

LANDESAMT  
FÜR WASSER UND ABFALL  
NORDRHEIN-WESTFALEN



**Rheingütebericht  
NRW '90**

Düsseldorf im August 1991

## IMPRESSUM

Herausgeber: Landesamt für Wasser und Abfall  
Nordrhein-Westfalen  
Auf dem Draap 25  
4000 Düsseldorf 1  
Telefon: (0211) 15 90-0

Redaktion: Dipl.-Ing. Wolfgang Kirchner  
Dr. Hans-Dieter Stock  
Dr. Klaus Vogt

Auflage: 8000 Exemplare

ISSN: 0939-0804

Titelbild: Rhein bei Duisburg

Foto: Prof. Dr. Günther Friedrich

Druck: P & W Druck und Verlag GmbH, Bamlerstr. 61, 4300 Essen 1

Gedruckt auf umweltverträglichem Papier ohne Chlorbleiche

# Inhaltsverzeichnis

	Seite
<b>1</b>	<b>Einleitung</b> ..... 5
<b>2</b>	<b>Meßprogramme zur Rheinüberwachung</b> ..... 6
2.1	Zeitnahe Überwachung ..... 6
2.2	Trendüberwachung ..... 6
2.3	Schwebstoffuntersuchungen ..... 7
2.4	Sedimentuntersuchungen ..... 7
2.5	Auswertung der physikalisch-chemischen Meßergebnisse ..... 7
2.6	Untersuchung von Fischen ..... 7
2.7	Biologische Untersuchungen ..... 8
2.8	Radiologisches Meßprogramm ..... 8
<b>3</b>	<b>Ergebnisse '90</b> ..... 10
3.1	Ergebnisse der chemischen Untersuchungen ..... 10
3.1.1	Sauerstoffgehalt und organische Summenmeßgrößen ..... 10
3.1.2	Pflanzennährstoffe ..... 11
3.1.3	Anorganische Salze ..... 14
3.1.4	Metalle ..... 15
3.1.5	Organische Einzelstoffe ..... 16
3.1.5.1	Adsorbierbare organische Halogenverbindungen (AOX) ..... 16
3.1.5.2	Leichtflüchtige Halogenkohlenwasserstoffe ..... 16
3.1.5.3	Schwerflüchtige organische Stoffe ..... 17
3.1.5.4	Phosphorsäureester ..... 18
3.1.5.5	Pflanzenbehandlungsmittel ..... 18
3.2	Schadensfälle ..... 20
3.3	Ergebnisse der biologischen Untersuchungen ..... 23
3.3.1	Gewässergüteklasse ..... 23
3.3.2	Künstliche Substrate ..... 23
3.3.3	Phytoplankton ..... 24
3.3.4	Zooplankton ..... 26
3.3.5	Chlorophyll ..... 26
3.3.6	Sauerstoffproduktionspotential ..... 26
3.3.7	Bakteriologische Untersuchungen ..... 27
3.4	Rückstandsuntersuchungen in Rheinfischen ..... 28
3.4.1	Schwermetallgehalte im Fischfilet ..... 28
3.4.2	Rückstände chlororganischer Verbindungen in Rheinfischen ..... 29
3.5	Ergebnisse der radiologischen Untersuchungen ..... 32
3.5.1	Radionuklide im Wasser ..... 32
3.5.2	Radionuklide im Schwebstoff / Sediment ..... 33
3.5.3	Radionuklide in Fischen ..... 34
3.5.4	Bewertung der künstlichen Strahlenbelastung ..... 34
<b>4</b>	<b>Entwicklungen und Prognosen</b> ..... 36
4.1	Auswirkungen der gezielten Stickstoff- und Phosphorelimination aus kommunalem Abwasser in Nordrhein-Westfalen ..... 36
4.2	Chlorid in Nordrhein-Westfalen – Nordwanderung des Steinkohlenbergbaus ..... 40
4.3	Metallfrachten im Rhein an der deutsch-niederländischen Grenze ..... 42
4.4	Frachten organischer Halogenverbindungen ..... 44

<b>5</b>	<b>Sonderuntersuchungen und ausgewählte Problembereiche</b>	<b>46</b>
5.1	Die Belastung des Sediments nordrhein-westfälischer Industriehäfen	46
5.1.1	Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe	46
5.1.2	Sedimentuntersuchungen in einem Hafprofil	49
5.2	Altersbestimmung an ungestörten Sedimentschichten	50
5.2.1	Radium - Herkunft und Sedimentlager	50
5.2.2	Radiologische Datierungsmethoden	51
5.2.3	Ergebnis der radiologischen Datierung	53
5.2.4	Überprüfung der Datierung	53
5.2.5	Erste Ergebnisse der chemischen Analysen in den Sedimenthorizonten	55
5.3	Biomonitoring am Rhein	57
5.4	Fischfauna des Rheins	58
<b>6</b>	<b>Anhang</b>	<b>61</b>
6.1	Rheinüberwachung in Nordrhein-Westfalen	61
6.1.1	Aufgaben des Gewässerschutzes	61
6.1.2	Meßstrategien	61
6.1.3	Meßprogramme und Meßgrößenauswahl	62
6.1.4	Ausbau des Meßnetzes zur intensivierten Gewässerüberwachung	63
6.2	Wirkung der Stoffe, Bedeutung der Meßgrößen	63
6.2.1	Chemisch-physikalische Beschaffenheitsmerkmale	63
6.2.1.1	Physikalische Meßgrößen	63
6.2.1.2	Sauerstoffhaushalt und summarische Meßgrößen	63
6.2.1.3	Organische Gruppenmeßgrößen	64
6.2.1.4	Pflanzennährstoffe	64
6.2.1.5	Salze	64
6.2.1.6	Schwermetalle	64
6.2.1.7	Organische Einzelstoffe und Stoffgruppen	65
6.2.2	Biologische Zustandsbeschreibung	65
6.2.2.1	Gewässergüteklasse	65
6.2.2.2	Phytoplankton	65
6.2.2.3	Chlorophyll	65
6.2.2.4	Sauerstoffproduktionspotential	65
6.2.2.5	Bakterienpopulation	66
6.2.3	Radioaktivität	66
6.3	Untersuchungsmethoden	67
6.3.1	Chemisch-physikalische Analysenverfahren	67
6.3.1.1	Bestimmung allgemeiner Wasserbeschaffenheitsmerkmale sowie anorganischer Stoffe in Oberflächenwasser	67
6.3.1.2	Bestimmung organischer Verbindungen in Oberflächenwasser	68
6.3.1.3	Bestimmung von Elementen im Schwebstoff	69
6.3.1.4	Bestimmung von Elementen im Sediment	69
6.3.1.5	Bestimmung von summarischen und organischen Gruppenmeßgrößen in Schwebstoff und Sediment	69
6.3.1.6	Bestimmung organischer Verbindungen in Schwebstoff und Sediment	69
6.3.1.7	Rückstandsuntersuchung in Fischen	70
6.3.2	Biologische Untersuchungsmethoden	70
6.3.2.1	Gewässergüteklasse	70
6.3.2.3	Chlorophyll-a	70
6.3.2.4	Sauerstoffproduktionspotential	70
6.3.2.5	Bakteriologische Untersuchungen	70
6.3.2.6	Fischtoxizität	70
6.3.2.7	Daphnientoxizität	70
6.3.3	Radiologische Untersuchungsmethoden	71
6.4	Definition der Güteklassen von Fließgewässern	72

Beilage: Rheingütekarte NRW 1990  
Tabelle der organischen Mikroverunreinigungen

# 1. Einleitung

Die Gewässergüte des Rheins hat sich 1990 erfreulich entwickelt: Die Untersuchungen belegen, daß auch bei den niedrigen Abflüssen der heißen Sommerperiode keine Qualitätseinbußen zu verzeichnen waren. Der Sauerstoffgehalt befindet sich auf einem zufriedenstellenden hohen Niveau, der Gehalt an organischem Kohlenstoff nimmt trotz der Einleitungen auf der nordrhein-westfälischen Rhein-strecke ab, und auch bei den organischen Einzelstoffen ist der Trend im Grundsatz rückläufig. Die Belastung mit Schwermetallen ist erwartungsgemäß sehr niedrig.

Weite Bereiche des nordrhein-westfälischen Rheinabschnitts sind 1990 der Güteklasse II (mäßig belastet) zuzuordnen; die kürzeren Abschnitte der Güteklasse II-III (kritisch belastet) befinden sich größtenteils bereits im Übergangsbereich zur Güteklasse II. Dieser Zustand bietet nunmehr einer wachsenden Anzahl von Fischarten und anderen Wasserorganismen deutlich verbesserte Lebensbedingungen.

Nach den Auswertungen der Landesanstalt für Fischerei NRW befinden sich heute im Rhein wieder ca. 40 Fischarten; dies ist die Größenordnung aus den 20er Jahren. Der spektakuläre Fang eines Lachses im November 1990 in der Bröl, einem Zufluß der Sieg, ist ein wichtiger Beleg, daß die positive Entwicklung der Fischfauna auch bei den Wanderfischen in Gang gekommen ist. „Lachs 2000“, der Kurztitel des von den Umweltministern der Rhein-anliegerstaaten beschlossenen internationalen „Aktionsprogrammes Rhein“, ist somit keine Utopie mehr.

Es soll aber hier auch nicht verschwiegen werden, daß noch viel zu tun verbleibt. Beispielhaft sind zu nennen die noch zu hohen Nährstoffgehalte und die vorhandene anorganische und organische Belastung der Schwebstoffe und Sedimente.

Mit den erreichten Verbesserungen der Gewässergüte ist das Ökosystem Rhein aber auch sensibler geworden gegenüber erhöhten Gehalten an Schadstoffen durch unerlaubte Einleitungen, Betriebsstörungen oder auch Schiffshavarien, die dem Rhein sowohl direkt als auch über die Nebenflüsse zugeführt werden. Auch aus diesem Grunde muß die Kontrolle der Abwassereinleiter und die Überwachung an den Wasserkontrollstationen intensiviert werden.

Die Anzahl der über den internationalen Warn- und Alarmdienst Rhein gemeldeten Schadensereignisse lag 1990 deutlich niedriger als im Vorjahr. Positiv vermerkt wird die weiterhin zunehmende Bereitschaft der Verursacher, auftretende und erkannte Unregelmäßigkeiten frühzeitig den zuständigen Behörden zu melden. Dies führen wir auch auf unsere wirkungsvolle Überwachung zurück, die es kaum erlaubt, unentdeckt zu bleiben.

Sorge bereiten uns die immer noch periodisch auftretenden Ölfilme, die auf illegales Abpumpen von Altöl oder Ladungsresten aus Schiffen bei Nacht und Nebel zurückzuführen sind. Wo bleibt die Vorbildfunktion der Frachtschiffer bei solchen Altölableitungen oder bei der Fäkalentsorgung? Hier belasten „schwarze Schafe“ eine ganze Berufsgruppe.

Im Rheingütebericht NRW '88 zog das LWA eine Bilanz der langjährigen Messungen. In diesem Bericht liegt neben der Zusammenfassung der aktuellen Meßergebnisse ein Schwerpunkt in der Betrachtung von Entwicklungstendenzen und Prognosen. Es gilt, zukünftig das erreichte hohe Niveau am Rhein und an den Nebenflüssen zu halten, aber auch die Lebensräume und „Kinderstuben“ vieler aquatischer Organismen weiter zu verbessern. Großer Anstrengungen bedarf es weiterhin auf den Gebieten der chemischen Spurenanalytik und der Entwicklung sensibler Biotestsysteme, mit denen gefährliche Stoffe an ihren Wirkungen summarisch festgestellt werden können.

## 2. Meßprogramme zur Rheinüberwachung

Das Landesamt für Wasser und Abfall überwacht im Rahmen verschiedener Meßprogramme den nordrhein-westfälischen Rheinabschnitt sowie die Mündungen der größeren Nebenflüsse Sieg, Wupper, Ertf, Ruhr, Emscher und Lippe. Die gewonnenen Daten dienen der Erfassung kurz- und langfristiger Veränderungen des Ökosystems Rhein. Die Lokalisierung der Ursachen und Quellen von Gewässerbeeinträchtigungen schafft die Grundlage für notwendige Aktivitäten der Wasserwirtschaft. Das folgende Kapitel beschreibt in geraffter Form Zielrichtung und Umfang der durchgeführten Meßprogramme. Eine umfassendere Darstellung der Rheinüberwachung in Nordrhein-Westfalen, Angaben zur Bedeutung der Meßgrößen und eine Aufstellung der Untersuchungsmethoden sind dem Anhang (Kapitel 6) zu entnehmen.

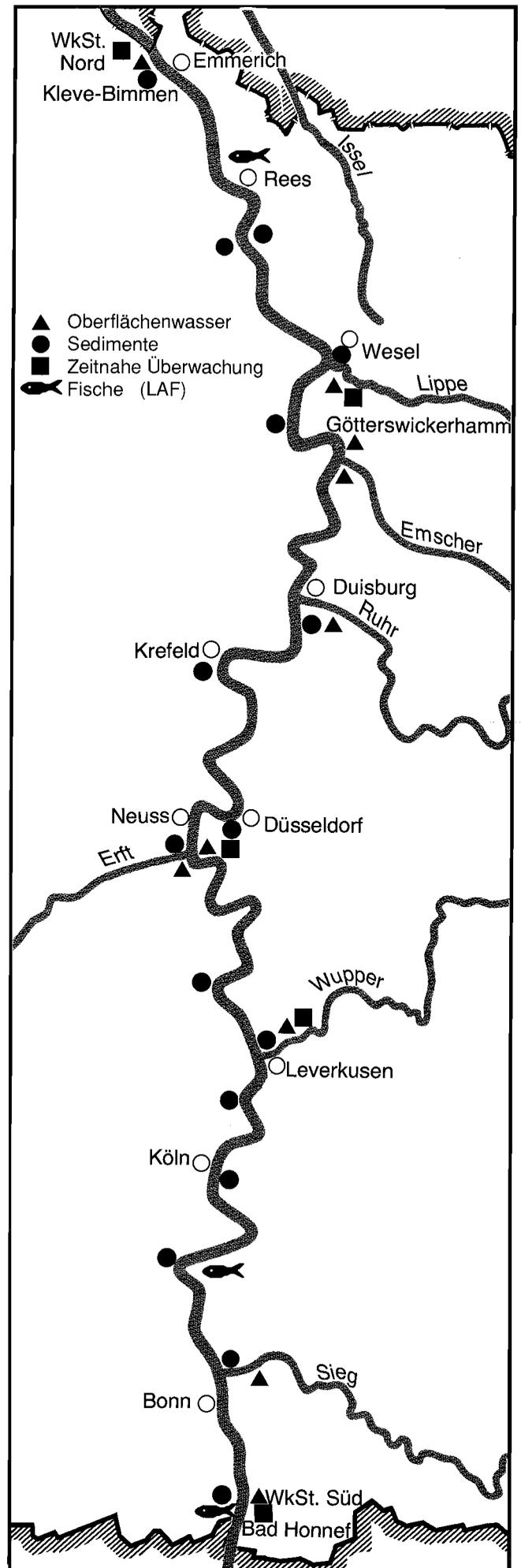
### 2.1 Zeitnahe Überwachung

An den Wasserkontrollstationen in Bad Honnef und Kleve-Bimmen sowie an weiteren Meßstationen am Rhein und seinen Nebenflüssen (vgl. Abbildung A 2.1 und Kapitel 6.1.4) erfolgt eine zeitnahe Überwachung insbesondere an den für die Trinkwassergewinnung bedeutsamen Flüssen Rhein und Ruhr. Sie dient der schnellen Erfassung kurzfristiger stoßartiger oder unfallbedingter Veränderungen der Wasserbeschaffenheit. Die bis zu zweimal täglich durchgeführten Übersichtsanalysen auf Schwermetalle und organische Verbindungen werden zum Teil quantitativ ausgewertet. Bei signifikanten Abweichungen vom regulären Erscheinungsbild der Meßdaten erfolgt eine problemangepaßte und aufwendige Analytik der "auffälligen" Substanz.

Eine zeitlich noch dichtere Erfassung der Wasserbeschaffenheit erfolgt mit Hilfe kontinuierlich arbeitender, biologischer Wirkungstestsysteme. Beim Strömungsfischttest (Goldorfe) und beim dynamischen Daphnientest (*Daphnia magna*) fließt dabei Rheinwasser ständig durch die Testgeräte; die eingesetzten Testtiere signalisieren durch Veränderungen des Bewegungsverhaltens die Anwesenheit toxischer Stoffe. Diese Veränderungen werden automatisch aufgezeichnet und überwacht.

### 2.2 Trendüberwachung

Das LWA untersucht die Wasserbeschaffenheit des Rheins und seiner Nebenflußmündungen im Rahmen der Trendüberwachung des Gewässergüteüberwachungssystems NRW (GÜS). Die Probenahmestellen sind in Abbildung A 2.1 dargestellt; die Untersuchungsergebnisse der Gas- und Elektrizitätswerke Köln sowie der Emschergenossenschaft werden aufgrund von Kooperationsvereinbarungen bei der Beurteilung einbezogen.



A 2.1: Probenahmestellen am Rhein

Neben der Bestimmung von einigen physikalisch-chemischen Meßgrößen, Neutralsalzen und den wichtigsten Schwermetallen werden zahlreiche organische Einzelstoffe an den verschiedenen Meßstellen mit unterschiedlicher Häufigkeit (vier- bis dreizehnmal jährlich) quantitativ bestimmt. Die Häufigkeit der Messungen hängt von der Wassergefährlichkeit der Stoffe, von den gemessenen Konzentrationen und vom erforderlichen Analysenaufwand ab.

Auf dem Laborschiff "MAX PRÜSS" werden einige Salze und Pflanzennährstoffe in der fließenden Welle bei unterschiedlichen hydrologischen und meteorologischen Bedingungen im Quer- und Tiefenprofil untersucht.

## 2.3 Schwebstoffuntersuchungen

Bei der Untersuchung der Rheinwasserproben wird der Schwebstoffanteil im allgemeinen miterfaßt. Eine differenzierte Untersuchung der Schadstoffbelastung von Schwebstoffen erfolgt dreizehnmal jährlich nach Abtrennung der Schwebstoffe mittels Durchlaufzentrifuge in der Wasserkontrollstation Kleve-Bimmen. Neben summarischen und Gruppenmeßgrößen wird vor allem der Gehalt an Schwermetallen und organischen Substanzen bestimmt.

## 2.4 Sedimentuntersuchungen

Im Rahmen landesweiter Programme werden Sedimentuntersuchungen durchgeführt. Sie sind u. a. für die Beurteilung langfristiger Veränderungen der Gewässerbeschaffenheit erforderlich. Die Probenahme erfolgt ein- bis zweimal jährlich nach dem Frühjahrshochwasser und/oder vor dem Herbsthochwasser.

Sedimentuntersuchungen sind ebenfalls zur Erkennung von Belastungsschwerpunkten durch Einleitungen geeignet. Die 1990 am Rhein beprobten Meßstellen sind Abb. A 2.1 zu entnehmen. Die chemischen Untersuchungen der Sedimente umfassen wie bei den Schwebstoffen die Gehalte an Schwermetallen und eine Vielzahl akkumulierbarer organischer Verbindungen. Außerdem wurden in einem Sondermeßprogramm 1990 die Sedimente der Industriehäfen in Neuss, Düsseldorf, Krefeld und Duisburg auf polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe untersucht.

## 2.5 Auswertung der physikalisch-chemischen Meßergebnisse

Zur Beschreibung der Gewässerbeschaffenheit dienen Perzentile, die nach den Regeln der verteilungsfreien Statistik<sup>[1]</sup> aus den Ergebnissen der Meßreihen eines Jahres ermittelt werden.

Der Repräsentator der Perzentile gilt nur zusammen mit seiner Aussagesicherheit und stellt damit eine Schätzung auf

[1] VDI-Richtlinien-Entwurf, 2450, Blatt 5 "Methoden zur Behandlung einzelner Variablen, Quantile", September 1977.

alle möglichen Werte – die Grundgesamtheit – dar, so wie der Mittelwert mit seiner Sicherheitsaussage – der Standardabweichung – eine Schätzung des Erwartungswertes der Grundgesamtheit ist.

In den Gewässergüteberichten des LWA werden seit 1981 die Repräsentatoren des 50- und des 90-Perzentils als statistische Größen angegeben. Diese Kenndaten besagen, daß 50 % bzw. 90 % aller möglichen Werte (Grundgesamtheit) den angegebenen Zahlenwert unterschreiten oder zumindest einhalten. Diese Aussage wird mit einer Sicherheit von 50 % getroffen. Das 50-Perzentil ist ein Maß für durchschnittliche Gehalte, während das 90-Perzentil Aussagen über überdurchschnittliche Belastungszustände macht.

Je nach Meßhäufigkeit (alle vier Wochen / wöchentlich / täglich) liegen 13 / 52 / 360 Meßergebnisse pro Jahr vor. Dabei ist der höchste Wert die obere Grenze des Vertrauensbereiches für das 90-Perzentil aller möglichen Werte der Grundgesamtheit. Das besagt, daß unter diesem Kenndatum 90 % aller möglichen Meßwerte liegen. Diese Angaben besitzen bei 13 / 52 / 360 Messungen pro Jahr eine Sicherheit der Aussage von 75 % / 99,6 % / > 99,9 %.

Ein Vergleich der Quantile für aufeinanderfolgende Jahre erlaubt Aussagen über die langfristige Entwicklung. Der Vergleich zwischen dem Repräsentator des 50- und des 90-Perzentils eines Jahres gibt einen Hinweis auf die Schwankungsbreite der Einzelergebnisse innerhalb einer Meßreihe. Geringe Unterschiede zwischen diesen Werten weisen auf eine gleichmäßige Belastung hin, während große Unterschiede anzeigen, daß die Gehalte starken zeitlichen Änderungen unterworfen sind.

Um einen Vergleich mit anderen Rheingüte-Berichten zu erleichtern, ist in den Tabellen neben den Perzentilen auch der arithmetische Mittelwert als Maß für die mittlere Belastung mit angegeben. Diese Angabe führt zu einem verzerrten Bild, wenn die Meßergebnisse unsymmetrisch um den Mittelwert verteilt sind, also stark von der Normalverteilung abweichen, wie dies bei zahlreichen physikalisch-chemischen Meßgrößen im Gewässer der Fall ist. In den meisten Fällen liegt der arithmetische Mittelwert höher als das 50-Perzentil.

## 2.6 Untersuchung von Fischen

Manche Schadstoffe reichern sich in Fischen und anderen Lebewesen an (akkumulieren). Im Akkumulationstest werden in den Wasserkontrollstationen Fische in Rheinwasser bzw. ungechlortem Trinkwasser gehältert und vergleichend untersucht (vgl. Rheingütebericht NRW '88). Die noch laufenden Versuche werden 1992 ausgewertet und veröffentlicht.

Rückstandsuntersuchungen in Rheinfischen, inclusive Fang der Fische und Auswertung der Ergebnisse, werden von der Landesanstalt für Fischerei Nordrhein-Westfalen (LAF) durchgeführt; wegen der großen thematischen Nähe erfolgt eine Darstellung der Ergebnisse in diesem Rheingütebericht (siehe Kapitel 3.4).

Die Lage der fünf Fangstationen am Rhein ist in Tabelle T 2.6.1 aufgelistet (siehe auch Abbildung A 2.1):

Tabelle T 2.6.1: Lage der Fischfangstationen im nordrhein-westfälischen Rheinabschnitt

Station	Rhein-km	Bezeichnung
1	848	Rees - Rheinstrom
2	848	Rees - Pionierhafen
3	666	Niederkassel - Rheinstrom
4	642	Bad Honnef - Rheinstrom
5	642	Bad Honnef - Hafen

Die Probenahme erfolgte im Uferbereich mittels Elektrofischerei vom Boot aus. Die Fische wurden im Frühjahr und Herbst eines Jahres gefangen; pro Station fallen dabei jeweils bis zu 15 Proben an. Routinemäßig werden im Filet der Fische die Metalle Blei, Cadmium und Quecksilber sowie ausgewählte chlororganische Verbindungen bestimmt.

## 2.7 Biologische Untersuchungen

Im biologischen Meßprogramm der Trendüberwachung wird jährlich die Biozönose der Rheinufer an ca. 50 Stellen untersucht und das Ergebnis als Gewässergüteklassifikation des Rheins in Nordrhein-Westfalen im Gewässergütebericht dargestellt.

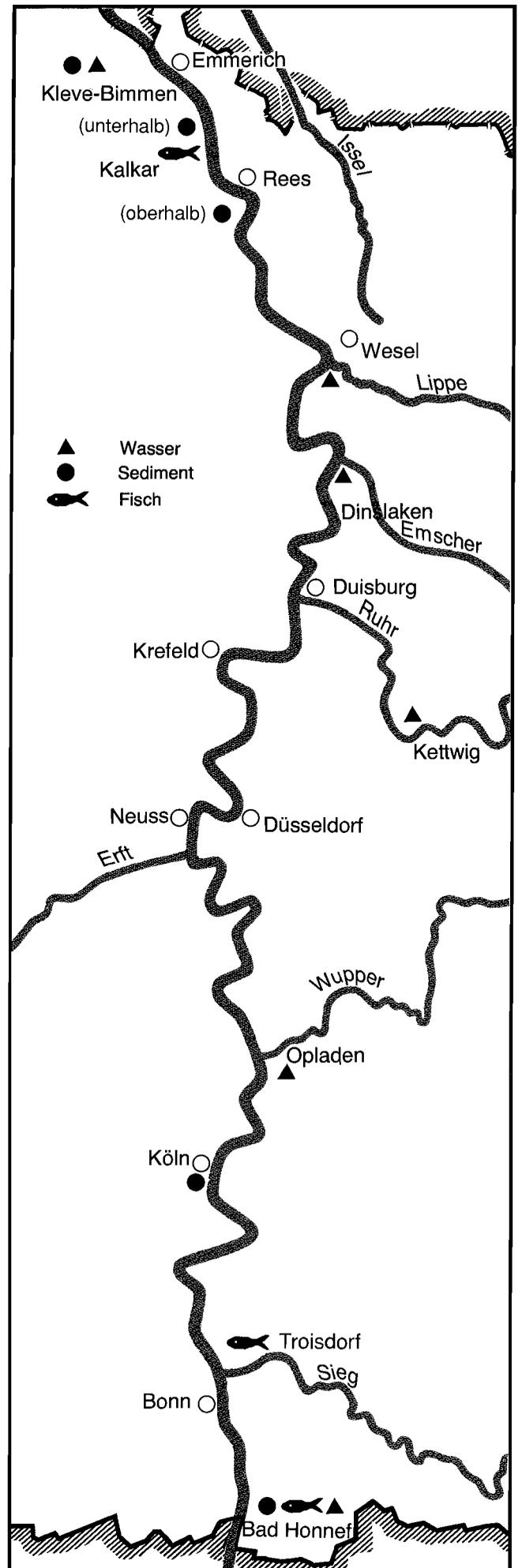
Außerdem wird die Anzahl der im Wasser schwebenden Mikroalgen, des Phytoplanktons, ermittelt. Daneben erfolgt die Messung des Chlorophyllgehaltes an vier Meßstellen im Rhein und an den Hauptnebenflüssen. An allen Meßstellen wird außerdem die Aktivität der Planktonalgen als Sauerstoffproduktionspotential unter Laborbedingungen (SPL) gemessen.

Die biologische Überwachung des Rheinwassers wird durch eine bakteriologische ergänzt, in der bei jährlich 13 Probenahmen an vier Meßstellen Koloniezahl und coliforme Keime ermittelt werden.

## 2.8 Radiologisches Meßprogramm

Das Landesamt für Wasser und Abfall untersucht seit 1970 den Rhein und seine Nebenflüsse auf radioaktive Stoffe im Wasser, Schwebstoff und Sediment. Seit 1977 werden darüber hinaus Fische aus dem Rhein gammaspektrometrisch untersucht.

A 2.8: Probenahmeorte der Radioaktivitätsüberwachung



Das Überwachungssystem gliedert sich in die Emissions/Immissionsüberwachung von kerntechnischen Anlagen (KTA) im Rahmen der Richtlinien und Empfehlungen des Bundesministers für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit und in die Untersuchungen zur Radioaktivität in der Umwelt nach dem Strahlenschutzvorsorgegesetz (StrVG). Alle Programme sind national mit den Wasser- und Atomrechtsbehörden auch hinsichtlich der Meßmethoden, Berichterstattungen und Laborgütekontrollen abgestimmt.

In Nordrhein-Westfalen werden die Kernkraftwerke in Würgassen und in Hamm-Uentrop, der Versuchsreaktor der Kernforschungsanlage Jülich und die kerntechnische Anlage der Kernbrennstofffabrik Gronau kontinuierlich hinsichtlich ihrer Abgabe an radioaktiven Stoffen in die Gewässer überwacht. Weitere Quellen sind zum einen Kliniken und sonstige Verwender von offenen radioaktiven Stoffen, zum anderen Solewässer aus einigen Bergwerken, aus denen radioaktive Stoffe durch den Abbau mitgefördert werden. Außerdem sind in den Gewässern nach wie vor noch Radionuklide der früheren oberirdischen Atomwaffentests vorhanden und weiterhin die langlebigen Radionuklide des Niederschlags aus dem Reaktorunfall in Tschernobyl. Abbildung A 2.8 und Tabelle T 2.8.1 geben einen Überblick über die Probenahmeorte und über Art und Häufigkeit der Probenahme am Rhein bezüglich der jeweiligen Medien.

Die 14-Tagesmischproben werden auf  $\alpha$ - und  $\beta$ -Radioaktivität überprüft. 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.

Zusätzliche Direktmessungen des fließenden Wassers an den Wasserkontrollstationen in Bad Honnef und Kleve-

Tab. T 2.8.2: Liste der Radioaktivitätsmeßgrößen

Langlebige Gesamt- $\alpha$ -Radioaktivität Langlebige Gesamt- $\beta$ -Radioaktivität		
Einzelnuclide		
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
Kobalt-57	Ruthenium-106	Thorium-228
Kobalt-58	Rhodium-106	Uran-235
Eisen-59	Antimon-125	Uran-238
Kobalt-60	Jod-131	
Zink-65	Cäsium-137	
Selen-75	Cer-141	
Silber-110m	Cer-144	
Antimon-124	Europium-154	
Cäsium-134	Europium-155	
Cer-139		
Quecksilber-203		

Bimmen ermöglichen auch die Erfassung kurzlebiger radioaktiver Stoffe, z. B. bei Störfällen in kerntechnischen Anlagen. Die zu untersuchenden Radioaktivitätsmeßgrößen bzw. Radionuklide sind in Tabelle T 2.8.2 aufgelistet.

Tab. T 2.8.1: Probenahmeorte sowie Probenahmeart und -häufigkeit in einzelnen Untersuchungsprogrammen der Radioaktivitätsüberwachung am Rhein und seinen Nebenflüssen

Gewässer	Probenahmeort	Wasser	Sediment	Fische	Untersuchungsprogramm
<b>Rhein</b> km 640 r km 865 l km 687,5 l	Meßstation Bad Honnef	14d-MP	1/4jährl.-SP	1/2 jährlich	A
	Meßstation Kleve-Bimmen	14d-MP	14d-MP		A/l
	Hafeneinfahrt Köln		1/4jährl.-SP		A
	SNR-300 KKW-Kalkar				
km 847 l km 840 l	a) unterhalb KKW		1/2jährl.-SP	1/2jährlich	I
	b) oberhalb KKW		1/2jährl.-SP		I
<b>Sieg</b>	Troisdorf			1/2jährlich	A
<b>Wupper</b>	Mündung	14d-SP			A
<b>Ruhr</b>	Kettwig	14d-MP			A
<b>Emscher</b>	Mündung	14d-MP			A
<b>Lippe</b>	Mündung	14d-MP			A

I = Immissionsüberwachung; A = Allgemeine Radioaktivitätsüberwachung; MP = Mischprobe; SP = Stichprobe

### 3. Ergebnisse '90

Der Jahresmittelwert des repräsentativen Abflusses am Pegel Rees/Rhein lag im Kalenderjahr 1990 mit 1.930 m<sup>3</sup>/s um 16 % unter dem langjährigen Mittelwert MQ = 2.290 m<sup>3</sup>/s der Beobachtungsreihe 1931 – 1989. Wie im Vorjahr wurden auch in den beiden Kalenderhalbjahren '90 die langjährigen Mittelwerte nicht erreicht. Im ersten und zweiten Halbjahr betrug der mittlere Abfluß 2.170 m<sup>3</sup>/s bzw. 1.680 m<sup>3</sup>/s gegenüber den langjährigen Mittelwerten (MQ) von 2.540 m<sup>3</sup>/s und 2.040 m<sup>3</sup>/s. Dieses entspricht einer Unterschreitung von 14 % bzw. 17 %.

Das höchste Hochwasser (HQ) des Jahres 1990 wurde am 20. Februar mit 7.310 m<sup>3</sup>/s (Abfluß) registriert. Dieser Wert liegt knapp 14 % über demjenigen des mittleren Hochwassers MHQ = 6.420 m<sup>3</sup>/s der Jahresreihe 1931 – 1989.

Weitere Hochwasserereignisse traten am 3. März, 24. November und 31. Dezember auf. Das März-Ereignis lag mit 6.470 m<sup>3</sup>/s nur gering über dem MHQ; die beiden übrigen Hochwasserspitzen blieben jedoch mit 3.980 m<sup>3</sup>/s deutlich unter dem langjährigen mittleren MHQ.

Die Tagesmittelwerte der Niedrigwasserabflüsse (NQ) der einzelnen Monate erreichten mit Ausnahme des Monats November nicht die langjährigen Mittelwerte MNQ.

Im Monat Oktober wurde mit 932 m<sup>3</sup>/s der niedrigste mittlere Niedrigwasserabfluß im Berichtsjahr erreicht. Dieser Wert entspricht rd. 73 % des langjährigen Oktober-Mittelwertes MNQ von 1.270 m<sup>3</sup>/s.

Insgesamt waren die Abflußverhältnisse im Jahr 1990 aus hydrologischer Sicht betrachtet als normal zu bezeichnen, d. h. ein Abflußjahr ohne außergewöhnliche Niedrig- und Hochwasserereignisse.

### 3.1 Ergebnisse der chemischen Untersuchungen

#### 3.1.1 Sauerstoffgehalt und organische Summenmeßgrößen

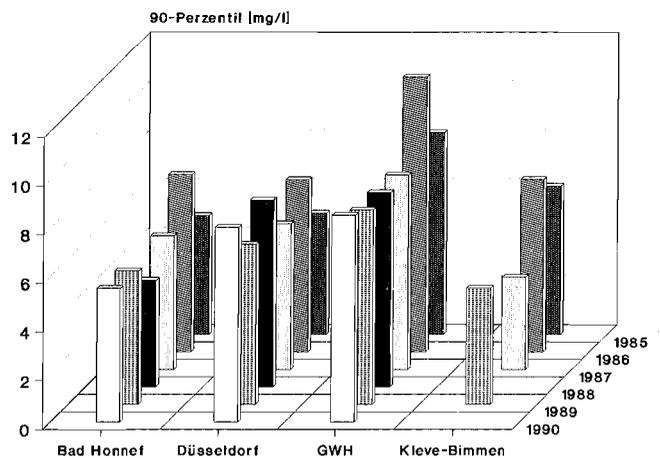
Im Gegensatz zu den Vorjahren war 1990 bei den Jahresmittelwerten aus den kontinuierlichen Messungen der Wasserkontrollstationen auf der Fließstrecke zwischen Bad Honnef und Kleve-Bimmen keine nennenswerte Sauerstoffzunahme zu verzeichnen (Tab. T 3.1.1). Das zufriedenstellend hohe Niveau des Sauerstoffgehaltes im Rhein blieb trotz der hohen Temperaturen im August erhalten. Kritische Werte unterhalb 4 mg O<sub>2</sub>/l wurden nicht festgestellt.

Der biochemische Sauerstoffbedarf in fünf Tagen (BSB<sub>5</sub>) als Maß für den biologisch leicht abbaubaren Anteil der organischen Inhaltsstoffe im Gewässer hat sich an allen Meßstellen bei den 90-Perzentilen gegenüber den Vorjahren kaum verändert (Abb. A 3.1.1, Tab. T 3.1.2).

Tab. T 3.1.1: Sauerstoffgehalt des Rheins, Ergebnisse aus kontinuierlichen Messungen

Jahr	Bad Honnef		Kleve-Bimmen	
	Mittelwert [mg/l]	Minimalwert [mg/l]	Mittelwert [mg/l]	Minimalwert [mg/l]
1978	8,1	5,1	7,8	3,9
1979	8,7	4,2	8,6	3,9
1980	8,3	4,6	9,0	5,3
1981	8,7	3,3	9,3	3,4
1982	8,6	4,9	9,3	5,3
1983	8,3	5,2	9,1	5,3
1984	8,5	5,3	9,5	5,7
1985	8,3	5,5	9,3	6,1
1986	8,9	7,1	9,7	7,3
1987	9,1	6,5	9,8	6,4
1988	9,2	6,9	10,1	7,6
1989	8,8	5,9	9,6	4,0
1990	9,3	6,1	9,5	5,6

Abb. A 3.1.1: Biochemischer Sauerstoffbedarf



Durch die Summenmeßgröße TOC (Total Organic Carbon) wird die Gesamtbelastung des Gewässers durch organische Stoffe (gemessen als gesamter organischer Kohlenstoff) einschließlich der im Schwebstoff vorkommenden Anteile erfaßt. Auf der nordrhein-westfälischen Fließstrecke ist wie schon 1989 bei dieser Meßgröße zwischen Bad Honnef und Kleve-Bimmen auch 1990 eine deutliche Abnahme des TOC festzustellen (Abb. A 3.1.2, Tab. T 3.1.3).

Während die Mittelwerte in etwa gleich sind, ergeben die Extremwerte auch für 1990 bei der zeitnahen Überwachung (317 Messungen) deutlich höhere TOC-Gehalte als bei der Trendüberwachung (13 Messungen).

Tab. T 3.1.2: BSB<sub>5</sub> Biochemischer Sauerstoffbedarf [mg/l]

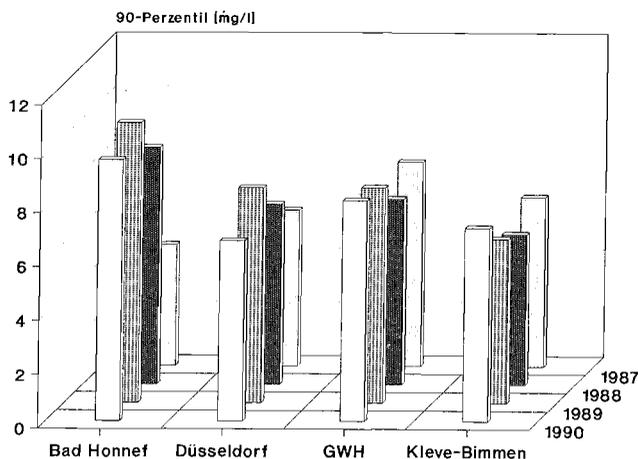
Jahr	Bad Honnef			Düsseldorf			Götterswickerhamm			Kleve-Bimmen		
	50-P	90-P	MW	50-P	90-P	MW	50-P	90-P	MW	50-P	90-P	MW
1985	3,0	4,9	3,5	4,0	5,0	4,0	6,4	8,3	6,5	3,7	6,1	4,0
1986	3,5	7,3	4,0	4,0	7,1	4,8	7,3	11,3	7,9	3,2	7,1	3,7
1987	3,5	5,5	3,4	4,3	6,0	4,5	5,5	8,0	5,6	2,0	3,7	2,5
1988	3,5	4,4	3,5	4,5	7,7	4,9	5,7	8,1	6,0	–	–	2,7*
1989	3,3	5,5	3,3	4,7	6,6	4,5	6,4	8,0	6,7	2,6	4,8	2,8
1990	3,1	5,5	3,2	4,4	8,0	4,9	7,2	8,5	6,7	–	–	4,0**

\* aus 4 Meßwerten 1988 \*\* aus 7 Meßwerten 1990

Tab. T 3.1.3: TOC Gesamter organischer Kohlenstoff [mg/l]

Jahr	Bad Honnef			Düsseldorf			Götterswickerhamm			Kleve-Bimmen		
	50-P	90-P	MW	50-P	90-P	MW	50-P	90-P	MW	50-P	90-P	MW
1987	3,8	4,5	3,7	4,9	5,8	4,8	5,4	7,6	5,5	5,4	6,3	5,1
1988	6,3	8,8	6,8	5,6	6,7	5,4	6,3	6,9	6,0	4,0	5,6	4,2
1989	7,8	10,4	7,6	6,4	8,0	6,4	6,5	8,0	6,5	4,7	6,1	4,7
1990	7,5	9,7	7,5	5,4	6,7	5,3	6,2	8,2	5,9	5,6	7,2	5,7

Abb. A 3.1.2: Gesamter organischer Kohlenstoff (TOC)



an. Sie erreichen bei Götterswickerhamm aufgrund der 2 km weiter oberhalb auf der rechten Stromseite gelegenen Emscher-Einmündung und des damit verbundenen extrem hohen Ammoniumeintrages ihr Maximum und sinken dann bei Kleve-Bimmen unter das Niveau der Meßstelle Düsseldorf ab. Hierbei ist jedoch die nur langsame Durchmischung des Wassers am Niederrhein zu berücksichtigen, wodurch die auf der linken Stromseite an der Wasserkontrollstation Kleve-Bimmen gemessenen Ammoniumgehalte deutlich niedriger liegen als an der rechtsrheinisch gelegenen, niederländischen Meßstation Lobith. Im Vergleich zu den drei letzten Vorjahren wurden beim Ammonium keine signifikanten Konzentrationsänderungen beobachtet.

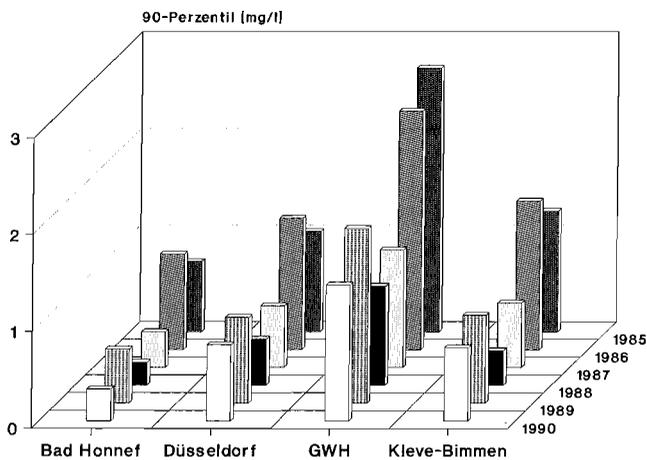
Die Konzentrationsunterschiede beim Nitratstickstoff sind im Gegensatz zu den Ammoniumgehalten im nordrhein-westfälischen Rheinabschnitt nicht sehr groß. Es findet ein langsamer Anstieg zwischen den Meßstellen Bad Honnef und Kleve-Bimmen statt (Abb. A 3.1.4, Tab. T 3.1.5). Nach einer Zunahme der Nitratgehalte im Vorjahr sind die Werte 1990 wieder leicht zurückgegangen.

### 3.1.2 Pflanzennährstoffe

Die Konzentrationen an Ammoniumstickstoff (Abb. A 3.1.3, Tab. T 3.1.4) steigen ausgehend von Bad Honnef durch den Einfluß der verschiedenen Kläranlagen längs des Rheins

Die Phosphorgehalte liegen an allen nordrhein-westfälischen Meßstellen auf gleichem Niveau - bei weiterhin rückläufiger Tendenz (Abb. A 3.1.5, Tab. T 3.1.6). Hier wirken sich die phosphatfreien Waschmittel sowie die zunehmende Phosphatfällung in den Kläranlagen aus.

Abb. A 3.1.3: Ammonium-Stickstoff

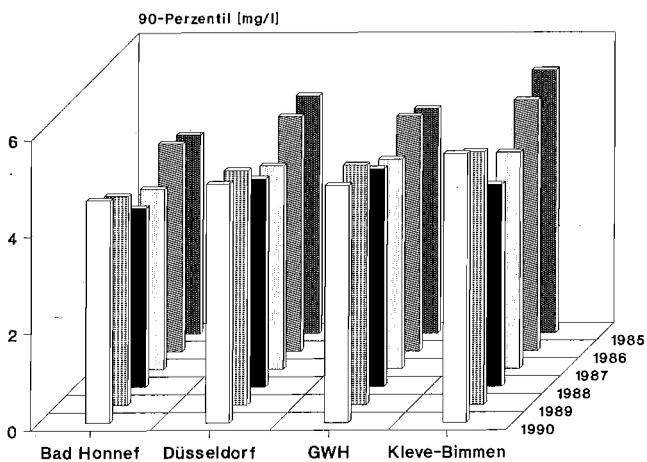


Das LWA hat 1989 damit begonnen, die Pflanzennährstoffe in das Meßprogramm zur zeitnahen Gewässerüberwachung aufzunehmen. Für 1990 kann daher eine Gegenüberstellung der Ergebnisse der Trendüberwachung (13 Messungen pro Jahr) und der zeitnahen Überwachung (nahezu tägliche Messungen in den Wasserkontrollstationen Bad Honnef und Kleve-Bimmen) erfolgen (Tab. T 3.1.7).

Während bei den Mittelwerten praktisch kein Unterschied besteht, liegen die Maximalgehalte erwartungsgemäß bei der zeitnahen Überwachung in der Regel bei allen Meßgrößen deutlich höher.

Aufgrund der hohen Meßfrequenz läßt sich auch der Anteil Nordrhein-Westfalens am Eintrag von Pflanzennährstoffen in den Rhein besser abschätzen. An der deutsch-niederländischen Grenze stammen 25 % des anorganischen Stickstoffs aus Nordrhein-Westfalen, während beim Phosphor keine Zunahme zwischen Bad Honnef und Kleve-Bimmen zu verzeichnen ist.

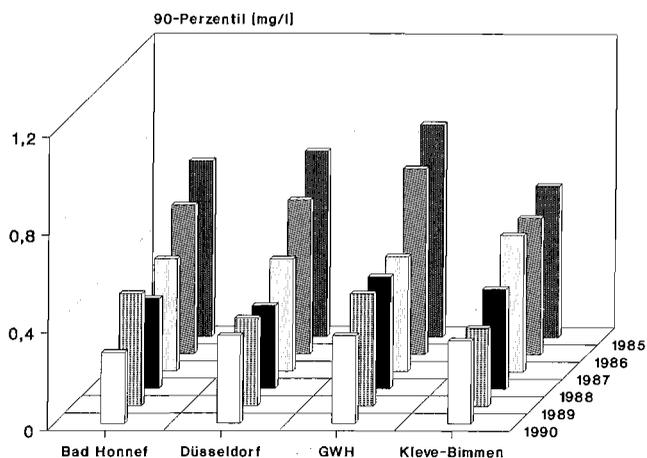
Abb. A 3.1.4: Nitrat-Stickstoff



Die Fracht an Stickstoff stagniert damit weiterhin auf einem hohen Niveau. Eine Minderung der Stickstofffracht ist aber in den kommenden Jahren zu erwarten, wenn mit Inkrafttreten der Novelle zum 1. Anhang der Abwasserverwaltungsverordnung über das Einleiten von häuslichen Abwässern in Gewässer auch der Eintrag von Ammonium beschränkt wird. Für den Betrieb der Abwasserbehandlungsanlagen wäre es günstig, bei der Sanierung gleich einen Schritt weiterzugehen. Wenn nicht nur Ammonium oxidiert (Nitrifikation), sondern auch das gebildete Nitrat reduziert wird (Denitrifikation), entstehen nur geringfügig höhere Investitionen, aber kaum höhere Betriebskosten bei einer höheren Betriebsstabilität (vgl. Kapitel 4.1).

Die Jahresganglinien von Nitrat- und Ammoniumstickstoff an der WKSt. Kleve-Bimmen (ohne Abbildung) zeigen in den Wintermonaten höhere Konzentrationen. Aufgrund der höheren Wassertemperaturen im Sommer und der damit verbundenen erhöhten Aktivität von Mikroorganismen findet eine deutliche Stickstoffelimination im Rhein statt.

Abb. A 3.1.5 Gesamt-Phosphat-Phosphor



Für die Trinkwassergewinnung stellen die gemessenen Nitratkonzentrationen kein Problem dar. Mit 6,39 mg/l Nitrat-N (= 28,3 mg/l Nitrat) lag der höchste 1990 beobachtete Wert deutlich unter dem Grenzwert der Trinkwasserverordnung (50 mg/l Nitrat entsprechend 11 mg/l Nitrat-N). Der Schwellenwert des IAWR-Memorandums 1986 von 25 mg/l Nitrat wurde in Kleve-Bimmen 1990 an 9 Tagen überschritten.

Im Gegensatz zu den Stickstoffgehalten verlaufen die Phosphorgehalte im Jahresgang relativ gleichförmig. Konzentrationsspitzen treten nur bei höheren Abflüssen auf, wenn durch Niederschläge und Hochwasser Phosphate aus den Einzugs- und Überschwemmungsgebieten abgetragen werden.

Tab. T 3.1.4: Ammonium-Stickstoff [mg/l]

Jahr	Bad Honnef			Düsseldorf			Götterswickerhamm			Kleve-Bimmen		
	50-P	90-P	MW	50-P	90-P	MW	50-P	90-P	MW	50-P	90-P	MW
1985	0,20	0,73	0,34	0,37	1,04	0,55	1,25	2,73	1,49	0,34	1,25	0,61
1986	0,15	0,99	0,34	0,41	1,36	0,56	1,21	2,47	1,37	0,33	1,54	0,60
1987	0,12	0,37	0,25	0,23	0,64	0,40	0,80	1,22	0,83	0,23	0,67	0,40
1988	0,14	0,24	0,16	0,28	0,48	0,29	0,60	1,03	0,72	0,19	0,36	0,23
1989	0,17	0,56	0,21	0,29	0,89	0,37	0,82	1,81	0,94	0,25	0,91	0,33
1990	0,17	0,33	0,20	0,27	0,79	0,34	0,90	1,41	0,83	0,24	0,76	0,31

Tab. T 3.1.5: Nitrat-Stickstoff [mg/l]

Jahr	Bad Honnef			Düsseldorf			Götterswickerhamm			Kleve-Bimmen		
	50-P	90-P	MW	50-P	90-P	MW	50-P	90-P	MW	50-P	90-P	MW
1985	3,04	4,11	3,19	3,79	4,92	3,88	3,50	4,65	3,69	3,92	5,44	4,19
1986	3,29	4,30	3,19	3,54	4,86	3,75	3,79	4,86	3,77	3,75	5,19	3,88
1987	2,77	3,73	2,93	3,28	4,21	3,43	3,75	4,34	3,66	3,66	4,48	3,42
1988	2,89	3,70	2,91	3,42	4,31	3,48	3,46	4,51	3,58	3,04	4,19	3,06
1989	3,70	4,32	3,60	3,76	4,85	3,82	3,86	4,96	3,85	3,90	5,23	4,01
1990	3,22	4,60	3,38	3,68	4,94	3,58	3,68	4,91	3,55	3,87	5,56	3,93

Tab. T 3.1.6: Gesamtphosphat-Phosphor [mg/l]

Jahr	Bad Honnef			Düsseldorf			Götterswickerhamm			Kleve-Bimmen		
	50-P	90-P	MW	50-P	90-P	MW	50-P	90-P	MW	50-P	90-P	MW
1985	0,44	0,72	0,49	0,50	0,76	0,56	0,55	0,87	0,60	0,46	0,62	0,49
1986	0,38	0,61	0,40	0,40	0,63	0,44	0,47	0,76	0,50	0,37	0,56	0,40
1987	0,27	0,46	0,28	0,28	0,46	0,31	0,31	0,46	0,34	0,28	0,56	0,34
1988	0,30	0,37	0,29	0,31	0,34	0,30	0,35	0,46	0,35	0,21	0,41	0,25
1989	0,30	0,46	0,32	0,29	0,36	0,30	0,34	0,46	0,34	0,24	0,32	0,25
1990	0,24	0,29	0,24	0,27	0,36	0,27	0,28	0,36	0,29	0,22	0,34	0,22

Tab. T 3.1.7: Vergleich der Pflanzennährstoffgehalte nach den beiden Überwachungsarten [mg/l]

	Bad Honnef				Kleve-Bimmen			
	13		325		13		346	
	Messungen	Messungen	Messungen	Messungen	Messungen	Messungen	Messungen	
	MW	Max	MW	Max	MW	Max	MW	Max
NH <sub>4</sub> -N	0,20	0,61	0,19	0,90	0,31	0,83	0,27	0,85
NO <sub>3</sub> -N	3,38	6,39	3,09	6,39	3,93	5,57	3,89	6,30
ges. PO <sub>4</sub> -P	0,24	0,32	0,25	0,85	0,22	0,36	0,22	0,88

### 3.1.3 Anorganische Salze

Die Situation der bei den anorganischen Salzen dominierenden Chloridbelastung hat sich trotz der 1987 erfolgten Reduzierung der Einleitungen durch die französischen Kali-gruben in den Rhein und in die Mosel um ca. 15 kg/s nicht wesentlich geändert. Im Verlauf des nordrhein-westfälischen Rheinabschnitts ist ein kontinuierlicher Anstieg der Chloridkonzentration zu beobachten (Abb. A 3.1.6, Tab. T 3.1.8). Verursacht wird diese Zunahme durch Einleitungen der chemischen Industrie und Sumpfungswasser aus dem Bergbau, das hauptsächlich über die Nebenflüsse Emscher und Lippe dem Rhein zugeführt wird. Infolge des niedrigen Abflusses wurde 1990 der Leitwert von 200 mg/l der EG-Richtlinie für zur Trinkwassergewinnung bestimmtes Oberflächenwasser im Rhein bei Kleve-Bimmen an 117 Tagen überschritten (Abb. A 3.1.7).

Abb. A 3.1.7: Chlorid im Rhein bei Kleve-Bimmen 1990

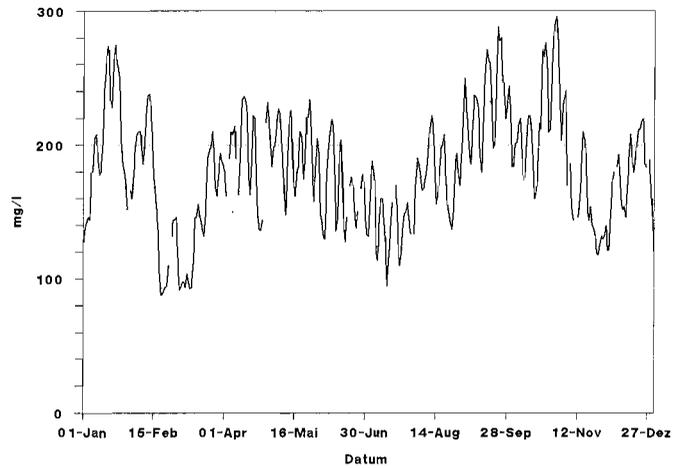
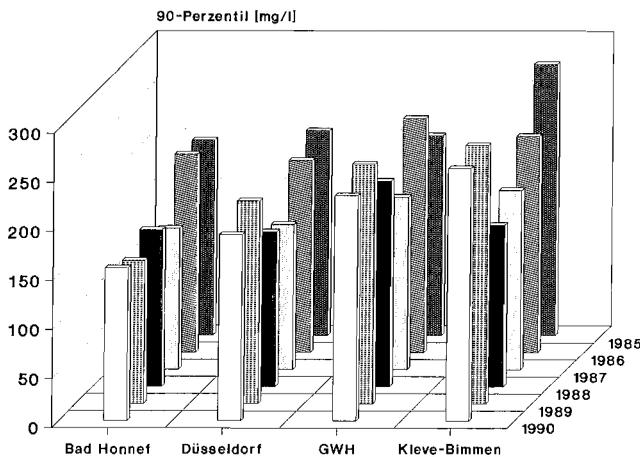


Abb. A 3.1.6: Chlorid



Wie Abb. A 3.1.8 zu entnehmen ist, hat sich die mittlere Chloridfracht des Rheins an der deutsch-niederländischen Grenze von rund 50 kg/s im Jahr 1880 auf über 350 kg/s 1970 erhöht. Nach einem Rückgang der Chloridfracht von

1987 - 1989 ergab sich gegenüber dem Vorjahr keine Veränderung. Dies ist zum einen auf den verminderten Eintrag seitens Frankreich, zum anderen auf die Abflusssituation der letzten Jahre zurückzuführen. Unverändert stammt ungefähr ein Drittel der Chloridfracht an der deutsch-niederländischen Grenze aus Nordrhein-Westfalen (Tab. T 3.1.9), im wesentlichen aus der chemischen Industrie und dem Bergbau mit jeweils etwa 40 kg/s (siehe auch Kapitel 4.2).

Die übrigen Salze stellen für den Rhein bislang kein Problem dar. Die Sulfatkonzentrationen liegen an allen nordrhein-westfälischen Meßstellen deutlich unter dem Leitwert von 150 mg/l der betreffenden EG-Richtlinie (150 mg/l).

Bei den Gehalten der geogen bedingten Kationen Calcium, Magnesium und Kalium sind auf der nordrhein-westfälischen Fließstrecke zwischen den Meßstellen Bad Honnet und Kleve-Bimmen keine signifikanten Veränderungen zu beobachten. Aus diesem Grunde werden diese Messungen in der Zukunft weitgehend reduziert. Dagegen steigt die Konzentration an Natrium, das als Hauptbegleiter des Chlorids aus den Kaligruben und dem Bergbau und somit nicht nur aus den geogenen Quellen entstammt, unterhalb der Meßstelle Düsseldorf an.

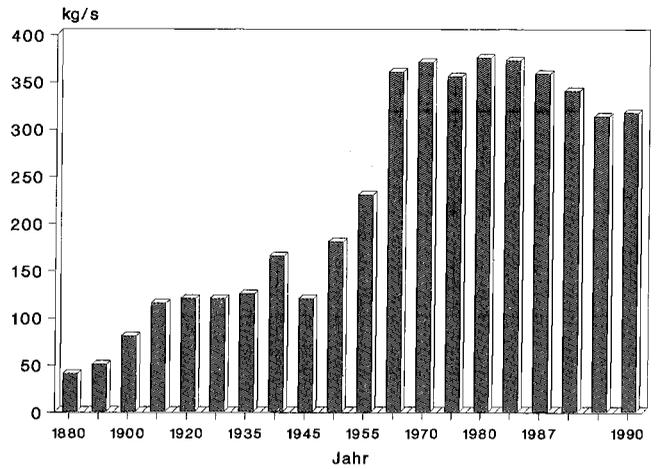
Tab. T 3.1.8: Chlorid [mg/l]

Jahr	Bad Honnef			Düsseldorf			Götterswickerhamm			Kleve-Bimmen		
	50-P	90-P	MW	50-P	90-P	MW	50-P	90-P	MW	50-P	90-P	MW
1985	143	199	150	141	209	154	149	204	155	181	276	199
1986	110	202	128	130	196	132	175	239	171	171	221	166
1987	114	144	109	113	148	111	139	176	134	146	183	143
1988	98	160	103	108	158	116	123	210	140	132	165	133
1989	108	149	102	121	207	126	148	245	167	165	264	167
1990	124	156	121	139	190	137	174	230	175	184	258	190

Tab. T 3.1.9: Mittlere Chloridfracht im Rhein [kg/s]

Jahr	Kleve-Bimmen	Bad Honnef	Differenz
1985	352	237	115
1986	372	253	119
1987	358	236	122
1988	339	213	126
1989	313	200	113
1990	320	204	116

Abb. A 3.1.8: Entwicklung der Chloridbelastung



### 3.1.4 Metalle

Seit Anfang der 80er Jahre haben sich die Schwermetallgehalte im Rhein aufgrund einer verbesserten Abwasserreinigung und zurückgehenden Produktion in der nordrhein-westfälischen Schwerindustrie deutlich vermindert. Im Gegensatz zu früheren Jahren zeigen sich heute auf der Fließstrecke zwischen Bad Honnef und Kleve-Bimmen kaum noch signifikante Konzentrationsänderungen bei den Metallen Blei, Cadmium, Chrom, Nickel und Quecksilber (Tab. T 3.1.10).

Die Schwermetalle Mangan, Eisen, Zink und Kupfer haben dagegen einen leicht ansteigenden Konzentrationsverlauf auf der nordrhein-westfälischen Rheinstrecke, da sie zu einem beträchtlichen Teil aus diffusen Quellen stammen bzw. durch Sumpfungswasser aus dem Braunkohletagebau in die Gewässer gelangen.

Die Bestimmungsgrenze für Cadmium wurde 1989 von 0,3 µg/l auf 0,05 µg/l gesenkt. Damit lassen sich jetzt wieder zuverlässige Frachtbestimmungen durchführen (siehe Kapitel 4.3), da die Jahresdurchschnittsgehalte bei 0,1 µg/l liegen.

Ähnliches gilt für Quecksilber. Nachdem die Bestimmungsgrenze 1990 von 0,2 µg/l auf 0,05 µg/l gesenkt wurde, ergaben sich in Bad Honnef und Kleve-Bimmen bei 26 Messungen mittlere Gehalte von 0,06 bzw. 0,07 µg/l.

Die Konzentration an Arsen lag wie in den letzten Jahren meistens unterhalb der analytischen Bestimmungsgrenze von 1 µg/l.

Die Abbildungen A 3.1.9 bis A 3.1.11 zeigen die starke Abhängigkeit der Metallgehalte vom Abfluß und damit vom Schwebstoffgehalt des Rheins. Die höchsten Konzentrationen an Cadmium, Chrom und Nickel wurden jeweils einen Tag vor dem Abflußmaximum Ende Februar gemessen, da mit anlaufendem Hochwasser erhebliche Mengen abgelagerter und mit Schwermetallen angereicherter Sedimente aufgewirbelt und weitertransportiert werden.

Tab. T 3.1.10: Schwermetalle im Rhein an der WKSt Kleve-Bimmen [µg/l]\*\*

	N	Cadmium			Chrom			Nickel		
		50-P	MW	Max*	50-P	MW	Max*	50-P	MW	Max*
1989	182	0,10	0,11	0,37	4,0	4,4	13	4,1	4,4	11
1990	243	0,06	0,08	0,89	3,1	3,7	20	3,2	3,6	18

N = Anzahl Meßwerte

\*Max = 90-Perzentil mit einer statistischen Sicherheit von nahezu 100 % (s. Kapitel 2.5)

\*\* Die Jahresmittelwerte sind nicht direkt vergleichbar; 1989 erfolgten die Messungen in der 2. Jahreshälfte, d. h. ohne Frühjahrshochwasser, 1990 von Anfang Januar bis Ende August, daher liegen die Maximalwerte 1990 höher.

Abb. A 3.1.9: Jahresganglinie Abfluß  
(Pegel Rees / Rhein 1990)

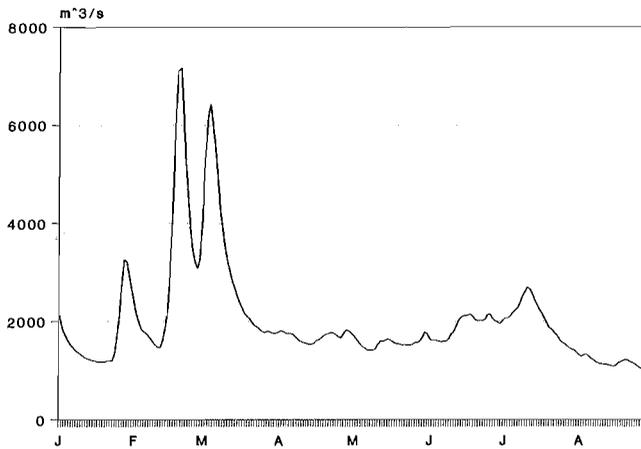


Abb. A 3.1.10: Jahresganglinie Cadmium  
(Kleve-Bimmen 1990)

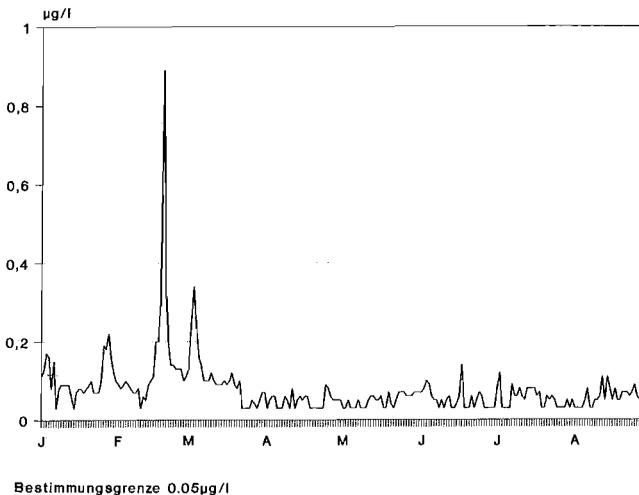
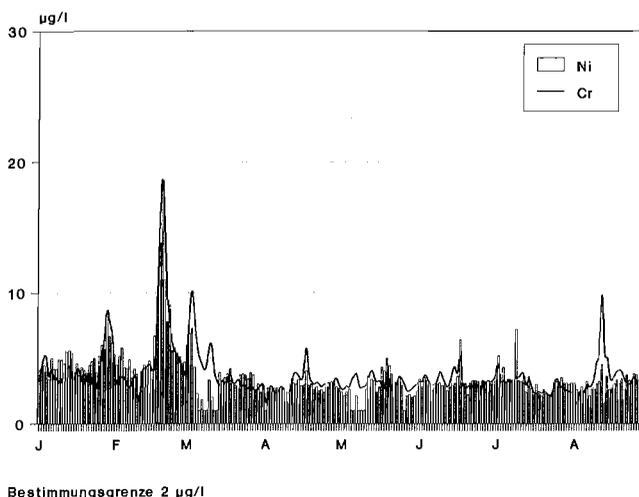


Abb. A 3.1.11: Jahresganglinien Nickel und Chrom  
(Kleve-Bimmen 1990)



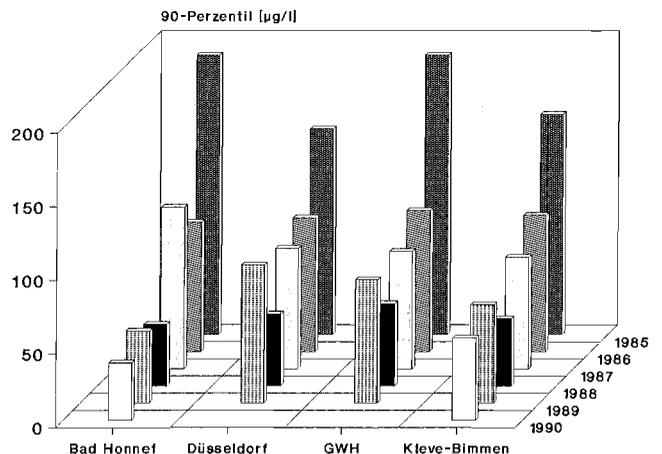
### 3.1.5 Organische Einzelstoffe

Von den zahllosen in den Gewässern vorkommenden organischen Einzelstoffen können im LWA bis zu 300 Verbindungen über Standardsubstanzen quantitativ analysiert werden. Zur Zeit werden im Rhein ca. 170 Stoffe regelmäßig bestimmt. Der größte Teil dieser Stoffe gehört zur Gruppe der Organohalogenverbindungen. Im Bedarfsfall können mit Hilfe der Massenspektrometrie einige tausend weitere Stoffe identifiziert werden (siehe Kapitel 3.2).

#### 3.1.5.1 Adsorbierbare organische Halogenverbindungen (AOX)

Die Gruppenmeßgröße AOX wird bestimmt als umfassendes Maß für die an Aktivkohle adsorbierbaren schwach und stark polaren organischen Halogenverbindungen. Auf der Fließstrecke zwischen Bad Honnef und Kleve-Bimmen ist bei dieser Meßgröße 1990 ein Konzentrationsanstieg zu erkennen (Abb. A 3.1.12, Tab. T 3.1.11). An der Meßstelle Bad Honnef sind die AOX-Gehalte seit Jahren deutlich zurückgegangen; dies ist vor allem auf die Umstellung der großen Zellstoffwerke im oberrheinischen Einzugsgebiet von Chlor- auf Sauerstoffbleiche zurückzuführen. In Kleve-Bimmen liegt die mittlere AOX-Konzentration seit 1988 unverändert bei 30 µg/l.

Abb. A 3.1.12: Adsorbierbares organisches Halogen (AOX)



#### 3.1.5.2 Leichtflüchtige Halogenkohlenwasserstoffe

Bei den meisten niedermolekularen aliphatischen Halogenkohlenwasserstoffen lagen 1990 im nordrhein-westfälischen Rheinabschnitt weiterhin überwiegend Konzentrationen unterhalb der Bestimmungsgrenze vor. Dies gilt jedoch nicht für Tetrachlorethen und vor allem für Trichlormethan; hier wurden an allen Rheinmeßstellen 1990 fast durchgängig Werte über der Bestimmungsgrenze nachgewiesen. Vereinzelt wurden auch Trichlorethen, Dichlormethan und 1,1,1-Trichlorethan festgestellt (Tab. T 3.1.12). Hierfür dürften Einleitungen aus dem Chemiegürtel um Köln bzw. aus der

Tab. T 3.1.11: AOX Adsorbierbares organisches Halogen [ $\mu\text{g/l}$ ]

Jahr	Bad Honnef			Düsseldorf			Götterswickerhamm			Kleve-Bimmen		
	50-P	90-P	MW	50-P	90-P	MW	50-P	90-P	MW	50-P	90-P	MW
1985	76	190	92	77	140	94	85	190	100	84	150	94
1986	70	88	72	63	91	66	57	96	59	74	93	72
1987	60	110	65	56	82	60	48	80	58	47	76	55
1988	30	42	31	36	49	41	33	56	34	32	46	30
1989	29	49	30	49	94	47	42	84	47	26	67	30
1990	20	39	21	–	–	41	–	–	47	30	56	32

Tab. T 3.1.12: Konzentrationen wichtiger leichtflüchtiger Chlorkohlenwasserstoffe 1990 [ $\mu\text{g/l}$ ]

Jahr	Bad Honnef			Düsseldorf*			Götterswickerhamm**			Kleve-Bimmen		
	50-P	90-P	MW	50-P	90-P	MW	50-P	90-P	MW	50-P	90-P	MW
Dichlormethan	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	3,9	1,2	< 1	1,1	< 1
Trichlormethan	0,5	1,2	0,5	0,4	0,6	0,4	0,5	1,5	0,6	0,26	0,67	0,31
1,1,1-Trichlorethan	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,05	0,08	< 0,05
Trichlorethen	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,1	0,11	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,05	0,09	< 0,05
Tetrachlorethen	< 0,05	0,21	0,06	< 0,1	0,1	< 0,1	0,10	0,3	0,13	0,06	0,13	0,07

\* 48 Meßwerte \*\* 6 Meßwerte

Emscher, aber auch außerhalb Nordrhein-Westfalens verantwortlich sein. Allerdings liegen die Gehalte stets unter den Grenzwerten der Trinkwasserverordnung. Gegenüber 1989 sind die Konzentrationen insgesamt deutlich zurückgegangen.

In den Tabellen T 3.1.13 und T 3.1.14 sind für Trichlormethan und Tetrachlorethen die Ergebnisse aus den verschiedenen Überwachungsarten

- Trendüberwachung (13 Messungen jährlich)
- intensivierte Überwachung (48 Messungen jährlich)
- zeitnahe Überwachung (nahezu tägliche Messung)

an der Meßstelle Düsseldorf gegenübergestellt. Beim Tetrachlorethen wurde nur das letzte Quartal 1990 berücksichtigt, da ab Oktober die Bestimmungsgrenze von 0,1  $\mu\text{g/l}$  auf 0,05  $\mu\text{g/l}$  gesenkt werden konnte und somit dieses wichtige Lösemittel in nahezu jeder Probe nachgewiesen wurde.

Tab. T 3.1.13: Trichlormethan-Konzentrationen in Düsseldorf nach den drei Überwachungsarten [ $\mu\text{g/l}$ ]

	13mal jährlich	einmal wöchentlich	nahezu täglich*
Mittelwert	0,45	0,41	0,36
Maximum	0,8	0,9	0,7

\* 193 Messungen ab März 1990

Diese Gegenüberstellungen zeigen wie auch bei den Pflanzennährstoffen, daß die durchschnittlichen Gehalte bei den verschiedenen Untersuchungshäufigkeiten nur geringfügig voneinander abweichen. Für die Halogenkohlenwasserstoffe gilt dies auch für die Maximalgehalte. Daraus ergibt sich, daß mit Hilfe der Trendüberwachung (13 Messungen jährlich) die Grundgesamtheit des Rheins ausreichend beschrieben werden kann; eine höhere Meßfrequenz ist nicht erforderlich. Unberührt davon bleiben die im Rahmen der zeitnahen Überwachung aufgedeckten Schadensfälle am Rhein. Diese können jedoch in der Regel über die weniger aufwendigen Screening-Methoden erfaßt werden.

### 3.1.5.3 Schwerflüchtige organische Stoffe

Auch bei den höhermolekularen aromatischen Halogenkohlenwasserstoffen, Nitroaromaten, Chlornitroaromaten und Anilinen wurden im letzten Jahr an den nordrhein-westfälischen Rheinmeßstellen bis auf wenige Ausnahmen (z. T.

Tab. T 3.1.14: Tetrachlorethen-Konzentrationen in Düsseldorf nach den drei Überwachungsarten [ $\mu\text{g/l}$ ]

	13mal jährlich	einmal wöchentlich	nahezu täglich*
Mittelwert	< 0,1	< 0,1	0,08
Maximum	0,1	0,1	0,3

\* 70 Messungen von Oktober – Dezember 1990

bedingt durch Störfälle) fast ausschließlich Gehalte unterhalb der Bestimmungsgrenze festgestellt.

Häufiger aufgefunden wurden an der WKSt Bad Honnef die Tetrachlorethane, in Düsseldorf Chlornitrobenzole, in Kleve-Bimmen Anilin sowie in Bad Honnef, Götterswickerhamm und Kleve-Bimmen Pentachlorphenol. Die Maximalgehalte sind der Tabelle in der Beilage zu entnehmen.

Viele Stoffe dieser Gruppen, insbesondere die Chloraromaten, reichern sich im Schwebstoff bzw. Sediment an. Höhere Gehalte sind im Wasser selten anzutreffen. Stoffe mit besonders hohem Anreicherungspotential, wie Hexachlorbenzol, PCB und polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe werden daher nur noch in den Teilbereichen Schwebstoff und Sediment bestimmt.

### 3.1.5.4 Phosphorsäureester

Die Phosphorsäureester lassen sich in zwei Gruppen unterteilen, zum einen die Trialkyl- bzw. Triarylphosphorsäureester, die vor allem als Weichmacher, Lackzusatz, Entschäumer und Flammschutzmittel in Textilien, Filmen und Kunststoffen verwendet werden. Diese Stoffe werden mehr oder weniger regelmäßig im Rhein nachgewiesen, wie Tab. T 3.1.15 zu entnehmen ist.

Zur anderen Gruppe gehören Phosphor- und Thiophosphorsäureester, die als Schädlingsbekämpfungsmittel (Insektizide, Akarizide, Nematizide) Verwendung finden. Diese cholinesterasehemmenden, z. T. hoch toxischen Verbindungen sind jedoch nicht so hydrolysebeständig wie die erstgenannte Gruppe und spielen daher in größeren Gewässern wie dem Rhein in der Regel nur eine untergeordnete Rolle (Ausnahme: Der Sandoz-Unfall 1986). 1990 wurde nur in einer Rheinwasserprobe in Düsseldorf Triazophos in einer Konzentration von 0,2 µg/l aufgefunden. Weit größere Relevanz besitzt diese Stoffgruppe allerdings an der Wupper.

### 3.1.5.5 Pflanzenbehandlungsmittel

Über die für die Trinkwassergewinnung besonders problematischen Pflanzenbehandlungsmittel wurde bereits im Rheingütebericht NRW '88 ausführlich berichtet. Im Laufe der Jahre hat sich jedoch eine deutliche Verschiebung des eingesetzten und nachgewiesenen Wirkungsspektrums ergeben (Tab. T 3.1.16). Stoffe wie Linuron, Metoxuron und Monolinuron, die 1985 im Rhein noch in erheblichen Konzentrationen vorkamen, konnten seit 1988/89 nicht mehr nachgewiesen werden. Dies gilt ebenso für die 1987 noch relevanten Verbindungen Metazachlor und Metolachlor. Von den Phenoxyalkancarbonsäuren waren 1988 noch 2,4-D und MCPA deutlich erhöht, 1990 wurden hingegen Dichlorprop und Mecoprop in ähnlich hohen Konzentrationen nachgewiesen. Der erst 1989 in das Untersuchungsprogramm aufgenommene Wirkstoff Chloridazon konnte seither in nahezu allen Proben oberhalb der Bestimmungsgrenze von 0,05 µg/l analysiert werden.

Nachdem die Atrazin-Produktion im Rheineinzugsgebiet eingestellt worden ist, sind die Konzentrationen dieses bekanntesten Vertreters der Triazine rückläufig. Einträge von Atrazin erfolgen daher ausschließlich über diffuse Quellen, wie auch anhand des typischen Jahresganges in den Abb. A 3.1.13 und A 3.1.14 dargestellt ist. In den Sommermonaten liegen die Atrazingehalte jedoch nach wie vor über 0,1 µg/l. Ein weiterer Rückgang ist durch das Ende März 1991 ergangene Anwendungsverbot von Atrazin zu erwarten. Die Bundesrepublik Deutschland strebt für diesen Wirkstoff ein EG-weites Verbot an.

In deutlich höheren Konzentrationen wird das in Nordrhein-Westfalen produzierte Metamitron nachgewiesen, wie die Daten für die Meßstelle Düsseldorf zeigen (siehe Fußnote in Tab. T 3.1.16); während eines Störfalles 1990 lag der Gehalt dieses Wirkstoffes bei 4 µg/l.

Tab. T 3.1.15: Konzentrationen wichtiger Phosphorsäureester im Rhein [µg/l]

	Bad Honnef			Düsseldorf*			Götterswickerhamm**			Kleve-Bimmen		
	50-P	90-P	MW	50-P	90-P	MW	50-P	Max	MW	50-P	90-P	MW
Triethylphosphat	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	0,11	< 0,1	0,10	0,40	0,16	< 0,1	< 0,1	< 0,1
Tri-n-butylphosphat	< 0,1	0,26	< 0,1	< 0,1	0,20	0,10	0,10	0,20	0,16	< 0,1	< 0,1	< 0,1
Tris-(2-chlorethyl)-phosphat	0,10	0,37	0,15	0,10	0,60	0,30	< 0,1	0,30	0,10	< 0,1	< 0,1	< 0,1

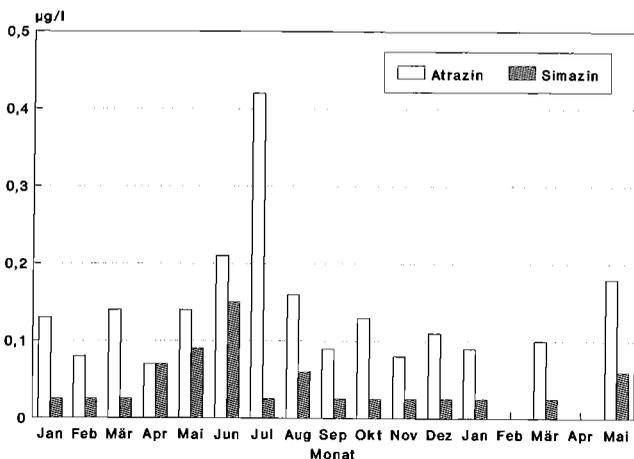
\* 48 Meßwerte    \*\* 6 Meßwerte

Tab. T 3.1.16: Pflanzenbehandlungsmittel im Rhein, WKSt Bad Honnef [ $\mu\text{g/l}$ ]

	1985		1986		1987		1988		1989		1990	
	MW	Max	MW	Max	MW	Max	MW	Max	MW	Max	MW	Max
<b>Phenylharnstoffderivate</b>												
Chlortoluron	< 0,05	0,09	0,08	0,17	< 0,05	0,08	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	0,05	0,14
Diuron	0,10	0,48	0,06	0,15	< 0,05	0,11	< 0,05	0,07	< 0,05	0,11	< 0,05	0,08
Isoproturon	–	–	–	–	–	–	0,07	0,11	< 0,05	0,09	< 0,05	0,12
Linuron	0,26	0,80	0,26	0,55	–	–	–	–	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
Metoxuron	0,11	0,68	< 0,05	< 0,05	0,07	0,37	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
Monolinuron	< 0,05	0,22	< 0,05	< 0,05	–	–	–	–	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
<b>Triazine</b>												
Atrazin	–	–	–	–	0,15	0,42	0,12	0,18	0,10	0,16	0,08	0,13
Simazin	–	–	–	–	< 0,05	0,15	< 0,05	0,06	< 0,05	< 0,05	< 0,05	0,10
Metamitron*	–	–	–	–	–	–	–	–	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
<b>Chloracetanilide</b>												
Metazachlor	–	–	–	–	0,05	0,11	< 0,05	0,06	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
Metolachlor	–	–	–	–	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
<b>Benzthiazolylharnstoffe</b>												
Methabenzthiazuron	–	–	–	–	0,05	0,08	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
<b>Pyridazine</b>												
Chloridazon	–	–	–	–	–	–	–	–	0,15	0,19	0,10	0,15
<b>Phenoxyalkancarbonsäuren</b>												
2,4-D	–	–	–	–	–	–	0,11	0,29	< 0,10	< 0,10	< 0,10	< 0,10
MCPA	–	–	–	–	–	–	< 0,10	0,24	< 0,10	< 0,10	< 0,10	< 0,10
Dichlorprop	–	–	–	–	–	–	< 0,10	0,11	< 0,10	0,22	0,10	0,27
Mecoprop	–	–	–	–	–	–	< 0,10	0,11	< 0,10	0,16	0,16	0,37

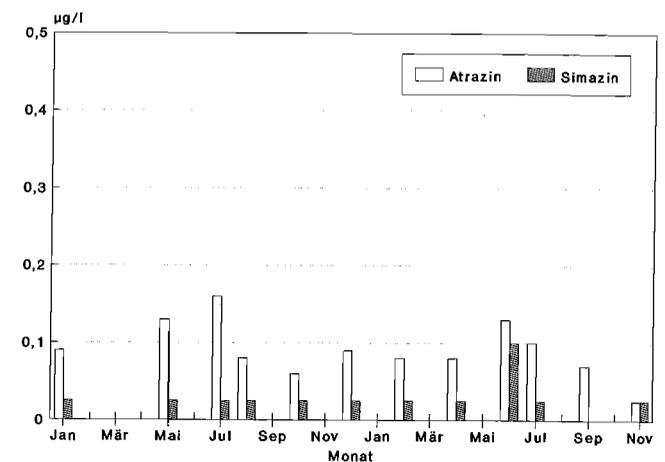
\*Metamitron im Rhein bei Düsseldorf: 1989 MW = 0,20  $\mu\text{g/l}$ , Max = 0,49  $\mu\text{g/l}$ ; 1990 MW = 0,17  $\mu\text{g/l}$ , Max = 0,42  $\mu\text{g/l}$

Abb. A 3.1.13: Atrazin/Simazin im Rhein bei Bad Honnef 1987/88



Bestimmungsgrenze 0.05  $\mu\text{g/l}$

Abb. A 3.1.14: Atrazin/Simazin im Rhein bei Bad Honnef 1989/90



Bestimmungsgrenze 0.05  $\mu\text{g/l}$

## 3.2 Schadensfälle

Nach dem 1989 im Vergleich zu den Vorjahren die Zahl der über den Internationalen Warn- und Alarmdienst Rhein gemeldeten Schadensfälle deutlich angestiegen war, konnte im Jahr 1990 ein Rückgang der Meldungen verzeichnet werden. 1990 wurde das LWA 36 mal (1989: 56 mal) im Rahmen des internationalen Warn- und Alarmdienstes Rhein beteiligt.

In drei Fällen betrafen die Meldungen allerdings keine Schadensfälle; es wurde auch 1990 die Funktionsfähigkeit und -geschwindigkeit der Alarmsysteme einmal mit einem Übungsalarm überprüft; zweimal wurden Tracerversuche zur Erstellung und Erprobung von Fließzeitenmodellen im Rahmen des Warndienstes mitgeteilt.

Die Zahl der Ölschadensfälle blieb 1990 mit 13 gemeldeten Fällen nahezu unverändert (1989: 14). Einige der Ölfilme erstreckten sich über die gesamte Flußbreite und erreichten zum Teil Längen bis zu 40 km. Als Verursacher sind Schiffer anzusehen, die Ladungsreste oder Altöl über Bord pumpen und die aufgrund der hohen Verkehrsdichte auf dem Rhein nur selten ermittelt werden können. In zwei Ölschadensfällen wurde von den zuständigen Hauptwarnzentralen eine Meldung als Warnung ausgesprochen; beide Fälle wurden durch Schiffshavarien im dichten Nebel hervorgerufen. Im ersten Fall gelangten im September ca. 300 t Dieselöl bei Neuss-Stürzelberg (Rhein-km 725) in den Rhein; der Ölfilm verschmutzte bis in die Niederlande hinein die Rheinufer. Ende Dezember floß bei einer Havarie eine unbekannte Menge Benzin bei Leeheim (km 478) in den Rhein.

Die über den Warndienst gemeldeten Schadensfälle sind – mit Ausnahme der Ölschadensfälle – in Tab. T 3.2.1 aufgelistet (20 Fälle).

Die bereits im Gewässergütebericht '89 des LWA beschriebene positive Entwicklung, daß Verunreinigungen des Rheins zunehmend vom Einleiter selbst unverzüglich den Überwachungsbehörden gemeldet werden, hat sich 1990 fortgesetzt: In 14 Fällen wurden die irregulären Einleitungen vom Verursacher im Rahmen der Eigenüberwachung der Kläranlagen- und Kühlwasserabläufe festgestellt und gemeldet.

Durch Untersuchung von Rückstellproben der Werksauslässe konnten die Verursacher in zwei weiteren Schadensfällen ermittelt werden.

Die intensivierte Gewässerüberwachung der nordrhein-westfälischen Gewässer durch das LWA hat 1990 dreimal dazu geführt, daß der Internationale Warn- und Alarmdienst ausgelöst werden mußte: 21.01. 1,2-Dichlorethan, 16.11. 3-Trifluormethylanilin (Wupper), 24.12. Xylol. Trotz intensiver Recherchen der Wasserbehörden und der Wasserschutzpolizei konnte in zwei Fällen der im nordrhein-westfälischen Rheinabschnitt zu suchende Verursacher nicht ermittelt werden. Der Bau weiterer automatischer Rückstellstationen am Rhein und seinen wichtigsten Nebenflüssen durch das LWA soll zukünftig die Eingrenzung des Einleitungsabschnittes und damit auch die gezielte Suche nach dem Verursacher einer Gewässerverunreinigung weiter verbessern.

Die Xylol-Einleitung am 24.12. ist vermutlich auf die Leerung des Slop-Tanks eines Tankmotorschiffes kurz oberhalb der niederländischen Grenze zurückzuführen. Die Aufdeckung dieser Gewässerverunreinigung an Heiligabend zeigt erneut, wie notwendig eine zeitlich lückenlose Gewässerüberwachung ist, bei der auch am Wochenende und an Feiertagen mit hohem personellen Aufwand qualifizierte Analysen durchgeführt werden müssen.

Der Nachweis von Acetophenon an der rechtsrheinisch gelegenen niederländischen Meßstelle Lobith am 09.02.90 demonstriert die deutliche Fahnenbildung am unteren Niederrhein: Aufgrund der mangelnden Durchmischung des Rheins in diesem Abschnitt werden rechtsrheinische Einleitungen an der linksrheinisch gelegenen deutschen Meßstation Kleve-Bimmen nur unzureichend erfaßt (Höchstkonzentration Acetophenon Lobith 5 µg/l, Bimmen < 1 µg/l). Umso wichtiger ist daher die Überwachung der rechtsrheinischen Einleitungen und Nebenflüsse.

Während des langanhaltenden Niedrigwassers des Rheins im Sommer 1990 wurde keine Häufung von Auffälligkeiten beim Screening auf organische Stoffe festgestellt, obwohl die geringere Verdünnung die Entdeckung von irregulären Einleitungen erleichtert hatte. Auch dürften die relativ hohen Wassertemperaturen und die befriedigenden Sauerstoffverhältnisse des Rheins eine Rolle spielen, die eine biologische Eliminierung bestimmter abbaubarer Stoffe begünstigen. Beispielsweise konnten von ca. 3 t Nitrobenzol, die von der BASF AG im September bei Rhein-km 432 eingeleitet wurden, an der WKSt Bad Honnef noch ca. 900 kg und an der Meßstelle Düsseldorf nur noch ca. 100 kg gefunden werden. An der niederländischen Grenze wurde Nitrobenzol nicht mehr nachgewiesen. Im November 1989 hatte die Einleitung von ca. 650 kg Nitrobenzol durch dieselbe Firma trotz einer zu dieser Zeit durch den höheren Abfluß größeren Verdünnung im Rhein noch zu einer deutlichen Konzentrationserhöhung von Nitrobenzol im Gewässer geführt, die bis zur niederländischen Grenze feststellbar war.

Soweit verfügbar, wurden für die in Tab. T 3.2.1 angegebenen Stoffe die Wassergefährdungsklassen (WGK) zur Orientierung mit aufgeführt. Zur Einstufung chemischer Substanzen in Wassergefährdungsklassen durch die "Kommission Bewertung wassergefährdender Stoffe" [1] werden ausschließlich die Stoffeigenschaften herangezogen. Das Gefährdungspotential wird in vier Wassergefährdungsklassen unterteilt:

WGK 0: Im allgemeinen nicht wassergefährdender Stoff

WGK 1: Schwach wassergefährdender Stoff

WGK 2: Wassergefährdender Stoff

WGK 3: Stark wassergefährdender Stoff

(S): Selbsteinstufung nach Selbsteinstufungskonzept des Verbandes der Chemischen Industrie [2]

Der Katalog wassergefährdender Stoffe, in dem die wassergefährdenden Stoffe zusammengefaßt sind, soll primär beim Vollzug wasserrechtlicher Vorschriften Berücksichtigung finden und angemessene Sicherheitsvorschriften zum Schutz der Gewässer beim Lagern, Abfüllen und Umschlagen mit diesen Stoffen ermöglichen; eine Übertragung der Bewertung im Hinblick auf die Gewässergüte ist somit nicht möglich.

Tab. 3.2.1: Schadensfälle am Rhein (ohne Ölschadensfälle), die 1990 dem LWA gemeldet oder vom LWA aufgedeckt wurden.

<p>09.01. Mit Öl verunreinigter Schlamm gelangte in einen Nebenfluß der Mosel (Alzette).</p> <p>21.01. Das LWA entdeckte an der Meßstelle Düsseldorf (Rhein-km 732) erhöhte 1,2-Dichlorethan-Gehalte (WGK 3), Höchstkonzentration: 4 µg/l. Ein Verursacher konnte nicht ermittelt werden.</p> <p>08.02. Die Bayer AG, Leverkusen (Rhein-km 698), meldete die Einleitung von ca. 500 kg o-Methoxyanilin (WGK 1,(S)) über die Werkskläranlage. Höchstkonzentration Düsseldorf: 7 µg/l.</p> <p>09.02. In Lobith (NL, Rhein-km 862 r) wurden vom 03.-04.02.90 erhöhte Konzentrationen von Acetophenon nachgewiesen. Höchstkonzentration Lobith: 5 µg/l, Kleve-Bimmen (Rhein-km 865 l): &lt; 1 µg/l. Die Rüttgers AG, Werk Castrop-Rauxel, hatte ca. 1,4 t Acetophenon in die Emscher eingeleitet.</p> <p>24.03. Die BASF AG, Ludwigshafen (Rhein-km 432), meldete die Einleitung von ca. 600 kg 3-Methylpyridin über die Werkskläranlage. An der Meßstelle Düsseldorf wurden keine erhöhten Gehalte festgestellt (&lt; 0,1 µg/l).</p> <p>09.04. Infolge eines undichten Ventils im Kühlsystem eines chemischen Betriebes gelangten in Basel-Stadt (Rhein-km 168,5) ca. 900 kg Methanol (WGK 1) in den Rhein.</p> <p>17.04. Die Bayer AG, Uerdingen (Rhein-km 766), meldete eine Einleitung von ca. 50 kg Chlorbenzol (WGK 2) und ca. 50 kg Dichlormethan (WGK 2) über das Kühlwasser. Höchstkonzentration WKSt Kleve-Bimmen: 3 µg/l Dichlormethan.</p> <p>09.05. Die Sandoz AG (Rhein-km 169) meldete einen massiven Leistungsabfall der Kläranlage. Der Eliminationsgrad betrug zu diesem Zeitpunkt nur noch 30 %. Im Oberrhein wurde ein Anstieg von organischen Mikroverunreinigungen nicht festgestellt.</p> <p>28.05. Die Sandoz AG (Rhein-km 169) meldete die Einleitung des Farbstoffes Drimarenblau über die Werkskläranlage als Folge einer Fehlmanipulation in einem Farbstoffproduktionsbetrieb.</p> <p>08.06. Die Bayer AG, Leverkusen (Rhein-km 698), meldete einen Totalausfall der Stromversorgung für das Werk Leverkusen. Bis zur Behebung der Störung konnten alle Werksabwässer aufgefangen werden. Die Analysen des LWA zeigten keine erhöhten Konzentrationen oder außergewöhnliche Stoffe im Kläranlagenablauf während und nach der Störung.</p> <p>14.06. Die Bayer AG, Leverkusen (Rhein-km 698), meldete die Einleitung von ca. 3 t des Rübenerbizids Metamitron in die Werkskläranlage. Infolge einer Betriebsstörung in einem Formulierungsbetrieb war der Stoff in den Biokanal gelangt. Die Angabe der eingeleiteten Menge wurde später auf 1,3 t korrigiert. Höchstkonzentration Meßstelle Düsseldorf: 4 µg/l.</p>	<p>18.06. In einen Nebenfluß der Breusch (Elsaß) wurden ca. 6 m<sup>3</sup> Pentachlorphenol eingeleitet. Diese Einleitung löste ein Fischsterben aus. Im nordrhein-westfälischen Rheinabschnitt wurden keine erhöhten Pentachlorphenol-Konzentrationen festgestellt.</p> <p>02.08. Durch Einleitung von Sulfid wurde die Kläranlage Duisburg-Kaßlerfeld (Rhein-km 780) kurzfristig beeinträchtigt. Negative Auswirkungen auf den Rhein wurden nicht festgestellt.</p> <p>15.08. Die Sandoz AG meldete die Einleitung von 4-Chlor-2-nitroanilin. Ca. 250 kg des Stoffes waren infolge einer Fehlmanipulation in die Kläranlage eingeleitet worden. Im nordrhein-westfälischen Rheinabschnitt wurden keine erhöhten Konzentrationen des Stoffes festgestellt.</p> <p>27.08. Die BASF AG, Ludwigshafen (Rhein-km 432), meldete die Einleitung von ca. 3 t Tetrahydrofuran (WGK 1) über die Werkskläranlage. Im nordrhein-westfälischen Rheinabschnitt konnte Tetrahydrofuran nicht nachgewiesen werden.</p> <p>11.09. Die BASF AG, Ludwigshafen (Rhein-km 432), meldete die Einleitung von ca. 3 t Nitrobenzol (WGK 2) über die Werkskläranlage. Höchstkonzentration WKSt Bad Honnef: 10 µg/l.</p> <p>08.10. Die BASF AG, Ludwigshafen (Rhein-km 432), meldete die Einleitung von ca. 500 kg NN-Dibutylformamid (WGK 1 (S)) über die Werkskläranlage. Höchstkonzentration WKSt Bad Honnef: 4 µg/l.</p> <p>18.10. Bei einer Schiffshaverie bei Rhein-km 525,9 drang Flußwasser in den Laderaum eines Schiffes ein. Aus dem transportierten Bodenaushub wurden PAK eluiert. Im nordrhein-westfälischen Rheinabschnitt lag die Konzentration relevanter PAK jeweils unter 0,1 µg/l.</p> <p>16.11. Das LWA entdeckte an der Meßstelle Opladen (Wupper) erhöhte Konzentrationen von 3-Trifluormethylanilin. Höchstkonzentration Opladen: 7 µg/l. Im Rhein lag die Konzentration durch die Verdünnung unter 1 µg/l.</p> <p>13.12. Die BASF AG, Ludwigshafen (Rhein-km 432), meldete die Einleitung von ca. 3 t Isononansäure (WGK 1 (S)) über die Werkskläranlage. Der Stoff war bei Reinigungsarbeiten in die Kläranlage gelangt.</p> <p>24.12. Das LWA entdeckte an der WKSt Kleve-Bimmen (Rhein-km 865) über 12 Stunden lang erhöhte Xylol-Konzentrationen (WGK 2). Höchstkonzentration: 14 µg/l. Der Verursacher konnte nicht ermittelt werden; vermutet wird eine illegale Tankerreinigung.</p> <p>Anmerkung: Die angegebenen Höchstkonzentrationen können sich auf unterschiedliche Probeentnahmezeiträume beziehen (Stichprobe oder Tagesmischprobe).</p>
--	--

Die Einstufung der Stoffe gemäß ihres Wassergefährdungspotentials kann auch wichtige Anhaltspunkte für die Beurteilung von Schadensfällen mit wassergefährdenden Stoffen geben. Ein in die WGK 3 eingestufte Stoff muß jedoch nicht zwangsläufig eine größere Schädigung im Gewässer hervorrufen als ein in die WGK 1 eingestufte Stoff. Es muß zum Beispiel berücksichtigt werden, daß die Einstufungskriterien chronisch Toxizität und Bioakkumulation im Alarmfall, bei dem in der Regel erhöhte Schadstoffgehalte über ein bis zwei Tage im Gewässer auftreten, von geringerer Relevanz sind.

Um bei schweren Störfällen eine Schädigung der Biozönose, die sich in plötzlichem Ausfallen einzelner Organismengruppen oder völliger Verödung äußert, feststellen zu können, wurden im Rhein künstliche Substrate exponiert, auf denen sich Rheinwasserorganismen ansiedeln können (vgl. Kapitel 3.3.2). Im nordrhein-westfälischen Rheinabschnitt konnten 1990 bei der Kontrolle dieser Substrate keine negativen Einflüsse von stoßartigen Gewässerunreinigungen beobachtet werden.

Die im Gewässer gemessenen Konzentrationen liegen im Alarmfall häufig um mehr als den Faktor 100 unter den in der Literatur angegebenen Schwellenkonzentrationen für lethale Wirkungen auf Wasserorganismen. Mit dynamischen Biotestverfahren können im Rahmen der intensivierten Gewässerüberwachung auch Wirkungen von Gewässerunreinigungen im subletalen Bereich erfaßt werden. In den Wasserkontrollstationen werden im Strömungsfischtest und dynamischen Daphnientest die schadstoffbedingten Veränderungen des Schwimmverhaltens von Fischen und Wasserflöhen (Daphnien) beobachtet. Noch lange bevor ein Testtier gestorben ist, können Informationen über die Verschlechterung der Wasserqualität erhalten werden. So konnten beispielsweise die im gaschromatographischen Screening beobachteten Konzentrationserhöhungen von Tetrachlorethen (maximal gemessene Konzentration 12 µg/l) in der oberen Ruhr an der Gütemeßstelle Fröndenberg parallel im dynamischen Daphnientest als Verminderung der

Schwimmaktivität registriert werden (Abb. A 3.2.1). Im 24stündigen statischen Daphnientest liegt die toxische Schwellenkonzentration von Tetrachlorethen mit 7 mg/l um etwa den Faktor 1.000 über den in der Ruhr gemessenen Konzentrationen.

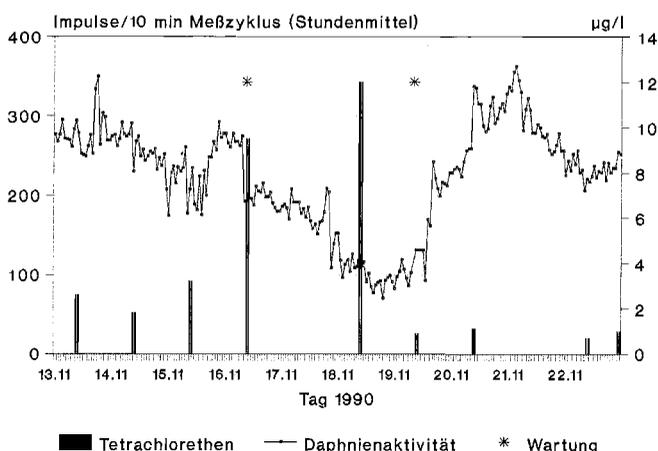
Bei einigen Schadensfällen am Rhein wurden 1990 (z. B. am 21.01.90 und 08.02.90, Meßstelle Düsseldorf) beim Durchfluß der Schadstoffe Veränderungen der Schwimmaktivität der Daphnien festgestellt. Es traten jedoch auch einige Male verminderte Daphnienaktivitäten bis hin zum Tod der Daphnien auf, die trotz intensiver analytischer Untersuchungen nicht mit Konzentrationserhöhungen einzelner Stoffe in Verbindung gebracht werden konnten. Bei der Vielzahl der im Rheineinzugsgebiet verwendeten Stoffe ist trotz der verschiedenen analytischen Fenster eine lückenlose chemische Überwachung nicht möglich, so daß die Biotests eine wertvolle Ergänzung zur Detektion von Schadstoffen über deren Wirkung darstellen.

Im Strömungsfischtest mit der Goldorfe als Testorganismus wurden in den drei nordrhein-westfälischen Meßstationen am Rhein im Jahr 1990 keine Beeinträchtigungen des Schwimmverhaltens der Testfische beobachtet.

#### Literatur:

- [1] "Katalog wassergefährdender Stoffe", Bek. vom 01.03.85  
Gemeinsames Ministerialblatt des Bundes vom 15.04.85, S. 173 ff.  
"Katalog wassergefährdender Stoffe – 1. Fortschreibung", Bek. vom 26.04.87  
Gemeinsames Ministerialblatt des Bundes vom 12.06.87, S. 294 ff.
- [2] Konzept zur Selbsteinstufung von Stoffen und Zubereitungen in Wassergefährdungsklassen (WGK), Verband der Chemischen Industrie, Stand: Oktober 1987.

Abb. A 3.2.1: Dynamischer Daphnientest und Tetrachlorethen in der oberen Ruhr



### 3.3 Ergebnisse der biologischen Untersuchungen

#### 3.3.1 Gewässergüteklasse

Die Einstufung von Fließgewässern in Gewässergüteklassen beruht in erster Linie auf der Zusammensetzung ihrer Lebensgemeinschaft. Diese spiegelt den ökologischen Gesamtzustand des Gewässers wider. Das gilt insbesondere für die Belastung des Sauerstoffhaushaltes mit biologisch abbaubaren organischen Stoffen und für toxische Belastungen. Hierauf beruht das Saprobiensystem.

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 einem 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 Güteeinstufung ist in der Beilage für die Jahre 1969, 1975, 1984 und 1990 dargestellt. Sie zeigt, daß der Rhein im Jahre 1969 im gesamten nordrhein-westfälischen Abschnitt als stark verschmutzt in Güteklasse III einzustufen war. Seit Mitte der 70er Jahre hat er sich durch umfangreiche Sanierungsmaßnahmen kontinuierlich verbessert. Im Jahre 1984 taucht die Farbe Gelb für starke Verschmutzung (Güteklasse III) nicht mehr auf. In den vergangenen Jahren befand sich der Rhein durchgehend in der Güteklasse II und II - III. Im Berichtsjahr befanden sich Abschnitte mit Güteklasse II linksrheinisch von der südlichen Landesgrenze bis Dormagen, von Neuss-Grimlinghausen bis Uerdingen und von oberhalb Xanten bis zur deutsch-niederländischen Grenze. Rechtsrheinisch gehören der Güteklasse 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, befinden sich aber großenteils bereits im Übergangsbereich zu Güteklasse II.

Die 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 Tierarten, die aus z. T. weit entfernt liegenden Verbreitungsgebieten eingewandert bzw. eingeschleppt sind, teilweise auch ausgesetzt wurden. Solche Neuzuwanderer (Neozoen) sind u. a. der Keulenpolyp (*Cordylophora caspia*), der

Gefleckte Strudelwurm (*Dugesia tigrina*), der Gefleckte Flohkrebis (*Gammarus tigrinus*) und die Dreikantmuschel (*Dreissena polymorpha*). Seit 1987 ist im nordrhein-westfälischen Rheinabschnitt auf den Steinen der Ufersicherung der Kleinkrebs *Corophium curvispinum* zu finden, dessen Heimat das Kaspische und das Schwarze Meer sind. Vermutlich ist dieser Krebs über die Schifffahrtskanäle in den Niederrhein eingewandert. Das Tier baut zylindrische Wohnröhren auf Wasserpflanzen, Holzstämmen und Steinen. Seit 1989 trat es im nordrhein-westfälischen Rheinabschnitt massenhaft auf und überzog in dichten Polstern oft große Teile der besiedelbaren Fläche der Steine im Uferbereich. Damit stellt *Corophium* gegenüber den anderen steinbewohnenden Organismen des Rheins einen erheblichen Konkurrenzfaktor dar.

Über die Entwicklung des Makrozoobenthons im Rhein informiert Abbildung A 3.3.1. Sie zeigt für die Meßstelle Götterswickerhamm, rechte Rheinseite unterhalb der Emschermündung die dramatische Verarmung der Biozönose in den 60er und 70er Jahren und die stufenweise Verbesserung bis jetzt. Deutlich zu erkennen sind die Auswirkungen nach Inbetriebnahme der Kläranlage Emschermündung 1976 und die Schließung der Kupferhütte in Duisburg 1982.

Die Gewässergüteklasse an der Mündung der wichtigsten Nebenflüsse des Rheins hat sich gegenüber dem Vorjahr nicht verändert. Die Sieg entspricht weiterhin Güteklasse II. Die Wupper weist weiterhin Güteklasse III auf. Von den in früheren Jahren aufgrund toxischer Belastungen in ihr fehlenden Kleinlebewesen kamen Insektenlarven mit mehreren Taxa, Krebstiere aber nur vereinzelt vor. Die Ertf, die Ruhr und die Lippe entsprechen weiterhin Güteklasse II - III. Die Emscher wurde unverändert in Güteklasse III - IV eingestuft.

#### 3.3.2 Künstliche Substrate

Neben der biologischen Analyse des Aufwuchses an natürlichen Substraten des Rheins am Ufer und seiner Sohle werden im LWA seit 1989 auch künstliche Aufwuchsträger eingesetzt. Dabei handelt es sich um Körbe mit groben Maschen, die mit Rheinkieseln gefüllt sind. Die Körbe hängen an Leinen und sind an Pontons befestigt. Sie sind etwa 1,5 m unterhalb der Wasseroberfläche und 1 m oberhalb der Gewässersohle exponiert. Auf diese Weise ist sichergestellt, daß sie sich wie die natürlichen Substrate mit den entsprechenden Organismen besiedeln können. Der Vorteil der künstlichen Aufwuchsträger besteht darin, daß die Organismen darauf bei jedem Wasserstand zugänglich sind und somit untersucht werden können. Bei Störfällen und gleichzeitiger Hochwassersituation (z. B. nach dem Sandoz-Unfall) ist es dann möglich, eine eventuelle Schädigung der Makrozoen (die mit bloßem Auge sichtbaren Tiere), festzustellen.

Zur Zeit werden an drei Meßstellen, und zwar Bad Honnef, Duisburg und Kleve-Bimmen, solche künstlichen Aufwuchsträger exponiert.

Die Biozönose der künstlichen Substrate wird, wie im Rhein selbst, stark vom Schlickkrebis (*Corophium curvispinum*) geprägt, der sich seit 1989 im gesamten nordrhein-westfälischen Rheinabschnitt explosionsartig vermehrt hat, aber auch die anderen Rheinstrecken stark besiedelt. Auf den

Götterwickerhamm - km 800	Nov 1969	Okt 1971	Sep 1972	Sep 1973	Mai 1974	Sep 1976	Okt 1977	Okt 1978	Okt 1979	Sep 1980	Nov 1981	Sep 1982	Aug 1983	Sep 1984	Aug 1985	Aug 1986	Sep 1987	Sep 1988	Aug 1989	Aug 1990
<b>POPIFERA</b>									■	■■■■■		■■■■■	■■■	■	■	■	■	■	■	■
<b>TURBELLARIA</b> <i>Dendrocoelum lacteum</i> <i>Dugesia lugubris</i> " <i>tigrina</i> <i>Planaria torva</i>												■■	■■■	■■	■	■				■
<b>BRYOZOA</b>									■	■■		■■	■■■	■			■	■■■	■■■	■■■
<b>HIRUDINEA</b> <i>Eprobella octoculata</i> <i>Glossiphonia complanata</i>		■	■	■■	■	■	■■■	■■	■	■■■	■	■	■■■	■■	■■	■■	■	■	■■	■
<b>GASTROPODA</b> <i>Acroloxus lacustris</i> <i>Ancylus fluviatilis</i> <i>Bithynia tentaculata</i> <i>Physa acuta</i> <i>Radix peregra</i>				■		■	■■	■■	■■	■■		■	■■■	■■	■■■	■■■	■■	■	■■■	■
<b>LANELLIBRANCHIATA</b> <i>Dreissena polymorpha</i> <i>Sphaerium corneum</i>										■■■	■■■	■■■	■	■	■	■	■	■	■■	■■■
<b>CRUSTACEA</b> <i>Asellus aquaticus</i> <i>Corophium curvispinum</i> <i>Gammarus pulex</i> " <i>tigrinus</i>				■■	■■	■	■■■	■■	■	■■■	■■■	■■■	■■■	■■	■■			■	■■■	■■■
<b>TRICHOPTERA</b> <i>Ceraclea dissimilis</i> <i>Gnomus tenellus</i> <i>Hydropsyche contubernalis</i>														■■		■	■	■	■	■■■
<b>DIPTERA</b> <i>Chironomidae</i> div. spec.									■	■■	■■■	■■	■■■	■■■	■■■	■■■	■■■	■	■	■■
Anzahl der Taxa	-	1	2	4	4	5	6	5	6	9	7	16	15	16	15	16	12	16	15	18

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

Abb. A 3.3.1:  
Entwicklung des Makrozoobenthons im Rhein unterhalb der Emscher-Mündung

künstlichen Aufwuchsträgern wurde er während der meisten Zeit des Jahres in der höchsten Häufigkeitsstufe angetroffen. Die gesamte Steinoberfläche ist mit einem dichten Röhrengespinnst bedeckt, das dieser Krebs herstellt, um sich darin aufzuhalten. Die früher vorherrschenden Tierarten, wie z. B. Schnecken (*Bithynia tentaculata* und *Radix peregra*) oder der Strudelwurm (*Dugesia lugubris*) werden kaum noch angetroffen. Die beiden Schneckenarten waren vor der Ausbreitung des Schlickkrebse regelmäßig in mittlerer Häufigkeit vorhanden und weiteten den Algen- und Bakterienaufwuchs auf den glatten Steinoberflächen ab. Zu den Arten, die mit dem aus dem Kaspischen Meer stammenden "Neubürger" noch regelmäßig angetroffen werden, zählen die Köcherfliegenlarve (*Hydropsyche contubernalis*), der Flohkreb (*Gammarus tigrinus*) und die Dreikantmuschel (*Dreissena polymorpha*).

Die Besiedlung der künstlichen Substrate wird in monatlichen Abständen kontrolliert. Erfreulicherweise mußten im Jahr 1990 keine Schädigungen der Organismen auf den künstlichen Substraten durch Unfälle oder andere toxische Einflüsse festgestellt werden.

### 3.3.3 Phytoplankton

Der fließende Wasserkörper des Rheins bildet einen besonderen Lebensraum, in dem nicht nur die Selbstreinigung durch die Aktivität von Bakterien stattfindet. Im Rheinwasser findet auch eine Produktion von mikroskopisch kleinen, im Wasser schwebenden Algen (Phytoplankton) statt. Die Entwicklung des Phytoplanktons im Rhein beginnt schon weit oberhalb von Nordrhein-Westfalen in den Stauhaltungen des Stroms bzw. den gestauten und planktonreichen Zuflüssen. Aufgrund der nach wie vor hohen Konzentrationen an Phosphor und Stickstoff vermehrt sich das Phytoplankton auf der etwa zweitägigen nordrhein-westfälischen Fließstrecke erheblich. Wie in den vorangegangenen Jahren wurde auch 1990 wöchentlich aus einer Stichprobe der Meßstation Kleve-Bimmen die qualitative Zusammensetzung des Phytoplanktons durch mikroskopische Analyse

ermittelt. Auf diese Weise können die Veränderungen des Artenspektrums sowohl über das ganze Jahr als auch im Laufe der Jahre festgestellt werden. Dies ist ein wesentlicher Punkt in der Langzeitbeobachtung des Rheins als Ökosystem. Die Untersuchungen werden bereits seit Mitte der 70er Jahre in etwa gleicher Intensität durchgeführt. Es kann festgestellt werden, daß in diesem Beobachtungszeitraum keine grundlegenden Veränderungen in der qualitativen Zusammensetzung des Phytoplanktons im Rhein festzustellen sind. Bedeutende Veränderungen des Artenspektrums sind jedoch gegenüber dem Zustand zu Beginn dieses Jahrhunderts und auch gegenüber den Verhältnissen in den 50er Jahren festzuhalten. Sie sind das Ergebnis eines ganzen Bündels von Beeinflussungen. Dazu gehören insbesondere

- die Anreicherung mit Nährstoffen,
- die Verlängerung der Fließzeit durch Stauhaltungen im Rhein selbst und
- die Verlängerung der Fließzeit in den gestauten Nebenflüssen.

Der Rhein ist heute als eutrophierter Fluß zu bezeichnen. Dies zeigt sich unter anderem in der Massenentwicklung des Phytoplanktons. Das Plankton wird im LWA mit verschiedenen Methoden nach unterschiedlichen Aspekten untersucht: Zunächst einmal wird durch direktes Auszählen unter dem Mikroskop die Menge der einzelnen Planktonarten ermittelt. Dabei zeigte sich wie in den Vorjahren, daß nach winterlicher Ruhe mit sehr geringen Algendichten die Zellzahl im April rasch zunahm und bereits im Mai einen ersten Höhepunkt erreichte. Im Juni/Juli gingen die Zellzahlen zurück, zum Teil bis auf Werte des Frühjahrs, um dann im August wieder kräftig anzusteigen. Die größte Zelldichte erreichten die zentrischen Kieselalgen der Gattung *Stephanodiscus*, *Cyclotella* und *Skeletonema* (siehe Abb. A 3.3.2). Sie machten bis zu 70 % der Gesamtbioasse aus. Daneben spielten nur noch wenige andere zentrische Kieselalgen eine Rolle, insbesondere Arten der Gattung *Melosira* (siehe Tab. T 3.3.1).

Abb. A 3.3.2:  
Kieselalgen aus dem  
Rheinplankton, beide  
regelmäßig anzutreffen

links:

**Cyclotella comta**

rechts:

**Cyclotella meneghiniana**

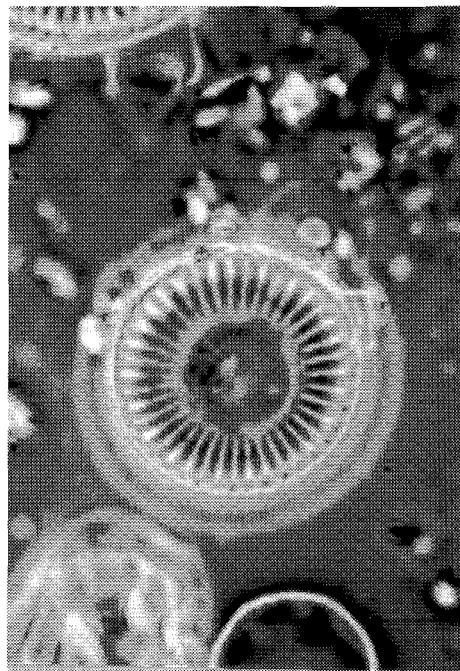
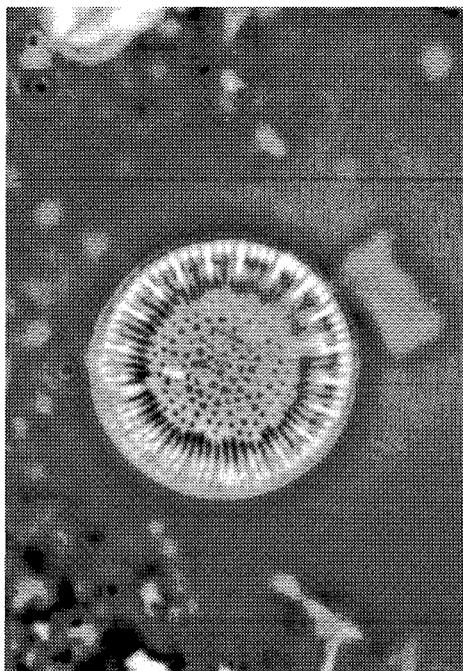
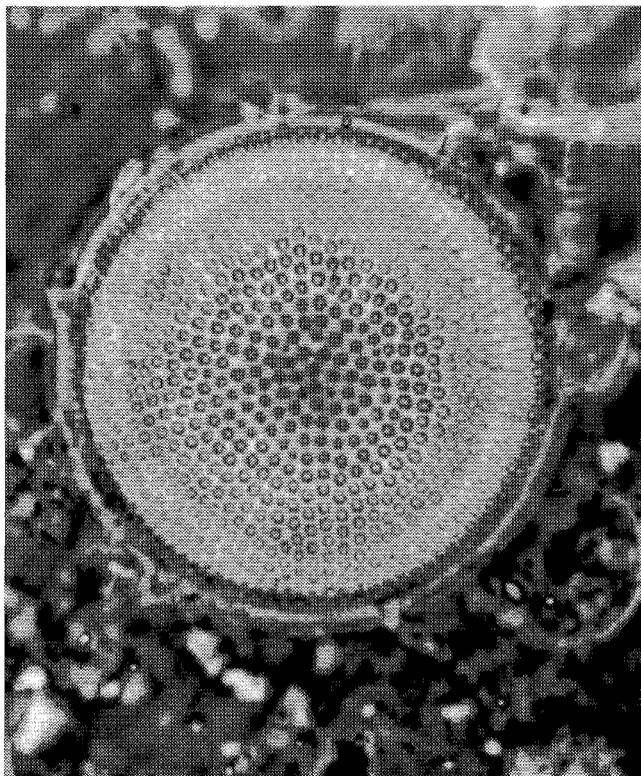


Tabelle T 3.3.1: Maximale Zelldichte der zentrischen  
Diatomeen im Rhein 1990  
(Daten aus 14tägigen Proben)

Name	Anzahl Zellen / ml
<i>Cyclotella</i> spp.	8.600
<i>Cyclostephanus dubius</i>	1.045
<i>Melosira</i> spp.	1.940
<i>Skeletonema potamos</i>	22.520
<i>Skeletonema subsalsum</i>	19.160
<i>Stephanodiscus hantzschii</i> -Formenkreis	9.345
<i>Stephanodiscus parvus</i> -Formenkreis	7.985

Abb. 3.3.3: Kieselalge aus dem Rheinplankton  
**Actinocyclus normannii** – eine der  
seltenen Formen



Für *Stephanodiscus rotula/neoastrea* und *Actinocyclus normannii* (siehe Abb. A 3.3.3) wurden maximale Zellzahlen unter 1.000/ml ermittelt. Nur vereinzelt wurden *Thalassiosira bramaputrae* und *Acanthoceras zachariasii* gefunden.

Eine typische Frühjahrsform, die vor allem im April/Mai vorkommt, ist die sternförmige Kieselalge *Asterionella formosa*. Charakteristisch für eutrophe Gewässer wie den Rhein sind Grünalgen, die in einer größeren Zahl von Gattungen und Arten vorkommen und deren Mengenanteil im Sommer bei etwa 25 % liegt, zeitweise aber auch 60 % erreichen kann. Die Algengruppen *Cryptophyceen* und *Chrysophyceen* können zwar teilweise 1.000 Zellen/ml erreichen, spielen aber nur eine sehr untergeordnete Rolle. Dies steht im Gegensatz zu den Verhältnissen z. B. zu Beginn dieses Jahrhunderts. Damals waren die letztgenannten Arten neben anderen Grün- und Kieselalgen das vorherrschende Plankton. Mit Zellzahlen um maximal 4.000/ml spielten auch die *Cyanophyceen* im vergangenen Jahr keine wesentliche Rolle.

Die Untersuchungsergebnisse des Jahres 1990 stehen auch im Zusammenhang mit dem Aktionsprogramm Rhein, in dem für das Stichjahr 1990 eine sehr intensive Bestandsaufnahme vorgesehen ist.

### 3.3.4 Zooplankton

Neben den im Wasser schwebenden Planktonalgen (Phytoplankton) spielen auch die mikroskopisch kleinen Tiere eine Rolle, die im Wasser schweben bzw. aktiv schwimmen, das Zooplankton. Im Rahmen des Aktionsprogramms Rhein wurde 1990 auch das Zooplankton untersucht. Es zeigte sich, daß nur wenige Arten im Rhein vorherrschen, die während des Phytoplanktonmaximums im Frühjahr ebenfalls ein Maximum von mehr als 1.000 Tiere im Liter erreichten, in der übrigen Zeit jedoch in erheblich geringerer Dichte vorhanden waren. Es handelt sich vor allem um die phytoplanktonfressenden Rädertiere *Keratella* und *Brachionus* sowie einige weichhäutige, nicht näher bestimmbare Formen. Die übrigen Zooplanktonorganismen, vor allem verschiedene Gruppen von Kleinkrebsen, die in Seen und Teichen eine große Rolle spielen, fehlen im Rhein fast völlig. Dies hängt mit der Verweilzeit des Wassers im System Rhein zusammen. Rädertiere benötigen nur wenige Tage bis zu einer Woche, um eine große Bestandsdichte (Population) aufzubauen. Die Kleinkrebse benötigen viel mehr Zeit, in der Regel mindestens zwei Wochen, um ihre vollständige Entwicklung vom Ei bis zum geschlechtsreifen Tier durchlaufen zu können.

### 3.3.5 Chlorophyll

Als indirekte Meßgröße für die Biomasse an Phytoplankton im Rhein wird das Chlorophyll a bestimmt. Dies ist inzwischen eine Standardgröße bei der Überwachung planktonreicher Fließgewässer. Vom Landesamt werden Chlorophyllbestimmungen im wöchentlichen Turnus an den Meßstellen Bad Honnef, Düsseldorf, Walsum und Kleve-Bimmen durchgeführt.

Darüber hinaus werden die wichtigsten Nebenflüsse ebenfalls auf ihren Chlorophyllgehalt untersucht. In Abb. A 3.3.4 a/b sind für die Meßstationen Bad Honnef und Kleve-Bimmen die Jahrgänge für das aktive Chlorophyll a und die Abbauprodukte des Chlorophylls, die Phaeopigmente, auf-

getragen. Die Phaeopigmente zeigen den Gehalt an totem Chlorophyll an. Wie aus der Abbildung hervorgeht, werden in Kleve-Bimmen regelmäßig ganz erheblich höhere Konzentrationen an Chlorophyll gemessen als sie beim Eintritt des Rheins nach Nordrhein-Westfalen in Bad Honnef ermittelt werden konnten. Dies hängt damit zusammen, daß sich das Phytoplankton auch auf der nordrhein-westfälischen Fließstrecke weiter vermehrt. Dennoch ist aus dem beträchtlichen Anteil an Phaeopigmenten zu erkennen, daß das Rheinplankton physiologisch gesehen im nordrhein-westfälischen Abschnitt schon recht alt ist.

### 3.3.6 Sauerstoffproduktionspotential

Die Aktivität des Phytoplanktons kann auch direkt durch die Bestimmung der Sauerstoffproduktion (SPL) gemessen werden. Sie ist direkt abhängig von der Dichte und Aktivität des Phytoplanktons im Rhein. Diese Meßgröße wird ebenfalls an den vier Meßstellen im Rhein und an den vier Nebenflüssen Sieg, Wupper, Ruhr und Lippe ermittelt. Tabelle T 3.3.2 gibt einen Überblick über die Ergebnisse des Jahres 1990: Auch in diesem Jahr lag das SPL, also der Nettosauerstoffgewinn durch Algenaktivität unter Laborbedingungen, während der Hauptvegetationszeit zwischen April und September in der Größenordnung von mehreren mg/l. Beim Vergleich der Meßstellen Bad Honnef und Kleve-Bimmen fällt auf, daß für Kleve-Bimmen ein relativ ausgeglichener Verlauf festzustellen ist. Die Parallele zur Phytoplanktondichte kann als sehr gut bezeichnet werden. Hervorzuheben ist die Tatsache, daß bereits im April mit noch recht geringen Chlorophyllgehalten um 20 µg/l schon etwa 4 - 6 mg/l Sauerstoff unter Laborbedingungen entwickelt wurden. Während der Hauptvegetationszeit lagen die entsprechenden Zahlen zwischen 6 und 14 mg/l in Kleve-Bimmen, während sie in Bad Honnef etwas stärker streuten und nur ausnahmsweise über 10 mg/l lagen, entsprechend der geringeren verfügbaren Algenmenge, die Sauerstoff produzieren kann.

Abb. A 3.3.4a: Gehalte an Chlorophyll a und Phaeopigmenten im Rhein bei Bad Honnef 1990

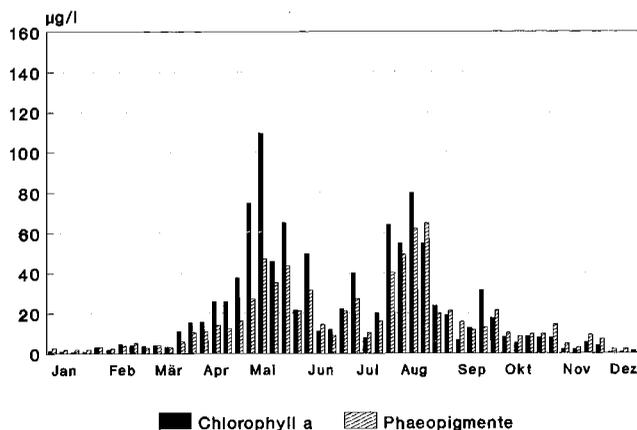


Abb. A 3.3.4b: Gehalte an Chlorophyll a und Phaeopigmenten im Rhein bei Kleve-Bimmen 1990

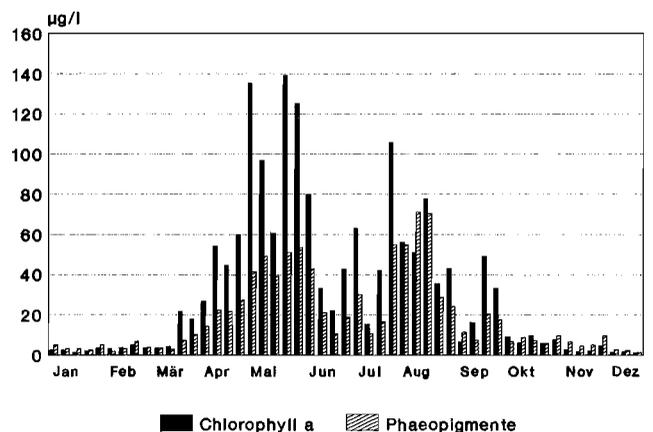


Tabelle T 3.3.2: Sauerstoffproduktionspotential (SPL)  
(mg O<sub>2</sub>/l) im Rhein 1990  
(51 Messungen in wöchentlichem Abstand)

	Minimum	Maximum	Mittelwert
Bad Honnef	0,0	15,8	4,0
Düsseldorf	0,1	14,3	4,3
Walsum	0,0	15,0	4,8
Kleve-Bimmen	0,0	15,1	5,4

### 3.3.7 Bakteriologische Untersuchungen

Der Gehalt an **gesamtcoliformen Keimen** lag 1990 an allen vier Probenahmestellen in Bad Honnef, Düsseldorf, Walsum und Kleve-Bimmen deutlich über den vergleichbaren Werten des Vorjahres. Absolute Höchstwerte wurden im April und Mai bei Rhein-km 640 (Bad Honnef) mit 2,1 bzw.  $4,8 \cdot 10^7$  Keimen pro Liter registriert. Größer als in den letzten Jahren waren auch die monatlichen Schwankungen an den 4 Meßstellen, besonders ausgeprägt am südlichsten Meßpunkt mit Werten zwischen  $3 \cdot 10^4$  und  $4,8 \cdot 10^7$  pro Liter. Die niedrigsten Coliformen-Zahlen wurden durchgehend von Bad Honnef bis Kleve-Bimmen in den Monaten November und Dezember ermittelt. Nur in dieser Zeit wurde der EG-Richtwert [1] von  $5 \cdot 10^4$ /Liter in etwa eingehalten.

Wie schon 1989 sah das Bild bei den Fäkalindikatoren im engeren Sinne, den **fäkalcoliformen Keimen** wesentlich günstiger aus. Jahresmittelwerte und monatliche Schwankungen entsprachen weitgehend denen des Vorjahres.

Die **Koloniezahlen** als Maß für die saprophytischen Bakterien lagen 1990 zwar durchweg etwas höher als im Jahr zuvor, ermöglichten aber dennoch für alle Meßstellen die Einstufung in die bakteriologische Güteklasse II [2].

Die wöchentlich mit Hilfe der Epifluoreszenzmikroskopie durchgeführten Direktzählungen wiesen einen mittleren **Gesamtkeimgehalt** von ca.  $4 \cdot 10^9$ /Liter über die gesamte Fließstrecke aus. Die Monatsmittelwerte schwankten zwischen  $2,7 \cdot 10^9$  und  $5,4 \cdot 10^9$  Bakterien pro Liter.

#### Literatur:

[1] EG-Richtlinie 75/440/EWG:

Richtlinie des Rates vom 16.06.75 über die Qualitätsanforderungen an Oberflächengewässer für die Trinkwassergewinnung in den Mitgliedsstaaten.

[2] Wachs, B.:

Zur Bewertung der Wassergüte von Fließgewässern nach dem bakteriologischen Befund – München. Beitr. Abwasser, Fischerei- und Flußbiologie 15, (1969), 12 - 22.

### 3.4 Rückstandsuntersuchungen in Rheinfischen

Seit 1978 werden von der Landesanstalt für Fischerei (LAF) Rheinfische auf Schadstoffe untersucht.

Als Endglieder in der Nahrungskette können Fische intensiv Schadstoffe akkumulieren; es lassen sich daher Belastungen erkennen, die im Rahmen der Wasseruntersuchungen unterhalb der analytischen Nachweisgrenze liegen. Auch wegen der Nutzung als Nahrungsmittel sind Untersuchungen von Fischen unverzichtbar.

Die Wege, über die Schadstoffe in die verschiedenen Fischarten gelangen, hängen von vielen und z. T. nur unzureichend bekannten Faktoren ab. Zu nennen sind

- die Polarität und Wasserlöslichkeit der Schadstoffe,
- die Lebens- und Ernährungsweise der Fische,
- Fettgehalt, Alter und Standorttreue der Fische sowie
- die Metabolisierung und Ausscheidung der Schadstoffe.

Wegen der naturgemäß nicht vorhersehbaren und auch nicht standardisierbaren Fangergebnisse sind die Analysergebnisse nicht leicht zu bewerten.

Da die Untersuchungen auch dazu dienen, über die Verzehrbarkeit der Rheinfische eine Aussage zu treffen, muß bei der Probenahme fast jede Fischart berücksichtigt werden. Die Anzahl der Analysen für manche Fischart pro Station ist bei gleichbleibender Anzahl der Stationen und begrenzter Laborkapazität oft nicht hoch. Dies gilt insbesondere für Arten, die im Gewässer selten sind, wie z. B. Hecht und Barbe. Statistisch abgesicherte Analysen werden dadurch erschwert. Das Zusammenfassen von Daten mehrerer Jahre erhöht zwar die statistische Sicherheit durch die größere Zahlenbasis, verringert jedoch die Aktualität der Ergebnisse und die Erkennbarkeit von Trends. Hierzu müßten zwischen den Stationen altersstandardisierte Proben verglichen werden. Dies ist aus den angeführten Gründen jedoch nur selten realisierbar.

Die im folgenden dargestellten Ergebnisse der Rückstandsuntersuchungen auf Schwermetalle und chlororganische Verbindungen beziehen sich auf den Untersuchungszeitraum von 1988 - 1990.

#### 3.4.1 Schwermetallgehalte im Fischfilet

Routinemäßig werden im eßbaren Anteil der Rheinfische die Metalle Blei, Cadmium und Quecksilber bestimmt. Sie sind aufgrund ihrer Toxizität in den Mittelpunkt des Interesses gerückt. Dies geschah nicht zuletzt nach den in den 50'er Jahren aufgetretenen Katastrophen in Japan, bei denen die Bevölkerung bestimmter Regionen durch den Verzehr quecksilberkontaminierter Fische massiv geschädigt wurde.

Bei den Metallen ist die geologisch bedingte Grundbelastung zu beachten. Größere Anreicherungen sind zumeist auf menschliches Handeln zurückzuführen. So gelangt Blei mit rückläufiger Tendenz über den Kraftstoff für Otto-Motoren in großen Mengen in die Umwelt. Auch der Bergbau und die Schwerindustrie sowie andere Industriebereiche tragen zur Belastung der Umwelt mit Metallen bei.

Die aktuellen Schwermetall-Gehalte des Filetfleisches verschiedener Fischarten aus dem Rhein sind in Tabelle T 3.4.1 zusammengefaßt.

Für Cadmium ist festzustellen, daß alle Fischarten – abgesehen vom Aal – Werte von < 0,005 mg/kg Filet aufweisen. Artsspezifische Unterschiede liegen nicht vor. Lediglich der Aal weist einen vier- bis fünffach höheren Wert als die anderen Fischarten auf.

Die Konzentration an Cadmium in Fischen aus dem Rhein in NRW weicht nicht von Gehalten in Fischen aus anderen Gewässern ab. So enthalten Fische aus 33 oberbayerischen Seen Cadmium-Konzentrationen zwischen 0,001 und 0,03 mg/kg [1]. Bei Donaufischen lag der Wert im Zeitraum von 1977 - 1980 im Mittel unter 0,05 mg/kg Frischmasse [2]. Im Plattensee fanden sich für Karpfen, Brassen und Zander im Muskelfleisch Mittelwerte von 0,03 - 0,05 mg/kg mit Höchstwerten bis zu 0,68 mg/kg [3]. Für Fische aus der Nordsee gelten Werte unter 0,01 mg/kg als typisch [4]. Eine wesentliche Belastung der Rheinfische mit Cadmium im Muskelgewebe ist somit nicht vorhanden.

Der Gehalt an Quecksilber im Filet der Rheinfische liegt für die Arten Hecht und Zander im Mittel bei etwa 0,5 mg/kg. Damit weisen diese beiden fischfressenden (piscivoren) Arten deutlich höhere Werte auf als alle anderen Arten. Aal und Barsch, beide omnivor, sowie die Barbe nehmen mit Werten über 0,3 mg/kg eine mittlere Stellung ein. Die übrigen Arten liegen bei Werten zwischen 0,2 und 0,3 mg/kg. Nur die weitgehend phytovore Nase und die aus dem Meer zurückkehrende Meerforelle haben Werte unter 0,2 mg/kg.

Fische aus oberbayerischen Seen wiesen einen Mittelwert von 0,22 mg/kg und einen maximalen Wert von 1,31 mg/kg auf [1]. Döbel aus der Donau hatten einen Mittelwert von < 0,26 mg/kg und einen Maximalwert von 0,50 mg/kg [2]. Hechte aus dem Oberrhein wiesen 0,51 mg/kg und Rotaugen 0,27 mg/kg auf. Aale aus der Unterelbe enthielten zwischen 1,5 bis über 2 mg/kg, Weißfische etwa 1,0 - 1,5 mg/kg [5]. Für Fische aus der Nordsee (Kabeljau, Scholle, Seehecht, Schellfisch und Hering) wurden 0,04 - 0,1 mg/kg im Filet festgestellt. Diese Gehalte gelten als "natürlicher Hintergrundwert" [4].

Süßwasserfische sind also deutlich höher belastet. Es besteht außerdem ein deutlicher Unterschied zwischen carnivoren (speziell piscivoren) und omnivoren Fischen, wobei dem Fettgehalt offenbar eine untergeordnete Bedeutung zukommt.

Der mittlere Gehalt an Blei im Filet von Rheinfischen schwankt zwischen 0,03 - 0,1 mg/kg. Den höchsten Wert weisen Brassen auf. Aale haben Werte > 0,08 mg/kg. Die Raubfische Hecht, Zander und Barsch haben verhältnismäßig geringe Werte. Für den Brassen ist nicht auszuschließen, daß dieser als Benthonfresser an Sediment gebundenes Blei aufnimmt. Auch beim Element Blei spielt der Fettgehalt des Filets für die Anreicherung vermutlich keine Rolle.

Fische aus oberbayerischen Seen enthielten mittlere Blei-gehalte von 0,015 mg/kg Filet mit einem Höchstwert von 0,10 mg/kg [1]. Karpfen, Brassen und Zander aus dem Plat-

Tabelle T 3.4.1: Schwermetallgehalte im Filet von Rheinfischen, Untersuchungsergebnisse 1988 – 1990 (Mittelwert  $\pm$  Standardabweichung)

Fischart	Cadmium			Quecksilber			Blei		
	N	[mg/kg]		N	[mg/kg]		N	[mg/kg]	
Hecht	9	0,003	$\pm$ 0,003	12	0,50	$\pm$ 0,25	10	0,045	$\pm$ 0,026
Zander	9	0,002	$\pm$ 0,002	16	0,50	$\pm$ 0,26	9	0,040	$\pm$ 0,020
Aal	18	0,011	$\pm$ 0,008	36	0,36	$\pm$ 0,19	18	0,082	$\pm$ 0,048
Rotaugen	18	0,003	$\pm$ 0,002	30	0,25	$\pm$ 0,11	20	0,072	$\pm$ 0,031
Nase	2	0,003	$\pm$ 0,001	3	0,16	$\pm$ 0,07	3	0,077	$\pm$ 0,010
Barbe	5	0,002	$\pm$ 0,001	7	0,33	$\pm$ 0,10	6	0,059	$\pm$ 0,018
Barsch	16	0,003	$\pm$ 0,002	23	0,36	$\pm$ 0,21	16	0,061	$\pm$ 0,027
Döbel	2	0,004	$\pm$ 0,001	7	0,26	$\pm$ 0,17	3	0,061	$\pm$ 0,033
Brasse	20	0,003	$\pm$ 0,002	28	0,26	$\pm$ 0,11	21	0,102	$\pm$ 0,045
Schleie	2	0,002	$\pm$ 0,001	3	0,24	$\pm$ 0,08	2	0,037	$\pm$ 0,013
Karusche	2	0,002	$\pm$ 0,001	2	0,21	$\pm$ 0,05	2	0,067	$\pm$ 0,025
Aland	2	0,002	$\pm$ 0,001	2	0,31	$\pm$ 0,08	2	0,074	$\pm$ 0,024
Karpfen	3	0,002	$\pm$ 0,001	3	0,24	$\pm$ 0,13	3	0,064	$\pm$ 0,025

N = Anzahl der Proben

tensee zeigten Werte zwischen 0,03 und 0,54 mg/kg, wobei auch dort die Brassen die höchsten und der Zander die niedrigsten Werte aufwies [3]. Im Oberrhein werden für Hechte im Mittel 0,068 mg/kg und für Rotaugen 0,023 mg/kg gefunden [4]. Es liegt also keine wesentliche Belastung der Rheinfische mit Blei vor.

Zur Bewertung dieser Daten ist wichtig, daß sowohl im Wasser als auch im Sediment des Rheins ein deutlicher Rückgang der allgemeinen Belastung und der Belastungsschwerpunkte in bezug auf Blei zu verzeichnen ist. Dies ist sicherlich mitentscheidend dafür, daß hohe Belastungen der Fische nicht auftreten und auch einzelne Fischarten aufgrund ihrer Lebens- und Ernährungsweise Blei nicht deutlich anreichern.

### 3.4.2 Rückstände chlororganischer Verbindungen in Rheinfischen

Von der Vielzahl chlororganischer Verbindungen werden Hexachlorbenzol (HCB), polychlorierte Biphenyle (PCB) und das Insektizid DDT mit seinen Metaboliten DDD und DDE regelmäßig im eßbaren Anteil der Rheinfische untersucht. Die genannten Stoffe sind besonders langlebig und besitzen ein hohes Akkumulationspotential. Während HCB nach wie vor als Umsetzungsprodukt in der chemischen Industrie anfällt, gelten für DDT seit 1972 und für PCB seit 1989 Produktions- und Anwendungsverbote. Für den noch bestehenden PCB-Einsatz, z. B. in Transformatoren und im Bergbau gelten noch Übergangsregelungen.

Emissionen von HCB erfolgen eher aus punktuellen Quellen. PCB gelangen vermehrt über diffuse Quellen in die Gewässer, wobei der Eintrag über die Atmosphäre durch Niederschläge nicht zu unterschätzen ist. Dies gilt in geringerem Maße auch für DDT, das z. B. in Osteuropa nach wie vor zugelassen ist.

Die Konzentrationen der organischen Schadstoffe im Filet der Rheinfische sind in der Tabelle T 3.4.2 zusammengefaßt.

Die Gehalte an Hexachlorbenzol sind für die meisten Fischarten im Rhein recht ähnlich und liegen bei 0,03 mg/kg. Lediglich die Barbe und vor allem wieder der Aal heben sich vom allgemeinen Belastungsniveau ab. Hier wird wieder deutlich, daß der Aal durch seinen gegenüber den anderen Fischarten wesentlich höheren Fettgehalt im Filet eine größere Menge lipophiler Stoffe aufnehmen kann. Dabei entspricht der Faktor, um den er gegenüber den anderen Fischarten fettreicher ist (zehnmal), in etwa dem Faktor, um den er mehr HCB im Filet enthält. Weitere Unterscheidungen zwischen den Fischarten sind zur Zeit nicht zu treffen. Vergleichswerte liegen nicht vor.

Der Gehalt an polychlorierten Biphenylen (PCB) im Filet der Fische – angegeben als Summe der 6 Kongeneren (Nr. 28, 52, 101, 138, 153 und 180) ist für die verschiedenen Fischarten sehr unterschiedlich. Ganz deutlich heben sich die Aale ab; auch Barbe und Döbel weisen gegenüber allen anderen Fischarten höhere Werte auf. Zieht man zur Beurteilung der Werte den Fettgehalt des Filets heran, so fällt auf, daß die fettreichen Fische auch die höchsten Konzentrationen an PCB aufweisen.

Tabelle T 3.4.2: Gehalte an Fett und chlororganischen Verbindungen im Filet von Rheinfischen, Untersuchungsergebnisse 1988 – 1990 (Mittelwert  $\pm$  Standardabweichung)

Fischart	Fettgehalt		HCB		PCB		DDT und Metaboliten	
	N	[%]	N	[mg/kg]	N	[mg/kg]	N	[mg/kg]
Hecht	11	0,9 $\pm$ 0,5	10	0,019 $\pm$ 0,016	11	0,93 $\pm$ 0,45	10	0,056 $\pm$ 0,043
Zander	11	0,6 $\pm$ 0,5	12	0,018 $\pm$ 0,012	11	0,62 $\pm$ 0,54	12	< 0,010 bis 0,30
Aal	29	18,8 $\pm$ 7,6	29	0,212 $\pm$ 0,134	29	1,66 $\pm$ 0,75	26	0,259 $\pm$ 0,120
Rotaugen	22	1,7 $\pm$ 0,8	22	0,020 $\pm$ 0,008	22	0,233 $\pm$ 0,10	22	0,040 $\pm$ 0,017
Nase	-	-	1	0,018	1	0,075	1	0,035
Barbe	6	5,1 $\pm$ 1,2	6	0,050 $\pm$ 0,025	6	0,837 $\pm$ 0,38	6	0,091 $\pm$ 0,023
Barsch	13	0,4 $\pm$ 0,2	14	0,012 $\pm$ 0,004	14	0,23 $\pm$ 0,23	14	0,022 $\pm$ 0,011
Döbel	4	2,6 $\pm$ 1,5	4	0,025 $\pm$ 0,014	4	0,79 $\pm$ 0,66	4	0,071 $\pm$ 0,045
Brasse	21	2,7 $\pm$ 1,1	21	0,033 $\pm$ 0,022	21	0,46 $\pm$ 0,27	21	0,057 $\pm$ 0,036

N = Anzahl der Proben

Dies trifft für den absoluten Gehalt an PCB im Filet zu, sagt jedoch nichts über das Anreicherungsverhalten der einzelnen Fischarten aus. Bei der Bestimmung des PCB-Gehaltes im reinen Fettanteil des Filets der verschiedenen Arten zeigt sich deutlich, daß carnivore Fische im engeren Sinne, also die Fischfresser, deutlich mehr PCB im Fett anreichern als alle anderen omnivoren oder zumindest teilweise phyto-voren Fische. Zander, Hecht, Barsch und – mit Einschränkung – der Döbel weisen die höchsten Werte auf.

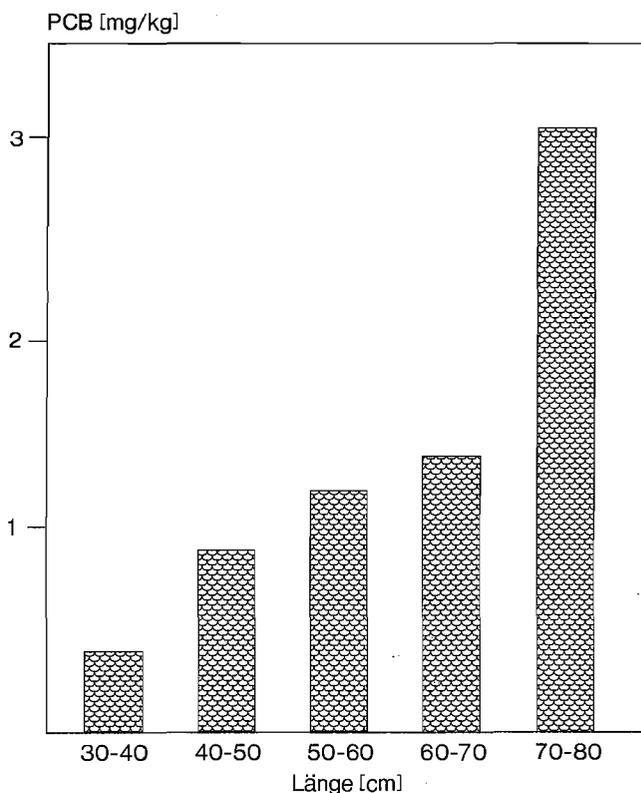
Teilt man Aale in Längenklassen ein, so zeigt sich eine positive Korrelation zwischen Länge und PCB-Gehalt im Filet. Da die Länge des Aales ein Hinweis auf sein Alter ist, läßt sich ableiten, daß die Geschwindigkeit der PCB-Akkumulation nicht sehr hoch ist und das Maximum der akkumulierbaren Menge nicht erreicht wird (Abb. A 3.4.1).

Zum Vergleich:

In Fischen der Lippe wurde 1987 ein PCB-Gehalt zwischen 0,01 und ca. 3,5 mg/kg bestimmt [7]. Fische aus der Ruhr erreichen mittlere Werte von nur ca. 0,1 mg/kg [8]. Fische aus der Nordsee enthalten weniger als 0,4 mg/kg PCB im Filet. Dieser Wert ist offenbar seit längerer Zeit konstant. Fische aus der Ostsee weisen ähnliche Werte auf, jedoch scheint sich hier ein Rückgang anzudeuten. Flunder und Stint des Elbe-Ästuars weisen mittlere Werte um 0,20 - 0,25 mg/kg im Filet auf [9]. Auf das Fett bezogen liegen diese Werte im Bereich derer der Rotaugen des Rheins.

Für die Gehalte des Pestizids DDT und seiner Metaboliten DDD und DDE - in Tabelle T 3.3.2 als Summe angegeben - gilt im Prinzip dieselbe Aussage wie für HCB. Die meisten Fischarten weisen Werte zwischen 0,04 - 0,06 mg/kg im Filet auf. Etwas höher liegen die Werte für Döbel und Barbe, der Aal weist unter allen Fischarten des Rheins die deutlich höchste Konzentration auf.

Abb. A 3.4.1: Zusammenhang zwischen PCB-Gehalt und der Länge von Aalen [mg/kg]



Im Oberrhein wiesen Hechte 0,051 mg/kg und Rotaugen 0,033 mg/kg auf [6]. Für Fische der Nordsee werden Werte unter 0,05 mg/kg Filet bestimmt, wobei auch dort die fettreichen Fische die höchsten Werte aufweisen. Fettarme Fischarten haben Werte z. T. unter 0,01 mg/kg. Die Werte sind langfristig gesunken [9].

Der Hering als fettreicher Fisch akkumuliert entsprechend große Mengen. Heringe der Ostsee haben etwa 0,3 mg DDT/kg Filet [9]. Heringe der Nordsee erreichen nur ca. 50 % dieses Wertes. Dies macht deutlich, daß die unterschiedliche DDT-Belastung der einzelnen Lebensräume sich im Fisch deutlich widerspiegelt.

HCB, PCB und DDT sind lipophile Stoffe, die nur langsam abgebaut werden. Sie akkumulieren daher deutlich innerhalb der Nahrungskette. Die Produktions- und Anwendungsbeschränkungen für PCB und DDT werden langfristig zu geringeren Werten in Fischen führen. Solche Tendenzen sind z. T. schon erkennbar.

#### Literatur:

- [1] *Knöppler, H.-O. und Klein, M.:* Schadstoffbelastung von Fischen aus oberbayrischen Seen. *Fischer und Teichwirt*, 33, 9, Seite 267 - 270, 1982
- [2] *Wachs, B.:* Schwermetallgehalte von Fischen aus der Donau. *Z. Wasser Abwasser Forsch* 15, 2, Seite 43 - 49, 1982
- [3] *Miklovics, M.-H., Kovacs-Gayer, E. und Srakolczai, J.:* Accumulation and effect of heavy metals in the fishes of Lake Balaton. *Symposia Biologica Hungarica* 29, Seite 111 - 117, 1985
- [4] *Harms, U.:* Schwermetalle Cadmium, Blei und Quecksilber in Fischen. In: Lozan, J. L., Lenz, W., Racher, E., Watermann, B. und V., Westernhagen, H.: *Warnsignale aus der Nordsee*. Paul Parey-Verlag, Seite 267 - 274, 1990
- [5] *Kruse, R. und Krüger, K.-E.:* Ergebnisse einer Monitoring-Studie zur Verbreitung von Umweltkontaminanten in Fischen niedersächsischer Gewässer. *Lebensmittelchem. Gerichl. Chem.* 40, Seite 88 - 92, 1986
- [6] *Parey, K.:* Kontamination von Rhein-Fischen mit Schwermetallen und Organochlorverbindungen. *Reihe Naturwissenschaften*, 3, Schäuble-Verlag, 1988
- [7] Landesamt für Wasser und Abfall Nordrhein-Westfalen: *Gewässergütebericht '87*
- [8] Arbeitsgemeinschaft der Wasserwerke an der Ruhr: *Polychlorierte Biphenyle (PCB) in Fischen der Ruhr und der Ruhrtalsperren – kein Problem für den Verzehr*. *Ruhrwassergüte*, Seite 55 - 58, 1988
- [9] *Huschenbeth, E.:* Zur Kontamination von Fischen der Nord- und Ostsee sowie der Unterelbe mit Organochlorpestiziden und polychlorierten Biphenylen. *Arch. FischWiss.*, 36, 3, S. 269 - 286, 1986

### 3.5 Ergebnisse der radiologischen Untersuchungen

Die Auswirkungen des Reaktorunfalls von Tschernobyl im Frühjahr 1986 auf die nordrhein-westfälischen Gewässer sind auch im Jahre 1990 noch nachweisbar. Während die durchschnittliche Cäsium-137-Konzentration des Wassers und der Fische aus dem nordrhein-westfälischen Rheinabschnitt 1990 nur noch ca. 6 % der mittleren Aktivität des Jahres 1986 ausmachte, lag die Belastung des Sedimentes aufgrund seiner guten Adsorptionsfähigkeit gegenüber Cäsium und der damit verbundenen Anreicherung noch bei ungefähr 15 % im Jahresmittel.

#### 3.5.1 Radionuklide im Wasser

Die direkte Überwachung der Kurzzeitradioaktivität des Rheins ergab wie im Vorjahr auch 1990 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 radiotoxische Wirkung zur Folge hätten.

Die Abbildungen A 3.5.1 und A 3.5.2 zeigen die zeitliche Entwicklung der langlebigen Gesamt- $\alpha$ - und - $\beta$ -Radioaktivitätskonzentrationen seit Anfang der 70er Jahre anhand von Jahresmittelwerten für den Rhein an den Meßstationen Bad Honnef und Kleve-Bimmen sowie für die Mündungsgebiete seiner beiden radiologisch bedeutsamen Nebenflüsse Emscher und Lippe. Diese beiden Summenmeßgrößen können u. a. Hinweise auf Radionuklide aus der Kernspaltung geben. In den genannten Gewässern sind für die betreffenden Meßgrößen keine wesentlichen Konzentrationsanstiege infolge des Reaktorunglücks von Tschernobyl zu beobachten. Im Vergleich zum Rhein sind sowohl die  $\alpha$ - als auch die  $\beta$ -Aktivität im Bereich der Lippe- und Emschermündung z. T. deutlich erhöht.

Die Analyse auf Einzelnuclide ergab, daß die  $\alpha$ -Radioaktivität in diesen beiden Gewässern ausschließlich von Uran und Thorium sowie deren Folgeprodukten aus den natürlichen Zerfallsreihen stammt. Diese Radionuklide gelangen mit den abgepumpten Sumpfungswässern aus dem Bergbau in die Emscher und Lippe. Zur gemessenen  $\beta$ -Radioaktivität tragen sie mit einem Anteil von etwa 10 % bei. Die restlichen 90 % der  $\beta$ -Aktivität resultieren ebenfalls aus natürlicher Radioaktivität, die durch das Isotop Kalium-40 verursacht wird. Der Anteil von künstlichen Kernreaktionen an der langlebigen Gesamt- $\beta$ -Radioaktivität ist zu vernachlässigen.

In der Abbildung A 3.5.3 ist der langjährige Verlauf der Tritium-Belastung seit 1972 für den Rhein an den Kontrollstationen Bad Honnef und Kleve-Bimmen graphisch dargestellt. Tritium entsteht bei Atomwaffentests und 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 bis 1980 durchgeführt wurden. Die geringfügige Konzentrationsabnahme auf der nordrhein-westfälischen Fließstrecke zwischen Bad Honnef und Kleve-Bimmen ist auf die

Abb. A 3.5.1: Jahresmittel der  $\alpha$ -Radioaktivitätskonzentration in Rhein, Emscher und Lippe

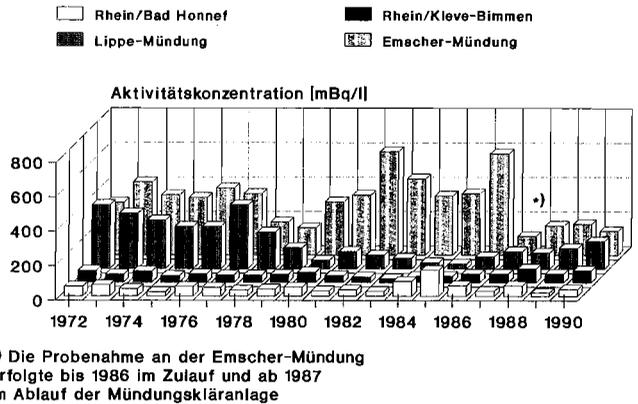


Abb. A 3.5.2: Jahresmittel der  $\beta$ -Radioaktivitätskonzentration in Rhein, Emscher und Lippe

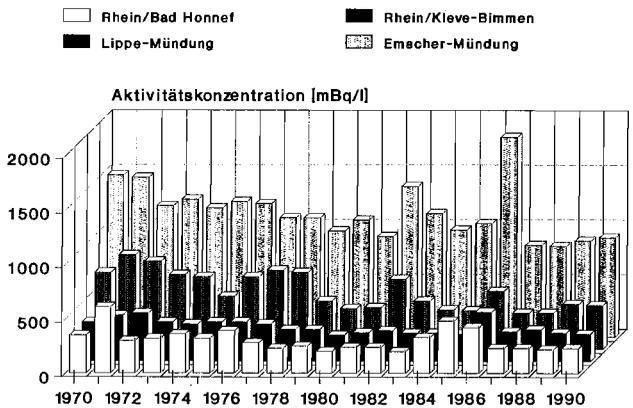
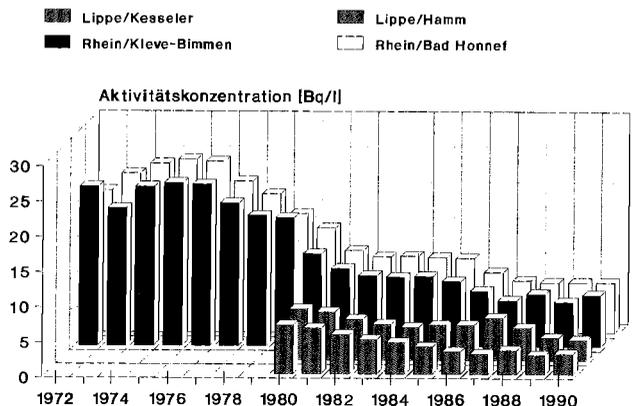


Abb. A 3.5.3: Jahresmittel der Tritium-Konzentration in Rhein und Lippe



Belastung der Nebenflüsse in ihren Mündungsbereichen zurückzuführen, die maximal die Hälfte der Tritium-Konzentration des Rheins erreicht.

Außerdem ist in der Abbildung A 3.5.3 die zeitliche Entwicklung der Tritium-Belastung seit 1980 anhand von Jahresmittelwerten für die Lippe oberhalb der Einleitung des Thorium-Hochtemperatur-Reaktors (THTR) bei Kesseler, sowie unterhalb der THTR-Einleitung bei Hamm dargestellt. Der Anteil der Einleitung des THTR in Hamm-Uentrop an der Tritium-Belastung in der Lippe ist in dieser graphischen Darstellung ab 1985 deutlich zu erkennen und schwankte bis 1989 zwischen 20 und 50 %. Im Jahr 1990 war durch die Stilllegung des Reaktors kein Anstieg der Tritium-Belastung unterhalb des THTR mehr festzustellen.

### Jod-131-Sonderuntersuchungen

Das Spaltprodukt Jod-131 wird aus kerntechnischen Anlagen emittiert und in nuklearmedizinischen Therapie- und Diagnosestationen von Kliniken angewendet. Diese Kliniken betreiben z. T. Abklinganlagen, die Jod-131 mit seiner Halbwertszeit von 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.

Die Freisetzung von Jod-131 in die Umwelt durch oberirdische Atomwaffenversuche ist seit 1980 nicht mehr gegeben, da seit dieser Zeit Versuche dieser Art nicht mehr durchgeführt worden sind.

Im Berichtszeitraum wurden aus den Abläufen von drei Kläranlagen jeweils vier Stichproben entnommen und auf Jod-131 untersucht. Die Meßergebnisse für die Kläranlagen Bonn-Salierweg und Köln-Stammheim, die beide ihr Abwasser in den Rhein einleiten, lagen zwischen 0,2 und 2,5 Bq/l und somit unterhalb des Grenzwertes von 3,0 Bq/l (Neufassung der Strahlenschutzverordnung vom 30.06.89). Im Auslauf der Kläranlage Aachen-Soers, die ihr Abwasser in die Wurm einleitet, konnte kein Jod-131 nachgewiesen werden.

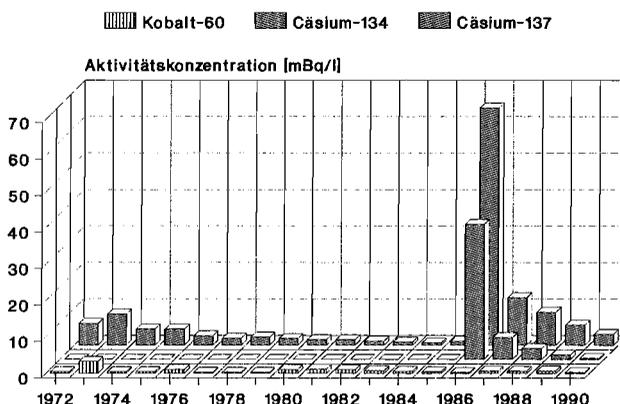
### Weitere Radionuklide

In der Abbildung A 3.5.4 ist die zeitliche Entwicklung der Radionuklid-Konzentrationen im Rheinwasser an Cäsium-137, Cäsium-134 und Kobalt-60 seit Anfang der 70er Jahre anhand von Jahresmischproben der Wasserkontrollstation Kleve-Bimmen dargestellt.

Cäsium-137 mit einer Halbwertszeit von 30 Jahren stammt aus kerntechnischen Anlagen, Kernforschungsanlagen sowie Atomwaffentests und wird vom LWA seit 1972 im nordrhein-westfälischen Rheinabschnitt regelmäßig gemessen, während Cäsium-134 mit einer Halbwertszeit von 2 Jahren ausschließlich als Neutronenaktivierungsprodukt in Kernkraftwerken auftritt und deshalb erst 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 1990 weiterhin rückläufig.

Abb. A 3.5.4: Radionuklide im Rheinwasser bei Kleve-Bimmen (Jahresmischproben)



Gegenüber dem Ausgangsniveau vor dem Reaktorunglück ist die Cäsium-137-Konzentration jedoch immer noch ca. dreifach erhöht. Entsprechend den deutlich unterschiedlichen Halbwertszeiten hat sich das Konzentrationsverhältnis zwischen Cäsium-134 und Cäsium-137 von ungefähr 1 : 2 im Jahr 1986 auf 1 : 10 im Berichtsjahr verändert.

Für das Radionuklid Kobalt-60, das hauptsächlich von Kernkraftwerken abgegeben wird, ist seit 1974 ein annähernd gleichbleibender zeitlicher Konzentrationsverlauf um 1 mBq/l zu beobachten (Abb. A 3.5.4).

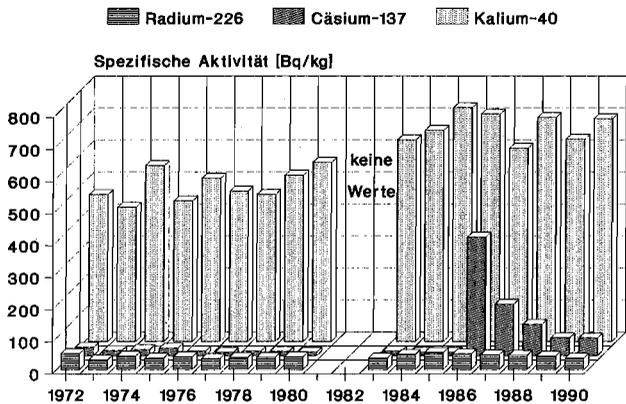
Strontium-90 stammt aus kerntechnischen Anlagen und dem Fallout der Atomwaffentests. Die Aktivitätskonzentration lag im nordrhein-westfälischen Rheinabschnitt während der letzten zehn Jahre gleichbleibend bei 10 mBq/l und weniger.

### 3.5.2 Radionuklide im Schwebstoff / Sediment

Im Rahmen der radiologischen Überwachung wird vom Landesamt für Wasser und Abfall regelmäßig der Bereich der Schwebstoffe / Sedimente im nordrhein-westfälischen Rheinabschnitt auf radioaktive Belastung untersucht, da sich Radionuklide aufgrund der guten Adsorptionsfähigkeit in diesen Kompartimenten gegenüber dem Wasser stark anreichern.

In Abbildung A 3.5.5 ist als Beispiel für die radioaktive Belastung im Schwebstoff / Sediment der zeitliche Verlauf der Radionuklid-Konzentrationen von Radium-226, Cäsium-137 und Kalium-40 seit 1972 anhand von Jahresmischproben aus dem nordrhein-westfälischen Rheinabschnitt dargestellt.

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 hat sich der Gehalt an Cäsium-137 im Schwebstoff / Sediment auf das ca. 5fache des Ausgangsniveaus vor dem Reaktorunfall von Tschernobyl stabilisiert.



- die Luft,
- die Ingestion kontaminierter Lebensmittel,
- die Gewässer,
- externe Bestrahlung.

Die Teil-Belastung durch die Gewässer setzt sich aus Beregnung, Sedimentnutzung von Flußschlamm, Viehtränke, Fischverzehr sowie externer Bestrahlung zusammen.

In der Abbildung A 3.5.6 werden drei verschiedene Abschätzungen der künstlichen Strahlendosis dargestellt.

Abb. A 3.5.6: Abschätzung der künstlichen Strahlenbelastung

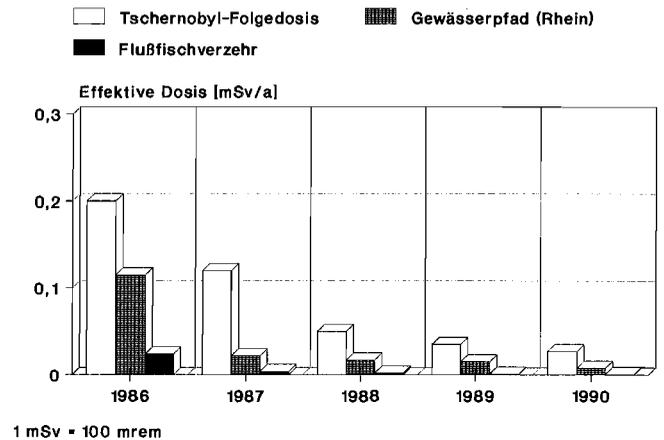
### 3.5.3 Radionuklide in Fischen

Die Nuklidaufnahme von Fischen kann sowohl direkt aus dem Wasser einschließlich Schwebstoff / Sediment erfolgen als auch über die Nahrungskette, wobei letztere 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 den Kaliumgehalt im Fisch unabhängig von der Konzentration im Wasser konstant hält.

Im vergangenen Jahr wurden aus dem nordrhein-westfälischen Rheinabschnitt bei Bad Honnef, Düsseldorf und Kalcar sowie aus der Sieg bei Troisdorf Fische auf Radionuklide untersucht. Die Belastung an Cäsium-137 lag zwischen 0,6 und 4,2 Bq/kg, während für Cäsium-134 Konzentrationen zwischen 0,1 und 0,4 Bq/kg ermittelt wurden. Alle angegebenen Ergebnisse beziehen sich jeweils auf den eßbaren Anteil im Fisch und liegen in der Größenordnung der Werte, die vom Institut für Strahlenhygiene des Bundesamtes für Strahlenschutz in den Quartalsberichten 1990 für Fische aus Fließgewässern im Gebiet der Bundesrepublik Deutschland veröffentlicht wurden.

Gegenüber dem Ausgangsniveau vor dem Reaktorunfall von Tschernobyl sind die Meßwerte für Cäsium-137 in Fischen immer noch ca. 10fach erhöht.



#### 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 bis 1990 nach Berechnungen des Bundesgesundheitsamtes (BGA) für die Bundesrepublik Deutschland (Berichte zur Strahlenexposition, BGA, Institut für Strahlenhygiene).

Nach diesen Abschätzungen ist die gesamte Tschernobyl-Folgedosis von 0,2 mSv (20 mrem) im Jahr 1986 auf 0,027 mSv (2,7 mrem) im Berichtszeitraum zurückgegangen.

#### Abschätzung B:

##### Gewässerpfad (Rhein)

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

### 3.5.4 Bewertung der künstlichen Strahlenbelastung

Die Strahlenbelastung durch künstliche Radionuklide wird im wesentlichen über folgende Expositionswege hervorgerufen:

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 0,008 mSv (0,8 mrem) im Berichtsjahr zeigen weiterhin eine langsam abnehmende Tendenz gegenüber den Werten von 1986 ( $0,115 \text{ mSv} \hat{=} 11,5 \text{ mrem}$ ).

### **Abschätzung C:**

#### *Strahlenbelastung durch Flußfischverzehr*

Bei einem angenommenen Verzehr von 40 kg Flußfisch pro Jahr (entsprechend der "Allgemeinen Berechnungsgrundlage") ergibt sich für das Jahr 1986 eine künstliche Strahlen-

belastung von 0,024 mSv (2,4 mrem), die für den Berichtszeitraum auf einen Wert von 0,0007 mSv (0,07 mrem) zurückgegangen ist.

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) pro Jahr.

Zwischen den Abschätzungen B und C liegt etwa eine Größenordnung. Dies ist u. a. darin begründet, daß der in Abschätzung B verwendete Cäsium-Anreicherungsfaktor für Fisch / Wasser mit 1.000 l/kg ungünstiger angesetzt wird als er nach Messungen des LWA liegt (zwischen 300 und 600 l/kg).

## 4. Entwicklungen und Prognosen

Mit dem Rheingütebericht NRW '88 hat das Landesamt eine Bilanz seiner Messungen am Rhein während der vergangenen Jahre und Jahrzehnte gezogen. Der Bericht belegt, daß sich die Gewässergüte des Rheins in Nordrhein-Westfalen in diesem Zeitraum entscheidend verbessert hat. Spektakuläre Verbesserungen, wie sie noch zu Beginn der 80er Jahre zu verzeichnen waren, sind heute nicht mehr zu erwarten. Diese Aussage wird durch die vorgelegten Ergebnisse der Rheinüberwachung (siehe Kapitel 3) bestätigt; doch hat der Brandunfall am 1. November 1986 bei der Sandoz AG die Störanfälligkeit des Ökosystems Rhein aufgezeigt.

Zur konsequenten und zügigen Verbesserung der Rheinwasserqualität haben die Umweltminister der Rhein-Anliegerstaaten 1987 das von der IKSR vorgelegte "Aktionsprogramm Rhein" (APR) beschlossen und 1989 mit der Zielsetzung "Schutz der Nordsee" erweitert.

Wesentliche Ziele des Programmes sind:

- Der Lachs und andere höhere Fischarten sollen wieder heimisch werden.
- Die Trinkwasserversorgung ist weiterhin zu sichern.
- Die Sedimente sollen von Schadstoffen entlastet werden, um ihre Nutzung zu ermöglichen.

Zum Erreichen dieser Ziele ist neben einer verschärften Störfallvorsorge die Reduzierung der Einleitung von Schadstoffen erforderlich; die Liste der prioritär zu behandelnden Stoffe wurde 1990 von 27 auf 42 Stoffe erweitert.

Gemäß Aktionsprogramm Rhein soll die Reduktion dieser Schadstoffeinträge zwischen 1985 und 1995 etwa 50 % betragen. Zur Quantifizierung und Überprüfung des Programmes wurden 1989/90 nationale Bestandsaufnahmen der Einleitung prioritärer Stoffe mit Bezugsjahr 1985 vorgelegt; darauf aufbauend enthalten die Berichte eine Vorausschau auf die bis 1995 erzielbaren Verringerungen der Einleitungen. Darüber hinaus ist im Rahmen der IKSR auch eine Bestandsaufnahme über den Gewässerzustand des Rheins für das im Bezugsjahr 1990 vorgesehen.

Vor diesem Hintergrund werden in den folgenden Abschnitten Frachten und Entwicklungstendenzen für ausgewählte prioritäre Stoffe dargestellt. Beim Vergleich der gemessenen Frachten mit der Bestandsaufnahme zur Einleitung prioritärer Stoffe finden flankierende rechtliche Maßnahmen und vor allem nordrhein-westfälische Aspekte besondere Beachtung.

### 4.1 Auswirkungen der gezielten Stickstoff- und Phosphorelimination aus kommunalem Abwasser in Nordrhein-Westfalen

Mit dem Auftreten von Algentepichen in Nord- und Ostsee sowie dem Robbensterben im Jahr 1988 hat die Diskussion über die Belastung der Gewässer einen Höhepunkt erreicht. Neben anderen Stoffen, die zur Belastung der Meere und Fließgewässer beitragen, wurde vor allem auf die Reduzierung der Pflanzennährstoffe gedrängt.

Die Pflanzennährstoffe (vgl. Kapitel 6.2.1.4) Stickstoff und Phosphor fördern das Algenwachstum. Phosphor liegt im Gewässer als Phosphat vor und ist für die Vermehrung der Algen unbedingt erforderlich; im Überschuß bewirkt es eine rasche Ausbreitung. Stickstoff liegt im Gewässer im wesentlichen als Nitrat und Ammonium vor. Aufgrund des Gleichgewichts zwischen Ammonium und Ammoniak liegt – je nach pH-Wert – stets ein Teil als fischgiftiges Ammoniak vor.

Der Notwendigkeit zur drastischen Reduzierung der Nährstoffe wird auch im Aktionsprogramm Rhein ein hoher Stellenwert zugeordnet. In der Bundesrepublik Deutschland wurden vom Gesetzgeber seit 1988 verschiedene Verordnungen zur Eindämmung der Einträge von Pflanzennährstoffen erlassen [1]. Gegenstand dieses Beitrages ist es, die Auswirkung dieser Maßnahmen auf das nordrhein-westfälische Rheineinzugsgebiet zu untersuchen.

#### Gesetzliche Anforderungen

Mit der Überarbeitung der Abwasserverwaltungsvorschriften zu § 7a Wasserhaushaltsgesetz wurden vom Gesetzgeber die wasserrechtlichen Anforderungen zur Stickstoff- und Phosphorelimination geschaffen. Besondere Aufmerksamkeit gilt dem kommunalen Bereich, dessen Anteil in Nordrhein-Westfalen rund 70 % der Stickstoff- und Phosphoreinleitungen ausmacht. Parallel zur Novelle der 1. Abwasserverwaltungsvorschrift [2a], die 1988 erstmals Begrenzungen für Ammoniumstickstoff und Phosphor (Tab. 4.11) enthält, wurde ein Gewässerschutzprogramm zur Sanierung und zum Neubau von Kläranlagen beschlossen. Seitdem wurde der Anhang 1 der Rahmen-Abwasserverwaltungsvorschrift (Gemeinden) [2b] – im folgenden kurz 1. AbwasserVwV genannt – dahingehend verschärft, daß über die Grenzwerte für Ammoniumstickstoff hinaus eine gezielte Denitrifikation mit einem Grenzwert für  $\text{NO}_3\text{-N}$  gefordert wird. Beim Phosphor wurde der Grenzwert von 2 mg/l auch auf kleinere Anlagen ab 20.000 Einwohnerwerte (EW) ausgeweitet. Für Abwasserbehandlungsanlagen > 100.000 EW ist im Ablauf die Einhaltung von 1 mg/l Phosphor gefordert. Mit Umstellung der Verwaltungsvorschriften im industriellen Bereich

werden auch hier schärfere Anforderungen für Stickstoff und Phosphor festgelegt. In der 3. Novelle des Abwasserabgabengesetzes [3] vom 2. November 1990 sind Stickstoff und Phosphor als abgaberelevante Stoffe aufgenommen worden. Durch das Instrument der Abwasserabgabe wird einer Reduktion der Pflanzennährstoffe noch mehr Nachdruck verliehen. Verbesserungen in der Abwasserreinigung könnten dann durch eine verminderte Abwasserabgabe belohnt werden. Bisher durch Verwaltungsvorschriften noch nicht abgedeckte Bereiche werden miteinfaßt.

Tab. T 4.1.1: Überwachungswerte für Stickstoff und Phosphor

	Meßgröße	Überwachungswert (mg/l)	Größenklasse (EW)
1. VwV Stand 09.11.88	NH <sub>4</sub> -N	10	> 5.000
	P <sub>ges.</sub>	2	> 50.000
1. VwV Stand 01.01.90	NH <sub>4</sub> -N	10	> 5.000
	gezielte Denitrifikation		> 5.000
	P <sub>ges.</sub>	2	> 20.000
	P <sub>ges.</sub>	1	> 100.000
1. VwV (Entwurf) Stand 01.03.91	NH <sub>4</sub> -N	10	> 5.000
	NO <sub>3</sub> -N	18	> 5.000
	P <sub>ges.</sub>	2	> 20.000
	P <sub>ges.</sub>	1	> 100.000

### Bestandsaufnahme

Die Städte und Gemeinden Nordrhein-Westfalens haben in den vergangenen Jahren erhebliche Anstrengungen unternommen, um die Abwasserbehandlung zu verbessern. Heute werden insgesamt 1.127 Kläranlagen mit einer Gesamtkapazität von 35 Mio. EW bei einer Auslastung von 25 Mio. EW betrieben. 42 % aller Abwasserbehandlungsanlagen sind aufgrund ihrer Größenklasse von der Ammonium-Begrenzung betroffen. Der Leistungsanteil dieser Anlagen liegt bei 96 %. Rund 40 % davon sind bereits für eine Nitrifikation ausgelegt, bei 10 % kann eine Denitrifikation durchgeführt werden. Von der Phosphor-Begrenzung sind 21 % aller kommunalen Kläranlagen mit einem Leistungsanteil von 90 % betroffen. Allein die Anlagen > 100.000 EW tragen 64 % zur Gesamtkapazität bei.

Von den 550 industriellen Kläranlagen mit einer Gesamtleistung von 11,9 Mio. EW sind rund 300 bedeutsame Stickstoffeinleiter, die Zahl der Phosphoreinleiter liegt lediglich bei 80.

### Bilanzierung der Emissions-Prognose für Immissionen

Aus dem Datenmaterial der amtlichen Überwachung wurde eine Bilanzierung der Phosphor- und Stickstoffemissionen durchgeführt [4]. Unter der Annahme, daß die Forderungen der Verwaltungsvorschriften in den verschiedenen Herkunftsbereichen vollständig umgesetzt werden, wurde eine Prognose für künftige Emissionen sowie Immissionen im

nordrhein-westfälischen Rheinabschnitt erstellt, die als repräsentativ für ganz Nordrhein-Westfalen angesehen werden kann. Zur Minderung von Einträgen aus dem landwirtschaftlichen Bereich, Niederschlag und diffusen Quellen wurden keine Vorhersagen gemacht, da wegen der Vielschichtigkeit keine Quantifizierung möglich ist. Auch Denitrifikationseffekte im Gewässer, die zu einer Verminderung der Stickstoffgehalte führen, wurden nicht berücksichtigt.

### Stickstoff

Im Rheineinzugsgebiet NRW werden derzeit 109.650 t/a anorganischer Stickstoff (Summe aus Ammonium, Nitrat, Nitrit) eingeleitet (Tab. T 4.1.2).

Tab. T 4.1.2: Stickstoffeinträge im Rheineinzugsgebiet Nordrhein-Westfalen

Herkunft	Fracht (t/a)	Prognose 2000 (t/a)	Minderung (%)
kommunales Abwasser	72.500	29.500	59
industrielles Abwasser	16.500	9.900	40
Landwirtschaft	20.650	20.650	–
Gesamt	109.650	60.050	45

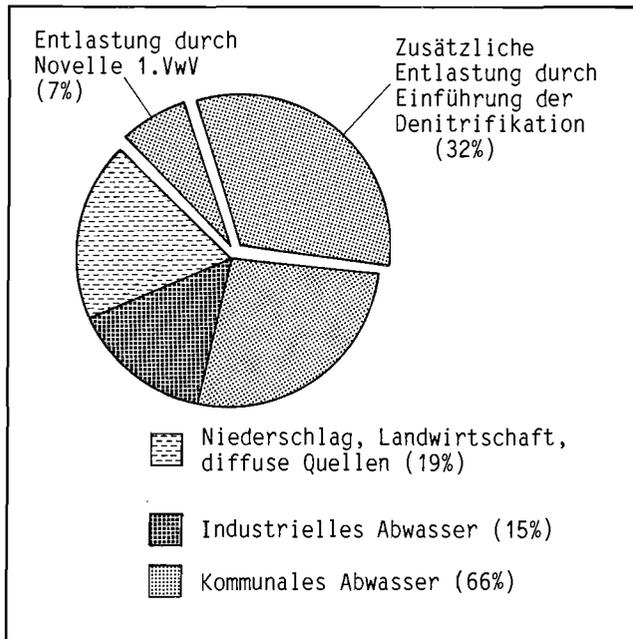
Der kommunale Anteil liegt mit 66 % deutlich höher als bei einer bundesweiten Studie [5], was auf einen hohen Anteil an gewerblichen Indirekteinleitern zurückzuführen ist. Der Stickstoffeintrag von Kläranlagen < 5.000 EW liegt bei 5,5 %. Am Beispiel des kommunalen Bereiches wurde bei der Erstellung der Prognose sowohl der Fall einer alleinigen Begrenzung des Ammoniumstickstoffs – entsprechend der 1. AbwasserVwV vom 09.11.88 (Tab. T 4.1.1) – als auch die Einführung einer gezielten Denitrifikation – entsprechend der 1. Abwasser VwV vom 01.03.91 - untersucht. Im ersten Fall würde in den Kläranlagen lediglich die Umsetzung von Ammonium zu Nitrat (Nitrifikation) durchgeführt, wodurch sich der Gesamtstickstoffeintrag (Abb. A 4.1.1) kaum vermindert. Erst die Denitrifikation (Umsetzung von Nitrat zu Stickstoff) würde eine Reduzierung des Gesamteintrages von 32 % bewirken.

Die industriellen Einleitungen tragen zu rund 15 % zum Stickstoffeintrag bei, in diesem Bereich ist eine Minderung von 40 % zu erwarten.

Die Belastung des Rheins mit Ammonium und Nitrat ist in den letzten Jahren relativ konstant. An der Meßstation Kleve-Bimmen wurden 1990 Frachten von 0,5 kg/s Ammoniumstickstoff und 7,2 kg/s Nitrat-Stickstoff vorgefunden (vgl. Kapitel 3.1).

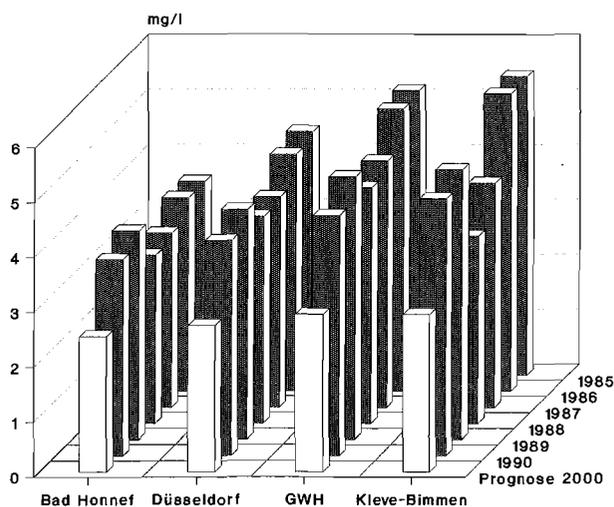
Der Stickstoff im kommunalen Abwasser liegt zu 86 % als Ammonium vor, welches entlang der Fließstrecke der Nebenflüsse zu Nitrat oxidiert wird (teilweise Nitrifikationsraten von mehr als 50 %). Die Einführung einer Nitrifikation würde daher zu einer gewissen Entlastung der Nebenflüsse Sieg, Wupper, Ert, Ruhr, Emscher und Lippe führen, die Gesamtstickstoffentlastung im Rhein kann jedoch erst durch Ausrüstung aller Kläranlagen mit einer Denitrifikationsstufe

Abb. A 4.1.1: Größenordnung der Stickstoffeinträge im Rheineinzugsgebiet NRW



erfolgen. Durch Einführung der Denitrifikation könnten die Emissionen um 45 % (Tab. T 4.1.2) vermindert werden. Bei der Prognose für die Immissionen wurde davon ausgegangen, daß die Gehalte im Gewässer entsprechend abnehmen und auch im Ober- und Mittelrhein vergleichbare Maßnahmen zur Reduzierung der Stickstoffeinträge durchgeführt werden. Eine Bilanzierung der grenzüberschreitenden Einträge im Gewässer, die laut einer neuen bundesweiten Studie [6] erheblich sind, wurde nicht vorgenommen. Unter diesen Bedingungen könnten die Stickstoffkonzentrationen im nordrhein-westfälischen Rheinabschnitt nahezu halbiert werden (Abb. A 4.1.2).

Abb. A 4.1.2: Stickstoffgehalte ( $\text{NH}_4\text{-N}$  und  $\text{NO}_3\text{-N}$ ) im Rhein



## Phosphor

Beim Phosphor stammt ein wesentlicher Anteil (70 %) aus dem kommunalen Bereich (Tab. T 4.1.3). Weitere 13 % sind auf industrielles Abwasser und 17 % auf landwirtschaftliche Einträge, Niederschlag und diffuse Quellen zurückzuführen.

Die Umsetzung der 1. AbwasserVwV durch Einsatz von gezielten Abwasserbehandlungsmaßnahmen wie Fällung/Flockung oder vergleichbarer Verfahren würde im nordrhein-westfälischen Rheineinzugsgebiet zu einer Verminderung des kommunalen Eintrags um 70 % führen.

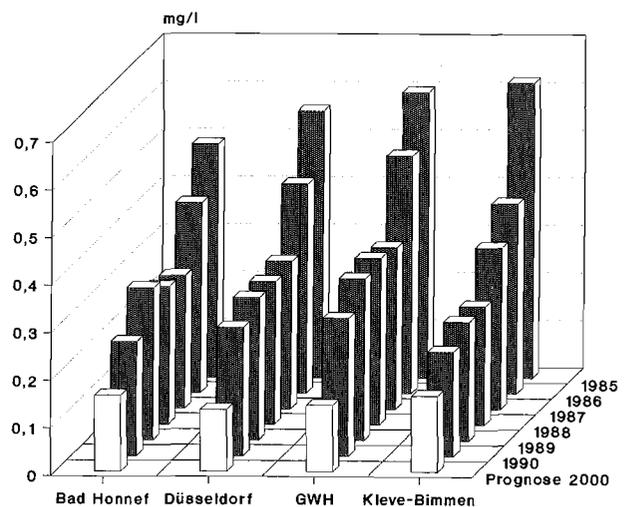
Bei einer entsprechenden Vorgehensweise im industriellen Bereich ist hier mit einer Reduzierung von 20 % zu rechnen. Beide Maßnahmen zusammen lassen somit eine Halbierung des Gesamteintrags erwarten (Tab. T 4.1.3).

Tab. T 4.1.3: Phosphoreinleitungen im Rheineinzugsgebiet Nordrhein-Westfalen

Herkunft	Fracht (t/a)	Prognose 2000 (t/a)	Minderung (%)
kommunales Abwasser	7.535	2.222	70
industrielles Abwasser	1.450	1.160	20
Landwirtschaft	1.950	1.950	–
Gesamt	10.835	5.332	51

Eine Abschätzung zukünftiger Immission ist nur schwer durchzuführen. In den letzten Jahren fand bereits aufgrund der Phosphorhöchstmengeverordnung für Wasch- und Reinigungsmittel [7] ein langsamer Rückgang der Phosphorfrachten und -gehalte im Rhein statt (Abb. A 4.1.3). Rund 75 % der Phosphoreinträge aus kommunalen Kläranlagen in NRW gelangen über die Nebenflüsse Sieg, Wupper, Erft, Ruhr, Emscher und Lippe in den Rhein. Durch Sedimentationsprozesse findet in den Nebenflüssen eine Minderung der Phosphorfrachten statt, wodurch die Immissionen im Rhein geringer sind als die ursprünglichen Einträge aus Kläranlagen.

Abb. A 4.1.3: Gesamt-Phosphor-Gehalte im Rhein



Eine Quantifizierung ist nicht möglich, da der Mechanismus der Phosphatrücklösung aus Sedimenten nicht vollständig geklärt ist [8]. Durch den Ausbau der Abwasserbehandlungsanlagen wäre eine deutliche Phosphorreduktion zu erzielen. Unter der Annahme, daß auch im Rheinoberlauf entsprechende Maßnahmen zur Phosphorelimination durchgeführt werden, sagte die 1989 erstellte Prognose einen mittleren Phosphorgehalt von 0,2 mg/l für das Jahr 2000 voraus (Abb. A 4.1.3). Diese Erwartung hat sich bereits 1990 annähernd erfüllt. Bemerkenswert ist auch, daß im nordrhein-westfälischen Rheinabschnitt keine Zunahme des Gesamtphosphatgehaltes mehr erfolgt.

### Zusammenfassung

Ein wesentliches Ziel des Gewässerschutzprogramms NRW ist die Fernhaltung der Pflanzennährstoffe Phosphor und Stickstoff aus den Fließgewässern. Emissions- und Immissionsbetrachtungen zeigen, daß bereits durch den Ausbau der kommunalen Kläranlagen eine maßgebliche Nährstoffverminderung im Rhein erzielt werden kann. Durch die Anforderungen des neuen Entwurfs zum Anhang 1 der Rahmen-AbwasserVwV (Stand: 01.03.91) ist in NRW eine gute Basis zum Schutz der Gewässer geschaffen worden. Bei konsequenter Umsetzung können die Gesamtphosphoreinträge um 50 %, die Stickstoffeinträge um 40 % vermindert werden. Damit können Eutrophierungserscheinungen im Rhein und insbesondere in den niederländischen Gewässern und der Nordsee begegnet werden.

### Literatur

- [1] *Odenkirchen, G.* (1991): Heutige und zukünftige Auflagen bei der Abwasserreinigung, Manuskriptvorlagen ATV-Seminar K 72/91.
- [2a] 1. AbwasserVwV vom 9. November 1988 (GMBI, S. 602)
- [2b] Allgemeine Rahmen-Verwaltungsvorschrift über Mindestanforderungen an das Einleiten von Abwasser in Gewässer - Rahmen-AbwasserVwV – vom 8. September 1989 (GMBI, S. 518); Anhang 1 (Gemeinden)
- [3] Gesetz über Abgaben für das Einleiten von Abwasser in Gewässer (Abwasserabgabengesetz-AbwAG) vom 6. November 1990 (BGBl I, S. 2432)
- [4] *Mertsch, V.; Weber, G.* (1989): Auswirkungen der Stickstoff- und Phosphorelimination in nordrhein-westfälischen Kläranlagen auf den Rhein in: Wasser und Boden, 5, 1989, S. 282 - 286.
- [5] *Fink, W.; Gegenmantel, M.F.* (1986): Nährstoffquellen, Einführung, Übersicht, Größenordnung in: Schriftenreihe des FG Siedlungswasserwirtschaft der Universität Kassel 1, S. 8 - 25.
- [6] Umweltbundesamt (Hrsg.) (1990): Stickstoffbilanz für die Oberflächengewässer der Bundesrepublik Deutschland: Umwelt, Seite 127 - 128.
- [7] Verordnung über Höchstmengen für Phosphate in Wasch- und Reinigungsmitteln (Phosphathöchstmengen-Verordnung – PHöchstMengV) vom 4. Juni 1980 (BGBl I, S. 264)
- [8] *Friedrich, G.* (1986): Ökologische Auswirkungen der Nährstoffe Stickstoff und Phosphor in Fließgewässern: Schriftenreihe des FG Siedlungswasserwirtschaft der Universität Kassel, S. 116 - 124.

## 4.2 Chlorid in Nordrhein-Westfalen – Nordwanderung des Steinkohlebergbaus

Die derzeitige Hauptquelle der Chloridbelastung im Rhein sind nach wie vor die französischen Kaligruben, die ihr Abwasser von Montag bis Freitag in den Rhein und in die Mosel ableiten. Dementsprechend schwanken auch die Chloridkonzentrationen an der Wasserkontrollstation Rhein-Süd (Bad Honnef) im Wochenzyklus (vgl. Kapitel 3.1.3). Wie man der Abb. A 4.2.1 zu entnehmen ist, stammen fast 50 % des Chlorides, das an der deutsch-niederländischen Grenze gemessen wird, aus den französischen Kaligruben. Weitere 35 % stammen aus Nordrhein-Westfalen. Dieser Anteil wird in den nächsten zehn Jahren bei weiter abnehmenden Chloridfrachten relativ zunehmen. So ist im Chloridübereinkommen die zweite Stufe vorgesehen, nach denen die französischen Kaligruben seit 1989 einen verminderten Anteil an Abraumsalzen in den Rhein einleiten. Gegenüber den 1985 verursachten Chlorid-Frachten von 130 kg/Sekunde leiten heute die elsässischen Kaligruben nur noch weniger als 100 kg/Sekunde im Jahresmittel ein. Innerhalb der nächsten sechs bis acht Jahre sollen die Kaligruben jedoch erschöpft sein, so daß im Falle der Nichteinleitung der jetzt im Elsaß aufgehaldeten Abraumsalze bis zur Jahrhundertwende mit einem stetigen Rückgang der Chloridfrachten aus dieser Quelle zu rechnen ist.

Was bedeutet dies für die Chloridbelastung der übrigen Emittenten? Nordrhein-Westfalen verursacht derzeit etwa 35 % der Gesamtchloridfracht des Rheins an der deutsch-niederländischen Grenze. Hiervon entfallen etwa 39 % auf die Sumpfungswässer des Ruhrbergbaus und 38 % auf fünf große industrielle Einleiter mit einer genehmigten Einleitungskapazität von > 1 kg/Sekunde. Der Rest der Chlorideinleitungen verteilt sich, wie auch in den übrigen Bundesländern, auf viele kleine Industriebetriebe, die Landwirtschaft sowie häusliche Ableitungen einschließlich diffuser Einträge, z. B. durch Streusalz. Die Abb. A 4.2.2 zeigt die

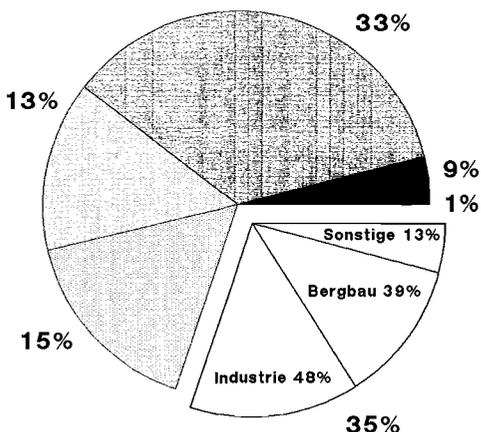
prognostizierte Entwicklung der Chloridfracht im Rhein, wobei der Zeitraum von 1981 bis 1990 auf die derzeit gemessene Situation zurückgreift. Der Unsicherheitsbereich bezüglich der endgültig zu erreichenden Frachten von ca. 200 kg/Sekunde im Jahresmittel an der deutsch-niederländischen Grenze ist jedoch recht groß, da witterungsbedingte Abschwemmungen und Einträge die Genauigkeit einer Prognose erheblich beeinflussen.

Aufgrund dieser Annahme ist der Abb. A 4.2.3 zu entnehmen, daß der relative Anteil der aus Nordrhein-Westfalen stammenden Chloridfrachten des Rheins an der Wasserkontrollstation Kleve-Bimmen bei nahezu unverminderter Einleitung des Steinkohlenbergbaus ansteigen wird. Dabei unberücksichtigt bleibt jedoch, daß in den letzten Jahren ein bislang nicht signifikanter Trend einer Zunahme der Chloridbelastung der nördlichen Rhein-Nebengewässer in Nordrhein-Westfalen zu erkennen ist. Dies ist auch insofern zu erwarten, als durch die Nordwanderung des Steinkohlenbergbaus die Kohle aus immer tieferen Schichten und somit immer tieferes Wasser als Sumpfungswasser gefördert wird. Diese Tiefenwässer sind in der Regel höher mit Salzen belastet als die Wässer der oberen Grundwasserstockwerke.

Eine weitere Abnahme der Chloridbelastung des Rheins ist dann zu erwarten, wenn durch Wandel der industriellen Produktion von der Chlorchemie zu neuen Stoffen übergegangen wird, die durch den Verzicht auf die Chlorierung zu umweltfreundlicheren Produkten und damit auch zu umweltfreundlicheren Prozessen führen wird.

Welche Auswirkungen haben diese Tendenzen auf die Trinkwassergewinnung am Rhein? Ausgehend von einer derzeit mittleren Chloridkonzentration von ca. 300 mg/l an der Wasserkontrollstation Kleve-Bimmen kann infolge der zu

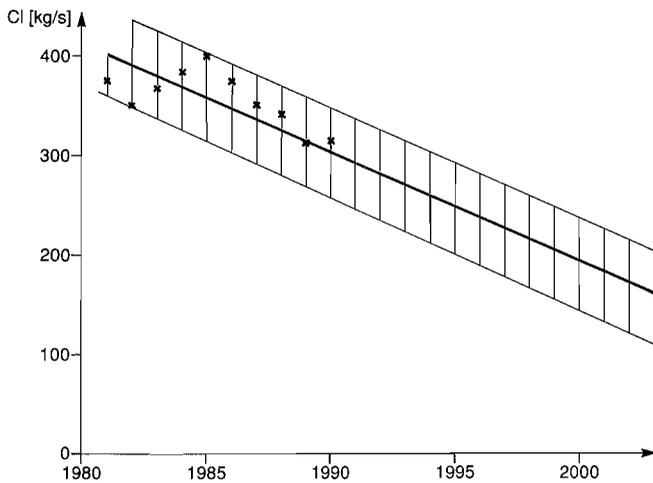
### Aufteilung der Chloridfracht



Bodensee	3 kg/s
Schweiz	9 kg/s
Frankreich	105 kg/s
Baden-Württemberg	
Rheinland-Pfalz	42 kg/s
Bayern	
Hessen	
Mosel	48 kg/s
Nordrhein-Westfalen	113 kg/s

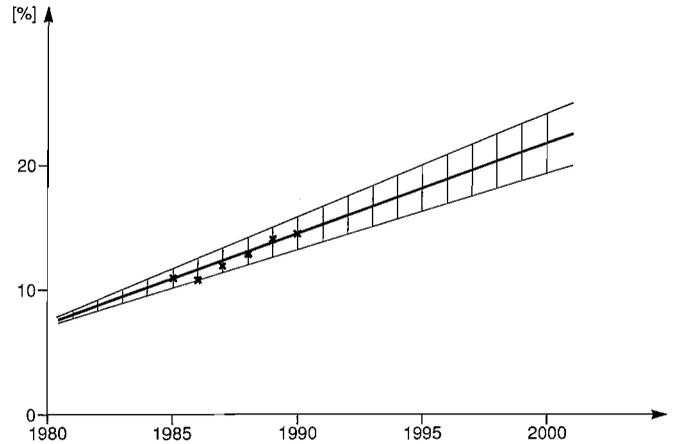
Abb. A 4.2.1:  
Herkunft der Chlorid-  
belastung in Nordrhein-  
Westfalen 1989

Abb. A 4.2.2: Der prognostizierte Trend der Chloridfracht in Kleve-Bimmen



erwartenden Abnahme des Chlorideintrages für die Zukunft ein mittlerer Chloridgehalt von 150 mg/l prognostiziert werden. Unter Berücksichtigung der üblichen Spannweite der einzelnen Konzentrationen über das Jahr könnte somit der international festgelegte Grenzwert von 200 mg/l gemäß der EG-Richtlinie 75/440/EWG innerhalb der nächsten zehn Jahre auf Dauer eingehalten werden. Ebenso ist absehbar, daß der von der IAWR gewünschte Grenzwert von 100 mg/l (A) bzw. 150 mg/l (B) aus dem Rhein-Memorandum von 1986 auch bald über eine längere Zeit im Rhein eingehalten werden kann.

Abb. A 4.2.3: Relativer Anteil der Chloridfrachten aus Sumpfungswässern des Bergbaus an der Gesamtfracht in Kleve-Bimmen



Anders als am Rhein sieht es bei den beiden nördlichen Zuflüssen Emscher und Lippe aus. Bislang verteilen sich die Einträge der Sumpfungswässer aus dem Steinkohlebergbau von der Fracht her gesehen zu etwa gleichen Teilen auf die beiden Flüsse. Es ist aber bereits heute erkennbar, daß die Frachten, die aus diesen Gewässern in den Rhein gelangen, eine Verlagerung in Richtung Lippe erfahren. Auch wenn diese Verlagerung bislang noch gering ist, so wird aufgrund der Nordwanderung des Steinkohlebergbaus die Lippe in ihrem Unterlauf ein noch stärker salzbelastetes Gewässer werden.

### 4.3 Metallfrachten im Rhein an der deutsch-niederländischen Grenze

Zu den im Rahmen des Aktionsprogrammes Rhein (APR) prioritär zu behandelnden Metallen zählen Quecksilber, Cadmium, Chrom, Kupfer, Nickel, Zink und Blei. Nationale Bestandsaufnahmen zur Einleitung dieser Stoffe wurden Ende 1989 für das Bezugsjahr 1985 erstellt und durch die IKSR für die gesamte Rheinstrecke ausgewertet [1]. Der Bericht zeigt die Verteilung der Einträge nach ihrer Herkunft (industriell, kommunal, diffus), die Anteile jedes Staates an der Gesamtfracht und geographische Abschnitte mit der stärksten Belastung. Darauf aufbauend wurde eine bilanzierende Vorausschau auf die Schadstofffrachten für das Jahr 1995 erstellt. Die Abschätzung der industriellen und kommunalen Einleitungen erfolgte aufgrund der Verbesserungen, die bei der Abwasserreinigung durch Einführungen und Anwendung des Standes der Technik erreicht werden können. Abb. A 4.3.1 zeigt für das deutsche Rheineinzugsgebiet die Bilanz und Prognose am Beispiel des Cadmiums.

Die erwartete Verringerung der Cadmiumfracht beträgt hier 37 % und liegt damit deutlich unter der Vorgabe des APR,

das eine Reduktion der Schadstoffeinträge zwischen 1985 und 1995 in der Größenordnung von 50 % für erforderlich hält. Dieses Ziel wird allerdings unter Zugrundelegung der internationalen Prognose für den gesamten Rheinverlauf mit 70 % erreicht und überschritten. Dabei wirkt sich vor allem die drastische Reduzierung der niederländischen Einleitungen aus, die im Jahr 1985 etwa 65 % der Cadmium-Einleitungen ausmachten. Zusätzlich ist eine nicht exakt quantifizierbare Verringerung der Einträge aus diffusen Quellen zu erwarten.

Die Absicherung der Plausibilität von Bestandsaufnahme und Prognose erfolgt durch einen Vergleich der oberhalb von Bimmen/Lobith inventarisierten Einleitungen mit den an dieser Meßstelle aus Wasser und Schwebstoff ermittelten Frachten. Tab. T 4.3.1 stellt für vier Metalle die in den Jahren 1985 und 1990 an der Wasserkontrollstation Kleve-Bimmen gemessenen Frachten und die erreichte Reduktion dar; die entsprechenden Werte der Einleiterbilanz (1985 E) und Einleitungsprognose (1995 EP) sind diesen Zahlen gegenübergestellt.

Als erstes Fazit läßt sich die programmgemäße Abnahme der Metallfrachten bereits für das Bezugsjahr 1990 festhalten.

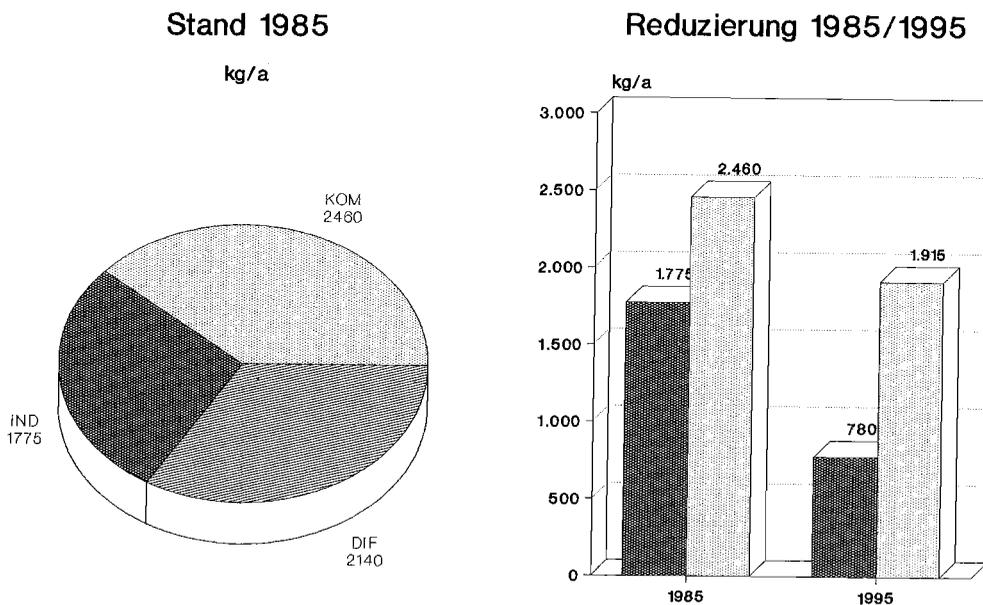


Abb. A 4.3.1: Bilanz und Prognose der Cadmium-Einleitungen im deutschen Rheineinzugsgebiet [2].

Industrielle GroBeinleiter	Fracht 1985 kg/a
BASF AG, Besigheim	70
PWA, Mannheim	45
Holtzmann, Karlsruhe	35
BASF AG, Ludwigshafen	235
Bayer AG, Leverkusen	225
Bayer AG, Uerdingen	155
Berzelius, Duisburg	480
Deutsche Solvay	130
Hüls AG, Marl	225

Tab. T 4.3.1: Vergleich der Metallfrachten in Klee-Bimmen mit inventarisierten Einleitungen

	1985	1990	Reduktion 1985/ 1990 [%]	1985 E	1995 EP
Zink [t/a]	4300	2200	49	2040	1530
Cadmium [t/a]	9,5	4,7	51	8,3	6,1
Chrom [t/a]	590	220	63	520	180
Nickel [t/a]	530	210	60	360	190

(Erläuterungen siehe Text)

ten. Auch zeigt sich für die Metallfrachten an der deutsch-niederländischen Grenze eine zufriedenstellende Übereinstimmung zwischen gemessener Immission und dem Einleitungsinventar 1985, bei dem geogene Einflüsse und Einträge aus diffusen Quellen nicht berücksichtigt wurden bzw. nur abgeschätzt werden konnten. Dieses zunächst sehr erfreuliche Bild muß aber relativiert werden. Schwermetalle erfahren beim Transport im Rhein eine deutliche Anreicherung im Schwebstoff und Sediment. Der Transport dieser feststoffgebundenen Metallfrachten wird von vielen Faktoren bestimmt und ist nur sehr unzureichend zu quantifizieren. Einerseits besteht ein proportionaler Zusammenhang zwischen Schwebstoffgehalt und Abflußsituation (vgl. Rheingütebericht NRW '88), andererseits wirbeln anlaufende Hochwasserwellen erhebliche Mengen abgelagerter und mit Schwermetallen angereicherter Sedimente (Gedächtnis der Flüsse) auf und transportieren diese weiter.

Doch auch die Metallgehalte in Sedimenten und Schwebstoffen zeigen einen rückläufigen Trend und reflektieren die seit zwei Jahrzehnten durchgeführten Anstrengungen der

Wasserwirtschaft. Die Abb. A 4.3.2 a) und b) stellen die an der deutsch-niederländischen Grenze in Sedimenten und Schwebstoffen gemessenen Metallgehalte dar.

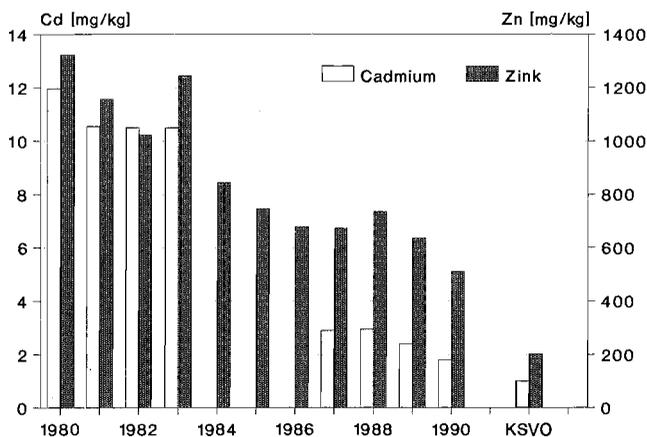
Trotz der positiven Tendenz besteht weiterhin und speziell im Rahmen des APR erhöhter Handlungsbedarf. So sieht das Aktionsprogramm physikalisch-chemische Zielvorgaben (Qualitätsziele) auch für den Bereich Schwebstoff/Sediment vor; erste Vorschläge für einige prioritäre Stoffe und zahlenmäßige Vorgaben werden 1991 von der IKSR vorgelegt werden. Konzeptionelle nationale Vorarbeiten erfolgen durch den Bund-/Länder-Arbeitskreis "Gefährliche Stoffe - Qualitätsziele zum Schutz oberirdischer Gewässer" (BLAK QZ). Als vorrangige Zielvorgaben gelten, die Ablagerung von Sedimenten auf dem Land oder die unbedenkliche Verklappung im Meer zu ermöglichen sowie die im und auf dem Sediment lebenden Organismen zu schützen. Aufgrund des derzeitigen noch geringen Wissensstandes werden vorerst die Bodengrenzwerte der Klärschlammverordnung [3] als zahlenmäßige Grundlage verwendet. Gemessen an diesen Zahlen und unter Berücksichtigung einer Novellierung der Klärschlammverordnung mit herabgesetzten Grenzwerten sind die ermittelten Schwermetallgehalte im Schwebstoff und Sediment noch zu hoch.

#### Literatur:

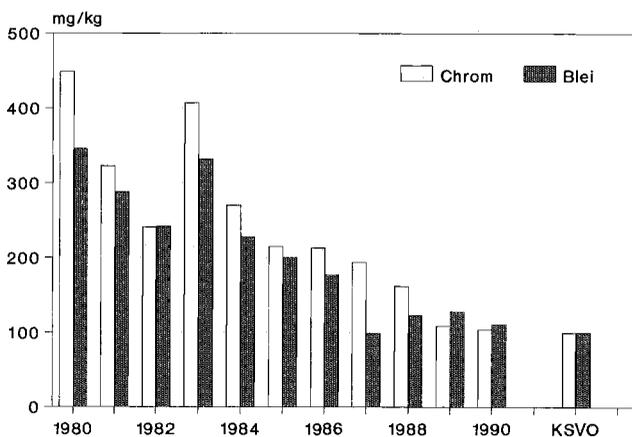
- [1] Aktionsprogramm "Rhein": Bestandsaufnahme der Einleitungen prioritärer Stoffe 1985 und Vorausschau über die bis 1995 erzielbaren Verringerungen der Einleitungen – IKSR 1989.
- [2] Schadstoff-Fracht des Rheins 1985 und Prognose der Reduzierung 1995 - Deutsche Kommission zur Reinhaltung des Rheins, November 1989
- [3] Klärschlammverordnung – AbfKlärV – vom 25. Juni 1982 (BGBl. I S. 734)

Abb. A 4.3.2: a) und b): Mittlere Metallgehalte im Rheinsediment 1980 - 1990 (km 863,8 l, Keeken-Bimmen)

a) Cadmium/Zink



b) Chrom / Blei



Anmerkungen: Meßwerte 1989 und 1990 im Schwebstoff, WKSt. Klee-Bimmen  
KSV0 = Bodengrenzwerte der Klärschlammverordnung [3]

## 4.4 Frachten organischer Halogenverbindungen

Bei den als prioritär eingestuften Stoffen und Stoffgruppen des Aktionsprogramms Rhein handelt es sich etwa zur Hälfte um chlororganische Verbindungen. Analog zu Kapitel 4.3 wird eine vergleichende Betrachtung zwischen ermittelten Frachten und Zahlen der Einleiterbilanz 1985 und Einleitungsprognose 1995 durchgeführt.

Eine besondere Bedeutung erfährt die Gruppenmeßgröße AOX als Maß für die unter den definierten analytischen Bedingungen summarisch erfaßbaren chlororganischen Einzelverbindungen. 1990 wurde das AOX als "gefährlicher Stoff" abgabepflichtig gemäß Abwasserabgabengesetz und unterliegt bei der Behandlung von Abwasser den verschärften Anforderungen nach dem Stand der Technik.

Abb. A 4.4.1 zeigt die im deutschen Rheineinzugsgebiet durchgeführte Einleiterbilanz 1985 und Einleitungsprognose für 1995.

Die Einleitungen aus dem deutschen Rheineinzugsgebiet machen etwa zwei Drittel der gesamten AOX-Fracht des Rheins aus. Sie sind zu über 90 % industrieller Art und entstammen überwiegend den Industriebereichen Herstellung von Zellstoff, Papier, Pappe (> 50 %) und Organische Chemie (35 %). Der kommunale Anteil entstammt Indirekteinleitungen insbesondere chlorierter organischer Lösemittel, die in vielen Bereichen der Industrie, des Handwerks und Handels sowie im Haushalt verwendet werden. Diffuse Einträge dieser Lösemittel, deren Hauptanwendung auf den Gebieten der chemischen Reinigung und Metallentfettung liegt, lassen sich aufgrund ihrer Leichtflüchtigkeit nicht einschätzen.

Der auf 1985 bezogene deutliche Rückgang der AOX-Gehalte (vgl. Kapitel 3.1.5.1) im Rhein bei Kleve-Bimmen bestätigt den starken Einfluß der Zellstoffwerke; der sprunghafte Rückgang im Jahr 1988 wird vor allem durch die Umstellung von der Chlorbleiche auf umweltverträglichere Verfahren gekennzeichnet. Auch die Einführung des AOX ins Abwasserabgabengesetz zeigte bereits vorab deutliche Auswirkungen.

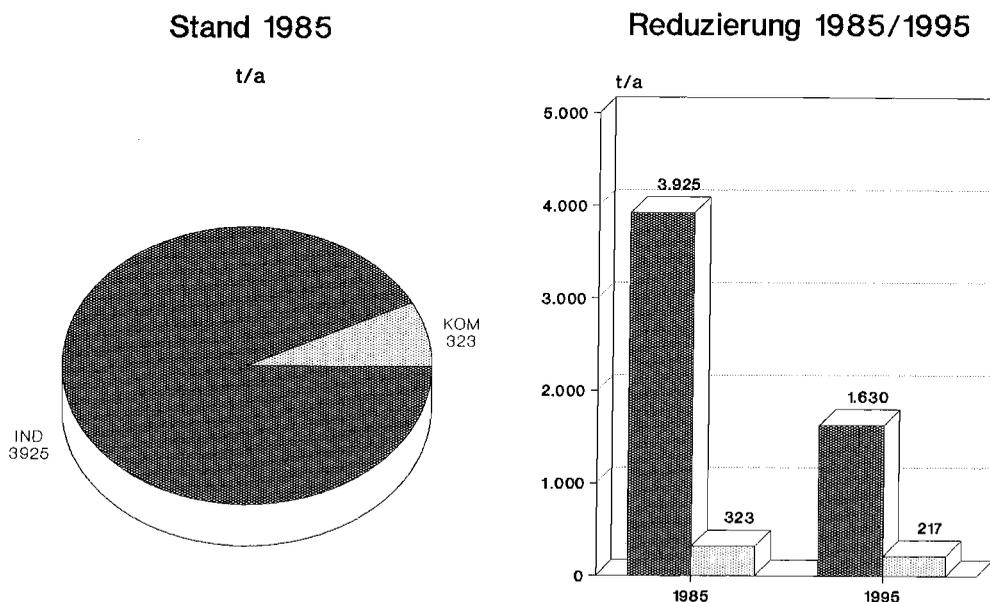


Abb. A 4.4.1:  
Bilanz und Prognose der  
AOX-Einleitungen im  
deutschen Rheineinzugs-  
gebiet [1]

Industrielle Großeinleiter	Fracht 1985 kg/a
PWA, Mannheim	440.000
Holtzmann, Karlsruhe	650.000
Hoechst AG, Frankfurt	144.000
BASF AG, Ludwigshafen	477.000
Bayer AG, Leverkusen	135.000
Bayer AG, Dormagen	22.000
Hüls AG, Marl	38.000
Deutsche Solvay	255.000
Westfälische Zellstoff	309.000

Tab. T 4.4.1: Frachten chlororganischer Verbindungen im Rhein bei Kleve-Bimmen [t/a]

	1985	1990	Reduktion 1985/ 1990 [%]	1985 E	1995 EP
AOX	5450	1660	70	6460	2530
Trichlormethan	58	14	79	115	43
Tetrachlorethen	5,8	3,1	47	29	14
Hexachlorbenzol	0,24	0,05*	80	0,18	0,06
Pentachlorphenol	4,1	5,9	+44	3,9	2,0

\* berechnet über Gehalt im Schwebstoff  
(Erläuterungen vgl. Kapitel 4.3)

Der AOX-Gehalt setzt sich summarisch aus dem Chlor-Gehalt der organischen Einzelverbindungen zusammen. Differenzierte Untersuchungen zeigen, daß nur etwa ein Anteil von 20 % als definierte Einzelstoffe identifizierbar ist. Tabelle T 4.4.1 stellt die an der deutsch-niederländischen Grenze ermittelten Immissionen von AOX und ausgewählten chlororganischen Verbindungen zusammen; die aus der Einleitbilanz und -prognose ermittelten Zahlen [2] mit Bezugspunkt Bimmen/Lobith sind angefügt.

Die Zahlen belegen den starken Rückgang der Gehalte an leichtflüchtigen Chlorkohlenwasserstoffen mit Reduktionsraten, welche die Zielvorgabe des APR bereits 1990 überschreiten. Bemerkenswert ist die enge Korrelation zwischen den Gehalten von AOX und Trichlormethan. Beide Substanzen gelangten überwiegend mit den Abwässern aus der Zellstoffherstellung in den Rhein und treten seit der Umstellung der Bleichverfahren in deutlich geringeren Gehalten auf.

Die inventarisierten Einleitungen 1985 liegen für AOX und leichtflüchtige Halogenkohlenwasserstoffe durchweg über der im Rhein ermittelten Fracht. Dies erklärt sich durch den teilweisen Abbau und die Flüchtigkeit dieser Substanzen.

Mehr als 60 % der Hexachlorbenzol-Einleitungen stammten 1985 aus zwei industriellen Produktions-/Weiterverarbei-

tungsstätten in NRW. Der Rückgang der Frachten, besonders ausgeprägt zwischen 1989 und 1990 hängt auch mit der Wasserführung des Rheins zusammen. Da 1990 keine starke Hochwassersituation auftrat, fand kein wesentlicher Transport HCB-belasteter Sedimente aus dem Oberrhein statt.

Pentachlorphenol (PCP) und die entsprechenden Salze werden überwiegend als Holzschutzmittel gegen den Befall mit Pilzen und Bakterien eingesetzt. Aufgrund weiträumiger Verteilung, schwerer Abbaubarkeit, hoher aquatischer Toxizität und Verunreinigung des technischen Produkts durch polychlorierte Dibenzodioxine und -furane wurde am 23.12.1989 in Deutschland die PCP-Verbotsverordnung erlassen. Dennoch hat sich dieses Verbot auf die Frachtentwicklung im Rhein noch nicht ausgewirkt. Im Gegenteil: Gegenüber 1985 ist im Jahr 1990 eine deutliche Frachtnahme zu verzeichnen. Das im Rheineinzugsgebiet z.Zt. nur noch von Rhône-Poulenc (Frankreich) produzierte Holzschutzmittel dürfte durch bisher deutlich unterschätzte diffuse und kommunale Einträge in den Rhein gelangen. Diese Annahme wird dadurch bestätigt, daß die gemessene Fracht 1985 – für Chlorkohlenwasserstoffe untypischerweise – über der inventarisierten Einleitung lag. Für den Gewässerschutz bleibt zu hoffen, daß die seit 1987 erfolgten Bemühungen der Bundesrepublik Deutschland für ein einheitliches EG-weites PCP-Verbot erfolgreich sein werden.

#### Literatur:

- [1] Schadstoff-Fracht des Rheins 1985 und Prognose der Reduzierung 1995 - Deutsche Kommission zur Reinhaltung des Rheins, November 1989
- [2] Aktionsprogramm "Rhein": Bestandsaufnahme der Einleitungen prioritärer Stoffe 1985 und Vorausschau über die bis 1995 erzielbaren Verringerungen der Einleitungen – IKS 1989

# 5. Sonderuntersuchungen und ausgewählte Problembereiche

## 5.1 Die Belastung des Sediments nordrhein-westfälischer Industriehäfen

### 5.1.1 Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe

Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) gehören zu den weitverbreiteten organischen Verunreinigungen in der Umwelt. Sie sind in unterschiedlichen Konzentrationen im Luftstaub, in Böden sowie in den einzelnen Bereichen der Oberflächengewässer nachweisbar.

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

Einige PAK mit Molekülgerüsten aus mehr als drei kondensierten Ringen haben eine cancerogene Wirkung, deren Potential in der Reihenfolge Benzo(a)pyren > Benzo(b)fluoranthen > Benzo(a)anthracen > Chrysen abnimmt. Zu den toxischen, aber nicht krebserregenden PAK werden Fluoranthen, Pyren, Benzo(k)fluoranthen und Benzo(ghi)perylen gezählt [1, 2]. Synergistische Effekte einiger PAK untereinander sowie mit anderen umweltrelevanten Stoffen, insbesondere 3,3',4,4'-PCB wurden ebenfalls nachgewiesen [3].

Wegen ihrer geringen Wasserlöslichkeit spielen PAK in Fließgewässern Nordrhein-Westfalens mit Ausnahme der Emscher nur eine untergeordnete Rolle.

Auch in Rheinsedimenten sind die PAK-Gehalte seit Jahren rückläufig (siehe Rheingütebericht NRW '88).

Anders ist die Situation in einigen nordrhein-westfälischen Industriehäfen, in denen diese Stoffgruppe, überwiegend an Schwebstoffe angelagert, in den Stillwasserzonen sedimentiert. Das LWA hat 1990 in einem Sondermeßprogramm die Häfen in Neuss, Düsseldorf, Krefeld und Duisburg auf ihre PAK-Gehalte in den Sedimenten untersucht. Die Ergebnisse im Vergleich zu der Untersuchung von 1983 zeigen die Tabellen T 5.1.1 a - f.

Als gering belastet mit PAK-Gehalten, die denen des Rheinsedimentes vergleichbar sind, können die Hafenbecken in Neuss, der Düsseldorfer Industriehafen, der Krefelder Rheinhafen, die Häfen in Duisburg-Huckingen und Duisburg-Rheinhausen eingestuft werden. Der Kultushafen, der Innenhafen, der Außenhafen, der Parallelhafen, der Hafen Schwelgern in Duisburg sowie der Südhafen Duisburg-Walsum weisen ebenfalls geringe PAK-Gehalte auf.

Hohe Belastungen treten dagegen vor allem in den Hafenbecken A, B und C in Duisburg-Ruhrort auf. Hier haben die PAK-Gehalte gegenüber 1983 deutlich zugenommen, insbesondere im Hafenbecken A sind die Gehalte der 6 PAK gemäß Trinkwasserverordnung ebenso wie das Pyren um das Fünffache angestiegen. Eine erhöhte Belastung ist auch im Südhafen von Duisburg-Wanheimerort gegeben, die vor

allem durch Umschlag von Teer und teerhaltigen Produkten aus früheren Jahren herrührt. Allerdings sind hier die Gehalte gegenüber einer Untersuchung von 1989 zurückgegangen (siehe Kapitel 5.1.2).

Der Schadstoffbelastung des Hafensedimentes kommt insofern eine Bedeutung zu, da diese zur Freihaltung der Schifffahrtswege von Zeit zu Zeit ausgebaggert werden müssen und sich dann die Frage der Deponierbarkeit stellt. Aufgrund der geringen Wasserlöslichkeit und der hohen Adsorptionsfähigkeit an Schwebstoff- bzw. Sedimentpartikeln ist eine Remobilisierung von PAK in nennenswerten Konzentrationen nicht zu erwarten. Zudem werden PAK im Gegensatz zu leichtflüchtigen Halogenkohlenwasserstoffen durch die Bodenpassage in hohem Maße zurückgehalten.

Trotz dieser Eigenschaften gibt es auch für PAK Richtwerte in Abfällen für die Zulassung auf Deponien [4, 5]. Als problematisch hinsichtlich ihrer Deponierbarkeit sind jedoch nur die Sedimente in den Hafenbecken A, B und C in Duisburg-Ruhrort und des Südhafens in Duisburg-Wanheimerort zu sehen.

#### Literatur:

- [1] Organische Schadstoffe, Leichtflüchtige Chlorkohlenwasserstoffe, polycyclische Aromaten und Chlorphenole in Fließgewässern und in Sedimenten, Bayerische Landesanstalt für Wasserforschung, München, 1987.
- [2] Umweltbundesamt, Berichte 1/79, Luftqualitätskriterium für ausgewählte polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe, E. Schmidt-Verlag 1979, Berlin, 193-194
- [3] C. Grimmer, H. Jacob, G. Raab, Testsysteme zur Bewertung der potenzierenden Wirkung von Chemikalien auf krebserzeugende Substanzen mit Chrysen als Substrat, BMFT-Forschungsbericht, 1985.
- [4] H. Friege, W. Leuchs, E. Plöger, S. Cremer, P. Obermann, Bewertungsmaßstäbe für Abfallstoffe aus wasserwirtschaftlicher Sicht, Müll und Abfall 7/90, 413-426.
- [5] Landesamt für Wasser und Abfall Nordrhein-Westfalen – LWA NW (1987): Entwurf einer Richtlinie über die Untersuchung und Beurteilung von Abfällen, Teil 2.

Tab. T 5.1.1a:  
PAK-Gehalte im Sediment  
nordrhein-westfälischer  
Industriehäfen [mg/kg]

P A K	Hafen Neuss, Rhein-Km 740,3 l									
	Mitte Hafen- becken 1		Hafen- becken 2*		Mitte Hafen- becken 3		Mitte Hafen- becken 4		Mitte Holzhafen	
	1983	1990	1983	1990	1983	1990	1983	1990	1983	1990
Fluoranthen	2,32	2,00	6,16	3,30	1,85	1,50	1,06	1,30	1,45	1,40
Benzo(b)fluoranthen	1,23	0,70	3,71	2,40	1,19	0,93	0,80	0,71	0,86	0,92
Benzo(k)fluoranthen	0,38	0,23	1,11	0,76	0,49	0,33	0,30	0,26	0,27	0,32
Benzo(ghi)perylene	0,55	0,37	1,21	0,94	0,54	0,41	0,36	0,33	0,32	0,39
Benzo(a)pyren	0,71	0,42	2,07	1,20	0,88	0,54	0,49	0,43	0,49	0,46
Indeno(1,2,3-cd)pyren	0,35	0,23	0,94	0,88	0,53	0,37	0,34	0,38	0,28	0,35
<b>Summe PAK gem. TVO</b>	<b>5,54</b>	<b>3,95</b>	<b>15,20</b>	<b>9,48</b>	<b>5,48</b>	<b>4,08</b>	<b>3,35</b>	<b>3,41</b>	<b>3,67</b>	<b>3,84</b>
Pyren	1,82	1,50	4,73	2,60	1,52	1,20	0,90	1,00	1,29	1,10
Benzo(e)pyren	-	0,20	-	0,81	-	0,29	-	0,25	-	0,29
Chrysen	-	1,10	-	2,80	-	1,30	-	1,00	-	1,00
Anthracen	0,14	0,12	0,46	0,23	0,15	0,15	< 0,10	< 0,10	0,18	0,16
Benzo(a)anthracen	0,89	0,70	3,12	1,50	0,86	0,62	0,48	0,45	0,62	0,60

\* 1983 Mitte 1990 hinten

Tab. T 5.1.1b:  
PAK-Gehalte im Sediment  
nordrhein-westfälischer  
Industriehäfen [mg/kg]

P A K	Industriehafen Düsseldorf, Rhein km 743,1 r							
	vor der Mole der Becken A und B		Mitte Hafenbecken C		Mitte Einfahrt der Becken I/II		Hinten im Hafenbecken I	
	1983	1990	1983	1990	1983	1990	1983	1990
Fluoranthen	4,37	1,60	1,20	2,70	-	2,30	-	1,30
Benzo(b)fluoranthen	1,82	0,80	0,56	1,60	-	0,97	-	0,62
Benzo(k)fluoranthen	0,64	0,32	0,19	0,64	-	0,36	-	0,23
Benzo(ghi)perylene	0,86	0,42	0,23	0,78	-	0,45	-	0,28
Benzo(a)pyren	1,24	0,59	0,42	1,20	-	0,74	-	0,44
Indeno(1,2,3-cd)pyren	0,45	0,41	0,14	0,84	-	0,41	-	0,22
<b>Summe PAK gem. TVO</b>	<b>9,38</b>	<b>4,14</b>	<b>2,74</b>	<b>7,76</b>	<b>-</b>	<b>5,23</b>	<b>-</b>	<b>3,09</b>
Pyren	3,13	1,30	1,11	2,10	-	1,80	-	1,00
Benzo(e)pyren	-	0,26	-	0,51	-	0,30	-	0,18
Chrysen	-	1,20	-	2,50	-	1,70	-	0,94
Anthracen	0,60	0,27	0,82	0,26	-	0,34	-	0,23
Benzo(a)anthracen	1,85	0,57	0,49	1,20	-	0,16	-	0,12

Tab. T 5.1.1c:  
PAK-Gehalte im Sediment  
nordrhein-westfälischer  
Industriehäfen [mg/kg]

P A K	Duisburg-Wanheimerort, Rhein-km 774,2 r							
	Duisburg- Huckingen Rhein-km 770,3 r hinten		Duisburg- Rheinhausen Rhein-km 773,6 l hinten		Südhafen Ostseite hinten		Kultushafen	
	1983	1990	1983	1990	1983	1990	1983	1990
Fluoranthen	2,29	2,50	1,85	1,80	-	15,0	-	1,80
Benzo(b)fluoranthen	0,72	0,76	1,02	0,73	-	5,8	-	0,88
Benzo(k)fluoranthen	0,22	0,28	0,37	0,28	-	2,2	-	0,32
Benzo(ghi)perylene	0,27	0,31	0,39	0,36	-	2,6	-	0,42
Benzo(a)pyren	0,52	0,48	0,73	0,52	-	4,1	-	0,63
Indeno(1,2,3-cd)pyren	0,19	0,30	0,35	0,34	-	2,6	-	0,34
<b>Summe PAK gem. TVO</b>	<b>4,21</b>	<b>4,63</b>	<b>4,71</b>	<b>4,03</b>	<b>-</b>	<b>32,3</b>	<b>-</b>	<b>4,39</b>
Pyren	2,10	2,00	1,60	1,40	-	9,1	-	1,40
Benzo(e)pyren	-	0,24	-	0,22	-	1,7	-	0,28
Chrysen	-	1,20	-	1,10	-	8,4	-	1,30
Anthracen	0,26	0,17	0,21	0,17	-	2,5	-	0,21
Benzo(a)anthracen	0,66	0,66	0,83	0,56	-	4,9	-	0,69

P A K	Duisburg, Innenhafen Rhein-km 776,6 r bei km 3,2		Duisburg, Außenhafen Rhein-km 776,6 r bei km 1,3		Duisburg, Parallelhafen Rhein-km 777,1 r bei km 0,5		Duisburg-Ruhrort Rhein-km 780,3 r Hafenkanal an der Brücke	
	1983	1990	1983	1990	1983	1990	1983	1990
	Fluoranthen	–	1,50	2,12	1,60	1,64	1,00	1,94
Benzo(b)fluoranthen	–	1,00	1,36	0,96	1,24	0,63	1,01	1,80
Benzo(k)fluoranthen	–	0,41	0,51	0,36	0,48	0,23	0,49	0,69
Benzo(ghi)perylen	–	0,55	0,63	0,43	0,67	0,30	0,53	0,90
Benzo(a)pyren	–	0,70	1,06	0,68	0,93	0,42	0,93	1,30
Indeno(1,2,3-cd)pyren	–	0,53	–	0,39	0,51	0,24	0,46	0,94
<b>Summe PAK gem. TVO</b>		<b>4,69</b>	<b>5,68</b>	<b>4,42</b>	<b>5,47</b>	<b>2,82</b>	<b>5,36</b>	<b>8,63</b>
Pyren	–	1,10	–	1,20	1,36	0,85	1,61	2,30
Benzo(e)pyren	–	0,39	–	0,30	–	0,20	–	0,63
Chrysen	–	1,30	–	1,40	–	0,83	–	2,50
Anthracen	–	0,12	0,37	0,23	0,25	0,13	0,63	0,25
Benzo(a)anthracen	–	0,58	1,02	0,69	0,85	0,42	0,89	1,10

Tab. T 5.1.1d:  
PAK-Gehalte im Sediment nordrhein-westfälischer Industriehäfen [mg/kg]

P A K	Duisburg-Ruhrort, Rhein-km 780,3 r									
	Hafenbecken A		Hafenbecken B		Hafenbecken C		vor der Mole der Becken Nord/Süd		Hafenmund vor Vinckekanal/Kaiserhafen	
	1983	1990	1983	1990	1983	1990	1983	1990	1983	1990
Fluoranthen	3,25	19	–	23	6,33	12	5,69	3,40	2,40	1,70
Benzo(b)fluoranthen	2,44	15	–	13	4,07	9,4	2,81	2,40	1,31	0,99
Benzo(k)fluoranthen	1,12	5,2	–	5,5	1,54	3,5	1,40	0,89	0,41	0,36
Benzo(ghi)perylen	1,54	7,4	–	5,6	1,89	5,0	1,34	1,20	0,56	0,46
Benzo(a)pyren	2,46	10	–	11	3,23	6,6	2,98	1,70	0,89	0,68
Indeno(1,2,3-cd)pyren	1,07	6,4	–	5,6	2,71	4,8	1,19	1,30	0,34	0,46
<b>Summe PAK gem. TVO</b>	<b>11,9</b>	<b>63,0</b>	<b>–</b>	<b>63,7</b>	<b>19,8</b>	<b>41,3</b>	<b>15,4</b>	<b>10,9</b>	<b>5,91</b>	<b>4,65</b>
Pyren	3,03	15	–	16	5,65	9,2	5,46	2,70	1,99	1,40
Benzo(e)pyren	–	5,0	–	3,5	–	3,3	–	0,78	–	0,28
Chrysen	–	21	–	21	–	12	–	3,50	–	1,30
Anthracen	0,48	1,4	–	2,5	0,78	1,2	0,58	0,40	0,31	0,27
Benzo(a)anthracen	1,96	8,8	–	13	2,60	5,5	2,33	1,60	0,93	0,75

Tab. T 5.1.1e:  
PAK-Gehalte im Sediment nordrhein-westfälischer Industriehäfen [mg/kg]

P A K	Duisburg Eisenbahn-Hafen Rhein-km 781,1 r		Duisburg Rheinpreussenhafen Rhein-km 781,1 l		Duisburg, Hafen Schwelgern, Mitte, Rhein-km 790,1 r		Duisburg-Walsum, Rhein-km 791,1 r			
							Südhafen Becken 1		Südhafen Becken 2	
	1983	1990	1983	1990	1983	1990	1983	1990	1983	1990
Fluoranthen	3,31	3,70	6,21	6,70	–	0,81	–	2,60	–	1,90
Benzo(b)fluoranthen	2,41	2,50	1,96	2,80	–	0,41	–	1,10	–	0,89
Benzo(k)fluoranthen	0,62	0,89	0,93	1,00	–	0,15	–	0,40	–	0,30
Benzo(ghi)perylen	0,77	1,10	0,64	1,10	–	0,21	–	0,47	–	0,38
Benzo(a)pyren	1,28	1,70	1,95	1,90	–	0,30	–	0,77	–	0,59
Indeno(1,2,3-cd)pyren	0,53	1,10	0,61	1,10	–	0,18	–	0,43	–	0,31
<b>Summe PAK gem. TVO</b>	<b>8,92</b>	<b>11,0</b>	<b>12,3</b>	<b>14,6</b>	<b>–</b>	<b>2,06</b>	<b>–</b>	<b>5,77</b>	<b>–</b>	<b>4,37</b>
Pyren	2,62	3,00	5,22	4,90	–	0,61	–	2,00	–	1,50
Benzo(e)pyren	–	0,63	–	0,58	–	0,12	–	0,28	–	0,27
Chrysen	–	3,50	–	3,90	–	0,58	–	1,60	–	1,30
Anthracen	0,20	0,27	1,09	1,30	–	0,11	–	0,40	–	0,23
Benzo(a)anthracen	1,55	1,70	2,01	2,70	–	0,31	–	0,94	–	0,80

Tab. T 5.1.1f:  
PAK-Gehalte im Sediment nordrhein-westfälischer Industriehäfen [mg/kg]

## 5.1.2 Sedimentuntersuchungen in einem Hafensprofil

Die in Kapitel 5.1.1 sowie im Rheingütebericht NRW '88 dargestellten Untersuchungen von Industriefahensedimenten beziehen sich jeweils auf eine oder zwei Probenahmestellen in einem Hafenbecken, die nach Gesichtspunkten wie Möglichkeit der Probenahme und/oder besondere Belastungsschwerpunkte wie Umschlagstätigkeit oder Haldenabschwemmungen ausgewählt wurden. Daß in verschiedenen Bereichen eines Hafenbeckens völlig unterschiedliche Belastungssituationen vorliegen können, zeigen die Ergebnisse der im Längsprofil des Südhafens in Duisburg-Wanheimerort vorgenommenen Sedimentuntersuchung 1989. Anlaß der Untersuchung war eine durch ein Seeschiff mit beträchtlichem Tiefgang verursachte Aufwirbelung auch tieferliegender Sedimentschichten durch die Schiffsschraube beim Ablegen im hinteren Hafenbereich. Da in diesem Bereich früher u. a. Teer umgeschlagen wurde, war vor allem eine Belastung des Sediments mit polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) zu vermuten. Tab. T 5.1.2 zeigt die Ergebnisse der PAK-Untersuchungen an der betroffenen hinteren Ostseite und an drei Probenahmestellen der Westseite des Hafens. Zum Vergleich sind auch die Ergebnisse der Sonderuntersuchung 1990 aufgeführt.

Die PAK-Belastung des Südhafens bei km 0,9 Ostseite lag zum betreffenden Zeitpunkt um Faktor 40 über der des Rheins, bezogen auf die 6 PAK der Trinkwasserverordnung.

Tab. T 5.1.2: Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe im Sediment des Südhafens in Duisburg-Wanheimerort [mg/kg]; Längsprofiluntersuchung 1989

	Westseite km 0,6	Westseite km 0,7	Westseite km 0,8	Ostseite km 0,9	Ostseite 1990 km 0,9
Fluoranthen	6,0	14	28	65	15
Benzo(k)fluoranthen	1,3	2,7	5,5	10	2,2
Benzo(b)fluoranthen	2,9	5,9	12	22	5,8
Benzo(a)pyren	2,6	5,2	11	19	4,1
Indeno(1,2,3-cd)pyren	2,1	4,5	8,1	14	2,6
Benzo(ghi)perylen	1,7	3,6	6,8	12	2,6
<b>Summe PAK gem. TVO</b>	<b>16,6</b>	<b>35,9</b>	<b>71,4</b>	<b>142</b>	<b>32,3</b>
Anthracen	0,75	2,2	7,7	17	2,5
Pyren	4,1	9,3	17	40	9,1
Benzo(a)anthracen	2,2	4,9	10	20	4,9
Chrysen	1,9	3,9	8,8	17	8,4
Benzo(e)pyren	1,5	3,2	6,1	11	1,7

Zur Westseite und jeweils 100 m zur Hafenausfahrt hin halbierten sich die PAK-Gehalte im Sediment, sind gegenüber dem Rheinsediment jedoch noch deutlich erhöht. 1990 war die Belastung an der hinteren Ostseite noch immer doppelt so hoch wie 1989 bei km 0,6 Westseite.

Der gleiche Trend im Längsprofil ergab sich bei den ebenfalls untersuchten Kohlenwasserstoffen (Tab. T 5.1.3), während bei Tetrachlorbenzol, Pentachlorbenzol und den PCB an allen Probenahmestellen eine gleichmäßige und mit Rheinsedimenten vergleichbare Belastung vorlag. Beim Hexachlorbenzol war die Westseite bei km 0,7 deutlich höher belastet als die anderen Meßstellen. Dieser Befund ist möglicherweise auf Einträge aus dem Rhein zurückzuführen.

Die Untersuchung belegt, daß in einem Hafenbecken eine deutlich inhomogene Verteilung schadstoffbelasteter Sedimente vorliegt. Belastungsschwerpunkte können durch physikalische Einflüsse verschleppt werden und letztlich auch zum Austrag in den Rhein führen. Diesem Umstand ist bei Baggerarbeiten an Hafensedimenten und insbesondere bei Sedimentumlagerungen erhöhte Bedeutung beizumessen.

Tab. T 5.1.3: Kohlenwasserstoffe [mg/kg] und Organochlorverbindungen [µg/kg] im Sediment des Südhafens in Duisburg-Wanheimerort; Längsprofiluntersuchung 1989

	Westseite km 0,6	Westseite km 0,7	Westseite km 0,8	Ostseite km 0,9
Kohlenwasserstoffe	350	500	590	730
1,2,4,5-Tetrachlorbenzol	5,5	4,3	4,8	4,0
Pentachlorbenzol	7,9	8,8	8,5	9
Hexachlorbenzol	26	70	13	19
PCB (Σ der 6 Isomere)	93	95	87	94
α-HCH	< 1	< 1	< 1	< 1
β-CH	2,4	< 1	8,3	11
γ-HCH	1,8	1,0	< 1	2,3
δ-HCH	2,5	1,4	< 1	8

## 5.2 Altersbestimmung an ungestörten Sedimentschichten

Seit 20 Jahren untersucht das Landesamt für Wasser und Abfall den Rhein und seine Zuflüsse. Bedingt durch die rasche Entwicklung der Analysetechnik wurden erst in den letzten Jahren immer mehr bisher unentdeckte Stoffe erkannt und besser nachgewiesen. Die Frage blieb bisher, ob es solche Stoffe schon vor Jahren oder Jahrzehnten gegeben hat und wie deren zeitlicher Verlauf war. Die Kenntnis dieser Historie der Belastung ist eine grundlegende Voraussetzung für die gewässerökologische Bewertung solcher Stoffe.

Das Sediment eines Gewässers gilt als das „Gedächtnis eines Flusses“, weil dort zahlreiche Stoffe festgehalten werden und weil sich bei der Bildung von Sedimenten die einzelnen Schichten (Horizonte) chronologisch ablageren. Das Alter einer Schicht (eines Horizonts) ist eine monoton steigende Funktion ihrer Tiefe, falls die Lagerung ungestört war. Zur absoluten Altersbestimmung (Datierung) dieser Schichten führen radioaktive Stoffe als Markierer (Tracer) (Tab. T 5.2.1). Die datierten Schichten werden danach mit modernster Technik chemisch analysiert. So wird das Gedächtnis aktiviert.

Am Beispiel der Lippe werden Datierungen vorgestellt, das Aufspüren eines mächtigen Sedimentlagers beispielhaft vorgeführt (Tracertechnik) und erste chemische Analyseergebnisse gezeigt.

Tab. T 5.2.1: Datierungsmethoden durch Gammaspektrometrie

Nuklid	Halbwertszeit	Herkunft: Luft	Anwendungszeitraum
Be-7	53,3 Tage	Höhenstrahlung	300 Tage
Cs-134	2,07 Tage	Reaktorfallout	10 Jahre (seit 1986)
Cs-137	30,3 Jahre	Reaktor- und Waffenfallout	150 Jahre (seit 1958)
Pb-210	22,3 Jahre	Zerfall von natürl. Rn-222	0 – 100 Jahre
Nuklid	Halbwertszeit	Herkunft: Wasser	Anwendungszeitraum
Co-60	5,27 Jahre	kerntechn. Anlagen	20 Jahre
Ra-226	1600 Jahre	Gruben-/ Abwasser	15 Jahre, Ra-226/Ra-228-Verhältnis
Ra-228	5,75 Jahre	“	“
Pb-210	22,3 Jahre	“ (Nachbildung aus Ra-226)	0 – 100 Jahre, Ra-226/Pb-210-Verhältnis
Th-228	1,91 Jahre	“ (Nachbildung aus Ra-228)	0 – 6 Jahre, Ra-228/Th-228-Verhältnis

### 5.2.1 Radium – Herkunft und Sedimentlager

Seit 1987 hat das LWA die Radiumeinleitungen in die Lippe über die Grubenwässer abgeschätzt, nachdem sie erstmals 1977 im Rahmen von Voruntersuchungen für das Kernkraftwerk in Hamm entdeckt und bilanziert wurden. Jährlich wurden zusammen etwa 45 GBq Radium-226 (Ra-226) und 23 GBq Ra-228 eingeleitet, wobei allein der Anteil einer Zeche bei Marl bei 30 GBq Ra-226 und 15 GBq Ra-228 lag. Gleichzeitig werden mit diesen Solewässern etwa 2.000 t Barium im Jahr eingeleitet. Radium wird als kaum löslicher Mischkristall quantitativ mit Barium als Sulfat gefällt, transportiert und im Sediment abgelagert. Uran, Thorium und Blei-210 (Pb-210) sind in den Grubenwässern nicht gefunden worden. Pb-210 wird dann aber über die Zerfallsreihe aus Ra-226 nachgebildet. Das Radium stammt aus natürlichen Uran- und Thorium-Einlagerungen im Sandstein des Karbons, aus denen es durch die aufdringende Sole herausgelöst wird.

Die Abbildungen A 5.2.1 und A 5.2.2 zeigen die Entstehung der Radium-Isotope Ra-226 und Ra-228 aus den natürlichen Zerfallsreihen von Uran und Thorium.

Abb. A 5.2.1: Natürliche Zerfallsreihe des U-238

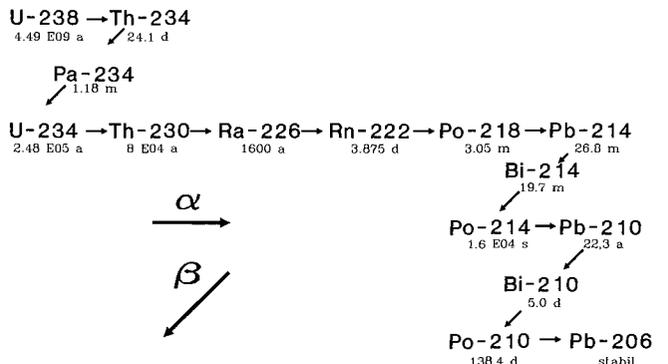
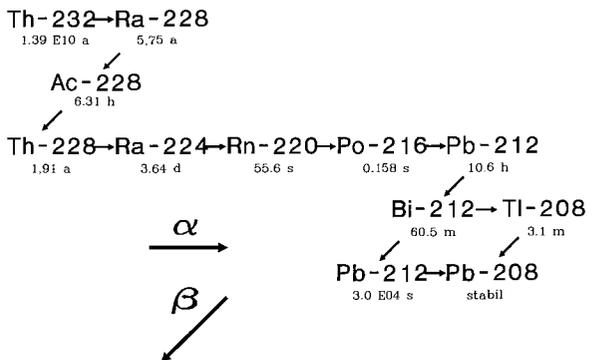


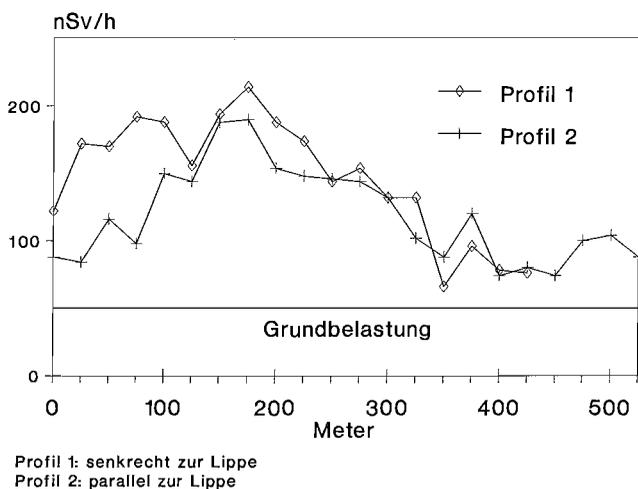
Abb. A 5.2.2: Natürliche Zerfallsreihe des Th-232



Einleitungen von Ra-226 aus Bergbau, Grubenwasser oder Phosphatindustrie finden u. a. an der Elbe, Weser, Saar, Rur, Erft und Emscher, aber auch an der Mündung des Rheins statt; nach Schätzungen der Internationalen Atomenergiebehörde und der Vereinten Nationen existieren weltweit etwa tausend ähnliche Fälle wie an der Lippe.

Die in den Sedimenten der Lippe vorliegenden Ra-226-Konzentrationen reichen aus, um mit einem Dosimeter Überschwemmungsflächen vor Ort zu erkennen und mächtigere Sedimentlager aufzuspüren. Abbildung A 5.2.3 zeigt die Ortsdosis zweier Profile, mit denen das Ausmaß des Lagers und seine Mächtigkeit zu erkennen ist. Mit etwa 100 nSv/h ist die Ortsdosisleistung der Uferböden im Bereich der Lippemündung doppelt so hoch wie die der übrigen Böden im Umland. Liegt die Ortsdosis über 140 nSv/h, so sind Sedimentauflagen größeren Ausmaßes am Ufer (mindestens 30 cm) zu erwarten. Ein mächtiges Schlamm lager hat eine Ausdehnung von über 200 m in der Länge. Die Abbildung A 5.2.4 zeigt das Sedimentprofil mit den deutlich mehr oder weniger geschwärtzten Horizonten, die offensichtlich weitgehend ungestört vorliegen. Dies sind die Voraussetzungen, die für eine Datierung notwendig sind. Das Profil geht nach etwa 170 cm in Sand über.

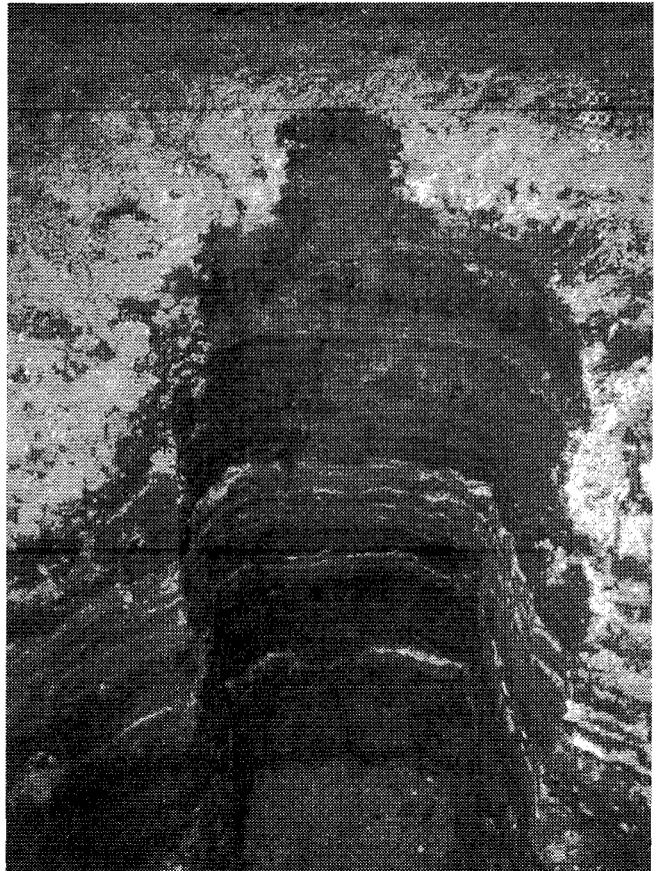
Abb. A 5.2.3: Ortsdosisleistung in nSv/h



## 5.2.2 Radiologische Datierungsmethoden

Zur Messung der Isotope wurde ein handelsüblicher, hochreiner Germaniumdetektor benutzt, der üblicherweise für Immissionsüberwachungen von kerntechnischen Anlagen eingesetzt wird. Eine radiologische Datierung, d. h. Zuordnung einzelner Sedimentschichten, kann mit zwei grundsätzlich verschiedenen Methoden durchgeführt werden. Die zeitliche Zuordnung (Markierung) ermöglichen die durch anthropogene Aktivitäten erstmals in die Umwelt gelangten Cäsiumisotope Cs-137 (aus Kernwaffentests) und Cs-134 (durch den Reaktorunfall in Tschernobyl). Die vor und zwischen diesen Markierungsdaten liegenden Zeiträume werden über Zerfallsreihen natürlicher Isotope zugeordnet.

Abb. A 5.2.4: Bodenprofil der ungestörten Sedimentschichten



### Zeitmarkierung durch Cäsium-Isotope

Bei der sogenannten Cäsium-Markierung korreliert die Sedimentkontamination mit dem Fallout aus Kernwaffentests und dem Reaktorunfall von Tschernobyl. Der Fallout setzte folgende Zeitmarken in den Sedimenten [1]:

- 1953 erstes Auftreten von Cs-137
- 1959 erstes Falloutmaximum
- 1963 zweites Falloutmaximum
- 1986 Fallout von Tschernobyl und erstes Auftreten von Cs-134

Die Abbildung A 5.2.5 zeigt die Konzentrationen von Cs-134 und Cs-137 in den Horizonten des Sedimentprofils. Deutlich sind die Extremwerte zu erkennen, die den Zeitmarken des Fallout zugeordnet werden. Eine erste absolute Datierung ist möglich. Dieses Verfahren kann in allen Gewässern angewendet werden, in denen ungestörte Sedimentschichten gefunden werden.

### Datierung durch Pb-210 und das Verhältnis von Pb-210 zu Ra-226

Wie in Lehrbüchern der Sedimentologie beschrieben, wurde in vielen Gewässern üblicherweise die Pb-210-Methode zur Datierung von Sedimentprofilen angewendet. Krishnaswami [2] hat 1971 das Verfahren erstmals für den Genfer See und den Lac Pavin vorgeführt, nachdem es bereits 1963 für die Datierung von Gletscherschichten verwendet wurde.

Abb. A 5.2.5: Cs im Sedimentprofil

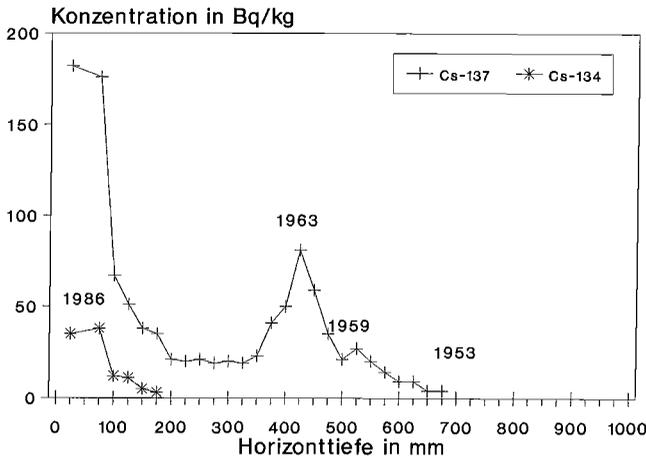
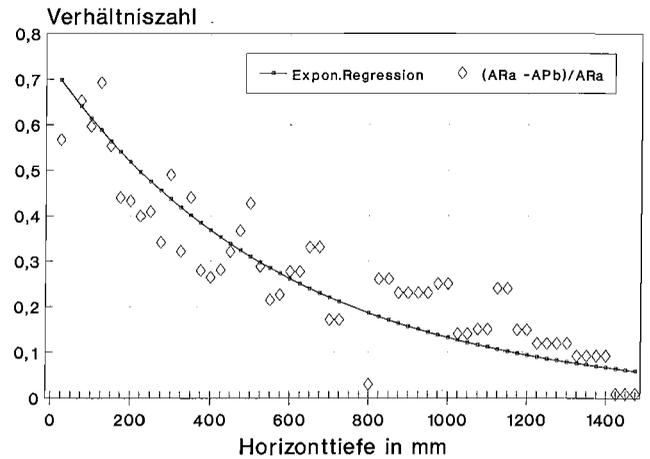


Abb. A 5.2.6: Ra-226-Pb-210/Ra-226 im Profil



Zur Anwendung dieses Verfahrens auf Gewässer aus industrialisierten Gebieten (z. B. Elbe-, Weser-, Lippe- und Rhein-Mündung) muß das mathematische Modell ergänzt werden, ohne Ergänzung versagt es. Im folgenden wird das neue Modell vorgestellt:

$$Ra_i - Pb_i = [Ra_i - (A+B)] e^{-kt_i} \quad (1)$$

dabei ist:

–  $Ra_i, Pb_i$  = gemessene Aktivitätskonzentration des Ra-226, Pb-210 in der i-ten Schicht

–  $k = \frac{\ln 2}{T_{1/2}}$  Zerfallskonstante

–  $A$  = Konzentration von Ra-226 und Pb-210 im unbeeinflussten Sediment

–  $B$  = Konzentration des Pb-210 aus der Luft über Rn-222

–  $t_i$  = Alter der i-ten Schicht in Jahren

Für  $Ra_i = A$  (Radiumeinleitung = 0) geht das so ergänzte Modell (siehe Gleichung 1) in das von Krishnaswami über. Liegen die Konzentrationen von Ra-226 und Pb-210 im unbeeinflussten Sediment und die Konzentration des Pb-210 aus der Luft vor, so kann das Alter  $t_i$  errechnet werden. Diese Konzentrationen können z. B. mit den übrigen u. g. Verfahren bestimmt werden.

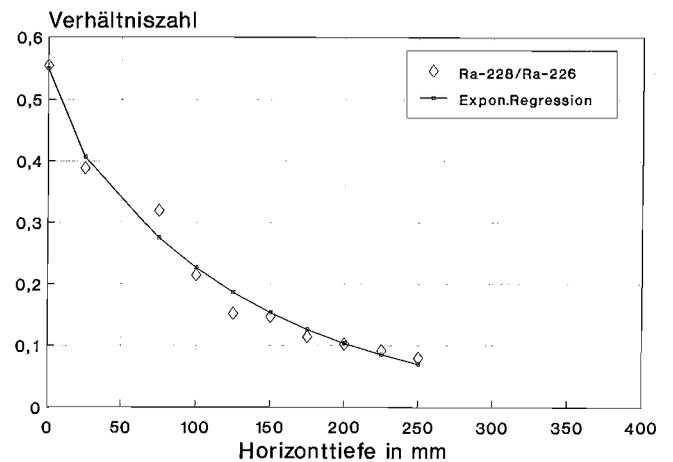
Abbildung A 5.2.6 zeigt den gemessenen Zusammenhang des exponentiellen Abfalls der normierten Differenz zwischen den Ra-226- und Pb-210-Konzentrationen in den Horizonten mit der Horizonttiefe, d. h. mit dem Alter gemäß der Modellvorhersage.

### Radium-228

Das anthropogen eingeleitete Ra-228 steht mit dem Ra-226 in einem festen Konzentrationsverhältnis, das für die Lippe charakteristisch ist.

Abbildung A 5.2.7 stellt die gemessene Ra-228-Radioaktivitätskonzentration normiert auf die des Ra-226 in Abhän-

Abb. A 5.2.7: Ra-228-/Ra-226 im Profil



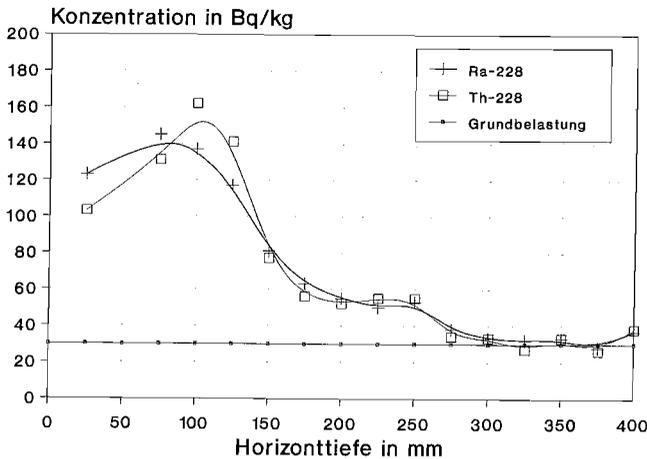
gigkeit von der Horizonttiefe dar. Deutlich weist das Ergebnis auf den charakteristischen Zerfall des Ra-228 hin. Damit kann jede Tiefe eindeutig datiert werden, die innerhalb eines Alters von ca. 15 Jahren liegt. Nachher sind die Meßfehler zu groß, um das noch verbliebene Ra-228 eindeutig messen zu können.

### Thorium-228

Th-228 wird durch Zerfall des Ra-228 gebildet und erreicht nach einer charakteristischen Nachbildungsphase ein Aktivitätsgleichgewicht vom 1,5-fachen der Konzentration des Ra-228: Anfänglich ist kein Th-228 vorhanden, dann steigt seine Aktivität über die des Ra-228, um nachher im Gleichgewicht mit Ra-228 mit dessen Halbwertszeit im laufenden Gleichgewicht zu zerfallen (siehe Abb. A 5.2.2).

In Abbildung A 5.2.8 ist anhand der Meßwerte diese Nachbildungsphase zu sehen: Aus dem Verhältnis der Th-228-zur Ra-228-Konzentration, das im Verlauf der Zeit charakteristisch ist, läßt sich das Alter der Horizonttiefe der obersten Schichten ausgezeichnet bestimmen.

Abb. A 5.2.8: Ra-228/Th-228 im Profil



### Altersnachweis mit Beryllium (Be-7)

Für eine Probenserie von Sedimenten eines Gewässerabschnittes kann das relative Alter der Proben zueinander berechnet werden, indem das Be-7/Cs-137 (Cs-134)-Verhältnis in den Proben betrachtet wird. Be-7 hat eine Halbwertszeit von 53 Tagen. Wenn in einer Probe noch deutlich Be-7 gefunden wird, ist das mittlere, absolute Alter geringer als ein Jahr, da die höchste Bezugskonzentration nach unseren bisherigen Ergebnissen 200 - 300 Bq/kg selten überschreitet.

Daher sollte jede Probe einer Serie

- Be-7 deutlich über der Nachweisgrenze enthalten, um als aktuell zu gelten,
- oberhalb und unterhalb von Einleitungen ein etwa gleiches Be-7/Cs-137-Konzentrations-Verhältnis haben, um zeitlich als vergleichbar zu gelten und
- Cs-137-Konzentrationen enthalten, die beim Erwartungswert für das untersuchte Gewässer liegen, um von der Probenmatrix her als vergleichbar zu gelten.

In Sedimentprofilen gibt Be-7 außerdem die Möglichkeit, Umlagerungen (durch z. B. biologische Vorgänge) der obersten Horizonte festzustellen.

### Datierung über Cobalt (Co-60)

Co-60 wird ausschließlich aus kerntechnischen Anlagen abgegeben, seine Halbwertszeit beträgt 5,27 Jahre. Das junge Sediment des Rheins und der Rur enthält Co-60 aus kerntechnischen Anlagen. Das Fehlen von Co-60 kann bedeuten, daß die Sedimente nicht aus Rhein oder Rur stammen oder älter als etwa 20 Jahre sind.

## 5.2.3 Ergebnis der radiologischen Datierung

Abbildung A 5.2.9 zeigt die Datierung der ersten Horizonte bis zu einer Tiefe von 20 cm mit Ra-228 und Th-228. Die Datierung von Pb-210 wird eingepaßt und die Kenngrößen A, B bestimmt ( $A + B = 110$  Bq/kg). Damit kann nun die Pb-210-Datierung nach Gleichung 1 errechnet werden. Abbildung A 5.2.10 zeigt die Datierung der Horizonttiefen bis 1910, d. h. die Zuordnung der Horizonttiefen zu den errechneten Jahren. Gleichzeitig ist die Schwärze der Horizonte dargestellt.

Abb. A 5.2.9: Anpassung der Datierungen

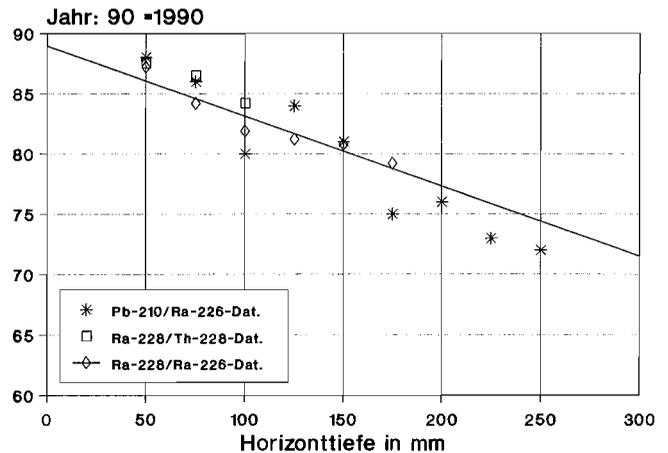
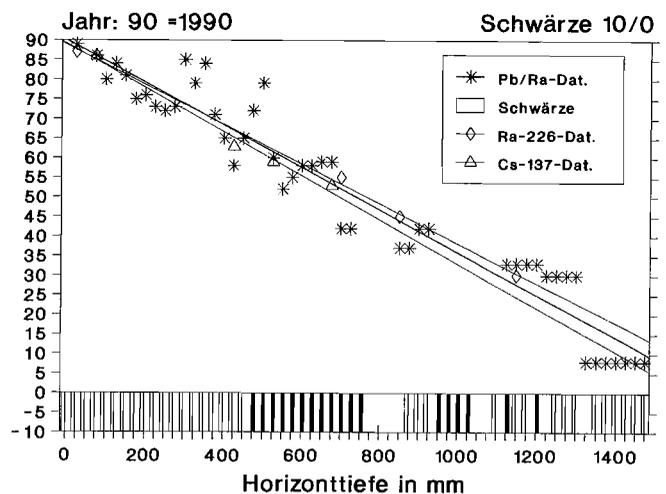


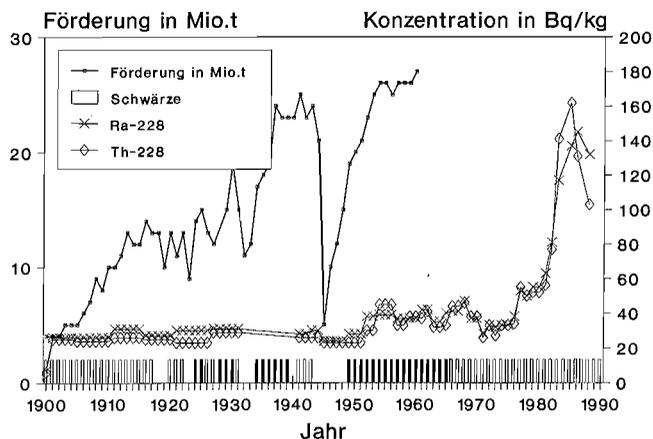
Abb. A 5.2.10: Datierung des Profils



## 5.2.4 Überprüfung der Datierung

Die vorgenommenen Datierungen können schließlich anhand der Schwärzungen bzw. Aufhellungen der Sedimenthorizonte, die durch die Kohleförderung im Ruhrgebiet gegeben sind, und der durch den Erzbergbau verursachten Radiumbelastung überprüft werden. Die Abbildung A 5.2.11 zeigt die Kohleförderung [in Millionen Tonnen (Mio. t)] und die Schwärze der Sedimenthorizonte in Abhängigkeit von den Kalenderjahren. Die Zeitachse wurde der Pb-210-Datierung aus Abbildung A 5.2.10 entnommen.

Abb. A 5.2.11: Ra-228, Th-228, Kohleförderung im Lippeverband-Gebiet und Profilschwärze



Die Schwärze der Sedimente verschwindet deutlich in den Jahren, in denen die Kohleförderung durch Krisenzeiten erheblich absinkt.

Im einzelnen sind folgende Krisenzeiten zu sehen:

- 1914 – 1920 Erster Weltkrieg und die Wirtschaftskrise
- 1923 Besetzung des Ruhrgebietes, Ruhrstreik
- 1932 – 1935 Wirtschaftskrise
- 1939 – 1947 Kriegsvorbereitungen, Zweiter Weltkrieg und anschließende Wirtschaftskrise

Diese optische Bestätigung der Datierung hat drei Vorteile (siehe Abb. A 5.2.4):

1. Die Horizonte können schon beim Graben optisch zugeordnet werden.
2. Schon bei der Probenahme können Störungen der Sedimentation optisch erkannt werden.
3. Zukünftige Proben zur Aufklärung von Historien können gezielt entnommen und überflüssige Messungen vermieden werden.

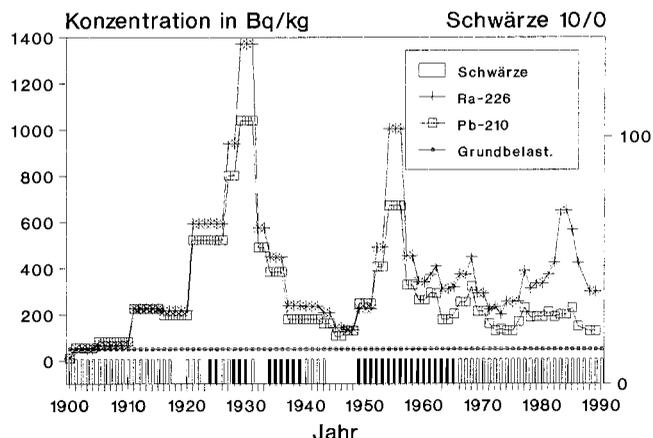
Ferner ist in Abbildung A 5.2.11 die zeitliche Folge der Ra-228- und Th-228-Konzentration zu sehen. Diese Zeitreihen verdeutlichen in den Jahren bis etwa 1950 die "nachgebildeten Anteile" aus der Th-232 Zerfallsreihe (siehe Abb. A 5.2.2) und die "Überschußanteile" aus Zechenabwasser etwa nach 1970, die eindeutig nicht nach der Ablagerung vermischt wurden. Die beiden wohl unterschiedenen Bereiche erklären sich wie folgt:

- Die Ra-228- und Th-228-Aktivitäten sind trotz des radioaktiven Zerfalls (Halbwertszeit 5,75 bzw. 1,9 a) von 1900 bis 1950 nahezu identisch und konstant, also aus Th-232 nachgebildet (siehe Abb. A 5.2.2).
- Das Ra-228, das aus den Zechen abgegeben wird (Überschuß über Th-232), bildet durch Zerfall Th-228 nach; im anschließenden laufenden (transienten) Gleichgewicht beträgt das Verhältnis der Aktivität Th-228 / Ra-228 = 1,5 (Abschnitt 1985 bis 1990). Dieses Ra-228 zerfällt

mit der Halbwertszeit von 5,75 Jahren und wird nicht durch Th-232 nachgebildet.

Die Abbildung A 5.2.12 stellt die Historie der Sedimentbelastung mit Ra-226 und Pb-210 dar. Bei genauerer Betrachtung läßt sich die Nachbildung von Pb-210 erkennen. In Abbildung A 5.2.6 ist dies bereits verdeutlicht.

Abb. A 5.2.12: Ra-226, Pb-210 und Schwärze des Profils



Mit dem Vordringen des Bergbaus nach Norden in das Lippe-Einzugsgebiet setzt ab 1910 die Ra-226- und Pb-210-Belastung ein. Davor gab es keine anthropogen verursachte Belastung der Lippe mit Ra-226, denn die Werte in den tiefen Schichten entsprechen der allgemeinen Hintergrundbelastung der Gewässersedimente.

Aus den Dokumenten der Zeche Auguste Viktoria über den Blei-Zink-Erzabbau im Ruhrgebiet gehen folgende historische Zusammenhänge hervor, die den Verlauf der Radiumkonzentrationen im Sediment gut erklären:

- 1930 – wurde der solegefüllte Erzgang auf der Zeche Auguste Viktoria angefahren, dabei ereignete sich ein radiumhaltiger Sole-Einbruch in Höhe von 10 m<sup>3</sup>/min mit 53°C; nach etwa einem halben Monat ging der Zufluß auf ca. 2 m<sup>3</sup>/min zurück. Dieser Zufluß blieb dann bestehen. Der Erzbergbau wurde 1935 aufgenommen.
- 1944 – Im Februar und März nahm der Ba(Ra)-Gehalt durch eine Sole-Stauung ab.
- 1945 – Von März 1945 bis zum Februar 1946 wurde kein Erz gewonnen.
- 1950 – Am Sickingmühlenbach (Zechenvorfluter) sind in den letzten Jahren starke Senkungen eingetreten (Abwasserstausee). Diese Vorflutstörung wird beseitigt.
- 1954 – wurde der Zuflußort (Nullgesenk) von Sohle 4 auf die Sohle 5a tiefergelegt, was einen erhöhten Zufluß aus dem solegefüllten Erzgang brachte. Nach kurzer Zeit ging der Zufluß von 6 m<sup>3</sup>/min. auf ca. 2 m<sup>3</sup>/min. zurück.
- 1962 – Stilllegung des Erzabbaues und Rückgang des Wasserzuflusses auf die Hälfte.

1985 – Ab 1976 wurde aus der Grube Brassert (Baufeld Brassert, Stilllegung: 1972) erstmalig das Grubenwasser übernommen. Der Zufluß stieg bis 1985 stark an. Ab etwa 1985 änderte sich aber der Charakter des Wassers. Bis dahin waren es weitgehend Sulfatwässer (Ra-fällend), dann wechselte es zum Ba-Ra-Typ.

Die Radium-Emissionen haben deutliche Marken in die Horizonte des Sedimentprofils gesetzt. Sie können daher ebenfalls zur Überprüfung der Datierung herangezogen werden. In Abbildung A 5.2.10 sind sie eingetragen. Die Regressionsgerade weicht z. B. für 1930 weniger als zwei Jahre nach oben hin von der Ra/Pb-Datierung ab.

Zusammenfassend läßt sich festhalten, daß sowohl die Kriegs- und Krisenzeiten des Ruhrgebietes als auch die Ra-226-Emissionen und der Fallout der Kernspaltung die Horizonte des Sedimentprofils an der Lippe-Mündung markiert haben. Die Wirtschaftsentwicklung (Indikator: Kohleförderung im Ruhrgebiet) hat die Horizonte sogar so sichtbar gezeichnet, daß eine Zuordnung mit bloßem Auge möglich ist. Darüber hinaus können Regelmäßigkeit und Störungen der Sedimentation beurteilt werden.

### 5.2.5 Erste Ergebnisse der chemischen Analysen in den Sedimenthorizonten

Die Ergebnisse der zunächst orientierenden chemischen Untersuchungen des Sedimentlagers von 1927 bis 1989 ermöglichen eine erste Abschätzung der historischen Entwicklung an der Lippe. In Abbildung A 5.2.13 sind TOC und Anteil des ungeklärten Abwassers im Lippeverbandsgebiet (in %) sowie in Abb. A 5.2.14 die Meßgrößen EOX, PCB (Summe der 6 Isomere) und Summe der polychlorierten Dibenzodioxine und -furane (PCDD/PCDF) in einer Zeitreihe dargestellt. Die untersuchten Horizonte liegen in Abständen von etwa 10 Jahren. Ausgehend von dieser vorläufigen Grobstruktur können die Ergebnisse wie folgt beschrieben werden:

Abb. A 5.2.13: TOC und unbehandeltes Abwasser des Lippeverband-Gebietes

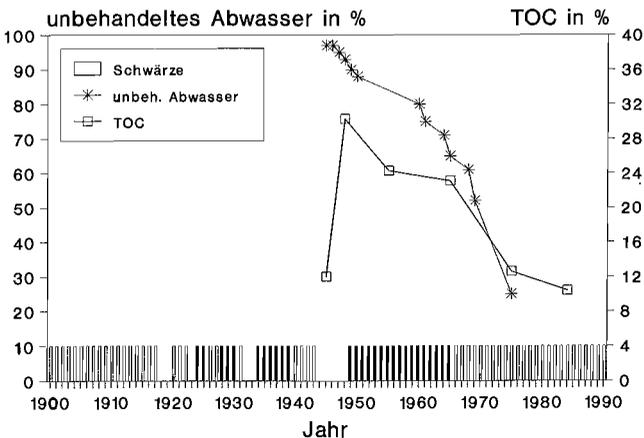
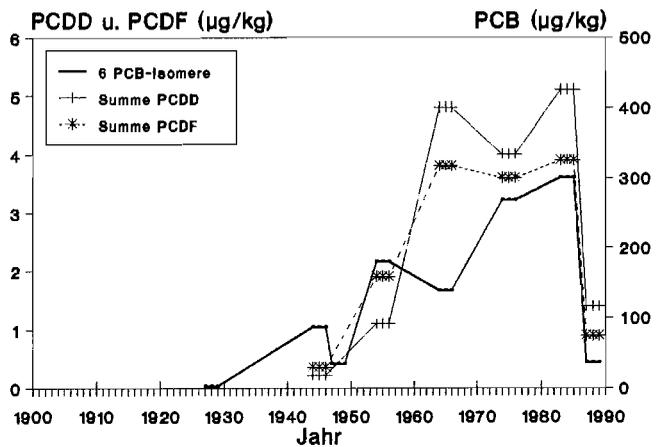
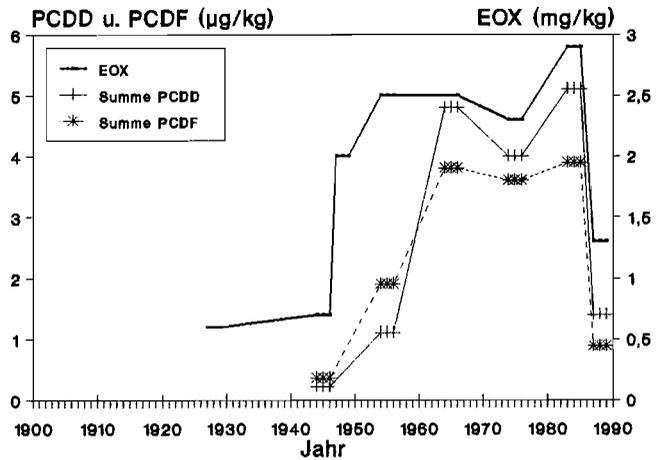


Abb. A 5.2.14: Historien der EOX-, PCB-, PCDD- und PCDF-Belastungen



- Der TOC korreliert nach 1950 mit dem Anteil des ungeklärten Abwassers, jedoch nicht mit den PCDD/PCDF und PCB (siehe Abb. A 5.2.13 und 14).
- Erwartungsgemäß gibt es in Sedimenten vor dem Beginn der Chlorchemie kaum chlororganische Stoffe und keine PCB; die Belastung mit diesen Stoffen nimmt dann fast unbeeinflusst durch den Kläranlagenbau bis 1985 zu.
- Erwartungsgemäß ist ein deutlicher Trend zur Abnahme der PCB-Konzentration erst ab 1985 zu erkennen, was den Ersatz der PCB im Bergbau dokumentiert. Bei Standardisierung aller Konzentrationen auf einen konstanten organischen Anteil von 20 % TOC ergibt sich eine deutliche Zunahme bei allen untersuchten Schadstoffen nach dem Einsetzen der Chlorchemie ab ca. 1930 um mehr als eine Größenordnung.
- Auffällig ist der plötzliche Anstieg der PCDD/PCDF-Konzentration nach 1955. Die toxischen Äquivalente (T.E.) gemäß BGA-Vorschlag steigen auf über 50 ng/kg an und verbleiben auf diesem Niveau. Dabei ergibt sich eine gute Korrelation zwischen der PCDD/PCDF- und der PCB-Konzentration. Die möglichen Ursachen können derzeit noch nicht mit Sicherheit zugeordnet werden. Ein Zusammenhang mit der Abwasserklärung scheint jedoch nicht gegeben.

Die Abbildung A 5.2.15 enthält die Historie der Schwermetallkonzentrationen im Lippe-Sediment seit 1920. Folgende Zusammenhänge können hergestellt werden:

- Erwartungsgemäß ist u. a. durch die Tätigkeit des Lippeverbandes (Deichbau, Gewässerausbau und Kläranlagenbau) ein Zustand erreicht, der besser als 1920 ist. Allein die Quecksilberkonzentration ist gegenüber dieser Zeit heute noch leicht erhöht.
- In den Jahren 1945 bis 1950 waren die Vorfluter meist gestört (s. o.); dadurch gingen auch die Belastungen durch die charakteristischen Schwermetalle der Sumpfungswässer zurück; Quecksilber bildet hierbei wieder die Ausnahme, da es z. T. aus der Chloralkali-Herstellung stammt.
- An der Zunahme des Bariums ist der Zeitpunkt des Aufschlusses des Blei- und Zinkerzerganges – wie bereits am Radium gezeigt – zu erkennen, denn die Bariumgehalte steigen erheblich an, weil der Erzgang mit bariumhaltigem Wasser gefüllt war.
- Der charakteristische Verlauf ab 1950 hängt einerseits mit der Bergbauförderung (Kohle, Erz) zusammen und andererseits mit dem starken Gewässerausbau und Kläranlagenbau von 1965 bis 1975, Tätigkeiten, deren Erfolg im Gewässerschutz 1975 im Sediment gut dokumentiert ist.
- Erwartungsgemäß weichen Barium, Quecksilber und Cadmium leicht von dem sehr charakteristischen Verlauf der anderen Metalle ab. Bei Barium liegt das möglicherweise an der nachträglichen Hebung der Wässer der Zeche Brassert und bei Quecksilber und Cadmium am Produktionsverlauf von bestimmten Industriegütern (Chloralkali - Elektrolyse, Herstellung von Pigmenten, Stabilisatoren, Batterien).

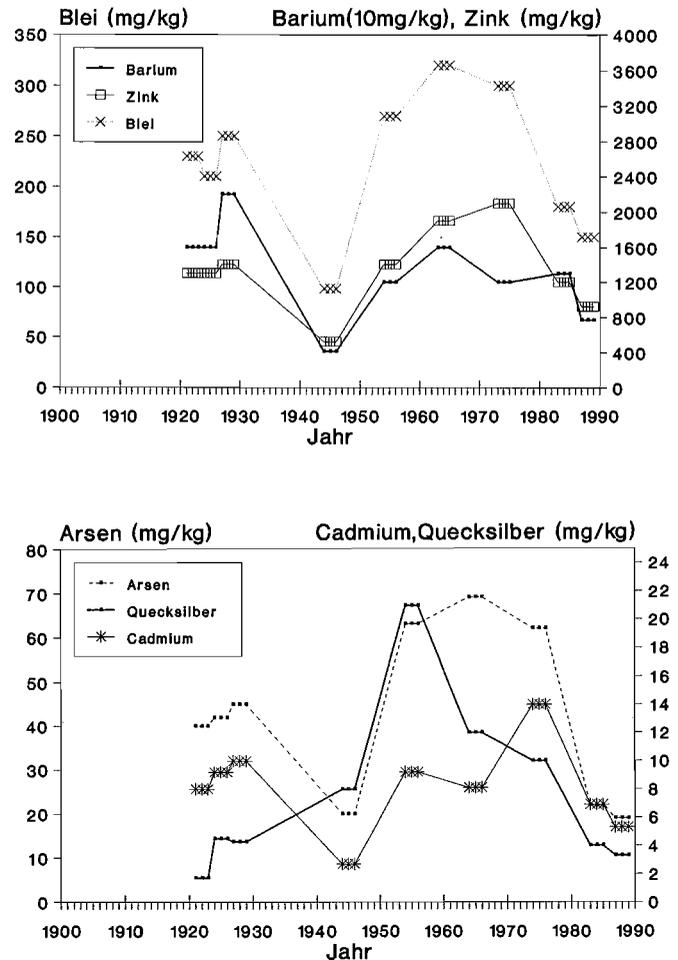
Die Korngrößenuntersuchung der Schichten ergab einen hohen Feinkornanteil und eine sehr gute Vergleichbarkeit der Sedimente untereinander, so daß der Konzentrationstrend – mit gewissen Einschränkungen – dem Emissionstrend zugeordnet werden kann, d. h. alle o. g. Trendaussagen treffen auch für die Emissionen der Lippe in den Rhein zu.

Das neue radiometrische Verfahren zur Altersbestimmung von Sedimentschichten belasteter Gewässerregionen hat sich bewährt. Es ist anhand der Wirtschaftsentwicklung (Indikator: Kohleförderung) und des Erzbergbaus im Gebiet des Lippeverbandes überprüft worden. Damit kann nun die Datierung auf einfache radiometrische Weise in allen Gewässern vorgenommen werden, in denen ungestörte Sedimente lagern.

Weiterführende chemische Untersuchungen eröffnen die Möglichkeit,

- weitere Korrelationen zwischen verschiedenen chemischen Stoffkonzentrationen und Emissionen zu finden,
- Korrelationen zwischen chemischen Stoffkonzentrationen aufzudecken, um Herkunftsbereiche festzulegen,

Abb. A 5.2.15: Historien der Barium-, Blei-, Zink-, Quecksilber-, Cadmium- und Arsenbelastungen



- chemisch-physikalisches Stoffverhalten in Aueböden zu überprüfen, wie z. B. Mobilisierbarkeit, Diffusionsverhalten in älteren Bodenschichten, Ausbreitung in den Auen oder Metabolisierung von Stoffen und
- die zukünftige Entwicklung der Sedimentbelastung zu beobachten.

Diese o. g. Ziele sind Bausteine auf dem Weg zu einer Gesamtbewertung des Gewässerökosystems.

#### Literatur:

- [1] Mebus A. Geyh, Helmut Schleicher, Absolute Age Determination, Springer-Verlag 1990, S. 335 ff. und 245 ff.
- [2] S. Krishnaswami und D. Lal; Radionuclide limnology, in: Lakes, Chemistry, Geology, Physics, edited by Abraham Lerman, Springer-Verlag 1978, S. 153 ff.

## 5.3 Biomonitoring am Rhein

Die Überwachung des Rheins mit automatischen, im Durchfluß arbeitenden Biomonitoren begann in Nordrhein-Westfalen. Bereits 1972 wurden in den Wasserkontrollstationen des LWA in Bad Honnef und Kleve-Bimmen die ersten Strömungsfischtests installiert.

Im Fischtest wird das Verhalten von Goldorfen mit Sensoren überwacht, die auf Berührung reagieren. Normalerweise schwimmen die Fische gegen die Strömung. Durch Schadstoffeinwirkungen verlieren sie das Vermögen, gegen die Strömung ihre Position zu halten und treiben gegen die Berührungssensoren. Wenn die dadurch ausgelösten Impulse ein bestimmtes Maß pro Zeiteinheit überschreiten, geht von dem Gerät eine Alarmmeldung aus (vgl. Gewässergütebericht '85).

Als weiteres Überwachungssystem kam 1982 der dynamische Daphnientest hinzu. In diesem Gerät wird das Schwimmverhalten von Daphnien (Wasserflöhe) über optische Sensoren beobachtet. Schadstoffe im Wasser rufen bei den Daphnien ein verändertes Schwimmverhalten hervor. Weichen diese Veränderungen signifikant vom Normalverhalten ab, wird durch das Testsystem Alarm ausgelöst (vgl. Gewässergütebericht '86).

Strömungsfischtest und dynamischer Daphnientest sind mittlerweile in den Wasserkontrollstationen am Rhein und seinen Nebenflüssen fest in das zeitnahe Überwachungssystem integriert (Kapitel 3.2). Die Monitorsysteme sind online mit dem Zentralrechner im LWA verbunden.

Während in den 70er Jahren bis Anfang der 80er Jahre vom Fischtest relativ häufig Meldungen über die Anwesenheit von Schadstoffen im Rhein ausgingen, ist dies seitdem nur noch vereinzelt der Fall. Das dürfte auch auf die Wirksamkeit des Abwasserabgabengesetzes zurückzuführen sein, das die Fischgiftigkeit von Abwassereinleitungen mit einer Abgabe belegt. Dadurch wurden die Einleiter zu verstärkter Reduzierung fischgiftiger Stoffe im Abwasser veranlaßt.

Auf Daphnien, als Vertreter der Gruppe der Fischnährtiere, hat sich das veränderte Schadstoffspektrum im Rhein bislang weniger positiv ausgewirkt. Ungefähr zwei- bis viermal im Monat registrieren die Testgeräte schadstoffbedingte Veränderungen der Wasserqualität. In etwa der Hälfte der Fälle kann dies auf bestimmte Stoffe und Ursachen zurückgeführt werden.

Wie am Beispiel der Fische zu sehen ist, können Schadstoffe mit Wirkung auf bestimmte Organismen selektiv reduziert werden, wobei toxische Wirkungen gegen andere Organismen fortbestehen. Da jedoch nicht alle in einem Gewässer vorhandenen Schadstoffe von Daphnien erfaßt werden, muß die biologische Überwachung durch weitere Organismen aus anderen Ebenen der aquatischen Nahrungskette ergänzt werden.

Das LWA führt zur Zeit ein Forschungsvorhaben durch, in dem Biomonitoren mit Leuchtbakterien und Algen entwickelt werden. Diese Organismen haben sich bei Vergleichsuntersuchungen als ideale Ergänzung zu Fischen und Daphnien erwiesen.

Leuchtbakterien haben die Fähigkeit, einen Teil der durch Stoffwechselreaktionen freigesetzten Energie als Licht abzugeben. Schadstoffe, die den Stoffwechsel hemmen, führen zu einer meßbaren Reduzierung der Lichtemission.

Bei Algen wirken sich Schadstoffe hemmend auf die Photosyntheseleistung aus, was über die Sauerstoffproduktion und die Chlorophyllfluoreszenz nachgewiesen werden kann. Der Prototyp eines Algentests wird noch in diesem Jahr am Rhein erprobt werden.

In Kooperation mit dem Institut für Wasser-, Boden- und Lufthygiene des Bundesgesundheitsamtes werden in der Wasserkontrollstation Kleve-Bimmen zwei weitere Testsysteme erprobt.

Bei dem einen handelt es sich um den WRC-Fischmonitor, in dem die Atmungsfrequenz von frei schwimmenden Forellen über die Messung des von der Kiemenmuskulatur ausgehenden elektrischen Feldes bestimmt wird. Schadstoffe rufen Änderungen der Kiemendeckel-Schlagfrequenz und somit des elektrischen Feldes hervor.

Das andere System ist eine Cyanobakterien-Elektrode, bei der die schadstoffbedingte Hemmung des photosynthetischen Elektronentransports in den Blaualgen im Licht-Dunkel-Wechsel gegen eine Referenzelektrode gemessen wird.

In der Wasserkontrollstation Bad Honnef ist zur Erprobung ein Muscheltest installiert, der am Zoologischen Institut der Universität Köln entwickelt wurde. Testkriterium ist hier die Bewegung der Muschelschalen, die in Abhängigkeit von Schadstoffen einen anderen Öffnungs- und Schließrhythmus zeigen als in unbelastetem Wasser.

Biomonitoren haben eine wichtige Funktion bei der Überwachung von Gewässern, denn chemisch-analytisch ist aus meßtechnischen Gründen nur eine begrenzte Anzahl von Meßgrößen kontinuierlich erfaßbar. Biologische Testsysteme hingegen erfassen grundsätzlich alle Stoffe im Gewässer. Sie reagieren innerhalb dieses Gesamtspektrums mit meßbar veränderten Lebensäußerungen auf solche Stoffe und Stoffgemische, die aufgrund ihrer Art, Zusammensetzung und Konzentration den physiologischen Toleranzbereich des jeweiligen Testorganismus überschreiten. Da in der Regel die reaktionsauslösende Ursache von den Testsystemen nicht benannt wird, ist hier die chemische Analytik gefordert.

Das LWA fördert die Entwicklung und Erprobung neuer Testsysteme. Ziel ist die Erweiterung der Palette an Testautomaten, die mit Organismenarten unterschiedlicher ökologischer Funktion im Gewässer arbeiten. Diese Organismen reagieren im allgemeinen auf jeweils andere Stoffe und Stoffgruppen empfindlich. Dieser Umstand läßt sich bei der Gewässerüberwachung mehrfach nutzbar machen:

Je mehr Organismenarten eingesetzt werden, die selektiv und hochsensibel auf ein begrenztes Spektrum von Schadstoffen ansprechen, desto größer ist die Wahrscheinlichkeit, auch bisher unbekannte Stoffe im Gewässer zu entdecken. Die selektive Reaktion hat weiterhin zur Folge, daß durch ein Ansprechen eines bestimmten Biotests der chemische Analytiker einen ersten orientierenden Hinweis erhält, in welcher Richtung er bei der Stoffidentifizierung und -quantifizierung zu suchen hat. Das wiederum kann die Suche nach der Herkunft des betreffenden Stoffes erleichtern.

Vor diesem Hintergrund engagiert sich das LWA, ein Netz von Biomonitoren zunächst im Bereich von Belastungsschwerpunkten, später flächendeckend an Fließgewässern aufzubauen.

## 5.4 Fischfauna des Rheins

Um Aussagen über den heutigen fischereilichen Zustand des Rheins machen zu können sowie daraus ableitend Folgerungen hinsichtlich der ökologischen Bewertung ziehen zu können, ist es zunächst zweckmäßig, neben eigenen Untersuchungen den ursprünglichen Fischbestand aus der Literatur - soweit wie möglich - zu rekonstruieren. Zur Erörterung dieses Sachverhaltes wurden die Arbeiten von LA VALETTE (1901), LAUTERBORN (1918) und BÜRGER (1926) herangezogen. Die wesentlichste Arbeit zu diesem Thema ist zweifellos der Bericht von BÜRGER (1926), dem damaligen Oberfischmeister der Preußischen Rheinprovinz. Die ehemalige Preußische Rheinprovinz umfaßte die Regierungsbezirke Düsseldorf, Köln, Koblenz und Trier.

Nach BÜRGER'S Erhebungen kamen im Rhein (von Bingen bis Emmerich) insgesamt 34 Fischarten vor: Flußneunauge, Meerneunauge, Stör, Lachs, Meerforelle, Schnäpel oder Wandermaräne, Stint, Maifisch, Finte, Barbe, Nase, Döbel, Hasel, Aland, Brassen, Güster, Rotaugen, Rotfeder, Karpfen, Karausche, Schleie, Ukelei, Gründling, Schmerle, Schneider, Bitterling, Barsch, Kaulbarsch, Zander, Hecht, Aal, Quappe, Stichling und Flunder.

Aus fischereilicher Sicht wurde der Rhein bis in den Raum Bonn/Köln als Barbenregion eingestuft. Der Niederrhein unterhalb von Köln zählt als Brassenregion.

Ein Blick auf die "Rote Liste der in Nordrhein-Westfalen gefährdeten Fische (Pisces) und Rundmäuler (Cyclostomata)" (BRENNER u. STEINBERG, 1986) zeigt, daß insbesondere die anadromen Wanderfische (die vom Meer ins Süßwasser ziehen) in Nordrhein-Westfalen ausgestorben sind, nämlich: Stör, Maifisch, Finte, Schnäpel, Meerneunauge, Flunder und Lachs. Weiterhin ergaben die Arbeiten zur Erstellung des ersten Fischartenkatasters von Nordrhein-Westfalen (BORCHARD, BRENNER u. STEINBERG, 1986), daß neben den o. g. Arten auch noch Quappe, Schneider, Bitterling und Schmerle aus dem Rhein verschwunden waren.

Die Ursachen für den Rückgang und das Verschwinden von Fischarten sind vor allem auf zwei Hauptwirkungskomplexe zurückzuführen, auf die Verschmutzung des Rheins und den unter allein technischen Gesichtspunkten betriebenen Gewässerausbau (BRENNER u. STEINBERG, 1986).

Bei der letzten groß angelegten Erstellung des o. g. Fischartenkatasters ("Fische in NRW") wurde auch der Rhein 1984 hinsichtlich seines Fischbestandes untersucht. Hierbei wurde die rechte Rheinseite von Königswinter (Fluß-km 644) bis Emmerich (Fluß-km 853) an insgesamt 37 Positionen elektrisch befischt. Außerdem wurden die Mündungsbereiche der Nebengewässer Sieg, Wupper, Erft, Ruhr und Lippe mit beprobt.

Die elektrische Testbefischung erfolgte vom Boot aus mit einem Elektrofischfanggerät vom Typ DEKA 6000 und einer speziellen, in der Landesanstalt für Fischerei NRW (LAF) in Albaum entwickelten Elektrodenanordnung. Hierbei ist die Anode (positiver Pol) als Schwimmanode gegen das Ufer ausgerichtet (die Fische sammeln sich hier und können hier gefangen werden). Die Kathode (negativer Pol) ist vorne

links am Boot als Seilkathode ausgebildet. Dies bewirkt einen zusätzlichen Scheueffekt der Fische zum Ufer hin. Diese Elektrodenform hat sich als äußerst effektiv und fähig erwiesen. Alle Probestellen wurden mit dieser Methode und stets gleichbleibender Geräteeinstellung befischt. Die Ergebnisse sind also repräsentativ und miteinander vergleichbar.

Die Länge der untersuchten Rheinabschnitte variierte zwischen 200 m und 1.000 m. Es wurde mit der Strömung fahrend gefischt. Alle gefangenen Fische wurden ins Boot gekeschert und in belüfteten Wannen gehalten. Danach wurden die Arten bestimmt, die Länge geschätzt sowie der Gesundheits- und Ernährungszustand protokolliert. Anschließend wurden die Fische lebend in den Fluß zurückgesetzt. Um die einzelnen Probestellen miteinander vergleichen zu können, wurde die jeweils gefangene Fischmenge auf die Bezugsgröße kg/ha umgerechnet.

Die Ergebnisse der Fischbestandsuntersuchung längs der nordrhein-westfälischen Rheinstrecke sind aus Abbildung A 5.4.1 ersichtlich.

Abb. A 5.4.1: Fischbestand im Rhein und seinen Nebenflußmündungen 1984 in NRW

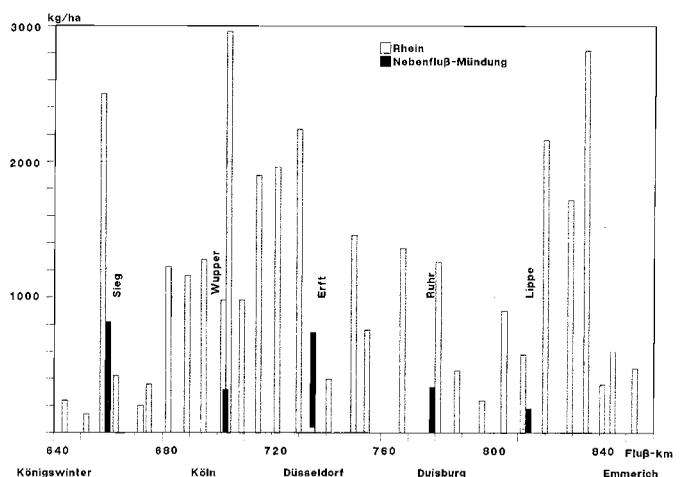


Tabelle T 5.4.1 schlüsselt den entsprechenden Anteil der häufigeren Nutzfische in Gewichtsprozent auf. Als Einzelkunde wurden zusätzlich das Auftreten von Schleie, Karpfen, Karausche, Wels, Bachforelle und Meerforelle festgestellt.

Von den Kleinfischen Ukelei, Gründling, Kaulbarsch und Fischbrut wurde die Ukelei mäßig häufig bis massenhaft auf dem gesamten Niederrheinabschnitt gefunden. Gründlinge traten nur vereinzelt im Bereich der Wuppermündung auf. Auch der Kaulbarsch wurde nur vereinzelt in den Mündungen von Wupper und Ruhr festgestellt, Fischbrut sehr häufig im Bereich der Siegmündung.

Die Verteilung und Häufigkeit der einzelnen Arten schwankte z. T. sehr stark. Auf dem Rheinabschnitt von Königswinter (km 644) bis Duisburg (km 781) ist das Rotaugen die mit Abstand dominierende Fischart, gefolgt von Brassen und Hasel. Diese drei Arten machten allein immer 80 % des Gesamtfischbestandes aus, teilweise sogar deutlich mehr. Rotaugen und Brassen fanden sich an allen Untersuchungs-

Tabelle T 5.4.1: Anteil der Nutzfische in Gewichtsprozenten

	Fluß- kilometer	Rotauge	Hasel	Brassen	Güster	Döbel	Nase	Barbe	Hecht	Zander	Barsch	Aal
Königswinter	644	41	8,0	34,0	4,0	1,3	-	5,2	-	5,7	-	0,9
	652	23	32,0	40,0	-	2,1	-	0,7	-	-	-	2,1
	658	75	10,0	7,4	-	-	7,0	-	-	-	-	0,7
	<b>Sieg</b>	46	-	26,0	0,1	0,6	-	-	7,0	2,4	0,2	11,0
	663	72	2,2	8,2	-	-	-	-	-	14,0	1,0	2,9
	672	78	2,0	15,0	-	1,0	-	-	-	3,5	0,1	-
	675	73	8,7	15,0	-	-	-	-	-	2,7	0,8	-
	682	72	4,5	10,0	0,3	2,8	-	0,5	-	4,2	1,7	3,3
	689	74	3,1	11,0	1,0	0,3	-	-	-	8,7	1,4	-
	695	79	0,5	4,4	-	-	-	-	6,2	5,7	-	3,5
702	85	0,3	5,7	-	-	-	-	-	3,3	2,0	3,3	
Düsseldorf	<b>Wupper</b>	83	7,9	0,3	-	-	-	-	-	-	2,5	1,9
	703	92	6,0	2,0	-	-	-	-	-	-	-	-
	709	81	1,3	11,0	-	-	-	-	-	6,8	-	-
	715	96	1,4	1,7	-	0,5	-	-	-	-	-	0,2
	722	90	0,5	5,6	-	-	-	-	1,5	-	-	2,2
	730	88	3,6	3,3	-	-	-	-	-	1,5	0,1	1,5
	735	78	1,1	20,0	-	-	-	-	-	-	-	0,4
	<b>Erft</b>	50	-	4,2	-	3,2	2,6	-	21,0	14,0	4,7	0,4
	741	77	11,0	8,6	-	2,0	-	-	-	1,2	-	0,1
	750	49	24,0	12,0	-	-	-	-	-	12,5	-	0,5
755	76	1,2	13,0	3,8	-	-	-	-	3,5	-	2,6	
768	77	2,6	10,3	1,5	0,3	-	-	-	5,3	1,8	0,7	
Duisburg	<b>Ruhr</b>	86	1,2	1,2	4,1	0,3	-	-	-	0,3	1,5	5,3
	781	89	-	9,0	0,6	-	-	-	-	-	-	1,0
	788	80	1,1	3,7	-	-	-	-	-	11,0	1,1	3,5
	797	42	-	17,0	9,2	-	-	-	-	26,0	6,3	-
	805	48	2,6	16,0	1,9	2,5	-	-	2,0	24,0	1,8	0,6
	812	15	0,9	17,0	2,9	-	-	-	-	64,0	-	-
Emmerich	<b>Lippe</b>	53	1,7	12,0	-	-	-	-	-	-	18,0	15,0
	820	39	-	13,0	17,0	-	-	-	-	25,0	4,1	2,9
	829	44	0,8	37,0	11,0	-	-	-	-	4,3	1,7	0,6
	835	60	-	22,0	12,0	-	-	-	-	3,5	0,5	1,3
	841	20	1,9	23,0	3,5	-	-	-	-	39,0	3,2	1,9
	895	49	-	23,0	23,0	-	-	-	-	-	1,3	3,3
	853	28	-	11,0	0,6	-	-	-	4,8	27,0	25,0	4,0

positionen, wobei das Rotauge fast immer den größten Anteil ausmachte. Die Dominanz dieser euryöken (gegenüber Schwankungen der Umwelt unempfindlichen) Fischarten ist auf die ungünstige und monotone Uferbeschaffenheit zurückzuführen. Es fehlt die für empfindlichere Fischarten notwendige Substratvielfalt.

So ist der Hecht z. B. auf ruhigere Gewässerabschnitte mit Unterwasserpflanzenbewuchs angewiesen, die aber dem Rhein fehlen. Dementsprechend fand sich der Hecht auch nur an lediglich sieben Probestellen.

Die dominierende Raubfischart im Rhein ist heute eindeutig der Zander, der im sehr häufigen Ukelei einen guten Futterfisch vorfindet.

Das Vorkommen von Barben und insbesondere der Nasen ist als gering zu bezeichnen. Diese beiden Fischarten fanden sich nur von der Landesgrenze stromabwärts bis etwa in den Kölner Raum (km 682). Dies entspricht auch der von BÜRGER (1926) aufgestellten fischereilichen Gliederung (Barbenregion) des Rheinstromes.

Bei weiteren Befischungen im Rahmen der Beschaffung repräsentativer Proben für Schadstoffanalysen wurden seit ca. vier Jahren einige weitere Fischarten im Rhein gefunden, die bislang als ausgestorben galten: Flunder, Quappe, Flußneunauge und Meerneunauge.

Als bisheriger Höhepunkt in der positiven Entwicklung der Fischfauna des Rheines und seiner Nebengewässer ist der Fang eines Lachses im November 1990 in der Bröl, einem Siegzufuß, zu sehen. Der Lachs, ein Männchen, wog bei einer Länge von 81 cm rd. 4,1 kg. Anhand des Fehlens der Fettflosse (eine bis 1988 angewandte Methode zur Fischmarkierung), aufgrund seines Alters und des Fangortes ist zu sagen, daß es sich bei diesem Lachs sehr wahrscheinlich um ein Exemplar handelt, das im Frühjahr 1988 von der Landesanstalt für Fischerei (LAF) in der Bröl eingesetzt wurde. Es waren dies die ersten Lachse, die von der LAF im Rahmen eines Wiedereinbürgerungsprogrammes des Lachses in den Rhein ausgesetzt worden sind.

## Literatur:

*BRENNER, T., STEINBERG, L.* (1986): Rote Liste der in Nordrhein-Westfalen gefährdeten Fische (Pisces) und Rundmäuler (Cyclostomata), in: Rote Liste der in Nordrhein-Westfalen gefährdeten Pflanzen und Tiere, 2. Fassung, Schriftenreihe der Landesanstalt für Ökologie, Landschaftsentwicklung und Forstplanung NW, Bd. 4

*BÜRGER, F.* (1926): Die Fischereiverhältnisse im Rhein im Bereich der Preußischen Rheinprovinz. Zeitschrift für Fischerei, 24: 217-399

*BORCHARD, B., BRENNER, T., STEINBERG, L.* (1986): Fische in Nordrhein-Westfalen, Hrsg.: Minister für Umwelt, Raumordnung und Landwirtschaft NRW, 127 Seiten

*LAUTERBORN, R.* (1918): Die geographische und biologische Gliederung des Rheinstroms, III. Teil – Sitzungsberichte der Heidelberger Akademie der Wissenschaften, Math. Naturwiss. Ki. 9: 1-87

*LA VALETTE, Freih. v.* (1901): Über die Wanderfische des Rheins, Fischereizeitung (Neudamm) 4: 534-536

*LELEK, A. und KÖHLER, C.* (1989): Zustandsanalyse der Fischartengemeinschaft im Rhein (1987 – 1988). Fischökologie 1 (1): 47-64

*MICHLING, G.* (1988): Fischereibiologische Untersuchungen am Rhein in den Grenzen von Nordrhein-Westfalen 1986/1987, durchgeführt im Auftrag der Rhein-Fischereigenossenschaft, Endericher Allee 60, 5300 Bonn 1

## 6. Anhang

### 6.1 Rheinüberwachung in Nordrhein-Westfalen

#### 6.1.1 Aufgaben des Gewässerschutzes

Die Aufgaben des **Gewässerschutzes** werden nach § 1a Wasserhaushaltsgesetz im Grundsatz definiert:

**“Die Gewässer sind als Bestandteil des Naturhaushaltes so zu bewirtschaften, daß sie dem Wohl der Allgemeinheit und im Einklang mit ihm auch dem Nutzen einzelner dienen und daß jede vermeidbare Beeinträchtigung unterbleibt”.**

Die **Gewässerüberwachung** ist grundlegender Bestandteil dieser Aufgaben. Sie dient der Erkennung von Gewässerbelastungen, Quantifizierung der Stoffe und Lokalisierung der Quellen. Die Ergebnisse der Untersuchungen bilden die Basis für die Einleitung von technischen und rechtlichen Maßnahmen zur Verbesserung des Gewässerzustandes.

Gewässer sind auch bei der Überwachung als komplexe Ökosysteme zu verstehen. Ein Fließgewässer wie der Rhein ist nicht nur der im Gewässerbett fließende 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 Gewässerbett und der bei Hochwasser überschwemmten Fläche 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.

Das Landesamt für Wasser und Abfall ist für die Überwachung des nordrhein-westfälischen Rheinabschnittes zuständig. Dies beinhaltet insbesondere

- die Konzeption von Meßstrategien,
- das Aufstellen und die Durchführung von Meßprogrammen,
- die Erfassung und Auswertung der Meßdaten,
- den Ausbau des bestehenden Meßnetzes zur intensivierten Gewässerüberwachung.

#### 6.1.2 Meßstrategien

Die aus der Gewässerüberwachung gewonnenen Daten dienen neben der eingangs allgemein formulierten Zielsetzung der Ableitung von konkreten Qualitätszielen, der Kontrolle ihrer Einhaltung sowie der Gewinnung von Erkenntnissen über kurz- und langfristige Veränderungen des Ökosystems.

Die Überwachung richtet sich in erster Linie an den Schutzzielen des Gewässers aus; dies betrifft am Rhein vor allem den

- Schutz des Ökosystems,
- Schutz der Rohwassergewinnung für Trinkwasser,
- Schutz der fischereilichen Nutzung hinsichtlich des Artenspektrums und der Akkumulation von Schadstoffen in Fischen,
- Schutz der Freizeitnutzung.

Als schutzbedürftiges Ziel rückt auch die Qualität der Sedimente und Schwebstoffe immer mehr in den Vordergrund. Vor allem in den Niederlanden, aber auch in den nordrhein-westfälischen Häfen muß Sediment ausgebaggert werden. Hierbei ergeben sich für die mögliche Nutzung bzw. Beseitigung (z. B. Deponierung) je nach Sedimentqualität z. T. erhebliche Probleme. Andere Aspekte betreffen Auswirkungen auf die landwirtschaftliche und freizeitliche Nutzung von Flußauen, da beim Hochwasser mitgerissene Schwebstoffe im Bereich der Überschwemmungsflächen sedimentieren und hierdurch langfristige Beeinträchtigungen möglich sein können.

Der Rhein unterliegt vielseitigen Nutzungen und Schutzzielen, die zum Teil erheblich miteinander konkurrieren. 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 (StÄWA) in unregelmäßigen Abständen kontrolliert, so daß aus den behördlichen Überwachungen Emissionsabschätzungen im begrenzten Umfang möglich sind. Andererseits ist mit stoßartigen Einleitungen, z. B. bei Störfällen und Unfällen in Betrieben, unerlaubter Reinigung von Schiffen, Havarien usw. zu rechnen, die nur im Rahmen einer kontinuierlichen Gewässerüberwachung erkannt und verfolgt werden können.

Grundsätzlich sind beim Gewässermonitoring kurzfristige und langfristige Veränderungen zu unterscheiden. Kurzfristige Veränderungen betreffen im nordrhein-westfälischen Rheinabschnitt überwiegend die Kompartimente Wasser und Schwebstoff und erfordern eine entsprechend zeitnahe Überwachung. Langfristige Veränderungen haben Auswirkungen auf die Sedimentqualität, die Biotopzusammensetzung und auf Akkumulationsvorgänge in Lebewesen. Sie bedingen eine entsprechend der Einwirkzeit längerfristige Untersuchung.

### 6.1.3 Meßprogramme und Meßgrößenauswahl

Die Umsetzung der Meßstrategien erfolgt durch konkrete Meßprogramme. Grundlegende nationale und internationale Verpflichtungen bestehen seitens der Meßprogramme der Deutschen Kommission zur Reinhaltung des Rheins (DKR) sowie der Internationalen Kommission zum Schutze des Rheins gegen Verunreinigungen (IKSR). Landesweite Meßprogramme bauen auf dem 1989 überarbeiteten Gewässergüteüberwachungssystem NRW (GÜS, vgl. Gewässergütebericht '89) und dem Konzept zur intensivierten Gewässerüberwachung (INGO) auf. Zusätzliche Sondermeßprogramme dienen der Erfassung von Belastungsschwerpunkten und der Beantwortung spezieller Fragestellungen.

Kooperationsvereinbarungen mit der Arbeitsgemeinschaft der Rhein-Wasserwerke e. V. sowie einzelnen Wasserverbänden tragen über Daten- und Informationsaustausch zur Harmonisierung und Effizienz der Gewässerüberwachung bei.

Die aufeinander abgestimmten und miteinander verzahnten Programme lassen sich in sechs Gruppen einteilen:

1. Zeitnahe Überwachung des Wassers,
2. Trendüberwachung des Wassers,
3. Schwebstoffuntersuchungen,
4. Sedimentuntersuchungen,
5. Organismenbestimmung,
6. Untersuchung der Schadstoffanreicherung in Fischen.

Eine zusammengefaßte Darstellung der 1990 vom Landesamt für Wasser und Abfall am Rhein durchgeführten Meßprogramme befindet sich in Kapitel 2.

Als Beispiel eines integrierten Meßprogramms zur Umwelt- und Störfallüberwachung ist das Überwachungssystem des Rheins auf Radioaktivität in Abbildung A 6.1.3 dargestellt.

Bei der **Auswahl der Analysenpakete** hinsichtlich der chemischen Charakterisierung eines Gewässers sind zunächst die klassischen Qualitätsmerkmale pH-Wert, Sauerstoffgehalt, Temperatur, Leitfähigkeit, Säure-Base-Kapazität, Härte sowie die Gehalte an Neutralsalzen und Nährstoffen usw. zu berücksichtigen. Hierzu gehören ferner summarische Meßgrößen wie CSB, BSB, TOC und Gruppenmeßgrößen wie AOX.

Unter der Vielzahl möglicher Schadstoffe ist eine Auswahl für die Quantifizierung zu treffen. Diese orientiert sich vor allem

- an den (meist noch unzureichenden) Kenntnissen über ihre Toxizität, Ökotoxizität und Persistenz sowie
- an der Analysierbarkeit der Substanzen.

Im Rahmen der Rheinüberwachung in Nordrhein-Westfalen liegt der Schwerpunkt auf einer Auswahl aus den 129 Stoffen der sogenannten "schwarzen" und "grauen" Liste der EG.

Zusätzlich wird die international abgestimmte und laufend ergänzte Liste der IKSR berücksichtigt. Diese enthält z. Zt. 45 prioritäre Stoffe bzw. Meßgrößen. Es handelt sich hierbei überwiegend um Schwermetalle, chlororganische Verbindungen und Biozide.

Bei der Auswahl der zu analysierenden Verbindungen fließen auch wirtschaftliche und regionale Gesichtspunkte ein. Im LWA wird eine Prioritätenliste für Pflanzenbehandlungsmittel erarbeitet, deren Reihenfolge auch Mengenangaben zur Produktion, Weiterverarbeitung und Verwendung dieser Stoffe im Rheineinzugsgebiet berücksichtigt.

Darüber hinaus muß die jeweilige Verteilung der Substanzen zwischen den Kompartimenten Wasser, Schwebstoff, Sediment und Organismen berücksichtigt werden. Schwermetalle, insbesondere die nicht essentiellen Elemente Cadmium, Blei und Quecksilber werden in Wasser, Schwebstoff und Sediment bestimmt. Viele organische Verbindungen reichern sich in Abhängigkeit von ihren physikalisch-chemischen Eigenschaften in Schwebstoff und Sediment an und werden dementsprechend nur noch in diesen Kompartimenten erfaßt.

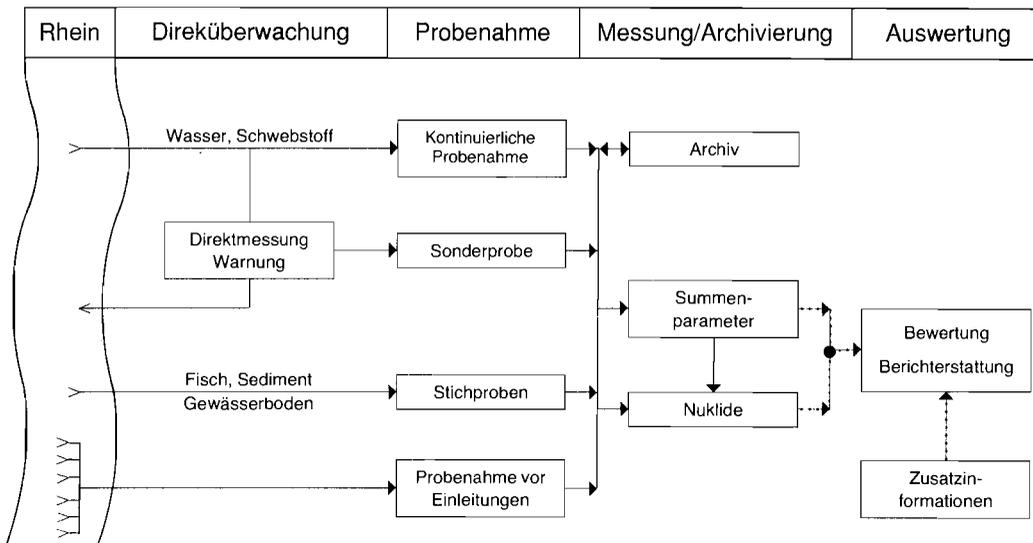
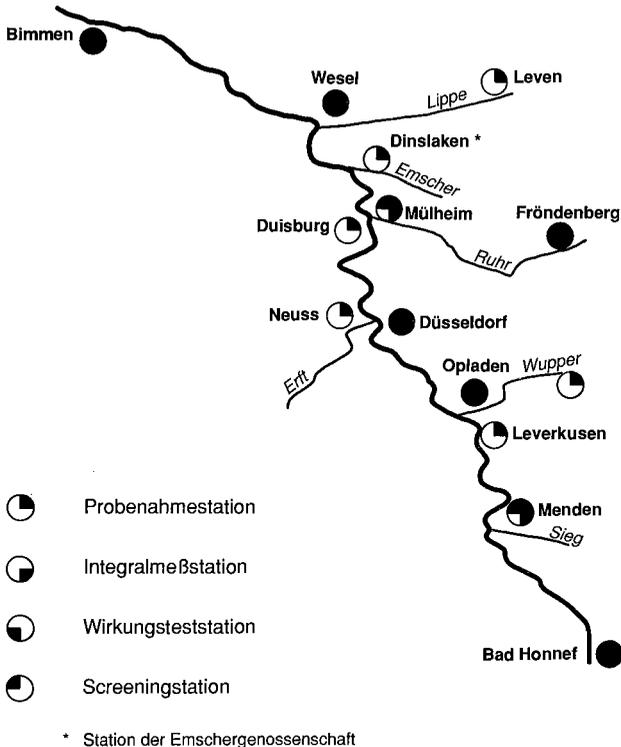


Abb. A 6.1.3:  
Lückenlose Kontrolle des  
Rheins auf Radioaktivität  
– Integrierte Umwelt –  
und Störfallüberwachung

## 6.1.4 Ausbau des Meßnetzes zur intensivierten Gewässerüberwachung

Das Meßstellennetz zur intensivierten Überwachung des nordrhein-westfälischen Rheinabschnittes und seiner größeren Nebenflüsse (vgl. Kapitel 2.1) wird kontinuierlich ausgebaut. Es umfaßte im Dezember 1990 zwölf Überwachungsstationen (siehe Abb. A 6.1.4). Die Leistungsfähigkeit der Stationen variiert je nach der Anforderung in weiten Grenzen. Die kleinsten Stationen beinhalten ein kontinuierliches selbstentleerendes Probenahmegerät, das im wesentlichen

Abb. A 6.1.4: Meßstellennetz der intensivierten Gewässerüberwachung 1990



als Rückstellprobenehmer im Warn- und Alarmfall Verwendung findet. Weitere Ausbaustufen enthalten (siehe Abb. A 6.1.4):

- Integralmeßstationen (kontinuierliche Messung von pH-Wert, Sauerstoffgehalt, Temperatur und Leitfähigkeit) mit Datenfernübertragung,
- Anreicherungsautomaten für organische Verbindungen (XAD-Adsorbereinheiten für chromatographische Übersichtsanalysen),
- Biologische Wirkungsteststationen (kontinuierlicher Strömungsfischtest und dynamischer Daphnientest).

Die Kopplung zwischen Warn- und Alarmmeldungen in den Stationen und direkter Weiterleitung per Eurofunk zu den entsprechenden Rufbereitschaften befindet sich in der Probephase.

Die analytischen Möglichkeiten werden auch auf dem Laborschiff "MAX PRÜSS" ausgebaut; so ist z. B. die gaschromatographische quantitative Analyse von leichtflüchtigen Halogenkohlenwasserstoffen und Aromaten routinemäßig an Bord möglich.

## 6.2 Wirkung der Stoffe, Bedeutung der Meßgrößen

### 6.2.1 Chemisch-physikalische Beschaffenheitsmerkmale

#### 6.2.1.1 Physikalische Meßgrößen

Zu den entscheidenden physikalischen Meßgrößen zur Charakterisierung der Wasserqualität, die sich auf viele andere Beschaffenheitsmerkmale und Wasserinhaltsstoffe auswirken, gehören die Wassertemperatur und der pH-Wert. Die Wassertemperatur unterliegt natürlichen Schwankungen im Laufe eines Tages und eines Jahres. Die Schwankungen werden durch Eintrag von Wärme aus Kraftwerken und aus Einleitungen von Wasserbehandlungsanlagen überlagert. Zudem wird durch Stauhaltungen die Erwärmung des Wassers durch Sonnenenergie begünstigt. Übermäßige Erwärmung schädigt die Lebensgemeinschaft und wirkt sich nachteilig auf den Wasserchemismus und etwaige Gewässernutzungen aus.

Der pH-Wert wird direkt beeinflusst durch die Einleitungen von saurem bzw. alkalischem Abwasser, indirekt durch den Stoffwechsel von Pflanzen, z. B. Planktonalgen. Fast alle Gewässer unseres Landes besitzen jedoch durch ihre natürlichen Salzgehalte die Fähigkeit, saure bzw. alkalische Stöße abzapfen (Pufferkapazität), so daß in der Regel nur geringfügige pH-Wert-Änderungen auftreten.

Neben diesen beiden entscheidenden Meßgrößen werden zur Orientierung noch die Leitfähigkeit und die Trübung als physikalische Beschaffenheitsmerkmale bestimmt. Die elektrische Leitfähigkeit ist ein Maß für den Gesamtsalzgehalt eines Wassers, während die Trübung ein Maß für den Schwebstoffgehalt darstellt. Beide Meßgrößen werden auch dazu verwendet, in einem Gewässer unbekannte Einleitungen aufzuspüren.

#### 6.2.1.2 Sauerstoffhaushalt und summarische Meßgrößen

Die wichtigsten Meßgrößen, die den Sauerstoffhaushalt eines Gewässers charakterisieren, sind der physikalisch 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 und somit jahreszeitlichen Schwankungen unterliegt, wird gelegentlich auch der relative Sauerstoffgehalt als prozentuale Sättigung oder als Differenz von 100 % (Sauerstoffdefizit) angegeben. Hierdurch können mögliche sauerstoffverbrauchende Prozesse im Gewässer, die nicht natürlichen Ursprungs sind, erkannt werden. Der relative Sauerstoffgehalt ist 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 fünf 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.

### 6.2.1.3 Organische Gruppenmeßgrößen

Außer den bereits erwähnten summarischen Meßgrößen BSB<sub>5</sub>, CSB und TOC werden noch weitere Meßgrößen bestimmt, die jeweils eine bestimmte Stoffgruppe charakterisieren (Gruppenmeßgrößen). Hierzu zählen die Detergentien und die Organohalogene.

Detergentien gelangen als wesentliche Bestandteile der Waschmittel mit dem Abwasser über die Abläufe von Kläranlagen ins Gewässer. Wegen ihrer möglichen Schädigung gegenüber Fischen und niederen Wasserorganismen werden sie im Gewässer überwacht. Bisher waren dabei vornehmlich die leicht abbaubaren 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 für die Gewässerökologie.

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. Mehr als 10.000 dieser Verbindungen werden industriell hergestellt. Um dennoch über die Menge der Einzelstoffe, die sehr häufig aus der Gruppe der Halogenkohlenwasserstoffe stammen, eine Vorstellung zu bekommen, werden diese als "an Aktivkohle adsorbierbares, organisch gebundenes Halogen" (AOX) bestimmt. Diese Meßgröße hat auch für die Trinkwassergewinnung eine große Bedeutung. Zudem wird die Meßgröße AOX mit der Novelle zum Abwasserabgabengesetz seit 1990 auch mit einer Abwasserabgabe belegt. Daneben werden die mit Hexan extrahierbaren (lipophilen und bioakkumulierbaren) Organohalogene (EOX) bestimmt. Ihre Konzentration liegt meist deutlich unter der Konzentration der an Aktivkohle adsorbierbaren Stoffe, da hier nur die weniger polaren Stoffe erfaßt werden. Bei der Untersuchung von Schwebstoffen und Sedimenten können in einem weiteren Analysengang die flüchtigen Organohalogene (POX) bestimmt werden.

### 6.2.1.4 Pflanzennährstoffe

Unter dem Begriff Pflanzennährstoffe werden Phosphat, Nitrat und Ammonium 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 sind bei entsprechenden Konzentrationen im Gewässer eine

Grundlage für die Entwicklung von Algen und anderen Wasserpflanzen. Während die Pflanzen 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. Intensive Photosyntheseleistung der Algen kann außerdem durch biogene Entkalkung den pH-Wert ansteigen lassen, was bei hohen Ammonium-Gehalten über die Umwandlung in für Fische giftiges Ammoniak zu Gewässerschäden führen kann.

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

### 6.2.1.5 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 aus Salzquellen und Solebädern, aber auch mit dem häuslichen und industriellen Abwasser in die Gewässer. Große Mengen fallen daneben im Bergbau und bei der Kalisalzgewinnung an.

Im Rhein ist die Chloridkonzentration von hoher Bedeutung, 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. Im Gegensatz dazu fallen die Salze bei der Kalisalzgewinnung in fester Form an und werden dann, in Wasser gelöst, in den Rhein eingeleitet.

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.

### 6.2.1.6 Schwermetalle

Arsen und die Schwermetalle Blei, Cadmium, Chrom, Kupfer, Nickel, Quecksilber und Zink werden regelmäßig in den Gewässerproben untersucht. Von wenigen Gewässern abgesehen, die geogen (z. B. durch Erzlager) belastet sind, kommen diese Elemente außer Zink in so geringen Mengen vor, daß ihre Konzentrationen nur mit aufwendigen analytischen Verfahren bestimmt werden können. 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 wurden seit 1990

ebenfalls abgabepflichtig, um auch bei diesen Stoffen – vom Nickel und seinen Verbindungen ist die cancerogene Wirkung bekannt – eine deutliche Verminderung zu erzielen.

### 6.2.1.7 Organische Einzelstoffe und Stoffgruppen

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 in Abschnitt 6.2.1.3 erläuterten Gruppenmeßgrößen AOX und EOX für die Gewässergüteüberwachung nur Vorinformationen liefern.

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

Im Rahmen der Rheinüberwachung in Nordrhein-Westfalen werden wegen des unterschiedlichen Gefährdungspotentials neben den Gruppenmeßgrößen 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 (vgl. Beilage).

Die bisherigen Untersuchungen haben gezeigt, daß eine akute Gefährdung durch keinen der untersuchten Stoffe besteht, aber bei einer Reihe von Substanzen ist 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 deren Langzeiteffekten; dies gilt z. B. für zahlreiche Pflanzenbehandlungsmittel.

## 6.2.2 Biologische Zustandsbeschreibung

Die Organismenbesiedlung nach Art und Menge in einem Gewässer sowie die Intensität ihrer Lebensäußerung sind das Ergebnis des Zusammenspiels einer Fülle abiotischer und biotischer Faktoren. Neben der Beschaffenheit des Wassers spielen Licht und Temperatur sowie die Strömungsgeschwindigkeit eine entscheidende Rolle. Daher ist das biologische Geschehen im Gewässer jahreszeitlichen Schwankungen unterworfen, die auf natürliche Ursachen zurückzuführen sind.

Zur Besiedlung eines Gewässers gehören sowohl Organismen, die am Ufer und am Gewässerboden leben, die Benthon-Organismen, als auch die im Wasser schwebenden Planktonorganismen. Die biologische Selbstreinigung ist ein an alle diese Organismen und ihre Aktivität gebundener Prozeß.

### 6.2.2.1 Gewässergüteklasse

Zur Ermittlung der Gewässergüteklasse wird die Lebensgemeinschaft untersucht, d.h. die Organismen, die auf den

festen Substraten im Wasser leben und ständig den sich ändernden Umweltbedingungen ausgesetzt sind. Zwischen der Belastung eines Gewässers und der Zusammensetzung der Lebensgemeinschaft am Untersuchungsort besteht ein enger Zusammenhang. Giftig wirkende Stoffe können die Lebensgemeinschaften schädigen oder restlos vernichten. Von der Artenzusammensetzung der Biozönose und der Häufigkeit der in ihr lebenden Indikatororganismen kann direkt auf die Belastung des Gewässers geschlossen werden. Art und Konzentration von Schadstoffen lassen sich mit dieser Methode allerdings nicht feststellen; hierzu müssen chemisch-analytische und toxikologische Verfahren herangezogen werden. Die Ergebnisse der biologischen Untersuchung werden in einer siebenstufigen Skala von Gewässergüteklassen dargestellt (vgl. Anhang 6.4 und Beilage).

### 6.2.2.2 Phytoplankton

Der Rhein hat beim Erreichen Nordrhein-Westfalens bereits 640 km Fließstrecke hinter sich. Innerhalb dieser Strecke durchströmt er Seen und nimmt gestaute Flüsse wie Neckar, Main und Mosel auf. Auch die Stauhaltungen im Oberrheingebiet bewirken eine erhebliche Vergrößerung der Aufenthaltszeit des Wassers gegenüber dem natürlichen Zustand. Dies und die heute starke Nährstoffbelastung des Gewässers bewirken, daß sich sehr viel Plankton entwickeln kann. Die Angehörigen des pflanzlichen Planktons (Phytoplankton) sind wie die Landpflanzen darauf angewiesen, aus anorganischen Nährstoffen unter Zuhilfenahme der Lichtenergie der Sonne in ihren Zellen organische Substanz aufzubauen (Photosynthese). Das Phytoplankton spielt im Stoffhaushalt des Niederrheins eine wichtige Rolle als Sauerstoffproduzent, als Produzent organischer Substanz (Primärproduktion) und auch als Nahrung für niedere Tiere. Die regelmäßige qualitative und quantitative Erfassung der einzelnen Algenarten dient dazu, das Ökosystem "Fließende Welle" zu kennen und einen möglichen Trend der Entwicklung abschätzen zu können. Daher wird wöchentlich in der Meßstation Kleve-Bimmen eine qualitative und quantitative Bestimmung des Phytoplanktons vorgenommen. Diese aufwendige und schwierige direkte Untersuchung des Phytoplanktons wird ergänzt durch die Bestimmung des Chlorophyllgehaltes im freien Wasserkörper des Rheins.

### 6.2.2.3 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 indirektes Maß für die in ihr enthaltene Biomasse pflanzlichen Planktons darstellt. Er ist wesentlich schneller zu messen als die direkte Bestimmung des Phytoplanktons.

### 6.2.2.4 Sauerstoffproduktionspotential

Der beim Vorgang der Photosynthese anfallende Sauerstoff stellt einen wesentlichen Faktor im Stoffhaushalt eines Gewässers dar. Gleichzeitig kann er als wertvoller Indikator für die Bioaktivität des Phytoplanktons dienen und evtl. Beeinträchtigungen anzeigen. Als Meßgröße wird das Sau-

erstoffproduktionspotential von Wasserproben mit dem darin enthaltenen Plankton unter standardisierten Laborbedingungen (SPL) bestimmt.

### 6.2.2.5 Bakterienpopulation

Beim Stoffumsatz im Gewässer spielen Mikroorganismen, insbesondere Bakterien, eine wichtige Rolle. Bakteriologische Untersuchungen stellen daher einen wesentlichen Teil der biologischen Gewässeruntersuchung dar.

Ziel ist es dabei einerseits, Aufschluß über die quantitative Verbreitung der für die jeweiligen Stoffwechselfvorgänge verantwortlichen Bakterienpopulation 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.

Gemäß den Deutschen Einheitsverfahren (DEV) wird die Koloniezahl definiert als die Zahl der mit 8facher 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. Daneben dienen bakteriologische Untersuchungen auch der hygienischen Überwachung der Gewässer, insbesondere dann, wenn diese mittelbar oder unmittelbar der Gewinnung von Trinkwasser dienen wie im Falle des Rheins über das Uferfiltrat.

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 hygienisch bedenklich eingestuft, wenn in ihr die typischen Darmbakterien in größerer Zahl nachweisbar sind. Entsprechende Grenz- bzw. Richtwerte sind je nach der Nutzungsart des Wassers durch EG-Richtlinien vorgegeben.

Escherichia coli (E.coli) ist der wichtigste Vertreter der Darmflora von Mensch und warmblütigen Tieren und damit Hauptanzeiger für fäkalisches Verunreinigungen. Die anderen coliformen Bakterien können ebenfalls fäkalen 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 **“fäkal-coliformen”** und der **“gesamtcoliformen”** Keime.

Über längere Zeit durchgeführte Überprüfungen zeigen, daß es sich bei den Kolonien der **“Fäkal-coliformen”** zu über 90 % um E.coli handelt. Die Aussagekraft der **“Gesamtcolifor-**

men“-Zahl ist geringer, da diese Keime nicht zwangsläufig fäkaler Herkunft sein müssen. Außerdem werden hier in stärkerem Maße auch Keime miteerfaßt, die nicht zur Gruppe der coliformen Bakterien zu rechnen sind.

### 6.2.3 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 dabei  $\alpha$ -,  $\beta$ - oder  $\gamma$ -Strahlen aussenden, ionisieren durch diese Strahlen andere Atomhüllen, verändern aber andere Atomkerne nicht.

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

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

Eine Strahlenbelastung, z. B. durch eine direkte oder indirekte Nutzung des Wassers, läßt sich aus Modellen abschätzen [1]. Dabei werden folgende Expositionspfade berücksichtigt:

- Schwimmen, Bootfahren,
- Aufenthalt auf Überschwemmungsflächen, Ufern und Gewässerböden (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.

Rechenmodelle können aber immer nur eine Näherung der natürlich ablaufenden Vorgänge darstellen. Daher sind solche Modelle ständig auf ihre Anwendbarkeit zu überprüfen und unter Einbeziehung der neuesten Erkenntnisse dem jeweiligen Stand von Wissenschaft und Technik anzupassen.

[1] Allgemeine Berechnungsgrundlage für die Strahlenexposition bei radioaktiven Ableitungen mit der Abluft oder in Oberflächengewässern GMBI 1979, Nr. 21 S. 428.

## 6.3 Untersuchungsmethoden

### 6.3.1 Chemisch-physikalische Analysenverfahren

#### 6.3.1.1 Bestimmung allgemeiner Wasserbeschaffenheitsmerkmale sowie anorganischer Stoffe in Oberflächenwasser

Meßgröße	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	1 mS/m
4	Sauerstoffgehalt	DIN 38 408-C22	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 von Wasser, E. Merck, Darmstadt, 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	0,01 mg/l
10	Gesamtphosphat-Phosphor	DIN 38 405-D11	Oktober 1983	0,015 mg/l
11	Organischer Kohlenstoff, gesamt (TOC)	DIN 38 409-H3	Juni 1983	0,1 mg/l
12	Chemischer Sauerstoffbedarf (CSB)	DIN 38 409-H41	Dezember 1980	5 mg/l
13	Biochemischer Sauerstoffbedarf (BSB <sub>5</sub> )	DIN 38 409-H51 (ohne ATH-Zusatz)	Mai 1987	1 mg/l
14	Calcium	DIN 38 406-E3-2	September 1982	2 mg/l
15	Magnesium	DIN 38 406-E3-3	September 1982	1 mg/l
16	Natrium	DEV E 14 (mit Propan als Brenngas)	5. Lfg. 1968	1 mg/l
17	Kalium	DEV E 13 (mit Propan als Brenngas)	5. Lfg. 1968	1 mg/l
18	Eisen	DIN 38 406-E22 oder * analog DIN 38 406-E19-1	März 1988 Juli 1980	0,002 mg/l 0,005 mg/l
19	Chrom	DIN 38 406-E22 oder * DIN 38 406-E10-2	März 1988 Juni 1985	0,002 mg/l 0,002 mg/l
20	Kupfer	DIN 38 406-E22 oder * DIN 38 406-E7-2	März 1988 Entwurf Februar 1990	0,002 mg/l 0,002 mg/l
21	Nickel	DIN 38 406-E22 oder * DIN 38 406-E11-2	März 1988 Entwurf Februar 1990	0,002 mg/l 0,002 mg/l
22	Zink	DIN 38 406-E22 oder * DIN 38 406-E8-1	März 1988 Oktober 1980	0,002 mg/l 0,005 mg/l
23	Mangan	DIN 38 406-E22 oder * analog DIN 38 406-E19-1	März 1988 Juli 1980	0,002 mg/l 0,005 mg/l
24	Blei	DIN 38 406-E6-3 oder * DIN 38 406-E22	Mai 1981 März 1988	0,002 mg/l 0,004 mg/l
25	Cadmium	DIN 38 406-E19-3	Juli 1980	0,00005 mg/l
26	Quecksilber	DIN 38 406-E12-3	Juli 1980	0,00005 mg/l
27	Arsen	DIN 38 405-D18	September 1985	0,001 mg/l
28	Kobalt	DIN 38 406-E22	März 1988	0,002 mg/l
29	Bor	DIN 38 406-E22	März 1988	0,005 mg/l
30	Adsorbierbares organisches Halogen (AOX)	DIN 38 409-H14 (Adsorption nach 8.2.2)	März 1985	0,01 mg/l
31	Organische Einzelstoffe	siehe Abschn. 6.3.1.2		

\* Je nach Geräteausstattung bzw. erforderlicher unterer Anwendungsgrenze

\*\* Die untere Anwendungsgrenze ist matrixabhängig und kann je nach Matrix von dem angegebenen Wert abweichen. Dies gilt ebenso für die Abschnitte 6.3.1.2 bis 6.3.1.4

### 6.3.1.2 Bestimmung organischer Verbindungen in Oberflächenwasser \*

#### 1. Leichtflüchtige Halogenkohlenwasserstoffe

- 1.1 Aliphatische Halogenkohlenwasserstoffe, DIN 38 407-F5 (Entwurf Oktober 1989)  
Gaschromatographische Dampfraumanalyse mit ECD sowie  
30 – 50 m DB 1701 - Quarzkapillarsäule oder  
30 – 50 m SE 54 - Quarzkapillarsäule und  
30 – 50 m DB-WAX - Quarzkapillarsäule
- 1.2 Hexachlorbutadien, Tetra-, Penta-, Hexachlorethan, Di- und Trichlorbenzole  
DIN 38407-F4 (Mai 1988)  
Extraktion mit Pentan,  
Gaschromatographie mit ECD sowie  
30 – 50 m DB 1701 - Quarzkapillarsäule und  
30 – 50 m SE 54 - Quarzkapillarsäule

#### 2. Chlorkohlenwasserstoffpestizide und Derivate

- 2.1 DIN 38 407-F2  
(Manuskript für Entwurf, Januar 1990) \*\*  
Extraktion mit Pentan, Einengen,  
Gaschromatographie mit ECD und  
30 – 50 m SE 54 - Quarzkapillarsäule sowie  
30 – 50 m DB 1701 - Quarzkapillarsäule
- 2.2 Anreicherung aus der Wasserprobe an XAD-4-Harz,  
Elution mit Dichlormethan,  
Gaschromatographie mit ECD/FID sowie  
30 – 50 m SE 54 - Quarzkapillarsäule und  
30 – 50 m DB 1701 - Quarzkapillarsäule

#### 3. Nitro- und Chlornitroaromaten

Analog 2.1 und 2.2

#### 4. Aromatische Kohlenwasserstoffe

DIN 38 407-F9-1  
(Manuskript für Weißdruck, November 1990)\*\*  
Gaschromatographische Dampfraumanalyse mit FID  
sowie  
30 – 50 m SE 54 - Quarzkapillarsäule und  
30 – 50 m DB 1701 - Quarzkapillarsäule oder  
30 – 50 m DB-WAX - Quarzkapillarsäule

#### 5. Aromatische Amine, Phosphorsäurederivate

- 5.1 Analog DIN 38 407-F4 (Mai 1988)  
Extraktion bei pH = 7 mit Dichlormethan, Einstellen der Probe auf pH ≥ 12, erneute Extraktion mit Dichlormethan, Einengen, Aufnahme mit Hexan,  
Gaschromatographie mit PND/FID sowie  
30 – 50 m SE 54 - Quarzkapillarsäule und  
30 – 50 m DB 1701 - Quarzkapillarsäule

#### 5.2 Analog 2.2

Gaschromatographie mit PND/FID

#### 6. Übersichtsanalysen(Screening)-Verfahren zur Bestimmung von Hexachlorbutadien, Di-, Trichlorbenzolen und der unter Punkt 2., 3. und 5. angeführten Verbindungen:

analog DIN 38 407-F4 (Mai 1988)  
Extraktion bei pH = 7 mit Dichlormethan,  
Einstellen der Probe auf pH = 12, erneute Extraktion mit Dichlormethan, Einengen,  
Gaschromatographie mit ECD/FID/PND sowie  
30 – 50 m SE 54 - Quarzkapillarsäule und  
30 – 50 m DB 1701 - Quarzkapillarsäule

#### 7. Chlorphenole

Anreicherung aus der Wasserprobe bei pH 2 mittels XAD-2-Harz, Elution mit Diethylether,  
Bestimmung mittels GC/MS im SIM-Modus

#### 8. Triazine, Phenylharnstoffe, Benzthiazolylharnstoffe, Chloracetanilide, Pyrimidine, Carbamate, Uracile und Pyridazine

analog DIN 38 407-F12 (Entwurf Dezember 1990) \*\*  
Festphasenextraktion (RP-C18), Elution mit Acetonitril, Fraktionierung an Silicagel  
Elution – Dichlormethan/Ethylacetat 95 : 5 (V/V)  
– Ethylacetat  
– Ethylacetat/Methanol 95 : 5 (V/V)  
HPLC: Gradientenelution  
(1 mmol Ammoniumacetat (aq)-Acetonitril)  
Säule: Hypersil 3 µm ODS (250 x 2 mm)  
Fluß: 0,2 ml/min, Temperatur: 40 °C  
Detektion: UV, Diodenarray-Detektor

#### 9. Phenoxyalkancarbonsäuren und Benzothiadiazine

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  
(0,1 % Trifluoressigsäure in Wasser-Methanol)  
Säule: Superspher 4 µm-RP-C18 (250 x 4 mm)  
Fluß: 0,8 ml/min, Temperatur: 40 °C  
UV-Detektion bei 285 nm

\* Untere Anwendungsgrenzen siehe Tabelle in der Beilage

\*\* sich in Normung befindliches Verfahren, jeweils aktueller Stand angegeben

### 6.3.1.3 Bestimmung von Elementen im Schwebstoff

Probenvorbereitung: DIN 38 414-S7 (Januar 1983)

Analyse der vorbereiteten Proben:

#### 1. Arsen

DIN 38 405-D 18 (September 1985)

Untere Anwendungsgrenze: 0,1 mg/kg  $m_T$

#### 2. Quecksilber

DIN 38406-E12-1 (Juli 1980)

Untere Anwendungsgrenze: 0,01 mg/kg  $m_T$

#### 3. Mit ICP-OES bestimmte Elemente

DIN 38406-E22 (März 1988)

Element	Wellenlänge [nm]	Untere Anwendungsgrenze [mg/kg]
Barium	233,527	1
Blei	220,353	4
Cadmium	228,802	0,2
Chrom	267,716	1
Eisen	238,204	2
Kobalt	228,616	1
Kupfer	324,754	1
Mangan	257,610	2
Phosphor	214,914	10
Zink	213,856	2

### 6.3.1.4 Bestimmung von Elementen im Sediment

#### 1. Metalle und Arsen

Sieben des homogenisierten, gefriergetrockneten Sedimentes, Vermischen der 40  $\mu\text{m}$ -Fraktion mit "Hoechst Wachs C", Verpressen zu Tabletten

Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA)

Untere Anwendungsgrenzen bei der Röntgenfluoreszenzanalyse von Sedimenten:

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

#### 2. Quecksilber

Sieben des homogenisierten, gefriergetrockneten Sedimentes, Aufschluß der 40  $\mu\text{m}$ -Fraktion nach DIN 38 414-S7 (Januar 1983)

Bestimmung mit AAS-Kaltdampftechnik

Untere Anwendungsgrenze: 0,1 mg/kg  $m_T$

### 6.3.1.5 Bestimmung von summarischen und organischen Gruppen-Meßgrößen in Schwebstoff und Sediment

#### 1. Phosphor, gesamt

analog DIN 38 405-D11-4 (Peroxodisulfat-Aufschluß) (Oktober 1983)

#### 2. Organischer Stickstoff

analog DEV H 11 (1. Lieferung, 1960)

#### 3. Organischer Kohlenstoff, gesamt (TOC)

analog DIN 38 409-H3 (Juni 1983)

#### 4. Flüchtiges, organisch gebundenes Halogen (POX)

DIN 38 414-S17 (November 1989)

Untere Anwendungsgrenze: 0,2 mg/kg  $m_T$

#### 5. Extrahierbares, organisch gebundenes Halogen (EOX)

DIN 38 414-S17 (November 1989)

Untere Anwendungsgrenze: 0,2 mg/kg  $m_T$

### 6.3.1.6 Bestimmung organischer Verbindungen in Schwebstoff und Sediment

#### 1. Probenvorbereitung

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

analog DIN 38 414-S17 (November 1989)

Ausblasen der leichtflüchtigen HKW mittels Stickstoff aus der mit Wasser verdünnten Probe

Adsorption an XAD-4-Harz, Elution mit 1. Diethylether und 2. Pentan

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

Verreiben der Probe mit wasserfreiem Natriumsulfat, Soxhlet-Extraktion mit Pentan, Einengen, clean-up mit TBA-Reagenz und Florisilsäulenchromatographie mit 1. i-Octan/Toluol (95/5) und 2. Hexan/Diethylether (1/1)

##### 1.3 Polychlorierte Biphenyle (PCB) und Tetrachlorbenzyltoluole (TCBT)

Soxhlet-Extraktion der gefriergetrockneten Probe mit Hexan, Einengen, clean-up mit Silbernitrat-Kieselgelsäulen-Chromatographie (Pentan als Elutionsmittel)

##### 1.4 Chlorphenole

Alkalische Hydrolyse der Probe bei pH = 12, Ansäuern mit HCl auf pH = 2. Anreicherung an XAD-2-Harz, Vortrennung an Kieselgel

## 1.5 Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK)

Soxhlet-Extraktion der homogenen, gefriergetrockneten und mit wasserfreiem Natriumsulfat verriebenen Probe mit Hexan, Vortrennung an Silicagel

Eluent: Hexan / Dichlormethan 1 : 1 (V/V)

HPLC: Gradientenelution

Säule: Nucleosil 5 µm PAH (150 x 3 mm)

Fluß: 0,5 ml/min, Temperatur: 20 °C

Fluoreszenzdetektion (Wellenlängenprogramm)

## 1.6 Polychlorierte Dibenzodioxine (PCDD) und Dibenzofurane (PCDF)

Trocknung der Gesamtprobe (Korngröße ca. ≤ 3mm) bei 65 °C, Zerkleinerung auf ca. 0,5 mm Korngröße, Versetzen mit <sup>13</sup>C-markiertem internen Standard, Soxhlet-Extraktion mit Toluol, Einengen, clean-up an Multikomponenten-, Aluminiumoxid- und Silbernitrat/Kieselgelsäule.

Voranalyse: GC-ECD

## 2. Einzelstoffbestimmung

Die Bestimmung der leicht- und schwerflüchtigen Halogenkohlenwasserstoffe, aromatischen Nitro- und Chlornitroverbindungen und Chlorphenole nach der Probenvorbereitung erfolgt analog den bei der Untersuchung von Wasserproben angeführten Verfahren. Die unteren Anwendungsgrenzen liegen um 1 bis 2 Größenordnungen höher.

Die Quantifizierung der PCB und TCBT erfolgt analog DIN 38 407-F2 (Manuskript für Entwurf, Januar 1990) durch Gaschromatographie mit ECD sowie

30 – 50 m SE 54 - Quarzkapillarsäule und

30 – 50 m DB 1701 - Quarzkapillarsäule.

Untere Anwendungsgrenze:

1 µg/kg m<sub>T</sub> pro Einzelsubstanz.

Die Quantifizierung der PCDD und PCDF erfolgt durch GC/MS. Die unteren Anwendungsgrenzen je Einzelstoff liegen je nach eingesetzter Probenmenge bei 0,3 bzw. 1 ng/kg m<sub>T</sub>.

### 6.3.1.7 Rückstandsuntersuchung in Rheinfischen

#### 1. Bestimmung der Organochlorverbindungen

##### 1.1 Probenvorbereitung:

Verreiben der zerkleinerten, homogenisierten Filetproben mit Natriumsulfat / Seesand, Soxhlet-Extraktion mit Petroleum / Aceton / Hexan / Ether (9 : 7,5 : 2,5 : 1), Fettabtrennung durch Aluminiumoxid-Säulenchromatographie mit n-Hexan, fraktionierte Kieselgel-Säulenchromatographie mit Petrolether (PCB, HCB, DDE) und Petrolether / Aceton (HCH, DDE, DDD, DDT, Heptachlor, Heptachlorepoxyd); Einengen und Aufnehmen der zwei Fraktionen in Isooctan.

#### 1.2 Gaschromatographische Bestimmung mit ECD sowie

50 m SE 54 - Quarzkapillarsäule und

50 m OV 1701 - Quarzkapillarsäule.

## 2. Schwermetallbestimmungen

### 2.1 Quecksilber mit AAS-Kaltdampftechnik

analog DIN 38 406-E12-3 (Juli 1980),

Vorbereitung: Aufschluß der homogenisierten Filetprobe unter sauren, oxidativen Bedingungen (2 Stunden / 110 °C).

### 2.2 Blei und Cadmium mit Graphitrohr-AAS

analog DIN 38 406-E6-3 (Mai 1981)

bzw. DIN 38 406-E19-3 (Juli 1980)

Vorbereitung: Königswasseraufschluß der homogenisierten Filetprobe (4 Stunden / 85 °C)

## 6.3.2 Biologische Untersuchungsmethoden

### 6.3.2.1 Gewässergüteklasse

Richtlinie für die Ermittlung der Gewässergüteklasse, Landesamt für Wasser und Abfall Nordrhein-Westfalen, Düsseldorf 1982, in Verbindung mit DIN 38 410 Teil 2

### 6.3.2.2 Phytoplankton

Direkte Zählung:

Invertoskopische Methode nach Utermöhl,

Chlorophyll-Fluoreszenz:

Turner-Fluorometer

### 6.3.2.3 Chlorophyll-a

DIN 38 412 - L 16 (Dezember 1985)

### 6.3.2.4 Sauerstoffproduktionspotential

DIN 38 412 - L 14 (September 1983)

### 6.3.2.5 Bakteriologische Untersuchungen

E.coli, coliforme Keime

DIN 38 411 - K 6 (Entwurf)

### 6.3.2.6 Fischtoxizität

Strömungsfischtest nach Juhnke (Juhnke & Besch 1971; Gewässer und Abwässer, H. 50/51, S. 107 - 114)

### 6.3.2.7 Daphnientoxizität

Dynamischer Daphnientest nach Knie (Knie 1978, Wasser und Boden 12, S. 310 - 312)

### 6.3.3 Radiologische Untersuchungsmethoden

Meßgröße	Untersuchungsmethode	Stand	Untere Anwendungsgrenze
<b>1. Oberflächenwasser</b>			
Gesamt- $\alpha$ -Aktivität	analog DIN 38 404 Teil C 14	Juni 1987	0,04 Bq/l
Rest- $\beta$ -Aktivität	analog DIN 38 404 Teil C 15	September 1987	0,11 Bq/l
Tritium	analog DIN 38 404 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 38 404 Teil C 16	April 1989	*
<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 Leit- stellen für die Überwachung der Umweltradioaktivität (“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 untere Anwendungsgrenze ist abhängig von der Meßgeometrie, der Meßzeit sowie von der Halbwertszeit der zu untersuchenden Radionuklide

## 6.4 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 Abwasserschwebstoffe; ausge dehnte 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 in sehr niedrigen Konzentrationen vorhanden oder gänzlich fehlend; Besiedlung vorwiegend durch Bakterien, Geißeltierchen und freilebende Wimpertierchen; Fische fehlen; bei starker toxischer Belastung biologische Verödung.

### Die Gütegliederung der Fließgewässer\*

Güteklasse	Grad der organischen Belastung	Saprobität (Saprobienstufe)	Saprobienindex	Chemische Meßgrößen		
				BSB <sub>5</sub> (mg/l)	NH <sub>4</sub> -N (mg/l)	O <sub>2</sub> -Minima (mg/l)
I	unbelastet bis sehr gering belastet	Oligosaprobie	1,0 – < 1,5	1	höchstens Spuren	> 8
I-II	gering belastet	oligo-beta mesosaprobe Übergangszone	1,5 – < 1,8	1 - 2	um 0,1	> 8
II	mäßig belastet	Beta mesosaprobie	1,8 – < 2,3	2 - 6	< 0,3	> 6
II-III	kritisch belastet	beta-alpha mesosaprobe Übergangszone	2,3 – < 2,7	5 - 10	< 1	> 4
III	stark verschmutzt	Alpha mesosaprobie	2,7 – < 3,2	7 - 13	0,5 bis mehrere mg/l	> 2
III-IV	sehr stark verschmutzt	alpha meso poly saprobe Übergangszone	3,2 – < 3,5	10 - 20	mehrere mg/l	< 2
IV	übermäßig verschmutzt	Polysaprobie	3,5 – < 4,0	> 15	mehrere mg/l	< 2

\* in Anlehnung an: LAWA (1976) „Die Gewässergütekarte der Bundesrepublik Deutschland“

Mit Beiträgen von: Dr. Jörg Alberti  
Ursula Baiersdorf  
Brigitte von Danwitz  
Prof. Dr. Günther Friedrich  
Karl-Josef Hesse  
Dr. Arnd Hälke  
Dr. Harald Irmer  
Wolfgang Kirchner

Dr. Heiner Klinger (LAF)  
Hans Klös  
Dr. Achim Knie  
Dr. Viktor Mertsch  
Peter Neumann  
Dr. Wolfgang Schiller  
Ludwig Steinberg (LAF)  
Dr. Hans-Dieter Stock  
Dr. Klaus Vogt

sowie den zahlreichen Mitarbeitern in Düsseldorf,  
in den Wasserkontrollstationen Bad Honnef und Kleve-Bimmen,  
auf dem Laborschiff „MAX PRÜSS“ und  
in Kirchhundem (LAF)

Adresse  
(LAF): Landesanstalt für Fischerei  
Nordrhein-Westfalen (LAF)  
Heinsberger Str. 53  
5942 Kirchhundem-Albaum  
Tel. (0 27 23) 77 90

Satz,  
Layout: Fachgebiet Kartographie, Reprotechnik des LWA

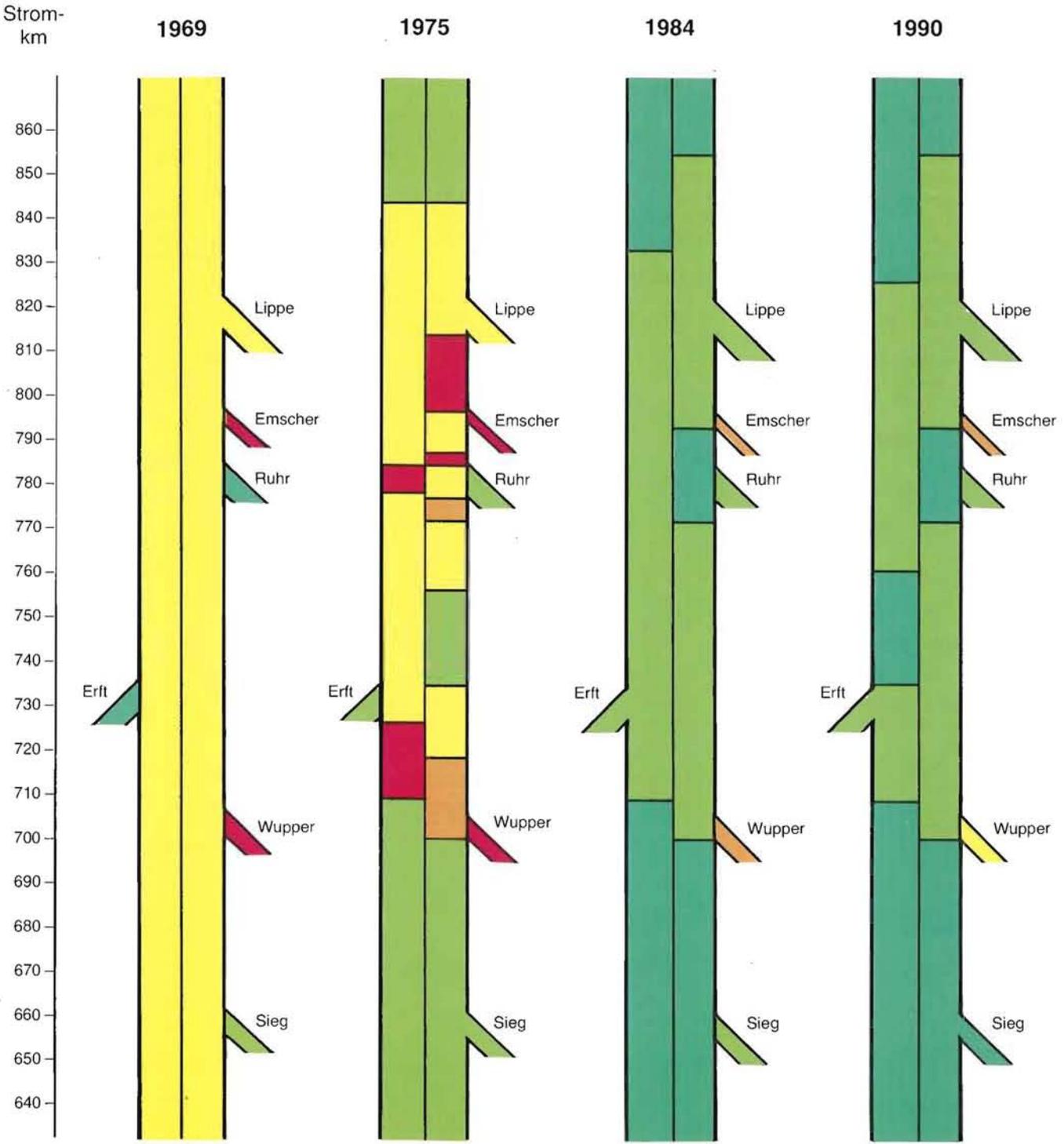
## Gewässergüteberichte und Vorläufer, Sonderberichte

Erscheinungsjahre:

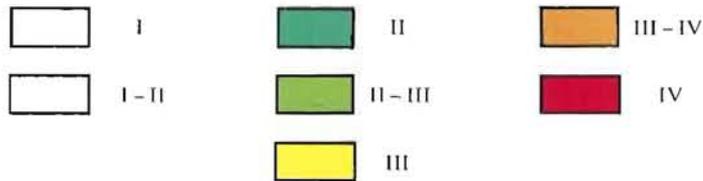
- 1972 – 1974: Mitteilungen der Landesanstalt für Gewässerkunde und Gewässerschutz:  
Ergebnisse der Gewässerüberwachung durch Wasserkontrollstationen und das Laborschiff „MAX PRÜSS“.  
Krefeld, 1/72 (1972) – 2/74 (1974)  
15 Ausgaben
- 1974 – 1979: Mitteilungen der Landesanstalt für Wasser und Abfall Nordrhein-Westfalen.  
Düsseldorf: LWA, 3/74 (1974) – Oktober 1978 (1979)  
11 Ausgaben
- 1979 – 1981: Mitteilungen des Landesamtes für Wasser und Abfall Nordrhein-Westfalen.  
Düsseldorf: LWA, November 1978 /1979) – Dezember 1980 (1981)  
3 Ausgaben
- ab 1982: Gewässergütebericht '81. Düsseldorf: LWA 1982  
Gewässergütebericht '82. Düsseldorf: LWA 1983  
Gewässergütebericht '83. Düsseldorf: LWA 1984  
Gewässergütebericht '84. Düsseldorf: LWA 1985  
Sedimentuntersuchungen in Fließgewässern, LWA-Schriftenreihe „Wasser und Abfall“  
Heft 41. Düsseldorf: LWA 1986  
LWA-Sonderbericht: Auswirkungen des Reaktorunfalls in Tschernobyl auf die Gewässer und  
die Trinkwasserversorgung in Nordrhein-Westfalen. Düsseldorf: LWA 1986. 10 S.  
Gewässergütebericht '85. Düsseldorf: LWA 1986  
LWA-Sonderbericht: Brand bei Sandoz und Folgen für den Rhein in NRW.  
Düsseldorf: LWA 1986. 13 S.  
Gewässergütebericht '86. Düsseldorf: LWA 1987  
Gewässergütebericht '87. Düsseldorf: LWA 1988  
Rheingütebericht NRW '88. Düsseldorf: LWA 1989  
Gewässergütebericht '89. Düsseldorf: LWA 1990

# Beilage: Rheingütebericht NRW '90

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



### Erläuterung der Güteklassen:



**Höchste 1990 im Rahmen der Trend- und intensivierten Gewässerüberwachung gemessene Konzentrationen an organischen Mikroverunreinigungen**

Parameter	Nr. der EG-Liste	Untere Anwendungsgrenze in µg/l	Rhein			Nebenflüsse						
			Süd	Mitte	Nord	Sieg	Wupper	Erfurt	Ruhr	Emscher	Lippe	
<b>Aliphatische Halogenkohlenwasserstoffe</b>												
1,2-Dichlorethan	59	5	—	—	—	—	—	—	—	—	5,1	—
Dichlormethan	62	1	—	—	1,1	—	3,0	—	—	—	3,9	2,4
Hexachlorbutadien	84	0,05	0,07	—	—	—	—	—	—	—	—	0,25
Pentachlorethan		0,01	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
1,1,1,2-Tetrachlorethan		0,01	0,34	—	0,14	0,13	—	—	—	—	—	—
1,1,1,2-Tetrachlorethan	110	0,01	0,02	—	—	0,41	—	—	—	—	—	0,08
Tetrachlorethan	111	0,05/0,1	0,25	0,1	0,14	0,20	1,5	0,1	0,2	5,3	0,87	—
Tetrachlormethan	13	0,05/0,1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,06
1,1,1-Trichlorethan	119	0,05/0,1	—	0,4	0,13	—	0,3	—	—	0,12	0,06	—
Trichlorethan	121	0,05/0,1	—	0,2	0,12	0,10	0,3	—	0,11	0,10	1,0	—
Trichlormethan	23	0,05/0,1	1,4	0,9	0,73	0,30	1,9	—	0,6	1,6	0,37	—
<b>Aromatische Halogenkohlenwasserstoffe</b>												
1,2-Dichlorbenzol	53	0,5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
1,3-Dichlorbenzol	54	0,5	—	0,5	—	—	—	—	—	—	—	—
1,4-Dichlorbenzol	55	0,5	—	—	—	—	0,8	—	—	—	—	—
1,2,3-Trichlorbenzol		0,1	0,16	—	—	—	0,2	—	—	—	—	—
1,2,4-Trichlorbenzol	118	0,1	—	0,3	—	—	—	—	—	—	—	—
1,3,5-Trichlorbenzol		0,1	—	—	—	0,21	—	—	—	—	—	0,13
<b>Nitro- und Chlornitroaromaten</b>												
2-Chlornitrobenzol	28	0,1	0,1	0,4	0,15	—	1,1	—	—	—	—	—
3-Chlornitrobenzol	29	0,1	—	0,2	—	—	—	—	—	—	—	—
4-Chlornitrobenzol	30	0,1	—	0,5	—	—	—	—	—	—	—	—
Nitrobenzol		0,5	—	—	1,0	—	—	—	—	—	—	—
2-Nitrotoluol		0,5	0,60	—	1,4	—	—	—	—	—	—	—
3-Nitrotoluol		0,5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
4-Nitrotoluol		0,5	0,63	0,5	—	—	0,9	—	—	—	—	—
Quintozen		0,05	0,06	—	—	—	—	—	—	—	—	—
<b>Aromatische Amine</b>												
Anilin		1	—	—	3,0	—	—	—	—	—	—	—
Chinolin		1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2-Chloranilin	17	1	—	—	—	—	2,3	—	—	10	—	—
3-Chloranilin	18	1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
4-Chloranilin	19	1	—	—	—	—	3,8	—	—	—	—	—
2-Chlor-4-nitroanilin		1	—	—	—	—	1,0	—	—	—	—	—
2-Chlor-p-toluidin	41	1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
3-Chlor-p-toluidin	42	1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
3-Chlor-o-toluidin	42	1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
5-Chlor-o-toluidin	42	1	—	—	2,5	—	—	—	—	—	—	1,5
2,4-Dichloranilin	52	1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2,5-Dichloranilin	52	1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
3,4-Dichloranilin	52	1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
N,N-Dimethylanilin		1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
N-Ethylanilin		1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
N-Methylanilin		1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
o-Toluidin		1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
m-Toluidin		1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
p-Toluidin		1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
3-Trifluormethylanilin		1	—	—	—	—	—	12,6	—	—	—	—
Trifluralin	124	1	—	—	—	—	—	1,0	—	—	—	—
<b>Chlorphenole</b>												
2-Chlorphenol	33	0,1	—	—	—	—	—	—	—	—	0,30	—
3-Chlorphenol	34	0,1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
4-Chlorphenol	35	0,1	—	0,20	—	—	0,13	—	—	0,60	0,10	—
2,3-Dichlorphenol		0,1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2,4-Dichlorphenol	64	0,1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2,5-Dichlorphenol		0,1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2,6-Dichlorphenol		0,1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
3,4-Dichlorphenol		0,1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
3,5-Dichlorphenol		0,1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Pentachlorphenol	102	0,1	0,11	0,10	0,15	0,10	0,20	0,10	0,40	1,4	0,13	—

Tabelle: Fortsetzung

Parameter	Nr. der EG-Liste	Untere Anwendungsgrenze in µg/l	Rhein			Nebenflüsse					
			Süd	Mitte	Nord	Sieg	Wupper	Erft	Ruhr	Emscher	Lippe
<b>Pestizide</b>											
<b>Halogenkohlenwasserstoffe</b>											
α-Endosulfan	76	0,05	0,14	–	–	–	–	–	–	–	–
β-Endosulfan	76	0,05	0,06	–	–	0,08	0,20	–	–	–	–
α-Hexachlorcyclohexan (HCH)	85	0,05	0,12	0,09	0,06	0,17	–	–	–	–	–
β-HCH	85	0,05	0,17	0,08	0,07	–	0,08	–	–	–	–
γ-HCH	85	0,05	0,21	0,06	–	–	0,05	0,07	–	–	–
δ-HCH	85	0,05	0,08	0,07	–	–	0,05	–	–	–	–
Telodrin		0,05	0,05	0,06	–	–	–	–	–	–	–
<b>Phenylharnstoffherbizide</b>											
Chloroxuron		0,05	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Chlortoluron		0,05	0,14	0,13	0,14	–	–	–	–	–	0,16
Diuron		0,05	0,08	0,14	0,10	0,13	0,83	0,24	0,18	–	0,31
Isoproturon		0,05	0,12	0,11	0,11	–	–	0,19	–	–	0,17
Linuron	88	0,05	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Metobromuron		0,05	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Metoxuron		0,05	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Monolinuron	95	0,05	–	–	–	–	–	–	–	–	–
<b>Triazine und Metaboliten</b>											
Atrazin		0,05	0,13	0,14	0,14	0,05	–	0,06	0,10	–	0,20
Cyanazin		0,05	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Desethylatrazin		0,05	–	0,07	–	–	0,21	–	0,13	–	–
Desisopropylatrazin		0,05	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Hexazinon		0,05	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Metamitron		0,05	–	0,42	0,19	–	–	–	–	–	–
Metribuzin		0,05	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Prometryn		0,05	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Propazin		0,05	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Sebutylazin		0,05	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Simazin	106	0,05	0,10	0,09	0,13	0,10	0,23	0,13	0,07	–	0,15
Terbutrin		0,05	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Terbutylazin		0,05	–	–	–	–	–	–	–	–	–
<b>Chloracetanilide</b>											
Metazachlor		0,05	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Metolachlor		0,05	–	–	–	–	–	–	–	–	–
<b>Benzthiazolylharnstoffe</b>											
Methabenzthiazuron		0,05	–	–	–	–	–	–	–	–	0,16
<b>Pyrimidine</b>											
Crimidin		0,05	–	–	–	–	–	–	–	–	–
<b>Carbamate</b>											
Propham		0,05	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Chlorpropham		0,05	–	–	–	–	–	–	–	–	–
<b>Uracile</b>											
Bromacil		0,05	–	–	–	–	–	–	–	–	–
<b>Pyridazine</b>											
Chloridazon		0,05	0,15	0,13	0,12	–	–	0,22	–	–	0,23
Norflurazon		0,1	0,17	–	–	–	–	–	–	–	–
<b>Benzothiadiazine</b>											
Bentazon		0,1	–	–	–	–	–	–	–	–	–

Tabelle: Fortsetzung

Parameter	Nr. der EG-Liste	Untere Anwendungsgrenze in µg/l	Rhein			Nebenflüsse					
			Süd	Mitte	Nord	Sieg	Wupper	Erfurt	Ruhr	Emscher	Lippe
<b>Phenoxyalkancarbonsäuren</b>											
2,4-D	45	0,1	–	–	–	–	–	–	–	–	–
2,4-DB		0,1	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Dichlorprop	69	0,1	0,27	0,27	0,29	–	–	–	–	–	–
Fenoprop		0,1	–	–	–	–	–	–	–	–	–
MCPA	90	0,1	–	–	–	–	–	–	–	–	–
MCPB		0,1	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Mecoprop	91	0,1	0,37	0,37	0,12	–	–	–	–	–	–
2,4,5-T	107	0,1	–	–	–	–	–	–	–	–	–
<b>Phosphorsäureester</b>											
Azinphosethyl	5	0,1	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Azinphosmethyl	6	0,1	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Demeton-S-methyl	47	0,1	–	–	–	0,15	–	–	–	–	–
Diazinon		0,1	–	–	–	0,37	–	–	–	–	–
Dichlorvos	70	0,1	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Disulfoton	75	0,1	–	–	–	0,10	0,1	–	–	–	–
Etrimphos		0,1	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Fenamiphos		0,1	–	–	–	–	2,0	–	–	–	–
Fenthion	81	0,1	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Isofenphos		0,1	–	–	–	–	25	–	–	–	–
Malathion	89	0,1	–	–	–	–	0,2	–	–	–	–
Parathionethyl	100	0,1	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Parathionmethyl	100	0,1	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Phosphorsäuretris-(2-chlorethyl)-ester		0,1	0,40	1,3	–	0,28	1,6	0,3	0,3	0,7	0,50
Phosphorsäuretri-n-butylester	114	0,1	0,34	0,4	3,8	0,13	0,6	0,2	0,6	3,9	0,80
Phosphorsäuretriethylester		0,1	–	0,3	–	–	4,0	–	0,2	3,7	–
Phosphorsäuretrimethylester		0,1	–	0,8	1,2	–	2,7	–	–	–	–
Phosphorsäuretri-n-propylester		0,1	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Triazophos	113	0,1	–	0,2	–	–	1,1	–	–	–	–
Trichlorfon	116	1	–	–	–	–	–	–	–	–	–
<b>Aromaten</b>											
Benzol	7	5	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Ethylbenzol	79	5	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Toluol	112	5	–	–	–	–	–	–	–	–	–
o-Xylol	129	5	–	–	–	–	–	–	–	–	–
m-Xylol	129	5	–	–	–	–	–	–	–	–	–
p-Xylol	129	5	–	–	–	–	–	–	–	–	–
<b>Sonstige Verbindungen</b>											
2,6-Di-tert.-butyl-p-kresol (BHT)		1	–	–	1,0	–	–	–	–	–	–
Isophoron		1	–	–	2,0	–	–	–	–	–	–

(– bedeutet „nicht über der unteren Anwendungsgrenze“, keine Eintragung bedeutet: die Substanz wurde 1990 nicht untersucht)