

LANDESAMT  
FÜR WASSER UND ABFALL  
NORDRHEIN-WESTFALEN



**Rheingütebericht**  
**NRW '88**

Düsseldorf im März 1989

## IMPRESSUM

Herausgeber: Landesamt für Wasser und Abfall  
Nordrhein-Westfalen  
4000 Düsseldorf 1 · Auf dem Draap 25 · Telefon (02 11) 15 90-0

Autoren

Dr. Jörg Alberti	Wolfgang Kirchner
Ursula Baiersdorf	Hans Klös
Andrea Brusseke	Dr. Achim Knie
Brigitte von Danwitz	Peter Neumann
Dr. Günther Friedrich	Wolfgang Pütz
Dr. Henning Friege	Dr. Wolfgang Schiller
Dr. Arnd Hälke	Dr. Hans-Dieter Stock
Dr. Harald Irmer	Dr. Siegfried Storch
Ingo Juhnke	

Satz, Layout,  
Abbildungen:

Helga Friedrich	Roland Paschmann
Dorothee Fürtges	Wolfgang Pütz
Christel Gorges	Gerhard Ulkan
Wolfgang Kirchner	Reinhold Wilhelm

Redaktion: Dr. Henning Friege  
Wolfgang Kirchner  
Dr. Hans-Dieter Stock

Druck: P & W, Essen

Auflage: 8000 Stück, Düsseldorf, März 1989

# Inhalt

	Seite
<b>1. Einleitung</b> . . . . .	5
<b>2. Meßprogramme</b>	6
2.1 Bedeutung und Wirkung der Stoffe und Meßgrößen	6
2.1.1 Sauerstoffhaushalt . . . . .	6
2.1.2 Summarische Meßgrößen .	6
2.1.3 Pflanzennährstoffe	6
2.1.4 Salze .	6
2.1.5 Schwermetalle .	7
2.1.6 Organische Einzelstoffe .	7
2.1.7 Radioaktivität . . . . .	7
2.2 Die Rheinüberwachung .	8
2.2.1 Chemische Untersuchungen	8
2.2.2 Zeitnahe Überwachung . . .	8
2.2.3 Biologische Untersuchungen	9
2.2.4 Radiologische Untersuchungen .	10
2.2.5 Überwachung der Wärme . . . . .	12
2.3 Sedimentmeßprogramm Rhein .	12
2.3.1 Regelmäßige Sedimentuntersuchungen	12
2.3.2 Sonderuntersuchungen . . . . .	12
2.3.2.1 Industriefähfen . . . . .	12
2.3.2.2 Polychlorierte Dibenzodioxine, Dibenzofurane und andere schwerflüchtige Halogenkohlenwasserstoffe	12
2.4 Untersuchungen zur Schadstoffanreicherung in Fischen	13
<b>3. Ergebnisse</b> . . . . .	14
3.1 Ergebnisse der chemischen Untersuchungen	14
3.1.1 Sauerstoffhaushalt	14
3.1.2 Pflanzennährstoffe	16
3.1.3 Chloridbelastung .	17
3.1.4 Metalle .	18
3.1.5 Organische Stoffe .	22
3.1.5.1 AOXIEOXIPOX . .	22
3.1.5.2 Leichtflüchtige Halogenkohlenwasserstoffe.	23
3.1.5.3 Schwerflüchtige Halogenkohlenwasserstoffe .	23
3.1.5.4 Polychlorierte Dibenzodioxine und Dibenzofurane	24
3.1.5.5 Pestizide .	25
3.1.5.6 Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe	28
3.1.5.7 Schadstoffanreicherungen in Fischen . . . . .	28
3.2 Zeitnahe Gewässerüberwachung und Störfälle . .	30
3.2.1 Auswertung der intensivierten Gewässerüberwachung .	30
3.2.2 Störfälle 1988 . . . . .	30
3.3 Ergebnisse der radiologischen Untersuchungen	32
3.3.1 Radionuklide im Wasser .	32
3.3.2 Radionuklide im Schwebstoff/Sediment. . . . .	33
3.3.3 Radionuklide in Fischen . . . . .	34
3.3.4 Bewertung der künstlichen Strahlenbelastung	34
3.4 Ergebnisse der Wärmemessungen . . . . .	35
3.5 Ergebnisse der biologischen Untersuchungen	37
3.5.1 Gewässergüteklasse	37
3.5.2 Phytoplankton . . . . .	38
3.5.3 Chlorophyll-a . . . . .	39
3.5.4 Sauerstoffproduktionspotential (SPL) .	40
3.5.5 Bakteriologische Untersuchungen am Rhein von 1973 bis heute .	41

4.	<b>Die Geschichte des Rheins und seine Entwicklung in Nordrhein-Westfalen</b>	42
5.	<b>Meßkonzeption und Analytik</b>	48
5.1	Der Rhein als Ökosystem . . . . .	48
5.2	Aufbau eines umfassenden Gewässermonitorings	49
5.3	Untersuchungsmethoden . . . . .	53
5.3.1	Chemische Analytik . . . . .	53
5.3.1.1	Analysenverfahren zur Untersuchung von Oberflächenwasser .	53
5.3.1.2	Beschreibung der Analysenverfahren zu den organischen Einzelstoffen	54
5.3.1.3	Analytik bei der zeitnahen Rheinüberwachung . . . . .	55
5.3.1.4	Analytik von Sedimenten . . . . .	55
5.3.1.5	Angewandtes Analysenverfahren zur Fischuntersuchung	56
5.3.2	Biologische Untersuchungsmethoden . . . . .	56
5.3.3	Radiologische Untersuchungsmethoden . . . . .	56
6.	<b>Anhang</b>	
	Gütezustand des Rheins in NRW auf der Grundlage biologischer Befunde im Uferbereich	
	Tabelle der organischen Mikroverunreinigungen im Rhein und seinen Nebenflußmündungen	11
	Tabelle der organischen Mikroverunreinigungen in Rheinsedimenten	V
	Definition der Güteklassen von Fließgewässern	VIII

# 1. Einleitung

In diesem Rheingütebericht zieht das Landesamt eine Bilanz seiner Messungen am Rhein während der letzten Jahre und Jahrzehnte. Als Fazit dieses Berichts können drei Aussagen festgehalten werden:

1. Der Rhein ist weit besser als sein Ruf. Das bisweilen in der Öffentlichkeit noch kursierende Bild vom „toten Rhein“ ist unsinning. Der Fluß hat sich von den schweren Belastungen zum Ende der 60er und Anfang der 70er Jahre erholt; im nordrhein-westfälischen Rheinabschnitt ist die Gewässergüteklasse II weitgehend erreicht, die Klasse II bis III wird noch unterhalb des Kölner Chemiegürtels angetroffen. Nicht nur die Belastung mit Schwermetallen ist in den letzten 15 Jahren erheblich – bei Cadmium und Quecksilber auf Bruchteile der früheren Belastung – zurückgegangen. Auch die Verunreinigung mit wichtigen organischen Spurenstoffen ist deutlich geringer als zu Beginn der 80er Jahre. Bei den Metallen läßt sich diese Entwicklung auch in den Sedimenten mittlerweile nachvollziehen. Der Rhein ist im Industrieland Nordrhein-Westfalen wieder von zahlreichen Fischen und anderen Wasserorganismen besiedelt.

2. Trotzdem bleiben viele Probleme zu lösen. Unbefriedigend ist die starke Versalzung des Rheins, die insbesondere vom französischen Kalibergbau herrührt und zu der auch die Chemieproduktion und die Sümpfungswässer aus dem Steinkohlebergbau beitragen. Sorge bereitet im Hinblick auf den Zustand der Nordsee die Nährstoffbelastung, die hoffentlich in den nächsten 10 Jahren an Brisanz verliert, wenn die Einleiter zügig Anlagen zur Stickstoff- bzw. Phosphor-Eliminierung bauen.

Die ökologische Bedeutung der zahlreichen in den vergangenen Jahren analytisch quantifizierten Spurenstoffe ist zwar nicht abschätzbar, doch sollten aus Vorsorgegründen die Konzentrationen solcher oft biozider Wirkstoffe reduziert werden. Ein Risiko bleiben überdies Störfälle in der chemischen Industrie, die das Erreichte wieder zunichte machen können. Hier sollte endlich das umfassende Störfall-Vorsorge-Konzept nachhaltige Verbesserung erzwingen.

3. Zu den Zielen des Rhein-Aktionsprogramms gehört die bis zum Jahre 2000 vorgesehene Wiedereinbürgerung höherer Fischarten in den Rhein bis hin zum Lachs. Die Rückkehr zum Lachsfluß ist aber nicht nur eine Frage der Zurückdrängung toxischer, geruchsintensiver und akkumulierender Substanzen, sondern auch eine Frage des

Ausbaus des Rheins als Schifffahrtsstraße. Neben der Suche nach Schadstoffen und Bemühungen, ihre Konzentrationen zu senken, muß wieder eine ganzheitliche Betrachtung des Flusses als Ökosystem treten, bei der die Wasserphase, das Gewässerbett, die Uferzonen und ihr Bewuchs eine Einheit bilden.

## Fortschritte in der Meßtechnik

Dieser Bericht erscheint in einem Jahr, in dem das Landesamt für Wasser und Abfall sein 20jähriges Bestehen feiert, gleichzeitig wird das Laborschiff „MAX PRÜSS“ 25 Jahre alt. Ein Rückblick auf die Entwicklung der Meßtechnik in den letzten zwei Jahrzehnten läßt erkennen, welche gewaltigen Fortschritte die chemische Analytik, Datenverarbeitung und Automation bei der Gewässerüberwachung ermöglicht haben.

Jedem Ansatz zur Lösung eines Schadstoff-Problems geht seine Entdeckung und Quantifizierung voraus. Dies hat sich während der 70er Jahre bei den Schwermetallen gezeigt und bei den Organohalogenverbindungen seit Anfang der 80er Jahre wiederholt. Das Landesamt hat seinen Teil zur Entwicklung neuer Methoden für die Gewässerüberwachung beigetragen. Der geplante weitere Ausbau der Laboratorien beim Landesamt wird in den nächsten Jahren auch die Identifizierung bislang weitgehend unbekannt gebliebener polarer Schadstoffe ermöglichen. Dabei soll aber nicht verschwiegen werden, daß Analytik im Spurenbereich eine außerordentlich schwierige Aufgabe ist. Von der Probenahmeplanung bis zur Ergebnisdarstellung bedarf es großer Anstrengungen zur Qualitätssicherung, um die Richtigkeit und Wiederholbarkeit von Ergebnissen sicherzustellen. Hand in Hand mit der Analytik muß die Entwicklung der Biotests gehen, um die ökotoxikologischen Wirkungen der identifizierten Stoffe zu erkennen. Hier fehlt es vor allem noch an Tests für chronisch toxische Wirkungen. Der enormen Zahl chemischer Verbindungen, die heute produziert werden, steht ein großes Defizit an Kenntnissen über deren ökotoxikologisches und ökochemisches Verhalten gegenüber, das nur schrittweise verringert werden kann.

Die Gewässerüberwachung am Rhein hat – wie dieser Bericht zeigt – in Nordrhein-Westfalen einen hohen Stand erreicht. Eine weitere Intensivierung der Gewässerüberwachung und eine Optimierung der Meßstrategien sollte auf Dauer auch an den wichtigsten Nebenflüssen erreicht werden, um so den Schutz bzw. die Wiederherstellung funktionierender aquatischer Lebensräume sicherzustellen. Der im kommenden Jahr erscheinende Gewässergütebericht Nordrhein-Westfalen 1988/1989 mit einer neuen Gewässergütekarte wird dieses Thema wieder aufnehmen.

## 2. Meßprogramme

In den nachfolgenden Abschnitten 2.1 und 2.2 werden allgemeine Erläuterungen zum besseren Verständnis der Meßprogramme und der gemessenen Werte gegeben.

Ziel des Programms zur Rhein-Überwachung in Nordrhein-Westfalen ist es, Erkenntnisse über die langfristigen Veränderungen der Wasserqualität zu gewinnen und somit die Grundlage für die lang- und mittelfristig notwendigen Aktivitäten der Wassergütwirtschaft zu schaffen. Der Rhein und die Mündungen seiner Nebenflüsse in Nordrhein-Westfalen werden nach einem 1981 eingeführten und seither ständig erweiterten Güteüberwachungskonzept untersucht. Umfang und Häufigkeit der untersuchten Parameter sind in Abschnitt 2.2 beschrieben. Einzelheiten zur Ableitung der Meßstrategie sind Abschnitt 5 zu entnehmen.

### 2.1 Bedeutung und Wirkung der Stoffe und Meßgrößen

#### 2.1.1 Sauerstoffhaushalt

Die wichtigsten Meßgrößen, die den Sauerstoffhaushalt charakterisieren, sind der gelöste Sauerstoff sowie der Chemische und der Biochemische Sauerstoffbedarf. Für sehr viele Organismen im Wasser ist eine ausreichende Versorgung mit Sauerstoff lebensnotwendig. Um zum Beispiel Fischen das Leben zu ermöglichen, sollte der Sauerstoffgehalt nicht unter 4 mg/l absinken. Da der maximal mögliche Sauerstoffgehalt jedoch von der Wassertemperatur abhängig ist, wird gelegentlich auch der relative Sauerstoffgehalt als prozentuale Sättigung oder als Differenz zu 100 % (Sauerstoffdefizit) angegeben. Der relative Sauerstoffgehalt ist weiterhin abhängig vom physikalischen Eintrag aus der Luft, z. B. durch Strudel und Stromschnellen, sowie vom Sauerstoffverbrauch durch chemische und biologische Reaktionen im Wasser. Dieser Sauerstoffverbrauch läßt sich abschätzen durch die Meßgrößen Biochemischer Sauerstoffbedarf in 5 Tagen (BSB<sub>5</sub>) und Chemischer Sauerstoffbedarf (CSB). Im ersten Fall wird der Abbau organischen Materials durch biochemische Prozesse unter Laborbedingungen ermittelt, die eine grobe Simulation der Selbstreinigung eines Gewässers darstellen; im zweiten Fall wird der Gesamtsauerstoffbedarf der mit Kaliumdichromat oxidierbaren Stoffe des Wassers ermittelt. Die Differenz aus CSB und BSB<sub>5</sub> gibt näherungsweise den Anteil der schwer abbaubaren Stoffe wieder.

Neben diesen beiden Meßgrößen wird noch der gesamte organische Stoffgehalt im Wasser über den gesamten organisch gebundenen Kohlenstoff (total organic carbon – TOC –) bestimmt.

#### 2.1.2 Summarische Meßgrößen

Außer den bereits erwähnten summarischen Meßgrößen BSB<sub>5</sub>, CSB und TOC werden noch weitere summarische Meßgrößen bestimmt, die jeweils eine bestimmte Stoffgruppe

charakterisieren. Hierzu zählen die Detergentien und die Organohalogene.

Detergentien gelangen als wesentliche Bestandteile der Waschmittel mit dem Abwasser oder über die Abläufe von Kläranlagen ins Gewässer. Wegen ihrer möglichen Schädigung gegenüber Fischen und niederen Wasserorganismen werden sie im Gewässer überwacht. Bislang waren dabei vornehmlich die leicht abbaubaren anionischen Tenside – bestimmt als Methylenblau-aktive Substanzen (MBAS) – in meßbaren Mengen vorhanden. Durch die Umstellung der Rahmenrezepturen erhalten jedoch die schwer abbaubaren nichtionischen und kationischen Tenside immer mehr Bedeutung.

Die Zahl der organischen Halogenverbindungen in Gewässern ist derartig hoch, daß eine Bestimmung aller einzelnen Stoffe, nicht zuletzt wegen ihrer extrem niedrigen Gehalte, unmöglich ist. Allein rd. 10.000 dieser Verbindungen werden industriell hergestellt. Um dennoch über die Summe der Einzelstoffe eine Vorstellung zu bekommen, werden diese, als „an Aktivkohle adsorbierbares, organisch gebundenes Halogen“ (AOX) bestimmt. Daher hat dieser Parameter auch für die Trinkwassergewinnung eine große Bedeutung. Zudem wird der AOX mit der Novelle zum Abwasserabgabengesetz ab 1990 auch ein Abgabeparameter. Daneben werden die mit Hexan extrahierbaren Organohalogene (EOX) bestimmt. Ihre Konzentration liegt meist deutlich unter der Konzentration der an Aktivkohle adsorbierbaren Stoffe. Bei der Untersuchung von Sedimenten können in einem weiteren Analysengang die flüchtigen Organohalogene (POX) bestimmt werden.

#### 2.1.3 Pflanzennährstoffe

Unter dem Begriff Pflanzennährstoffe werden die Parameter Gesamtphosphat-Phosphor, Nitrat-Stickstoff und Ammonium-Stickstoff zusammengefaßt. Diese Stoffe werden als Endprodukte des Abbaus von kommunalem und industriellem Abwasser eingeleitet oder von landwirtschaftlich genutzten Flächen in die Oberflächengewässer eingetragen.

Die Pflanzennährstoffe Phosphat, Nitrat und Ammonium bewirken bei entsprechenden Konzentrationen im Gewässer eine starke Algenentwicklung. Während die Algen infolge ihrer Photosyntheseaktivität die Gewässer tagsüber mit Sauerstoff zusätzlich anreichern (biogene Belüftung), tragen sie nachts durch Umstellung ihres Stoffwechsels zu einem deutlichen Rückgang des Sauerstoffgehaltes bei. Dadurch kann es vor allen Dingen in Stillwasserzonen zu einer Sauerstoffverknappung kommen, die in extremen Fällen zu Fischsterben führt. Die intensive Photosyntheseleistung der Algen kann außerdem durch biogene Entkalkung den pH-Wert ansteigen lassen, was ebenfalls über die Umwandlung von Ammonium in giftiges Ammoniak zu Gewässerschäden führen kann.

Darüber hinaus stören die Massenentwicklung von Plankton- und Fadenalgen und die Verkräutung durch Massenwuchs von Unterwasser- und Röhrichtpflanzen infolge zu großen Nährstoffangebots die Nutzung der Gewässer. Sie kann aber auch den Sauerstoffhaushalt nachhaltig beeinträchtigen.

#### 2.1.4 Salze

Größere Mengen im Wasser gelöster Salze können für verschiedene Nutzungen nachteilige Auswirkungen haben. Neben den Pflanzennährstoffen Nitrat und Ammonium sind

vor allem die Chloride und Sulfate von Bedeutung. Diese Stoffe gelangen mit dem häuslichen und industriellen Abwasser aber auch von Salzquellen und Solebädern in die Gewässer. Große Mengen fallen daneben in der Kalisalzproduktion und im Bergbau an.

Von hoher Bedeutung ist die Chloridkonzentration im Rhein, weil insbesondere über die Sumpfungswässer des Kohlebergbaus große Mengen an Chlorid abgeleitet werden, ohne daß es bis heute eine volkswirtschaftlich vertretbare, umweltschonende Maßnahme zu dessen Entfernung aus dem Wasser gibt. Dies gilt jedoch nicht für die Stellen, bei denen das Salz zunächst in fester Form anfällt, wie bei verschiedenen Kaligruben.

Vor allem für unsere niederländischen Nachbarn ist die Geschmacksgrenze von 200 mg/l wichtig, da die Niederländer in sehr hohem Maße auf die Nutzung des Rheinwassers für die Trinkwassergewinnung und für die Landwirtschaft angewiesen sind.

### 2.1.5 Schwermetalle

Arsen und die Schwermetalle Blei, Cadmium, Chrom, Kupfer, Nickel, Quecksilber und Zink werden regelmäßig gemessen. Von wenigen Gewässern abgesehen, die geogen (z.B. durch Erzlager) belastet sind, kommen diese Elemente außer Zink in so geringen Mengen vor, daß ihre Konzentration nur mit aufwendigen analytischen Verfahren bestimmt werden kann. Wegen ihrer Langzeitwirkung auf Pflanzen und Tiere sowie ihrer Anreicherung in der Nahrungskette und wegen der Gefährdung des Menschen über das Trinkwasser müssen diese Stoffe überwacht werden. Als besonders gefährlich gelten Quecksilber und Cadmium. Für diese beiden Stoffe wird seit 1981 eine Abwasserabgabe für die Einleitung erhoben; eine deutliche Verminderung der Emission ist seit mehreren Jahren erkennbar. Blei, Chrom, Kupfer und Nickel werden ab 1990 ebenfalls abgabepflichtig, um auch bei diesen Stoffen – vom Nickel und seinen Verbindungen ist die cancerogene Wirkung bekannt – eine deutliche Verminderung zu erzielen, die allein mit wasserrechtlichen Maßnahmen nicht so schnell erreicht werden kann.

### 2.1.6 Organische Einzelstoffe

Von zahllosen organischen Stoffen, die in unseren Gewässern vorkommen, verdienen diejenigen eine besondere Beachtung, die ausschließlich durch die industrielle Produktion und ihre Folgen – Abwasser aus Herstellung, Verarbeitung und Anwendung – in die Gewässer gelangen. Zu diesen Stoffen gehört die Mehrzahl der Organohalogenverbindungen. Da die einzelnen Organohalogenverbindungen äußerst unterschiedliche Gefährdungspotentiale aufweisen, können die im Abschnitt 2.1.2 erläuterten Summenparameter AOX und EOX für die Gewässergüteüberwachung jedoch nur Vorinformationen liefern.

Zahlreiche Organohalogenverbindungen wie die Chloraromaten (z.B. polychlorierte Biphenyle – PCB –, Hexachlorbenzol – HCB – und Chlortoluole) akkumulieren und sind daher in Gewässerlebewesen um ein Vielfaches gegenüber dem sie umgebenden Wasser angereichert.

Im Rahmen der Rheinüberwachung in Nordrhein-Westfalen werden wegen des unterschiedlichen Gefährdungspotentials

neben den Gruppenparametern auch zahlreiche organische Einzelstoffe überwacht. Dabei liegt das Schwergewicht auf einer Auswahl aus den 129 Stoffen, die im Rahmen der internationalen Gewässerschutzdiskussion (schwarze und graue Liste der EG) im Vordergrund stehen. Die bisherigen Untersuchungen haben gezeigt, daß eine akute Gefährdung durch keinen der untersuchten Stoffe besteht. Wohl ist aber bei einer Reihe von Substanzen mit einer Langzeitwirkung auf Wasserlebewesen zu rechnen. Bei zahlreichen Stoffgruppen gibt es zwar genügend Kenntnisse über akut toxische Wirkungen, jedoch zur Zeit kaum weitergehendes, fundiertes Wissen zu diesen Langzeiteffekten. Dies gilt z.B. für die Trialkylphosphorsäureester, die eine wichtige Rolle u. a. als Öladditive spielen, ebenso wie für zahlreiche Pflanzenbehandlungsmittel.

### 2.1.7 Radioaktivität

Als Radioaktivität wird die Umwandlung einer Anzahl gleicher Atomkerne (Radionuklide) oder eines Gemisches solcher Atomkerne in der Zeiteinheit definiert. Die Maßeinheit der Radioaktivität ist „Umwandlungen pro Sekunde“ (Becquerel, früher Curie,  $1 \text{ Ci} = 3,7 \cdot 10^{10} \text{ Bq}$ ). Atomkerne, die sich selbständig umwandeln und  $\alpha$ -,  $\beta$ - oder  $\gamma$ -Strahlen aussenden, ionisieren durch diese Strahlen andere Atomhüllen, verändern aber andere Atomkerne nicht. Sie erzeugen selbst keine meßbare Radioaktivität.

Die Aktivität der Radionuklide führt der Umgebung, z.B. dem menschlichen Gewebe, ionisierende Energie von außen oder innen zu. Dies führt zu einer Strahlenbelastung (Exposition).

Die Strahlenexposition ist definiert als die Dosis ionisierender Strahlen auf den menschlichen Körper. Berechnet wird sie als Äquivalentdosis, einem Produkt aus der Energiedosis und dem Bewertungsfaktor. (Einheit: Sievert, früher rem,  $1 \text{ rem} = 0,01 \text{ Sv}$ ). Die Exposition kann von außen oder bei Aufnahme von Radionukliden von innen erfolgen. Für die Beurteilung der chronischen Toxizität rechnet man mit der Jahresäquivalentdosis am Ende einer Periode von 50 Jahren. Sie wird auch Äquivalentfolgedosis genannt. Sie berücksichtigt die Aufnahme und Anreicherung der Radionuklide im Menschen.

Eine Strahlenexposition, z. B. Belastung durch eine direkte oder indirekte Nutzung des Wassers, läßt sich aus Modellen abschätzen.<sup>1)</sup> Dabei werden folgende Strahlenexpositionspfade berücksichtigt:

- Schwimmen, Bootfahren
- Aufenthalt auf Überschwemmungsflächen, Ufern und Gewässerboden (Sedimente),
- Genuß von Trinkwasser,
- Fischverzehr,
- Viehtränke: Milch- und Fleischverzehr
- Beregnung: tierische und pflanzliche Nahrungsmittel.

Zur Einschätzung dieser Strahlenexposition kann die Schwankungsbreite der Exposition aus natürlichen Quellen herangezogen werden.

<sup>1)</sup> Allgemeine Berechnungsgrundlage für die Strahlenexposition bei radioaktiven Ableitungen mit der Abluft oder in Oberflächengewässern GMBI. 1979 Nr. 21 S. 428.

## 2.2 Die Rheinüberwachung

### 2.2.1 Chemische Untersuchungen

Das Landesamt für Wasser und Abfall überwacht im Rahmen verschiedener Meßprogramme den nordrhein-westfälischen Rheinabschnitt an vier Meßstellen in Bad Honnef, Düsseldorf, Götterswickerhamm und Kleve-Bimmen (Abb. A 2.2.1).

Gemäß einer Kooperationsvereinbarung zwischen der Deutschen Kommission zur Reinhaltung des Rheins und der Arbeitsgemeinschaft der Rhein-Wasserwerke e.V. werden als Ersatz für die Meßstelle Leverkusen seit 1987 die Untersuchungsergebnisse der Gas- und Elektrizitätswerke (GEW) in Köln für die Beurteilung mit verwendet.

Außerdem werden die Mündungen der wichtigsten Nebenflüsse Sieg, Wupper, Erft, Ruhr, Emscher und Lippe untersucht.

Neben einigen physikalisch-chemischen Parametern, Neutralsalzen und den wichtigsten Schwermetallen werden zahlreiche organische Einzelstoffe an den verschiedenen Meßstellen mit unterschiedlicher Häufigkeit (3–13 mal jährlich) gemessen. Die Häufigkeit hängt in erster Linie ab von der Wassergefährlichkeit der Stoffe, von den gemessenen Konzentrationen und vom erforderlichen Analysenaufwand.

Bislang wurden die Proben ohne vorherige Filtration untersucht, so daß Schwebstoffe mit erfaßt werden. Da die Schwebstoffanteile schwanken, ist nunmehr in den Wasserkontrollstationen mit einer Abtrennung der Schwebstoffe durch Zentrifugieren und entsprechender Untersuchung der Schwebstoffe begonnen worden.

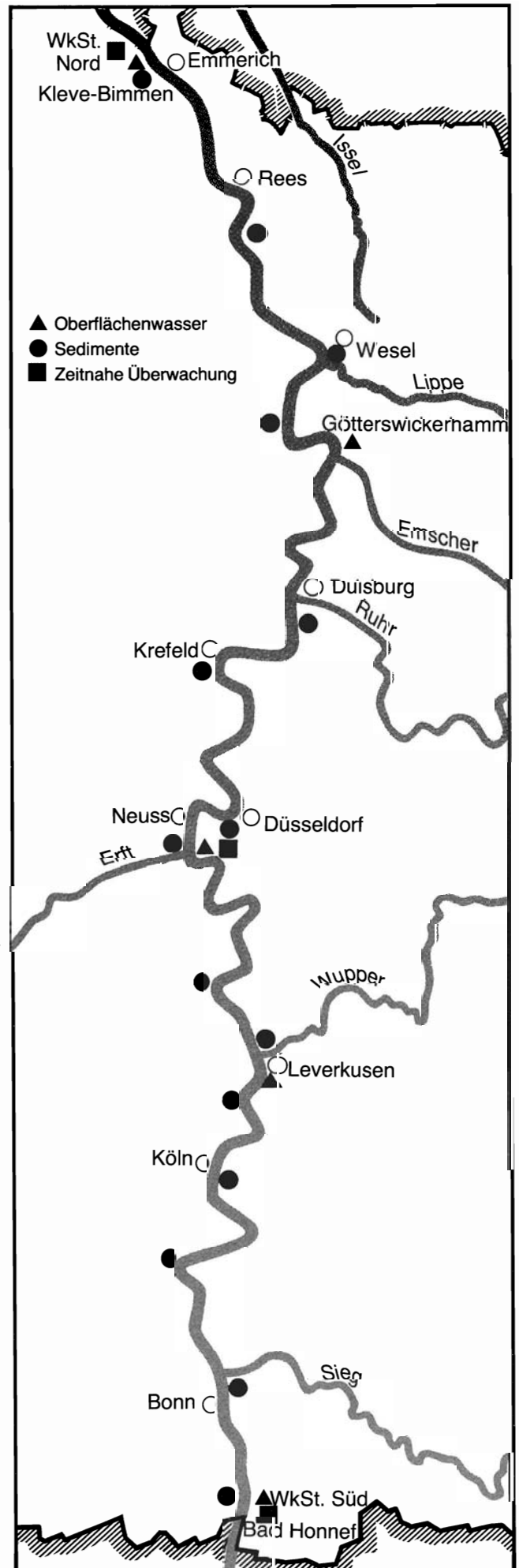
Auf dem Laborschiff „MAX PRÜSS“ werden einige Salze und Pflanzennährstoffe in der fließenden Welle bei unterschiedlichen hydrologischen und meteorologischen Bedingungen und im Quer- und Tiefenprofil untersucht. Hierdurch erhält man wie in Abschnitt 5.2 beschrieben einen Überblick über tatsächliche Belastungsschwerpunkte auf der nordrhein-westfälischen Fließstrecke.

### 2.2.2 Zeitnahe Überwachung

An den Wasserkontrollstationen in Bad Honnef und Kleve-Bimmen sowie seit Ende 1988 in Düsseldorf erfolgt zudem eine zeitnahe Überwachung des Rheins. Diese ein- bzw. zweimal täglich durchgeführten Analysen werden nur zum Teil quantitativ ausgewertet, da mit einem solchen „Screening“ vor allem Stoßbelastungen (s. auch Abschnitt 5.2) erfaßt werden sollen.

Mit Hilfe kontinuierlich arbeitender biologischer Tests wird der Rhein in den Wasserkontrollstationen Bad Honnef und Kleve-Bimmen überwacht. Beim Strömungsfischtest und dynamischen Daphnientest fließt dabei Rheinwasser im Bypass ständig durch die Testgeräte; die eingesetzten Testorganismen signalisieren die Anwesenheit toxischer Stoffe (s. Gütebericht 1985 und 1986).

Beim Strömungsfischtest mit Goldorfen (*Leuciscus idus*) dient als Prüfkriterium eine durch toxische Stoffe hervorgerufene Verhaltensstörung. Sie besteht darin, daß die natürlicherweise vorhandene Kopplung zwischen Schwimmen gegen die Strömung und optischer Orientierung in einem begrenzten Bereich





(Revier) gestört ist. Beim Daphnientest (*Daphnia magna*) wird die Änderung der Bewegungsaktivität registriert.

### 2.2.3 Biologische Untersuchungen

#### Gewässergüteklassen

Zur Ermittlung der Gewässergüteklassen werden die mit dem bloßen Auge erkennbaren tierischen Organismen (das Makrozoobenthon) des Rheins und der Mündungen seiner Hauptnebenflüsse in Nordrhein-Westfalen vom Ufer aus an 43 Probenstellen jährlich bei Niedrigwasser im Spätsommer und Herbst untersucht. In diese Untersuchung werden beide Uferseiten einbezogen, um Fahnenbildungen von Abwassereinfleitungen oder den Einfluß von Nebengewässern zu erfassen. Damit für die Bewertung vergleichbare Substratverhältnisse zugrunde liegen, werden bevorzugt die zur Ufersicherung ausgebrachten Steinschüttungen – soweit vorhanden die Bühnenköpfe – untersucht. Dabei ist es notwendig, ganzjährig überflutete Steine zu erreichen, damit auch die Organismen mit längerer Entwicklungszeit erfaßt werden. Diese Steine sind aber nur bei Niedrigwasser zugänglich. Anhand der vorgefundenen Organismen wird der Saprobienindex errechnet. Er bildet eine wesentliche Grundlage für die Beurteilung der Gewässergüte entsprechend der siebenstufigen Skala von Gewässergüteklassen (vgl. Tabelle im Anhang).

#### Phytoplankton

Die regelmäßige qualitative und quantitative Erfassung des Phytoplanktons dient dazu, die derzeitige Zusammensetzung der Planktonlebensgemeinschaft zu kennen und ihre Veränderungen als Folge der Sanierungsmaßnahmen am Rhein zu dokumentieren. Dazu werden wöchentlich in der Meßstation Kleve-Bimmen Stichproben entnommen, in denen die Planktonalgen qualitativ sowie durch Direktzählung quantitativ erfaßt werden und so die Biomasse bestimmt wird.

#### Chlorophyll

Chlorophyll ist der allen grünen Pflanzen gemeinsame Farbstoff, der beim Vorgang der Photosynthese der Aufnahme der

Sonnenenergie dient. Untersuchungen haben gezeigt, daß der Chlorophyllgehalt einer Wasserprobe ein brauchbares Maß für die in ihr enthaltene Biomasse pflanzlichen Planktons darstellt. Er ist wesentlich schneller zu messen als die direkte Bestimmung des Phytoplanktons und erlaubt deshalb, eine große Zahl von Proben regelmäßig zu untersuchen, z. Zt. wöchentlich an 5 Meßstellen im Rhein und den Mündungen der Hauptnebenflüsse.

#### Sauerstoffproduktionspotential (SPL)

Der beim Vorgang der Photosynthese anfallende Sauerstoff, ein wesentlicher Faktor im Stoffhaushalt eines Gewässers, kann gleichzeitig als Indikator für die Bioaktivität des Phytoplanktons und der Bakterien im Gewässer dienen und ggf. Beeinträchtigungen anzeigen. Das SPL von Wasserproben mit dem darin enthaltenen Plankton wird unter standardisierten Laborbedingungen bei 20°C und Dauerlicht über 24 h gemessen, z. Zt. wöchentlich an 5 Meßstellen im Rhein und an den Mündungen der Hauptnebenflüsse.

#### Bakteriologische Untersuchungen

Beim Stoffumsatz im Gewässer spielen Mikroorganismen, insbesondere Bakterien, eine wichtige Rolle. Bakteriologische Untersuchungen stellen daher einen wesentlichen Teil der biologischen Gewässeruntersuchung dar. Die bakteriologischen Untersuchungen im Rhein umfassen jährlich 13 Probenahmen an den fünf Hauptmeßstellen, wobei jeweils Koloniezahl und Zahl der coliformen Keime ermittelt werden. Ziel ist es dabei, Aufschluß über die quantitative Verbreitung der für die jeweiligen Stoffwechselforgänge verantwortlichen Bakterienpopulationen zu gewinnen. Die Erfassung aller in einer Wasserprobe vorhandenen Bakterien ist nur durch direkte mikroskopische Zählung möglich (Gesamtbakterienzahl). Häufig reicht es jedoch aus, nur die schnellwüchsigen, an höhere Nährstoffkonzentrationen adaptierten Bakterien zu erfassen (Koloniezahl), da diese für den Abbau organischer Substanzen von besonderer Bedeutung sind.

## 2.2.4 Radiologische Untersuchungen

Das Landesamt für Wasser und Abfall untersucht seit 1970 den Rhein und seine Nebenflüsse in Nordrhein-Westfalen auf radioaktive Stoffe. Ein Teil der Untersuchungen wird im Rahmen des Strahlenschutzvorsorgegesetzes (StrVG) als allgemeine Radioaktivitätsüberwachung durchgeführt.

Außerdem ist das LWA für die Emissions- und Immissionsüberwachung von kerntechnischen Anlagen (KTA) im Rahmen der Richtlinien und Empfehlungen des Bundesministers für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit (BMUNR) zuständig.

In Nordrhein-Westfalen sind zwei Kernkraftwerke und ein Versuchsreaktor in Betrieb, und zwar in Würgassen, in Hamm-Uentrop und in der Kernforschungsanlage Jülich. Eine weitere KTA ist die Kernbrennstoffabrik in Gronau. Alle Anlagen werden hinsichtlich ihrer Abgabe an radioaktiven Stoffen in die Gewässer vom LWA ständig überwacht. Über 20 Reaktoren, eine Wiederaufarbeitungsanlage und Brennstofffabriken entwässern direkt oder indirekt in den Rhein oberhalb der Kontrollstation Bad Honnef.

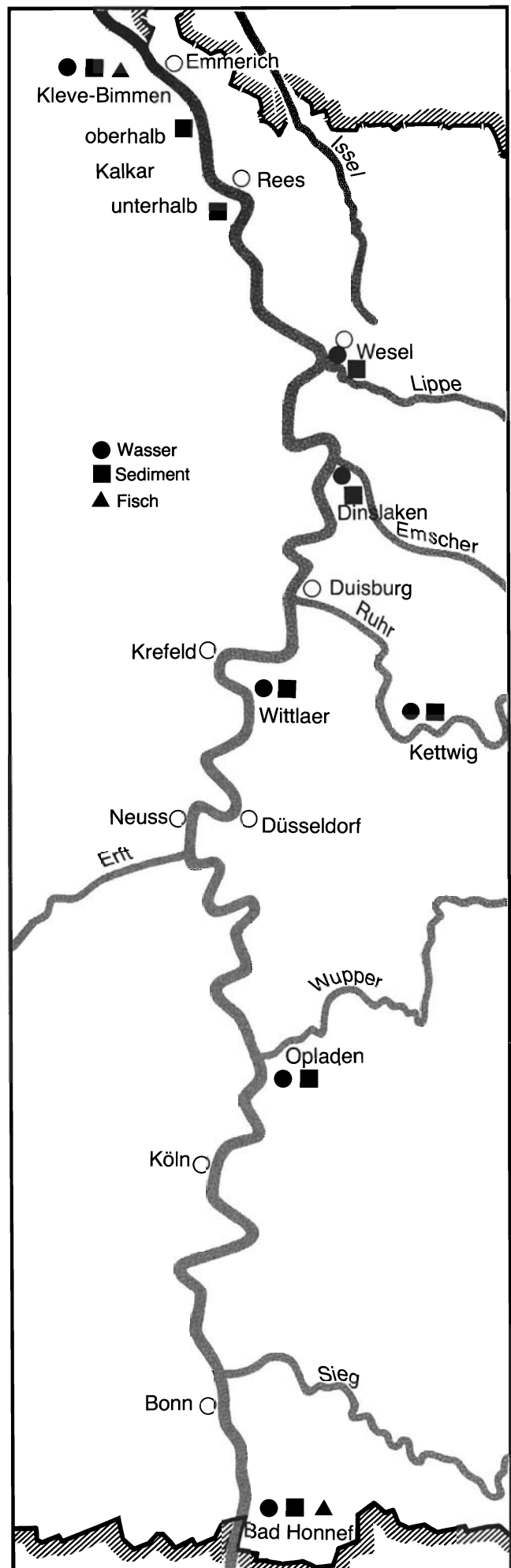
Weitere Quellen für radioaktive Stoffe sind zum einen Kliniken und sonstige Verwender von offenen radioaktiven Stoffen, zum anderen Lagerstätten mit Solewässern einiger Bergwerke, aus denen radioaktive Stoffe gefördert werden. Außerdem sind in den Gewässern nach wie vor noch radioaktive Stoffe der früheren oberirdischen Atomwaffentests vorhanden und weiterhin radioaktiver Niederschlag aus dem Reaktorunfall von Tschernobyl.

Das Überwachungssystem am Rhein ist schematisch in Abb. A.2.2.3 dargestellt. Mit diesem System können sowohl die Normalbelastungen als auch die Störfälle erfaßt werden.

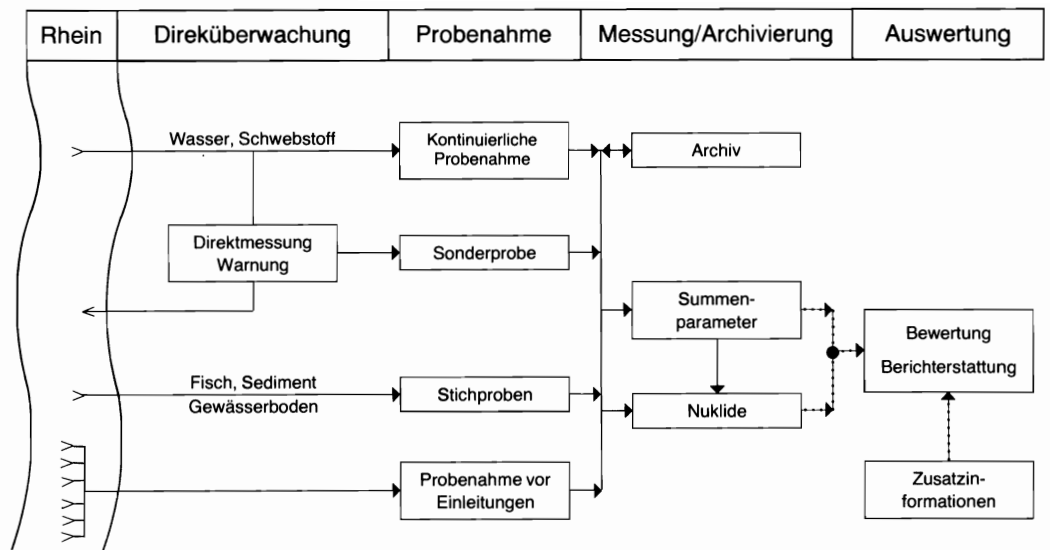
Das Überwachungssystem gliedert sich in eine Emissionsüberwachung und ein Gewässergütemeßprogramm. Die beiden Meßprogramme beinhalten die Radioaktivitätsüberwachung mit der Erfassung aller Quellen. Der Vergleich zwischen den Meßergebnissen der Emissionsüberwachung von kerntechnischen Anlagen und der daran orientierten Immissionsüberwachung erlaubt eine Beurteilung der theoretisch abgeschätzten langfristigen Ausbreitung im Gewässer. Die allgemeine Radioaktivitätsüberwachung hat die Aufgabe, bisher unentdeckte Quellen aufzuspüren. Alle Programme sind national mit den Wasser- und Atomrechtsbehörden auch hinsichtlich der Meßmethoden, Berichterstattungen und Laborgütekontrollen abgestimmt.

Im Rahmen der allgemeinen Radioaktivitätsüberwachung wird in den Wasserkontrollstationen Kleve-Bimmen und Bad Honnef jeweils das aus dem Rhein entnommene Wasser auf  $\gamma$ -Strahler überwacht. Zwei Detektoren messen das vorbeifließende Wasser kontinuierlich. Übersteigt die Radioaktivität eine bestimmte Schwelle, warnt die Anlage automatisch und startet eine Sonderprobenahme. Diese Warnschwelle liegt gerade oberhalb des Grundstrahlenpegels aus Radon-Folgeprodukten im Regenwasser. Mit der Direktmessung können auch flüchtige oder kurzlebige radioaktive Stoffe, z.B. bei Störfällen in kerntechnischen Anlagen, erfaßt werden. Die Tabelle T 2.2.1 zeigt die Liste der gemessenen Parameter.

A.2.2.2: Probenahmeorte der Radioaktivitätsüberwachung



A 2.2.3:  
Lückenlose Kontrolle des Rheins auf Radioaktivität – Integrierte Umwelt – und – Störüberwachung –



Tab. T 2.2.1: Liste der gemessenen Radioaktivitätsparameter

Langlebige Gesamt- $\alpha$ -Radioaktivität Langlebige Gesamt- $\beta$ -Radioaktivität		
Einzelnuklide		
Aktivierungsprodukte	Spaltprodukte	natürliche radioaktive Stoffe
Tritium	Strontium-90	Beryllium-7
Natrium-22	Zirkon-95	Kalium-40
Chrom-51	Niob-95	Radium-226
Mangan-54	Ruthenium-103	Radium-228
Cobalt-57	Ruthenium-106	Thorium-232
Cobalt-58	Rhodium-106	Uran-235
Eisen-59	Antimon-125	Uran-238
Cobalt-60	Jod-131	
Zink-65	Caesium-137	
Selen-75	Cer-141	
Silber-110m	Cer-144	
Antimon-124	Europium-154	
Caesium-134	Europium-155	
Cer-139		
Quecksilber-203		

Da sich Spuren radioaktiver Stoffe an Schwebstoffen anreichern, werden in Bad Honnef, Düsseldorf und Kleve-Bimmen ständig Schwebstoffe eingesammelt und gemessen. Dadurch ist eine lückenlose Kontrolle auch derjenigen Radio-

nuklide gewährleistet, die im Wasser nicht mehr genau genug zu analysieren sind. Änderungen können somit leicht beobachtet werden.

Langlebige, nicht flüchtige Radionuklide sind hinsichtlich ihrer chronischen Toxizität oft um Größenordnungen gefährlicher als kurzlebige. Für ihre lückenlose Kontrolle ist zusätzlich gesorgt. Kontinuierlich arbeitende Probenahmegeräte sammeln 14-Tagesmischproben aus Rheinwasser und Schwebstoffen in beiden Kontrollstationen. Ein zusätzlicher Eindampfsammler ist in Düsseldorf (Wittlaer) installiert. Kontinuierlich arbeitende Sammelgeräte stehen außerdem an den Mündungen der Ruhr, Emscher und Lippe. Die Wuppermündung wird durch regelmäßige Einzelproben 26mal im Jahr überwacht.

Die entnommenen Proben werden auf  $\alpha$ - und  $\beta$ -Radioaktivität analysiert. Übersteigt ein Meßwert 0,4 Bq/l, so werden die Proben sofort radiochemisch und  $\gamma$ -spektrometrisch auf Einzelstoffe untersucht. Bleiben die Kontrollwerte unterhalb dieser Schwelle, werden die Proben zu Vierteljahres- bzw. Jahresproben weiter zusammengefaßt, die dann radiochemisch und  $\gamma$ -spektrometrisch untersucht werden.

Mit den genannten Methoden können zwei Stoffe nicht erfaßt werden, nämlich Tritium (H-3) und Jod-131 (J-131). Diese Stoffe müssen erst radiophysikalisch angereichert bzw. radiochemisch aus der Wasserprobe abgetrennt werden.

Seit 1977 werden außerdem Fische aus dem Rhein  $\gamma$ -spektrometrisch untersucht.

## 2.2.5 Überwachung der Wärme

Ebenso wie der Eintrag von Schadstoffen kann auch eine übermäßige Erwärmung negativ für ein Gewässer sein. Die Erwärmung wird durch die Wärmemenge bzw. den Wärmestrom quantifiziert, wobei letzteres das Produkt aus Massenstrom (Abfluß) und Temperaturdifferenz ist. Die Wassertemperatur wirkt auf den biologischen Zustand des Gewässers sowohl direkt als auch indirekt über den Sauerstoffgehalt. Auch für die Verdunstungsmenge und die Abbauraten vorhandener Abwasserbelastungen im Gewässer ist die Gewässertemperatur ein gewichtiger Faktor.

Zur Erfassung und Überwachung der Wärmebelastung des Rheins in NRW, wozu das LWA durch das Landeswassergesetz und das deutsche Meßprogramm Rhein der Deutschen Kommission, wie auch das Meßprogramm der Internationalen Kommission zum Schutz des Rheins vor Verunreinigungen gehalten ist, sind daher die entsprechenden Messungen und Erhebungen auf der gesamten Rheinfließstrecke in NRW erforderlich. Hierzu wird beim Eintritt des Rheins nach NRW in der Wasserkontrollstation (WKSt.) Bad Honnef und beim Verlassen in der WKSt. Kleve-Bimmen die Rheinwassertemperatur in mehreren Wassertiefen kontinuierlich jeweils auf

einem im Hauptwasserstrom am Rande der Fahrrinne gelegenen Meßfloß gemessen. Zusätzlich werden auf dem Floß in festem Abstand zur Gewässeroberfläche Lufttemperatur, und -feuchte, Windgeschwindigkeit und -richtung und Strahlung gemessen. Diese Parameter sind zur Ermittlung des Wärmehaushalts eines Gewässers erforderlich: Der Wärmeeintrag in ein Gewässer führt zur Erhöhung der Wassertemperatur; diese verringert sich allmählich längs des Fließweges wieder infolge der Wechselwirkung mit den meteorologischen Einflußgrößen.

Neben diesen Immissionswerten müssen die Wärmeeinleitungen in den Rhein in NRW erfaßt werden. Dies ist die von Kraftwerken und der Industrie mit dem Kühlwasser abgegebene Abwärme. Aber auch Kläranlagen und die Nebenflüsse des Rheins können einen Beitrag liefern. Die Wassertemperaturen der wichtigen Nebenflüsse werden derzeit bzw. zukünftig erfaßt (Sieg seit 1985, Wupper, Ruhr, Erft, Lippe ab 1989). Die dann noch fehlenden Informationen zur Ermittlung der Wärmebelastung des Rheins liefern die Wasserbehörden und -verbände sowie Industrie und Kraftwerkswirtschaft, die im Rahmen ihrer Genehmigung entsprechende Daten bereitzustellen haben.

## 2.3 Sedimentmeßprogramm Rhein

### 2.3.1 Regelmäßige Sedimentuntersuchungen

Das Routinemeßprogramm der Rheinsedimente erstreckte sich 1988 auf 15 Meßstellen im Rhein (siehe Abb. A 2.2.1). Die Auswahl der Probenahmestellen erfolgte nach Gesichtspunkten der Emissions- und Immissionsüberwachung. Die Probenahmestellen wurden derart über das Längsprofil des Rheins verteilt, daß sowohl anthropogen wenig belastete Abschnitte als auch Belastungsschwerpunkte kontrolliert werden konnten.

Eine Sedimentation in Fließgewässern ist infolge der Fließgeschwindigkeit des Wassers nicht überall möglich, so daß die Probenahmepunkte an Stellen möglichst niedriger Fließgeschwindigkeit festgelegt wurden. Das ist hauptsächlich im Uferbereich und hinter Bauwerken wie Buhnen, Brücken oder Hafeneinfahrten der Fall. In der Strommitte des Niederrheins ist kein Feinsediment zu finden.

Durch Hochwasserereignisse erfolgt in der Regel ein Abtransport des Sediments mit anschließender Erneuerung im Flußbett. Zur Bestimmung der Schwermetalle wurden Sedimentproben daher im Frühjahr nach dem Hochwasser und im Herbst vor dem Hochwasser genommen. In den Herbstsedimenten wurde außerdem eine Vielzahl organischer Einzelverbindungen (leicht- und schwerflüchtige Halogenkohlenwasserstoffe, Pestizide, PCB) sowie einige Summenparameter (EOX, POX) untersucht. Bezugsgröße ist in allen Fällen die 40 µm-Fraktion.

### 2.3.2 Sondermeßprogramme

#### 2.3.2.1 Industrieböden

Zur Ermittlung der Schwermetallbelastung wurden im Herbst 1988 30 Sedimentproben aus den Industrieböden entlang des Rheins gezogen.

Die Probenahmestellen sind der Tabelle T 2.3.1 zu entnehmen.

#### 2.3.2.2 Polychlorierte Dibenzodioxine, Dibenzofurane und andere schwerflüchtige Halogenkohlenwasserstoffe

Zur Ermittlung der Belastung der Rheinsedimente mit „Dioxinen“ wurde 1988 ein Sondermeßprogramm durchgeführt. Hierzu wurden folgende Meßstellen festgelegt, die die relevanten potentiellen Einleiter beschreiben helfen:

1. Rhein bei Hiltorf
2. Rhein unterhalb Uerdingen (Hafen Rheinhausen)
3. Rheinberger Altrhein
4. Hafen Wesel

Die Proben wurden auf folgende Parameter untersucht:

PCDD

PCDF

EOX

schwerflüchtige Halogenkohlenwasserstoffe (u.a. PCB)

Tab. T2.3.1:  
Sedimentprobenahme-  
stellen in nordrhein-  
westfälischen  
Industriehäfen

Hafen	Rhein-km Ufer	Ortslage
1. Köln-Deutz	687,3 (r)	nach der Einfahrt hinter der Brücke
2. Köln-Rheinauhafen	687,5 (l)	unter der Straßenbrücke
3. Köln-Mülheimer Hafen	691,5 (r)	vor der Kaimauer
4. Industriefafen Köln-Niehl	695,8 (l)	gegenüber dem Hafenbecken 1
5. Industriefafen Köln-Niehl	695,8 (l)	Einfahrt zum Hafenbecken 3
6. Köln-Niehl Ölhafen	699,1 (l)	Hafenbecken Mitte
7. Hafen Worringen	709,9 (l)	100 m nach der Einfahrt
8. Hafen Neuss	740,3 (l)	Holzhafen Mitte
9. Hafen Neuss	740,3 (l)	Hafenbecken 4 Mitte
10. Hafen Neuss	740,3 (l)	Hafenbecken 3 Mitte
11. Hafen Neuss	740,3 (l)	Hafenbecken 2 Mitte
12. Hafen Neuss	740,3 (l)	Hafenbecken 1 Mitte
13. Hafen Düsseldorf	743,1 (r)	Hafenbecken A/B vor Mole
14. Hafen Düsseldorf	743,1 (r)	Hafenbecken C Mitte
15. Hafen Düsseldorf	743,1 (r)	Mitte Einfahrt Becken I/II
16. Hafen Krefeld	764,1 (l)	hinter der Brücke
17. Hafen Krefeld	764,1 (l)	an der Verengung im Becken hinten
18. Hafen Huckingen	770,3 (r)	hinten
19. Hafen Rheinhausen	773,5 (l)	hinten
20. Duisburg Innenhafen	776,7 (r)	bei km 3,2
21. Duisburg Außenhafen	776,7 (r)	bei km 1,3
22. Duisburg Parallelhafen	777,1 (r)	bei km 0,5
23. Duisburg-Ruhrort Hafenkanal	780,3 (r)	an der Straßenbrücke
24. Duisburg-Ruhrort Hafen	780,3 (r)	Becken C
25. Duisburg-Ruhrort Hafen	780,3 (r)	Becken B
26. Duisburg-Ruhrort Hafen	780,3 (r)	Becken A
27. Duisburg-Ruhrort Hafen	780,3 (r)	vor Mole Becken Süd/Nord
28. Duisburg-Ruhrort Hafen	780,3 (r)	Hafenmund vor Vinckekanal und Kaiserhafen
29. Duisburg Eisenbahn-Hafen	781,1 (r)	hinten
30. Duisburg Rheinpreußenhafen	781,1 (r)	hinten

## 2.4 Untersuchungen zur Schadstoff- anreicherung in Fischen

Bei der Untersuchung der Schadstoffanreicherung in Organismen stehen folgende Fragen im Vordergrund:

- 1) Welche Stoffe werden im biologischen Material akkumuliert?  
Sind darunter Stoffe, die bislang im Wasserkörper oder im Sediment nicht nachgewiesen wurden?
- 2) Wie hoch sind die Akkumulationsfaktoren *in vivo*?  
Sind sie zumindest auf der Rheinstrecke in NRW einheitlich oder ergeben sich hier bereits Unterschiede?

Die genannten Fragestellungen lassen sich grundsätzlich durch Untersuchungen von Organismen aus Hälterungssystemen beantworten, wobei allerdings eine Einschränkung zu sehen ist: In diesen Behältern besteht lediglich ein Gleich-

gewicht zwischen Wasser, Schwebstoff und organischem Material, während grobkörniges Sediment vorher abgetrennt wird. Aus vielen Veröffentlichungen ist jedoch bekannt, daß der Einfluß dieser groben Sandfraktion auf die Akkumulation in biologischem Material gering bleibt.

Zur Untersuchung der Verteilung von Schadstoffen im aquatischen System bzw. der Bioakkumulation von Schadstoffen im Organismus wurde der erste Langzeit-Fischtest am 26.08.1986 in der Wasserkontrollstation Süd (Bad Honnef) in Betrieb genommen.

Für diese Untersuchung wurden vorerst Forellen eingesetzt. Zum Vergleich wurden Forellen parallel in Rheinwasser und in nicht gechlortem Trinkwasser gehalten. Nach Abschluß des ersten Testbetriebes wurden die Forellen nach 11 Monaten Exposition getötet. Muskelfleisch und Innereien einschließlich des Fettgewebes wurden getrennt auf 26 chlororganische Verbindungen untersucht. Zur Erkennung von Kontaminationen wurde auch das Fischfutter analysiert.

### 3. Ergebnisse

Der Jahresmittelwert des Abflusses am Pegel Rees/Rhein lag im Kalenderjahr 1988 mit 2930 m<sup>3</sup>/s um ca. 28 % über dem langjährigen Mittelwert von 2280 m<sup>3</sup>/s der Beobachtungsreihe 1931 bis 1988. Im 1. Halbjahr 1988 betrug der Abfluß 3762 m<sup>3</sup>/s gegenüber dem langjährigen Mittelwert von 2570 m<sup>3</sup>/s und im 2. Halbjahr 2097 m<sup>3</sup>/s gegenüber 2003 m<sup>3</sup>/s.

Das höchste Hochwasser des Jahres 1988 wurde am 30. März mit 10 200 m<sup>3</sup>/s registriert. Damit wurde das höchste Hochwasser der Reihe 1931/87 vom 26.02.1970 mit 9950 m<sup>3</sup>/s geringfügig überschritten.

Die mittleren Abflüsse der einzelnen Monate im 1. Halbjahr 1988 lagen deutlich über den mittleren Abflüssen der entsprechenden Monate der langjährigen Reihe 1931/88, während im 2. Halbjahr die mittleren Abflüsse mit Ausnahme der Monate Oktober und Dezember deutlich unterschritten wurden.

Als trockene Monate können der August und November 1988 bezeichnet werden, wobei die Monatsmittelwerte ungefähr den mittleren Niedrigwasserabflüssen der betreffenden Monate der Reihe 1931/88 entsprechen.

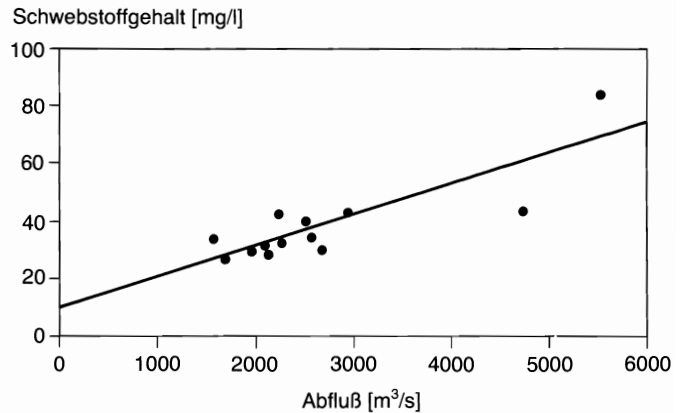
Tab. T3.0.1: Abflüsse des Rheins an den 13 Meßtagen der chemischen Untersuchungen, Bezugspegel Rees

Jahr	Abfluß [m <sup>3</sup> /s]		
	50-Perzentil	90-Perzentil	Mittelwert
1978	2110	3270	2150
1979	1860	4570	2470
1980	2070	3200	2270
1981	2020	4930	2780
1982	2020	6720	2800
1983	2320	3860	2580
1984	2170	3210	2290
1985	1660	2780	1840
1986	2230	4220	2750
1987	2800	4830	3050
1988	2440	4890	2720

Mit steigendem Abfluß zeigt sich im Rhein auch ein Anstieg der Schwebstofftransporte. Abb. A 3.0.1 zeigt den Zusammenhang zwischen Schwebstofftransport und Abfluß. Dieser kausale Zusammenhang erklärt sich einerseits aus dem recht ausgeglichenen Abflußverhalten des Rheins, andererseits aus der Tatsache, daß die Besiedlung des Rheineinzugsgebietes bezüglich der Erosion keine gravierenden Unterschiede, sondern eine gleichmäßige Struktur aufweist.

Untersuchungen von Schwebstoffen, die durch Ausbringen von Sedimentkästen in Bad Honnef und Kleve-Bimmen im Winter 1987/88 bzw. in Mondorf im Frühjahr 1988 nach 6 – 7 Wochen gewonnen wurden, ergaben vor allem eine starke Anreicherung einiger organischer Schadstoffe. Besonders hoch war die Anreicherung von Hexachlorbenzol mit Werten von 45 bzw. 180 µg/kg Trockensubstanz (TS) in Bad Honnef und 210 bzw. 400 µg/kg in Kleve-Bimmen. In Mondorf waren überwiegend leichtflüchtige Verbindungen deutlich angereichert, insbesondere Trichlormethan und Benzol mit jeweils 150 µg/kg TS.

A 3.0.1: Zusammenhang zwischen Abfluß und Schwebstoffgehalt des Rheins



### 3.1 Ergebnisse der chemischen Untersuchungen

#### 3.1.1 Sauerstoffhaushalt des Rheins in Nordrhein-Westfalen

Anfang der 60er Jahre sank der Sauerstoffgehalt des Rheins infolge der zunehmenden organischen Verschmutzungen auf Werte von im Mittel nur 4,5 mg/l sowie Minimalwerten bei 0 mg/l und nahm damit für die Fische im Rhein lebensbedrohend niedrige Werte an (s. Abb. A 3.1.1). Bereits in den 40er Jahren sank auch die Zahl der im Rhein gefangenen Lachse auf nur noch wenige vereinzelte Exemplare (s. Abb. A 3.1.2). Wie in Kapitel 4 detailliert dargestellt wird, forcierte man den Bau von Kläranlagen, so daß allein am Rhein in NRW zu den 11 im Jahr 1956 vorhandenen bereits sechs Jahre später weitere 40 Kläranlagen kamen. Dennoch reichte diese Zahl bei weitem nicht

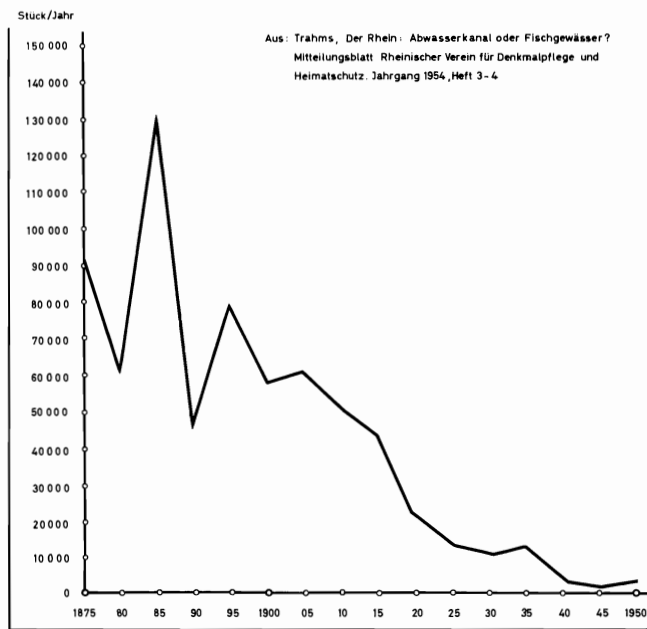
A 3.1.1: Sauerstoffgehalt des Rheins 1959 und 1962

Im Mittel der Einzeluntersuchungen waren 1962 auf der untersuchten Strecke nur noch 4,63 mg/l Sauerstoff vorhanden. Beim Absinken unter 2 mg/l wäre für eine Reihe von Fischen die Lebensmöglichkeit in Frage gestellt. Bereits bei den Untersuchungen im Jahre 1959 wurde eine besonders kritische Stelle bei Homberg festgestellt, wo auf der linken Seite praktisch kein Sauerstoff mehr ermittelt wurde; offenbar wurde am Probenahmetag mit dem Abwasser eine große Menge Schwefelwasserstoff eingeleitet, der den gesamten Sauerstoff des Wassers verbrauchte.

Aus: Die Verunreinigung des Rheins im Lande Nordrhein-Westfalen (2. Denkschrift, Stand: Ende 1962)

Der Minister für Ernährung, Landwirtschaft und Forsten des Landes Nordrhein-Westfalen als oberste Wasserbehörde, Düsseldorf 1964

### A 3.1.2: Rheinsalmanfang im Rheingebiet



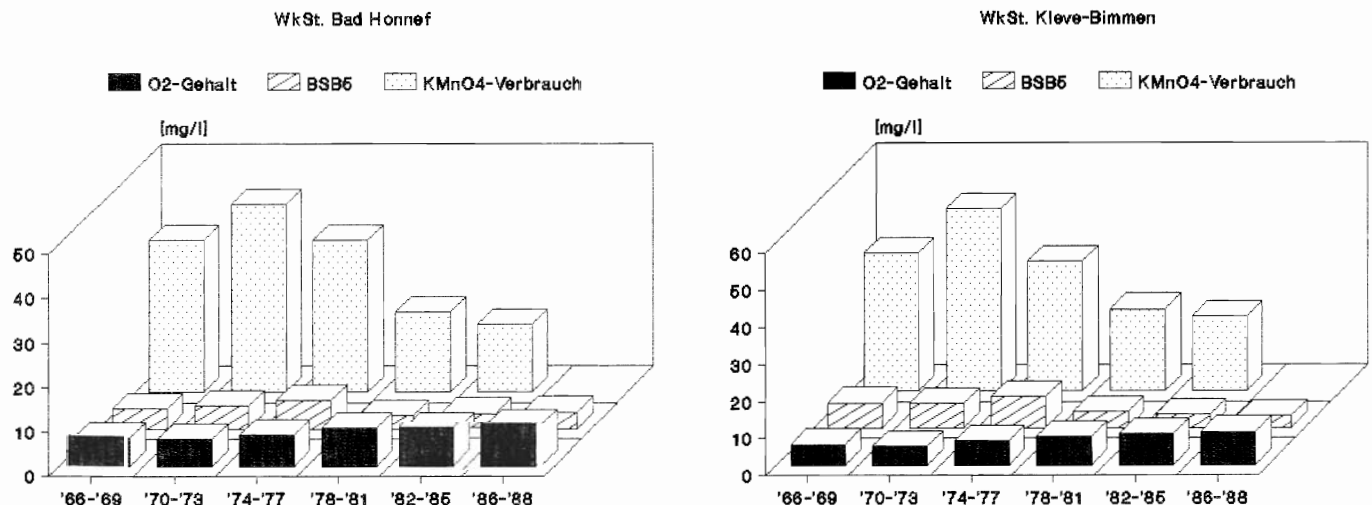
aus, so daß es Ende der 60er Jahre noch zu größeren Fischsterben infolge Sauerstoffmangels kam, insbesondere bei Niedrigwasserzeiten im Sommer. 1969 und 1971 wurden mit 1,8 mg/l bzw. 1,4 mg/l in Kleve-Bimmen noch sehr kritische Werte gemessen. Die Wasserwerke beklagten die durch Sauerstoffmangel bzw. hohe Konzentrationen leicht abbaubarer Stoffe verursachten Geruchsprobleme bei der Aufbereitung von Trinkwasser aus Rheinwasser, das besonders aufwendige Aufbereitungstechniken erforderte. Diese Situation hat sich seit den 70er Jahren kontinuierlich verbessert, so daß die Minimalwerte der Sauerstoffkonzentrationen im Rhein in NRW heute nicht mehr unter 6 mg/l absinken.

Ursache für den Anstieg des Sauerstoffgehaltes, der heute wieder vielen Fischen im Rhein das Leben ermöglicht, ist die deutliche Reduzierung der leicht abbaubaren organischen Verschmutzung. So ist der Biochemische Sauerstoffbedarf (BSB<sub>5</sub>) von im Mittel 17 mg/l im Jahre 1956 auf Gehalte von 2 mg/l im Mittel 1988 zurückgegangen (s. Abb. A 3.1.3). Ebenso verhält es sich mit dem chemischen Sauerstoffbedarf, in früheren Jahren als Kaliumpermanganatverbrauch ausgedrückt, der seit 1985 nicht mehr zu den für Oberflächenwasseranalytik anerkannten Verfahren zählt. Bis zu diesem Datum hatte sich der Permanganatverbrauch von im Mittel 60 mg/l auf Gehalte weit unter 20 mg/l verringert.

Der chemische Sauerstoffbedarf (CSB), der heute mittels der genormten Dichromatoxidation bestimmt wird, erfäßt durch eine weitaus schärfere Oxidation in der Regel noch mehr organische Substanz. Doch auch dieser Summenparameter ist nicht empfindlich genug, um die verbleibende sauerstoffzehrende Belastung noch ermitteln zu können. Seit Jahren liegen die Befunde unter der Bestimmungsgrenze von 15 mg/l, und es wird derzeit nach neuen Standardmethoden gesucht, um geringere Gehalte quantitativ erfassen zu können.

Hatten die Wasseranalytiker der 60er Jahre das Problem, in dem stark verschmutzten Wasser des Rheins noch die einzelnen Komponenten der Grobverschmutzung zu finden, so stellt sich heute das Problem dar, daß die noch enthaltenen organischen Stoffe, die den Sauerstoffhaushalt des Rheins beeinflussen, meist natürlichen Ursprungs sind, organische Stoffe anthropogener Herkunft sich jedoch kaum noch auf den Sauerstoffgehalt auswirken.

### A 3.1.3: O<sub>2</sub>-Gehalt, BSB<sub>5</sub> und KMnO<sub>4</sub>-Verbrauch an den WKSt. 'en Bad Honnef und Kleve-Bimmen 1966 – 1988





### 3.1.2 Pflanzennährstoffe

Zu den Pflanzennährstoffen zählen insbesondere die anorganischen Stickstoffverbindungen Ammonium, Nitrat und Nitrit sowie die anorganischen Phosphorverbindungen, die im Wasser meist als Phosphate vorliegen. Bei diesen Stoffen zeigt sich ebenfalls ein sehr deutlicher Wandel seit den 50er Jahren. Durch zunehmenden Anschluß von Haushalten an die Kanalisation und die stetige Zunahme der Bevölkerung (s. Abb. A 3.1.4) erfuhren die Gewässer NRW's eine deutliche Zunahme der Ammoniumbelastung (z. B. in Wesel von etwa 1 mg/l 1949 auf 7 mg/l 1959 und 9 mg/l 1962). In Gebieten mit hohen ungereinigten Abwassereinflüssen spielten diese Stoffe dagegen nur eine untergeordnete Rolle, da ohnehin nur noch wenige robuste Organismen überlebten.

Dagegen waren die Nitratgehalte verhältnismäßig niedrig (2 – 2,5 mg/l  $\text{NO}_3\text{-N}$ ). Mit Zunahme der biologischen Abwasserreinigung stieg der Nitratgehalt an, während die Ammonium- und Nitritkonzentrationen sanken. Da aber mit zunehmendem Anschluß der Haushalte an Kanalisationen auch die Reinigungsleistungen stiegen, kam es im Rhein zu einem überproportionalen Anstieg der Nitratgehalte (1988: 3 – 5 mg/l  $\text{NO}_3\text{-N}$ ). Heute werden erste Anstrengungen zur Entfernung des Nitrats aus dem Ablauf kommunaler Kläranlagen durch gesetzliche Regelungen unternommen. In Zukunft dürfen nur noch Anlagen gebaut werden, die auch eine Stickstoffelimination vorsehen. In den nächsten Jahren müssen zudem auch die vorhandenen Kläranlagen umgebaut werden, so daß langfristig der Gehalt an anorganischen Stickstoffverbindungen im Rhein deutlich sinken wird.

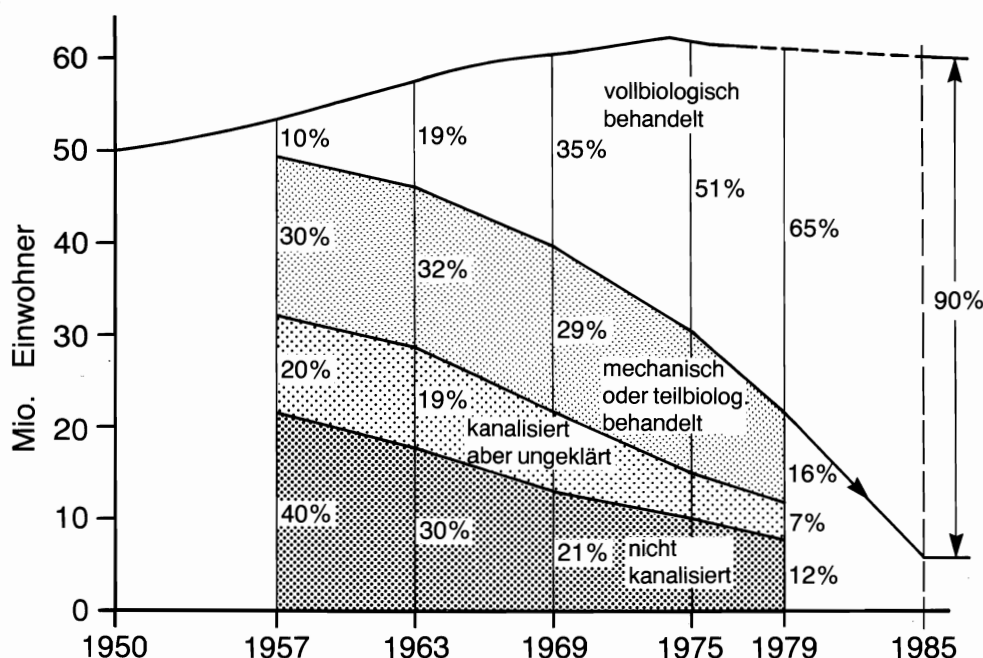
Zu keiner Zeit hatte der Rhein Nitratgehalte, die zur Besorgnis bei der Trinkwassergewinnung Anlaß gaben. Mit Spitzengehalten von etwa 5 mg/l  $\text{NO}_3\text{-N}$  (entspricht ca. 22 mg/l Nitrat)

lagen die Gehalte um mehr als 50 % unter den zulässigen Trinkwassergrenzwerten, liegen aber an der Schwelle des von der IAWR 1986 in einem Memorandum festgesetzten Grenzwertes von 25 mg/l.

Beim Phosphat zeigt sich keine so ausgeprägte Tendenz wie bei den Stickstoffverbindungen. Phosphor stammt im nordrhein-westfälischen Rheinabschnitt im wesentlichen aus Haushaltungen und dort vorwiegend aus Ausscheidungen des menschlichen Stoffwechsels.

Anfang der 50er Jahre lag der Phosphatgehalt im Mittel noch unter 0,1 mg/l  $\text{PO}_4\text{-P}$ , stieg aber rasch auf Gehalte von 0,4 bis 1 mg/l an und erreichte Anfang der 70er Jahre einen Höhepunkt, wobei die Waschmittelposphate eine wesentliche Rolle spielten. Seit Mitte der 70er Jahre die erste Phosphatbegrenzung in Kraft trat, zeigte sich jedoch ein erheblicher Rückgang der jährlich vom Rhein transportierten Fracht bei Kleve-Bimmen (s. Abb. A 3.1.5). Der Phosphatgehalt der Waschmittel ist weiter rückläufig.

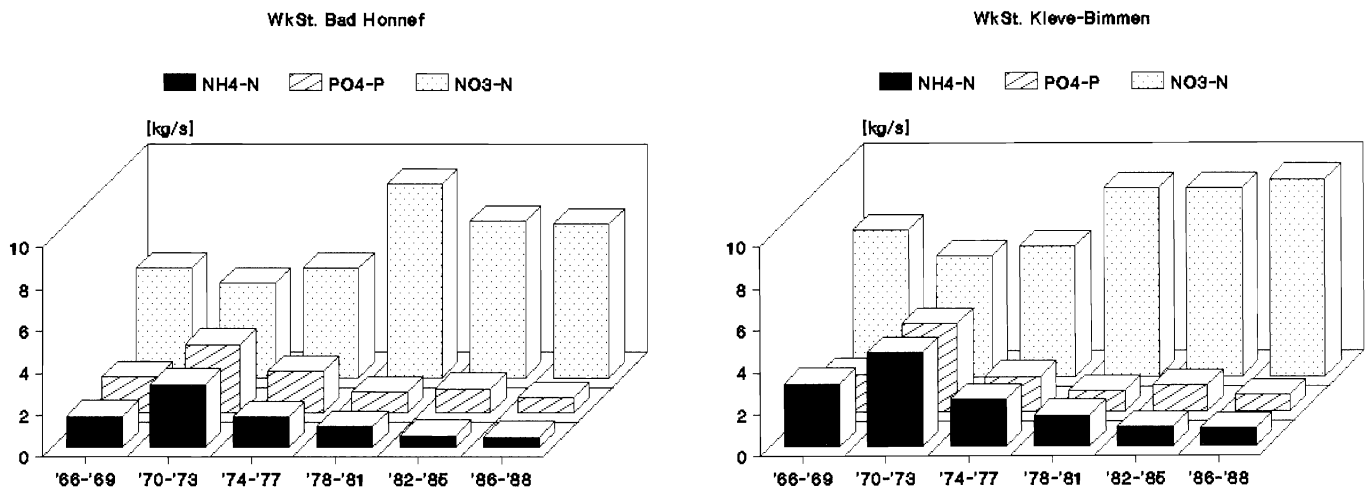
Da der Rhein ein recht schnell fließender Flachlandfluß ist, spielt der Phosphorgehalt für ihn nicht die entscheidende Rolle, wie er z. B. für gestaute und stehende Gewässer spielt. Aber bei Konzentrationen von 0,3 bis 0,5 mg/l  $\text{PO}_4\text{-P}$  ist in den niederländischen Rheinabschnitten mit einer Eutrophierung zu rechnen. Aus diesem Grunde wurden in NRW bereits 1986 Überlegungen zu einer Reduzierung der Phosphatfrachten aus kommunalen Kläranlagen, die immerhin über 70% der Gesamtfracht ausmachen, angestellt, die mit Verabschiedung der Novelle zur 1. AbwasserVwV umgesetzt werden. Ab Mitte der 90er Jahre dürfte der Rhein danach eine Phosphorkonzentration erreicht haben, die unter 0,3 mg/l liegt und somit nicht mehr zur Eutrophierung im Niederrheingebiet führen kann. Dies wird zusammen mit der Stickstoffeliminierung auch eine Entlastung für die Nordsee bringen.



A 3.1.4: Bevölkerungsentwicklung und Kläranlagenanschluß in Nordrhein-Westfalen 1950–1985



A 3.1.5: Pflanzennährstoff-Transport des Rheins an den WKSt. 'en Bad Honnef und Kleve-Bimmen 1966 – 1988

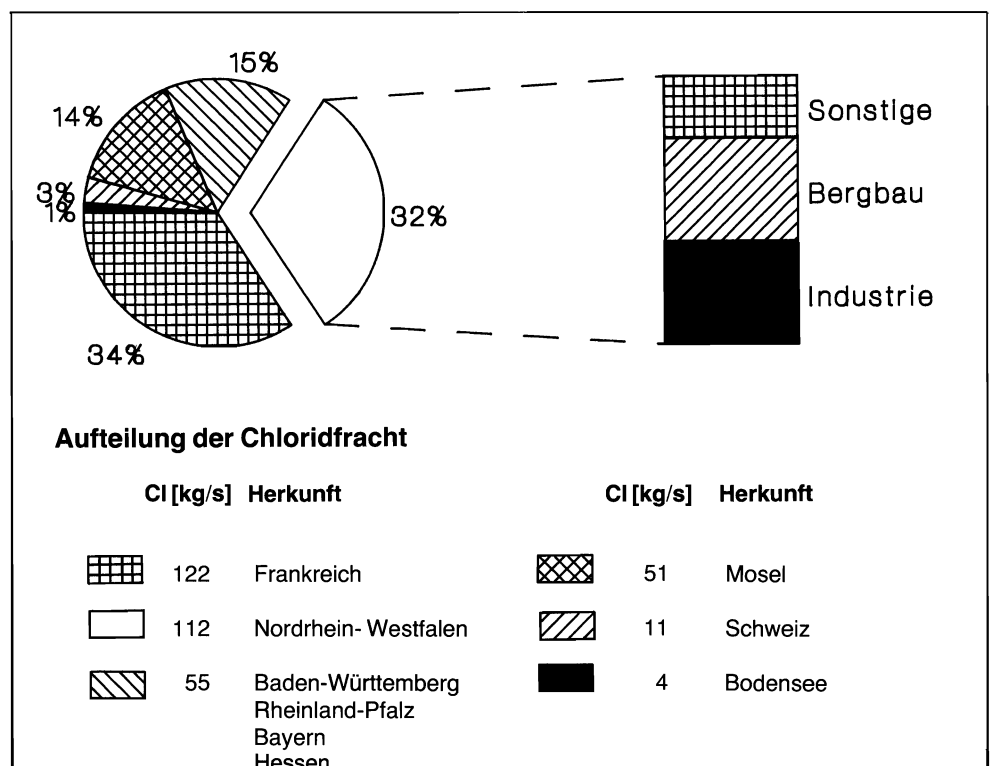


3.1.3 Chloridbelastung

Wie bereits im Gewässergütebericht des LWA 1985 dargestellt wurde, stammt die Chloridbelastung des Rheins im wesentlichen aus anthropogenen Quellen. Hierzu zählen die französischen Kaliminen, die einen Transport von etwa 130 kg/s ausmachen, Einleitungen von Sumpfungswasser des Steinkohlebergbaus mit etwa 40 kg/s sowie Abwässer aus der chemischen Industrie mit etwa ebenfalls 40 kg/s in NRW. Ein

weiteres Drittel der Salzfracht wird oberhalb Bad Honnef über Einleiter in Rhein, Neckar, Main und insbesondere die Mosel verursacht (s. Abb. A 3.1.6).

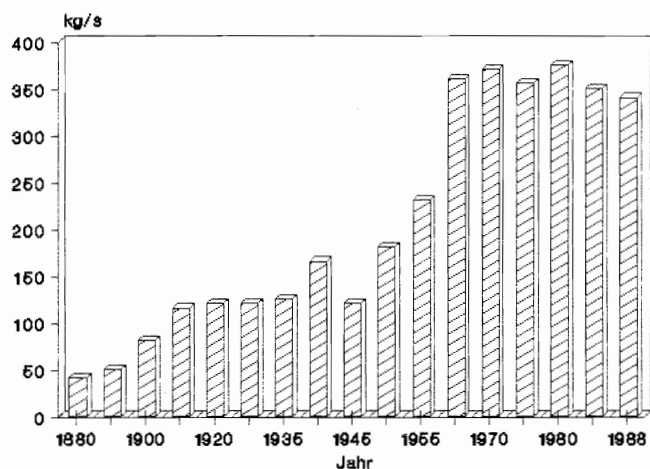
Die übrigen Chlorideinträge stammen zum Teil aus der übrigen Industrie und aus Haushaltungen (Speisenbereitung, Stoffwechsel, Nahrungsmittel, Trinkwasser) oder zum Teil auch aus diffusen Quellen sowie Sole, Regenwasser und Streusalzanwendung.



A 3.1.6: Herkunft der Chloridbelastung in Nordrhein-Westfalen 1987

Mit fortschreitender Industrialisierung nahm auch die Chloridfracht exponentiell zu. Abb. A 3.1.7 zeigt den steilen Anstieg, der in zwei Etappen erfolgte, zwischen 1880 und 1915 sowie zwischen 1945 und 1960. Seit Mitte der 60er Jahre dagegen stagniert der Chloridtransport an der deutsch-niederländischen Grenze auf einem Niveau von etwa 350 bis 400 kg/s. Anfang 1987 haben die französischen Kaliminen begonnen, ihre Einträge zu reduzieren. In der ersten Stufe sind dies zwar nur 20 kg/s (etwa 5 %), Ende der 90er Jahre ist jedoch mit der Schließung der Kaliminen und damit bis etwa Anfang des nächsten Jahrhunderts mit einer weiteren Reduzierung zu rechnen. Danach läge die Chloridfracht im Mittel bei etwa 200 – 250 kg/s und somit bei einer Konzentration von im Mittel weniger als 100 mg/l.

A 3.1.7: Chloridfracht im Rhein an der deutsch-niederländischen Grenze 1880 – 1988



### 3.1.4 Metalle

Die Schwermetallkonzentrationen waren in den 70er Jahren ein Sorgenkind der nordrhein-westfälischen Wasserwirtschaft, da eine erhebliche Belastung von der an Rhein und Ruhr gelegenen Schwerindustrie ausging. Seit Anfang der 80er Jahre ist hier erfreulicherweise eine deutliche Verminderung eingetreten (s. Tab. 3.1.1), die auf erhöhte Reinigungsanstrengungen aber auch auf rückläufige und verlagerte Produktionen zurückzuführen ist. Dementsprechend haben sich die Belastungsschwerpunkte verändert; heute findet man auf der nordrhein-westfälischen Rheinstrecke die ausgeprägten Einflüsse (so weit sie überhaupt noch meßbar sind) in den Sedimenten zwischen Leverkusen und Düsseldorf, weniger ausgeprägt im Raum Duisburg, dem früheren Belastungsschwerpunkt, während die Wasserphase kaum noch signifikante Änderungen aufzeigt. So steigen die Konzentrationen für Zink (s. Abb. A 3.1.8) und Kupfer, die im wesentlichen aus den Trinkwasserinstallationen der Haushalte stammen dürften, zwischen Bad Honnef und Kleve-Bimmen sowohl im Sediment als auch im Wasser geringfügig an. Dabei ist die zunehmende Tendenz der Konzentration im Wasser relativ gleichförmig ansteigend zwischen Bad Honnef und Götterswickerhamm, um dann auf diesem Niveau zu stagnieren.

Tab. T 3.1.1: Schwermetalle im Rhein bei km 645 (Bad Honnef) und km 865 (Kleve-Bimmen) Jahresmittelwerte des Transportes in g/s. Die Gehalte an Blei sind aufgrund analytischer Probleme in den 70er Jahren unterschätzt worden.

	Zink	Chrom	Blei
<b>Bad Honnef</b>			
1978	130	16	3
1979	130	20	12
1980	140	18	9
1981	210	22	12
1982	130	18	18
1983	120	12	10
1984	120	12	14
1985	67	13	6
1986	65	10	13
1987	67	11	12
1988	58	6	9
<b>Kleve-Bimmen</b>			
1978	450	70	15
1979	300	60	13
1980	365	60	16
1981	450	50	40
1982	290	20	32
1983	200	20	26
1984	220	20	28
1985	140	20	21
1986	240	30	32
1987	170	25	30
1988	102	17	16

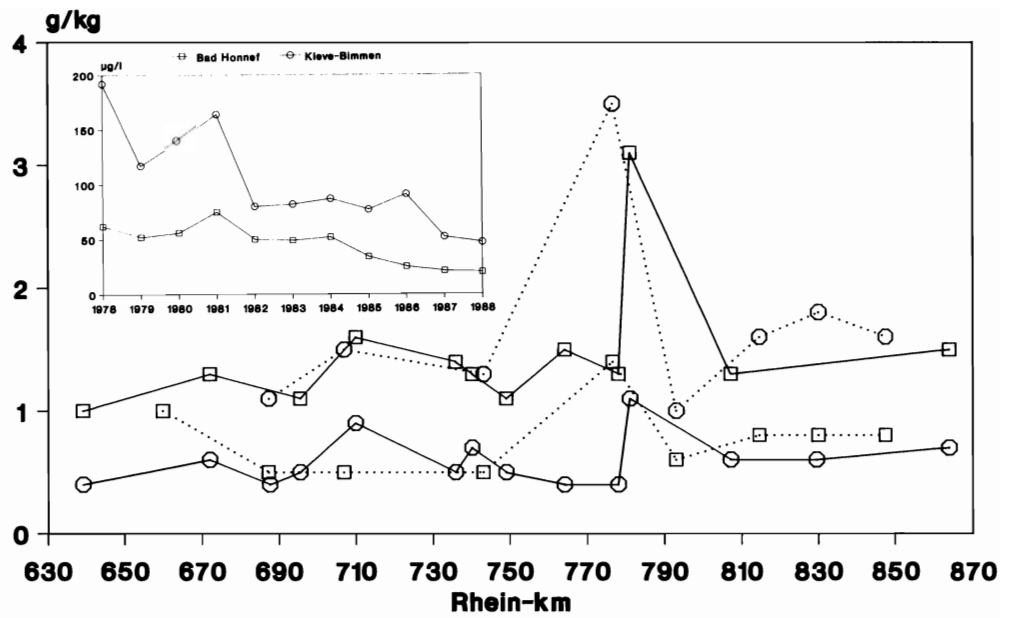
Beim Chrom (s. Abb. A 3.1.9) ist zwar ebenfalls eine zunehmende Tendenz festzustellen, jedoch differieren die Belastungspunkte heute beim Wasser und Sediment. Im Sediment liegt eine Stagnation der Konzentrationen zwischen Bad Honnef und Düsseldorf vor, sofern man von einer kleinen Spitze beim km 706,9 absieht, die dann von einem heute nur noch geringfügigen Anstieg bis zur nördlichen Landesgrenze gefolgt wird, während die Chromgehalte im Wasser bis Kleve-Bimmen kontinuierlich ansteigen.

Blei zeigt in der Wasserphase einen anderen Verlauf, als in der Sedimentphase (s. Abb. A 3.1.10). In der Wasserphase zeigte sich früher ein stetiger Anstieg zwischen Bad Honnef und Kleve-Bimmen, in der Sedimentphase dagegen zwei Maxima (km 710 – 750 sowie 770 – 800). Heute zeigen sich dagegen in der Wasserphase nur geringe Anstiege unterhalb Düsseldorfs, die eventuell auf ältere Sedimenteinflüsse zurückzuführen sind, da das kleine Maximum im Sediment zwischen km 700 und 740 weiterhin besteht, während die extremen Maxima von vor 10 Jahren an beiden Ufern bei Duisburg heute kaum noch zu erkennen sind.

Aus all diesem kann man schließen, daß die Verbesserung der Wasserqualität in den letzten zehn Jahren sich allmählich auch auf das „Gedächtnis“ des Rheins, nämlich sein Sediment

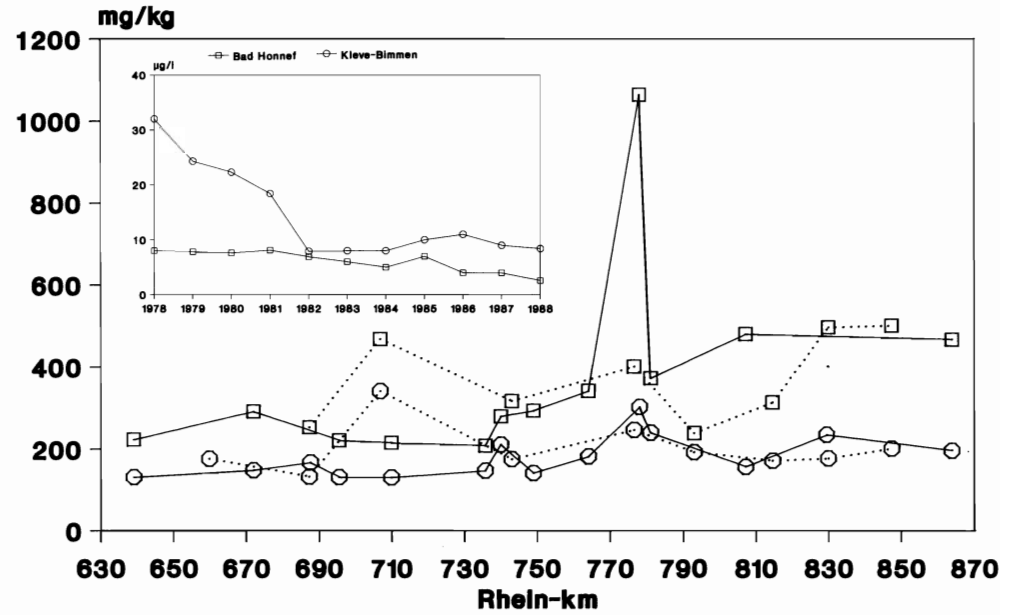
A 3.1.8:  
Zinkgehalt des Rheins in  
Wasser (kleine Abb.)  
und Sediment

- 78/79 l
- 78/79 r
- 86/88 l
- 86/88 r



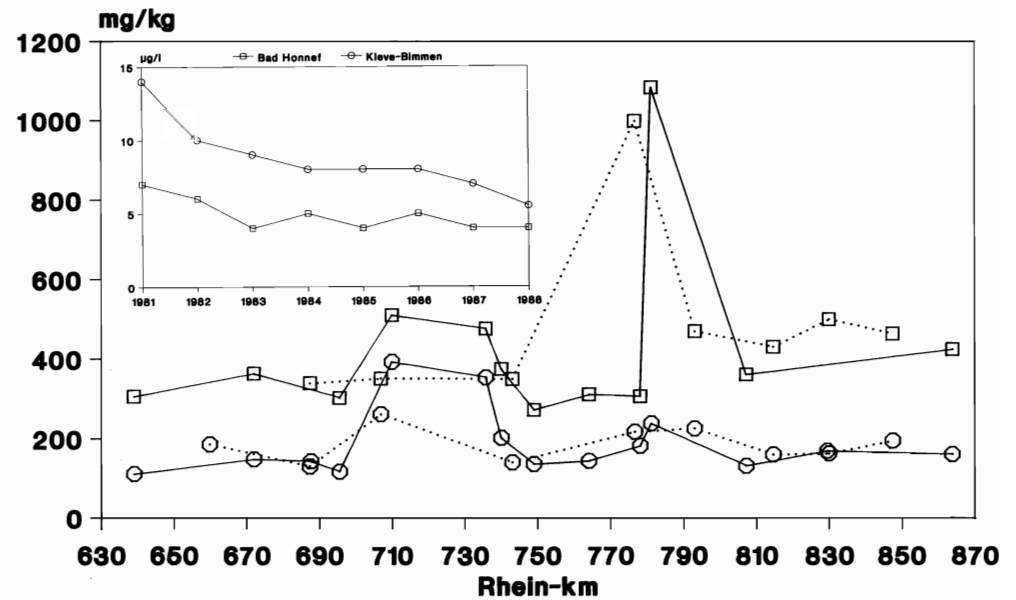
A 3.1.9:  
Chromgehalt des Rheins in  
Wasser (kleine Abb.)  
und Sediment

- 78/79 l
- 78/79 r
- 86/88 l
- 86/88 r



A 3.1.10:  
Bleigehalt des Rheins in  
Wasser (kleine Abb.)  
und Sediment

- 78/79 l
- 78/79 r
- 86/88 l
- 86/88 r



auszuwirken scheint. Ein unbelastetes Sediment wird in NRW nicht zu erreichen sein, zumal ein Teil der Belastungen natürlichen Ursprungs ist; hierzu zählen erzhaltige Gesteine, vor allem sind Blei- und Zinkvorkommen im Siegerland und in der Eifel zu nennen.

Die bisherigen Aussagen über Metalle im Wasserkörper und Sediment befassen sich überwiegend mit der durchschnittlichen Belastung des Rheins. An einigen Meßstellen des nordrhein-westfälischen Rheinabschnitts gibt es jedoch auch Belastungsschwerpunkte, wie z. B. die Sedimentmeßstelle bei km 706,9r (Hafen Hitdorf). Diese Meßstelle war infolge industrieller Einleitungen aus der Chlor-Alkali-Elektrolyse nach dem Amalgamverfahren extrem mit Quecksilber belastet. Wie aus Abb. A 3.1.11 hervorgeht, ist die Beeinflussung durch die wenige Kilometer oberhalb einmündende Wupper relativ gering. Die zeitliche Entwicklung der Quecksilberbelastung an der Meßstelle Hitdorf zeigt, daß die durch behördliche Auflagen erwirkte Reduzierung der Quecksilberemissionen sich deutlich auf den Quecksilbergehalt im Sediment niederschlägt (Abb. A 3.1.12). Seit Ende 1986 liegen die Quecksilberwerte nur unwesentlich über den Gehalten der oberhalb liegenden Meßstelle Köln-Deutz (Rhein-km 687,3 r) bei etwa 1,5 mg/kg, während noch im April 1985 ein Spitzenwert von 64 mg/kg Quecksilber festzustellen war (Mittelwert 1985: 40 mg/kg Hg).

### Metallbelastung im Sediment nordrhein-westfälischer Industriehäfen

Erheblich höher belastet als die Flußsedimente sind die Sedimente in den Industriehäfen; allerdings gehen zum Teil auch hier die hohen Konzentrationen zurück (s. Tab. 3.1.2). Auf der Grundlage von Untersuchungen der Jahre 1983 und 1988 ergibt sich für Blei in den meisten Hafensedimenten eine Abnahme um 50%. Im Hafen Worringen und im Duisburg-Ruhrorter Hafenbecken A ist dagegen eine Zunahme der Bleigehalte festzustellen. Diese beiden Häfen sowie die Hafenbecken 1, 2 und 3 des Neusser Hafens, der Außenhafen, Innenhafen, Parallelhafen in Duisburg und die Hafenbecken B und C in Duisburg-Ruhrort müssen noch als stark belastet eingestuft werden.

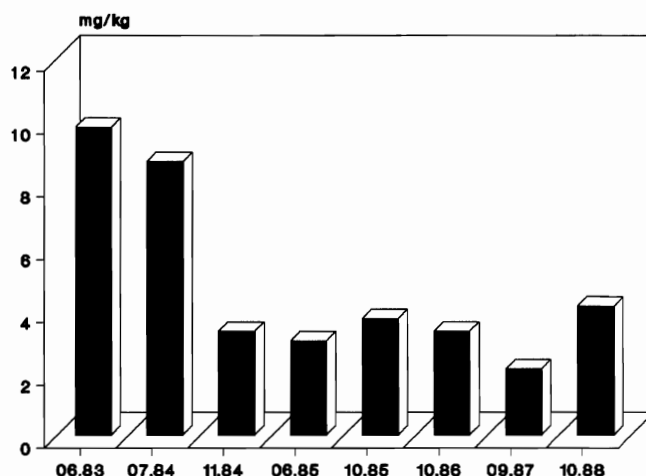
Bei den Cadmiumgehalten fallen vor allem der Parallelhafen, die Duisburg-Ruhrorter Hafenbecken und der Eisenbahnhafen auf, die alle übermäßig mit Cadmium belastet sind. 1983 lag der Cadmiumgehalt im Parallelhafensediment bei außergewöhnlich hohen 183 mg/kg. Der Wert reduzierte sich 1988 zwar auf 67 mg/kg Cadmium, ist aber ebenso wie im Ruhrorter Hafenbecken A immer noch sehr hoch.

In vielen Häfen zeigt sich beim Chrom eine ähnliche Entwicklung wie beim Blei. Doch nach wie vor ist das Hafenbecken 3 in Neuss sehr stark mit Chrom belastet. Deutlich höhere Werte als 1983 waren 1988 auch im Neusser Holzhafen sowie im hinteren Bereich des Krefelder Hafens anzutreffen.

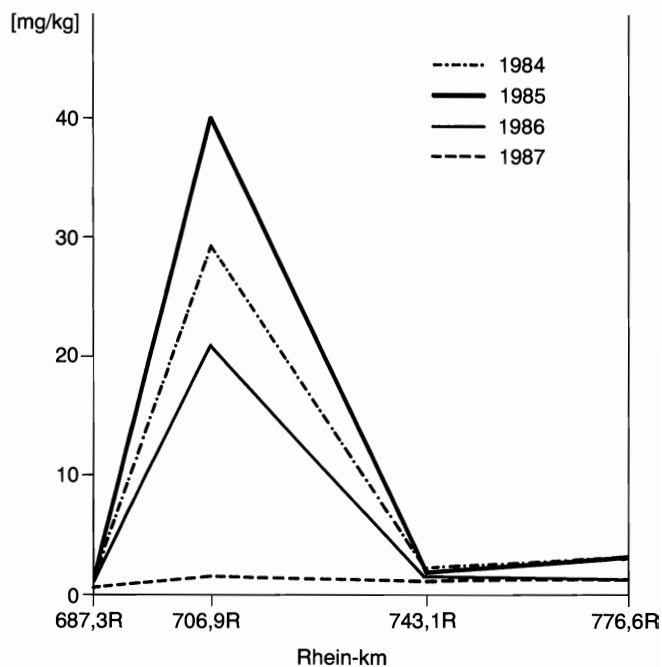
Weitgehend konstant auf niedrigem Niveau bewegen sich die Kupfergehalte in den Hafensedimenten, ausgenommen das hoch belastete Hafenbecken A in Duisburg-Ruhrort, wo sich der Kupfergehalt verdoppelt hat.

Bei den Zinkgehalten war in vielen Häfen nur eine geringe Veränderung festzustellen. Die meisten Häfen sind jedoch nach wie vor stark mit Zink belastet. Eine deutliche Abnahme der Zinkgehalte erfolgte im Duisburger Parallelhafen und im

A 3.1.11: Quecksilbergehalt im Sediment der Wupper-Mündung



A 3.1.12: Zeitliche Entwicklung der Quecksilberbelastung im Sediment des Rheins an der Meßstelle Hitdorf (km 706,9 r)



Hafenbecken C von Duisburg-Ruhrort, während im Hafenbecken A ein starker Anstieg zu verzeichnen war. Die genannten Häfen sind die am stärksten mit Zink belasteten Häfen in Nordrhein-Westfalen.

Die Gründe für die zum Teil extremen Belastungen der Hafensedimente sind im Bereich des Erzumslags, bei der Verwendung von Metallen (Holz imprägnierung mit Chrom und Kupfer, Chromat als Oxidationsmittel) sowie bei lokalen Abwassereinleitungen zu suchen.

Tab. T3.1.2: Metallgehalte im Sediment nordrhein-westfälischer Industriehäfen

Hafen	Blei mg/kg		Cadmium mg/kg		Chrom mg/kg		Kupfer mg/kg		Zink g/kg	
	1983	1988	1983	1988	1983	1988	1983	1988	1983	1988
Hafen Köln-Deutz	–	130	–	2,6	–	91	–	92	–	0,69
Köln, Rheinauhafen	278	208	3,6	5,5	229	136	145	141	1,02	0,92
Köln, Mülheimer Hafen	455	172	5,2	3,2	369	120	191	106	1,45	0,80
Köln-Niehl, Industriehafen gegenüber Hafenbecken 1	214	98	2,7	2,0	186	105	103	93	0,78	0,51
Einfahrt Hafenbecken 3	285	157	3,8	2,2	262	177	126	120	0,98	0,76
Köln-Niehl, Ölhafen	179	82	2,6	1,6	179	89	91	74	0,73	0,43
Hafen Worringen	351	576	3,1	2,7	121	156	107	138	1,45	1,46
Neuss, Holzhafen	351	262	4,4	4,6	677	940	155	182	1,27	1,34
Neuss, Hafenbecken 4	317	191	5,3	3,4	437	423	122	111	1,25	1,15
Neuss, Hafenbecken 3	733	365	7,6	5,0	3140	2720	392	388	2,54	1,82
Neuss, Hafenbecken 2	813	566	10,1	8,9	392	258	346	302	3,27	2,78
Neuss, Hafenbecken 1	589	463	7,8	9,1	331	203	188	211	2,32	2,20
Düsseldorf, Industriehafen vor der Mole der Becken A + B	196	86	3,5	1,9	203	116	114	114	0,85	0,62
Düsseldorf, Industriehafen Hafenbecken C	287	206	8,3	5,0	402	212	183	173	1,21	1,12
Düsseldorf, Industriehafen Einfahrt Becken I/II	–	114	–	3,7	–	111	–	113	–	0,68
Hafen Krefeld, hinter der Brücke	400	200	12,2	6,4	577	429	206	190	2,65	1,95
Hafen Krefeld, an der Verengung im Hafen hinten	163	89	3,3	5,0	283	963	78	150	0,72	1,32
Duisburg, Hafen Huckingen	469	263	3,6	3,2	258	152	111	98	2,02	2,97
Duisburg, Hafen Rheinhausen	256	126	3,2	2,7	316	242	124	123	1,13	0,87
Duisburg, Innenhafen	–	450	–	11,6	–	493	–	354	–	2,43
Duisburg, Außenhafen	506	286	14,3	5,7	348	271	216	175	1,65	1,30
Duisburg, Parallelhafen	1180	339	183	66,5	997	250	1030	383	6,04	3,34
Duisburg-Ruhrort, Hafenkanal, an der Straßenbrücke	582	161	43,7	7,6	265	197	253	188	1,93	1,59
Duisburg-Ruhrort, Hafenbecken C	818	376	38,0	17,7	407	300	588	381	7,65	4,68
Duisburg-Ruhrort, Hafenbecken B	–	435	–	14,6	–	257	–	369	–	3,88
Duisburg-Ruhrort, Hafenbecken A	642	816	66,3	66,7	356	447	643	1220	2,70	4,26
Duisburg-Ruhrort, vor der Mole der Hafenbecken Nord und Süd	1400	788	44,2	20,1	523	482	692	483	4,81	3,83
Duisburg-Ruhrort, Hafemund vor Vinckekanal und Kaiserhafen	354	185	22,8	9,2	298	161	294	197	1,94	1,34
Duisburg, Eisenbahnhafen	817	330	118	24,5	342	220	525	333	3,67	2,03
Duisburg, Rheinpreussenhafen	386	264	8,8	7,0	536	324	173	157	2,10	1,76

### 3.1.5 Organische Stoffe

Seit 1969 untersucht das LWA den Rhein auf organische Mikroverunreinigungen. Waren es zunächst nur die durch spektakuläre Fischsterben (Thiodan 1969, Endosulfan 1972) ans Tageslicht gebrachten Stoffe, so setzte 1972 die routinemäßige Analytik der Mikroverunreinigungen ein. Am Anfang waren nur wenige Organochlorpestizide analysierbar, wie die HCH-Derivate, Parathion und Endosulfan, doch wuchs die Zahl der analysierten Verbindungen jährlich weiter und lag Ende der 70er Jahre bereits bei etwa 100 Einzelverbindungen. Heute umfaßt das Repertoire der LWA-Analytik etwa 250 ständig und weitere 100 gelegentlich untersuchte organische Einzelstoffe. Dabei werden in den meisten Fällen trotz intensiver Bemühungen um eine Verbesserung der Nachweismöglichkeiten im Ultraspurenbereich von weniger als 0,1 µg/l, in Einzelfällen von 0,01 µg/l, im Rheinwasser nur ganz wenige Verbindungen gefunden. Darunter sind vor allem die als Lösemittel gebräuchlichen leichtflüchtigen Halogenkohlenwasserstoffe wie Tri- und Tetrachlorethen sowie Chloroform (möglicherweise als biologisches und photolytisches Abbauprodukt anderer Verbindungen) und das Zwischenprodukt 1,2-Dichlorethan (PVC-Herstellung). Ebenso trifft man im Sediment und an Schwebstoff gebunden eine Reihe von PAK's an, die aus der Verbrennung fossiler Brennstoffe herrühren. Weiterhin werden je nach der Jahreszeit unterschiedliche Pestizide im Wasser angetroffen.

#### 3.1.5.1 AOX / EOX / POX

Die große Zahl organischer Halogenverbindungen – allein etwa 10.000 dieser Stoffe werden industriell im Maßstab von wenigen Kilogramm bis hin zu Millionen von Tonnen hergestellt – läßt sich analytisch nur schwer erfassen. Mit den Gruppenparametern EOX (extrahierbares organisches Halogen), AOX (adsorbierbares organisch gebundenes Halogen) und POX (flüchtiges organisch gebundenes Halogen) läßt sich die Gesamtheit dieser Verbindungen in etwa charakterisieren. Während mit dem EOX nur unpolare Organohalogenverbindungen erfaßt werden, erlaubt das Meßprinzip des AOX (Adsorption an Aktivkohle und deren Verbrennung) die Erfassung auch polarer Organohalogenverbindungen, die sich allerdings im einzelnen nicht quantifizieren lassen. So werden über den AOX im Gegensatz zum EOX etwa auch Chlorsulfonsäuren und Chlorligninsulfonate aus den Abwässern der Zellstoffproduktion erfaßt. Die AOX-Werte sind demnach fast durchgängig erheblich höher als die EOX-Werte. Da die mit dem EOX erfaßbaren unpolaren Komponenten aber am ehesten zur Adsorption an Sedimente und zur Akkumulation in Organismen neigen, hat man mit diesem Parameter einen Zugriff auf besonders umweltrelevante Stoffe. Daher wurde im Landesamt auch versucht, eine Bestimmungsmethode für extrahierbares organisches Halogen für Sedimente einzuführen. Dieser Parameter steht allerdings erst seit kurzer Zeit zur Verfügung; er erlaubt die Bestimmung der Summe schwerflüchtiger Organochlorverbindungen, wobei die leichtflüchtigen Organochlorverbindungen zuvor in einem Analysengang über den POX erfaßt werden.

Tabelle T3.1.3 zeigt die Entwicklung der EOX- bzw. AOX-Gehalte im Rhein an mehreren Probenahmestellen seit 1978. Es ist deutlich erkennbar, daß die Gehalte insgesamt gesunken sind; insbesondere läßt sich die in früheren Jahren

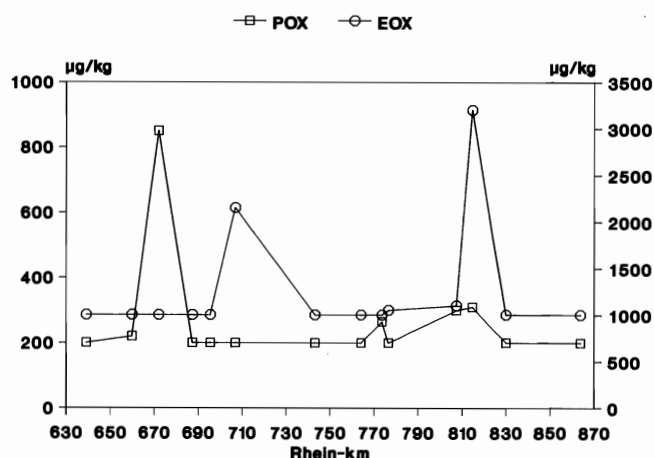
Tab. T3.1.3: EOX/AOX-Gehalte [µg/l] im Rhein seit 1978

	Perz.	Bad Honnef		Düsseldorf		Kleve-Bimmen	
		EOX	AOX	EOX	AOX	EOX	AOX
1978	90	184		86		153	
1979	90	43		80		45	
1980	90	31		208		27	
1981	90	29		34		< 20	
1982	90	49		50		125	
1983	90	40		60		40	
1984	90	30		53		58	
1985	90	35	190	36	140	42	150
1986	90	56	88	59	94	80	93
1987	90		110		82		79
1988	90		42		49		46
1988	50		30		38		32
1988	Max.		63		130		65

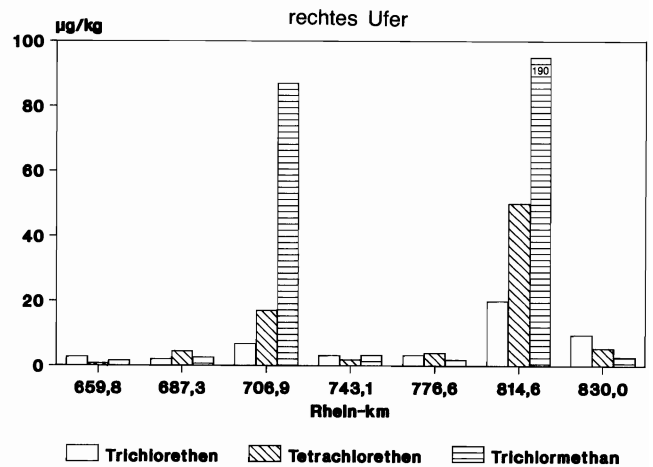
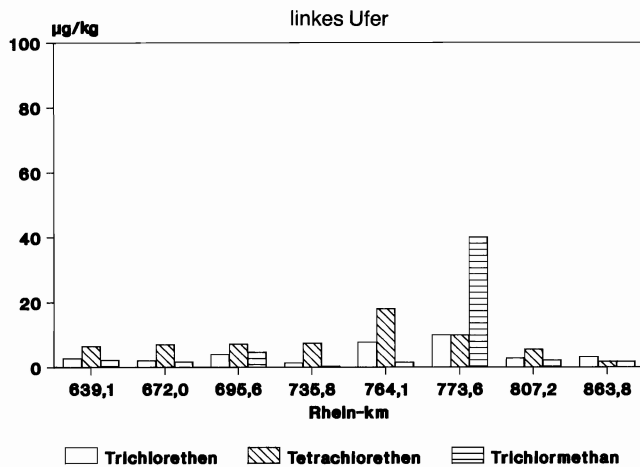
beobachtete Steigerung des Gehalts an Organohalogenverbindungen zwischen den Meßstellen Bad Honnef und Düsseldorf kaum noch nachweisen. Die Daten für 1988 zeigen auch, daß die aus Nordrhein-Westfalen kommende zusätzliche Belastung des Rheins mit Organohalogenverbindungen wenig zu Buche schlägt: Die AOX-Gehalte zwischen Bad Honnef und Kleve-Bimmen nehmen sowohl im 50-Perzentil als auch im 90-Perzentil nur noch um etwa 10 % gegenüber der Vorbelastung zu.

Einleiterbedingte Verunreinigungen lassen sich jedoch in den Sedimenten sehr wohl nachweisen. Aus Abb. A3.1.13 ist zu erkennen, daß erhebliche EOX-Belastungen insbesondere im Hafen Hitdorf wie auch im Hafen Wesel zu verzeichnen sind. Die hohen EOX-Gehalte in Hitdorf korrespondieren hier mit hohen Belastungen an Chlorbenzolen und polychlorierten Biphenylen, in Wesel ist der erhöhte EOX-Wert im wesentlichen auf den Einfluß der Lippe zurückzuführen, bedingt durch Einleitungen der chemischen Industrie und des Bergbaus. Der hohe POX-Wert in Godorf (Rhein-km 672 r) wird hauptsächlich durch Dichlormethan-Emissionen verursacht.

A3.1.13: EOX- und POX- Gehalt im Rheinsediment 1987/88



### A 3.1.14 Leichtflüchtige Halogenkohlenwasserstoffe im Rheinsediment 1987/88



#### 3.1.5.2 Leichtflüchtige Halogenkohlenwasserstoffe

Beispielhaft sei hier kurz auf das Chloroform (Trichlormethan) eingegangen (s. Abb. A 3.1.14). Chloroform tritt wie alle leichtflüchtigen Verbindungen gelegentlich in sehr hohen Konzentrationen auf, die z. T. auf beabsichtigte oder unbeabsichtigte Stoßeinleitungen zurückzuführen sind. Allein aus den dreizehn Meßergebnissen der Gewässerüberwachung läßt sich kein einheitliches Bild über den Chloroformanteil im Rhein herleiten, da einerseits bis zu 20 µg/l an einzelnen Stellen und einzelnen Tagen gefunden werden, an anderen Stellen unterhalb oder an der gleichen Stelle an anderen Tagen durchaus Werte nur unterhalb der Bestimmungsgrenze anzutreffen sind. Mit den Methoden der zeitnahen intensivierten Gewässerüberwachung, die im Kapitel 3.2 eingehend dargestellt sind, kann man heute ein besseres Bild über die Chloroformkonzentrationen im Rhein erhalten.

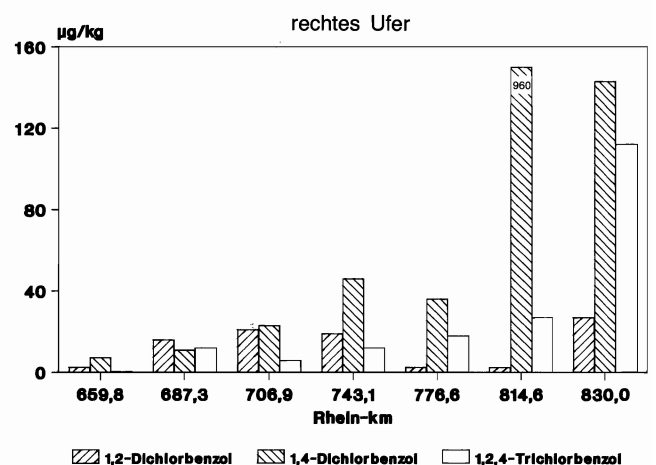
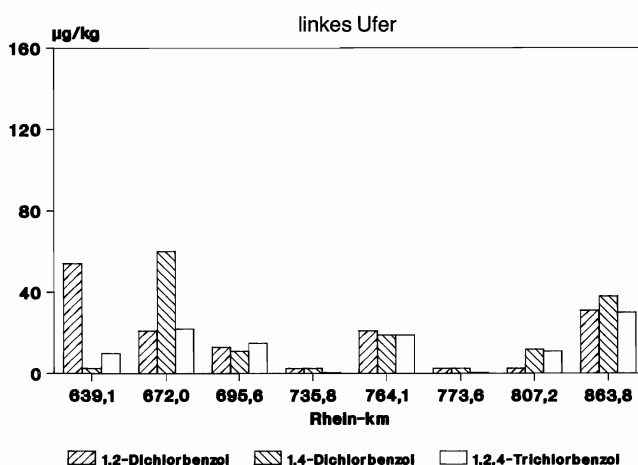
Außer im Wasser ist Chloroform trotz seiner niedrigen Adsorbierbarkeit auch mit wechselnden Konzentrationen im Sediment zu finden. Hier fällt auf, daß die Hauptbelastungen insbesondere bei Duisburg-Rheinhausen (Rhein-km 773,6), unterhalb Uerdingen sowie an den Meßstellen Hitdorf (Rhein-km 706,9) und Wesel (Rhein-km 814,6) zu finden sind. Im

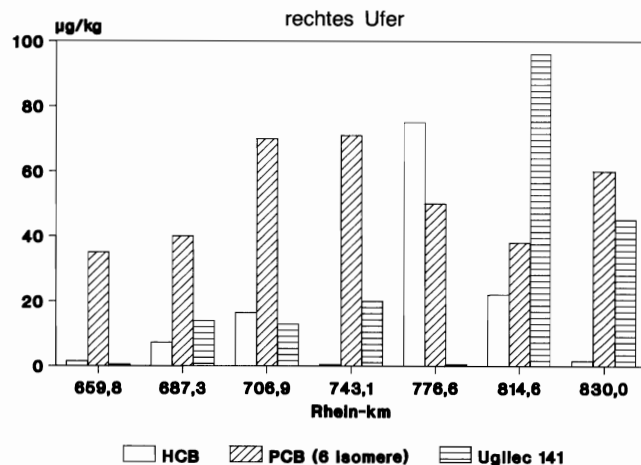
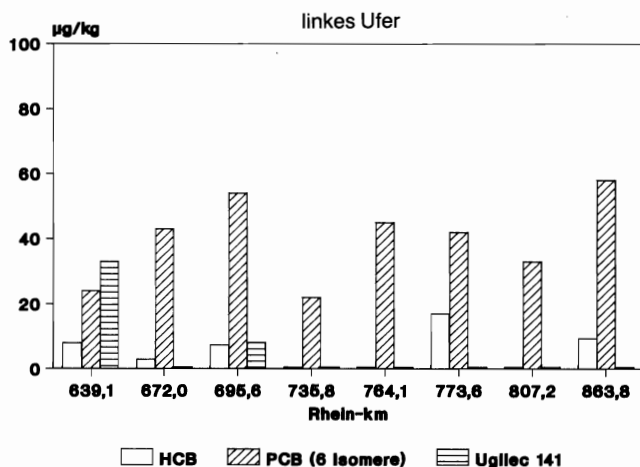
Sediment des Rheins bei Wesel findet man neben dem Chloroform auch noch größere Mengen an Tetrachlorethen. Die Gehalte an Chloroform korrelieren zum Teil – insbesondere bei sehr hohen Gehalten im Sediment mit den dort vorgefundenen Gehalten an PCB. Inwieweit hier ein kausaler Zusammenhang zu sehen ist, der auf Abbaumechanismen schließen läßt, bleibt weiteren Untersuchungen vorbehalten.

#### 3.1.5.3 Schwerflüchtige Halogenkohlenwasserstoffe

Im Gegensatz zu den leichtflüchtigen Halogenverbindungen findet man die schwerflüchtigen Substanzen in der Regel im Sediment besser wieder als im Wasser. So zeigen die meisten Wasserproben keine Gehalte über der Nachweisgrenze, wogegen im Sediment eine Anreicherung stattgefunden hat. Insbesondere der Hafen Hitdorf, unterhalb des Bayer-Stammwerks, weist sehr hohe Gehalte an PCB (und parallel dazu auch erhöhte Chloroformgehalte) auf. Einen starken Anstieg an Chlorbenzolen, insbesondere 1,4-Dichlorbenzol, sowie des PCB-Ersatzstoffes Ugilec, findet man ferner unterhalb der Lippeeinmündung im Hafen Wesel, der auch erhöhte Gehalte an PCB und Chloroform aufweist (s. Abb. A 3.1.15 und A 3.1.16). An der Lippe liegt einerseits mit der Hüls AG eines

A 3.1.15: Chlorbenzole im Rheinsediment 1987/88





der wichtigsten Werke der organischen Grundstoffindustrie, ferner gelangen größere Mengen an PCB und Ugilec durch Grubenwassereinleitungen des Bergbaus über die Lippe in den Rhein (siehe Gewässergütebericht 1987).

Insgesamt ist die Belastung des Rheinsediments mit schwerflüchtigen Halogenkohlenwasserstoffen am rechten Ufer deutlich höher als am linken Ufer.

#### 3.1.5.4 Polychlorierte Dibenzodioxine und Dibenzofurane

Polychlorierte Dibenzo-p-dioxine und Dibenzofurane (PCDD und PCDF) gehören zu den höhermolekularen halogenierten organischen Verbindungen. Sie werden wie zahlreiche weitere Chloraromaten nicht gezielt hergestellt, sondern fallen als Nebenprodukte im Bereich der chlororganischen Chemie oder bei der Verbrennung derartiger Substanzen an. Sie können sich auch aus Chlor und nichthalogenierten organischen Vorstrukturen in Gegenwart von Kupfer bei erhöhten Temperaturen bilden. Die Klasse der PCDD und PCDF umfaßt rund 200 Verbindungen, die sich in ihrer Giftigkeit erheblich unterscheiden. Der bekannteste und zugleich toxischste Vertreter der Gruppe ist das 2,3,7,8-Tetrachlordibenzo-p-dioxin (2,3,7,8-TCDD). Um die unterschiedliche toxikologische Relevanz der einzelnen Verbindungen zu berücksichtigen, werden neben den Einzelergebnissen auch sogenannte toxische Äquivalente angegeben; hierzu werden die Konzentrationen einzelner Isomere, die sämtlich in 2,3,7,8-Stellung durch Chlor substituiert sind, mit Faktoren zwischen 0,001 und 1 gewichtet.

Das Landesamt hat in den Jahren 1987 und 1988 erste orientierende Untersuchungen von Sedimenten aus dem Rhein sowie aus Lippe, Ruhr und Ibbenbürener Aa durchgeführt. Die Ergebnisse sind für die Summen der Dioxine bzw. Dibenzofurane in Tab. T 3.1.4 angegeben. Um die Vergleichbarkeit der Daten zu verbessern, ist neben der Angabe der

Konzentration mit Bezug auf die Trockensubstanz auch der Gehalt an organischem Kohlenstoff (TOC) als Bezugsgröße gewählt worden. Es ist erkennbar, daß die Konzentrationen der Dioxine durchgängig erheblich höher sind als die der Dibenzofurane; in der Regel nehmen die Konzentrationen von niederchlorierten Homologen hin zu den höherchlorierten zu. Während sich im Rhein die Einflüsse verschiedener potentieller Emittenten und die diffusen Einträge nur schlecht differenzieren lassen, konnte durch Vergleich der PCDD/PCDF-Gehalte in der Lippe oberhalb und unterhalb der Hüls AG die Zunahme der Belastung klar dokumentiert werden. Das Meßprogramm wird im Jahr 1989 fortgesetzt, um weitere Aufschlüsse über die Belastung und ihre Ursachen zu erhalten.

Bei der Angabe der „toxischen Äquivalente“ ist zu berücksichtigen, daß Konzentrationen einzelner Isomere unter der Bestimmungsgrenze nicht eingehen. Daher dürften diese Werte bei Senkung der Bestimmungsgrenze von derzeit noch 35 ng/kg steigen.

Die auf Trockensubstanz bezogenen Konzentrationen, ausgedrückt als toxische Äquivalente, liegen für die Rheinsedimente im Bereich der Belastung landwirtschaftlich genutzter Böden oder leicht darüber. Auch die Isomerenverteilung zeigt keine wesentliche Abweichung gegenüber den Befunden für Böden und Klärschlämme. Bereits veröffentlichte Messungen über die Dioxin-Belastung der Sedimente am Oberrhein (H. Hagenmaier u.a., Chemosphere 15, 1421 – 1428 (1986)) liegen in einer vergleichbaren Größenordnung.

Die Belastung von Elbsedimenten im Hamburger Hafen ist im Schnitt höher (Hamburger Umweltberichte 25/88); vergleichende Untersuchungen haben gezeigt, daß die Hintergrundbelastung (s. Tab. T 3.1.4) von Sedimenten deutlich unter 1 µg/kg toxischer Äquivalente liegt.

Weitere Ergebnisse der Untersuchungen werden mit dem nächsten Gewässergütebericht 1989 veröffentlicht werden.



Tab. T3.1.4: Polychlorierte Dibenzo-p-dioxine und Dibenzofurane [ng/kg] in Rhein, Rheinberger Altrhein und Lippe 1988

Parameter	Meßstelle							
	Rhein-km 706,9 r Hitdorf		Rhein-km 773,6 l Rheinhausen		Rheinberger Altrhein	Lippe-km 46,9 oh. Hüls AG	Lippe-km 37,1 uh. Hüls AG	Hamburg Hintergrund- werte
	5/88	9/88	5/88	9/88	9/88	9/88	9/88	
Σ TCDD	48	n.n.	170	110	n.n.	n.n.	n.n.	4– 8
Σ PeCDD	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	6– 11
Σ HxCDD	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	38	13– 25
Σ HpCDD	590	350	170	180	540	210	640	45– 70
OCDD	2500	2300	980	1100	1800	910	3000	90– 120
Σ TCDF	42	n.n.	36	n.n.	n.n.	n.n.	300	17– 53
Σ PeCDF	68	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	160	7– 40
Σ HxCDF	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	120	10– 22
Σ HpCDF	80	200	n.n.	52	150	130	425	17– 31
OCDF	730	730	410	270	250	250	1300	< 10– 28
T.E. <sup>1)2)</sup>	8,4	6,9	4,5	116	6,2	3,6	22	
TOC	4,4 %	5,6 %	4,1 %	3,2 %	35 %	6,9 %	11 %	
T.E. <sup>1)3)</sup>	190	125	110	3600	18	52	200	

n.n. = nicht nachgewiesen; Bestimmungsgrenze 35 ng/kg

<sup>1)</sup> T.E. = Toxische Äquivalente, Berechnungsmethode lt. BGA

<sup>2)</sup> Bezug: Trockensubstanz

<sup>3)</sup> Bezug: Gehalt an org. Kohlenstoff (TOC)

### 3.1.5.5 Pestizide im Rhein

Die Belastung der Gewässer mit Pestiziden (Pflanzenbehandlungsmittel) hat durch die Neufassung der Trinkwasserverordnung wieder an öffentlichem Interesse gewonnen. Demnach darf Trinkwasser ab 1.10.1989 keine Pestizide in Gehalten über 0,1 µg/l bezogen auf den Einzelstoff bzw. von 0,5 µg/l bezogen auf die Summe der nachgewiesenen Pestizide enthalten.

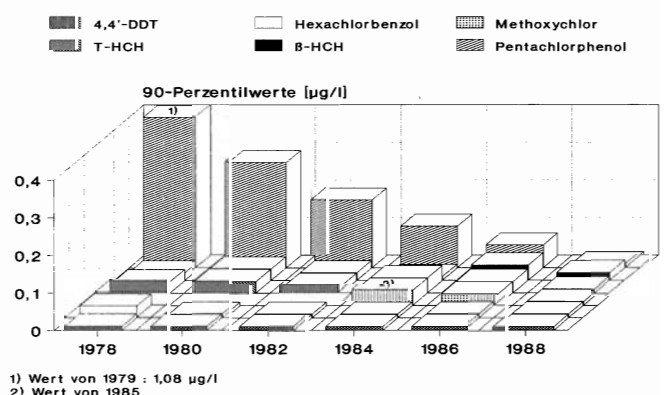
Der Begriff „Pestizide“ steht für eine Vielzahl chemisch sehr unterschiedlicher Substanzen, die als Wirkstoffe gegen Schädlinge und unerwünschte Wildpflanzen eingesetzt werden. Je nach Anwendungsbereich wird zwischen Insektiziden, Herbiziden, Fungiziden, Nematiziden u.a. unterschieden. Nach den Erfahrungen des LWA sind im Oberflächenwasser besonders die Herbizide und in eingeschränktem Umfang auch Insektizide und Nematizide von Bedeutung.

Bereits seit Mitte der 70er Jahre überprüft das Landesamt den Gehalt an halogenierten Kohlenwasserstoffen wie 4,4'-DDT, Dieldrin, β-HCH, γ-HCH und PCP. PCP wird immer noch als Fungizid und Bakterizid gebraucht, stammt aber überwiegend wohl nicht aus der Landwirtschaft, sondern aus anderen gegenüber der Umwelt offenen Anwendungen wie Holzschutz, Textilausrüstungen, Gerbung. Von den übrigen genannten Stoffen ist nur noch γ-HCH (Lindan) für den Einsatz in der Land- und Forstwirtschaft zugelassen. Abbildung A3.1.17 zeigt die Entwicklung der Konzentrationen einiger wesentlicher chlororganischer Pestizide an der Meßstation Bad Honnef. Die Entwicklung an den anderen Meßpunkten ist gleichsinnig. Erkennbar ist die erfreuliche Abnahme des PCP-Gehalts von über 1 µg/l (90-Perzentil) auf unter 0,1 µg/l. Auch die Konzen-

tration der übrigen Pestizide hat – soweit in früheren Jahren überhaupt nachgewiesen – abgenommen. Die Bedeutung dieser Stoffe für die Umwelt liegt insbesondere in ihrer Akkumulierbarkeit in Sedimenten und in der Nahrungskette (siehe Abschnitt 5.2): Die meisten dieser Stoffe finden sich in nicht unerheblichen Konzentrationen auch im Sediment bzw. in Fischen, obwohl in der Wasserphase die Nachweisgrenze bereits weit unterschritten ist.

Auf der anderen Seite sorgt dieses Akkumulationsverhalten dafür, daß die Chlorpestizide für die Trinkwassergewinnung am Rhein nicht relevant sind. Die Stoffe werden bei der Uferfiltration adsorbiert und gelangen nicht ins Rohwasser bzw. Trinkwasser. Die Belastung des Menschen durch DDT, HCH-

A3.1.17: Chlorpestizide im Rhein bei Bad Honnef



Tab. T 3.1.5: 90-Perzentil-Werte [ $\mu\text{g/l}$ ] für ausgewählte Pestizide im Rhein, WKSt. Bad Honnef

	1978	1980	1982	1985	1986	1987	1988
<b>Chlorkohlenwasserstoffe</b>							
4,4'-DDT	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	0,01	< 0,01	< 0,01
HCB	0,03	0,01	< 0,01	0,01	0,01	< 0,01	< 0,01
$\gamma$ -HCH	0,03	0,03	0,02	0,01	0,03	< 0,01	< 0,01
PCP	–	0,28	0,18	0,15	0,06	< 0,1	< 0,1
Methoxychlor	–	–	–	0,04	0,02	< 0,01	< 0,01
<b>Triazine</b>							
Atrazin	–	–	–	–	–	0,21	0,18
Simazin	–	–	–	–	–	0,09	0,06
<b>Aniline</b>							
Metazachlor	–	–	–	–	–	0,11	0,06
Metolachlor	–	–	–	–	–	< 0,05	< 0,05
<b>Phenylharnstoffderivate</b>							
Diuron	–	–	–	0,16	0,15	0,08	0,07
Isoproturon	–	–	–	–	–	–	0,11
Chlortoluron	–	–	–	0,07	0,17	< 0,05	< 0,05
Linuron	–	–	–	0,53	0,55	–	–
Monolinuron	–	–	–	0,07	< 0,05	–	–
Metoxuron	–	–	–	0,40	< 0,05	0,19	< 0,05
<b>Phenoxyalkancarbonsäuren</b>							
2,4-D	–	–	–	–	–	–	0,29
MCPA	–	–	–	–	–	–	0,24
Dichlorprop	–	–	–	–	–	–	0,11
Mecoprop	–	–	–	–	–	–	0,11
<b>Phosphorsäureester</b>							
Diazinon	–	–	–	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1
Disulfoton	–	–	–	< 0,1	< 0,1*	< 0,1	< 0,1
Dichlorvos	–	–	–	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1

\* Sandoz-Unfall: maximal 8,9  $\mu\text{g/l}$

Isomere und andere derartige Schadstoffe erfolgt überwiegend über fetthaltige Lebensmittel. Die Konzentration dieser Schadstoffe im Wasser wird infolge des Verbots der Anwendung in der Landwirtschaft bzw. des angestrebten Einsatzverbots für PCP weiter abnehmen. Schwieriger ist die Situation bei Hexachlorbenzol (HCB) einzuschätzen, da dieser Stoff ein Nebenprodukt zahlreicher chemischer Prozesse ist. Neben dem HCB gehören auch Octachlorstyrol, Hexachlorbutadien, Hexachlorethan, Octachlordibenzodioxin und Octachlordibenzofuran zur Gruppe dieser perchlorierten Verbindungen, die generell als äußerst umweltrelevante Nebenprodukte der Chlorchemie anzusprechen sind. Die Entwicklung der Konzentrationen dieser Stoffe in der Umwelt kann somit nur indirekt über die Produktion und Anwendung anderer Stoffe gesteuert werden (z. B. Chlor-Alkali-Elektrolyse, Anwendung der Chlorbleiche, Herstellung chlorierter Grundverbindungen wie Vinylchlorid, 1,2-Dichloräthan...).

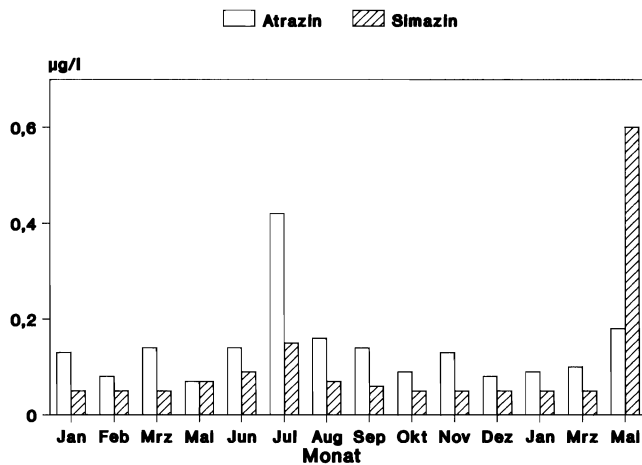
Wesentliche höhere Relevanz für das Trinkwasser haben jedoch einige Herbizide, die erst in den vergangenen Jahren in

das Untersuchungsprogramm einbezogen wurden. Dies hängt auch damit zusammen, daß bisher für zahlreiche dieser Stoffe keine genügend empfindlichen Analysenverfahren zur Verfügung standen. Aus Tabelle T 3.1.5 sind die gemessenen Höchstkonzentrationen der untersuchten Herbizide zu entnehmen. Sie stammen

- zum einen aus bei der Herstellung der jeweiligen Pestizide anfallenden Abwässern,
- aus der Abschwemmung von landwirtschaftlichen Flächen nach ihrer Aufbringung,
- aus zuströmendem belastetem Grundwasser.

Letztere Quelle dürfte in der Bilanz wenig bedeutend sein und einen vermutlich unter der Bestimmungsgrenze liegenden Hintergrundwert darstellen. Aus Abbildung A 3.1.18 ist zu erkennen, daß Atrazin wie Simazin vergleichbare Jahregänge aufweisen; 1987 wurden die Spitzenwerte im Juli festgestellt. Dies wird auch durch häufigere Messungen der GEW bei km 687,75 (I) bestätigt. Nach diesen Untersuchungen steigen im Juni und Juli auch die Konzentrationen der Atrazin-Metaboliten Desethylatrazin und Desisopropylatrazin an und erreichen

A 3.1.18: Atrazin/Simazin im Rhein bei Bad Honnef 1987/88



dann Werte zwischen 0,1 und 0,2 µg/l. Da der in der Schweiz ansässige Hersteller von Atrazin seine Produktion nach eigener Aussage im Laufe des Jahres 1987 ins Ausland verlagert hat, dürften diese Befunde im wesentlichen durch die Anwendung in der Landwirtschaft bedingt sein. Darauf weisen auch die Spitzenkonzentrationen im Sommer hin, die in kleineren Flüssen ebenfalls festgestellt wurden und z. T. um ein Mehrfaches höher liegen. Nach Untersuchungen in den USA werden 1 – 2 % der ausgebrachten Pestizide durch abfließende Niederschläge abgeschwemmt. Besonders relevant sind daher gut wasserlösliche Substanzen. Möglicherweise spielt hier auch der Weinbau (Hanglage!) eine wichtige Rolle.

Außer den Triazinen haben auch die Phenylharnstoff-Derivate eine erhebliche Bedeutung; dieser Befund deckt sich ebenfalls mit den Untersuchungen an kleineren Flüssen, die regional wesentlich stärker durch die Landwirtschaft beeinflusst werden als der Rhein. Diese Verbindungsklasse wird regelmäßig seit 1985 untersucht. Ein Trend ist nicht zu erkennen. Die 90-Perzentil-Werte für verschiedene Jahre finden sich in Tabelle T 3.1.5. Erwähnenswert ist noch die mengenmäßig wichtigste Verbindungsgruppe unter den Herbiziden, die Phenoxyalkancarbonsäure-Derivate. Dazu gehören so bekannte Wirkstoffe wie 2,4-D und MCPA. Auch sie werden im Rhein in Konzentrationen über 0,1 µg/l nachgewiesen.

Im wesentlichen durch die Abwässer aus der Produktion scheinen die Gehalte an Metolachlor und Metazachlor bedingt

zu sein. Diese Verbindungen wurden vom LWA erstmals 1988 im Rhein untersucht. Greift man auf die Ergebnisse der Wasserwerke in Wiesbaden (ESWE) und Köln (GEW) zurück, so läßt sich feststellen, daß die Konzentrationen dieser Stoffe in den vergangenen Jahren deutlich abgenommen haben. So schwankten die Werte für Metolachlor in früheren Jahren zwischen 0,3 und 2 µg/l, während sie ab Mitte 1987 auf Werte zwischen < 0,1 und 0,4 µg/l zurückgingen. Die durch einen Störfall beim Hersteller bedingte Konzentrationserhöhung von Metolachlor im Rhein auf ca. 1 µg/l lag damit deutlich im Bereich der früher üblichen Meßwerte.

Die meisten der genannten Herbizide sind relativ gut wasserlöslich und besitzen eine mittlere bis hohe Polarität. Viele von ihnen sind außerdem ausreichend persistent, um die Uferfiltration unzerstört zu überstehen. Tabelle T 3.1.6 zeigt diesen Effekt sehr deutlich. Die Belastung des Rheins mit Pestiziden ist daher eine Hypothek für den Vollzug der Trinkwasserverordnung. Aufgrund der mangelnden Entfernung bei der Aufbereitung ist die Einhaltung des 0,1 µg/l-Grenzwertes im Rhein selbst anzustreben. Die rechtlichen Möglichkeiten zum Verbot der Ausbringung bestimmter wassergefährdender Pestizide in Wasserschutzgebieten bzw. abgegrenzten Einzugsgebieten von Trinkwassergewinnungsanlagen (§ 3 Abs. 1 bzw. Abs. 3 Pflanzenschutz-AnwendungsVO) helfen bei der Rohwassergewinnung durch Uferfiltration nicht weiter. Das LWA hat daher\* als zusätzliche Maßnahmen

- die Verbesserung der Aufklärung der Anwender von Pestiziden,
  - eine Emissionsmeldepflicht im Sinne einer Bewirtschaftung der ausgebrachten Wirkstoffe für den Anwender,
  - eine Verpflichtung von Handel und Herstellern zur Rücknahme von Restmengen und gebrauchten Gebinden
- vorgeschlagen. Darüber hinaus läßt sich feststellen, daß eine Senkung der vorgefundenen Konzentrationen im Rhein unter den Grenzwert der Trinkwasser-VO nur durch alle Maßnahmen
- zur Verminderung der Aufwandmengen
  - zur Verminderung des Einsatzes gut wasserlöslicher Pestizide
  - zur Verringerung der Emissionen bei der Herstellung
- erreicht werden kann.

\* „Pestizide im Gewässer“, LWA-Materialien 2/88

Tab. T 3.1.6: Pestizide im Rhein und im Rohwasser nach Uferfiltration (1987/1988)

Parameter	Rhein bei Köln (Messungen der GEW)	Rohwasser Galerie „Weißer Bogen“ (Messungen der GEW)	Rohwasser von 73 Uferfiltrat-Brunnen im Reg.-Bezirk Köln (Messungen des LWA 1987/1988)			
	Mittelwerte 1987	Mittelwerte 1987	N	50-P	90-P	Max.
Atrazin	150	120	73	50	213	320
Simazin	60	70	73	< 50	70	110
Metolachlor	110	220	64	< 50	148	330
Metazachlor	115	140	64	< 50	< 50	107
Chlortoluron	70	–	69	< 50	< 50	80
Metoxuron	125	–	73	< 50	< 50	50

Alle Angaben in ng/l

Tab. T 3.1.7: PAK-Gehalte im Rheinsediment (Mittelwerte in mg/kg)

	km 639,1 (l)		km 863,8 (l)		km 659,8 (r)		km 830,0 (r)	
	1982/83	1987/88	1982/83	1987/88	1982/83	1987/88	1982/83	1987/88
Fluoranthen	2,47	1,59	1,63	1,69	1,00	0,87	1,84	1,90
Benzo(k)fluoranthen	0,65	0,39	0,41	0,37	0,29	0,22	0,40	0,43
Benzo(b)fluoranthen	1,29	0,69	0,88	0,68	0,64	0,41	0,90	0,76
Benzo(a)pyren	1,25	0,75	0,76	0,69	0,55	0,40	0,80	0,79
Indeno(1,2,3-cd)pyren	1,10	0,68	0,56	0,56	0,46	0,38	0,55	0,69
Benzo(ghi)perylene	0,89	0,61	0,59	0,51	0,44	0,31	0,58	0,63
Summe PAK gem. TVO	7,65	4,71	4,83	4,50	3,37	2,59	5,07	5,20

### 3.1.5.6 Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK)

Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe gehören zu den weitverbreiteten organischen Verunreinigungen in der Umwelt. Sie sind in unterschiedlichen Konzentrationen im Luftstaub, in Böden und im Oberflächenwasser nachweisbar.

PAK entstehen bei unvollständiger Verbrennung fossiler Brennstoffe, z. B. in Kohle- und Ölheizungen, Kraftwerken oder in Kraftfahrzeugmotoren, so daß Böden an Straßenrändern sehr stark mit diesen Stoffen belastet sind.

Wegen der cancerogenen Wirkung einiger PAK sind diese Bestandteil der Trinkwasserverordnung. Die Summe der in Tabelle T 3.1.8 aufgeführten sechs Einzelstoffe darf den Wert von 0,2 µg/l nicht überschreiten.

Im Rhein stellen PAK kein ernsthaftes Problem dar. 1988 lagen die höchsten gemessenen Konzentrationen an den WKSt'en Bad Honnef und Kleve-Bimmen mit 0,08 µg/l deutlich unter diesem Grenzwert. Da PAK zudem eine starke Tendenz zur Adsorption an Schwebstoffpartikeln haben, werden sie durch die Uferfiltration größtenteils zurückgehalten.

Die Sedimente des Rheins weisen erheblich höhere PAK-Gehalte auf als das Rheinwasser. An den meisten Sedimentmeßstellen sind die Werte jedoch rückläufig, insbesondere an der südlichen Landesgrenze in Oberwinter und dem früheren Belastungsschwerpunkt im Raum Krefeld/Duisburg. Der untere Niederrheinabschnitt nahe der niederländischen Grenze zeigt dagegen kaum Veränderungen der PAK-Gehalte in den Sedimenten.

### 3.1.5.7 Schadstoffanreicherung in Fischen

Wie die Analysenergebnisse (Tabelle T 3.1.7) zeigen, sind die Konzentrationen fast aller untersuchter Verbindungen in den Rheinwasserfischen signifikant erhöht im Vergleich zu den Fischen aus Trinkwasserhälterung. Die Anreicherungsfaktoren bewegen sich im Bereich von 10–1000. Ausnahmen sind erwartungsgemäß Trichlormethan, 1,1,1-Trichlorethan, Trichlorethen, die praktisch keine Anreicherung zeigen. Auch bei α- und γ-HCH wurde keine Anreicherung beobachtet. Dies läßt sich auf die Metabolisierung dieser HCH-Isomeren trotz hohen Akkumulationspotentials zurückführen. Die Konzentrationen sind in der Innereien-Fraktion mit einem großen Anteil an Fettgewebe erwartungsgemäß um einiges höher als im Muskel-

Tab. T 3.1.8: Konzentrationen chlororganischer Verbindungen [µg/kg] in Innereien und Muskelfleisch von Forellen nach Hälterung in Rhein- bzw. Trinkwasser (1987)

	Untere Anwendungs-grenze	Trinkwasser		Rheinwasser	
		Innereien	Muskelfleisch	Innereien	Muskelfleisch
Trichlormethan	1	3,3	3,1	8,6	3,7
Tetrachlormethan	1	9,5	12	42	27
1,1,1-Trichlorethan	1	< 1	< 1	< 1	< 1
1,2-Dichlorethan	5	< 5	< 5	16	8,0
Trichlorethen	1	6,2	< 1	8,4	< 1
1,2-Dichlorbenzol	1	< 1	2,0	140	10
1,3-Dichlorbenzol	1	< 1	< 1	30	6
1,4-Dichlorbenzol	1	< 1	< 1	100	10
1,2,3-Trichlorbenzol	1	< 1	< 1	15	1,3
1,2,4-Trichlorbenzol	1	< 1	< 1	190	7,2
1,2,3,4-Tetrachlorbenzol	1	< 1	< 1	46	7,1
1,2,3,5-Tetrachlorbenzol	1	< 1	< 1	58	< 1
1,2,4,5-Tetrachlorbenzol	1	< 1	< 1	3,1	< 1
Pentachlorbenzol	1	< 1	< 1	10	5,7
Hexachlorbenzol	1	1,2	1,4	200	40
α-HCH	1	< 1	< 1	1,1	< 1
γ-HCH	1	< 1	< 1	2,0	< 1
4,4'-DDT	1	< 1	< 1	5,8	< 1
PCB-28	1	< 1	< 1	26	3,6
PCB-52	1	1,2	< 1	12	3,4
PCB-101	1	2,3	2,6	26	5,7
PCB-153	1	3,0	3,9	30	6,5
PCB-138	1	3,7	3,7	29	6,0
PCB-180	1	1,2	1,4	8	2,1
Octachlorstyrol	1	5,4	9,7	17	8,7

fleisch. Eine Übersicht über die in hohen Mengen akkumulierten Stoffe in den Innereien von Trink- und Rheinwasserfischen zeigt Abb. A 3.1.19.

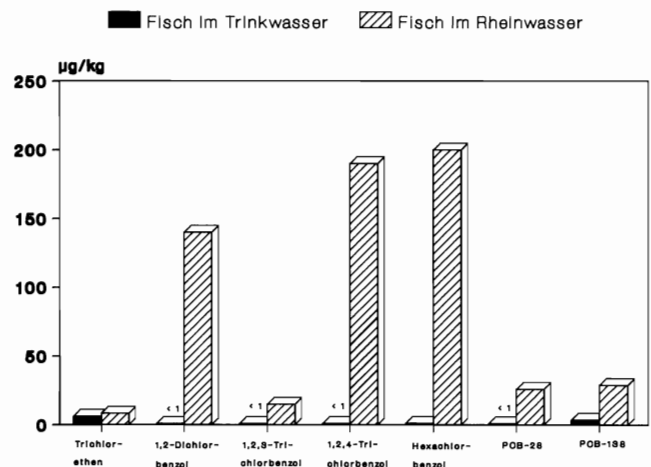
Die Analyse der Fische eines im Jahr 1988 über drei Monate gelaufenen Versuchs ergab außerdem einen Hinweis auf eine

organische Zinnverbindung, dem nach Abschluß des nächsten Fischtestes verstärkt nachgegangen werden wird.

Die Bioakkumulation einer Substanz in biotischen Systemen hängt u. a. vom Fettgehalt des Organismus und von der Konzentration der Substanz im Wasser ab. Die chemischen Analysen des Rheinwassers und des zur Hälterung verwendeten Trinkwassers auf die in den Rheinfischen besonders akkumulierten chlororganischen Verbindungen, wie z. B. Hexachlorbenzol, lassen keine Konzentrationsunterschiede erkennen, da die Gehalte in beiden Wässern unter der Nachweisgrenze liegen. Da Futterart und -menge beider Testansätze gleich waren und die Analysenwerte des Futters keine besonderen Belastungen aufweisen, scheidet das Futter als Fehlerquelle aus. Das Sediment, das einen Einfluß auf den Schadstoffgehalt des Wassers haben könnte, wurde, wie beschrieben, vorher aus dem Rheinwasser abgetrennt. Wenn man davon ausgeht, daß die Fische aus beiden Hälterungssystemen einen ähnlichen Ernährungszustand und damit gleichen Fettgehalt aufweisen, werden die unterschiedlichen Schadstoffgehalte in Rhein- und Trinkwasserfischen durch mit den gängigen Analyseverfahren nicht meßbare erhöhte Konzentrationen der Schadstoffe im Rheinwasser verursacht.

Im Laufe des Jahres 1989 sollen entsprechende Untersuchungen auch in der WKSt. Nord (Kleve-Bimmen) anlaufen, um festzustellen, ob sich entlang der Fließstrecke in NRW Unter-

A3.1.19: Gehalte von organischen Einzelstoffen in Fischinnereien 1987



schiede bezüglich der Akkumulationsfaktoren zeigen. Mittelfristig ist die Einrichtung einer solchen Station auch im Raum Düsseldorf vorgesehen. Im weiteren Ausbau des Tests sollen auch Muscheln eingesetzt werden.

## 3.2 Zeitnahe Gewässerüberwachung und Störfälle

### 3.2.1 Auswertung der intensivierten Gewässerüberwachung

Wie bereits im Abschnitt 3.1.5 erwähnt wurde, kann man die leichtflüchtigen organischen Schadstoffe kaum mit einer vierwöchentlichen Stichprobe im Rhein kontrollieren. Ebenso werden bei den bislang praktizierten Langzeitüberwachungen die vielen organischen Stoffe, die produktions- oder anwendungsbedingt stoßweise in den Rhein gelangen, nur rein zufällig erfaßt. Aus diesem Grunde wurde 1987 mit dem Aufbau einer intensivierten Überwachung begonnen.

In der ersten Stufe dieser Überwachung wurden die leichtflüchtigen organischen Halogenverbindungen mittels headspace-GC an zwei Tagen pro Woche und ab Ende 1988 zweimal täglich analysiert.

Tab. T 3.2.1: Mittelwerte der Chloroform-Konzentrationen nach den drei Überwachungsarten

	13mal jährlich	2mal wöchentlich	2mal täglich
Mittelwert	0,7 µg/l	1,0 µg/l	0,5 µg/l
Maximum	1,7 µg/l	4,8 µg/l	1,3 µg/l (Dez. 1988)

Die genannten Daten der Tabelle T 3.2.1 zeigen, daß man bei einer Intensivierung der Überwachung im Jahresmittel durchaus zu höheren Ergebnissen kommen kann. Die Angaben in der letzten Spalte beziehen sich nur auf den Untersuchungszeitraum Dezember 1988, wodurch hier geringere Befunde angezeigt werden.

Eine vollständige Auswertung wird erst nach einer längeren Erprobungsphase zu erzielen sein. Mittlerweile ist das GC-Screening an allen drei WKSt.'en eingeführt worden, so daß eine tägliche Überwachung des Rheins auf organische Einzelkomponenten gewährleistet ist.

### 3.2.2 Störfälle 1988

Im Jahr 1988 wurden dem LWA 25 Fälle von Schadstoffeingleitungen in den Rhein bekannt. Diese Fälle sind in Tabelle T 3.2.2 aufgelistet. In 21 Fällen wurden teilweise sehr umfangreiche analytische Untersuchungen durchgeführt.

In 5 Fällen konnte trotz intensiver Recherchen kein Verursacher ermittelt werden.

14 Fälle wurden dem LWA durch den Warndienst Rhein gemeldet, während in 3 Fällen der Warndienst Rhein vom LWA eingeschaltet wurde, nachdem in der WKSt. Bad Honnef erhöhte Schadstoffkonzentrationen gemessen wurden.

In 13 der 25 bekannten Fälle wurden die Schadstoffeingleitungen vom Verursacher oder – z. B. bei Schiffshavarien – von der Wasserschutzpolizei gemeldet, wobei in etwa der Hälfte der Schadensfälle die Schadstoffe vom Verursacher bei der Untersuchung von Rückstellproben aus den Einleitungen entdeckt worden waren. Durch die kontinuierliche Probenahme in den

Wasserkontrollstationen ließen sich zum Teil über eine Frachtenabschätzung die vom Einleiter angegebenen Mengen der eingeleiteten Stoffe überprüfen.

Rheinverunreinigungen durch Schiffe wurden in 6 Fällen entweder durch illegale Einleitungen oder durch Schiffshavarien verursacht.

Für die Bearbeitung der aufgeführten Alarmfälle am Rhein fielen 1988 für das Landesamt für Wasser und Abfall Kosten in Höhe von ca. 170.000 DM, insbesondere für Koordination, Probenahme und Analytik, an; der benötigte Zeitaufwand allein für die Koordination der Untersuchungen läßt sich auf 400 Stunden beziffern.

Im folgenden werden einige Fälle von Verunreinigungen des Rheins, die in NRW aufgetreten sind, vorgestellt:

#### 1.) Einleitung von Epichlorhydrin über die Alte Emscher in den Rhein:

Am 16.06.1988 wurde dem LWA mitgeteilt, daß bei einem chemischen Betrieb in Duisburg-Meiderich durch eine Betriebsstörung ca. 15 m<sup>3</sup> Epichlorhydrin über das betriebsinterne Abwassersystem in die Alte Emscher gelangt waren. Die Meldung wurde über den Warndienst Rhein weitergeleitet.

Etwas eine Stunde später wurde die Meldung vom Einleiter korrigiert und von der Wasserschutzpolizei vor Ort bestätigt. Das ausgelaufene Epichlorhydrin sei auf dem Firmengelände zurückgehalten worden, die Alte Emscher sei nicht betroffen.

Die vom LWA bereits veranlaßte Probenahme im Rhein mit Hilfe des Laborschiffes „MAX PRÜSS“ und in der Alten Emscher wurde jedoch nicht gestoppt. Auf diese Proben konnte deshalb zurückgegriffen werden, als am Abend des nächsten Tages von den niederländischen Behörden der Nachweis von Epichlorhydrin im Rhein bei Lobith gemeldet wurde. Die Untersuchung der LWA-Proben sowie der Rückstellproben der Emschergenossenschaft ergab hohe Epichlorhydrin-Konzentrationen.

In der linksrheinischen WKSt. Kleve-Bimmen konnte Epichlorhydrin aufgrund der mangelnden Durchmischung des Rheins bis zur deutsch-niederländischen Grenze nicht nachgewiesen werden.

#### 2.) Einleitung von Isophoron über die Emscher in den Rhein:

Im Laufe des Jahres 1988 traten 3 Fälle auf, bei denen Isophoron in unterschiedlichen Mengen über die Emscher in den Rhein gelangte. In allen drei Fällen konnte derselbe Verursacher ermittelt werden bzw. wurde der Fall vom Verursacher selbst, wenn auch im Einzelfall viel zu spät, den zuständigen Behörden gemeldet.

2.1) Am 15.04.1988 wurde von den niederländischen Behörden über den Warn- und Alarmdienst Rhein die Meldung über erhöhte Konzentrationen an Isophoron weitergegeben. In Mischproben der WKSt. Lobith wurden bis zu 26 µg/l Isophoron festgestellt.

Da beim täglichen Screening in der WKSt. Bad Honnef kein auffälliger Befund vorgelegen hatte, war sichergestellt, daß die Ursache in Nordrhein-Westfalen zu suchen war. Mit Hilfe der Wasserschutzpolizei wurde eine Vielzahl von Rückstellproben von Wasserkontrollstationen und möglichen Einleitern beschafft. Am späten Vormittag des 16.04.1988 konnte das LWA

Tab. T.3.2.2 Schadensfälle an Rhein und Nebenflüssen, die 1988 dem LWA gemeldet oder vom LWA aufgedeckt wurden

1) Januar 1988	1,3-Paramethylanisol, Rhein bei Ludwigshafen, Meßwerte: Bad Honnef 8 µg/l, Verursacher bekannt
2) Januar 1988	Ausfall der Kläranlage Emmerich durch Tensideinleitung
3) März 1988	Nitrobenzol und Chlornitrobenzol, Meßwerte: Bad Honnef 1,3 µg/l bzw. 0,3 µg/l, Verursacher unbekannt
4) März 1988	N-Methylpyrrolidon, Rhein bei Köln-Godorf, Verursacher bekannt
5) April 1988	Kerosin bei Rhein-km 520 nach Schiffshavarie ausgelaufen, Verursacher bekannt
6) April 1988	Fischsterben im Neusser Hafen, Ursache unbekannt
7) April 1988	7 t Isophoron, Emscher (in Bimmen noch 3,7 t nachgewiesen) Meßwerte: Emscher 2200 µg/l, Kleve-Bimmen 40 µg/l, Verursacher bekannt
8) Juni 1988	Schwermetalle im Rhein bei Duisburg, Verursacher bekannt
9) Juni 1988	15 t Epichlorhydrin im Rhein bei Duisburg, Verursacher bekannt
10) Juli 1988	200 kg Isophoron gelangten über die Emscher in den Rhein, Verursacher bekannt
11) Juli 1988	500 kg Isophoron gelangten über die Emscher in den Rhein, Verursacher bekannt
12) Juli 1988	14 km Ölfilm auf dem Rhein unterhalb von Emmerich, Verursacher unbekannt
13) Juli 1988	10 t Benzol nach Schiffshavarie bei Neuss ausgelaufen, Meßwerte: Duisburg-Homburg 23 µg/l, Kleve-Bimmen 7 µg/l, Verursacher bekannt
14) August 1988	1 t Dichlorprop, Rhein bei Ludwigshafen, Meßwerte: Bad Honnef 6 µg/l, Kleve-Bimmen 2 µg/l, Verursacher bekannt
15) September 1988	Gasöl nach Schiffshavarie bei Duisburg ausgelaufen, Verursacher bekannt
16) September 1988	80 kg Fumecyclo, Rhein bei Ludwigshafen, Meßwerte: Bad Honnef 0,8 µg/l, Kleve-Bimmen 0,4 µg/l, Verursacher bekannt
17) September 1988	Cyclohexanon/Cyclohexanol, Rhein bei Leverkusen, Verursacher bekannt
18) Oktober 1988	0,70 t Metolachlor, Rhein bei Basel, Verursacher bekannt

feststellen, daß die Einleitung in den Rhein über die Emscher bereits am 14.04.1988 erfolgt war. Am 18.04. konnte durch Untersuchung der Rückstellproben der infrage kommenden Einleiter ein chemischer Betrieb in Herne als Verursacher ermittelt werden.

2.2) Durch eine technische Störung (defekte Dichtung eines Wärmetauschers) gelangten am Nachmittag des 04.07.1988 ca. 200 kg des Stoffes Isophoron über das betriebsinterne Abwassersystem in die Emscher. Obwohl der Verursacher unmittelbar den Schaden erkannt hatte, wurden die zuständigen Wasserbehörden erst etwa 24 Stunden später unterrichtet. Die Untersuchung der zeitlich korrespondierenden Rheinwasserproben, die mit Hilfe des Laborschiffes „MAX PRÜSS“ entnommen wurden, zeigten in der Emscherfahne einen Gehalt von 2 µg/l, sodaß bei einer vollständigen Durchmischung mit Gehalten von weit weniger als 1 µg/l im Rhein zu rechnen war. Die höchsten Gehalte im Ablauf der Emschermündungskläranlage lagen am 05.07.1988 zwischen 20.00 und 22.00 Uhr bei 160 µg/l.

2.3) Am 20.07.1988 gegen 10.00 Uhr wurde das LWA durch die Untere Wasserbehörde Herne über eine weitere Störung mit dem Stoff Isophoron unterrichtet. In dem gleichen chemischen Betrieb waren am 19.07.1988 wegen Ausfall einer Stripperkolonne ca. 300 bis 500 kg des o.g. Stoffes über den Dorneburger Bach in die Emscher gelangt. Von der eingeleiteten Menge konnten noch 220 kg am Zulauf der Emscher-Flußkläranlage und ca. 110 kg am Ablauf der Emschermündungskläranlage nachgewiesen werden. Die höchsten Konzentrationen lagen hier am 20.07.1988 zwischen 22.00 und 24.00 Uhr bei 320 µg/l. An der WKSt. Kleve-Bimmen wurde Isophoron im Rheinwasser wegen der starken Verdünnung und der für Einleitungen aus der Emscher ungünstigen Lage am linken Rheinufer nicht nachgewiesen.

In allen vorgenannten Fällen wurden die Aussagen des LWA durch umfangreiche Untersuchungen an Rückstellproben der betreffenden Einleiter abgesichert.

19) November 1988	0,560 t Benzol, Rhein unterhalb von Rees, Meßwerte: Kleve-Bimmen 37 µg/l, Verursacher unbekannt, vermutlich Schiff
20) November 1988	110 kg Mecoprop, Rhein bei Ludwigshafen, Meßwerte: Bad Honnef 0,8 µg/l, Düsseldorf 1,1 µg/l, Kleve-Bimmen 1,1 µg/l, Verursacher bekannt
21) Dezember 1988	400 t Nitrophoska, Rhein bei Oppenheim, Schiffshavarie, Verursacher bekannt
22) Dezember 1988	480 t Klärschlammasche durch Schiffshavarie bei Duisburg in den Rhein gelangt, Verursacher bekannt
23) Dezember 1988	800 kg Dichlormethan und Chlornitrobenzol, Rhein bei Krefeld, Verursacher bekannt
24) Dezember 1988	200 kg Ethylenglykol, Rhein bei Leverkusen, Verursacher bekannt
25) Dezember 1988	Naphthalin und Ethylpropylbenzol, Rhein bei Maxau, Verursacher unbekannt

### 3.3 Ergebnisse der radiologischen Untersuchungen

Die Auswirkungen des Reaktorunfalls von Tschernobyl im Frühjahr 1986 auf den nordrhein-westfälischen Rheinabschnitt waren auch im Jahre 1988 noch nachweisbar. Während die durchschnittliche Cäsium-137-Konzentration des Rheinwassers und der Fische aus dem Rhein 1988 nur noch ca. 15 % der mittleren Aktivität des Jahres 1986 ausmachte, lag die Belastung des Rheinsedimentes aufgrund seiner guten Adsorptionsfähigkeit gegenüber Cäsium und der damit verbundenen Anreicherung immerhin noch bei ungefähr 25 % im Jahresmittel.

#### 3.3.1 Radionuklide im Wasser

Die direkte Überwachung der Kurzzeitradioaktivität des Rheins ergab wie im Vorjahr auch 1988 keine Überschreitungen der eingestellten Warnschwellen in den Anlagen der Wasserkontrollstationen Bad Honnef und Kleve-Bimmen. Es traten somit keine hohen, kurzzeitigen Belastungsspitzen im Rhein auf, die über dem Eintrag aus natürlichen Radioaktivitätsquellen lagen und auch nur annähernd eine akute radio-toxische Wirkung befürchten ließen.

Die Abbildungen A 3.3.1 und A 3.3.2 zeigen die zeitliche Entwicklung der langlebigen Gesamt- $\alpha$ - und - $\beta$ -Radioaktivitätskonzentration seit Anfang der 70er Jahre anhand von Jahresmittelwerten für den Rhein an den Meßstationen Bad Honnef und Kleve-Bimmen sowie für die Mündungsbereiche seiner beiden radiologisch wichtigen Nebenflüsse Emscher und Lippe. Mit diesen beiden Summenparametern werden u. a. die wesentlichen Radionuklide aus der Kernspaltung erfaßt.

In den genannten Gewässern sind für die betreffenden Parameter keine wesentlichen Konzentrationsanstiege infolge des Reaktorunglücks von Tschernobyl zu beobachten. Weiterhin ist sowohl die  $\alpha$ - als auch die  $\beta$ -Radioaktivität in der Emscher-Mündung deutlich und in der Lippe-Mündung geringfügig im Vergleich zum Rhein erhöht.

Die Analyse auf Einzelnuclide ergab, daß die  $\alpha$ -Radioaktivität in allen hier dargestellten Gewässern ausschließlich von Uran und Thorium sowie deren Folgeprodukte aus den natürlichen Zerfallsreihen stammt. Diese Stoffe gelangen mit den abgepumpten Sumpfungswässern aus dem Bergbau in die Emscher sowie in die Lippe.

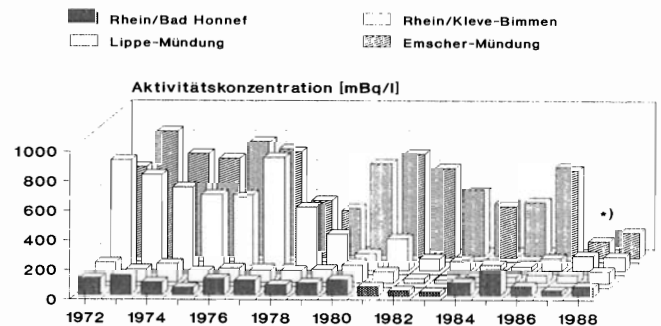
Zur gemessenen  $\beta$ -Radioaktivität tragen diese Stoffe mit einem Anteil von etwa 10 % bei. Rund 90 % der  $\beta$ -Aktivität besteht ebenfalls aus natürlicher Radioaktivität, die durch das Kalium-Isotop K-40 verursacht wird. Der Anteil von künstlicher Radioaktivität an der langlebigen Gesamt- $\beta$ -Radioaktivität ist nicht relevant.

In der Abbildung A 3.3.3 ist der zeitliche Verlauf der Tritium-Belastung seit 1972 anhand von Jahresmittelwerten für den Rhein an den Kontrollstationen Bad Honnef und Kleve-Bimmen graphisch dargestellt. Tritium entsteht bei Atomwaffentests sowie in kerntechnischen Anlagen.

Die Ursache für den Anstieg der Tritium-Konzentration im Rhein Mitte der 70er Jahre war in der Hauptsache die Durchführung von oberirdischen Kernwaffenversuchen. Die geringfügige Konzentrationsabnahme auf der nordrhein-west-

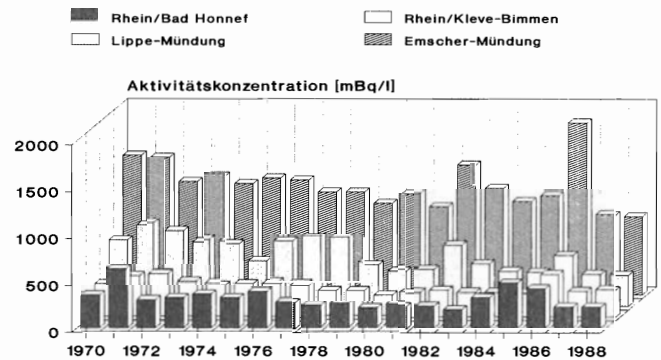
fälischen Fließstrecke zwischen Bad Honnef und Kleve-Bimmen ist auf die geringere Belastung der Nebenflüsse in ihren Mündungsbereichen zurückzuführen, die maximal die Hälfte der Tritium-Konzentration des Rheins erreicht. Die Tritium-Belastung der Lippe wird zu ca. 50 % durch die Einleitung des Thorium-Hochtemperatur-Reaktors in Hamm-Uentrop verursacht.

A 3.3.1: Jahresmittel der  $\alpha$ -Radioaktivitätskonzentration in Rhein, Emscher und Lippe [mBq/l]

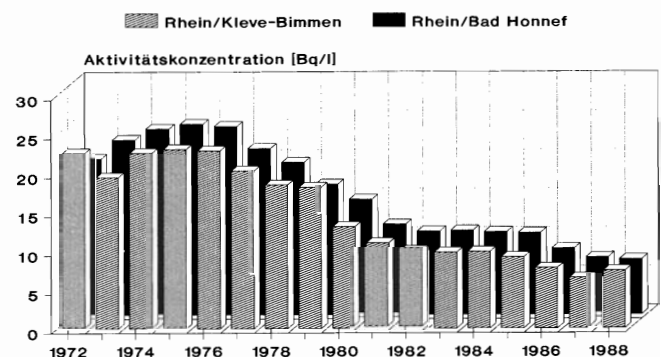


\*) Die Probenahme an der Emscher-Mündung erfolgte bis 1986 im Zulauf und ab 1987 im Ablauf der Mündungskläranlage

A 3.3.2: Jahresmittel der  $\beta$ -Radioaktivitätskonzentration in Rhein, Emscher und Lippe [mBq/l]



A 3.3.3: Jahresmittel der Tritiumkonzentration im Rhein [Bq/l]





### Jod-131-Sonderuntersuchungen

Das Jod-131-Überwachungsprogramm wurde 1988 in einem geringen Umfang wiederaufgenommen.

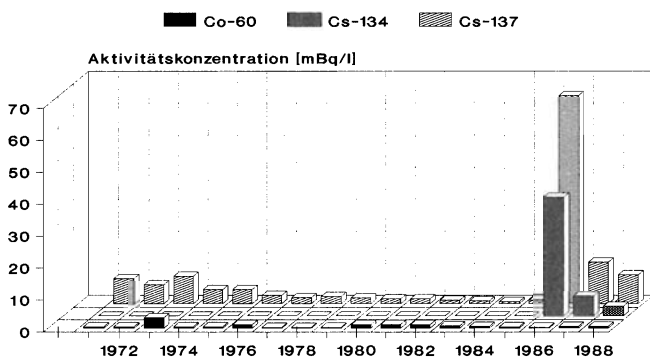
Das Spaltprodukt Jod-131 wird durch kerntechnische Anlagen abgegeben und auch in nuklearmedizinischen Therapie- und Diagnosestationen von Kliniken angewendet. Diese Kliniken betreiben z. T. Abklinganlagen, die das Jod-131 mit der kurzen Halbwertszeit von nur 8 Tagen so lange zurückhalten, bis es nahezu vollständig zerfallen und somit ungefährlich geworden ist. Die ambulant behandelten Patienten scheiden diesen Stoff wieder aus, der dann über die öffentliche Abwasserbeseitigung in die Oberflächengewässer gelangt. Da seit Oktober 1980 keine oberirdischen Atomwaffenversuche mehr durchgeführt worden sind, ist diese Möglichkeit der Jod-131-Freisetzung aufgrund der nur kurzen Halbwertszeit nicht mehr gegeben.

Im Berichtszeitraum wurden aus dem Mündungsbereich der Lippe zur Erfassung des städtischen Ballungszentrums Nördliches Ruhrgebiet vier Wassermischproben entnommen und auf Jod-131 untersucht. Alle Meßergebnisse lagen unterhalb der Nachweisgrenze von 100 mBq/l und somit in der Größenordnung der Ergebnisse aus dem Zeitraum von 1983 bis Ende April 1986.

### Weitere Radionuklide

In der Abbildung A.3.3.4 ist die zeitliche Entwicklung der Radionuklidkonzentrationen im Wasser an Cäsium-137, Cäsium-134 und Cobalt-60 seit Anfang der 70er Jahre anhand von Jahresmischproben aus dem Rhein an der Kontrollstation Kleve-Bimmen zu sehen.

A.3.3.4: Radionuklide im Rheinwasser  
Jahresmischproben aus dem Rhein bei km 865  
(Kleve-Bimmen) [mBq/l]



Cäsium-137 mit einer Halbwertszeit von 30 Jahren stammt von kerntechnischen Anlagen, Kernforschungsanlagen sowie Atomwaffentests und wird vom LWA seit 1971 im nordrhein-westfälischen Rheinabschnitt regelmäßig gemessen, während Cäsium-134 mit einer Halbwertszeit von 2 Jahren ausschließlich als Neutronenaktivierungsprodukt in Kernkraftwerken auftritt und seit der Freisetzung während des Reaktorunfalls von Tschernobyl im April 1986 in der Umwelt nachgewiesen wird.

Die Konzentrationen sind für beide Nuklide ausgehend vom Jahr des Reaktorunglücks auch 1988 weiterhin rückläufig.

Gegenüber dem Ausgangsniveau vor dem Reaktorunglück ist die Cäsium-137-Konzentration jedoch immer noch ca. zehnfach erhöht. Entsprechend der unterschiedlichen Halbwertszeiten hat sich das Konzentrationsverhältnis zwischen Cäsium-134 und Cäsium-137 von ungefähr 1 : 2 im Jahr 1986 auf 1 : 4 im Berichtsjahr verändert.

Beim Cobalt-60, das hauptsächlich von Kernkraftwerken abgegeben wird, ist in der Abbildung A.3.3.4 seit 1971 ein annähernd gleichbleibender zeitlicher Konzentrationsverlauf geringfügig oberhalb der Nachweisgrenze von 1 mBq/l zu beobachten.

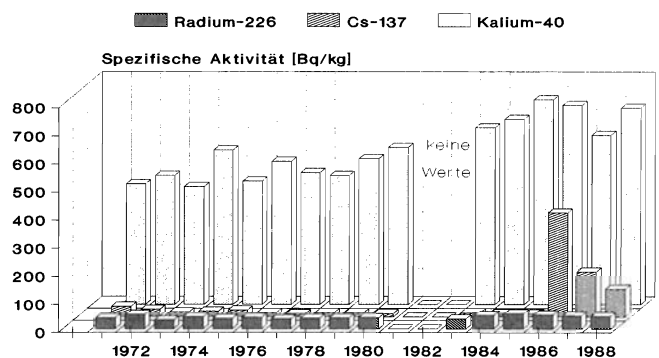
Strontium-90 stammt aus kerntechnischen Anlagen und dem Fallout der Atomwaffentests. Seine Konzentration lag im Rhein während der letzten zehn Jahre gleichbleibend bei etwa 10 mBq/l.

### 3.3.2 Radionuklide im Schwebstoff/Sediment

Im Rahmen der radiologischen Überwachung wird vom Landesamt für Wasser und Abfall auch regelmäßig der Bereich der Schwebstoffe/Sedimente im nordrhein-westfälischen Rheinabschnitt auf radioaktive Belastung untersucht, da sich dort aufgrund der guten Adsorptionsfähigkeit Metalle gegenüber dem Wasser mehr oder minder stark anreichern.

In der Abbildung A.3.3.5 ist als Beispiel für die radioaktive Belastung im Schwebstoff/Sediment der zeitliche Verlauf der Radionuklidkonzentrationen an Radium-226, Cäsium-137 und Kalium-40 seit 1971 anhand von Jahresmischproben aus dem nordrhein-westfälischen Rheinabschnitt graphisch dargestellt.

A.3.3.5: Radionuklide im Rheinsediment  
Jahresmischproben aus dem nordrhein-westfälischen  
Rheinabschnitt [Bq/kg]



Vor dem Reaktorunglück von Tschernobyl im Jahr 1986 war der Anteil des künstlichen Nuklids Cäsium-137 an der radioaktiven Gesamtbelastung im Schwebstoff/Sediment des Rheins im Vergleich zu den natürlichen Nukliden Radium-226 und Kalium-40 nur geringfügig. Im Berichtszeitraum weist der Gehalt an Cäsium-137 im Schwebstoff/Sediment in Bezug auf 1986 weiterhin eine fallende Tendenz auf, ist jedoch gegenüber dem Ausgangsniveau vor dem Reaktorunfall immer noch ca. fünffach erhöht.

Das Konzentrationsverhältnis zwischen Cäsium-134 und Cäsium-137 hat sich auch im Rheinsediment von ungefähr

1:2 im Jahr 1986 auf 1:4 im Berichtsjahr verschoben. Beim Vergleich der korrespondierenden Cäsium-137-Meßwerte vom Rheinsediment und vom Rheinwasser errechnet sich ein Anreicherungsfaktor (Quotient aus den Aktivitätskonzentrationen des getrockneten Sedimentes und der zugehörigen Wassermenge mit gleicher Masse), der mit ca. 11.000 l/kg für 1988 gegenüber dem Wert für das Jahr des Reaktorunglücks mit ca. 10.000 l/kg leicht erhöht ist.

### 3.3.3 Radionuklide in Fischen

Die Belastung der Fische mit Radionukliden in Oberflächengewässern wird durch die verschiedenen Stoffwechsel bestimmt. Die Nuklidanreicherung im Fisch kann sowohl direkt aus dem Wasser einschließlich Schwebstoff/Sediment erfolgen als auch über die Nahrungskette, wobei letzteres überwiegt.

Die Aufnahme und damit verbundene Anreicherung von Cäsium im Fisch erfolgt im Rahmen des Kalium-Stoffwechsels. Dabei ist eine negative Korrelation zwischen der Kalium-Konzentration im Wasser und dem Gehalt an Cäsium-Nukliden im Fisch zu beobachten. Ursache hierfür ist die homöostatische Regelung des Kalium-Stoffwechsels, die durch ständige Aufnahme und Abgabe die Stoffmenge an Kalium im Fisch unabhängig von der Konzentration im Wasser konstant hält.

1988 wurden aus dem nordrhein-westfälischen Rheinabschnitt bei Bad Honnef und Kalkar insgesamt fünf Fische auf Radionuklide untersucht. Die Belastung an Cäsium-137 lag zwischen 3,6 und 4,9 Bq/kg, während für Cäsium-134 Konzentrationen zwischen 0,8 und 1,4 Bq/kg ermittelt wurden. Alle angegebenen Werte beziehen sich jeweils auf den eßbaren Anteil im Fisch.

Gegenüber dem Ausgangsniveau vor dem Reaktorunfall von Tschernobyl sind die Meßwerte für Cäsium-137 immer noch ca. zwanzigfach erhöht. Das Konzentrationsverhältnis zwischen Cäsium-134 und Cäsium-137 hat sich in den Fischen aufgrund der unterschiedlichen Halbwertszeiten von ungefähr 1:2 im Jahr 1986 auf 1:4 im Berichtszeitraum verändert. Die errechneten Anreicherungsfaktoren für das Cäsium-137 im Fisch in Bezug auf das zugehörige Wasser haben sich im Mittel mit 450 l/kg im Berichtsjahr gegenüber 400 l/kg für das Jahr 1987 nicht signifikant erhöht und liegen in der Größenordnung der Werte, die von W. Feldt<sup>1)</sup> in Fischen aus verschiedenen Gewässern mit unterschiedlichen Kalium-Gehalten ermittelt wurden.

Das Jahresmittel für die Kalium-Konzentration im Wasser betrug 1988 im nordrhein-westfälischen Rheinabschnitt 5,4 mg/l. Der Kalium-Gehalt in den untersuchten Fischen lag zwischen 2,9 und 5,4 g/kg eßbarem Anteil.

<sup>1)</sup> Berichtsband der Fachtagung Radioökologie des Deutschen Atomforum e.V. vom 02. bis 03. Oktober 1979 im Wissenschaftszentrum Bonn, Vulkan-Verlag, Essen

### 3.3.4 Bewertung der künstlichen Strahlenbelastung

Die Strahlenbelastung durch künstliche Radionuklide wird im wesentlichen über die folgenden Expositionspfade hervorgehoben:

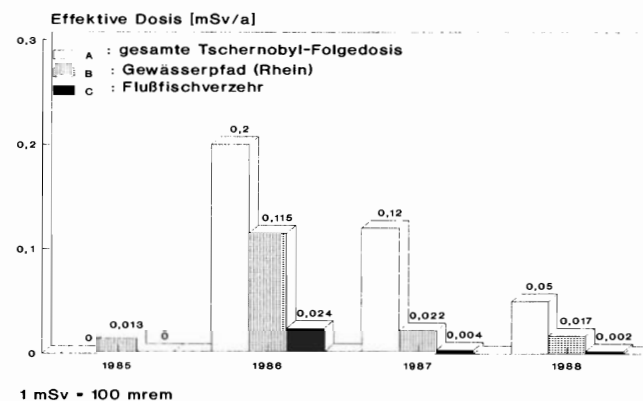
- über die Luft
- über die Ingestion kontaminierter Lebensmittel

- über die Gewässer
- über externe Bestrahlung.

Die Teil-Belastung durch die Gewässer führt über Berechnung, Sedimentnutzung von Flußschlamm, Viehtränke, Fischverzehr sowie externe Bestrahlung.

In der Abbildung A 3.3.6 werden verschiedene Abschätzungen der künstlichen Strahlendosis aufgrund der Gewässerbelastung mit Radionukliden dargestellt.

A 3.3.6: Verschiedene Abschätzungen der künstlichen Strahlenbelastung [mSv/a]



#### Abschätzung A:

##### Tschernobyl-Folgedosis (Gesamt-Belastung)

- Für das erste Folgejahr nach einer Schätzung der Strahlenschutzkommission (SSK) in Gebieten nördlich der Donau (Veröffentlichungen der SSK, Band 7 (1987): „Auswirkungen des Reaktorunfalls in Tschernobyl auf die Bundesrepublik Deutschland“, Gustav Fischer Verlag).
- für 1987 und 1988 nach Berechnungen des Bundesgesundheitsamtes (BGA) für die Bundesrepublik Deutschland (monatliche Berichte zur Strahlenexposition, BGA, Institut für Strahlenhygiene).

Nach diesen Abschätzungen ist die gesamte Tschernobyl-Folgedosis von 0,2 mSv (20 mrem) 1986 über 0,12 mSv (12 mrem) 1987 auf 0,05 mSv (5 mrem) 1988 zurückgegangen.

#### Abschätzung B:

##### Gewässerpfad (Teil-Belastung)

Für die Abschätzung der künstlichen Strahlenbelastung über die Gewässerkontamination wurden entsprechend der „Allgemeinen Berechnungsgrundlage“ (GMBI. 1979, Seite 371) des Bundesinnenministers als Eingangswerte die höchsten im Rheinwasser gemessenen Radionuklid-Konzentrationen verwendet (Abschätzung B).

Das Modell beruht auf extrem ungünstigen Annahmen über Anreicherungsfaktoren, Verzehrsgewohnheiten, Aufenthaltszeiten am Ufer, Baden etc. Die mit diesem Modell errechneten Werte für die Strahlenbelastung von 0,115 mSv (11,5 mrem) für das Jahr 1986 und 0,022 mSv (2,2 mrem) für 1987 sowie 0,017 mSv (1,7 mrem) für das Berichtsjahr liegen damit mit Sicherheit höher als die real vorhandene Strahlenbelastung.

### Abschätzung C:

#### Strahlenbelastung durch Flußfischverzehr

Diese Abschätzung berücksichtigt als einzigen realistischen Belastungspfad den Flußfischverzehr, da nur dieser einen relevanten Beitrag liefert. Andere Belastungspfade sind für Nordrhein-Westfalen nur von untergeordneter Bedeutung.

Bei einem angenommenen Verzehr von 40 kg Flußfisch pro Jahr (dies entspricht etwa der Menge im Rechenmodell des Bundesinnenministers) ergibt sich für das Jahr 1986 eine künstliche Strahlenbelastung von 0,024 mSv (2,4 mrem), für 1987 ein Belastungswert von 0,004 mSv (0,4 mrem) und für das Berichtsjahr ein Wert von 0,002 mSv (0,2 mrem).

Zwischen den Abschätzungen B und C liegt etwa ein Faktor von 5 bis 10. Dies ist u. a. darin begründet, daß der in Abschätzung B verwendete Cäsium-Anreicherungsfaktor für Fisch/Wasser extrem ungünstig mit 1.000 l/kg angenommen wird, nach Messungen des LWA aber nur zwischen 300 und 450 l/kg liegt.

Selbst die höchste abgeschätzte künstliche Strahlendosis (Abschätzung A) liegt noch innerhalb der Schwankungsbreite der natürlichen Strahlenbelastung von 1 bis 5 mSv (100 bis 500 mrem).

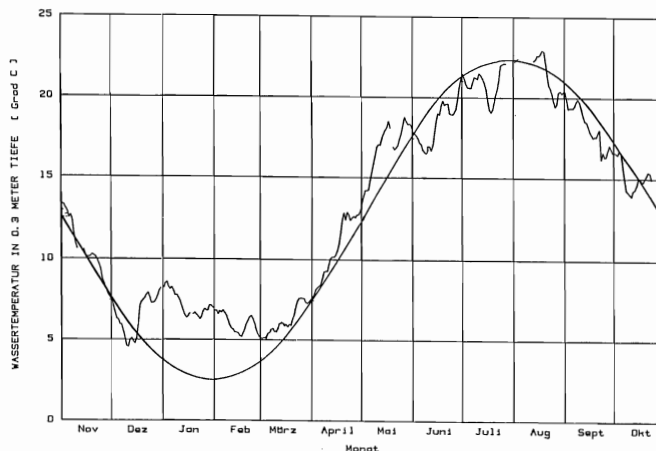
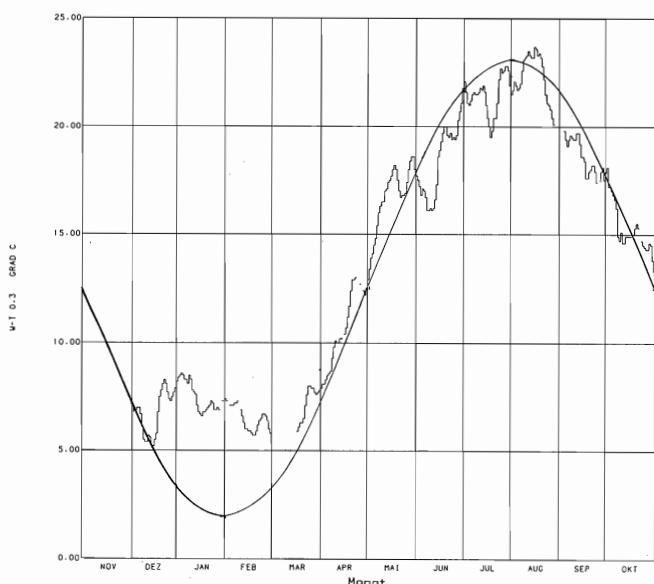
## 3.4 Ergebnisse der Wärmemessungen

In Abhängigkeit von den meteorologischen Verhältnissen unterliegt die natürliche Gewässertemperatur periodischen Veränderungen sowohl mit einem täglichen als auch mit einem jährlichen Zyklus. Im Idealfall weist diese Temperatur-Zeit-Funktion einen sinusförmigen Verlauf mit den Extrema im Januar/Februar bzw. Juli/August auf.

In Abb. A 3.4.1 ist die Wassertemperatur des Rheins, jeweils vom Meßfloß aus in 30 cm Wassertiefe gemessen und als Tagesmittelwert bestimmt, bei Bad Honnef (Rhein-km 640) und bei Kleve-Bimmen (Rhein-km 865) dargestellt für den Zeitraum November '87 bis Oktober '88. Auffällige Abweichungen

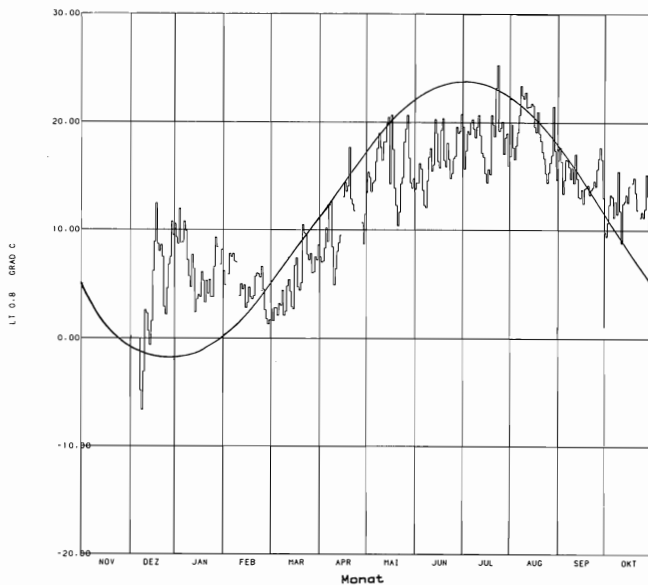
von den Sinuskurven stellt man im Winterzeitraum Dezember bis Februar fest. Bei beiden Stationen ist zunächst Ende November/Anfang Dezember eine übermäßige Abkühlung zu beobachten und anschließend bis Ende Februar eine beachtliche Erwärmung. Im Sommer liegen im Juni und Juli die gemessenen Wassertemperaturen unter den zu erwartenden Sinuswerten, besonders deutlich der Einbruch Mitte Juli, und im August teils darüber. Der aus dem Sinusverlauf abzuleitende Höchstwert ist mit ca. 23°C ein niedriger Sommerwert, der auch vom gemessenen Maximalwert mit 23,7°C nur wenig überschritten wird. Der tiefste im Winter gemessene Wert liegt bei 4,8°C und der aus dem Sinusverlauf zu erwartende Wert bei 3°C bis 4°C. Hieraus folgt, daß der Winter über längere Zeit recht mild war und auch nur von einem kühlen Sommer die Rede sein kann.

A 3.4.1: Tagesmittelwerte der Wassertemperatur an den WKSt.'en Bad Honnef und Kleve-Bimmen in 0,3 m Wassertiefe November 1987 – Oktober 1988



Den besonders engen Zusammenhang zwischen der meteorologischen Größe Lufttemperatur und der Wassertemperatur gibt ein Vergleich von Abb. A 3.4.1 mit Abb. A 3.4.2 wieder. In Abb. A 3.4.2 ist dargestellt für den gleichen Zeitraum der Tagesmittelwert der Lufttemperatur in Abhängigkeit von der Jahreszeit, gemessen auf dem Meßfloß Bad Honnef in 80 cm Höhe über dem Rhein.

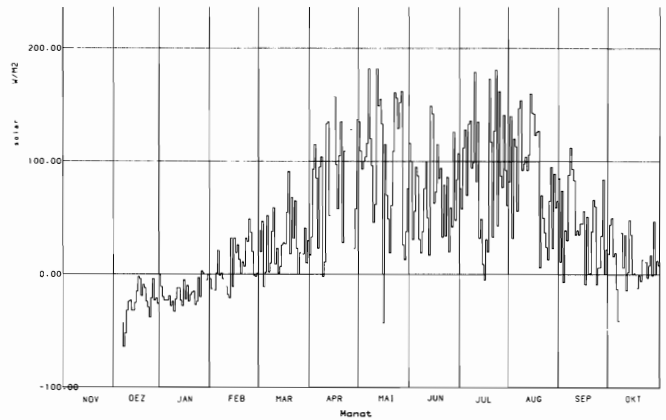
A 3.4.2: Tagesmittelwerte der Lufttemperatur bei Bad Honnef 0,8 m über der Wasseroberfläche November 1987 – Oktober 1988



Auch hier ist der sinusförmige Verlauf eingezeichnet. Deutlich ist zu erkennen, daß im Juni und Juli die theoretische, gemäß dem Sinusverlauf zu erwartende Lufttemperatur von den Meßwerten nicht erreicht wird, im August jedoch zeitweise überschritten wird, und in den Wintermonaten die Meßwerte weit über den theoretischen Werten liegen. Zwar hat die Lufttemperaturmessung über Wasser einen dämpfenden Einfluß auf die Amplitudenhöhe. Jedoch ist die Auswirkung nicht so groß, so daß die vorgenannte Charakterisierung der Witterungsverhältnisse auch durch diese Messungen wiedergespiegelt wird. Die Phasenverschiebung von etwa 4 Wochen zwischen Luft- und Wassertemperatur ist mit der höheren Wärmekapazität des Wassers und der demzufolge trägeren Reaktion auf äußere Einflüsse zu erklären.

Weniger deutlich ausgeprägt ist die jahreszeitliche Abhängigkeit der Gesamtstrahlungsbilanz, wie man Abb. A 3.4.3 entnimmt, obwohl sie den größten Einfluß auf die natürliche Temperatur eines Gewässers hat. Auch diese Messungen wurden auf dem Meßfloß Bad Honnef in 80 cm Höhe über Wasser vorgenommen. Die Gesamtstrahlungsbilanz umfaßt die direkte und indirekte Sonnenlichteinstrahlung aus dem sichtbaren Bereich und die Wärmestrahlung und berücksichtigt die Reflexion und die Ausstrahlung. Negative Werte bedeuten, daß dem Gewässer über die Strahlungsseite Energie entzogen wird. Damit dies aber zu einer Abkühlung des Gewässers führt, müssen zusammen mit diesem Wärme- fluß noch die Wärmeflüsse aus Konvektion und Verdunstung negativ sein. Um letztgenannte Wärmeflüsse zu ermitteln,

A 3.4.3: Jahreszeitliche Abhängigkeit der Gesamtstrahlungsbilanz bei Bad Honnef 0,8 m über der Wasseroberfläche November 1987 – Oktober 1988



bedarf es der Messung der weiteren Klimafaktoren, Windgeschwindigkeit, relative Luftfeuchtigkeit und Luftdruck.

Der klimatisch bedingte zeitliche Verlauf der Wassertemperatur an beiden Meßstationen ist damit erklärt. Ob auch anthropogene Einflüsse, d. h. Wärmeeinleitungen seitens der Industrie und Kraftwerkswirtschaft sowie Temperaturänderungen infolge Zuflusses aus Nebenflüssen und Kläranlagen, wirkten, ist nicht zu erkennen. Hierzu könnte eher eine langjährige Meßreihe der Wassertemperatur Auskunft geben, aus deren Trendverhalten eine Erwärmung wegen des generellen Anstiegs des Energieverbrauchs und des damit parallel anfallenden höheren Abwärmestromes oder eine Abkühlung wegen der neuerlich größeren Nutzung der Abwärme abzuleiten wäre. Jedoch liegen die Jahresmittelwerte der Wassertemperatur des Rheins bei Bad Honnef in den Jahren 1975 bis 1987 nur gestreut zwischen 12°C und 14°C als Folge der in jedem Jahr unterschiedlichen klimatischen Beeinflussung. Die anthropogene Beeinflussung wird völlig überdeckt.

Selbstverständlich hat der Rhein bei Eintritt nach NRW eine thermische Vorbelastung. Ihr Wert kann jedoch nur aus Messung der momentanen Wassertemperatur und modellmäßiger Bestimmung der anthropogen unbeeinflussten Wassertemperatur, der sogenannten Gleichgewichtstemperatur, ermittelt werden. Eine Abschätzung kann aber bereits ein Vergleich der Wassertemperatur des Rheins bei Bad Honnef und der Sieg bei Menden – die Sieg ist quasi anthropogen unbelastet und hat bei Menden ihren Gleichgewichtszustand in etwa erreicht – geben. Danach liegt die Rheinwassertemperatur in Bad Honnef um 2 bis 3 K über der Wassertemperatur der Sieg bei Menden. Da nach Abb. A 3.4.1 die Wassertemperaturen von Bimmen und Bad Honnef nicht stark voneinander abweichen, müßte die zusätzliche Wärmebelastung in NRW in etwa durch den Abwärmeeustrag aus dem Rhein ausgeglichen werden. Wie überschlägige Berechnungen ergeben, müßte der Abwärmestrom in NRW dafür rd. 7000 MJ/s betragen. Dieser Wert liegt etwas höher als die Summe der 18 Wärmeeinleiter am Rhein in NRW mit einem Abwärmestrom jeweils größer 40 MJ/s. Diese Wärmeeinleiter haben ihre täglichen Abwärmeströme zu ermitteln und die Angaben dem LWA bekannt zu geben, wo sie als Basisdaten aufbereitet werden für die o.g. modellmäßigen Berechnungen, wie sie in einem künftigen internationalen Wärmeübereinkommen ausgeführt werden.

## 3.5 Ergebnisse der biologischen Untersuchungen

### 3.5.1 Gewässergüteklasse

Die Zusammensetzung der Lebensgemeinschaft in einem Fließgewässer spiegelt seinen ökologischen Gesamtzustand wider. Da die Organismen gegenüber Belastungen und Verschmutzungen unterschiedlich empfindlich sind, können sie als Verschmutzungsanzeiger (Bioindikatoren) verwendet werden. Dies gilt insbesondere für Belastungen des Sauerstoffhaushaltes mit biologisch abbaubaren, organischen Stoffen und für toxische Belastungen. Darauf beruht das Saprobien-system. Dabei werden die Organismen herangezogen, die auf den Festsubstraten im Wasser leben und ständig den sich ändernden Lebensbedingungen ausgesetzt sind. Die mit dem bloßen Auge erkennbaren tierischen Organismen (Makrozoobenthon) eines Fließgewässers sind besonders für Langzeitaussagen geeignet, da sie z. B. im Rhein eine Entwicklungszeit von bis zu 1 Jahr benötigen. Art und Konzentration von Schadstoffen lassen sich mit dieser Methode allerdings nicht feststellen; hierzu sind chemisch-analytische und toxikologische Verfahren nötig.

Der nordrhein-westfälische Rheinabschnitt wird seit 1969 zur Ermittlung der Gewässergüteklasse vom Ufer aus biologisch untersucht. Die sich hieraus ergebende Güteinstufung ist im Anhang für die Jahre 1969, 1975, 1984 und 1988 dargestellt. Sie zeigt, daß der Rhein im Jahre 1969 im gesamten nordrhein-westfälischen Abschnitt als stark verschmutzt in Güteklasse III einzustufen war. Seine Ufer waren damals biologisch sehr stark verarmt bzw. verödet. Ausgedehnte Verödungszonen reichten von Dormagen/Monheim bis Düsseldorf und von Duisburg bis weit in den Niederrhein, wo damals auf den Steinen im Uferbereich überhaupt keine tierischen Makroorganismen anzutreffen waren. Stattdessen trat das Abwasserbakterium *Sphaerotilus* stellenweise massenhaft auf.

Dieses Bild einer starken Verarmung bzw. völligen Verödung der nordrhein-westfälischen Rheinufer hat sich erst in der zweiten Hälfte der siebziger Jahre als Folge umfangreicher Sanierungsmaßnahmen innerhalb und außerhalb des Landes verbessert. Bereits im Jahre 1975 konnte der Abschnitt von der südlichen Landesgrenze bis Leverkusen (rechtsrheinisch) bzw. Dormagen (linksrheinisch), der rechtsrheinische Abschnitt bei Düsseldorf und der Abschnitt unterhalb Rees bis zur deutsch-niederländischen Grenze in Güteklasse II-III eingestuft werden. Die Sanierungsmaßnahmen im Raum Ludwigshafen-Mannheim und der Bau der Emscher-Flußkläranlage Mitte der siebziger Jahre haben zu weiteren entscheidenden Verbesserungen geführt, so daß ab 1977 eine deutliche Zunahme der Besiedlung zu beobachten ist. Seit 1982 taucht die der Güteklasse III entsprechende Farbe gelb in der Güteinstufung des Niederrheins nicht mehr auf. Artenzahl und Individuendichte der Uferbesiedlung haben zu diesem Zeitpunkt gegenüber den Vorjahren weiter zugenommen, und die früher sehr ausgeprägte Differenzierung in Verödungs- und Erholungstrecken ist weitgehend verschwunden. Der Rhein weist seit 1982 von der südlichen Landesgrenze bis Leverkusen (rechtsseitig) bzw. Dormagen (linksseitig), rechtsseitig unterhalb Duisburg und linksseitig unterhalb Kalkar-Obermörtter bzw. rechtsseitig unterhalb Emmerich bis zur deutsch-niederländischen Grenze die Güteklasse II auf. Die übrigen Abschnitte befinden sich in Güteklasse II-III. Dieser Zustand hat sich in den folgenden Jahren nicht mehr grundlegend verändert. Eine Schädigung der Uferbesiedlung durch den Sandozunfall im November 1986 konnte im nordrhein-westfälischen Rheinabschnitt nicht nachgewiesen werden. Entsprechend der Untersuchung 1988 ist der Rhein in Nordrhein-Westfalen weiterhin den Güteklassen II und II-III zuzuordnen, wobei sich die in Güteklasse II-III eingestuften Abschnitte teilweise bereits im Übergangsbereich zu Güteklasse II befinden. Die Abschnitte mit Güteklasse II (mäßig belastet) erstrecken sich linksrheinisch von der südlichen Landesgrenze bis Dormagen, von Neuss-Grimmlinghausen bis Uerdingen und von Kalkar-Obermörtter bis zur deutsch-niederländischen Grenze. Rechtsrheinisch gehören der Güte-

A 3.5.1:  
Entwicklung des Makrozoobenthons im Rhein unterhalb der Wupper-Mündung 1969 – 1988

Rhein unterhalb Wupper - km 705.5	Nov 1969	Okt 1971	Sep 1972	Sep 1973	Mai 1974	Sep 1976	Okt 1977	Okt 1978	Sep 1979	Sep 1980	Nov 1981	Sep 1982	Aug 1983	Sep 1984	Aug 1985	Aug 1986	Sep 1987	Sep 1988
<b>PORIFERA</b>											■ ■ ■ ■	■ ■ ■ ■	■ ■ ■ ■	■ ■	■ ■ ■ ■	■	■ ■	■ ■
<b>TURBELLARIA</b>																		
Dendrocoelus lacteum												■ ■ ■ ■	■ ■ ■ ■		■		■ ■ ■ ■	■ ■ ■ ■
Dugesia lugubris																■		■ ■ ■ ■
Dugesia tigrina																		■ ■ ■ ■
Planaria torva																		■ ■ ■ ■
<b>BRYOZOA</b>							■			■	■ ■ ■ ■	■ ■ ■ ■		■ ■ ■ ■	■ ■ ■ ■		■ ■ ■ ■	■ ■ ■ ■
<b>HIRUDINEA</b>																		
Erpobdella octoculata							■	■ ■ ■ ■	■ ■ ■ ■	■ ■ ■ ■	■ ■ ■ ■	■ ■ ■ ■	■ ■ ■ ■	■ ■ ■ ■	■ ■ ■ ■		■ ■ ■ ■	■ ■ ■ ■
Glossiphonia complanata																		
<b>GASTROPODA</b>																		
Acroloxus lacustris												■ ■ ■ ■	■ ■ ■ ■	■ ■ ■ ■	■ ■ ■ ■		■ ■ ■ ■	■ ■ ■ ■
Ancylus fluviatilis								■ ■ ■ ■	■ ■ ■ ■	■ ■ ■ ■	■ ■ ■ ■	■ ■ ■ ■	■ ■ ■ ■	■ ■ ■ ■	■ ■ ■ ■	■ ■ ■ ■	■ ■ ■ ■	■ ■ ■ ■
Bithynia tentaculata												■ ■ ■ ■	■ ■ ■ ■	■ ■ ■ ■	■ ■ ■ ■	■ ■ ■ ■	■ ■ ■ ■	■ ■ ■ ■
Physa acuta												■ ■ ■ ■	■ ■ ■ ■	■ ■ ■ ■	■ ■ ■ ■	■ ■ ■ ■	■ ■ ■ ■	■ ■ ■ ■
Radix peregra												■ ■ ■ ■	■ ■ ■ ■	■ ■ ■ ■	■ ■ ■ ■	■ ■ ■ ■	■ ■ ■ ■	■ ■ ■ ■
<b>LAMELLIBRANCHIATA</b>																		
Dreissena polymorpha												■ ■ ■ ■	■ ■ ■ ■	■ ■ ■ ■	■ ■ ■ ■		■ ■ ■ ■	■ ■ ■ ■
Sphaerium corneum												■ ■ ■ ■	■ ■ ■ ■	■ ■ ■ ■	■ ■ ■ ■		■ ■ ■ ■	■ ■ ■ ■
<b>CRUSTACEA</b>																		
Asellus aquaticus																		
Gammarus pulex																		
<b>TRICHOPTERA</b>																		
Ceraclea dissimilis																		
Hydropsyche contubernalis												■ ■ ■ ■	■ ■ ■ ■	■ ■ ■ ■			■ ■ ■ ■	■ ■ ■ ■
<b>DIPTERA</b>																		
Chironomidae div. spec.												■ ■ ■ ■	■ ■ ■ ■	■ ■ ■ ■	■ ■ ■ ■	■ ■ ■ ■	■ ■ ■ ■	■ ■ ■ ■
Anzahl der Taxa						3	4	4	3	5	13	13	11	9	11	8	13	15

Häufigkeit: ■ = vereinzelt bis ■■■■■ = massenhaft

klasse II der Abschnitt von der südlichen Landesgrenze bis Leverkusen, der Bereich unterhalb Duisburg bis zur Emschermündung und der Abschnitt von Emmerich bis zur deutsch-niederländischen Grenze an. Die übrigen nordrhein-westfälischen Rheinabschnitte sind weiterhin der Güteklasse II-III (kritisch belastet) zuzuordnen.

Die heutige Besiedlung der nordrhein-westfälischen Rheinufer umfaßt gegenüber der Phase starker Verarmung und Verödung von der Nachkriegszeit bis in die erste Hälfte der 70er Jahre heute wieder eine lange Reihe Niederer Tiere wie Schwämme, Strudelwürmer, Egel, Moostierchen, Krebstiere, Insektenlarven, Schnecken und Muscheln. Diese stellen aber lediglich den Restbestand der ehemals vorhandenen Rheinflauna dar, der den Veränderungen und heute vorhandenen Belastungen des Ökosystems gewachsen ist. Ein Teil des heutigen Artenbestandes besteht zudem aus eingewanderten und eingeschleppten Tierarten, z. B. Wandermuschel (*Dreissena polymorpha*) und Gefleckter Strudelwurm (*Dugesia tigrina*), die 1976 erstmals im nordrhein-westfälischen Rheinabschnitt auftauchten. Diese neuen Arten (Neozoen) haben freie ökologische Nischen, die früher von einheimischen Arten eingenommen wurden, besetzt.

Eine weitere Zunahme der Besiedlung der nordrhein-westfälischen Rheinufer ist nicht nur von einem weiteren Rückgang der Belastung des Wasserkörpers, sondern auch von einer Verbesserung der Biotopstruktur im Uferbereich abhängig.

Die wichtigsten Nebenflüsse des Rheins in NRW sind an ihrer Mündung seit 1987 wenig verändert.

Die Sieg, der südlichste größere Zufluß, hat sich im Jahr 1988 von Güteklasse II-III in den Vorjahren auf Güteklasse II verbessert.

Die Lebensgemeinschaft der Wupper wies in den vergangenen Jahren im Unterlauf bis zu ihrer Einmündung in den Rhein keine Krebstiere und kaum Insektenlarven auf, obwohl geeignete Biotopstrukturen vorhanden waren. Dies hatte seine Ursache in der Belastung des Wupperwassers mit Phosphorpestiziden, die speziell auf diese Tiergruppen toxisch wirken. Die Toxizität des Wupperwassers war jeweils im Daphnientest deutlich nachzuweisen. Erfreulicherweise ist die Daphnientoxizität in den letzten Jahren zurückgegangen und in einigen Abschnitten des Unterlaufes wurden wieder Krebstiere und Insektenlarven gefunden. Im Berichtsjahr wurde in Stichproben von Wupperwasser nur noch vereinzelt Toxizität gegen Daphnien nachgewiesen. Die wiederholt im Mündungsbereich durchgeführten Untersuchungen des Organismenbestandes ergaben aber immer noch eine sehr starke Verarmung. Offensichtlich wird die Lebensgemeinschaft hier zeitweise noch durch toxische Stöße geschädigt, so daß die Wupper vor ihrer Mündung in den Rhein weiterhin in Güteklasse III-IV eingestuft werden muß.

Die Ruhr und die Lippe sind in ihrem Mündungsbereich weiterhin der Güteklasse II-III zuzuordnen.

Die Emscher gehört seit 1983 unterhalb des Emscherklärwerkes zur Güteklasse III-IV.

### 3.5.2 Phytoplankton

Der Wasserkörper des Rheins bildet einen besonderen Lebensraum, in dem nicht nur die Selbstreinigung durch die Bakterien stattfindet. Im Rheinwasser findet auch eine Produktion von Pflanzen statt.

Dabei handelt es sich um mikroskopisch kleine, im Wasser schwebende Algen, das Phytoplankton. Seine Entwicklung beginnt schon weit oberhalb von Nordrhein-Westfalen, in den Stauhaltungen des Oberrheins und den gestauten Zuflüssen Neckar, Main und Mosel.

Aufgrund hoher Konzentrationen der Pflanzennährstoffe Phosphor und Stickstoff vermehrt sich das Plankton auch auf der nordrhein-westfälischen Strecke regelmäßig.

Die qualitative Zusammensetzung wird wöchentlich einmal aus einer Stichprobe der Meßstation Kleve-Bimmen ermittelt. Auf diese Weise können die Veränderungen des Artenspektrums über das Jahr und im Laufe der Jahre festgestellt werden. Dies ist ein wesentlicher Punkt in der Langzeitbeobachtung des Rheins als Ökosystem.

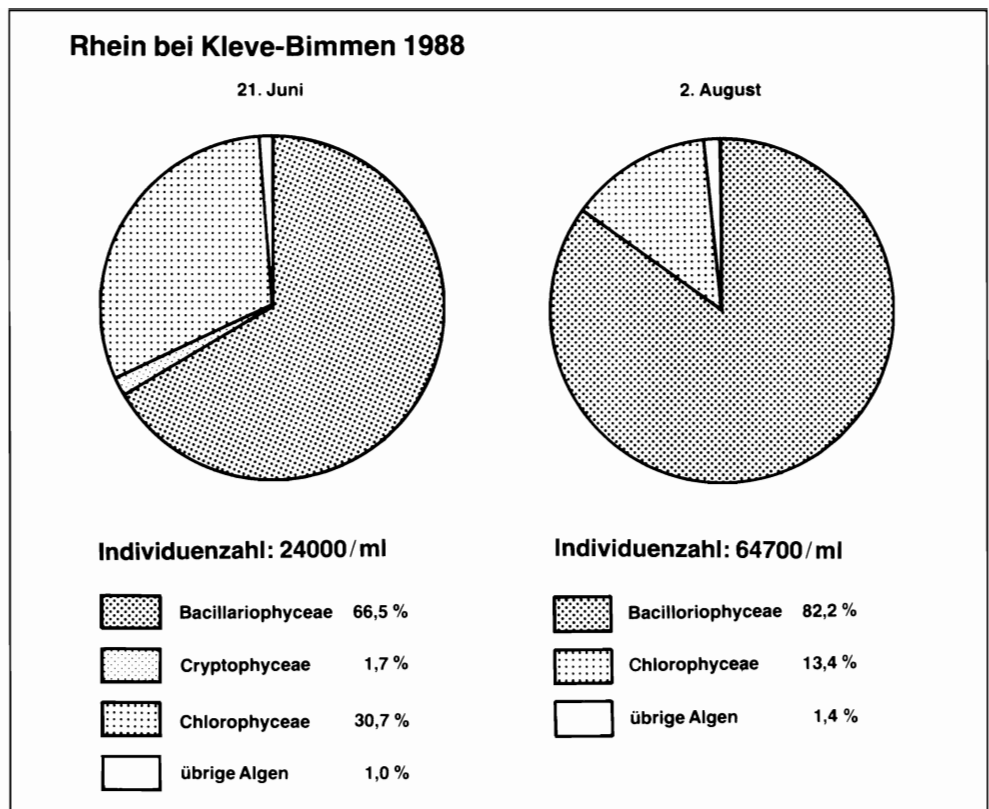
In den letzten 15 Jahren sind keine wesentlichen Veränderungen der qualitativen Zusammensetzung festzustellen. Der heutige Zustand unterscheidet sich jedoch erheblich vom Zustand vor dem 2. Weltkrieg und auch gegenüber der Zeit schwerer Verunreinigungen in den ersten Nachkriegsjahren. Grundsätzlich ist der Niederrhein nicht toxisch gegenüber Algen. Die Veränderungen des Artenspektrums sind eine Folge der hohen Nährstoffversorgung und der verbesserten Entwicklungsmöglichkeiten durch wesentlich höhere Nährstoffgehalte und längere Fließzeit des Wassers vom Oberrhein bis NRW. Der Rhein ist heute als eutrophierter Fluß zu bezeichnen.

Dies kommt z. B. auch in der Planktondichte zum Ausdruck. 1988 wurden während der Hauptvegetationszeit von Mitte April bis September Zellzahlen zwischen 8.000/ml (19. April) und 64.700/ml (2. August) ermittelt. Meist bewegte sich die Zelldichte zwischen 20.000 und 30.000 Zellen/ml und lag damit deutlich über den Werten des Vorjahres. Da die Algendichte neben der Nährstoffversorgung sehr stark vom Wetter und vom Abfluß abhängt, dürfen aus diesem Anstieg keine weitreichenden Schlüsse z. B. auf die Veränderung der Nährstoffversorgung im Rhein gezogen werden.

Qualitativ ist das Phytoplankton des Rheins durch zentrische Kieselalgen gekennzeichnet. Vor allem der Formenkreis der Gattung *Stephanodiscus* bestimmt mit 2/3 der Gesamtbio-masse das Bild. Außerdem werden alle Massenentwicklungen durch zentrische Diatomeen gebildet, die dazu mehr als 80 % der Biomasse bilden.

Der Anteil der ebenfalls für eutrophe Gewässer typischen Grünalgen (*Scenedesmus*, *Monoraphidium*, *Crucigenia*, *Dictyosphaerium*, *Oocystis*,  $\mu$ -Algen u. a.) liegt meist bei 30 %. Den Rest bilden Cryptophyceen und Chrysophyceen, die kurzzeitig auch mehr als 1000 Zellen/ml erreichen können (Abb. A 3.5.2). Die ursprünglich, d. h. bei Beginn der wissenschaftlichen Rheinuntersuchung zu Beginn des Jahrhunderts, typischen Arten sind verschwunden.

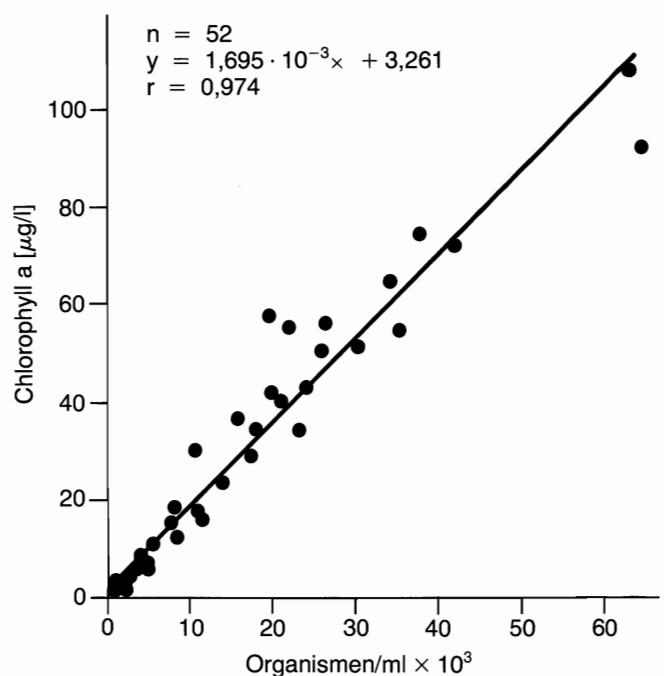
A 3.5.2:  
Zusammensetzung des Phytoplanktons im Rhein an 2 typischen Sommertagen (Kleve-Bimmen 1988)



### 3.5.3 Chlorophyll-a

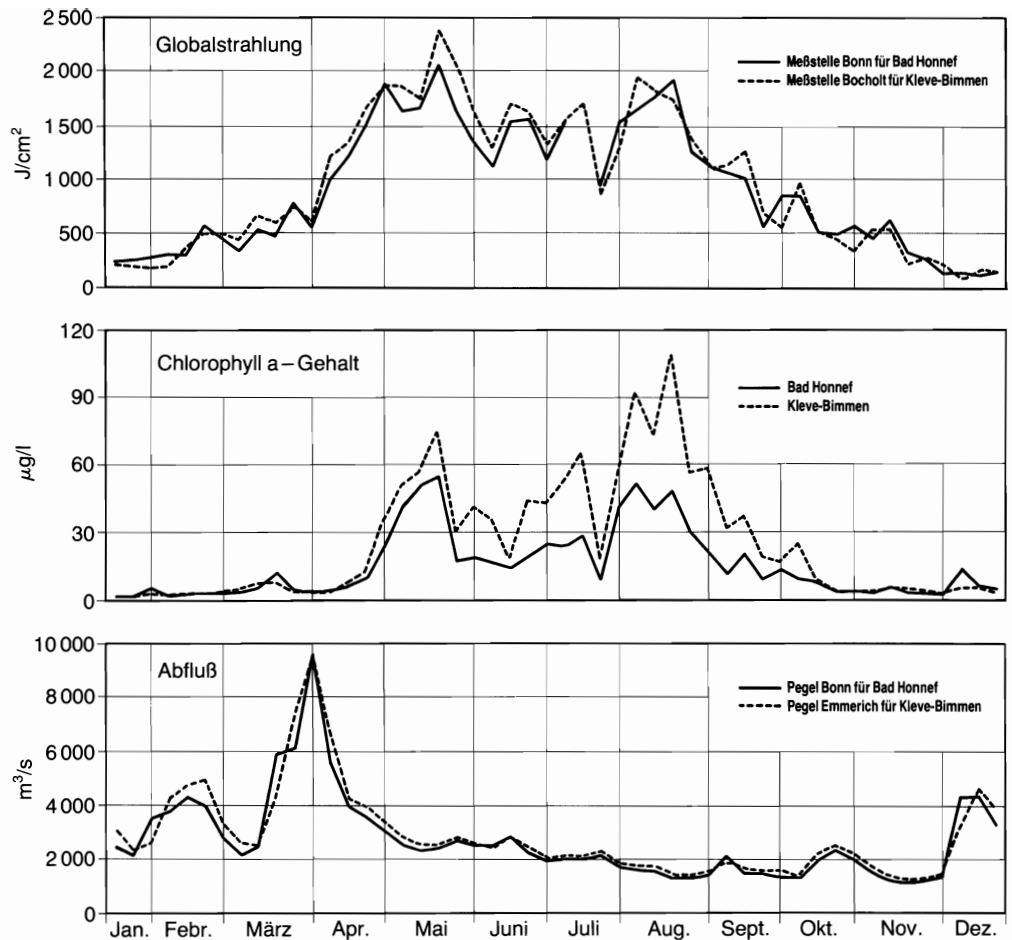
Die Zelldichten und die Chlorophyllkonzentrationen im Rhein zeigen eine sehr gute Korrelation zueinander. Deshalb kann die Chlorophyllbestimmung zur Ermittlung der Biomasse herangezogen werden (Abb. A 3.5.3). Die Langzeitentwicklung der Chlorophyllkonzentrationen im Rhein in Abhängigkeit von der Einstrahlung und dem Abfluß ist in Abb. A 3.5.4 dargestellt. Daraus geht sehr deutlich hervor, daß intensive Einstrahlung die Planktonproduktion erhöht, schlechtes Wetter bzw. Hochwasser die Planktonkonzentration erniedrigt. Ungünstige Lichtverhältnisse werden auch durch Trübstoffe im Rheinwasser hervorgerufen; wenn man außerdem berücksichtigt, daß das Rheinwasser total durchmischt ist, sind die anzutreffenden Chlorophyllkonzentrationen erstaunlich hoch. Angesichts des Überschusses an pflanzenverfügbaren Nährstoffen könnte das Wasser noch höhere Phytoplanktonkonzentrationen hervorbringen. Dies geschieht nicht, weil der Rhein „lichtlimitiert“ ist, d. h. das Algenwachstum ist nicht durch Nährstoff- sondern durch Lichtmangel begrenzt. Daneben spielt auch noch die Fließzeit eine Rolle. Wie der Vergleich des Jahresganges der Chlorophyllgehalte in Bad Honnef und Kleve-Bimmen zeigt, erfolgte auch 1988 auf der Fließstrecke von etwa 200 km = 2 Tage ein deutlicher Zuwachs an Phytoplankton (Tab. T 3.5.1). Lagen 1988 in Bad Honnef die Chlorophyll-Maxima im Mai und August bei 40 – 60 µg/l so erreichten sie zur gleichen Zeit in Kleve-Bimmen 70 – 110 µg/l.

A 3.5.3: Korrelation zwischen Phytoplankton und Chlorophyll-a-Gehalt im Rhein (Kleve-Bimmen 1988)





A 3.5.4:  
Globalstrahlung,  
Chlorophyll-a-Gehalt und  
Abfluß im Jahresgang  
– Rhein 1988



### 3.5.4 Sauerstoffproduktionspotential (SPL)

Das Sauerstoffproduktionspotential ist direkt abhängig von der Dichte und Aktivität des Phytoplanktons im Rhein.

An der Meßstelle Bad Honnef lag die Sauerstoffzehrung in 24 Stunden meist zwischen 0,5 und 1 mg/l O<sub>2</sub> und in Kleve-Bimmen nur unwesentlich höher. Das SPL, also der Netto-Sauerstoffgewinn unter Laborbedingungen lag dagegen von April bis September in Bad Honnef stets unter 3 mg/l und erreichte während der Phytoplanktonmaxima Höchstwerte von 6 mg/l (Juni/Juli) und < 10 mg/l (April/Mai und August). Die entsprechenden Werte für Bimmen sind 9 – 10 mg/l im Juni/Juli bzw. September und 10 – 14 mg/l im Mai/Juni bzw. August. Im Vergleich mit der Phytoplanktondichte zeigt sich sowohl eine Zunahme der Biomasse als auch der Bioaktivität der Algen bei nur unbedeutendem Anstieg des Sauerstoffverbrauches. Dabei ist zusätzlich, wie bereits in früheren Jahren, festzustellen, daß die Phytoplanktonaktivität häufig stärker ansteigt als die Biomasse, vgl. auch Tabelle T3.5.1 mit dem Vergleich der Chlorophyll a- und SPL-Werte für die 4 Meßstellen im Rhein und die wichtigsten Nebenflußmündungen. Ein Vergleich der

Tab. T3.5.1: Chlorophyll a-Gehalte [µg/l] und Sauerstoffproduktionspotential (SPL) [mg/l O<sub>2</sub>] im Rhein und den Nebenflußmündungen 1988

	Chlorophyll a			SPL		
	Min.	Max.	MW	Min.	Max.	MW
Bad Honnef	1,4	55,5	14,6	0	10,7	2,5
Düsseldorf	0,8	66,6	17,4	0,1	11,9	3,2
Walsum	1,2	77,7	19,5	0	12,1	3,6
Kleve-Bimmen	1,4	109	24,4	0	14,1	3,9
Sieg	0,4	65,1	11,6	0	5,4	1,5
Wupper	0,6	76,2	9,6	0	4,5	1,1
Ruhr	1,8	115	21,5	0	12,3	3,0
Lippe	0,8	179	12,6	0	23,0	2,5

Veränderungen im Rhein entlang der Fließstrecke zeigt, daß die Nebenflüsse für das Phytoplankton ohne wesentliche Wirkung sind.



### 3.5.5 Bakteriologische Untersuchungen am Rhein von 1973 bis heute

Die bakteriologischen Untersuchungen sind eine wichtige Ergänzung zu den übrigen biologischen und chemischen Erhebungen. Sie geben zum einen Auskunft über die hygienische Beschaffenheit des Gewässers und beleuchten andererseits die Situation der Belastung des Stromes mit biologisch gut abbaubaren organischen Substanzen.

Da der direkte Nachweis aller potentiellen sich über das Medium Wasser verbreitender Krankheitserreger sehr aufwendig und wegen der geringen Keimdichte zudem recht unsicher ist, wird eine Wasserprobe bereits dann als gesundheitlich bedenklich eingestuft, wenn in ihr die typischen Darmbakterien in größerer Zahl nachweisbar sind. Entsprechende Grenz- bzw. Richtwerte sind je nach der Nutzungsart durch EG-Richtlinien vorgegeben.

Gemäß den deutschen Einheitsverfahren (DEV) wird die **Koloniezahl** definiert als die Zahl der mit 8-facher Lupenvergrößerung sichtbaren Kolonien, die sich in Plattenkulturen auf nährstoffreichen Nährböden bei einer festgelegten Bebrütungstemperatur innerhalb einer bestimmten Zeit entwickeln, bezogen auf 1 ml Wasserprobe.

Da Bakterien auf ein erhöhtes Nährstoffangebot sehr schnell durch Vermehrung reagieren, kann aus der Koloniezahl auf das Ausmaß einer Verunreinigung geschlossen werden.

**Escherichia coli** (E.coli) ist der wichtigste Vertreter der Darmflora von Mensch und warmblütigen Tieren und damit Hauptanzeiger für fäkalische Verunreinigungen. Die anderen **coliformen Bakterien** können ebenfalls fäkalischen Ursprungs sein, vermehren sich aber hauptsächlich in Abwässern und belasteten Oberflächengewässern.

Die zuverlässige Aussage, daß es sich bei den gewachsenen Keimen um E.coli bzw. coliforme Bakterien handelt, kann nur nach entsprechender morphologisch-biochemischer Differenzierung gemacht werden. Während eine solche Differenzierung für Trinkwasser unverzichtbar ist, begnügt man sich bei der routinemäßigen Überwachung von Oberflächengewässern häufig mit der Erfassung der „fäkalcoliformen“ und der „gesamtciliformen“ Keime.

Parallel über längere Zeit durchgeführte Überprüfungen zeigen, daß es sich bei den Kolonien der „Fäkalcoliformen“ zu über 90 % um E.coli handelt. Die Aussagekraft der „Gesamtciliformen“-Zahl ist geringer, da diese Keime nicht zwangsläufig fäkalischer Natur sein müssen. Außerdem werden hier in stärkerem Maße auch Keime miterfaßt, die nicht zur Gruppe der coliformen Bakterien zu rechnen sind.

Gegenüber dem Vorjahr hat sich der hygienische Zustand des Rheins nicht wesentlich verändert. Die Probenahmestelle Leverkusen (km 698) ist entfallen. An den verbleibenden 4 Meßstellen schwankte der Gehalt von fäkalcoliformen Keimen zwischen 10.000 und 800.000 pro Liter und lag wiederum bei mehr als 50 % aller Proben über dem Richtwert der EG-Rohwasserrichtlinie (20.000/l). Die höchsten Keimgehalte wurden in den Wintermonaten gefunden, die geringsten in den Monaten Mai und Juni. Ein ähnliches Bild ergibt sich bei

den gesamtciliformen Keimen. Auch hier sind die Unterschiede zum Vorjahr nicht signifikant.

Die Koloniezahl, d. h. der Gehalt an schnell wachsenden, an hohe Nährstoffkonzentrationen adaptierten heterotrophen Bakterien ist im Vergleich zu 1987 insgesamt nochmals leicht rückläufig, mit starken jahreszeitlichen Schwankungen. Die geringsten Gehalte wurden auch hier in den Monaten Mai und Juni gefunden.

Ein Vergleich mit den Verhältnissen vor 10 Jahren zeigt, daß sich die Belastung des Rheins mit leicht abbaubaren Stoffen verringert hat. 1978 lagen die Koloniezahlen an allen Probestellen im Jahresdurchschnitt um den Faktor 10 höher. An den BSB<sub>5</sub>-Werten läßt sich diese Tendenz nur teilweise ablesen. Während an der Probenahmestelle WKSt. Kleve-Bimmen die BSB<sub>5</sub>-Werte rückläufig sind (90-Perzentil 1978 4,8 mg/l, 1988 2,8 mg/l), zeigt die Meßstelle Düsseldorf das Gegenteil (1978 4,9 mg/l, 1988 7,7 mg/l). Bei der Güteklassifizierung nach dem Keimgehalt (Koloniezahl) ergibt sich für 1978 folgendes Bild:

Meßstelle	Keimzahl-Güteklasse:
WKSt. Bad Honnef	I
Leverkusen	II – III
Düsseldorf	II
Duisburg	II – III
WKSt. Kleve-Bimmen	II

Der Blick auf die Gewässergütekarten von 1975/1976 bzw. 1980 zeigt eine gute Übereinstimmung.

Zehn Jahre später, 1988 ergibt die Güteklassifizierung nach dem bakteriologischen Befund für alle Probestellen die Keimzahlen-Güteklasse II.

Gegenüber der Einstufung nach dem Saprobienindex schneiden die Meßstellen Düsseldorf und Duisburg zwar eine halbe Stufe zu gut ab (II statt II-III), doch stimmt die Tendenz beim Vergleich der Jahre 1978 und 1988 überein.

Vergleicht man die heutige Situation gar mit der von 1973, wird die Gleichsinnigkeit von Keimgehalt, organischer Belastung und Saprobienindex noch deutlicher. Damals zeigte der Rhein noch im gesamten Bereich von NRW das Bild der Güteklasse III und dies sowohl bei Einstufung nach dem Saprobienindex als auch nach dem Keimgehalt.

Hinsichtlich der Fäkalindikatoren fällt auf, daß sich der Anteil der fäkalcoliformen Keime 1988 gegenüber dem vor 10 Jahren absolut nicht wesentlich verändert hat, während sich das Verhältnis von gesamtciliformen zu fäkalcoliformen Keimen deutlich verschob, von 20 auf 5.

Insgesamt zeigt sich, daß langfristig durchgeführte bakteriologische Untersuchungen sehr wohl geeignet sind, die Entwicklung des Gütezustandes von Gewässern zu beschreiben. Eine Aussage, die angesichts der zentralen Rolle, die Bakterien im Stoffumsatz der Gewässer spielen, nicht überrascht.

Für die Zukunft ist zu hoffen, daß derartige grobquantitative Untersuchungen zum Keimgehalt durch wenig aufwendige routinemäßig durchführbare Untersuchungen zur Stoffwechselaktivität der bakteriellen Biomasse ergänzt werden können.

## 4. Die Geschichte des Rheins und seine Entwicklung in Nordrhein-Westfalen

Der Rhein mit seinem heutigen Einzugsgebiet entstand im wesentlichen erst vor 500.000 Jahren in geologisch junger Zeit. Vor dem Pleistozän war der Alpenrhein einer der Quellflüsse der Donau und floß mit dem Flußsystem Rhone-Aare-Donau ins Schwarze Meer. Im Tertiär mündete der Hochrhein durch die Burgundische Pforte verlaufend ins Mittelmeer.

Mit Beginn des Diluviums wurde dem Rhein infolge der weiteren Absenkung des Rheintalgrabens das gesamte Aaresystem angegliedert. Erst jetzt war das eigentliche Rheintal entstanden. Zwischen Mindel- und Rißeiszeit expandierte das rhenanische System weiter, wobei der Alpenrhein und das heutige Bodenseegebiet von der Donau abgetrennt wurden, so daß beide Stromsysteme fortan voneinander isoliert waren. In dieser Zeit nahm der Bodensee allmählich seine heutige Gestalt an.

So wurde der Rhein zum einzigen Strom, der die Alpen mit der Nordsee verbindet. Auf seiner 1320 km langen Strecke durchfließt er junges Faltengebirge und alte Gebirgsrümpfe, Schichttafeland und Vulkanlandschaften, Hügelländer und Senkungsfelder, Schwemmland und Küstenebene und gibt so die Entwicklung fast der gesamten Erdgeschichte Mitteleuropas wider.

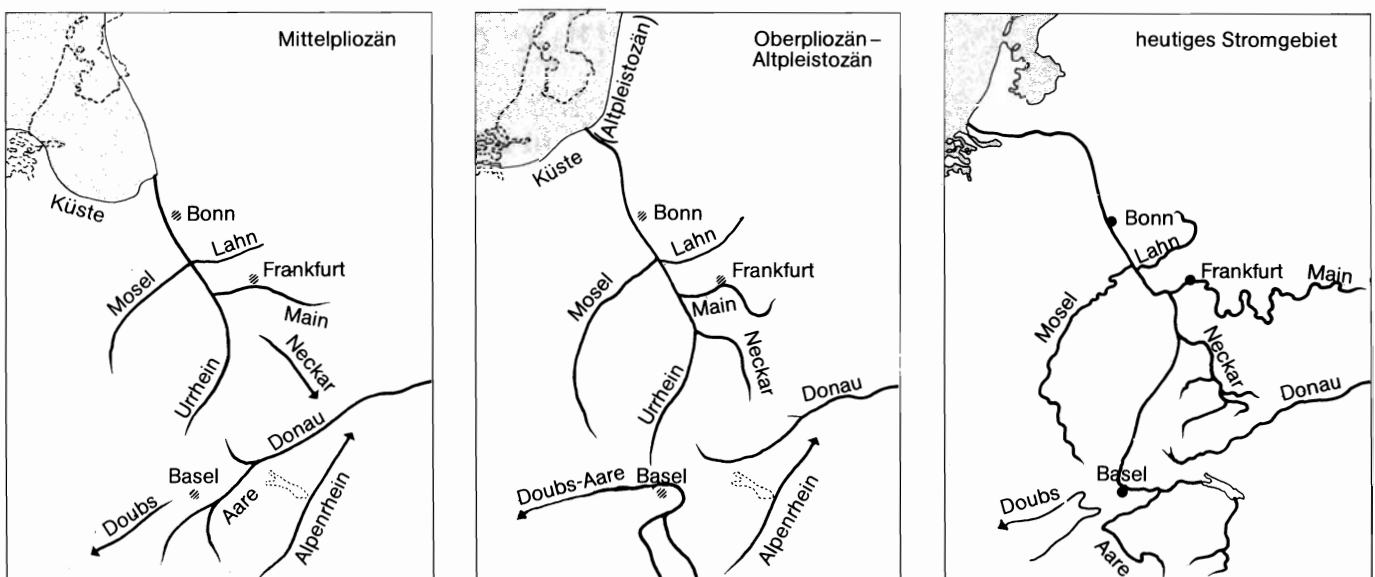
Vor seiner Begradigung floß der Oberrhein von Basel bis zur Murg relativ wild, auf dem weiteren Abschnitt mäandrierend durch die Niederung, umgeben von sehr artenreichen und wuchsfreudigen Auenwäldern in seinem Überschwemmungsgebiet.

Zur Beseitigung von Hochwassernot und zur Gewinnung von Kulturland wurden von 1817 bis 1876 Regulierungsmaßnahmen nach Plänen des Wasserbauingenieurs Tulla durchgeführt. Durch Einbettung des Wildstroms in eine 200 – 240 m breite, eingedeichte Hauptstromrinne und Beseitigung der Mäanderbögen wurde der Rheinlauf erheblich verkürzt, wodurch der Grundwasserspiegel in der Aue, wie beabsichtigt, abfiel.

Die Absenkung des Grundwasserspiegels war jedoch in dem gefällereicheren Stromabschnitt südlich von Hartheim entgegen den Erwartungen so stark, daß die Auenwälder zur Steppenlandschaft verödeten. Dieser Effekt wurde noch verstärkt durch den 1928 – 1956 in Frankreich erbauten Rheinseitenkanal zwischen Hünningen und Fessenheim, der zur Stromgewinnung und Verbesserung der Schiffsverkehrsverhältnisse dient. Nördlich von Hartheim wurde das Ausmaß der ökologischen Schäden durch den Bau des Kulturwehres Breisach (1962 – 1965) abgemildert. Die Fortführung des Rheinseitenkanals bis Straßburg in der Teilkanal- oder Schlingenlösung war aus ökologischer Sicht weniger gravierend, trug jedoch teilweise auch zur Abkopplung des Auewasserhaushaltes von der Wasserführung des Stroms bei. Darüber hinaus verursachte der Kanalbau in seiner Gesamtheit eine verstärkte Tiefenerosion nach der Staustufe Straßburg, eine Erhöhung des Wasserscheitels und eine Beschleunigung der Hochwasserwelle.

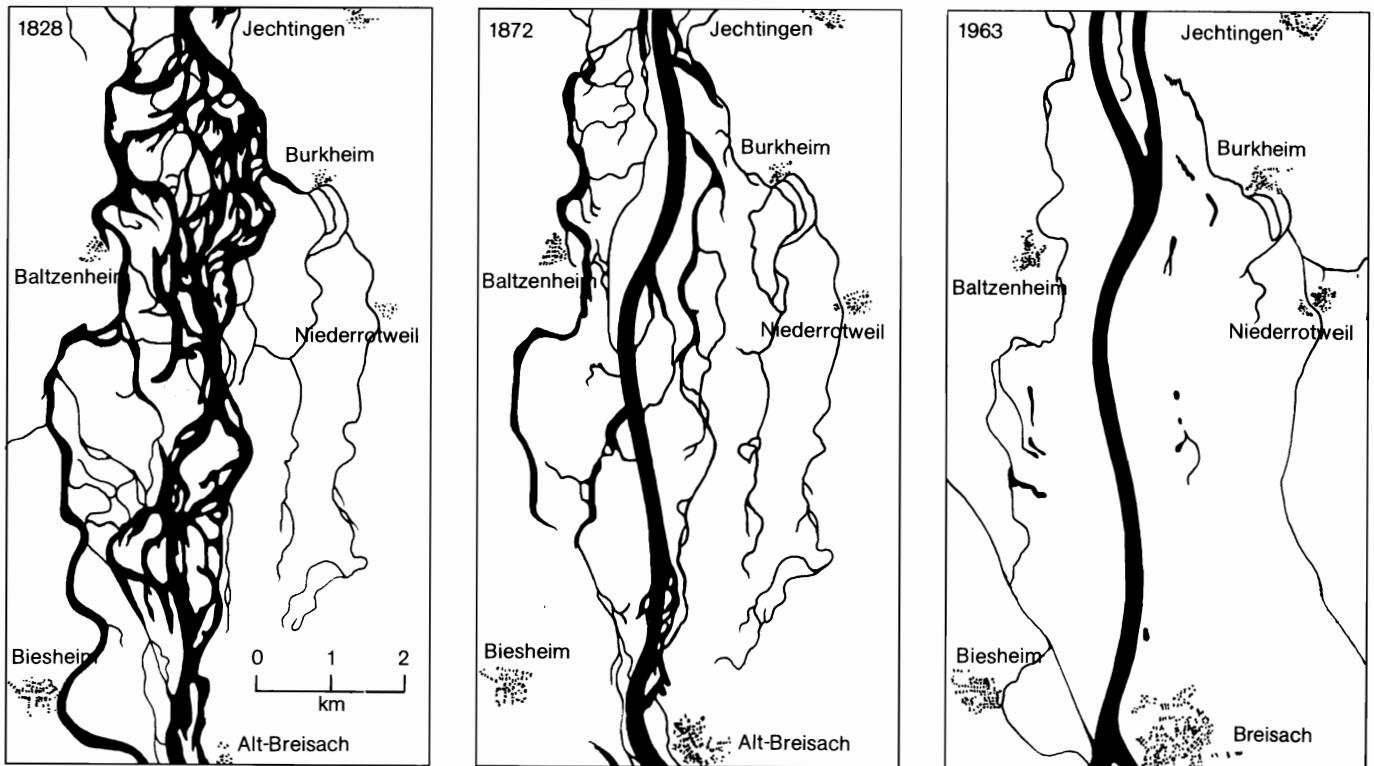
Zukünftig wird beabsichtigt, zumindest streckenweise die Rheinauen als natürlichen Ausbreitungsraum des Flußwassers bei hohen Wasserständen wiederherzustellen.

A 4.0.1: Flußgeschichte des Rheins vom Tertiär bis heute



A 4.0.2: Oberrhein bei Breisach.

1828 vor der Regulierung, 1872 nach der Korrektur durch Tulla und 1963 nach weiterer Kanalisierung



Bei Bingen fließt der Rhein aus dem Oberrheingraben in das Tal des Rheinischen Schiefergebirges. Mit Ausnahme des Neuwieder Beckens ist das Tal sehr eng, insbesondere bei der Loreley, wo der Strom 115 m des hier nur 200 m breiten Tals einnimmt. Nach einer Strecke von 127 km verläßt der Mittelrhein bei Bonn das Siebengebirge und strömt als Niederrhein in nordwestlicher Richtung der Nordsee zu.

Vor 20 Millionen Jahren existierte dieser Rheinabschnitt praktisch noch nicht. Der Urrhein, etwa im Raum Straßburg entspringend, mündete bereits in Höhe Düsseldorfs ins Meer. Durch das zurückgehende Meer verlängerte sich der Niederrhein, bis ihm zur Quartärzeit das von Skandinavien vordringende Eis den Weg versperrte und er weit nach Südwesten ausweichen mußte. Nach Durchbruch der Endmoränenwälle nahm er vor 12.000 Jahren, dem Rückzug der letzten Eiszeit, die Themse als Nebenfluß auf und mündete im Bereich der Doggerbank ins Meer. Der Meeresarm („Kanal“) zwischen England und den Niederlanden entstand erst vor 6.000 Jahren.

Auf gewaltigen Kies- und Sandablagerungen des von ihm selbst und seinen Nebengewässern aufgeschütteten Senkungsgebietes bewegt sich der Niederrhein, vier bis sechs Meter in die letzteiszeitliche Niederterrasse eingetieft, in weiten Mäandern durch die Tiefebene.

Dabei weitet sich sein Flußbett von 300 m in Köln auf 730 m bei mittlerem Abfluß an der niederländischen Grenze. Auf seinem Weg begleiten ihn Hochwasserdämme, die Schutz gegen die ehemals katastrophalen Überschwemmungen bieten und auch Flußbettverlagerungen unterbinden, die in historischer

Zeit mehrfach erfolgt sind und von denen u. a. Städte wie Neuss und Duisburg, einst direkt am Rhein gelegen, betroffen waren.

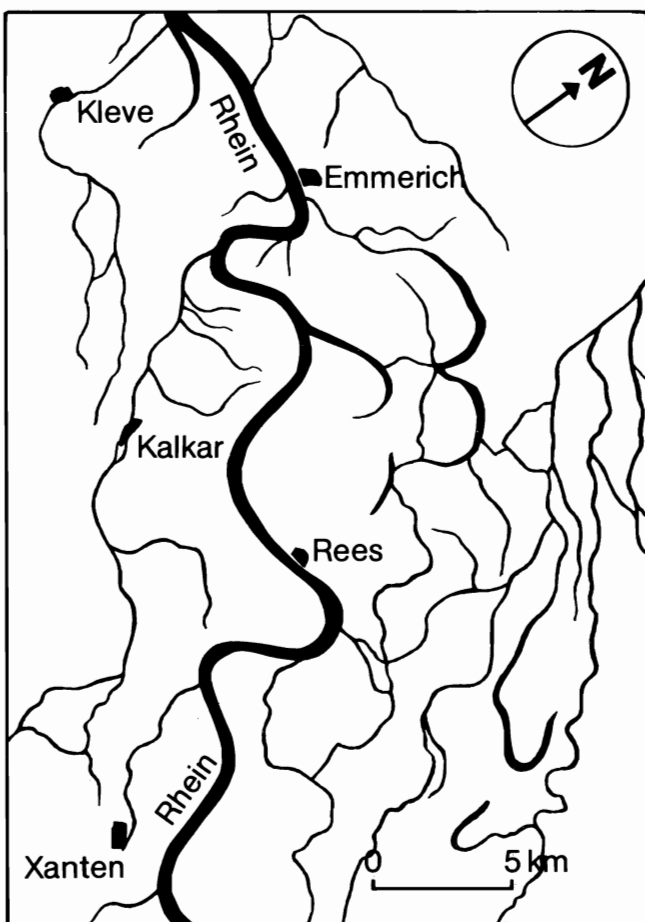
Zwei Kilometer jenseits der deutsch-niederländischen Grenze teilt sich der Strom in Waal (ab Woudrichem Merwede genannt) und Nederrijn (ab Wijk bij Duurstede Lek genannt). Diese beiden Arme bilden zusammen mit der Maas das Rheindelta mit seinen zur Mündung hin sich weiter verzweigenden, untereinander mehrfach in Kontakt stehenden Stromrinnen.

Von besonderer Bedeutung für Wirtschaft und Schifffahrt ist der freie Zugang vom Rhein über Rotterdam zum Meer und umgekehrt. Rotterdam ist mit einem Umschlag von 250 Millionen t der bedeutendste Hafen der Erde, Duisburg mit 55 Mio T Umschlag größter Binnenhafen Europas. Der Rhein, mit einer Beförderungsleistung von über 130 Millionen t berg- und talwärts der wichtigste Binnenwasserweg Europas, verbindet als Großschiffahrtsstraße von Rheinfeldern bis zur Mündung mit seinen schiffbaren Nebenflüssen und abgehenden Kanälen Rohstoff- und Industriegebiete in verschiedenen europäischen Ländern miteinander und mit dem Meer.

Diese tragende Rolle des Rheins als Schifffahrtsweg hängt außer mit politischen Veränderungen in der Vergangenheit (staatliche Flurbereinigung, Wegfall von Zollstationen) und den wasserbaulichen Maßnahmen der letzten 170 Jahre (Begradigung, Kanalisierung und Vertiefung der Fahrrinne) vor allem mit seinem Abflußverhalten zusammen. Bedingt durch die Lage in einem der niederschlagsreichsten Gebiete Europas (im Durchschnitt 900 mm/a; in den Alpen 2.500 mm/a) und durch die topographischen Verhältnisse ergibt sich ein sehr

ausgeglichener Abfluß, der im Winter durch die dann hochwasserführenden Mittelgebirgsflüsse und im Sommer infolge der Schneeschmelze durch die Hochgebirgsflüsse hervorgerufen wird. Dabei werden die naturgemäß großen Wasserschwankungen der Alpenflüsse durch den Bodensee und die Seen des Aaregebiets stark gedämpft. Die sich daraus ergebende sehr ausgeglichene Jahres-Abfluß-Ganglinie vor allem im Mittel- und Niederrhein mit einem Verhältnis von niedrigstem Niedrigwasser und höchsten Hochwasser von 1 : 20 bei Emmerich wird von keinem anderen europäischen Strom auch nur annähernd erreicht. Dadurch konnte der dicht besiedelte, intensiv genutzte Wirtschaftsraum seine vielfältigen Nutzungsansprüche an das Wasser als Transportweg, Stromerzeuger, bei der Ableitung von Schmutz- und Schadstoffen und der Gewinnung von Trinkwasser erfüllen.

A 4.0.3: Niederrhein-Abschnitt mit vielen Nebenarmen um 1670



Zum Teil wurden diese Funktionen schon von den Römern wahrgenommen, die bei der Trinkwasserversorgung einen sehr hohen technischen Stand erreichten. Mit dem Niedergang des römischen Reiches verkümmerten allerdings auch deren Versorgungstechniken, so daß das mittelalterliche Europa auf primitivste Techniken zurückfiel. In dieser Zeit waren Brunnen, Quellen oder Flüsse die einzigen Trinkwasserlieferanten. Die Flüsse mußten gleichzeitig aber auch Abfälle aller Art aufnehmen. Die Expansion der Bevölkerung und damit einhergehend die Bildung der Städte führten zu einer starken Ver-

schmutzung des Trinkwassers, eine der Hauptursachen für das regelmäßige Auftreten schwerer Seuchen.

Mit der Industrialisierung im 19. Jahrhundert kamen zwar auch neue, verbesserte Wasserversorgungstechniken, doch der enorme Wasserverbrauch der Industrie und die ständig wachsende Bevölkerung führten zur Eskalation der Probleme vor allem in den Großstädten.

Auf Initiative der Niederlande wurde 1950 die Internationale Kommission zum Schutze des Rheins gegen Verunreinigung (IKSR) gegründet, in der die Schweiz, Frankreich, Luxemburg, die Niederlande und die Bundesrepublik Deutschland zusammengeschlossen sind. An charakteristischen Stellen vom Untersee bis zum Mündungsdelta wird das Rheinwasser seit 1953 auf seinen physikalisch-chemischen Zustand von den Mitgliedsländern der IKSR untersucht und die Ergebnisse in umfassenden Veröffentlichungen bekanntgegeben.

Die Wasserwerke entlang des Rheins machten bereits 1949 Beobachtungen über die zunehmende Verschlechterung der Uferfiltrate mit zum Teil untragbaren Geschmacksbeeinträchtigungen des daraus gewonnenen Trinkwassers vor allem in Niedrigwasserperioden. Ein erster Erfahrungsaustausch der Rheinwasserwerke des Landes Nordrhein-Westfalen führte 1953 zur Gründung der Arbeitsgemeinschaft Niederrheinischer Wasserwerke mit zunächst 7 Mitgliedern und einer verstärkten Untersuchung der Rheinwasserqualität. 1957 entstand die Arbeitsgemeinschaft Rhein-Wasserwerke e.V. (ARW) bzw. durch Zusammenschluß der Wasserwerke aus der Schweiz, der Bundesrepublik Deutschland, Frankreich und Österreich, die Arbeitsgemeinschaft Wasserwerke Bodensee-Rhein (AWBR). Unter Einbezug der niederländischen Rijncommissie Waterleidingbedrijven (RIWA) entstand 1971 der Dachverband der Internationalen Arbeitsgemeinschaft der Wasserwerke im Rheineinzugsgebiet (IAWR).

1956 wurde die Arbeitsgemeinschaft der Länder zur Reinhaltung des Rheins (Arge Rhein) gegründet, in der die Bundesländer Bayern, Baden-Württemberg, Hessen, Nordrhein-Westfalen, Rheinland-Pfalz und Saarland zusammenarbeiten, mit dem Ziele, die Verschmutzung des Rheins und seiner Nebenflüsse wirksam zu bekämpfen. Nach Schaffung eines einheitlichen Wasserrechts im Jahr 1962 führt die Arge Rhein seit dieser Zeit Wassergütemessungen am Rhein und seinen Hauptnebenflüssen durch. Die in der Arbeitsgemeinschaft zusammengeschlossenen Länder arbeiten in der Deutschen Kommission zur Reinhaltung des Rheins eng mit den zuständigen Bundesministerien zusammen.

Die von allen beteiligten Stellen durchgeführten umfassenden Untersuchungen des Rheins und seiner Nebenflüsse hatten zunächst zum Ziele, die Schwerpunkte der Verschmutzungen zu erfassen, die sich durch die einzelnen kommunalen und industriellen Einleitungen aber auch durch die zunehmende Schifffahrt ergaben. Aufgrund dieser Ergebnisse wurden dann gezielte Gegenmaßnahmen zur Sanierung des Rheins und seiner Nebenflüsse eingeleitet.

Im April 1952 erschien eine erste Bestandsaufnahme<sup>1)</sup> der Gewässerverunreinigungen in NRW (s. Abb. A 4.0.4) und die Ursachen der „Gewässerverödung“. Dieser Bestandsaufnahme folgte Ende 1956 eine erste Denkschrift<sup>2)</sup> (s. Tabelle T 4.0.1), die Maßnahmen zur Bekämpfung der Verunreinigung enthielt und 1962 durch eine 2. Denkschrift<sup>3)</sup> ergänzt wurde (s. Abb. A 4.0.5 und A 4.0.6).

# Gewässerverunreinigungen in Nordrhein-Westfalen

Landesamt für Gewässerkunde  
Düsseldorf

(Bearbeitung 1949-1951)



Der Rhein und seine wichtigsten Nebenflüsse in Nordrhein-Westfalen

Die Daten für die Nebenflüsse sind Mittelwerte aus 1956 und geben die Verhältnisse an der Mündung an

	Rhein bei Honnef   bei Emmerich		Wupper	Ruhr	Emscher	Lippe	Altrhein mit Fossa Eugeniana
1. Niederschlagsgebiet (km²) in NRW	19 500 in NRW		620 <sup>1)</sup>	4500	786 <sup>2)</sup>	4873	157
2. Länge des Flusses (km) in NRW	219 in NRW		119	235	81,5	230	67
3. Abfluß bei mittl. Niedrigwasser (NQ m³/s)	1100   1200		2,8	8,7	11,5	12	1,2
4. hiervon Abwasser in %	nicht ermittelt		83	64	86	64	20
5. Mittel Wasser (MQ m³/s)			17	78	17,1	52	1,8
6. Einwohner im Niederschlagsgebiet in NRW (in 1000)	10 300		752	1500	2560	1250	120
7. Einwohner je km²	515		1120	333	3033	256	600
8. Prozentsatz der Einwohner, deren Abwasser in Kläranlagen behandelt wird			66%	66%	92%	52%	32%
9. davon biologisch			33%	45%	0,4%	46%	21%
10. Jährliche Abwassermenge (Mill. m³)			75	290	313	240	6,76
11. Jährliche Abwassermenge (m³/s)			2,3	9,1	9,9	7,6	0,2
12. Chloride (mg/l)	150	220	57	110	1200	1000	1772
13. Chloride bezogen auf Kochsalz (mg/l)	247	360	90	176	2000	1650	2900
14. Phenole	0,018	0,07	0	0,05	10	0,02	1
15. Gesamthärte	13	15	8,8	8,0	40	24,5	29
16. Sauerstoff vorhanden (mg/l)	7,0	5,1	7,2	9,1	0,5-1,5	5	1,3
17. Sauerstoffzehrung nach 48 Std. (mg/l)	3,9	5,0	4,0	2,0		3,0	
18. Eisen (mg/l)	0,3	1,6	1,1	0,15	0,65	0,6	3,0
19. BSB <sub>5</sub> (mg/l)	10	17	9,6		75	7,5	
20. Ammoniakgehalt (mg/l)	0,87	0,93	12	0,2	50	5	44

<sup>1)</sup> ohne Dhünn

<sup>2)</sup> hierzu 58 km², die unmittelbar in den Rhein entwässern

Tab. T 4.0.1:  
Untersuchungsergebnisse  
des Rheins und seiner  
wichtigsten Nebenflüsse  
in NRW 1956

### 3.1 Physikalisch-chemischer Befund

Im einzelnen ergab sich aus den verschiedenen Untersuchungen:

#### 3.1.1 Farbe, Aussehen, Sichttiefe, absetzbare Stoffe (Anlage 5)

Die Farbe des Rheinwassers war 1959 und 1962 gelblich oder grau getrübt, enthielt bräunliche bis graubraune flockige Schwebstoffe sowie kleinere und größere Pilzflocken. Außerdem waren teilweise starke Schaumbildung, insbesondere durch Detergentien sowie Ölschlieren und Ölfilme an fast allen Meßstellen zu erkennen.

Im Jahre 1959 fiel das ungünstige Aussehen des Rheinwassers an folgenden Probenahmestellen besonders auf:

- a) km 658,6 (linkes Ufer)  
Das Wasser war gelbbraun getrübt und roch stark nach Kadaver.
- c) km 670,35 (linkes Ufer)  
Hier schäumte das Rheinwasser stark, enthielt viel Ölschlieren und hatte einen aromatischen Geruch.
- d) km 671,5 und 672,15 (linkes Ufer)  
Auf der Wasseroberfläche des Rheins waren unter dem Einfluß der Abwassereinleitungen Ölschlieren vorhanden.
- g) km 699,9 (rechtes Ufer)  
Das Rheinwasser war rotbraun getrübt, zeigte eine beachtliche Schaumbildung und roch stark aromatisch.
- h) km 701,4, 702,1 und 703,5 (rechtes Ufer)  
Das Rheinwasser war noch immer bräunlich gefärbt. Auffallend waren bei km 703,5 die Gemüsereste und Fäkalien im Rheinwasser.
- m) km 766,0 (linkes Ufer)  
Im Rheinwasser waren erhebliche Mengen an Öl- und Fettschlieren, ferner Gemüsereste und Fäkalien vorhanden.
- r) km 777,0 (rechtes Ufer)  
An dieser Stelle war der Rhein in einer Breite von ca. 180 m außerordentlich stark verölt. Das Wasser roch stark nach Rohöl und Petroleum.
- s) km 778,95 (linkes Ufer)  
Hier roch das Rheinwasser stark nach Schwefelwasserstoff.
- t) Unterhalb km 782,0  
war der Rhein im ganzen Profil mehr oder weniger stark mit Ölschlieren bedeckt, mit verschiedenartigen Gerüchen behaftet und dunkel gefärbt.
- u) Zwischen km 842,0 und 852,0  
wurde linksseitig auf der Wasseroberfläche des Rheins Schlackensand mit abgetrieben.
- v) Zur Grenze nach Holland hin  
verbesserte sich der Zustand des Rheinwassers wieder.

Insgesamt hatte sich die Sichttiefe im Rheinwasser von 1949 bis 1959 fast um die Hälfte verringert; 1962 waren streckenweise gewisse Verbesserungen gegenüber 1959 festzustellen.

#### A 4.0.5: Physikalisch-chemischer Befund des Rheins 1959 und 1962

Alle drei Schriften wollten die im wirtschaftlichen Aufschwung der 50er Jahre festgestellten zunehmenden Gewässerverschmutzungen und die Maßnahmen zu ihrer Beseitigung aufzeigen.

Die erste Denkschrift enthielt neben der Belastung des Rheins auch schon Vorschläge für konkrete Sanierungsschritte die im Bau von Kläranlagen längs der Rheinschiene bestand.

Die zweite Denkschrift schilderte die Situation sehr eindringlich (s. Abb. A 4.0.5) und zeigte die notwendigen enormen Anstrengungen zur Sanierung des Rheins auf. Ausgehend von 14 kommunalen (mechanischen) Kläranlagen 1956, die nur eine ungenügende Reinhaltung des Rheins bedeuteten, gab es 1962 50 kommunale und 11 industrielle Kläranlagen am Rhein. Diese Anlagen wurden in den 70er Jahren z. T. durch den Bau wirksamerer Zentralkläranlagen ersetzt, z. T. sind weitere neue Kläranlagen hinzugekommen. Insgesamt werden heute mehr als 95 % des Abwassers aus Haushaltungen im Rheineinzugsgebiet in NRW vollbiologisch gereinigt.

Am 1.1.1969 wurde die Landesanstalt für Gewässerkunde und Gewässerschutz (heute Landesamt für Wasser und Abfall NRW) eingerichtet, die sich intensiv mit der Beurteilung des Rheinwassers beschäftigt und auch Vorschläge für mögliche weitere Sanierungsschritte erarbeiten sollte und noch erarbeitet.

In regelmäßigen Berichten wurden die Meßergebnisse veröffentlicht.

1981 wurden diese Berichte durch die jährlich erscheinenden Gewässergüteberichte ersetzt, in denen jetzt die Gewässergüte aller untersuchten Flußläufe aus biologischer und chemisch-physikalischer Sicht wiedergegeben wird.

Daneben werden auch weiterhin noch zu besonderen Ereignissen Sonderberichte herausgegeben, vom Thiodan-Fischsterben 1969 bis zum Sandoz-Unfall 1986.

Dies alles war und ist möglich geworden durch die drei Säulen der Rheinwasseruntersuchung:

- ortsfeste Kontrollstationen an wichtigen Punkten
- mobiler Probenahmeinsatz mit dem Laborschiff
- zentrales Speziallabor für Mikroverunreinigungen.

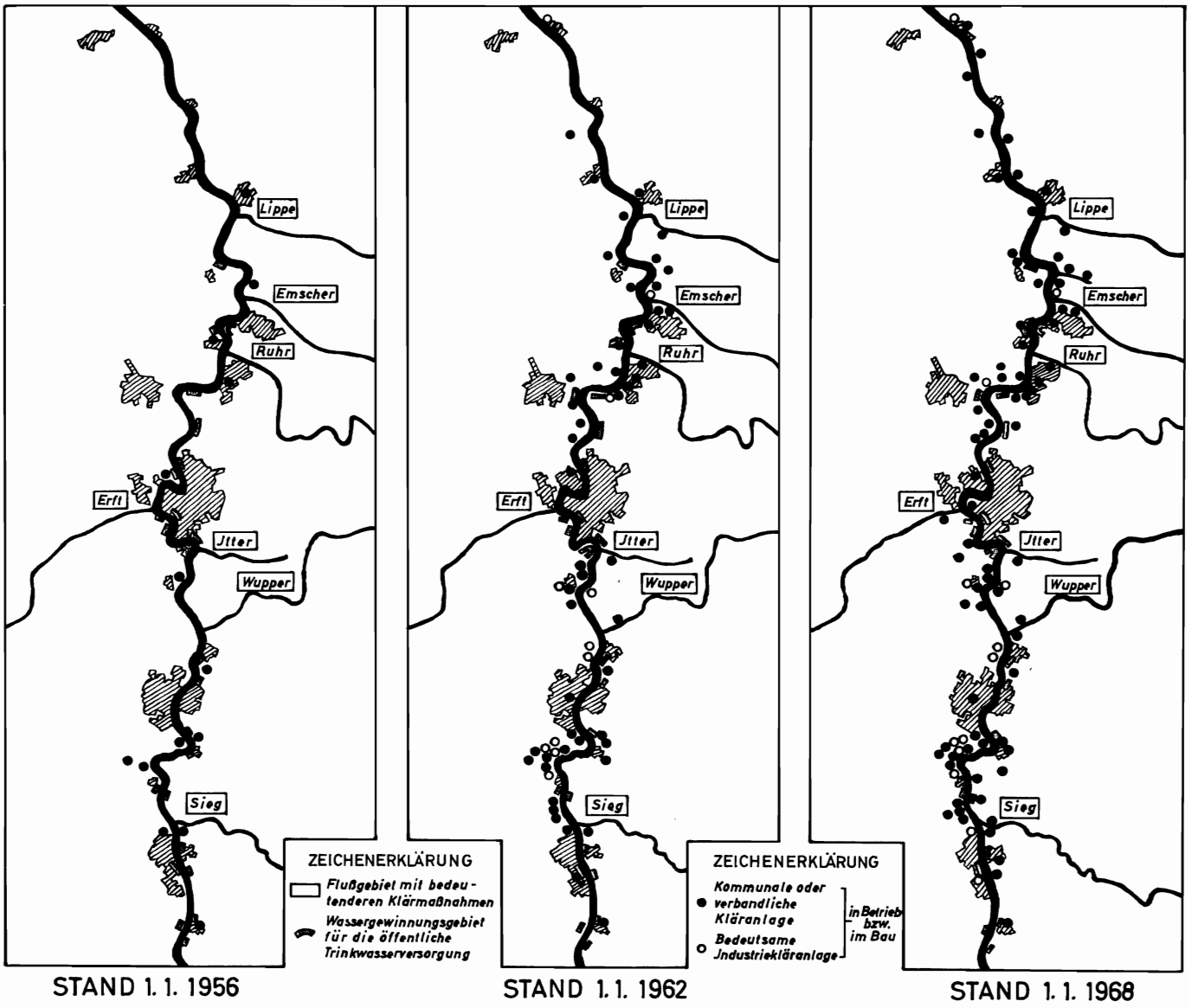
Die Meßkonzeption, die sich zwischen 1969 und 1988 stetig gewandelt hat, wird in den Kapiteln 2 und 5 beschrieben.

<sup>1)</sup> 50 Jahre Gewässerkunde, Beiträge zur Gewässerkunde, herausgegeben von dem Referat Wasserwirtschaft-Gewässerkunde – im Ministerium für Wirtschaft und Verkehr des Landes NRW, Düsseldorf, April 1952

<sup>2)</sup> Die Verunreinigung des Rheins im Lande NRW, Stand Ende 1956, Maßnahmen zu ihrer Bekämpfung, herausgegeben von der Wasserwirtschaftsverwaltung des Landes NRW und der Wasser- und Schifffahrtsdirektion Duisburg

<sup>3)</sup> Die Verunreinigungen des Rheins im Lande NRW (2. Denkschrift, Stand Ende 1962). Der Minister für Ernährung, Landwirtschaft und Forsten des Landes NRW als oberste Wasserbehörde, Düsseldorf 1964)

A 4.0.6: Die Reinhaltung des Rheins in Nordrhein-Westfalen. – Der Bau von Kläranlagen 1956 – 1968





## 5. Meßkonzeption und Analytik

### 5.1 Der Rhein als Ökosystem

Der Rhein ist, wie jedes andere Fließgewässer, ein komplexes Ökosystem. Dieses besteht nicht nur aus dem im Gewässerbett fließenden Wasserkörper, sondern umfaßt auch das vom Wasser beeinflusste Umland. Daher kann man ein Fließgewässer zumindest in drei Teilbereiche untergliedern. Zum **aquatischen Bereich** gehört der Wasserkörper mit dem Gewässerbett und der benetzte Teil des Ufers. Als **amphibischer Bereich** wird die Wasserwechselzone bezeichnet, die zwischen dem Niedrigwasserbett und dem Hochwasserbett liegt. Als **terrestrischen Bereich** bezeichnet man das vom Wasserkörper direkt oder indirekt (über das Grundwasser) beeinflusste Umland, die Gewässeraue, die nur bei starkem Hochwasser überflutet wird.

Jeder dieser drei Bereiche ist durch spezifische abiotische Faktoren (z. B. Chemismus, Untergrundbeschaffenheit, Energiehaushalt) und biotische Faktoren (Zusammensetzung und Aktivität der Lebensgemeinschaften) geprägt, die sich gegenseitig beeinflussen. Gleichzeitig stehen die drei Bereiche auch untereinander in enger Wechselwirkung. So prägt das fließende Wasser (aquatischer Bereich) auch die Beschaffenheit und Struktur des amphibischen und terrestrischen Bereiches, insbesondere bei Hochwasser. Andererseits aber werden das Wasser und die Sedimente durch Eintrag vom Land her beeinflusst.

**Der amphibische Bereich** fällt am Niederrhein in der Regel von Juli bis Oktober trocken. Er besteht aus Kies-, Sand- und Schlammflächen, die Lebensraum für eine spezifische Flora und Fauna sind. Wegen der zur Uferbefestigung ausgebrachten Steinschüttungen und des durch die Schifffahrt verursachten starken Wellenschlages ist diese Lebensgemeinschaft am Niederrhein stark gestört. Auf den Schlammflächen entwickeln sich Algenrasen und auf länger trocken liegenden Flächen entsteht jedes Jahr neu eine lockere Vegetation aus einjährigen Blütenpflanzen. Typische Flußferröhrliche gedeihen am Niederrhein praktisch nicht mehr.

Der amphibische Bereich des Rheins geht außerhalb der Wasserwechselzone in den **terrestrischen Bereich**, die Aue über. Ursprünglich war sie am Niederrhein von dichten Auenwäldern, Lebensraum für eine artenreiche Pflanzen- und Tierwelt bedeckt. Sie sind heute infolge der menschlichen Nutzung bis auf winzige Restbestände (z. B. am Xanthener Altrhein) völlig verschwunden. Durch Bebauung, landwirtschaftliche Nutzung und Abgrabung sind große Teile der Rheinaue zerstört worden. Zudem sind die ehemals weiträumigen Auenflächen durch Deichbauten stark eingeschränkt und vom Rheinwasser abgeschnitten worden. Wesentliche Elemente der Rheinaue sind auch Altarme und Altwasser. Sie sind einerseits eigenständige Stillwasserlebensräume und andererseits durch ihre offene Verbindung zum Strom auch Ruhe- und Rückzugsgebiete für viele Tiere. Durch das Vordringen des Menschen in die Aue sind die Altgewässer entweder inzwischen zerstört oder in ihrer Existenz z. B. durch Eutrophierung und Verschlammung stark bedroht. Die durch Abgrabung entstandenen Baggerseen können diese wertvollen Lebensräume nicht bzw. nur unzureichend ersetzen.

#### Aquatischer Bereich

Der vorliegende Bericht berücksichtigt ausschließlich den aquatischen Bereich des Rheins. Dieser umfaßt den „fließenden Wasserkörper“ und das Gewässerbett als wesentliche Lebensräume. Die Zusammensetzung der Biozöosen und ihre Stoffwechselaktivität hängt von einer Vielzahl abiotischer und biotischer Faktoren ab. Von entscheidender Bedeutung sind

- die Beschaffenheit des Wassers (Nährstoffe, Sauerstoff, Schadstoffe),
- die Licht- und Temperaturverhältnisse,
- die Fließgeschwindigkeit und die Strömungsverhältnisse (Turbulenz) sowie die sich daraus ergebende Stabilität der Sedimente.

Für die ortsfesten Organismen ist das Vorhandensein geeigneter Siedlungsflächen (Substrate) entscheidend wichtig. Entsprechend dem Jahresgang der Licht- und Temperaturverhältnisse weisen sie bezüglich ihrer Dichte und Aktivität einen deutlichen Jahresgang auf.

Der nordrhein-westfälische Abschnitt des Niederrheins läßt sich aufgrund seiner Uniformität natürlicherweise nicht in biologische Zonen gliedern. Gravierende Unterschiede in der Besiedlung gleichartiger Substrate sind praktisch nur durch Belastung und Verunreinigung des Wassers verursacht.

Der Niederrhein weist als Substrate vor allem Schotter- und Kiesablagerungen und die Steinquader der Uferbefestigungen und Bühnen auf. Im Strömungsschatten der Bühnen und in Hafengebieten lagern sich auch Feinsedimente (Sand und Schlack) ab. Wegen der hohen Fließgeschwindigkeit des Rheins werden die Schotter- und Kiesflächen im Hauptstrom häufig umgelagert und sind daher besiedlungsfeindlich. Demgegenüber sind die Steinschüttungen im Uferbereich zwar lagerungsstabil und bieten mit ihrem Hohlraumssystem zahlreiche strömungsgeschützte Siedlungsflächen für Organismen, doch führen sie zu einer starken Uniformität der Biotopstruktur. Die Steine werden an ihrer Oberseite vor allem von Grünalgen, Kieselalgen und Blaualgen besiedelt. Auf und zwischen den Steinen leben Tiere, die sich an das Leben in der Strömung durch Haft- und Saugvorrichtungen angepaßt haben, wie z. B. die Mützenschnecke *Ancylus*, die Larven der Zuckmücke *Rheotanytarsus* und der Köcherfliege *Hydropsyche*. Die strömungsgeschützten Unterseiten der Steine werden von zahlreichen Kleintieren, wie Strudelwürmern, Egel, Moostierchen, Schwämmen, Schnecken, Krebstieren und Insektenlarven besiedelt. Sie spielen als Fischnährtiere im Nahrungsnetz des Rheinökosystems eine wichtige Rolle. Feinsedimente werden von Würmern, Insektenlarven und Großmuscheln besiedelt. Auch das Hohlraumssystem unterhalb der Gewässersohle gehört zum Lebensraum vieler Kleintiere und spielt deshalb ebenfalls eine bedeutende Rolle.

Während in kleineren Fließgewässern das Gewässerbett als Lebensraum dominiert, tritt bei großen Strömen wie dem Rhein der Wasserkörper stark in den Vordergrund. Dieser wird von einer Vielzahl im Wasser schwebender Organismen (Plankton) besiedelt. Unter ihnen sind zwei große Gruppen für den Stoffhaushalt des Gewässers von entscheidender Bedeutung: das pflanzliche Plankton (Phytoplankton) und die Bakterien. Das Phytoplankton des Rheins besteht aus mikroskopisch kleinen Algen. Diese sind in der Lage, aus anorga-



nischen Stoffen unter Ausnutzung der Sonnenenergie organische Substanz aufzubauen. Das Phytoplankton des nordrhein-westfälischen Rheinabschnittes zeichnet sich durch eine sehr hohe Individuendichte aus. Es hat seinen Ursprung in vom Rhein und seinen Nebenflüssen durchströmten Seen, den Stauhaltungen des Oberrheins und den gestauten Nebengewässern (Neckar, Main, Mosel). Aufgrund des hohen Nährstoffgehaltes des Wassers kann sich das Plankton stark vermehren. Es spielt im Stoffhaushalt des Niederrheins eine wichtige Rolle als Sauerstoffproduzent in den hellen Tagesstunden und als Produzent organischer Substanz, die niederen Tieren als Nahrung dient. In den Nachtstunden können allerdings auch die Algen nur atmen, d. h. Sauerstoff verbrauchen.

Die zweite bedeutsame Organismengruppe, die den Wasserkörper des Rheins besiedelt, stellen die Bakterien dar. Aufgrund ihrer hohen Stoffwechselaktivität und schnellen Vermehrungsrate spielen sie im Naturhaushalt beim Abbau organischer Substanz eine herausragende Rolle. Durch ihre physiologische Vielseitigkeit und Flexibilität sind sie in der Lage, Lebensräume zu besiedeln, die anderen Organismen verschlossen bleiben. Bakterien sind an den Kreisläufen der Lebelemente Kohlenstoff, Stickstoff, Schwefel und Phosphor in Ökosystemen maßgeblich beteiligt. Sie sind die wesentlichen Träger der Selbstreinigung des Gewässers.

### **Saprobie-Trophie**

Als Folge der Einleitung von biologisch leicht abbaubarer organischer Substanz erfolgt die Dekomposition, d. h. der Abbau dieser Substanzen. Sie wird vor allem durch Bakterien, Pilze und Urtierchen bewirkt. Dabei wird Sauerstoff verbraucht. Die Intensivität dieser heterotrophen Aktivität wird Saprobie genannt. Entsprechend den unterschiedlichen Intensitäten der Saprobie, gekennzeichnet durch Unterschiede des Sauerstoffgehaltes und der Anwesenheit giftiger Abbauprodukte wie z. B. Schwefelwasserstoff, können entsprechend angepaßte Lebensgemeinschaften existieren. Darauf beruht das Saprobien-system.

Nach Abbau der organischen Substanz bleiben als unausweichlicher Rest höhere Konzentrationen an Phosphor und Stickstoff im Wasser zurück. Sie bilden die Grundlage dafür, daß unter sonst völlig unveränderten Umweltbedingungen wie z. B. Strömungs- und Lichtverhältnisse eine Verstärkung der pflanzlichen Produktion eintritt. Dieser Vorgang wird Eutrophierung genannt, entsprechend der Definition der Trophie als Intensität der Primärproduktion. Je nach Gewässertyp kann sich Eutrophierung als Zunahme der makrophytischen Vegetation oder als Zunahme des Phytoplanktons äußern. In kleinen Fließgewässern sind es vor allem Wasser(blüten)pflanzen und Fadenalgen, die u. U. den Abfluß behindern, die Unterhaltung erschweren und beim plötzlichen Absterben sogar den Sauerstoffhaushalt belasten können.

In großen oder gestauten Fließgewässern äußert sich Eutrophierung als starke Planktonvermehrung. Da auch Massentwicklungen von Planktonalgen nachteilige Folgen für den Sauerstoffhaushalt haben können, z. B. bei plötzlichem Absterben nach Gewittern, spricht man als Folge der Eutrophierung oft von Sekundärverunreinigungen. Sie spielen heutzutage vielfach eine größere Rolle als die Primärverunreinigung durch ungereinigte Abwässer, zumal Nährstoffe in hohem Maße unabhängig von Abwässern in die Gewässer gelangen.

## **5.2 Aufbau eines umfassenden Gewässermonitorings**

Die aus der Gewässerüberwachung (Monitoring) gewonnenen Daten dienen der Formulierung von konkreten Gütezielen und der Kontrolle ihrer Einhaltung. Am Rhein stehen

- der Schutz der Rohwassergewinnung,
- der Schutz des Ökosystems,
- der Schutz der fischereilichen Nutzung hinsichtlich des Artenspektrums und der Akkumulation von Schadstoffen in Fischen,
- der Schutz der Freizeitnutzung (z. B. Wassersport)

im Vordergrund. Daneben ist die „Sedimentnutzung“ zu nennen. Vor allem in den Niederlanden, aber auch in den Häfen von NRW muß Sediment ausgebaggert werden, um die Schifffahrt zu gewährleisten. Die Frage nach dem Verbleib der gebaggerten Sedimente stellt sich daher besonders scharf im niederländischen Rheinabschnitt. Hier spielt die Qualität des Sediments für Nutzung bzw. Deponierung eine große Rolle. Die Sedimentqualität ist natürlich auch für die Flußbauen von hoher Bedeutung, da beim Hochwasser mitgerissene Schwebstoffe im Bereich der Überschwemmungsflächen sedimentieren und hierdurch langfristige Beeinträchtigungen für die landwirtschaftliche Nutzung zu befürchten sind.

Die routinemäßige Untersuchung und Überwachung von Oberflächengewässern hat sich grundsätzlich an den Schutzzielen für die betreffenden Gewässer auszurichten. Durch die Nutzung des Rheins als Vorfluter für Abwassereinleitungen spielt der Zusammenhang zwischen Emission und Immission eine entscheidende Rolle für die Qualität des Rheinwassers und für Maßnahmen zu seiner Verbesserung. Insofern muß jedes Monitoring am Rhein den Zusammenhang zwischen Rheinwasserqualität und Schadstoffquellen im Auge behalten. Die Einleiter werden von den Staatlichen Ämtern für Wasser und Abfallwirtschaft NRW in unregelmäßigen Abständen kontrolliert, so daß Emissionsabschätzungen in begrenztem Umfang möglich sind. Andererseits ist mit stoßartigen Einleitungen, z. B. bei Störfällen und Unfällen in Betrieben, unerlaubter Reinigung von Schiffen usw. zu rechnen, die nur im Rahmen einer intensiven Gewässerüberwachung erkannt und verfolgt werden können.

Ein Fluß mit derartig vielseitigen und zum Teil erheblich konkurrierenden Nutzungen wie der Rhein bedarf der intensiven Überwachung. Hierbei sind kurzfristige Veränderungen, die praktisch nur die Phasen Wasser und Schwebstoff beeinflussen können, von langfristigen Veränderungen zu unterscheiden, die außerdem Einfluß auf die Qualität des Sediments und Akkumulationsvorgänge in Lebewesen haben können. Sowohl kurzfristige wie langfristige Veränderungen der Wasserqualität können im übrigen das gesamte Ökosystem beeinflussen.

### **Probleme bei der Aufstellung von Meßprogrammen**

Wenn man Meßprogramme im Sinne der o. g. Schutzziele aufstellt, so wird man mit einer großen Zahl von Problemen konfrontiert, die es zu lösen gilt.

1. Zunächst ist die hohe Zahl möglicher Kontaminanten zu nennen. Die Chemikalien können durch gezielte und kontinuierliche Abwassereinleitungen in den Strom gelangen, dann sind zumindest die Hauptkomponenten bekannt und in ihrer Emissionskonzentration begrenzt. Daneben sind aber diffuse Abwassereinleitungen, Einschwemmung über Niederschläge und Unfälle zu nennen. Es gilt daher, hinsichtlich der zu analysierenden Parameter eine Strategie zu entwickeln, die dem „chemischen Stoffzoo“ gerecht wird.
2. Aufgrund der beträchtlichen Wasserführung des Rheins mit etwa 2.000 m<sup>3</sup>/s im Jahresmittel und einer Schwankungsbreite von < 1.000 – 10.000 m<sup>3</sup>/s im nordrhein-westfälischen Abschnitt werden eingeleitete Stoffe erheblich verdünnt. Schadstofffrachten von einigen Tonnen pro Jahr können auch beim heutigen Stand der Analysetechnik nicht sicher erfaßt werden. Bei konstanter Konzentration eines Schadstoffs von z. B. 0,1 µg/l ergibt sich rechnerisch eine Fracht von rund 7 t pro Jahr.
3. Die Möglichkeiten der Bilanzierung von Schadstoffen sind weiterhin durch Austauschvorgänge zwischen Wasser und Luft und durch die Einstellung von Gleichgewichten zwischen den Kompartimenten Wasser, Schwebstoff, Sediment und Organismen erschwert. Diese Gleichgewichtseinstellung ändert sich in Abhängigkeit von Parametern wie Wasserführung und Temperatur; die Einstellung der Gleichgewichte erfordert im übrigen z. T. erhebliche Zeit, so daß etwa im System Wasser/Schwebstoff innerhalb der nordrhein-westfälischen Fließstrecke eine Gleichgewichtseinstellung nicht erfolgen wird.
4. Bei der Beprobung des Rheins ist die Fahnenbildung zu beachten. Einleitungen in den Rhein – seien es Nebenflüsse oder Abwässer – lassen sich oft über viele Kilometer am jeweiligen Uferend verfolgen, so daß eine Probeentnahme in der Mitte des Stroms auf keinen Fall repräsentativ für den Gesamtstrom ist. Bei normalem Wasserstand ist davon

auszugehen, daß Einleitungen aus dem Raum zwischen Düsseldorf und Duisburg selbst an der Niederländischen Grenze noch nicht vollständig mit dem Strom vermischt sind.

Daher muß in Meßprogrammen nach der Art des zu untersuchenden Kompartiments jeweils eine spezifische Beprobungs- und Analysenstrategie entwickelt werden. Im folgenden werden die Grundlagen der Meßprogramme für

- die zeitnahe Überwachung der Wasser/Schwebstoff-Phase,
- die langfristige Überwachung der Wasser/Schwebstoff-Phase
- die Schwebstoffe,
- die Sedimente,
- die Organismen,
- die Akkumulation von Schadstoffen in Fischen

beschrieben.

### Verknüpfung von Schutzzielen und Meßprogrammen

In der Tabelle 5.2.1 findet sich eine Verknüpfung der schutzbedürftigen Nutzungen mit den dafür jeweils aussagefähigen Meßprogrammen. Die zeitnahe Kontrolle (siehe Abschnitt 2.2.2), bei der im wesentlichen ein Screening auf organische Mikroverunreinigungen und toxische Wirkung erfolgt, dient vor allem dem Schutz der Rohwassergewinnung; gleichzeitig können sich daraus Aufschlüsse für mögliche kurzfristige Schäden am Ökosystem ergeben. Diese Messungen werden nur an drei strategisch wichtigen Punkten im Rhein – Wasserkontrollstationen Süd, Mitte (im Bau) und Nord – vorgenommen. Um bei nicht gemeldeten Störfällen im Rhein auf Emittenten rückschließen zu können, werden ab 1989 in weiteren sieben automatisch arbeitenden Stationen in den Nebenflüssen Rückstellproben entnommen. Außerdem wird den Ein-

Tab. T.5.2.1 Zusammenhang zwischen Fragestellung und zu untersuchenden Kompartimenten im aquatischen System; X = geeignet, (X) = bedingt geeignet

	Schutzbedürftige Nutzungen					Ermittlung von Einleitern (bei Störfällen)	Bilanzierung
	Rohwassergewinnung	Öko-System	Fischerei	Landwirtschaft im Überschwemmungsgebiet	Baden, Wassersport		
Wasserphase							
– Zeitnahe Kontrolle	X	X				X	(X)
– Untersuchung mehrfach jährlich	(X)	X	X		X		X
– fließende Welle						(X)	X
Schwebstoff	(X)	X		X			X
Sediment	(X)	X		X		(X)	
Fische							
– Akkumulationstest		X	X				
– Verzehrsmöglichkeitanalyse			X				

leiten von Abwässern mit gefährlichen Stoffen sukzessive die Rückstellung von Proben im wasserrechtlichen Bescheid zur Pflicht gemacht.

Während bei der zeitnahen Kontrolle nur dann eine Identifizierung und Quantifizierung von Schadstoffen erfolgt, wenn sich Auffälligkeiten ergeben (siehe Abschnitt 2.2.2) werden bei der mehrmals jährlich stattfindenden Untersuchung an diesen und weiteren Meßpunkten (siehe Abb. A 2.2.1) ca. 300 Substanzen quantitativ bestimmt und außerdem zahlreiche biologische Untersuchungen durchgeführt. Hieraus ergeben sich auch die Grundlagen für eine Bilanzierung von Schadstoffen. Eine Verbesserung der Bilanzierungsmöglichkeiten bei Salzen, bei Pflanzennährstoffen, zum Teil auch bei Spurenverunreinigungen, liefert die Untersuchung der fließenden Welle. Während die o. g. Untersuchungen bei unterschiedlichen Abflußverhältnissen durchgeführt werden, und daher bei einer solchen Untersuchungskampagne kein einheitliches Bild des Rheins entsteht, können Untersuchungen in der fließenden Welle sehr präzise Aufschluß über Einleitung und Verbleib von Stoffen zu einer gegebenen Abflußsituation erbringen.

Bei der Untersuchung von Wasserproben wird der Schwebstoffanteil im allgemeinen miterfaßt. Für bestimmte Zwecke – insbesondere für die Bilanzierung und für Fragen der Nutzung von Flußauen – ist es sinnvoll, den Schwebstoff getrennt zu erfassen. Seit 1988 sind in den Wasserkontrollstationen ortsfeste Durchlaufzentrifugen installiert, die die Abtrennung der Schwebstoffe gewährleisten.

Sedimente stellen sozusagen das Gedächtnis der Wasserphase dar; bei anreicherungsfähigen Stoffen (siehe dazu Abschnitt 2.3) lassen sich Belastungsschwerpunkte durch Einleitungen im allgemeinen sehr deutlich erkennen. Die Entwicklung der Sedimentbelastung ist für die langfristige Einschätzung der Gewässerqualität von hoher Bedeutung. Aufgrund der regional sehr unterschiedlichen Qualität von Gewässersedimenten ist eine Vielzahl von Untersuchungsstellen im Sediment-Meßprogramm erforderlich (siehe Abb. A 2.2.1). Die Probenahme und Untersuchung von Sedimenten stößt insofern noch auf besondere Probleme, da sich Sedimente in unterschiedlichen Schichtstärken durch Hochwasser ab- und umlagern. Zum anderen variiert die Korngrößen-Zusammensetzung der Sedimente an den verschiedenen Probenahmepunkten, so daß eine einheitliche Bezugsgröße für die Bestimmung von Inhaltsstoffen im Sediment gefunden werden mußte (siehe Abschnitt 2.3).

Fische und andere Lebewesen können Schadstoffe akkumulieren. Dadurch kann es einerseits zu Anreicherungen im Nahrungsnetz bis zum Menschen hin kommen<sup>1)</sup>, andererseits können diese Schadstoffbelastungen auch zu chronischen und subchronischen Schädigungen der Fische führen. Während die Frage der Verzehrbarkeit von Fischen nicht vom LWA überprüft wird<sup>2)</sup>, ist ein Akkumulationstest mit Standardfischen wichtig für Erkenntnisse über die Belastung des Ökosystems. Hierfür werden seit Ende 1987 Fische in entsprechenden Versuchsanlagen in der Wasserkontrollstation Bad Honnef gehalten und in bestimmten Abständen unter-

sucht. Um ein Maß für die Schadstoffakkumulation in Rheinischen zu erhalten, werden weitere Fische in Testbecken mit Trinkwasser gehalten.

Aus der ortsfesten Besiedlung der Ufer und Sohle mit niederen Tieren wird der Saprobienindex ermittelt. Er dient der Charakterisierung des Ökosystems und ist die klassische Methode zur Bestimmung der Gewässerqualität (siehe Abschnitt 3.5). Art und Häufigkeit verschiedener Wasserorganismen sind ein Spiegelbild der integralen Güte des Gewässers, da sich diese Lebensgemeinschaft den jeweiligen Verhältnissen im Gewässer anpaßt und insbesondere auf die ungünstigsten, biologisch wirksamen Situationen reagiert.

### Auswahl von Analysenparametern

Hinsichtlich der chemischen Charakterisierung eines Gewässers sind zunächst die klassischen Qualitätsparameter pH-Wert, Sauerstoffgehalt, Temperatur, Leitfähigkeit, Gehalt an Neutralsalzen, Gehalt an Nährstoffen, Säure-Basekapazität, Härte usw. zu untersuchen. Hierzu gehören ferner Gruppenparameter wie der chemische Sauerstoffbedarf und der biochemische Sauerstoffbedarf.

Unter der Vielzahl von Schadstoffen, die in der Wasserphase oft erst unterhalb 1 ppb (1 µg/l) nachgewiesen werden können, ist eine Auswahl für die Quantifizierung zu treffen. Diese orientiert sich

- an der jeweiligen Verteilung der Substanzen zwischen Wasserphase, Feststoffphase und Organismen
- an den meist noch unzureichenden Kenntnissen über ihre Toxizität, Ökotoxizität und Persistenz
- an der Analysierbarkeit der Substanzen.

Schwermetalle, insbesondere die nicht essentiellen Elemente Cadmium, Blei und Quecksilber, müssen in Wasser und Sediment erfaßt werden. Die Akkumulation in Fisch spielt vor allem bei organischen Metallverbindungen, z. B. Dimethylquecksilber, eine Rolle.

Bei den organischen Verbindungen läßt sich das Verteilungsgleichgewicht zwischen Wasser- und Feststoffphase über den Verteilungskoeffizient  $K_p$  für den Stoff  $p$  definieren

$$K_p = \frac{C_p \text{ (Feststoff)}}{C_p \text{ (Wasser)}}$$

Er korreliert für eine bestimmte Verbindung mit dem Prozentsatz an organisch gebundenem Kohlenstoff in Wasser und Schwebstoff, wobei  $c_{oc}$  den Anteil des Schwebstoffs an organischem Material darstellt.

$$K_p = c_{oc} \cdot K_{oc}$$

Nährungsweise läßt sich  $K_{oc}$  über den Octanol-Wasser-Verteilungskoeffizienten,  $K_{ow}$ , der organischen Substanzen abschätzen, beispielsweise nach folgender Beziehung:

$$\log K_{oc} = \log K_{ow} - 0.21$$

Es läßt sich hochrechnen, daß unterhalb von  $K_{ow}$ -Werten von  $10^4$ , entsprechend  $p_{ow} = \log K_{ow} = 4$ , keine relevante An-

<sup>1)</sup> Hierfür gelten die lebensmittelrechtlichen Vorschriften.

<sup>2)</sup> Entsprechende Untersuchungen führen die nach LMBG zuständigen Stellen durch.

reicherung im Schwebstoff feststellen lassen wird, da das Verhältnis Schwebstoff/Wasser in einer Größenordnung von 30 mg/l liegt.  $K_{ow}$  ist im übrigen eng mit der Wasserlöslichkeit verknüpft.

Schlecht wasserlösliche Substanzen neigen auch zu einer Anreicherung in Organismen; der Biokonzentrationsfaktor BCF für das System Wasser/Fisch läßt sich über

$$BCF = \frac{C_p \text{ (Fischfett)}}{C_p \text{ (Wasser)}} \sim K_{ow}$$

abschätzen, wobei zwei Voraussetzungen erfüllt sein müssen: Zum einen muß die Substanz ausreichend persistent sein, um im lebenden Organismus zu akkumulieren. Zum anderen gilt die Korrelation  $K_{ow}/BCF$  für Moleküle ab einer gewissen Größe offenbar nicht mehr. So wird z. B. Hexachlorbenzol in geringerem Ausmaß akkumuliert als man aufgrund seines  $p_{ow}$  erwarten würde. Von Bedeutung ist ferner die Flüchtigkeit einer Substanz; so gasen Substanzen wie Chloroform und Tetrachlorethen relativ schnell aus, was u. a. bei Unfällen in der Bilanzierung beachtet werden muß.

Die entsprechenden Daten finden sich für eine Reihe von Stoffen in Tab. T 5.2.2; man kann erkennen, daß im Rahmen der Meßprogramme für Sedimente und Fische positive Befunde für Substanzen mit  $p_{ow} < 4$  bzw.  $BCF < 100$  nicht zu erwarten sind.

Neben den gezielten Stoffanalysen empfiehlt es sich, in allen Umweltkompartimenten Hauptkomponentenanalysen mit

Hilfe der Massenspektrometrie durchzuführen, um wichtige unbekannte Stoffe zu identifizieren, die im Rahmen der üblichen Analytik nicht quantifiziert werden.

Auch diese Verfahren haben ihre Grenzen. So werden etwa mit dem Summenparameter AOX (adsorbierbare organische Halogenverbindungen) wesentlich mehr Stoffe erfaßt, als in der Einzelsubstanzanalytik identifizierbar sind. Erkenntnislücken bestehen insbesondere bei polaren Verbindungen, die allerdings meist nicht akkumulieren.

Eine ganz andere Rolle spielen in diesem System die Biotests. Mit dem Strömungsfischtest und dem dynamischen Daphnientest hat man kontinuierlich arbeitende Meßsysteme, die eine subletale Toxizität anzeigen können. Treten derartige Signale auf (siehe Abschnitt 2.2.2), so muß versucht werden, die toxischen Komponenten zu identifizieren. Beide Systeme werden im Rahmen der zeitnahen Gewässerüberwachung eingesetzt.

Radioaktive Isotope verteilen sich je nach den physikalisch-chemischen Eigenschaften der jeweiligen Elemente in den Umweltkompartimenten. Während für die zeitnahe Überwachung die Erfassung von summarischen Meßgrößen ausreichend ist, müssen in größeren Abständen wichtige Isotope wie Cs-137, Co-60, J-129/131, Sr-89/90 in Wasser, Sediment und Fisch überprüft werden. Durch die gleichzeitige Durchführung der Emissionsüberwachung kerntechnischer Anlagen, für die das LWA in NRW zuständig ist, besteht die Möglichkeit zur Durchführung abgestimmter Immissions-Emissions-Programme (siehe Abschnitt 2.2.4).

Tab. T 5.2.2 Dampfdruck (p), Löslichkeit (S), Oktanol-Wasserkoeffizient ( $P_{ow}$ ) und Biokonzentrationsfaktor (BCF) für einige beispielhafte Stoffe

	p [h Pa]	S [mg/l]	$P_{ow}$	BCF
Trichlormethan	213	8000	1,97	
Tetrachlorethen	19	150	2,60	0,5 (Forelle)
1,2-Dichlorethan	81	8690		
1,4-Dichlorbenzol	0,8	49	3,39	210 (Forelle)
Hexachlorbenzol	$1,5 \times 10^{-5}$	0,006	6,18	1160–3740
2,5,2',5'-Tetrachlorbiphenyl		0,016	3,91	11900 (Gambusia affinis)
DDT	$2,5 \times 10^{-7}$	0,0032	6,19	200–40000
Pentachlorphenol	$1,5 \times 10^{-4}$	14	5,01	475 (Goldfisch)
Trichloressigsäure	1,3 (5°C)	13000	0,1–1,96*	
Phenol	0,3	82000	1,46	
Benzol	101	1780	2,13	~ 10
2,4-Dinitrophenol		5600	1,51	
Anilin	0,4	34000	0,90/0,98	
2-Chloranilin			1,90	
EDTA	zersetzt sich oh. 240°C	< 1000 <sup>a)</sup> > 90000 <sup>b)</sup>		
Atrazin	$4 \times 10^{-7}$	70		3–10
2,4-Dichlorphenoxyessigsäure		890	2,81	
Diuron	$4,1 \times 10^{-6}$	42		3–10
Benzo(a)pyren		0,003		70**

Alle Angaben für 20°C, sofern nicht anders angegeben (außer BCF)

\* berechnet    a) Säure    b)  $Na_4$ -Salz    \*\* Salmo Salar, Erc

## 5.3 Untersuchungsmethoden

### 5.3.1 Chemische Analytik

#### 5.3.1.1 Analysenverfahren zur Untersuchung von Oberflächenwasser

Tabelle T 5.3.1: Physikalisch-chemische Parameter der Rheinüberwachung

Parameter	Analysenverfahren	Stand	Untere Anwendungsgrenze*
1 Wassertemperatur	DIN 38 404-C4	Dezember 1976	–
2 pH-Wert	DIN 38 404-C5	Januar 1984	–
3 Elektrische Leitfähigkeit	DIN 38 404-C8	September 1985	10 $\mu$ S/cm
4 Sauerstoffgehalt	DIN 38 408-G22	November 1986	0,1 mg/l
5 Chlorid	DIN 38 405-D1-2	Dezember 1985	5 mg/l
6 Sulfat	DIN 38 405-D5	Januar 1985	5 mg/l
7 Nitrat-Stickstoff	Photometrisch mit Salicylat	siehe: Die Untersuchung v. Wasser, E.Merck, Darmst. 12. Auflage, S. 120	0,05 mg/l
8 Nitrit-Stickstoff	DIN 38 405-D10	Februar 1981	0,005 mg/l
9 Ammonium-Stickstoff	DIN 38 406-E5	Oktober 1983	0,03 mg/l
10 Gesamtphosphat-P	DIN 38 405-D11	Oktober 1983	0,015 mg/l
11 Organischer Kohlenstoff, gesamt (TOC)	DIN 38409-H3	Juni 1983	0,1 mg/l
12 Biochemischer Sauerstoffbedarf (BSB <sub>5</sub> )	DIN 38 409-H51 (ohne ATH-Zusatz)	Mai 1987	3 mg/l
13 Calcium	DIN 38 406-E3-2	September 1982	2 mg/l
14 Magnesium	DIN 38 406-E3-3	September 1982	1 mg/l
15 Natrium	DEV E14 (mit Propan als Brenngas)	5. Liefg. 1968	1 mg/l
16 Kalium	DEV E13 (mit Propan als Brenngas)	5. Liefg. 1968	1 mg/l
17 Eisen	analog DIN 38 406-E19-1	Juli 1980	0,005 mg/l
18 Chrom	DIN 38 406-E10-2	Juni 1985	0,002 mg/l
19 Kupfer	analog DIN 38 406-E19-3	Juli 1980	0,002 mg/l
20 Nickel	analog DIN 38 406-E19-3	Juli 1980	0,002 mg/l
21 Zink	DIN 38 406-E8-1	Okt. 1980	0,005 mg/l
22 Mangan	analog DIN 38 406-E19-1	Juli 1980	0,005 mg/l
23 Blei	DIN 38 406-E6-3	Mai 1981	0,002 mg/l
24 Cadmium	DIN 38 406-E19-3	Juli 1980	0,0003 mg/l
25 Quecksilber	DIN 38 406-E12-3	Juli 1980	0,0002 mg/l
26 Arsen	DIN 38 405-D18	September 1985	0,001 mg/l
27 Adsorbierbares organisches Halogen (AOX)	DIN 38 409-H14 (Adsorption nach 8.2.2)	März 1985	0,01 mg/l
28 Organische Einzelstoffe	s. Abschn. 5.3.1.2		

\* Die untere Anwendungsgrenze ist matrixabhängig und kann je nach Matrix von dem angegebenen Wert abweichen

### 5.3.1.2 Beschreibung der Analysenverfahren zu den organischen Einzelstoffen

#### 1. Leichtflüchtige Halogenkohlenwasserstoffe, Di- und Trichlorbenzole

Gemäß DIN 38 407-F 4 (Mai 1988)  
Extraktion mit Hexan,  
Gaschromatographie mit ECD und  
– 30-50 m PPG-Glaskapillarsäule und  
– 30-50 m SE 54-Quarzkapillarsäule

#### 2. Chlorbenzol

Gemäß DIN 38 407-F 4 (Mai 1988)  
Extraktion mit Hexan,  
Gaschromatographie mit FID und  
– 30-50 m PPG Glaskapillarsäule und  
– 30-50 m SE 54-Quarzkapillarsäule

#### 3. Tetrachlorbenzole, Penta- und Hexachlorbenzol, Chlorkohlenwasserstoffpestizide und Derivate

Gemäß DEV F 2 (Vorschlag für ein DEV, 14. Liefg. 1985)  
Extraktion mit Hexan,  
Gaschromatographie mit ECD und  
– 30-50 m SE 54-Quarzkapillarsäule und  
– 30-50 m DB 17-Quarzkapillarsäule

#### 4. Nitro- und Chlornitroaromaten analog 3

#### 5. Aromatische Kohlenwasserstoffe

Gemäß DIN 38 407-F 9 (Entwurf 1988)  
Extraktion mit Pentan,  
Gaschromatographie mit FID und  
– 30-50 m SE 54-Quarzkapillarsäule und  
– 30-50 m DB 1701-Quarzkapillarsäule  
oder  
Dampfzuchtanalyse  
Gaschromatographie mit FID und  
– 30-50 m SE 54-Quarzkapillarsäule und  
– 30-50 m DB 1701-Quarzkapillarsäule

#### 6. Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK)

Extraktion mit Cyclohexan, Konzentrieren des Extraktes und Vortrennung an Silicagel  
Eluent: Hexan/Dichlormethan 1 : 1 (V/V)  
HPLC: Gradientenelution (Methanol/Tetrahydrofuran)  
Säule: Nucleosil 100-PAH-4  $\mu\text{m}$  (250 x 4 mm)  
Fluß: 0,7 ml/min, Temperatur: 30°C  
Fluoreszenzdetektion (Wellenlängenprogramm)  
siehe auch LWA-Schriftenreihe „Abfallwirtschaft Nordrhein-Westfalen“ Nr. 13: Analytik ausgewählter organischer Parameter bei der Abfalluntersuchung, 1987

#### 7. Aniline

Analog DIN 38 407-F 4 (Mai 1988)  
Extraktion bei pH  $\geq$  12 mit Dichlormethan, Einengen,  
Gaschromatographie mit PN-Detektor und  
– 30-50 m SE 54-Quarzkapillarsäule  
– 30-50 m DB 17-Quarzkapillarsäule

#### 8. Chlorphenole

Extraktion bei pH 2 mit Diisopropylether, Reextraktion mit wässriger Natriumhydroxid-Lösung. Ansäuern mit Phosphorsäure auf pH 2 und Rückführung in Diisopropylether, Vortrennung an Silicagel, Elution mit tert.-Butylmethylether und Konzentrierung des Eluats in Gegenwart methanolischer Natriumhydroxid-Lösung.

HPLC: Gradientenelution (Wasser/Trifluoressigsäure-Methanol)  
Säule: Superspher 4  $\mu\text{m}$ -RP-C 18 (250 x 4 mm)  
Fluß: 0,8 ml/min, Temperatur 40°C  
UV-Detektion (Wellenlängenprogramm)

#### 9. Phosphorsäurederivate

Analog DIN 38 407-F 4 (Mai 1988)  
Extraktion bei pH = 7 mit Dichlormethan, Einengen,  
Gaschromatographie mit P-FID oder PND und  
– 30-50 m SE 54-Quarzkapillarsäule  
– 30-50 m DB 17-Quarzkapillarsäule

#### 10. Triazine, Phenylharnstoffe, Benzthiazolylharnstoffe Chloracetanilide

Festphasenextraktion an RP-C 18, Elution mit Dichlormethan. Vortrennung an Silicagel, Elution mit Dichlormethan-Ethylacetat 95 : 5 (V/V) und 50 : 50 (V/V)  
HPLC: Gradientenelution  
(Wasser / 1 mmol Ammoniumacetat-Acetonitril)  
Säule: Hypersil 3  $\mu\text{m}$  ODS (250 x 4 mm)  
mit Vorsäule (10 x 4)  
Fluß: 0,8 ml/min, Temperatur: 40°C  
UV-Detektion (DAD): 218, 230, 245, 300 nm

#### 11. Phenoxyalkancarbonsäuren

Extraktion mit Dichlormethan, Ausschütteln mit wässriger Natriumhydroxid-Lösung, Ansäuern des alkalischen Auszuges auf pH = 2, Reextraktion mit Dichlormethan. Vortrennung des Extraktes an Diol-Phase, Elution mit Dichlormethan-Hexan 1 : 1 (V/V) und Dichlormethan-Ethylacetat 95 : 5 (V/V)  
HPLC: Gradientenelution  
(Wasser/Trifluoressigsäure-Methanol)  
Säule: Superspher 4  $\mu\text{m}$ -RP-C18 (250 x 4 mm)  
Fluß: 0,8 ml/min, Temperatur 40°C  
UV-Detektion bei 285 nm

#### 12. Polychlorierte Biphenyle (PCB), Tetrachlormethyldiphenylmethane (TCMDM)

Gemäß DIN 38407-F3 (Manuskript Februar 1988) in Verbindung mit DIN 51 527 (Teil 1) (Mai 1987)  
Extraktion mit Hexan, clean-up mit TBA-Reagenz und Florisil-Säulenchromatographie [Toluol und Isooctan (5 : 95)].  
Gaschromatographie mit ECD und  
– 30-50 m SE 54-Quarzkapillarsäule und  
– 30-50 m DB 17-Quarzkapillarsäule  
oder  
25 m OV 1701-Quarzkapillarsäule

Untere Anwendungsgrenze siehe Anhang

### 5.3.1.3 Analytik bei der zeitnahen Rheinüberwachung

Auf der Grundlage der im Landesamt entwickelten Konzeption wurde ein Probenahmeverfahren und Analysenkonzept entwickelt, das es erlaubt, innerhalb von wenigen Stunden Auffälligkeiten im Schadstoffspektrum des Rheinwassers mit gaschromatographischen Methoden zu entdecken.

Die Probenahme besteht in einer Anreicherung an XAD-4-Harz, wobei das Rheinwasser in einem Teilstrom an diesem polymeren Harz vorbeigeführt wird. Diese Anreicherung findet bereits in der Probenahmestation statt. Im Labor erfolgt dann die Elution mit nachfolgendem gaschromatographischen Nachweis. Das Verfahren ist in Anlehnung an eine niederländische Methode entwickelt worden. Im Jahr 1988 stand in Düsseldorf noch keine XAD-4-Anreicherung in der Probenahmestation am Rhein zur Verfügung, so daß, anders als bei den Wasserkontrollstationen, Extraktionen mit Hexan bzw. Dichlormethan durchgeführt werden mußten. Durch XAD-Adsorption bzw. Extraktion können folgende Substanzgruppen erfaßt werden:

- schwerflüchtige Halogenkohlenwasserstoffe
- Nitroaromaten und Halogennitroaromaten
- organische Phosphor- und Stickstoffverbindungen.

Wie Versuche gezeigt haben, lassen sich leichtflüchtige Halogenkohlenwasserstoffe und Kohlenwasserstoffe besser durch head-space-Gaschromatographie analysieren. Diese Methode ist nach neuesten Erkenntnissen auch der Extraktionsmethode (gem. DIN 38 407-F 4) überlegen, weil eine spezielle Probenvorbereitung entfällt und weil bei der Extraktion keine Verluste mehr auftreten können. Die leichtflüchtigen Inhaltsstoffe werden nicht aus Mischproben, sondern aus Stichproben analysiert, weil während der mehrstündigen Probenahme Verluste durch Ausgasen auftreten können und so ein falscher Eindruck von der Belastung des Rheins mit diesen Schadstoffen entstehen könnte.

Um Vergleiche mit den bisher angewandten Extraktionsmethoden bei der Überwachung des Rheins anstellen zu können, wurden die Wiederfindungsraten bei den verschiedenen Extraktions- und Adsorptionsmethoden, wobei auch das RP-C 18-Material als Adsorbens Berücksichtigung fand, ermittelt. Hierbei ergab sich – bis auf die o.g. Unterschiede bei den leichtflüchtigen Stoffen – eine größenordnungsmäßige Übereinstimmung bei der Matrix vollentsalztes Wasser und Rheinwasser.

### 5.3.1.4 Analytik von Sedimenten

#### 1. Metalle, Metalloide

Sieben des homogenisierten, gefriergetrockneten Sedimentes, Vermischen der 40 µm-Fraktion mit „Höchst Wachs C“, Verpressen zu Tabletten  
Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA)

Tab.: T 5.3.2: Untere Anwendungsgrenzen bei der Röntgenfluoreszenzanalyse von Sedimenten

Parameter	Untere Anwendungsgrenze
Eisen	6 mg/kg
Chrom	4 mg/kg
Kupfer	0,7 mg/kg
Nickel	0,9 mg/kg
Zink	1,0 mg/kg
Mangan	2,5 mg/kg
Blei	1,2 mg/kg
Kobalt	1,7 mg/kg
Cadmium	0,6 mg/kg
Arsen	0,6 mg/kg

#### 2. Quecksilber

Sieben des homogenisierten, gefriergetrockneten Sedimentes, Aufschluß der 40 µm-Fraktion nach DIN 38414-S7  
(Stand: Januar 1983)  
Bestimmung mit AAS-Kaltdampftechnik  
Untere Anwendungsgrenze: 0,1 mg/kg

#### 3. Organische Gruppenparameter

Flüchtiges organisch gebundenes Halogen (POX)  
gem. DIN 38414-S17  
(Stand: Entwurf Januar 1989),  
Untere Anwendungsgrenze: 0,2 mg/kg  
Extrahierbares organisch gebundenes Halogen (EOX)  
gem. DIN 38414-S17  
(Stand: Entwurf Januar 1989),  
Untere Anwendungsgrenze: 1 mg/kg

#### 4. Leichtflüchtige Halogenkohlenwasserstoffe (lfl. HKW)

gem. DIN 38414-S17 (Stand: Entwurf Januar 1989)  
Ausblasen der leichtflüchtigen HKW mittels Stickstoff aus dem mit Wasser verdünnten Sediment  
Adsorption an XAD-4-Harz, Elution mit Diethylether und Hexan.

#### 5. Schwerflüchtige Halogenkohlenwasserstoffe (sfl. HKW) und aromatische Nitroverbindungen

Verreiben des Sedimentes mit wasserfreiem Natriumsulfat, Soxhlet-Extraktion mit Hexan  
clean-up mit TBA-Reagenz und Florisilsäulenchromatographie [Hexan und Hexan-Diethylether (95 : 5)]

#### 6. Polychlorierte Biphenyle (PCB) und

##### Tetrachlormethyldiphenylmethane (TCMDM)

Soxhlet-Extraktion des bei 105°C getrockneten Sedimentes mit Hexan, clean-up alternativ mit: TBA-Reagenz und Florisilsäulenchromatographie [Toluol und Isooctan (5 : 95)]  
oder Silbernitrat-Kieselgelsäulen-chromatographie (Hexan)



### 7. Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK)

Soxhlet-Extraktion des homogenen, gefriergetrockneten und mit wasserfreiem Natriumsulfat verriebenen Sedimentes mit Hexan, Vortrennung an Silicagel.

### 8. Polychlorierte Dibenzodioxine (PCDD) und Dibenzofurane (PCDF)

Soxhlet-Extraktion des getrockneten, mit <sup>13</sup>C-markiertem internen Standard versetzten Sedimentes mit Toluol, clean-up an Multikomponenten-, Aluminiumoxid- und Silbernitrat/ Kieselgel-Säule. Voranalyse: GC-ECD

Die Quantifizierung der PCDD und PCDF erfolgt durch GC-MS.

Die Bestimmung der lfl. und sfl. HKW, aromatischen Nitroverbindungen, PCB, TCMDM und PAK nach der Probenvorbereitung erfolgt analog den bei der Untersuchung von Wasserproben angeführten Verfahren.

Untere Anwendungsgrenzen für 4.-7. siehe Anhang

### 5.3.1.5 Angewandtes Analysenverfahren zur Fischuntersuchung

1. Kaltextraktion mit Diethylether und Hexan (Fischeinwaage 5 – 20 g, verrieben mit Seesand und Natriumsulfat)
2. Fettabtrennung über Aluminiumoxid, Elution mit Hexan
3. Fraktionierung über Florisil (geglüht, auf 1 % Wassergehalt eingestellt), Elution mit Hexan, Diethylether/Hexan (1 : 1), Diethylether
4. Gaschromatographische Untersuchung mit ECD sowie massenspektrometrische Detektion auf Kapillartrennsäulen DB5 und DB1701.

Untere Anwendungsgrenzen siehe Tab. 3.1.7 (Abschn. 3.1.5.6)

### 5.3.2 Biologische Untersuchungsmethoden

Gewässergüteklasse: Richtlinie für die Ermittlung der Gewässergüteklasse, Landesamt für Wasser und Abfall Nordrhein-Westfalen, Düsseldorf 1982

Chlorophyll-a: DIN 38412, Teil 16

Sauerstoffproduktionspotential (SPL): DIN 38412, Teil 14

### 5.3.3 Radiologische Untersuchungsmethoden

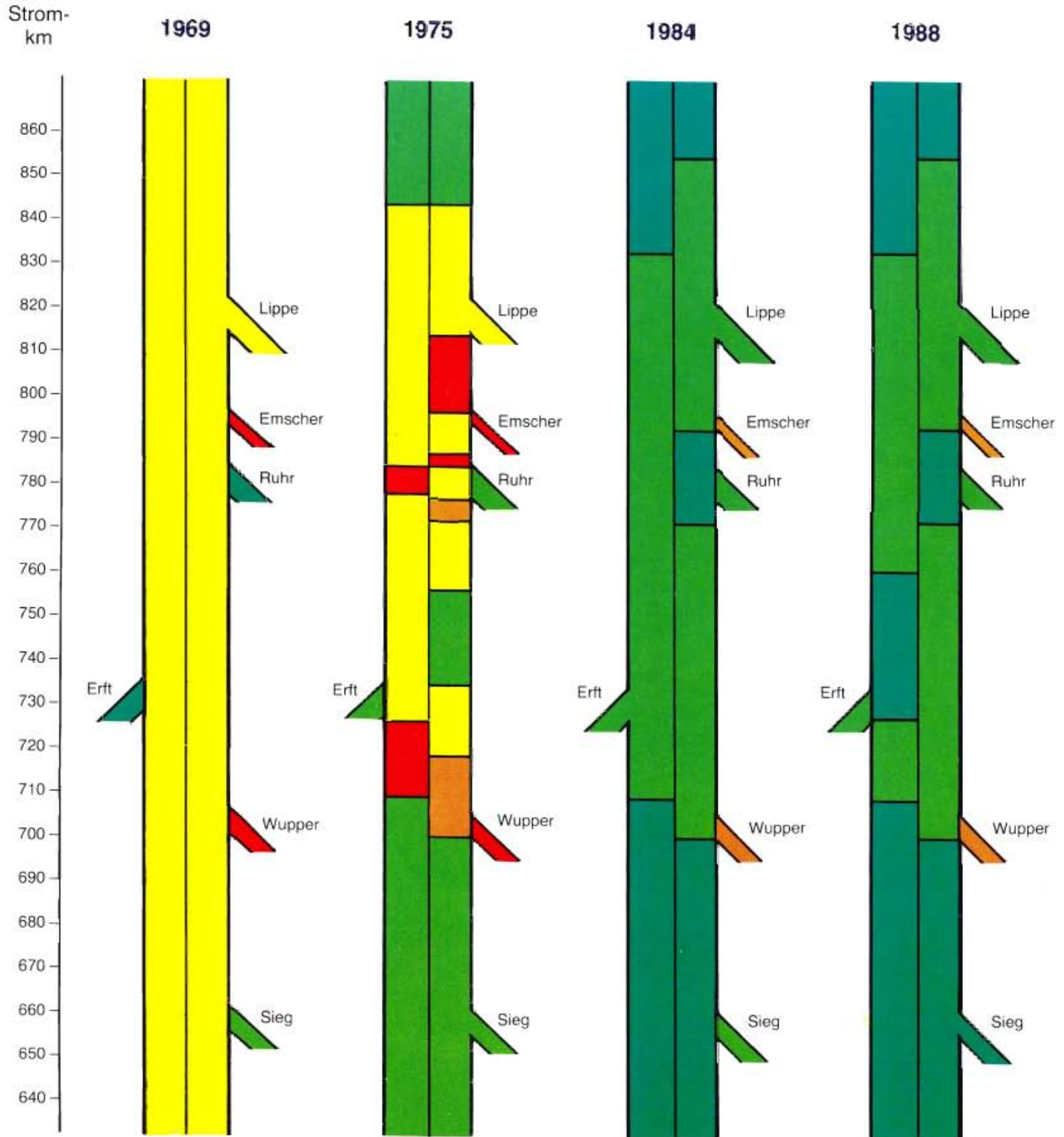
Parameter	Untersuchungsmethode	Stand	Nachweisgrenze
<b>1. Oberflächenwasser</b>			
Gesamt- $\alpha$ -Aktivitätskonzentration	analog DIN 38404 Teil C 14	Juni 1987	0,04 Bq/l
Rest- $\beta$ -Aktivitätskonzentration	analog DIN 38404 Teil C 15	September 1987	0,11 Bq/l
Tritium	analog DIN 38404 Teil C 13	Mai 1988	nach elektrolytischer Anreicherung: 0,4 Bq/l ohne Anreicherung: 6 Bq/l
Strontium-90	naßchemische Abtrennung; Messung über Y-90		0,01 Bq/l
Radionuklide mittels $\gamma$ -Spektrometrie	analog DIN 38404 Teil C 16 (Entwurf)	September 1987	*
<b>2. Schwebstoff/Sediment</b>			
Radionuklide mittels $\gamma$ -Spektrometrie	„Meßanleitung zur Überwachung der Radioaktivität in der Umwelt“, im Auftrag des Bundesministers für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit und der Leitstellen für die Überwachung der Umwelt-radioaktivität (Meßanleitungen) B- $\gamma$ -SPEKT-SCHWE-01-06	November 1983	*
<b>3. Fisch</b>			
Radionuklide mittels $\gamma$ -Spektrometrie	„Meßanleitungen“ D- $\gamma$ -SPEKT-FISCH-01-08	September 1984	*

\* Die Nachweisgrenze ist abhängig von der Meßgeometrie, der Meßzeit sowie der Halbwertszeit der zu untersuchenden Radionuklide.

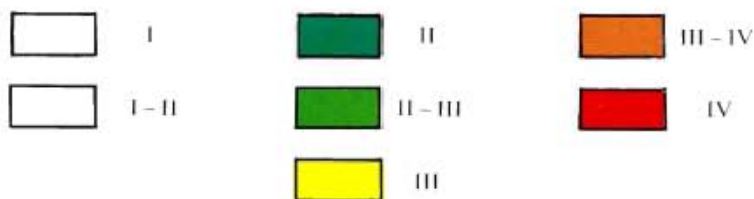


# 6. Anhang Rheingütebericht NRW '88

Gütezustand des Rheins in NRW auf der Grundlage biologischer Befunde im Uferbereich



Erläuterung der Güteklassen:



Höchste 1988 im Rahmen der Gewässerüberwachungsstufe 1 gemessene Konzentrationen an organischen Mikroverunreinigungen  
 (– bedeutet „nicht über der unteren Anwendungsgrenze“, keine Eintragung bedeutet: die Substanz wurde 1988 nicht untersucht)

Parameter	Nr. der EG-Liste	Untere Anwendungsgrenze in µg/l	Rhein			Nebenflüsse					
			Süd	Mitte	Nord	Sieg	Wupper	Erfte	Ruhr	Emscher	Lippe
<b>Aliphatische Halogenkohlenwasserstoffe</b>											
Bromdichlormethan		0,1	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Dibromchlormethan		0,1	–	–	–	–	–	–	–	–	–
1,2-Dichlorethan	59	5	–	–	–	–	6,3	–	–	5,6	–
1,1-Dichlorethan	60	1	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Dichlormethan	62	1	–	1,4	3,3	–	2,3	–	–	8,7	5,5
1,2-Dichlorpropan	65	1	–	–	–	–	1,3	–	–	–	–
Hexachlorbutadien	84	0,01	–	0,01	–	–	–	–	–	0,03	0,06
Hexachlorethan	86	0,01	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Pentachlorethan		0,01	–	–	–	–	–	–	–	–	–
1,1,1,2-Tetrachlorethan		0,01	–	–	–	–	–	–	–	–	0,01
1,1,2,2-Tetrachlorethan	110	0,01	–	–	–	–	–	–	–	0,12	0,42
Tetrachlorethan	111	0,1	–	0,1	0,1	0,3	0,2	0,1	1,1	3,4	5,7
Tetrachlormethan	13	0,1	–	–	–	–	–	–	–	–	0,1
Tribrommethan		0,1	–	–	–	–	–	–	–	–	–
1,1,1-Trichlorethan	119	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2	–	0,2	0,2	0,2
1,1,2-Trichlorethan	120	0,5	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Trichlorethan	121	0,1	–	0,1	0,1	0,2	0,3	0,1	0,1	0,5	1,3
1,1,2-Trichlortrifluorethan	123	0,1	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Trichlormethan	23	0,1	1,7	1,7	1,7	0,3	3,5	0,1	0,3	1,5	1,8
1,2,3-Trichlorpropan		0,1	–	–	–	–	–	–	–	–	0,1
<b>Aromatische Halogenkohlenwasserstoffe</b>											
Chlorbenzol	20	0,5	–	–	–	–	–	–	–	–	–
1,2-Dichlorbenzol	53	0,5	–	–	–	–	–	–	–	0,6	–
1,3-Dichlorbenzol	54	0,5	–	–	–	–	–	–	–	–	–
1,4-Dichlorbenzol	55	0,5	–	–	–	–	–	–	–	1,5	–
2,4-Dichlortoluol		0,5	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Hexachlorbenzol	83	0,01	–	0,01	0,01	–	0,04	–	–	0,02	0,01
Pentachlorbenzol		0,01	0,02	0,01	0,01	–	0,01	0,01	–	0,01	0,02
PCB (6 ausgewählte Isomere)	101	0,01	–	–	–	–	–	–	–	–	–
1,2,3,4-Tetrachlorbenzol		0,1	–	–	–	–	–	–	–	–	–
1,2,3,5-Tetrachlorbenzol		0,1	–	–	–	–	–	–	–	–	–
1,2,4,5-Tetrachlorbenzol	109	0,1	–	–	–	–	–	–	–	–	–
1,2,3-Trichlorbenzol		0,1	–	0,1	–	–	–	–	–	–	–
1,2,4-Trichlorbenzol	118	0,1	–	0,1	–	–	0,1	–	–	0,1	–
1,3,5-Trichlorbenzol		0,1	–	–	–	–	–	–	–	–	–
<b>Nitro- und Chlornitroaromaten</b>											
1-Chlor-2,4-dinitrobenzol		0,1	–	–	–	–	–	–	–	–	–
2-Chlornitrobenzol	28	0,1	–	0,1	–	–	0,2	–	–	–	–
3-Chlornitrobenzol	29	0,1	–	–	–	–	–	–	–	–	–
4-Chlornitrobenzol	30	0,1	–	–	–	–	–	–	–	–	–
2-Chlor-4-nitrotoluol	32	0,1	–	–	–	–	–	–	–	–	–
3-Chlor-4-nitrotoluol	32	0,1	–	–	–	–	–	–	–	–	–
4-Chlor-2-nitrotoluol	31	0,1	–	–	–	–	–	–	–	–	–
4-Chlor-3-nitrotoluol	32	0,1	–	–	–	–	–	–	–	–	–
5-Chlor-2-nitrotoluol	32	0,1	–	–	–	–	–	–	–	–	–
1,3-Dinitrobenzol		0,1	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Nitrobenzol		0,1	–	0,1	–	–	0,1	–	–	–	–
2-Nitrotoluol		0,1	–	–	–	–	–	–	–	–	–
3-Nitrotoluol		0,1	–	–	–	–	–	–	–	–	–
4-Nitrotoluol		0,1	–	–	–	–	–	–	–	–	–
1,2-Dichlor-4-nitrobenzol	63	0,1	–	–	–	–	–	–	–	–	–
1,3-Dichlor-4-nitrobenzol	63	0,1	–	–	–	–	–	–	–	–	–
<b>Aniline</b>											
Anilin		0,1	–	–	–	–	–	–	–	3,6	–
2-Chloranilin	17	0,1	–	–	–	–	–	–	–	–	–
3-Chloranilin	18	0,1	–	–	–	–	0,3	–	–	–	–
4-Chloranilin	19	0,1	–	–	–	–	–	–	–	–	–
3,4-Dichloranilin	52	0,1	–	–	–	–	–	–	–	–	–
N,N-Dimethylanilin		0,1	–	–	–	–	–	–	–	0,7	–
<b>Chlorphenole</b>											
2-Chlorphenol	33	0,1	–	–	–	–	–	–	–	2,5	–
3-Chlorphenol	34	0,1	–	–	–	–	–	–	–	0,2	–
4-Chlorphenol	35	0,1	–	–	–	–	–	–	–	–	–
2,3-Dichlorphenol		0,1	–	–	–	–	–	–	–	0,2	–
2,4-Dichlorphenol	64	0,1	–	–	–	–	0,2	–	–	–	–
2,5-Dichlorphenol		0,1	–	–	–	–	–	–	–	0,4	–
2,6-Dichlorphenol		0,1	–	–	–	–	–	–	–	–	–
3,4-Dichlorphenol		0,1	–	–	–	–	–	–	–	1,2	–

Höchste 1988 im Rahmen der Gewässerüberwachungsstufe 1 gemessene Konzentrationen an organischen Mikroverunreinigungen  
(– bedeutet „nicht über der unteren Anwendungsgrenze“, keine Eintragung bedeutet: die Substanz wurde 1988 nicht untersucht)

Parameter	Nr. der EG-Liste	Untere Anwendungsgrenze in µg/l	Rhein				Nebenflüsse				
			Süd	Mitte	Nord	Sieg	Wupper	Erfurt	Ruhr	Emscher	Lippe
2,3,4-Trichlorphenol	122	0,1	–	–	–	–	–	–	–	–	–
2,3,5-Trichlorphenol	122	0,1	–	–	–	–	–	–	–	–	–
2,3,6-Trichlorphenol	122	0,1	–	–	–	–	–	–	–	–	–
2,4,5-Trichlorphenol	122	0,1	–	–	–	–	–	–	–	–	–
2,4,6-Trichlorphenol	122	0,1	–	–	–	–	–	–	–	–	–
3,4,5-Trichlorphenol	122	0,1	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Pentachlorphenol	102	0,1	–	–	–	–	–	–	–	–	–
<b>Pestizide</b>											
<b>Halogenkohlenwasserstoffe</b>											
Aldrin	1	0,01	–	–	–	–	–	–	–	–	–
4,4'-DDD	46	0,01	–	–	–	–	–	–	–	–	–
4,4'-DDE	46	0,01	–	–	–	–	–	–	–	–	–
4,4'-DDT	46	0,01	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Dichlobenil (2,6-Dichlorbenzonitril)		0,01	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Dieldrin	71	0,01	–	–	–	–	–	–	–	–	–
α-Endosulfan	76	0,01	–	–	–	–	–	–	–	–	–
β-Endosulfan	76	0,01	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Endrin	77	0,01	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Heptachlor	82	0,01	–	–	–	–	–	–	–	–	–
α-Hexachlorcyclohexan (HCH)	85	0,01	–	–	0,01	–	0,02	0,01	–	0,01	–
β-HCH	85	0,01	0,02	–	–	–	–	–	–	–	–
γ-HCH	85	0,01	–	0,02	0,02	0,02	0,13	0,01	0,02	0,13	0,02
δ-HCH	85	0,01	0,01	0,01	–	–	–	–	0,04	0,06	–
Methoxychlor (DMDT)		0,01	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Mirex		0,01	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Telodrin		0,01	–	–	–	–	–	–	–	–	–
<b>Phenylharnstoffherbizide</b>											
Chlortoluron		0,05	–	–	–	–	–	–	–	–	0,39
Diuron		0,05	0,07	0,10	0,09	0,27	0,90	0,75	0,12	–	0,15
Fenuron		0,05	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Isoproturon		0,05	0,11	0,05	0,11	–	–	0,39	–	–	0,07
Metoxuron		0,05	–	–	–	–	0,09	–	–	–	0,23
<b>Triazine</b>											
Atrazin		0,05	0,18	0,15	0,17	0,08	0,11	0,32	–	–	0,11
Cyanazin		0,05	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Prometryn		0,05	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Propazin		0,05	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Simazin	106	0,05	0,06	0,10	0,07	0,11	0,23	0,52	0,06	–	0,06
Terbutryn		0,05	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Terbutylazin		0,05	–	–	–	–	–	–	–	–	–
<b>Chloracetanilide</b>											
Metazachlor		0,05	0,06	–	0,06	–	–	–	–	–	–
Metolachlor		0,05	–	–	–	–	–	–	–	–	–
<b>Benzthiazolyharnstoffe</b>											
Methabenzthiazuron		0,05	–	0,08	0,07	–	–	0,07	–	–	0,06
<b>Pyrimidine</b>											
Crimidin		0,05	–	–	–	–	–	–	–	–	–
<b>Phenoxyalkancarbonsäuren</b>											
2,4-D	45	0,1	0,3	0,1	0,1	–	–	–	–	–	–
2,4-DB		0,1	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Dichlorprop	69	0,1	0,1	0,2	0,2	–	0,6	0,3	–	–	0,1
Fenoprop		0,1	–	–	–	–	0,1	–	–	–	–
MCPA	90	0,1	0,2	0,2	0,2	0,2	0,4	0,3	0,2	–	0,4
MCPB		0,1	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Mecoprop	91	0,1	0,1	0,1	0,2	–	0,1	0,6	–	–	0,3
2,4,5-T	107	0,1	–	–	–	–	–	–	–	–	–
<b>Phosphorsäureester</b>											
Azinphosethyl	5	0,1	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Azinphosmethyl	6	0,1	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Coumaphos	43	0,1	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Diazinon		0,1	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Dichlorvos	70	0,1	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Disulfoton	75	0,1	–	–	–	–	–	–	–	–	–

Höchste 1988 im Rahmen der Gewässerüberwachungsstufe 1 gemessene Konzentrationen an organischen Mikroverunreinigungen  
 (– bedeutet „nicht über der unteren Anwendungsgrenze“, keine Eintragung bedeutet: die Substanz wurde 1988 nicht untersucht)

Parameter	Nr. der EG-Liste	Untere Anwendungsgrenze in µg/l	Rhein			Nebenflüsse						
			Süd	Mitte	Nord	Sieg	Wupper	Erfte	Ruhr	Emscher	Lippe	
Parathionethyl	100	0,1	–	–	–	–	–	–	–	–	–	
Parathionmethyl	100	0,1	–	–	–	–	–	–	–	–	–	
Phosphorsäure-tris-(2-chlorethyl)-ester*		0,1	0,3	0,3	0,2	–	0,2	0,5	0,1	0,4	0,2	
Phosphorsäure-tri-n-butylester*		0,1	0,2	0,2	0,3	0,1	0,4	–	0,1	0,7	0,3	
Phosphorsäure-triethylester*		0,1	–	0,7	–	–	1,1	0,7	–	1,6	–	
Phosphorsäure-trimethylester*		0,1	–	–	–	–	11,0	–	–	–	–	
Thiophosphorsäure-triethylester*		0,1	–	–	–	–	0,2	–	–	–	–	
Thiophosphorsäure-trimethylester*		0,1	–	–	–	–	1,7	–	–	–	–	
<b>Aromaten</b>												
Benzol	7	0,5	–	–	–	–	–	–	–	–	–	
Ethylbenzol	79	0,1	–	–	–	–	–	–	–	–	–	
p-Xylol	129	0,1	–	–	–	–	–	–	–	–	–	
<b>Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe</b>												
Anthracen	3	0,005	–	–	–	–	–	–	–	–	0,025	
Benzo(a)anthracen	99	0,005	0,013	–	0,014	–	–	–	–	–	0,129	
Benzo(b)fluoranthren	99	0,005	0,013	–	0,012	–	–	–	–	–	0,062	
Benzo(k)fluoranthren	99	0,005	0,006	–	0,006	–	–	–	–	–	0,036	
Benzo(ghi)perylene	99	0,005	0,009	–	0,010	–	–	–	–	–	0,034	
Benzo(a)pyren	99	0,005	0,012	–	0,012	–	–	–	–	–	0,068	
Dibenz(a,h)anthracen	99	0,005	–	–	0,010	–	–	–	–	–	0,058	
7,12-Dimethylbenzo(a)-anthracen	99	0,005	–	–	–	–	–	–	–	–	–	
Fluoranthren	99	0,005	0,025	–	0,026	–	–	–	–	–	0,207	
Indeno(1,2,3-cd)pyren	99	0,005	0,010	–	0,011	–	–	–	–	–	0,033	
Perylen	99	0,005	–	–	–	–	–	–	–	–	0,013	
Pyren	99	0,005	0,022	–	0,020	–	–	–	–	–	0,155	

\* z. T. Pestizid-Metaboliten

Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) in Rheinsedimenten; Maximalwerte 1987/88 (– bedeutet „nicht über der unteren Anwendungsgrenze“, keine Eintragung bedeutet: die Substanz wurde 1987/1988 nicht untersucht)

Parameter	Nr. der EG-Liste	Untere Anwendungsgrenze in mg/kg	Rhein-km							
			639,1	672,0	695,6	735,8	764,1	773,6	807,2	863,8
Anthracen	3	0,05	0,26	0,50	0,29	0,19	0,21		0,16	0,46
Benzo(a)anthracen	99	0,05	1,10	1,70	1,30	1,10	0,96		0,91	1,20
Benzo(b)fluoranthren	99	0,05	0,70	0,97	0,68	0,75	0,65		0,70	0,77
Benzo(k)fluoranthren	99	0,05	0,43	0,43	0,45	0,41	0,43		0,36	0,44
Benzo(ghi)perylen	99	0,05	0,63	0,75	0,59	0,60	0,53		0,51	0,57
Benzo(a)pyren	99	0,05	0,85	1,01	0,91	0,78	0,80		0,66	0,86
Dibenz(a,h)anthracen	99	0,5	0,79	1,07	0,76	0,90	0,76		0,66	0,70
7,12-Dimethylbenzo(a)-anthracen	99	0,1	–	–	–	–	–		–	–
Fluoranthren	99	0,05	1,90	2,06	2,00	1,63	1,60		1,44	2,20
Indeno(1,2,3-cd)pyren	99	0,05	0,75	0,91	0,60	0,72	0,59		0,63	0,62
Perylen	99	0,05	0,20	0,32	0,21	0,23	0,20		0,19	0,21
Pyren	99	0,05	1,50	2,20	1,60	1,19	1,30		0,99	1,60

Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) in Rheinsedimenten; Maximalwerte 1987/88 (– bedeutet „nicht über der unteren Anwendungsgrenze“, keine Eintragung bedeutet: die Substanz wurde 1987/1988 nicht untersucht)

Parameter	Nr. der EG-Liste	Untere Anwendungsgrenze in mg/kg	Rhein-km						
			659,8	687,3	706,9	743,1	776,6	814,6	830,0
Anthracen	3	0,05	0,08	0,14	0,61	0,64	0,26	0,18	0,47
Benzo(a)anthracen	99	0,05	0,62	0,76	0,89	1,30	1,29	0,70	1,18
Benzo(b)fluoranthren	99	0,05	0,46	0,60	0,69	0,90	0,72	0,46	0,84
Benzo(k)fluoranthren	99	0,05	0,23	0,32	0,38	0,49	0,40	0,26	0,43
Benzo(ghi)perylen	99	0,05	0,34	0,52	0,55	0,69	0,58	0,35	0,59
Benzo(a)pyren	99	0,05	0,40	0,53	0,68	0,97	0,82	0,49	0,78
Dibenz(a,h)anthracen	99	0,5	0,50	0,67	0,75	1,06	0,92	–	0,76
7,12-Dimethylbenzo(a)-anthracen	99	0,1	–	–	–	–	–	–	–
Fluoranthren	99	0,05	0,90	1,20	1,50	2,10	1,56	1,30	2,10
Indeno(1,2,3-cd)pyren	99	0,05	0,43	0,58	0,65	0,84	0,62	0,36	0,60
Perylen	99	0,05	0,14	0,16	0,18	0,28	0,22	0,12	0,19
Pyren	99	0,05	0,68	0,93	1,20	1,60	3,45	0,94	1,60

Höchste 1987/88 im Rahmen der Sedimentuntersuchungen im Rhein gemessene Konzentrationen an organischen Mikroverunreinigungen (– bedeutet „nicht über der unteren Anwendungsgrenze“, keine Eintragung bedeutet: die Substanz wurde 1987/88 nicht untersucht)

Parameter	Nr. der EG-Liste	Untere Anwendungsgrenze in µg/kg	Rhein - km						linkes Ufer	
			639,1	672,0	695,6	735,8	764,1	773,6	807,2	863,8
<b>Aliphatische Halogenkohlenwasserstoffe</b>										
Bromdichlormethan		1	–	–	–	–	–	–	–	–
Dibromchlormethan		1	–	–	–	–	–	–	–	–
1,2-Dichlorethan	59	50	–	–	–	–	–	–	–	–
1,1-Dichlorethan	60	10	–	–	–	–	–	–	–	–
Dichlormethan	62	10	–	2200	–	–	–	30	–	–
1,2-Dichlorpropan	65	10	–	–	–	–	–	–	–	–
Hexachlorbutadien	84	0,1	0,2	1,8	1,5	–	1,4	–	1,1	2,1
Hexachlorethan	86	0,1	–	–	–	–	–	–	–	–
Pentachlorethan		0,1	–	–	–	–	–	–	–	–
1,1,1,2-Tetrachlorethan		0,1	–	–	–	–	–	–	–	–
1,1,2,2-Tetrachlorethan	110	0,1	–	–	–	–	–	–	–	–
Tetrachlorethan	111	1	6,5	13	12	7,5	35	10	9,6	2,7
Tetrachlormethan	13	1	–	1,3	2,2	–	1,6	–	–	1,2
Tribrommethan		1	–	–	–	–	–	–	–	–
1,1,1-Trichlorethan	119	1	1,0	1,9	1,7	–	1,0	–	–	1,4
1,1,2-Trichlorethan	120	5	–	–	–	–	–	–	–	–
Trichlorethan	121	1	2,8	2,5	5,4	1,4	14	10	4,7	4,0
1,1,2-Trichlortrifluorethan	123	1	–	–	–	–	–	–	–	–
Trichlormethan	23	1	2,3	1,9	7,5	–	2,7	160	3,2	2,5
1,2,3-Trichlorpropan		1	–	–	–	–	–	–	–	–
<b>Aromatische Halogenkohlenwasserstoffe</b>										
Chlorbenzol	20	5	–	–	–	–	–	–	–	–
1,2-Dichlorbenzol	53	5	54	39	24	–	25	–	–	34
1,3-Dichlorbenzol	54	5	–	40	–	–	–	–	–	–
1,4-Dichlorbenzol	55	5	–	70	20	–	35	–	21	50
2,4-Dichlortoluol		5	–	–	–	–	–	–	–	–
Hexachlorbenzol	83	1	7,9	5,2	14	–	–	17	–	18
Pentachlorbenzol		1	1,0	–	–	–	–	7,8	1,5	–
PCB (6 ausgewählte Isomere)	101	1	24	56	86	22	57	41	44	92
1,2,3,4-Tetrachlorbenzol		1	1,0	–	–	–	–	–	–	–
1,2,3,5-Tetrachlorbenzol		1	–	–	–	–	–	–	–	1,5
1,2,4,5-Tetrachlorbenzol	109	1	–	1,0	–	–	2,4	–	–	6,7
1,2,3-Trichlorbenzol		1	–	–	–	–	3,5	–	–	4,5
1,2,4-Trichlorbenzol	118	1	10	32	18	–	37	–	22	60
1,3,5-Trichlorbenzol		1	–	–	–	–	–	–	–	–
TCMDM (ausgewählte Isomere)		1	33	–	15	–	–	–	–	–
<b>Nitro- und Chlornitroaromaten</b>										
1-Chlor-2,4-dinitrobenzol		1	–	–	–	–	–	–	–	–
2-Chlornitrobenzol	28	1	–	–	–	–	–	–	–	–
3-Chlornitrobenzol	29	1	–	–	–	–	–	–	–	–
4-Chlornitrobenzol	30	1	–	–	–	–	–	–	–	–
2-Chlor-4-nitrotoluol	32	1	–	–	–	–	–	–	–	–
3-Chlor-4-nitrotoluol	32	1	–	–	–	–	–	–	–	–
4-Chlor-2-nitrotoluol	31	1	–	–	–	–	–	–	–	–
4-Chlor-3-nitrotoluol	32	1	–	–	–	–	–	–	–	–
5-Chlor-2-nitrotoluol	32	1	–	–	–	–	–	–	–	–
1,3-Dinitrobenzol		1	–	–	–	–	–	–	–	–
Nitrobenzol		1	–	–	–	–	–	–	–	–
2-Nitrotoluol		1	–	–	–	–	–	–	–	–
3-Nitrotoluol		1	–	–	–	–	–	–	–	–
4-Nitrotoluol		1	–	–	–	–	–	–	–	–
1,2-Dichlor-4-nitrobenzol	63	1	–	–	–	–	–	–	–	–
1,3-Dichlor-4-nitrobenzol	63	1	–	–	–	–	–	–	–	–
<b>Pestizide</b>										
<b>Halogenkohlenwasserstoffe</b>										
Aldrin	1	0,1	–	–	–	–	–	–	–	–
4,4'-DDD	46	0,1	–	–	–	–	–	–	–	–
4,4'-DDE	46	0,1	–	–	–	–	–	–	–	–
4,4'-DDT	46	0,1	–	–	–	–	–	–	–	–
Dichlobenil			–	–	–	–	–	–	–	–
(2,6-Dichlorbenzonitril)		0,1	–	–	–	–	–	–	–	–
Dieldrin	71	0,1	–	–	–	–	–	–	–	–
α-Endosulfan	76	0,1	1,7	2,2	1,8	–	–	–	–	1,2
β-Endosulfan	76	0,1	–	–	–	–	–	–	–	–
Endrin	77	0,1	–	–	–	–	–	–	–	–
Heptachlor	82	0,1	–	–	–	–	–	–	–	–
α-Hexachlorcyclohexan (HCH)	85	0,1	–	–	1,3	0,3	0,6	–	0,4	–
β-HCH	85	0,1	–	–	–	–	–	–	–	–
γ-HCH	85	0,1	2,7	3,0	2,5	2,0	1,5	0,6	1,1	3,0
δ-HCH	85	0,1	–	–	–	–	–	–	–	–
Methoxychlor (DMDT)		0,1	–	–	–	–	–	–	–	–
Mirex		0,1	–	–	–	–	–	–	–	–
Telodrin		0,1	–	–	–	–	–	–	–	–

Höchste 1987/88 im Rahmen der Sedimentuntersuchungen im Rhein gemessene Konzentrationen an organischen Mikroverunreinigungen (- bedeutet „nicht über der unteren Anwendungsgrenze“, keine Eintragung bedeutet: die Substanz wurde 1987/88 nicht untersucht)

Parameter	Nr. der EG-Liste	Untere Anwendungsgrenze in µg/kg	Rhein-km						rechtes Ufer	
			659,8	687,3	706,9	743,1	776,6	814,6	830,0	
<b>Aliphatische Halogenkohlenwasserstoffe</b>										
Bromdichlormethan		1	-	-	-	-	-	-	-	-
Dibromchlormethan		1	-	-	-	-	-	-	-	-
1,2-Dichlorethan	59	50	-	-	-	-	-	-	30	-
1,1-Dichlorethen	60	10	-	-	-	-	-	-	-	-
Dichlormethan	62	10	220	55	30	-	-	-	35	-
1,2-Dichlorpropan	65	10	-	-	-	-	-	-	-	-
Hexachlorbutadien	84	0,1	1,0	5,3	1,4	4,6	1,3	10	6,5	-
Hexachlorethan	86	0,1	-	-	-	-	-	1,9	-	-
Pentachlorethan		0,1	-	-	-	-	-	-	-	-
1,1,1,2-Tetrachlorethan		0,1	-	-	-	-	-	-	-	-
1,1,2,2-Tetrachlorethan	110	0,1	-	-	-	-	-	-	-	-
Tetrachlorethen	111	1	1,0	7,6	23	2,3	5,7	50	-	8,6
Tetrachlormethan	13	1	1,0	2,4	-	3,0	1,9	-	-	1,3
Tribrommethan		1	-	-	-	-	-	-	-	-
1,1,1-Trichlorethan	119	1	-	1,4	1,4	1,1	1,0	-	-	1,3
1,1,2-Trichlorethan	120	5	-	-	-	-	-	-	-	-
Trichlorethen	121	1	3,7	2,8	10	3,2	5,0	20	-	10
1,1,2-Trichlortrifluorethan	123	1	-	-	-	-	-	-	-	-
Trichlormethan	23	1	2,0	2,8	170	4,2	3,0	190	-	4,5
1,2,3-Trichlorpropan		1	-	-	-	-	-	-	-	-
<b>Aromatische Halogenkohlenwasserstoffe</b>										
Chlorbenzol	20	5	-	-	-	-	-	-	-	-
1,2-Dichlorbenzol	53	5	-	29	40	36	-	-	-	51
1,3-Dichlorbenzol	54	5	-	10	-	-	-	-	-	-
1,4-Dichlorbenzol	55	5	70	20	43	47	70	960	-	210
2,4-Dichlorortoluol		5	-	-	-	-	-	-	-	-
Hexachlorbenzol	83	1	2,4	14	30	-	150	27	-	2,9
Pentachlorbenzol		1	-	1,5	6,9	-	1,4	-	-	9,5
PCB (6 ausgewählte Isomere)	101	1	56	53	87	90	67	41	-	78
1,2,3,4-Tetrachlorbenzol		1	-	-	-	-	-	1,1	-	1,0
1,2,3,5-Tetrachlorbenzol		1	-	-	-	-	-	-	-	-
1,2,4,5-Tetrachlorbenzol	109	1	1,0	-	-	-	1,2	1,7	-	6,1
1,2,3-Trichlorbenzol		1	-	-	-	-	-	-	-	5,9
1,2,4-Trichlorbenzol	118	1	32	16	11	12	35	27	-	140
1,3,5-Trichlorbenzol		1	-	-	-	-	1,5	-	-	-
TCMDM (ausgewählte Isomere)		1	-	27	25	40	-	160	-	90
<b>Nitro- und Chlornitroaromaten</b>										
1-Chlor-2,4-dinitrobenzol		1	-	-	-	-	-	-	-	-
2-Chlornitrobenzol	28	1	-	-	-	-	-	-	-	-
3-Chlornitrobenzol	29	1	-	-	-	-	-	-	-	-
4-Chlornitrobenzol	30	1	-	-	-	-	-	-	-	-
2-Chlor-4-nitrotoluol	32	1	-	-	-	-	-	-	-	-
3-Chlor-4-nitrotoluol	32	1	-	-	-	-	-	-	-	-
4-Chlor-2-nitrotoluol	31	1	-	-	-	-	-	-	-	-
4-Chlor-3-nitrotoluol	32	1	-	-	-	-	-	-	-	-
5-Chlor-2-nitrotoluol	32	1	-	-	-	-	-	-	-	-
1,3-Dinitrobenzol		1	-	-	-	-	-	-	-	-
Nitrobenzol		1	-	-	-	-	-	-	-	-
2-Nitrotoluol		1	-	-	-	-	-	-	-	-
3-Nitrotoluol		1	-	-	-	-	-	-	-	-
4-Nitrotoluol		1	-	-	-	-	-	-	-	-
1,2-Dichlor-4-nitrobenzol	63	1	-	-	-	-	-	-	-	-
1,3-Dichlor-4-nitrobenzol	63	1	-	-	-	-	-	-	-	-
<b>Pestizide</b>										
<b>Halogenkohlenwasserstoffe</b>										
Aldrin	1	0,1	-	-	-	-	-	1,5	-	-
4,4'-DDD	46	0,1	-	-	-	-	-	-	-	-
4,4'-DDE	46	0,1	-	-	-	2,1	-	2,1	-	-
4,4'-DDT	46	0,1	-	-	-	-	-	-	-	-
Dichlobenil			-	-	-	-	-	-	-	-
2,6-Dichlorbenzonnitril)		0,1	-	-	-	-	-	-	-	-
Dieldrin	71	0,1	-	-	-	-	-	-	-	-
α-Endosulfan	76	0,1	-	0,9	-	-	-	1,5	-	1,3
β-Endosulfan	76	0,1	-	-	-	-	-	0,7	-	-
Endrin	77	0,1	-	-	-	-	-	-	-	-
Heptachlor	82	0,1	-	-	-	-	-	-	-	-
α-Hexachlorcyclohexan (HCH)	85	0,1	-	-	0,5	0,5	0,5	-	-	0,5
β-HCH	85	0,1	-	-	-	-	-	-	-	-
γ-HCH	85	0,1	2,2	2,5	1,6	1,5	1,1	3,3	-	4,0
δ-HCH	85	0,1	-	-	-	-	-	-	-	-
Methoxychlor (DMDT)		0,1	-	-	-	-	-	-	-	-
Mirex		0,1	-	-	-	-	-	-	-	-
Telodrin		0,1	-	-	-	-	-	-	-	-

# Definition der Güteklassen von Fließgewässern (gemäß Länderarbeitsgemeinschaft Wasser [LAWA])

## **Güteklasse I:**

*unbelastet bis sehr gering belastet*

Gewässerabschnitte mit reinem, stets annähernd sauerstoffgesättigtem und nährstoffarmem Wasser; geringer Bakteriengehalt; mäßig dicht besiedelt, vorwiegend von Algen, Moosen, Strudelwürmern und Insektenlarven; Laichgewässer für Edelfische.

## **Güteklasse I-II:**

*gering belastet*

Gewässerabschnitte mit geringer anorganischer oder organischer Nährstoffzufuhr ohne nennenswerte Sauerstoffzehrung; dicht und meist in großer Artenvielfalt besiedelt.

## **Güteklasse II:**

*mäßig belastet*

Gewässerabschnitte mit mäßiger Verunreinigung und guter Sauerstoffversorgung; sehr große Artenvielfalt und Individuendichte von Algen, Schnecken, Kleinkrebsen, Insektenlarven; Wasserpflanzenbestände decken größere Flächen; ertragreiche Fließgewässer.

## **Güteklasse II-III:**

*kritisch belastet*

Gewässerabschnitte, deren Belastung mit organischen, sauerstoffzehrenden Stoffen einen kritischen Zustand bewirkt; Fischsterben infolge Sauerstoffmangels möglich; Rückgang der Artenzahl der Makroorganismen; gewisse Arten neigen zu Massenentwicklung; Algen bilden häufig größere flächenbedeckende Bestände.

## **Güteklasse III:**

*stark verschmutzt*

Gewässerabschnitte mit starker organischer, sauerstoffzehrender Verschmutzung und meist niedrigem Sauerstoffgehalt; örtlich Faulschlammablagerungen; flächendeckende Kolonien von fadenförmigen Abwasserbakterien und festsitzenden Wimpertieren übertreffen das Vorkommen von Algen und höheren Pflanzen; nur wenige, gegen Sauerstoffmangel unempfindliche tierische Makroorganismen wie Schwämme, Egel, Wasserasseln, kommen bisweilen massenhaft vor; geringe Fischereierträge; mit periodischem Fischsterben ist zu rechnen.

## **Güteklasse III-IV:**

*sehr stark verschmutzt*

Gewässerabschnitte mit weitgehend eingeschränkten Lebensbedingungen durch sehr starke Verschmutzung mit organischen, sauerstoffzehrenden Stoffen, oft durch toxische Einflüsse verstärkt; zeitweilig totaler Sauerstoffschwund; Trübung durch Abwasser-schwebstoffe; ausgedehnte Faulschlammablagerungen, durch rote Zuckmückenlarven oder Schlammröhren-Würmer dicht besiedelt; Rückgang fadenförmiger Abwasserbakterien; Fische nicht auf Dauer und dann nur örtlich begrenzt anzutreffen.

## **Güteklasse IV:**

*übermäßig verschmutzt*

Gewässerabschnitte mit übermäßiger Verschmutzung durch organische, sauerstoffzehrende Abwässer; Fäulnisprozesse herrschen vor; Sauerstoff über lange Zeit nur in sehr niedrigen Konzentrationen vorhanden oder gänzlich fehlend; Besiedlung vorwiegend durch Bakterien, Geißeltierchen und freilebende Wimpertierchen; Fische fehlen; bei starker toxischer Belastung biologische Verödung.