückgang der Fischereierträge einher. Und auch die Zahl der im Rhein lebenden Fischarten verringerte sich dramatisch. So verschwand Mitte des 20. Jahrhunderts auch der Symbolfisch des Rheins, der Lachs.

Inzwischen hat sich das Rheinökosystem stabilisiert. Der Strom bietet nun wieder Lebensraum für Fische, so dass in den letzten Jahren die Artenzahl wieder angestiegen ist. Nach gezielten Wiederansiedlungsmaßnahmen in den Nebenflüssen ist nun auch der Lachs wiedergekehrt. Von Jahr zu Jahr findet man – vor allem im Bereich von Schleusen, Wehren und Fischaufstiegsanlagen – mehr Rückkehrer. Diese Lachse waren als Jungtiere markiert und in den Quellbereichen der Nebenflüsse ausgesetzt worden. Nach einem mehrjährigen Aufenthalt im Meer kehren sie zum Laichen wieder in den Fluss zurück, aus dem sie stammen.

Während die Wasserqualität also kein Hindernis mehr für den Lachs ist, das Rheingebiet zu besiedeln, verwehren an Oberrhein und Hochrhein sowie den meisten Nebenflüssen Sperrwerke, wie Wehre und Staustufen, leider den weiteren Aufstieg der Wanderfische. Ziel muss es nun sein, das Flusssystem Rhein wieder durchgängig zu machen. Ein Erfolg der bisherigen Bemühungen war, dass im

ten über Elektrobefischung und mit Hilfe des Schleppnetzes 36 Arten ermittelt werden. Die häufigsten Arten waren Brachsen, Rotaugen und Ukelei, die zusammen fast drei Viertel des Bestandes ausmachten (vgl. Abb. 5.2).

Die im Rahmen der genannten Untersuchung verwendeten Fangmethoden können jedoch nicht die gesamte Fischfauna erfassen. So findet man beispielsweise in

Zusammensetzung des Fischartenbestandes im Rhein, nach IKSR, 1997

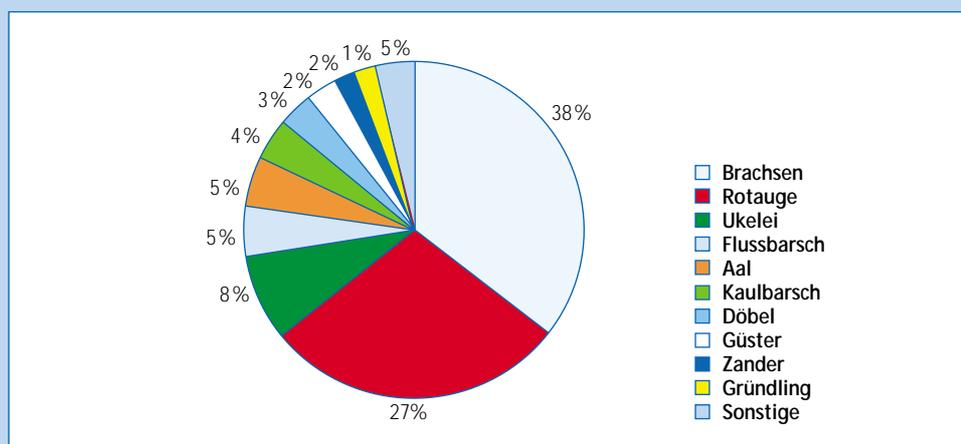


Abb. 5.2

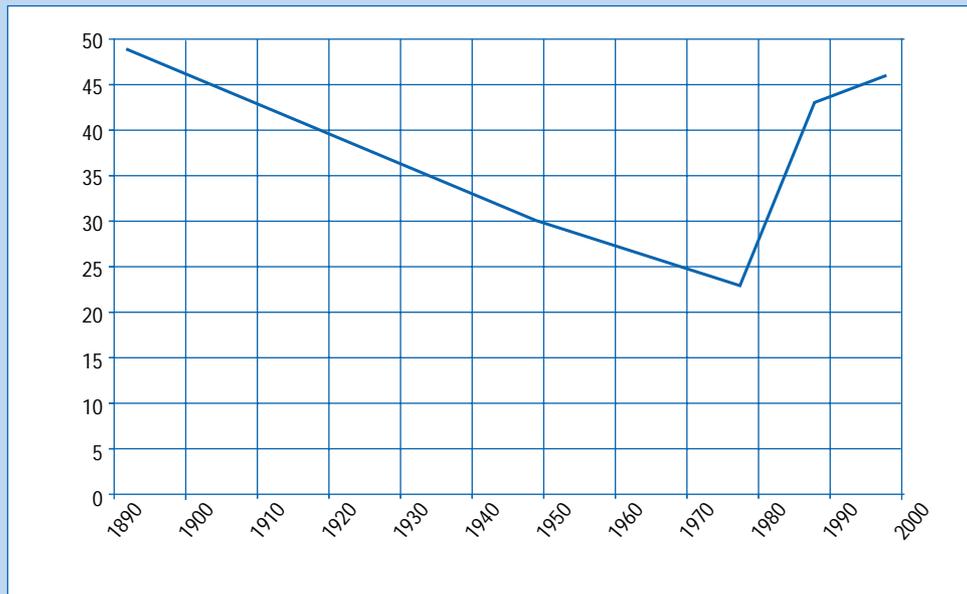
Juni 1999 an der Staustufe Iffezheim die größte Fischaufstiegsanlage Europas in Betrieb genommen werden konnte. Neben dem Lachs werden davon auch andere Wanderfischarten und auch die mobilen Kleintiere profitieren.

Im Rahmen ihrer Schwerpunktuntersuchung 1995 hat die IKSR die Rheinfischfauna intensiv untersucht. Das Ergebnis wurde 1997 veröffentlicht<sup>10</sup>. Dabei konn-

den Zuflüssen der großen Kühlwasserkreisläufe der Kraftwerke und Industriebetriebe weitere Arten. Nimmt man alle Quellen zusammen, so ergibt sich, daß derzeit im Rhein 46 ursprünglich heimische Fischarten leben. Hinzu kommen 10 bislang bekannte „Neubürger“ (Neozoen), zu denen beispielsweise der Sonnenbarsch oder die Regenbogenforelle gehören. Den Trend für die einheimischen Arten vermittelt die Abb. 5.3.

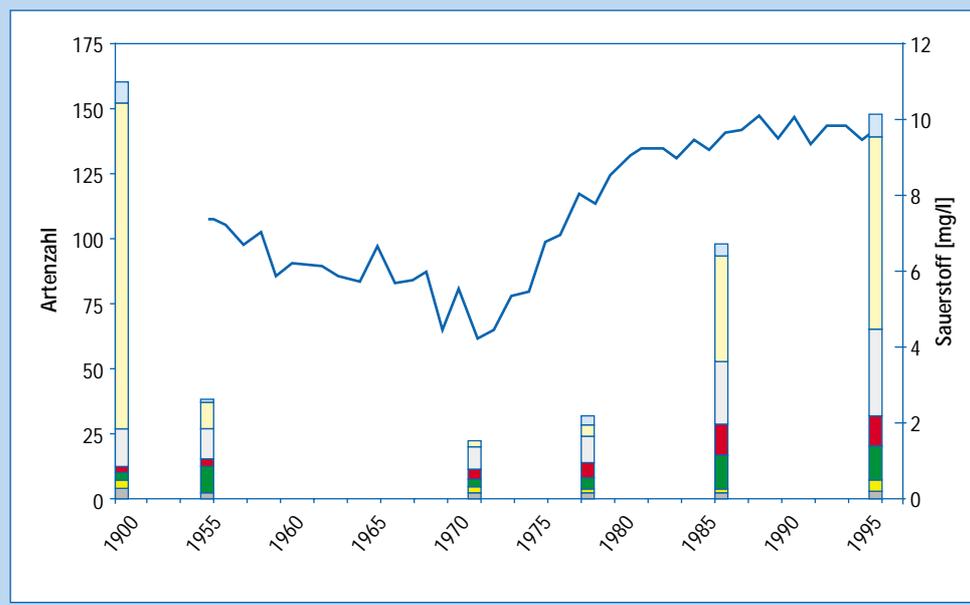
<sup>10</sup> IKSR (Internationale Kommission zum Schutze des Rheins) 1997: Bestandsaufnahme der Rheinfischfauna 1995.

### Anzahl der Fischarten im Rhein



**Abb. 5.3**  
Entwicklung der Anzahl der Fischarten im Rhein während der letzten 100 Jahre (nach MUF R.-P. 1997<sup>11</sup>).

### Entwicklung des Artenbestandes des Makrozoobenthos im 20. Jahrhundert, nach Bundesanstalt für Gewässerkunde verändert



**Abb. 5.4**  
Schwämme  
Krebstiere  
Moostiere  
Plattwürmer  
Weichtiere  
Insekten  
Egel  
Sauerstoffgehalt

<sup>11</sup> Ministerium für Umwelt und Forsten Rheinland-Pfalz, 1997: Der Rhein gestern, heute, morgen, 1947 bis 1997; Begleitbroschüre zur gleichnamigen Wanderausstellung, Mainz.

### 5.3.2 Das Makrozoobenthos

Die Schwerpunktuntersuchung im Jahr 1995, deren Ergebnisse 1996 von der IKSR veröffentlicht wurden<sup>12</sup>, erbrachte im gesamten Rheinabschnitt über 200 wirbellose Tierarten und höhere taxonomische Einheiten, wobei die zahlreichen, schwierig zu bestimmenden Arten an Zuckmücken (Chironomiden) und Ringelwürmern (Oligochaeten) nicht mitgerechnet sind. Unter den Kleintieren waren viele häufige Besiedler größerer Flüsse und Ströme, die keine hohen Ansprüche stellen, aber auch seltene und schützenswerte Arten. Seit den 80er Jahren gibt es auch immer wieder Funde einzelner Arten, die für Jahrzehnte verschollen waren (z. B. Augustfliege *Ephoron virgo*).

Neben den Untersuchungen der IKSR gibt es weitere detaillierte Untersuchungen der Länder, die jeweils spezielle Aspekte der Lebensgemeinschaft beleuchteten, im Wesentlichen aber zu denselben generellen Ergebnissen führten, sowie eine Vielzahl von wissenschaftlichen Untersuchungen mit zum Teil mehrjährigen Beobachtungsprogrammen.

Lokale Unterschiede in der Besiedlung sind vor allem auf unterschiedliche Gewässerbelastungen zurückzuführen. So zeigt die Gesamtartenzahl im Rhein-Längsprofil, dass der südliche Oberrhein die höchste Artenvielfalt aufweist. Im nördlichen Oberrhein nimmt mit zunehmender Gewässerbelastung die Artenzahl ab. Während sich das Besiedlungsbild im Mittelrhein zwischen Mainz und

Koblenz verbessert, ist der Niederrhein wieder durch eine artenärmere Lebensgemeinschaft gekennzeichnet.

Mit der steigenden Abwasserbelastung seit Anfang des Jahrhunderts gingen die makrozoobenthischen Artenzahlen bis zum Tiefpunkt Mitte der 50er bis Anfang der 70er Jahre drastisch zurück. Von den Anfang des Jahrhunderts nachgewiesenen 112 Insektenarten wurden beispielsweise 1971 nur noch 5 Arten gefunden. Seit 1975 erhöht sich die Artenzahl wieder stetig, was auf die Erfolge bei der Abwasserreinigung in Industrie und Kommunen zurückzuführen ist. Die Lebensgemeinschaft ist heute wieder fast so artenreich wie vor hundert Jahren, sie ist jedoch anders zusammengesetzt. So fehlen unterhalb von Basel beispielsweise viele Insektenarten aus der Gruppe der Steinfliegen. Die Veränderungen der Wasserqualität, aber auch wasserbauliche Maßnahmen, die Schifffahrt und die Einwanderung neuer Tierarten, z. B. des Schlickkrebsses *Corophium*, der Dreikantmuschel *Dreissena* oder der Körbchenmuschel *Corbicula* führten zu einer Umstrukturierung der aquatischen Lebensgemeinschaft. Eine Zusammenfassung der Entwicklung des Artenbestandes gibt die Abb. 5.4. Bemerkenswert ist die deutliche Korrelation der Artenzahl mit dem Sauerstoffgehalt.



<sup>12</sup> IKSR (Internationale Kommission zum Schutze des Rheins) 1996: Das Makrozoobenthos des Rheins 1995.

### 5.3.3 Das Plankton

Dienststellen der DK-Mitglieder waren an der Schwerpunktuntersuchung beteiligt, die im Rahmen der IKSR 1995 durchgeführt wurde<sup>13</sup>.

Das Vorkommen des Phytoplanktons, also mikroskopisch kleiner Algen, hängt stark von der Nährstoffkonzentration, insbesondere von Angebot an Stickstoff und Silikat ab. Daneben gibt jahreszeitliche Schwankungen, die vor allem mit der eingestrahlten Lichtmenge zusammenhängen. So findet man im Frühsommer besonders hohe Phytoplanktondichten, was z. B. an der Chlorophyll-Konzentration ablesbar ist. Das im Wasser gelöste Silikat wird dann verstärkt von Kieselalgen benutzt, mit der Folge, dass die Silicium-Konzentration im Sommer am niedrigsten ist. Schließlich gibt es eindeutige Zusammenhänge zwischen der Vielfalt der Algengruppen und der Schwankungsbreite des Abflussgeschehens. Die Kieselalgen stellen die wichtigste Algengruppe im Rhein dar, gefolgt von Grünalgen, Cryptophyceen und Cyanobakterien (Blualgen). Gemessen an den Zellzahlen sind Blualgen vor allem im Niederrhein besonders zahlreich, gemessen am Biovolumen sind überall die Kieselalgen dominant, die ja z. T. sehr große Zellen bilden. Bis Mannheim kann der Oberrhein als mesotroph bezeichnet werden, unterhalb ist der Strom deutlich eutroph.

Das Zooplankton, also die mikroskopisch kleinen wirbellosen Tiere, entwickelt sich vor allem im Frühling und Sommer. Es wird von Rädertieren (Rotatoria) dominiert, während Kleinkrebse in deutlich geringerer Individuendichte vorkommen.



<sup>13</sup> IKSR 1997: Plankton im Rhein 1995.

## 6. Warn- und Alarmdienst

Im August 1982 trat der Warn- und Alarmdienst der IKSR nach einigen Probeläufen in Kraft. Er stellt einen Kommunikationsplan (Meldemuster und -weg) dar, anhand dessen im Falle eines spürbaren Einflusses für den Rhein die Behörden der Rheinanliegerstaaten Schweiz, Frankreich, Bundesrepublik Deutschland, Luxemburg und Niederlande schnell und sachdienlich unterrichtet werden. Nationale und regionale Meldesysteme sind in den internationalen Warn- und Alarmdienst integriert. Sie stellen sicher, dass die örtlichen Dienststellen, Wasserversorgungsunternehmen und sonstige Gewässernutzer zeitnah informiert werden. Im Kommunikationsplan sind 8 Meldestellen (Internationale Hautwarnzentralen, IHWZ) beteiligt. Bis 1987 erfolgte die Weiterleitung der Meldungen via Telex und fernmündlich, seit 1987 via Telefax und fernmündlich. Zur Zeit wird geprüft, ob zukünftig die Meldungen via E-Mail und fernmündlich weitergeleitet werden können.

Die Abb. 6.1 lässt erkennen, dass die Anzahl der Meldungen über Schadensfälle schwankt. Während die Anzahl der Betriebsstörungen in der chemischen Industrie und die Ölschadensfälle über die Jahre einen abnehmenden Trend aufweisen, zeigen die Havarien keinen eindeutigen Trend.

Der Warn- und Alarmdienst stützte sich ursprünglich hauptsächlich auf die Meldung der Verursacher. Inzwischen wurde er jedoch durch Methoden der zeitnahen

Überwachung des Flusses selbst, vor allem durch ein Screening auf organische Spurenstoffe und durch kontinuierliche Biotests erweitert. Beim Screening hat sich in den letzten Jahren die Analytik leichtflüchtiger Kohlenwasserstoffe von der GC-headspace-Methodik hin zur empfindlicheren GC-purge-&-trap-Methodik gewandelt. Bei der Analytik schwerflüchtiger Substanzen wird die large-volume-Technik bevorzugt. Vermehrt werden im Rahmen des Internationalen Warn- und Alarmdienstes Rhein Gaschromatographen mit massenspezifischen Detektoren eingesetzt. Polare organische Mikroverunreinigungen werden mittels HPLC-Screening ermittelt (s. Abb. 6.2).

Neben der Entwicklung von Screening-Verfahren im Bereich der chemischen Analytik wurden seit Anfang der 70er Jahre Fischttests und seit Anfang der 80er Jahre Daphnientests als kontinuierlich arbeitende Biotestverfahren entwickelt. Vorteile der kontinuierlichen Biotestverfahren liegen vor allen Dingen in der schnellen und direkten Erfassung der Wirkungen von Stoffen (Kombinationswirkungen, Bioverfügbarkeit) und in der Möglichkeit der Beurteilung von Schadensereignissen. Veranlassung zur Entwicklung eines ersten kontinuierlichen Biotestverfahrens mit Fischen waren unter anderem verschiedene Schadensfälle mit Fischsterben größeren Ausmaßes am Niederrhein. Ab 1972 wurde der Strömungsfischttest und seit 1982 der Dynamische Daphnientest in Gewässeruntersuchungsstationen am Rhein im

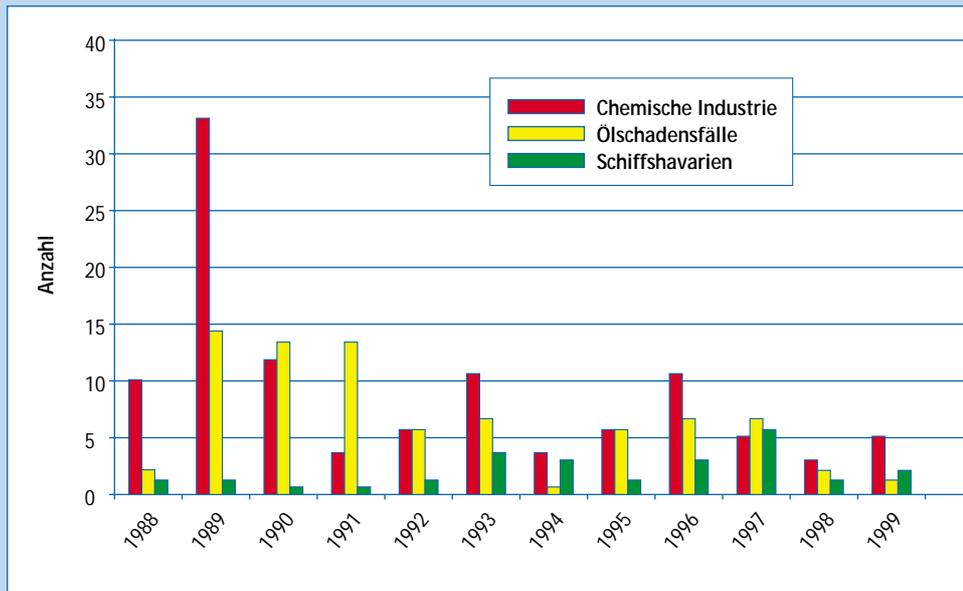


Rahmen der zeitnahen biologischen Gewässerüberwachung eingesetzt.

Vor dem Hintergrund des Chemieunfalls bei der Fa. Sandoz im Jahre 1986 wurde der Strömungsfischtest zusammen mit dem Dynamischen Daphnientest neben den physikalisch-chemischen Messmethoden ein fester Bestandteil der zeitnahen Gewässerüberwachung am Rhein. Inzwischen wurde der Strömungsfischtest jedoch wieder außer Betrieb genommen, weil er für die heutigen Anforderungen zu unempfindlich ist. Eine weitere Folge des Unfalls war die Durchführung eines Verbundforschungsvorhabens auf nationaler Ebene (1989 - 1993). In diesem Projekt wurden 22 Biotestverfahren neu entwickelt oder bereits bestehende Testsysteme überarbeitet. Ziel war die Einrichtung eines biologischen Frühwarnsystems am Rhein. Heute findet man in den Gewässeruntersuchungsstationen längs des Rheins kontinuierliche Biotests mit Fischen, Daphnien, Muscheln und Algen (siehe Abb. 6.3). Momentan wird eine Erweiterung der Testpalette in den einzelnen Stationen angestrebt und an einer bundesweiten Harmonisierung der Alarmauslösung im Daphnientest gearbeitet.

Die gewonnenen Erfahrungen haben gezeigt, dass nur eine ausgewogene Kombination von chemischen und biologischen Verfahren den zielgerichteten Nachweis von Schadstoffen aus Stör- und Unfällen ermöglicht: „Stoffparameter“ und „Wirkparameter“ ergänzen sich in sinnvoller Weise.

## Warn- und Alarmdienst Rhein



**Abb. 6.1**  
Über den Warn- und Alarmdienst Rhein gemeldete Schadensfälle. Zu beachten ist der rückläufige Trend im Berichtszeitraum 1996 bis 1999 (nach LUA NRW).

## Elemente der zeitnahen Gewässerüberwachung

kontinuierlich	Messfühler	pH, O <sub>2</sub> , WT, Trübung	
mehrmals täglich	Online-Verfahren	LHKW, BTX, Pestizide	
täglich	Öko-Einzelprobe	TOC, Salze, Nährstoffe	
<b>Stichprobe</b>	<b>Anreicherung</b>	<b>Probenahme-Automat</b>	<b>Biomonitore</b>
		Mischproben	Dynamischer Daphnientest
			DF-Algentest
			Dreissena-Monitor
Purge-and-trap GC/MS-Screening	GC-Screening	HPLC-Screening	Wirkungen auf Wasserorganismen
leichtflüchtige organische Mikroverunreinigungen	schwerflüchtige apolare Mikroverunreinigungen (GC/MS)	polare organische Mikroverunreinigungen Rückstellproben	

**Abb. 6.2**  
Elemente der zeitnahen Gewässerüberwachung (nach LUA NRW, verändert).

### Übersichtkontinuierliche Biotestverfahren in Deutschland



- Dynamischer Daphnientest, Fa. Elektron (17)
- Daphnientoximeter, Fa. bbe-Moldaenke (7) (2=zweikanalig)
- Dreissena-Monitor, Fa. Envicontrol (13)

- Strömungsfischtest, Fa. Kerren (2)
- Koblenzer Verhaltensfischtest, (1)
- Mosselmonitor, Fa. Delta Consult (1)

- Algentoximeter, Fa. bbe-Moldaenke (6)
- DF-Algentest, Universität Regensburg (3)
- Leuchtbakterientest, Universität Regensburg (1)

## 7. Neue Problemstoffe

### 7.1 Chronisch und subletal wirkende Schadstoffe in Gewässern

Bei den Wirkungen von Umweltchemikalien in Gewässern stand in früheren Jahren die akute Wirkung, z. B. die Mortalität von Gewässertieren, im Vordergrund. Nun, da die Qualität in den oberirdischen Gewässern deutlich verbessert werden konnte, wird offensichtlich, dass oftmals auch chronische und subletale Wirkungen für die Gefährdung von Gewässerorganismen von Bedeutung sind.

Zwar ist die chemische Einzelstoffanalytik in der Lage, die Stoffkonzentrationen zu erfassen, doch kann sie über die vielfältigen biologischen Wirkzusammenhänge keine Aussagen machen. Hierfür ist ein wirkungsbezogenes Untersuchungsinstrumentarium erforderlich. Es stellt sich daher die Frage nach der vorliegenden Belastung der Umwelt mit Stoffen, von denen Schadwirkungen erwartet oder bereits festgestellt wurden und der daraus resultierenden Belastung des Menschen und der Mitlebewelt.

In den letzten Jahren haben Stoffe bzw. Stoffgruppen mit folgenden Wirkungen an Bedeutung gewonnen:

- ◆ Stoffe mit gentoxischer Wirkung
- ◆ Arzneimittelwirkstoffe und ihre Metaboliten.
- ◆ Stoffe mit Wirkungen auf das endokrine System

### 7.2 Stoffe mit gentoxischen Wirkungen

Als Gentoxine werden solche chemischen Substanzen und physikalischen Noxen bezeichnet, die über eine Wechselwirkung mit der DNA, dem primären Träger der genetischen Information, diese nachteilig chemisch modifizieren und/oder langfristig deren Integrität schädigen. Gentoxische Verbindungen können ein sehr breites Spektrum an DNA-Veränderungen verursachen, die u. a. vererbare Mutationen (Mutagenität), Tumore (Kanzerogenität) und embryonale Missbildungen (Teratogenität) bewirken. Allgemein lassen sich primäre und sekundäre Formen der DNA-Veränderungen unterscheiden. Als primäre Veränderungen werden hierbei diejenigen angesehen, welche die Konformation der DNA beeinflussen, wie z. B. Strangbrüche der DNA-Ketten oder auch chemische Modifikationen. Primäre DNA-Schäden können durch die zelleigenen Reparaturmechanismen behoben werden. Sekundäre Veränderungen hingegen betreffen die genetische Information direkt, etwa durch Verlust bzw. Einschub von DNA-Bausteinen oder durch Austausch einzelner Nukleotide (Mutationen). Sekundäre DNA-Veränderungen werden nicht mehr repariert.

Ein Zusammenhang zwischen Gentoxizität, Mutagenität und Karzinogenität (Krebserzeugung) ist unbestritten. Der



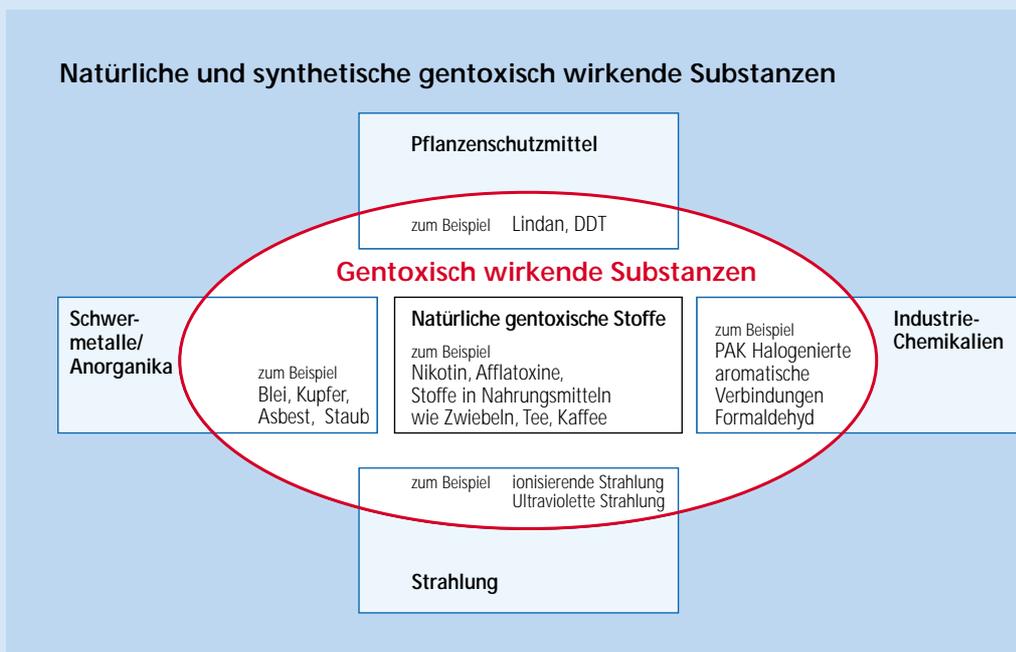


Nachweis direkter Ursache-Wirkungsketten ist jedoch oft schwierig, da die Konsequenz einer Karzinogenese auf eine gentoxische Wirkung häufig mit großer zeitlicher Verzögerung eintritt. Gentoxische Wirkungen können von einer Vielzahl von Stoffen ausgehen. In Abbildung 7.1 sind gentoxisch wirkende Vertreter aus verschiedenen Stoffgruppen zusammengestellt.

Im Hinblick auf die Belastung der Gewässer sind die Industriechemikalien,

besonders Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffverbindungen (PAK) und andere halogenierte aromatische Verbindungen, bestimmte Pflanzenschutzmittel und Schwermetalle von Bedeutung. Benzo(a)pyren, das zur Gruppen der PAK gehört, wird allgemein als Vergleichssubstanz für gentoxokologisch Untersuchungen herangezogen.

Bei der Vielzahl der in Frage kommenden Stoffe ist die Untersuchung von Einzelstoffen nicht zielführend. Daher wur-



**Abb.7.1**  
Zusammenstellung der  
Wirkspektren verschie-  
dener gentoxisch wir-  
kender Substanzen  
und Substanzgruppen.



den weltweit Wirkungstests entwickelt, die gentoxische Veränderungen in Organismen nachweisen sollen. Am bekanntesten ist der Ames-Test, der jedoch zeitlich und apparativ aufwändig ist. Im Rahmen der Umweltüberwachung muss sich aus rationellen, technischen und finanziellen Gründen ein Monitoring oder eine Kartierung meist auf gentoxikologische Indikatorstests beschränken. An derartige Testverfahren wird der Anspruch gestellt, dass sie schnell, einfach, kostengünstig und trotzdem aussagekräftig für eine Beurteilung des gesuchten Effektes sein sollen. Als genetische Endpunkte kommen daher DNA-Schädigungen bzw. die Aktivierung von DNA-Reparatursystemen in Frage. Bakterielle Schnelltests sind dabei relativ einfach zu handhaben.

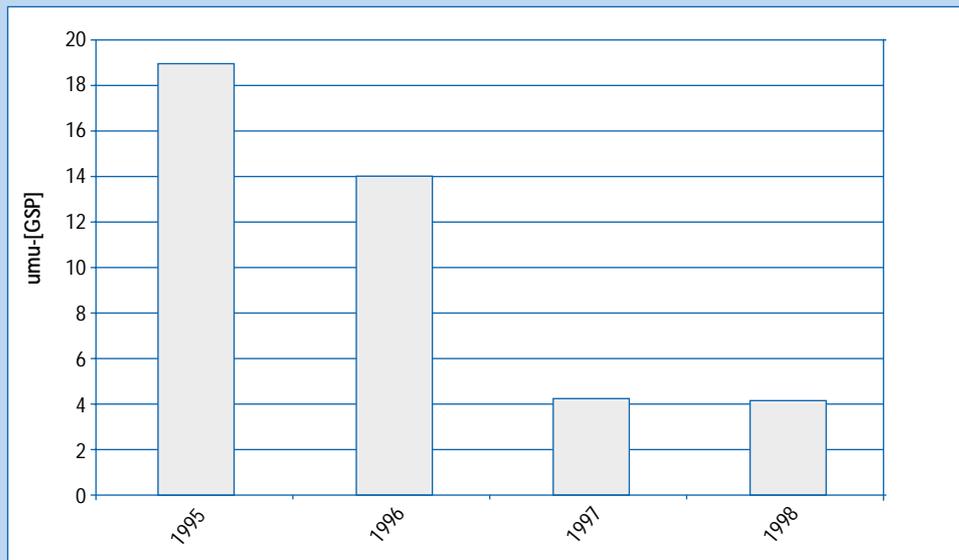
Forschungs- und Entwicklungsarbeiten auf diesem Gebiet laufen in einigen Bundesländern. Seit Mitte der achtziger Jahre untersucht u. a. im Auftrag des Umweltministeriums Rheinland-Pfalz der Arbeitskreis „Molekulare Mechanismen umweltbedingter Gentoxizität (AMMUG)“ der Johannes-Gutenberg-Universität Mainz, den Rhein mit dem umu-Test auf Gentoxizität. Der umu-Test (DIN 38415-T3) befindet sich als erster Gentoxizitätstest überhaupt in der internationalen Standar-

disierung (ISO). Seit 1995 bis 1998 wurde der Rhein bei Mainz und Worms zeitüberdeckend mittels des umu-Tests auf Gentoxizität untersucht. Der Test ist sowohl für Abwasser als auch für Oberflächenwasser geeignet und wird weltweit an Universitäten, bei Wasserwerken und in verschiedenen Unternehmen der chemischen Industrie bei Substanzentwicklung und im Umweltschutzbereich eingesetzt. Der umu-Test ist ein bakterielles Testverfahren, bei dem durch Gentoxine verursachte Schäden an der DNA über den Nachweis der Induktion des zelleigenen Reparatursystems angezeigt werden. Andere zum Teil empfindlicher reagierende Tests wie z. B. die alkalische Filterelution (AFE), die auf dem Nachweis von Strangbrüchen in Fischlebern und Schnecken basiert, werden auf ihre Einsatzfähigkeit geprüft.

Aus Gewässer- und Kläranlagenuntersuchungen ist bekannt, dass über kommunale und industrielle Kläranlagen aus der Produktion sowie aus der Anwendung zahlreiche Stoffe gemäß Abbildung 7.1 mit additivem oder synergistischem gentoxischem Potenzial in die Oberflächen-gewässer eingebracht werden.

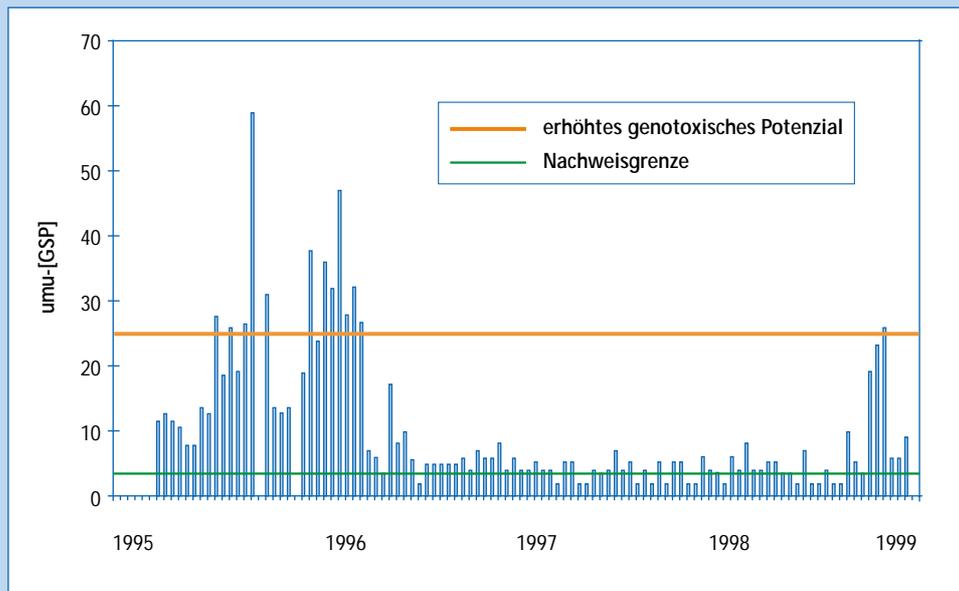
In Abbildung 7.2 und Abbildung 7.3 sind die Ergebnisse beispielhaft für die Mess-

Ergebnisse des umu-Tests im Rhein bei Worms, Jahresmittelwerte



**Abb. 7.2**  
GSP-Mittelwerte des umu-Tests im Rhein bei Worms 1995-1998 (1995 n=19; 1996, 1997, 1998 n=26). GSP-Werte <3,5 gingen mit der halben Nachweisgrenze in die Berechnung ein.

Verlauf der Gentoxität gemäß umu-Test im Rhein bei Worms 1995-1998, 14-Tages-Mischproben



**Abb. 7.3**  
Verlauf der Gentoxität gemäß umu-Test im Rhein bei Worms 1995-1999 (14-Tages-Mischproben).

stelle Worms dargestellt. Die Einheiten „umu (GSP)“ basieren auf der Vergleichssubstanz Benzo(a)pyren. Nähere Erläuterungen sind den einschlägigen Berichten des AMMUG zu entnehmen.

Man erkennt, dass seit 1996 die Gentoxizität, die der umu-Test erfasst, deutlich zurückgegangen ist. Sie liegt nunmehr an der Nachweisgrenze. Gleichwohl kann es jedoch vereinzelt auch wieder zu erhöhter Gentoxizität kommen, wie die Werte Anfang 1999 ausweisen.

Bei der Bewertung dieser Datensätze muss darauf hingewiesen werden, dass zur sicheren Identifikation von Gentoxizität eine in Stufen aufgegliederte Testhierarchie notwendig ist. Danach sind in einer ersten Stufe (qualitatives Screening) zwei bis drei Invitro-Kurzzeittestverfahren einzusetzen. Im Hinblick auf die aus der Literatur bekannten deutlichen Unterschiede im gentoxischen Potenzial von Umweltschadstoffen, auch innerhalb einer chemischen Gruppe wie z. B. der PAK, sind auch weiterhin Anstrengungen zur Verminderung des Eintrages gentoxischer Stoffe in die Gewässer nötig.

### 7.3 Arzneimittelwirkstoffe

Arzneistoffe sind biologisch hochaktive Stoffe, deren Einträge in die Gewässer durch die Anwendung (Ausscheidungen, unsachgemäße Entsorgung) sehr viel größer sind als durch die Produktion. Hier ist zu erwarten, dass sie auf die

Organismen der Lebensgemeinschaften in ähnlicher oder abgewandelter Weise wirken wie auf die menschlichen oder tierische Patienten und darüber hinaus, etwa über das Trinkwasser, wieder von Menschen unkontrolliert aufgenommen werden. Als Ursache für die Arzneimittelinträge wird überwiegend der bestimmungsgemäße Gebrauch angenommen. Humanarzneimittel, aber z. T. auch Tierarzneimittel zur Behandlung von Kleintieren werden nach bestimmungsgemäßem Gebrauch unverändert oder in Form von Umwandlungs-, Abbau- oder Reaktionsprodukten (= Metaboliten) ausgeschieden und über den Abwasserpfad in die Gewässer eingetragen. Abspülungen und Versickerungen aus agrarischen Klärschlammaufbringungsflächen können Oberflächengewässer, Boden und Grundwasser beeinträchtigen. Durch unsachgemäße Entsorgung können weitere Einträge erfolgen. Tierarzneimittel und pharmakologisch wirksame Futtermittelzusatzstoffe (und deren Metaboliten) könnten durch oberflächlichen Abfluss von mit Stallmist oder Gülle beaufschlagten Flächen in die Oberflächengewässer gelangen. Auch bei oraler Verabreichung an den Menschen werden die Arzneimittel vom Patienten nicht komplett aufgenommen und abgebaut. Ein großer Teil wird vielmehr unverändert oder in metabolisierter Form ausgeschieden. Auf Grund der verschriebenen Tagesdosen lassen sich Jahresmengen abschätzen, die für die gängigen Mittel bei zweistelligen Tonnenbeträgen liegen. Zieht man in Betracht, dass viele Arzneimittel unverän-

dert ausgeschieden werden und nur eine geringe Elimination in der Kläranlage stattfindet, kann die Gewässerbelastung entsprechend hoch sein.

Orientierende Messungen im Rhein bei Mainz ergaben Konzentrationen einzelner Pharmaka bis zu 0,6 µg/l. In der Tabelle 7.1 sind die Konzentrationen der den Jahresmengen zugeordneten Konzentrationen und Frachten am Rhein bei Mainz aufgelistet. Man erkennt, dass die Konzentrationen höher als bei vielen organischen Mikroverunreinigungen liegen (vergl. Kap. 4) und die Summe der Frachten an Arzneimitteln die Frachtsumme der organischen Mikroverunreinigungen übertrifft.

Arzneimittelwirkstoffe sind bei der Untersuchung der Gewässer also keineswegs zu

vernachlässigen, auch wenn die Konzentrationen weit unterhalb der humantherapeutischen Wirkungsschwellen liegen. Ob diese Konzentrationen auch unterhalb der Wirkungsschwelle auf die aquatischen Lebensgemeinschaften liegen, lässt sich bisher jedoch nicht beantworten.

#### 7.4 Stoffe mit Wirkungen auf das endokrine System

Seit Anfang der neunziger Jahre wird die Problematik von hormonähnlich wirkenden Umweltstoffen, die Veränderungen im Hormonsystem (endokrines System) hervorrufen, in der Wissenschaft, der Verwaltung und der Öffentlichkeit ausführlich diskutiert. Im Vordergrund steht die Frage, ob und in welchem Maße Verbindungen dieser Art die menschliche Gesundheit

**Konzentrationen und abgeschätzte Jahresfrachten einiger Arzneimittelwirkstoffe, 1996 im Rhein bei Mainz in µg/l**

Anwendungsbereich	Substanz	Bestimmungsgrenze BG	Mittelwert	Maximum	Jahresfracht [kg]
Schmerzmittel	Acetylsalicylsäure	0,005	< BG		
Lipidsenker	Bezafibrat	0,005	0,200	0,600	5000
bei Fettstoffwechselstörungen als Derivat	Gemfibrozil	0,005	0,009		
	Clofibrinsäure	0,005	0,032	0,063	740
	Fenofibrinsäure	0,005	< BG		
Antiphlogistika bei Entzündungsprozessen	Ibuprofen	0,005	0,037	0,130	820
	Diclofenac	0,005	0,265	0,670	6200
	Indometacin	0,005	< BG		

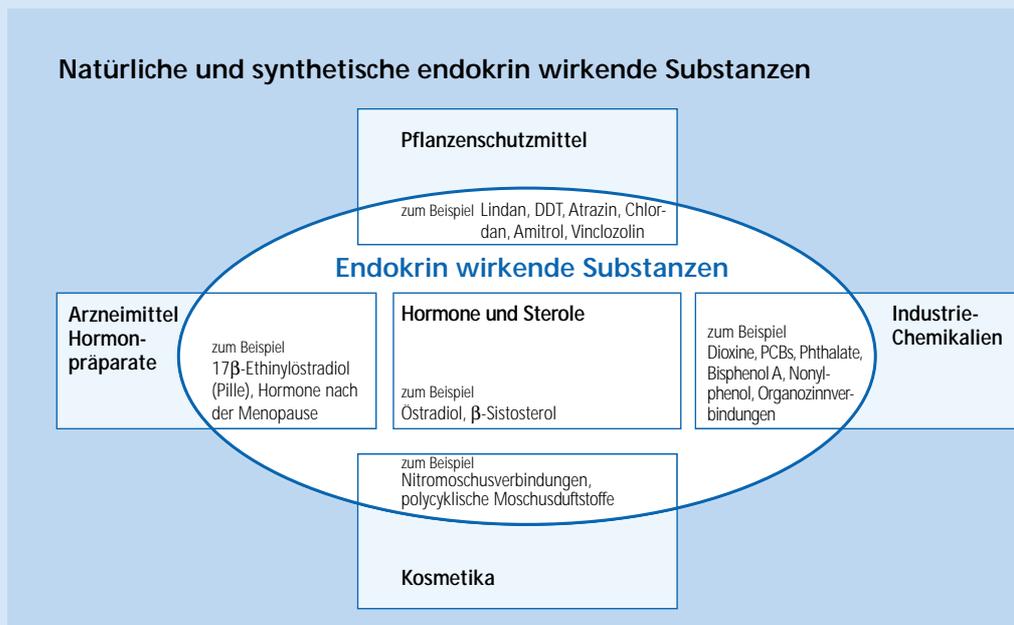
**Tab. 7.1**  
Konzentrationen und abgeschätzte Jahresfrachten einiger Arzneimittelwirkstoffe (1996) im Rhein bei Mainz in µg/l.

beeinträchtigen und Einfluss auf die Biosphäre, beispielsweise auf die Fortpflanzung von wild lebenden Tieren, haben können. Hormonähnlich wirkende Stoffe sind in der Lage, Effekte an verschiedenen Stellen der Wirkgefüge von Hormonen auszulösen. Diese Wechselwirkungen können bei Synthese oder Ausschüttung, beim Transport und bei der Ausscheidung von Hormonen stattfinden. Eine „hormonähnliche Wirkung“ ist keine schädliche Veränderung per se, sondern ist als eine Stufe auf dem Weg zu anderen pathologischen Effekten zu betrachten.

Hormonähnlich wirkende Stoffe können in sehr niedrigen Konzentrationen eine Wirkung, z. B. auf das Geschlechtshormonsystem zeigen. In den meisten Studien werden östrogen (verweiblichend)

wirksame Stoffe untersucht, allerdings kann die Aktivität hormonähnlich wirkender Stoffe außer östrogen auch antiöstrogen, androgen (vermännlichend) oder antiandrogen sein.

Stoffe, die unter dem Verdacht hormonähnlicher Wirkungen stehen, können sowohl natürlichen als auch anthropogenen Ursprungs sein und gehören verschiedenen Stoffgruppen an (Abb. 7.4). Zu den natürlichen Hormonen gehören tierische Östrogene (Östradiol) und Pflanzenöstrogene (insbesondere  $\beta$ -Sisterol und Isoflavone z. B. in Sojabohnen). Aus der Gruppe der Arzneimittel ist das „Pillenhormon“  $17\beta$ -Ethinylöstradiol zu nennen. Bestimmte Pflanzenschutzmittel stehen ebenfalls im Verdacht endokriner Wirkungen. Hinzu kommen Industrie-



**Abb. 7.4**  
Zusammenstellung der Wirkungsspektren verschiedener endokrin wirkender Substanzen und Substanzgruppen.

chemikalien, wie Dioxine, Alkylphenole, Organozinnverbindungen. Hinsichtlich Moschusduftstoffen in Kosmetika sind die Meinungen uneinheitlich. Insgesamt rechnet man mit 250 bis 1000 umweltrelevanten Stoffen, von denen hormonähnliche Wirkungen vermutet werden.

Für die Bewertung des von dem jeweiligen Stoff ausgehenden Gefährdungspotenzials sind Wirkstärke, Bioverfügbarkeit und Aufnahmemenge von entscheidender Bedeutung. Hormonähnlich wirkende Stoffe haben eine wesentlich (etwa Faktor 1000 oder mehr) geringere relative Wirkstärke als die körpereigenen Hormone, können jedoch in Organismen in bedeu-

tend höheren Konzentrationen vorkommen als diese.

In der jüngeren Vergangenheit entwickelte Wirkungstests insbesondere für die östrogene Wirkung sind z. B.

- ◆ Testsysteme, die die Biosynthese von Eiweißstoffen (Dotterproteine) bei männlichen oder noch nicht geschlechtsreifen (juvenilen) eierlegenden Tieren nutzen. Diese Stoffe werden normalerweise nur von erwachsenen weiblichen Tieren gebildet und können im Blut nachgewiesen werden (Vitellogenintest).
- ◆ Testsysteme mit genetisch veränderten Hefezellen, die bei Gegenwart von

Östrogene Potenziale im Rhein bei Worms 1998, 14-Tages-Mischproben

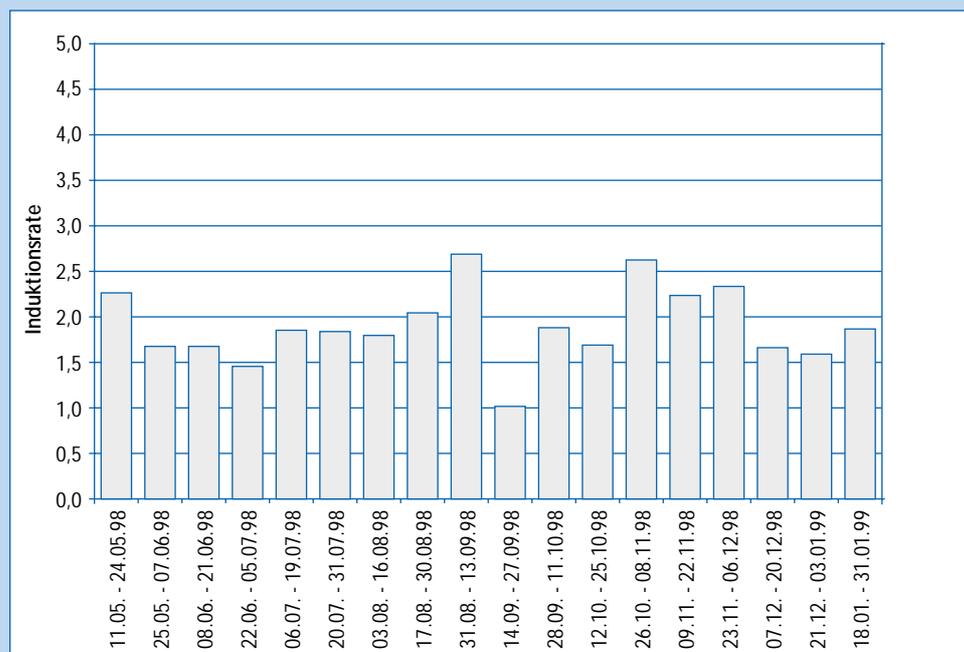


Abb 7.5  
Östrogene Potenziale im Rhein bei Worms 1998. Messungen mittels des Hefe-Östrogentestsystems R-YES.

östrogenwirksamen Substanzen eine Farbreaktion auslösen (Hefezelltest). Für nicht-östrogene Wirkungen werden andere Testsysteme entwickelt, die hier nicht im Einzelnen aufgeführt werden.

Von den Untersuchungen der Bundesländer seien hier wieder beispielhaft die Arbeiten in Rheinland-Pfalz und Hessen betrachtet.

Im Jahre 1998 wurden im Auftrag des Landes Rheinland-Pfalz orientierende Messungen mittels des Hefe-Östrogentestsystems R-YES durchgeführt. Die Messungen erfolgten im Rhein bei Worms. Als endokrin wirksam wurde eine Probe bewertet, die eine mehr als 1,3-fache Aktivität im Vergleich zu einer unbelasteten Probe aufwies.

Es zeigte sich eine recht gleichmäßige Aktivitätsrate im Rhein bei Worms im Mittel um 1,9 (Abbildung 7.5). Nur einzelne Proben lagen über 2,5.

Die Interpretation ist recht schwierig, zumal keine parallele chemische Analyse der Proben durchgeführt wurde. Eine eindeutige Zunahme des östrogenen Potenzials im Rhein ober- und unterhalb eines großen Industriebetriebes ließ sich nicht nachweisen. Das ständig erhöhte Niveau im Rhein muss daher nicht einleitungsbedingt sein, sondern könnte eine natürliche Grundbelastung mit Phytoöstrogenen (pflanzlichen Östrogenen) darstellen. Darauf deuten ebenfalls punktuelle Messungen in den rheinland-pfälzischen Nebengewässern des Rheins hin, deren Induktionsrate ebenfalls gleich-

mäßig um den Faktor 2 liegt, unabhängig davon, ob von Belastungen auszugehen ist. So wiesen z. B. die Saar und die Sauer zeitgleich vergleichbare Ergebnisse auf.

Ob und in welchem Ausmaß ein Risiko durch endokrine Stoffe gegeben ist, kann aus diesen wenigen Messungen nicht abgeleitet werden. Es empfiehlt sich hierzu auch die Ergebnisse der weltweit laufenden Forschungen abzuwarten.

In Hessen wurde in mehreren vom Bundesforschungsministerium geförderten Forschungsvorhaben die Möglichkeiten geprüft, wie im Rahmen der Routine des Überwachungslabors einer Landesbehörde der Eintrag endokrin wirksamer Stoffe in oberirdische Gewässer erkannt werden kann. Dabei wurden beide oben genannten Testsysteme (Hefezelltest, Vitellogenintest) als Indikator für östrogen wirksame Stoffe verwendet.

Der Vergleich der Ergebnisse der Hefezelltests mit Analytikdaten zweier unabhängiger Laboratorien zeigte folgendes: Die im Hefezell-Assay ermittelten östrogenen Potenzen stimmten bei der Mehrzahl der Probenahmestellen mit der Belastung der Proben mit natürlichen östrogenen Hormonen wie Östron und Östradiol überein. Diese Hormone werden von Mensch und Tier ausgeschieden und offenbar in den Kläranlagen nicht immer vollständig abgebaut, so dass sie in den Kläranlagenausläufen gelegentlich in Größenordnungen nachzuweisen sind, die in der Regel 80 ng/l nicht überschreiten.

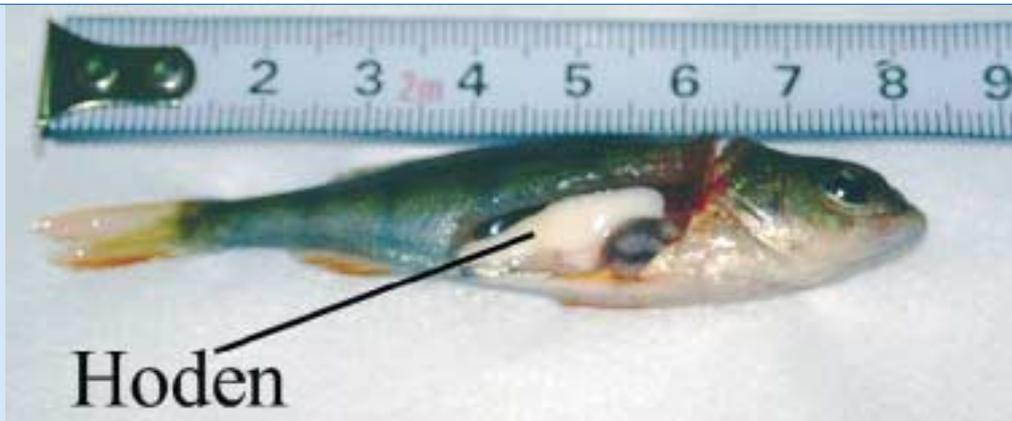
In einer zweiten Versuchsserie wurden dann die östrogenen Potenzen sowohl von Einzelsubstanzen als auch von Abwässern mit dem Vitellogenintest überprüft. Tests mit Einzelsubstanzen ergaben, dass das synthetische Östrogen 17 $\beta$ -Ethinylöstradiol (Pillenwirkstoff) im Vitellogenin-Test je nach Fischart um Faktor 10 bis 100 wirksamer ist, als die natürlichen Hormone Östradiol und Östron. Ethinylöstradiol-Belastungen unter 5 ng/l können im Fischttest sicher nachgewiesen werden. Natürliche Östrogene wirken im Fischttest jedoch erst in Konzentrationen über 80 ng/l.

Im Hefezell-Test dagegen zeigen vergleichbare Konzentrationen von Ethinylöstradiol und Östradiol auch die gleiche östrogene Potenz an. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die Hefezelle im Gegensatz zum Wirbeltierorganismus natürliche Hormone nicht schnell abbauen bzw. ausscheiden kann. Im Oberflächenwasser hingegen sind natürliche Hormone im Unterschied zu dem Pillenwirkstoff einem raschen bakteriellen Abbau zugänglich. Die empfängnisverhütende Wirkung von synthetischen Östrogenen beim Menschen beruht darauf, dass diese vom Wirbeltierorganismus anders als die körpereigenen Hormone nur langsam ausgeschieden werden. Dies zeigt, dass es wichtig ist, die Wirkungen hormonartiger Substanzen am lebenden Wirbeltierorganismus zu erfassen. Daher ist bei der Umweltüberwachung wichtig,

zwischen einer Belastung mit natürlichen Östrogenen und synthetischen Östrogenen zu unterscheiden. Aufgrund dieser Überlegungen wurde in Hessen dem Vitellogenintest der Vorzug gegeben, da dieses Verfahren geeignet ist, die Wirkungen synthetischer Östrogene auch dann nachzuweisen, wenn eine Belastung unter 5 ng/l vorliegt. Besonderes Augenmerk wurde bei der Verfahrensentwicklung darauf gelegt, dass die Methode zur Darstellung östrogenwirksamer Belastungen in die bisherige Praxis der Abwasserkontrolle eingebunden werden kann.

Im Rahmen einer orientierenden Messung wurden 20 industrielle und kommunale Kläranlagen im Hinblick auf östrogene Aktivität der Abwässer überprüft. Die Fische wurden im Rahmen von Routineabwassertests in den Abwässern 48 Stunden gehalten (DIN 38412 L31). Anschließend wurde der Vitellogenin-Gehalt im Blut der Tiere bestimmt. Bei 4 Proben lag eine deutliche Erhöhung der Vitellogenin-Gehalte vor.

Aufgrund hessischer Sondermessprogramme zur Schadstoffbelastung in Flussschlamm, Flusswasser und freilebenden Tieren ist anzunehmen, dass Schadstoffanreicherungen, z. B. über die Nahrungskette in Tieren oder nach Anlagerung in Schlamm, von Bedeutung sind. Daraus erwuchs die Notwendigkeit, im Rahmen eines Biomonitorings zu prüfen, ob unter Freilandbedingungen Schad-



**Abb 7.6**  
Sechs Monate alter  
frühreifer Flussbarsch  
aus dem Schiersteiner  
Hafen.

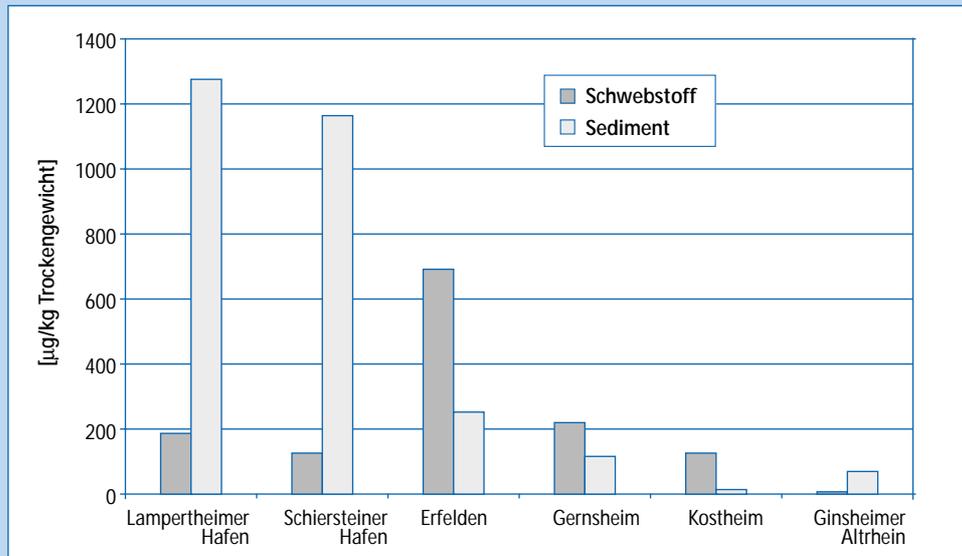
wirkungen bei Fischen durch endokrin wirksame Fremdstoffe hervorgerufen werden.

Zu diesem Zweck wurden Flussfische aus verschiedenen Hafenbecken des Rheins und aus Altrheinarmen untersucht. An einigen Standorten konnten bei männlichen Flussbarschen eine vorzeitige Geschlechtsreife und zudem Missbildungen der Hoden (Supermännchen) nachgewiesen werden. Nur wenige Monate alte Jungfische, bei denen normalerweise noch kein Hoden erkennbar ist, zeigten ein so extremes Hodenwachstum, dass die gesamte Leibeshöhle von wucherndem Gewebe eingenommen wurde (Abb. 7.6). Sondermessprogramme des HLUG haben mittlerweile gezeigt, dass die Standorte, an denen frühreife Barschmännchen auftraten, in hohem Maße mit Tributylzinn kontami-

niert sind (vgl. Abb. 7.7). Weiterführende Laborversuche zeigten ferner, dass diese Substanz, die früher in Bootsanstrichen enthalten war, für die Missbildungen verantwortlich ist.

Als Fazit der hessischen Untersuchungen ist festzuhalten, dass durchaus Belastungen mit endokrin wirksamen Fremdstoffen bestehen. Dabei ist besonders darauf hinzuweisen, dass durch sedimentgebundene Fremdstoffe via Nahrungskette bei Fischen Störungen der Fortpflanzfähigkeit hervorgerufen werden können.

Tributylzinn-Belastung am hessischen Oberrhein



Vorkommen von Supermännchen am hessischen Oberrhein

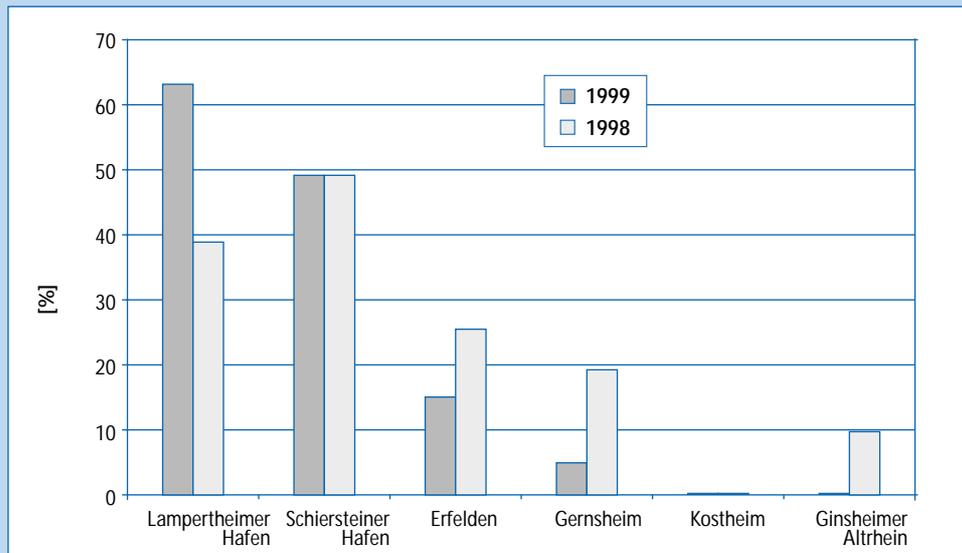


Abb. 7.7

Tributylzinn-Belastungen der Schwebstoffe und des Sediments an verschiedenen Standorten des hessischen Oberrheines und Vorkommen von frühreifen Barschmännchen.

Oberes Diagramm

Belastung der untersuchten Kompartimente mit Tributylzinn in µg/kg Trockengewicht.

Unteres Diagramm

Prozentanteil der „Supermännchen“ an allen Fängen 1997 bzw. 1998.

## 8. Ausblick

In Zukunft wird der Gewässerschutz in Europa maßgeblich von der Wasserrahmenrichtlinie 2000/60/EG (WRRL) geprägt sein, die mit ihrer Veröffentlichung im Amtsblatt der Europäischen Gemeinschaften am 22.12.2000 in Kraft trat. Die WRRL zeichnet sich vor allem durch zwei Aspekte aus: sie setzt zum einen konsequent den Gedanken um, ein Flusseinzugsgebiet als Ganzes zu betrachten, und sie fordert zum zweiten Instrumente einer integrativen Beurteilung und Bewirtschaftung. Dazu führt sie u. a. neue Bewertungskriterien und Bewertungsmaßstäbe ein. Wichtig ist dabei auch der flächenhafte gewässertypenspezifische Ansatz.

Für die Internationale (IKSR) und die Deutsche Rheinschutzkommission (DK) ist die mehrere Länder übergreifende Sicht auf den Flusslauf seit ihrer Gründung vor mehreren Jahrzehnten ein zentrales Anliegen ihrer Arbeit. Bei der Koordinierung der Gewässerüberwachung, bei der Abstimmung von Maßnahmen zum Hochwasserschutz und zur ökologischen Verbesserung wurden aber auch Maßnahmen im Einzugsgebiet berücksichtigt, soweit sie Auswirkungen auf den Rheinstrom haben.

Die WRRL geht mit ihrem Ansatz über das hinaus, was bislang am Rhein an gemeinsamer Arbeit geleistet wurde. So setzt sie u. a. verbindliche Umweltziele fest, die innerhalb fester Fristen erreicht werden müssen. Die WRRL legt einen deutlichen Schwerpunkt auf die integra-

tive Betrachtungsweise über biologische Indikatoren. Auf diese Weise soll eine umfassendere Beurteilung der Situation am Fluss erreicht werden als nur über die chemisch-physikalische Untersuchung oder die Beurteilung anhand des Makrozoobenthos allein. Schließlich verlangt die WRRL einen für das gesamte Flusseinzugsgebiet geltenden Bewirtschaftungsplan, wobei für die EU-Mitgliedstaaten eine Koordinierung verbindlich verlangt wird. Die für den Schutz des Rheins zuständigen Behörden und Gremien stehen damit großen und neuartigen Herausforderungen gegenüber.

Nur ein Teilaspekt, der jedoch für die Fortsetzung der in diesem Bericht dokumentierten Datenerhebungen und Bewertungen Konsequenzen haben wird, sind die Vorgaben für die Erfassung des Gewässerzustandes. In 15 Jahren ist der gute Zustand der Gewässer zu erreichen. Das setzt das Erreichen des guten ökologischen und des guten chemischen Zustandes voraus. Der gute chemische Zustand ist dann erreicht, wenn die von der EU-Kommission noch festzulegenden Qualitätsnormen für prioritäre und prioritäre gefährliche Stoffe nach WRRL eingehalten werden. Die Stoffe sind dann zu überwachen, wenn sie im Flusseinzugsgebiet eingeleitet werden. Weitere spezifische synthetische und nicht-synthetische Stoffe, die in signifikanten Mengen in ein Flussgebiet eingeleitet werden, müssen so begrenzt werden, dass das Ziel des guten ökologischen Zustandes erreicht wird. Hierzu sind Qualitäts-

normen für die flussgebietsspezifisch relevanten Stoffe nach einem vorgeschriebenen Schema in der Verantwortung der Mitgliedsstaaten festzulegen. Sie müssen überwacht und bewertet werden.

Die genannten EU-Vorgaben werden Konsequenzen für die Überwachungsprogramme haben. Für die Feststellung des guten chemischen Zustandes müssen die zu untersuchenden prioritären und prioritären gefährlichen Stoffe in geeigneter Weise in die Untersuchungsprogramme eingebunden werden. Einige der von der EU als prioritär vorgeschlagenen Stoffe werden bereits im DUR gemessen, bisher nicht berücksichtigte Stoffe müssen neu in das DUR aufgenommen werden, falls sie eingeleitet werden. Im Gegenzug dazu können andere heute im DUR befindliche Stoffe herausgenommen werden, soweit sie nach den Kriterien der WRRL nicht als relevant einzustufen sind. Für die Feststellung des guten ökologischen Zustandes muss die Liste der rheinrelevanten Stoffe dahingehend geprüft werden, ob sie hinsichtlich der Stoffauswahl den Kriterien der WRRL (Erfassung aller Stoffe, die in signifikanten Mengen eingeleitet werden) genügt. Auf Basis der bis Ende 2004 abzuschließenden Bestandsaufnahme sind hier möglicherweise Anpassungen notwendig.

Gravierender werden sich die Vorgaben für die Bewertung der Untersuchungsergebnisse und vor allem für die aus Überschreitungen resultierenden Konsequenzen auswirken. So werden für eine ganze

Reihe von Stoffen feste Qualitätsnormen festgelegt werden müssen, deren Verbindlichkeit, etwa bei Maßnahmenprogrammen, deutlich über das Konzept der „Zielvorgaben“, das in IKSR und LAWA bislang verfolgt wurde, hinausgeht. Das System der Beurteilung anhand der Qualitätsnormen ist allerdings mit den bislang von IKSR und LAWA benutzten Kriterien für die Ableitung von Zielvorgaben konsistent. In Bezug auf geeignete Messstrategien und notwendige Maßnahmenprogramme besteht Koordinierungsbedarf zwischen den Bundesländern am Rhein und den übrigen Rheinanliegerstaaten. Grundlage hierzu wird die Bestandsaufnahme sein, die gemäß WRRL bis Ende des Jahres 2004 abgeschlossen sein muss.

Angesichts der in diesem Bericht, wie auch in vielen weiteren Berichten der Flussgebietskommissionen und der Länder präsentierten Resultate der intensiven Gewässerüberwachung am Rhein ist zu erwarten, dass die Vorgaben der WRRL für die chemische Qualität meist eingehalten werden. Sicherlich wird die nun notwendige Bestandsaufnahme aber auch das eine oder andere Defizit aufzeigen. Der so vielfältig und stark genutzte Strom, die am stärksten befahrene Binnenwasserstraße der Erde, der Fluss, in dessen Einzugsgebiet die Hälfte der europäischen Chemieindustrie angesiedelt ist, wird sicherlich nicht alle Kriterien erfüllen können. Aufgrund der in den letzten Jahren bereits erzielten Verbesserung des Gewässergütezustandes und der

derzeitigen Anstrengungen zu einer weiteren Verbesserung ist zu erwarten, dass der gute chemische Zustand innerhalb der zeitlichen Vorgaben der WRRL erreicht werden kann. Die Beschreibung des ökologischen Zustandes wird dagegen zwangsläufig Defizite aufzeigen. Bei unverändert hohem Nutzungsdruck wird der Rhein den guten ökologischen Zustand wohl nicht überall erreichen können. Die WRRL lässt aber zu, dass Ausnahmen von der Erreichung des guten ökologischen Zustandes definiert werden können, indem beispielsweise der Zeitraum zur Erreichung der Ziele verlängert werden kann oder auch mindere Ziele formuliert werden können. Die internationalen und nationalen Schutzkommissionen im Rheineinzugsgebiet haben mit ihrer Arbeit in den vergangenen drei Jahrzehnten zu einer stetigen Verbesserung der Rheinwasserqualität beigetragen. Aus der „romantischsten Kloake Europas“ der 60er und 70er Jahre wurde ein Strom mit großenteils nur noch mäßiger chemischer Belastung und vielfältigem Leben. Damit ist die Grundlage dafür gelegt, dass die Ziele der Wasserrahmenrichtlinie am Rhein erreicht werden können. In steti-ger Abwägung zwischen den Nutzungen mit ihren teilweise nachteiligen Auswirkungen auf die Gewässerqualität und den erforderlichen Schutzmaßnahmen gilt es für die Verantwortlichen auch die Herausforderungen der Zukunft ebenso tatkräftig zu meistern.



## 9. Verzeichnis der Abbildungen und Tabellen

### Abbildungen

- 1.1 Die Lage der Messstellen im Deutschen Untersuchungsprogramm Rhein (DUR)
- 1.2 Schema des Deutschen Untersuchungsprogramms Rhein (DUR)
- 2.1 Verfahren zur Erstellung der Liste der für den Rhein relevanten Stoffe der IKSR
- 4.2.1 Wassertemperatur im Rhein 1996-1999
- 4.2.2 Entwicklung der Wassertemperaturen an der Messstelle Koblenz/Rhein
- 4.2.3 Niedrigste Sauerstoff-Konzentrationen im Rhein und an den Nebenflussmündungen
- 4.2.4 Entwicklung der Sauerstoff-Konzentration an der Messstelle Kleve-Bimmen
- 4.2.5 TOC-Konzentrationen im Rhein und an den Nebenflussmündungen
- 4.2.6 Transporte von DOC an der Messstelle Kleve-Bimmen
- 4.2.7 Ammonium-Stickstoff-Konzentrationen im Rhein und an den Nebenflussmündungen
- 4.2.8 Transporte von Ammonium-Stickstoff an der Messstelle Kleve-Bimmen
- 4.2.9 Nitrat-Stickstoff-Konzentrationen im Rhein und an den Nebenflussmündungen
- 4.2.10 Transporte von Nitrat-Stickstoff an der Messstelle Kleve-Bimmen
- 4.2.11 Gesamt-Phosphor-Konzentrationen im Rhein und an den Nebenflussmündungen
- 4.2.12 Transporte von Gesamt-Phosphor an der Messstelle Kleve-Bimmen
- 4.2.13 Chlorid-Konzentrationen im Rhein und an den Nebenflussmündungen
- 4.2.14 Chlorid-Transporte an der Messstelle Kleve-Bimmen
- 4.2.15 Überschreitungstage der Chloridkonzentration von 200 mg/l an der deutsch-niederländischen Grenze
- 4.2.16 Zahl der Tage mit einer Chlorid-Konzentration von > 200mg/l in der Mosel-Mündung
- 4.2.17 Quecksilber-Gehalte des Schwebstoffs im Rhein und an den Nebenflussmündungen

- 4.2.18 Quecksilber-Gehalte des Schwebstoffs  
an der Messstelle Kleve-Bimmen (Trend)
- 4.2.19 Cadmium-Gehalte des Schwebstoffs  
im Rhein und an den Nebenflussmündungen
- 4.2.20 Cadmium-Gehalte des Schwebstoffs  
an der Messstelle Kleve-Bimmen (Trend)
- 4.2.21 Kupfer-Gehalte des Schwebstoffs  
im Rhein und an den Nebenflussmündungen
- 4.2.22 Kupfer-Gehalte des Schwebstoffs  
an der Messstelle Kleve-Bimmen (Trend)
- 4.2.23 Zink-Gehalte des Schwebstoffs  
im Rhein und an den Nebenflussmündungen
- 4.2.24 Zink-Gehalte des Schwebstoffs  
an der Messstelle Kleve-Bimmen (Trend)
- 4.2.25 Zusammenhang zwischen Konzentration und Jahresfracht  
bei Kleve-Bimmen
- 4.2.26 AOX-Gehalte  
im Rhein und an den Nebenflussmündungen
- 4.2.27 AOX-Transporte an der Messstelle Kleve-Bimmen
- 4.2.28 Trichlormethan-Konzentrationen  
im Rhein und an den Nebenflussmündungen
- 4.2.29 Trichlormethan-Transporte an der Messstelle Mainz
- 4.2.30 HCB-Konzentrationen  
im Rhein und an den Nebenflussmündungen (Wasserphase)
- 4.2.31 HCB-Gehalt (Jahresmittel) im Schwebstoff  
an der Messstelle Kleve-Bimmen
- 4.2.32 Diuron-Konzentrationen  
im Rhein und an den Nebenflussmündungen
- 4.2.33 Isoproturon-Konzentrationen  
im Rhein und an den Nebenflussmündungen
- 4.2.34 EDTA-Konzentrationen  
im Rhein und an den Nebenflussmündungen
- 4.2.35 EDTA-Transporte an der Messstelle Kleve-Bimmen
- 4.2.36 DTPA-Konzentrationen  
im Rhein und an den Nebenflussmündungen
- 4.2.37 DTPA-Transporte an der Messstelle Mainz

- 5.1 Die biologische Gewässergüte  
an den einzelnen Messstellen des DUR
- 5.2 Zusammensetzung des Fischbestandes im Rhein
- 5.3 Entwicklung der Anzahl der Fischarten  
im Rhein während der letzten 100 Jahre
- 5.4 Entwicklung des Artenbestandes des Makrozoobenthos  
im 20. Jahrhundert
- 6.1 Warn- und Alarmdienst Rhein: Schadensfälle 1988-1999
- 6.2 Elemente der zeitnahen Gewässerüberwachung
- 6.3 Übersicht über den Betrieb von kontinuierlichen Biotests  
im Rheineinzugsgebiet und an anderen Flüssen in Deutschland
- 7.1 Zusammenstellung der Wirkspektren verschiedener  
gentoxisch wirkender Substanzen und Substanzgruppen
- 7.2 GSP-Mittelwerte des umu-Tests im Rhein bei Worms 1995-1998
- 7.3 Verlauf der Gentoxizität gemäß umu-Test  
im Rhein bei Worms 1995-1998
- 7.4 Zusammenstellung der Wirkspektren verschiedener endokrin  
wirkender Substanzen und Substanzgruppen
- 7.5 Östrogene Potenziale im Rhein bei Worms 1998
- 7.6 Sechs Monate alter frühreifer Flussbarsch  
aus dem Schiersteiner Hafen
- 7.7 Tributylzinn-Belastungen der Schwebstoffe und des Sediments  
an verschiedenen Standorten des hessischen Oberrheins und  
Vorkommen von frühreifen Barschmännchen



## Tabellen

- 1.1 Kenngrößen des Deutschen Untersuchungsprogramm Rhein (DUR) 1999
- 2.1 Internationale Definitionen
- 2.2 Intensiv zu überwachende Substanzen nach IKSRL und WRRL
- 2.3 Liste der für den Rhein relevanten Stoffe
- 2.4 1999/2000 zu überprüfende Stoffe
- 3.1 Beschreibung der Einteilung in Ergebnisgruppen gemäß der Zielvorgaben-Klassifizierung der IKSRL
- 3.2 Berücksichtigung von Schadstoffkonzentrationen bei der Beschreibung des ökologischen Zustandes nach WRRL
- 3.3 Klassifizierung des chemischen Zustandes nach WRRL
- 3.4 Chemische Gewässergüteklassifikation
- 3.5 Zielvorgaben und Gewässergüteklassifikation nach LAWA
- 4.1 Chemische Gewässergüte an den DUR-Messstellen entlang des Rheins
- 4.2 Chemische Gewässergüte an den Mündungen der wichtigsten Nebenflüsse
- 7.1 Konzentrationen und abgeschätzte Jahresfrachten einiger Arzneimittelwirkstoffe (1996) im Rhein bei Mainz

## 10. Literatur

### Zu Einleitung und Kapitel 1

Deutsche Kommission zur Reinhaltung des Rheins, 1976-1999: Zahlentafeln der chemisch-physikalischen Untersuchungen.

Deutsche Kommission zur Reinhaltung des Rheins (Hrsg.) 1994: Rheinbericht 1991-1993.

Deutsche Kommission zur Reinhaltung des Rheins (Hrsg.) 1997: Rheinbericht 1994-1996.

Deutsche Kommission zur Reinhaltung des Rheins (Hrsg.) 2001: Rheinbericht 1997-1999.

Landesumweltamt Nordrhein-Westfalen (Hrsg.) 1997: Rheingütebericht '95, Essen, 99 S.

Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg (Hrsg.) 1997: Handbuch Wasser 2, Entwicklung der Fließgewässerbeschaffenheit, chemisch-physikalisch-biologisch, Karlsruhe.

Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg (Hrsg.) 2000: Beschaffenheit der Fließgewässer, Jahresdatenkatalog 1998, Karlsruhe.

Ministerium für Umwelt und Forsten Rheinland-Pfalz (Hrsg.) 1997: Der Rhein gestern, heute, morgen 1947-1997, Mainz, 88 S.

### Zu Kapitel 2

Europäische Kommission 2000: Richtlinie 2000/60/EG des Europäischen Parlaments und des Rats vom 23. Oktober 2000 zur Schaffung eines Ordnungsrahmens für Maßnahmen der Gemeinschaft im Bereich der Wasserpolitik, Amtsblatt der Europäischen Gemeinschaften, L327/1 – L327/72.

Internationale Kommission zum Schutz des Rheins (Hrsg.) 1994: Aktionsprogramm Rhein – Stoffdatenblätter für die Zielvorgaben – IKSR Koblenz.

Internationale Kommission zum Schutz des Rheins 1999: Liste der für den Rhein relevanten Stoffe, Dokument PLEN 08-99.

### Zu Kapitel 3

Länderarbeitsgemeinschaft Wasser (LAWA) 1996: Gewässergüteatlas der Bundesrepublik Deutschland – Biologische Gewässergütekarte 1995, Kulturbuchverlag Berlin.

Länderarbeitsgemeinschaft Wasser (LAWA) 1997a: Zielvorgaben zum Schutz oberirdischer Binnengewässer, Band I, Teil I: Konzeption zur Ableitung von Zielvorgaben zum Schutz oberirdischer Binnengewässer vor gefährlichen Stoffen, Teil II: Erprobung der Zielvorgaben von 28 gefährlichen Wasserinhaltsstoffen in Fließgewässern, Kulturbuchverlag Berlin.

Länderarbeitsgemeinschaft Wasser (LAWA) 1997b: Zielvorgaben zum Schutz oberirdischer Binnengewässer, Band II (Schwermetalle), Kulturbuchverlag Berlin.

Länderarbeitsgemeinschaft Wasser (LAWA) 1998: Beurteilung der Wasserbeschaffenheit von Fließgewässern in der Bundesrepublik Deutschland – Chemische Gewässergüteklassifikation, Kulturbuchverlag Berlin.

#### Zu Kapitel 4

siehe auch Kapitel 1

Anonymus 2000: EDTA-Belastung der Oberflächengewässer in Deutschland. In: Umwelt Nr. 12, 2000, S. 648.

DVWK 1995: Aussagekraft von Gewässergüteparametern in Fließgewässern, Teil II: Summenparameter für Kohlenwasserstoffe und sauerstoffverbrauchende Substanzen, Mineralstoffe, Organische Schadstoffe, Hygienische Kennwerte, Bonn, 175 S.

Falbe, J., M. Regitz (Hrsg.) 1995: Römpp Chemie Lexikon, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York.

Hellmann, H. 1987: Trendermittlung bei unterschiedlichen Abflüssen am Beispiel der Schwermetallgehalte von Schwebstoffen. Z. Wasser-Abwasser-Forsch. 20, 1-5.

Internationale Kommission zum Schutz des Rheins 1989: Aktionsprogramm Rhein – Bestandsaufnahme der punktuellen Einleitungen prioritärer Stoffe 1985, Brüssel.

Internationale Kommission zum Schutz des Rheins 1992: Aktionsprogramm Rhein – Bestandsaufnahme der punktuellen Einleitungen prioritärer Stoffe 1990, Koblenz.

Internationale Kommission zum Schutz des Rheins 1993: Statusbericht Rhein – Chemisch-physikalische und biologische Untersuchungen bis 1991, 37-38.

Internationale Kommission zum Schutz des Rheins 1994: Aktionsprogramm Rhein – Bestandsaufnahme der punktuellen Einleitungen prioritärer Stoffe 1992, Koblenz.

Internationale Kommission zum Schutz des Rheins 1999: Rhein – Bestandsaufnahme der Einträge prioritärer Stoffe 1996, Koblenz.

Umweltbundesamt (Hrsg.) 2000: Nährstoffemissionen in die Oberflächengewässer, Workshop des Umweltbundesamtes 29. und 30. November 1999, UBA-Texte 29/00, 160 S.

### Zu Kapitel 5

Internationale Kommission zum Schutz des Rheins (Hrsg.) 1996: Das Makrozoobenthos des Rheins 1990-1995 im Rahmen des Programms „Lachs 2000“, Koblenz.

Internationale Kommission zum Schutz des Rheins (Hrsg.) 1997a: Bestandsaufnahme der Rheinfischfauna 1995, Koblenz.

Internationale Kommission zum Schutz des Rheins (Hrsg.) 1997b: Plankton im Rhein 1995, Koblenz.

Länderarbeitsgemeinschaft Wasser (LAWA) 1996: Gewässergüteatlas der Bundesrepublik Deutschland – Biologische Gewässergütekarte 1995, Kulturbuchverlag Berlin.

Ministerium für Umwelt und Forsten Rheinland-Pfalz (Hrsg.) 1997: Der Rhein gestern, heute, morgen 1947-1997, Mainz, 88 S.

### Zu Kapitel 6

Gunatilaka, A., P. Diehl 2000: A brief review of chemical and biological continuous monitoring of rivers in Europe and Asia. In: F. M. Butterworth, A. Gunatilaka, M. E. Gensebatt (eds.) *Biomonitoring and biomarkers as indicators of environmental change*, Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, 9-28.

Länderarbeitsgemeinschaft Wasser (LAWA) 1996: Empfehlungen zum Einsatz von kontinuierlichen Biotestverfahren für die Gewässerüberwachung, Kulturbuchverlag Berlin, 37 S.

Umweltbundesamt (Hrsg.) 1995: kontinuierliche Biotestverfahren zur Überwachung des Rheins, Erich Schmidt Verlag, Berlin, 289 S.

### Zu Kapitel 7

Allner, B. 1999: Flussbarsch „Supermännchen“ im Rhein – natürlich oder anthropogen? In: *Schriftenreihe des Hessischen Landesamtes für Umwelt, Umweltschutz, Arbeits- und Umweltschutz*, Heft 258, 30-34.

Allner, B., S. Dehe, N. Nikutowski, A. Schaat, P. Seel, M. Tillmann, P. Stahlschmidt-Allner (2001): Vorkommen und Wirkung zinnorganischer Verbindungen in Rhein und Main – Bericht über eine gemeinsame Untersuchung der Abteilungen für Umweltanalytik und Gewässerschutz. In: *Schriftenreihe des Hessischen Landesamtes für Umwelt, Umweltschutz, Arbeits- und Umweltschutz (in Vorbereitung)*.

Allner, B., S. Theimer, A. Schaat, P. Stahlschmidt-Allner 2000: Entwicklung eines Fischtests zur Erfassung von Stoffen mit endokrinen Wirkungen in Oberflächengewässern, Teil 3: Der neue Fischtest in der Gewässerüberwachung durch eine Landesbehörde. Abschlussbericht, BMBF Förderkennzeichen 02-WU9665/6.

Allner, B., G. Wegener, T. Knacker, P. Stahlschmidt-Allner 1999: Electrophoretic determination of estrogen-induced protein in fish exposed to synthetic and naturally occurring chemicals. *Sci. Tot. Env.* 233, 21-31.

AMMUG<sup>1</sup> 1999: Östrogene Wirkungen in Ab- und Oberflächengewässern, Nachweis mit dem R-YES-Test; im Auftrag des Ministeriums für Umwelt und Forsten Rheinland-Pfalz (unveröffentlicht).  
AMMUG 1999: Überwachung von oberirdischen Gewässern und Einleitungen auf Gentoxizität; im Auftrag des Ministeriums für Umwelt und Forsten Rheinland-Pfalz (unveröffentlicht).

Bund/Länderausschuss für Chemikaliensicherheit (BLAC) 1999: Arzneimittel in der Umwelt, Konzept für ein Untersuchungsprogramm.

Fachtagung 1998: Arzneimittel in Gewässern, Risiko für Mensch, Tier und Umwelt, Hessische Landesanstalt für Umwelt, Wiesbaden.

Nikutowski, N. (1999): Populationsökologische Untersuchung der Fischartengemeinschaft des hessischen Oberrheins am Beispiel von Flussbarsch (*Perca fluviatilis L.*) und Rotaugel (*Rutilus rutilus*). Diplomarbeit an der Phillips-Universität Marburg.

Oehlmann, J., E. Stroben, P. Fioroni 1991: The morphological expression of imposex in *Nucella lapillus*. *J. moll. Stud.* 57, 375-390.

Rat der Sachverständigen in Umweltfragen 1999: Umwelt und Gesundheit; Sondergutachten.

Seel, P., C. Fooker, R. Gühr 1999: Orientierende Messungen gefährlicher Stoffe 1991-1998, Hessische Landesanstalt für Umwelt.

Stahlschmidt-Allner, P., B. Allner, J. Römbke, T. Knacker 1997: Endocrine disruptors in the aquatic environment. *ESPR Environ. Sci. & Pollut. Res.* 4, 155-162.

Zahn, R. K. 1985: Über physische Umweltrisiken, Akademie der Wissenschaften und der Literatur Mainz, Franz Steiner Verlag, Wiesbaden, Stuttgart.

## Zu Kapitel 8

Europäische Kommission 2000: Richtlinie 2000/60/EG des Europäischen Parlaments und des Rats vom 23. Oktober 2000 zur Schaffung eines Ordnungsrahmens für Maßnahmen der Gemeinschaft im Bereich der Wasserpolitik, Amtsblatt der Europäischen Gemeinschaften, L327/1 – L327/72.

<sup>1</sup> Arbeitskreis „Molekulare Mechanismen umweltbedingter Gentoxizität“ der Johannes-Gutenberg-Universität Mainz.

Messjahr	1996							1997							1998							1999							1996	1997	1998	1999								
	1996							1997							1998							1999																		
Messstelle	1	2	3	4	5	6	7	1	2	3	4	5	6	7	1	2	3	4	5	6	7	1	2	3	4	5	6	7	8	10	14	8	10	14	8	10	14	8	10	14
<b>Allgemeine Leitkenngroßen</b>																																								
Sauerstoffgehalt	[Color-coded cells]																																							
<b>Nährstoffe</b>																																								
Ammonium-Stickstoff	[Color-coded cells]																																							
Nitrit-Stickstoff	[Color-coded cells]																																							
Nitrat-Stickstoff	[Color-coded cells]																																							
Gesamt-Stickstoff	[Color-coded cells]																																							
ortho-Phosphat-Phosphor	[Color-coded cells]																																							
Gesamt-Phosphor	[Color-coded cells]																																							
<b>Summen-Kenngrößen</b>																																								
TOC	[Color-coded cells]																																							
AOX	[Color-coded cells]																																							
<b>Mineralstoffe</b>																																								
Chlorid	[Color-coded cells]																																							
Sulfat	[Color-coded cells]																																							
<b>Leichtflüchtige Stoffe</b>																																								
1,2-Dichlorethan	[Color-coded cells]																																							
1,1,1-Trichlorethan	[Color-coded cells]																																							
Trichlorethan	[Color-coded cells]																																							
Trichlormethan	[Color-coded cells]																																							
Tetrachlorethan	[Color-coded cells]																																							
Tetrachlormethan	[Color-coded cells]																																							
<b>Schwerflüchtige Stoffe</b>																																								
Hexachlorbutadien	[Color-coded cells]																																							
1,4-Dichlorbenzol	[Color-coded cells]																																							
1,2,3-Trichlorbenzol	[Color-coded cells]																																							
1,2,4-Trichlorbenzol	[Color-coded cells]																																							
1,3,5-Trichlorbenzol	[Color-coded cells]																																							
1-Chlor-2-Nitrobenzol	[Color-coded cells]																																							
1-Chlor-4-Nitrobenzol	[Color-coded cells]																																							
2-Chloranilin	[Color-coded cells]																																							
3-Chloranilin	[Color-coded cells]																																							
4-Chloranilin	[Color-coded cells]																																							
3,4-Dichloranilin	[Color-coded cells]																																							
Nitrobenzol	[Color-coded cells]																																							
2-Nitrotoluol	[Color-coded cells]																																							
HCB (aus Schwebstoff berechnet)	[Color-coded cells]																																							
<b>Schwermetalle (Schwebstoff)</b>																																								
Blei	[Color-coded cells]																																							
Cadmium	[Color-coded cells]																																							
Chrom	[Color-coded cells]																																							
Kupfer	[Color-coded cells]																																							
Nickel	[Color-coded cells]																																							
Quecksilber	[Color-coded cells]																																							
Zink	[Color-coded cells]																																							

### Belastung

- I anthropogen unbelastet
- I-II sehr gering
- II mäßig (Zielvorgabe)
- II-III deutlich
- III erhöht
- III-IV hoch
- IV sehr hoch
- A\* vorläufige Einstufung, da Bestimmungsgrenze über der Zielvorgabe

- 1 Öhningen/Rhein
- 2 Vogelgrün/Rhein
- 3 Karlsruhe/Rhein
- 4 Mainz/Rhein
- 5 Koblenz/Rhein
- 6 Bad Honnef/Rhein
- 7 Kleve-Bimmen/Rhein
- 8 Mannheim/Neckar
- 10 Bischofsheim/Main
- 14 Koblenz/Mosel

