



Leichtflüchtige organische Verbindungen im Rhein

Ergebnisse der zeitnahen Gewässerüberwachung 2005-2007

LANUV-Fachbericht 8



Leichtflüchtige organische Verbindungen im Rhein

Ergebnisse der zeitnahen Gewässerüberwachung 2005-2007

LANUV-Fachbericht 8

Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz Nordrhein-Westfalen

Recklinghausen 2008



IMPRESSUM

Herausgeber	Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz Nordrhein-Westfalen (LANUV NRW) Leibnizstraße 10, 45659 Recklinghausen Telefon 02361-3050 Telefax 02361-3053215 E-Mail: poststelle@lanuv.nrw.de
Autoren	Dr. Dieter Busch, Thomas Gerke, Hans-Günter Willemsen (LANUV NRW)
Titelbild	Helga Friedrich (LANUV NRW)
ISSN	1864-3930 LANUV-Fachberichte
Informations- dienste:	Informationen und Daten aus NRW zu Natur, Umwelt und Verbraucherschutz unter • www.lanuv.nrw.de Aktuelle Luftqualitätswerte zusätzlich im • Telefonansagedienst (02 01) 1 97 00 • WDR-Videotext Tafeln 177 bis 179
Bereitschafts- dienst:	Nachrichtenbereitschaftszentrale des LANUV NRW (24-Std.-Dienst): Telefon (02 01) 71 44 88 Nachdruck – auch auszugsweise – ist nur unter Quellenangaben und Überlassung von Belegexemplaren nach vorheriger Zustimmung des Herausgebers gestattet.

Inhalt

Inhalt.....	3
1. Zeitnahe Gewässerüberwachung am Rhein.....	5
2. Entwicklung der Messprogramme und Auswertungsstrategien.....	7
3. Ausbau der Analytik und Intensivierung der Überwachung	8
3.1 Optimierung der Messtechnik.....	8
3.2 Messprogramm LSN	9
3.3 Querprofiluntersuchungen Max Prüss.....	9
3.4 "Rheinriegel"	9
3.5 Messstation Stürzelberg	10
4. Ergebnisse der zeitnahen Gewässerüberwachung	11
4.1 Ergänzende Nachweise leichtflüchtiger Substanzen zur routinemäßigen Gewässerüberwachung (Monitoring Wasserrahmenrichtlinie WRRL).....	11
4.2 Aufklärung und Reduktion von kontinuierlichen Belastungsquellen für MTBE	14
4.3 Belastungswellen im Rhein, Untersuchungszeitraum 01.01.2005 - 30.06.2007	15
5. Fazit.....	27

1. Zeitnahe Gewässerüberwachung am Rhein

Seit 1987 werden im Rahmen der zeitnahen Gewässerüberwachung rheinrelevante leichtflüchtige organische Verbindungen täglich gemessen und ausgewertet. Die Auswertung der Daten ergab, dass für diese Verbindungen ein temporäres, wellenartiges Auftreten im Rhein charakteristisch ist. Je nach Station werden jährlich bis über 2000 Einzelproben untersucht und zeitnah bewertet.

Die Probenahme erfolgt an fest eingerichteten Messstellen in Bad Honnef, Bad Godesberg, Düsseldorf-Flehe, Bimmen und in Lobith. Seit 2001 werden die deutsche Station Bimmen und die niederländische Station in Lobith gemeinsam als Internationale Messstation Bimmen-Lobith (IMBL) betrieben. Eine weitere linksrheinische Messstelle im Bereich Düsseldorf-Süd (Stürzelberg) ist Anfang 2008 in Betrieb genommen worden (Abb.1).

Ab einer Konzentration von 3 µg/l erfolgt über die Meldewege des internationalen Warn- und Alarmplanes Rhein (WAP) eine Information der Rheinanlieger. Interne Informationen über die Messergebnisse der Stationen im deutsch-niederländischen Grenzbereich werden bereits ab Konzentrationen von 1 µg/l auf Grund von deutsch-niederländischen Vereinbarungen an die Unterlieger (inkl. Trinkwasserversorgung) weitergegeben.

Aktuelle, stationsbezogene Daten der zeitnahen Gewässerüberwachung sind über die Internetseiten des LANUV (www.lanuv.nrw.de > Messwerte > Gewässergüte) einsehbar. Auch die Meldungen nach Warn- und Alarmplan Rhein werden im Internet veröffentlicht (www.lanuv.nrw.de > Umweltereignisse).

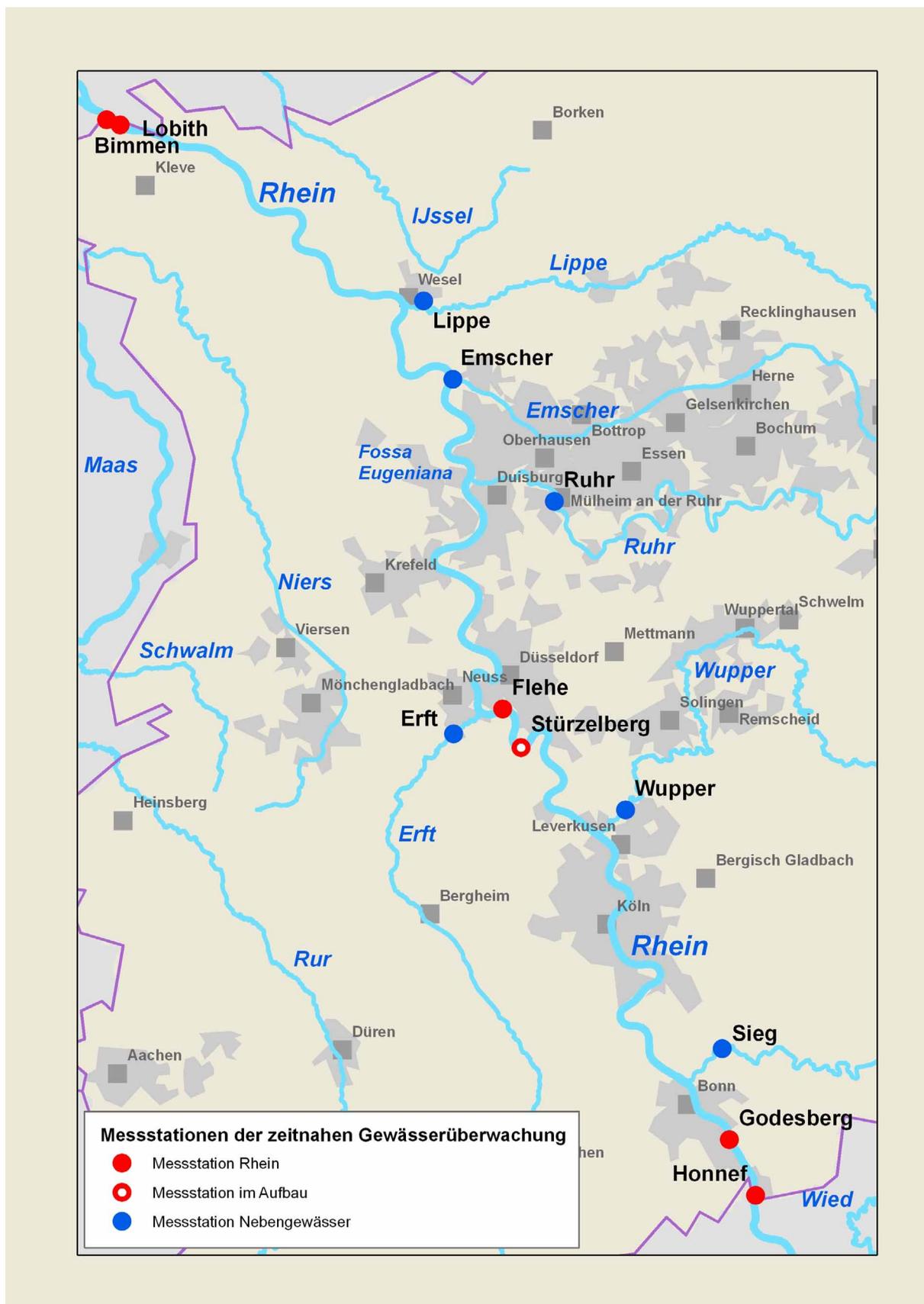


Abbildung 1: Lage der Messstationen für die zeitnahe Gewässerüberwachung in NRW

2. Entwicklung der Messprogramme und Auswertungsstrategien

Seit 1987 wurden Messtechnik und Analysenmethoden fortlaufend an den aktuellen Entwicklungsstand der Spurenanalytik angepasst. In den ersten Jahren erfolgte an allen Stationen eine Analyse von Stichproben. Hierbei wurde in Bad Honnef und Düsseldorf jeweils das rechte, in Bimmen das linke Rheinufer beprobt.

Aus den Mündungen der bedeutenden Nebenflüsse werden zusätzlich noch ein- oder mehrmals pro Woche Stichproben genommen und auf leichtflüchtige Substanzen hin untersucht.

Wenn die zu beurteilenden Umweltkontaminanten in stoßartigen Wellen vorliegen, ist eine Auswertung der Analysenergebnisse von Stichproben jedoch problematisch. Das Auftreten von kurzzeitigen Belastungen kann nur schwer erkannt werden - es sei denn, die Stichprobe wird gerade während der hohen Belastungsspitze einer durchlaufenden Welle entnommen. Bei Probenahmen in der ansteigenden oder abfallenden Konzentrationsflanke treten große Belastungswellen nicht so deutlich hervor und können nicht immer sicher von kleineren, für die zeitnahe Gewässerüberwachung nicht relevanten Belastungswellen unterschieden werden.

Hinzu kommt, dass bei Belastungswellen oft inhomogene Konzentrationsverteilungen im Querprofil vorliegen, so dass häufig nicht sicher beurteilt werden kann, ob das Maximum einer Welle überhaupt erfasst wurde und zu welchem Zeitpunkt das Maximum der Welle die Station passiert hat.

Als Verbesserung der Analysentechnik werden seit 2001 an der linksrheinischen Station Bimmen die leichtflüchtigen Substanzen mit einem vollautomatisch arbeitenden Purge&Trap-GC/MS in Stichproben (Vier-Stunden-Takt) aus einer Rheinwasser-Leitung analysiert. Mit dieser Technik konnten die häufig auftretenden kurzfristigen Belastungen des Rheins über wenige Stunden mit einer oder mehreren Substanzen besser erkannt und beurteilt werden. Frachtschätzungen für auftretende Wellen ergeben (bei Spitzenkonzentrationen von bis zu 70 µg/l) eingetragene Stoffmengen von einigen hundert Kilogramm bis zu 3 Tonnen.

Am niederländischen (rechten) Ufer in Lobith wurde bis 2004 ein GC mit einem FID eingesetzt, das ausschließlich 12-Stunden-Mischproben analysieren konnte. Die Spitzenkonzentrationen wurden in den Mischproben stark nivelliert. Die Messwerte des zudem wesentlich unempfindlicheren Systems waren damit nur unbefriedigend mit denen aus Bimmen zu vergleichen.

3. Ausbau der Analytik und Intensivierung der Überwachung

Seit 2003 wurde die Überwachung der leichtflüchtigen Substanzen intensiviert, um die Herkunft der Wellen näher einzugrenzen und um ihre Ausbreitungen im Längs- und Querprofil des Rheines aufzuklären. Diese Daten ermöglichen Rückschlüsse auf die Entstehung der Belastungen.

3.1 Optimierung der Messtechnik

Im Frühjahr 2004 wurde in **Lobith** ein gasdichter Probenehmer installiert, der das Wasser in Spritzen ohne Luftpolster sammeln kann. Seitdem werden dort ebenfalls Stichproben im Vier-Stunden-Takt genommen und am folgenden Tag im Labor in Bimmen analysiert. Die Messwerte aus Lobith und Bimmen können seitdem gut zusammen ausgewertet werden.

Verbesserungen der Messtechnik wurden auch an den anderen Stationen vorgenommen:

Bad Honnef: Im Herbst 2004 wurde ein Probenehmer installiert, der vollautomatische Messungen im 4-Stunden-Takt wie in Bimmen ermöglicht.

Düsseldorf-Flehe: Im Sommer 2005 wurde in der Station ein Probenehmer wie in Lobith installiert und das Labor in Düsseldorf mit einem Autosampler ausgestattet.

Messtechnisch wurde die Analytik der Labore in Bad Honnef und Düsseldorf auf Purge&Trap-GC/MS umgestellt. Somit ist eine einheitliche Überwachung zumindest am rechten Rheinufer möglich.

Mit dem Verfahren können weitere mittel- und unpolare Substanzen erkannt werden. Die Massenspektrometer werden im Fullscan-Modus betrieben, so dass auch unerwartete - nicht kalibrierte - Substanzen erfasst und identifiziert werden können.

Mit den in allen drei Laboren parallel ausgeführten zusätzlichen Analysen nach Anreicherung an einer Festphase (SPE-GC/MS) konnten für keine der schwerer flüchtigen Substanzen Belastungswellen nachgewiesen werden, deren Konzentrationsverläufe parallel zu den von Wellen der leichtflüchtigen Komponenten verlaufen. Beide Substanzgruppen werden somit vermutlich unabhängig voneinander eingetragen.

3.2 Messprogramm LSN

In 2003 startete das LSN-Programm (Leichtflüchtige Substanzen im Niederrhein). Hierbei wird der Rhein drei- oder viermal pro Woche an verschiedenen Messstellen unterhalb von Duisburg beprobt. Auf der Fähre Orsoy wird ein Querprofil (Stichproben links, rechts und in der Strommitte) gezogen. Zusammen mit ufernahen Stichproben aus Götterswickerhamm, Buderich, Wesel, Xanten und Rees entsteht so ein gutes Bild über die aktuelle Belastungssituation im Längs- und Querprofil dieses Rheinabschnittes.

Vorliegende Wellen können mit diesen Daten schon vor dem Erreichen der deutsch-niederländischen Grenze detektiert werden. Die Intervalle der automatischen Messungen in Bimmen können dann bei auffälligen Befunden verkürzt werden, um das Längsprofil der Wellen genauer zu erfassen.

Zusätzlich wurden die Boote der Wasserschutzpolizei am Niederrhein mit geeigneten Flaschen und Gerätschaften zur Probenahme ausgestattet. Bei Bedarf können von diesen Booten aus Proben im Querprofil des Rheins bei Duisburg, Wesel und Emmerich genommen werden.

3.3 Querprofiluntersuchungen Max Prüss

Zur Erhebung der Variabilität von Belastungszuständen wurden von 2003-2006 in mehrwöchigen Abständen Querprofile aus dem nordrhein-westfälischen Rheinabschnitt im Abstand von etwa 25 km, jeweils links, rechts und in der Strommitte, mit dem Laborschiff Max Prüss genommen.

Wurden dabei Belastungswellen erfasst, konnten teilweise beträchtliche Konzentrationsgefälle in den Querprofilen von den Ufern zur Strommitte hin und umgekehrt beobachtet werden.

3.4 "Rheinriegel"

Bei drei sehr aufwändigen Aktionen wurden von der Max Prüss, Booten der Wasserschutzpolizei (WSP) und des Wasser- und Schifffahrtsamtes jeweils eine Woche lang im Abstand von vier Stunden (rund um die Uhr) Querprofilproben bei Köln, Düsseldorf und Duisburg genommen und analysiert. Zusätzlich führte die WSP eine Befragung der Besatzung jedes Tankschiffs nach den letzten Frachten durch.

Überraschend konnte bei den „Rheinriegel“-Messzyklen keine der sonst regelmäßig im Rhein auftretenden Belastungswellen mit leichtflüchtigen Substanzen nachgewiesen werden.

Wahrscheinlich führte die polizeiliche Befragung der Besatzung der Tankschiffe auch zur Einstellung der vermuteten Einleitungsaktivitäten und somit zum Verschwinden der stoßartigen Belastungen im Rhein. Die WSP war zwar sehr zufrieden mit dieser „präventiven“ Maßnahme, die erhofften Erkenntnisse über den Verlauf von Schadstoffwellen blieben aber aus. Kurze Zeit nach den Messzyklen traten die bekannten Wellen wieder wie zuvor auf.

3.5 Messstation Stürzelberg

Mit der kontinuierlichen Überwachung in Bad Honnef, Düsseldorf und in der IMBL ist eine Bilanzierung von Belastungswellen am rechten Ufer des nordrhein-westfälischen Rheinabschnitts möglich. Trotzdem konnten (auch nach der Inbetriebnahme der Probenahmestation in Bad Godesberg in 2006) linksrheinische Belastungen aus dem Raum Wesseling/Godorf, Köln, Dormagen bis zur deutsch-niederländischen Grenze unbemerkt bleiben. Mit der Anfang 2008 in Betrieb genommenen neuen Messstation Dormagen-Stürzelberg gegenüber von Düsseldorf wurde das Überwachungsnetz deutlich enger geknüpft.

4. Ergebnisse der zeitnahen Gewässerüberwachung

4.1 Ergänzende Nachweise leichtflüchtiger Substanzen zur routinemäßigen Gewässerüberwachung (Monitoring Wasserrahmenrichtlinie WRRL)

Durch die hohe Überwachungsichte des zeitnahen Gewässerüberwachungssystems wird ein Nachweis der nur zeitweilig in Wellen auftretenden Stoffe sichergestellt. So konnte z.B. in 2006, ergänzend zu den Ergebnissen des vierwöchig stattfindenden Überblicksmonitorings für die WRRL, das Vorkommen von weiteren 22 leichtflüchtigen Stoffen belegt werden.

Vierzehn dieser Stoffe waren in den (vierwöchigen) Proben des Überblicksmonitoring nicht nachweisbar (Tabelle 1a). Der zusätzliche Nachweis **an allen Rheinstationen** gelang für o-Xylol, Tetrachlorethen und 1,2-Dichlorpropan. **An Einzelstationen** konnten Benzol, Trichlorethen, Tetrachlormethan, 1,2-Dichlorethan, 1,2-Dichlorbenzol, 1,3-Dichlorbenzol, 1,4-Dichlorbenzol sowie m-Xylol und p-Xylol zusätzlich nachgewiesen werden.

Zusätzlich gelang durch die angewandten Full-Screeningmethoden ein Nachweis von weiteren 10 organischen Verbindungen, die bisher nicht Bestandteil des routinemäßigen Überblicksmonitorings waren (Tab. 1 b).

Tabelle 1 a: Nachgewiesene Stoffe bei der zeitnahen Überwachung, die beim routinemäßigen Monitoring nicht nachweisbar waren.

Stoff-Nr.	Stoff	Bad Honnef		Bad Godesberg		Düsseldorf-Flehe		Bimmen		Lobith	
		Prozent	Max µg/l	Prozent	Max µg/l	Prozent	Max µg/l	Prozent	Max µg/l	Prozent	Max µg/l
2002	Tetrachlormethan	4	0,06	20	0,05	1	0,07	0		11	0,05
2005	1,2-Dichlorethan	0	0,63	0		12	4,07	9	9,6	11	12
2020	Trichlorethen	25	0,07	23	0,06	< 0,5	0,07	0	-	0	-
2021	Tetrachlorethen	2	0,08	3	0,08	9	0,18	< 0,5	0,06	2	0,08
2025	1,2-Dichlorpropan	0	-	0	-	< 0,5	0,64	< 0,5	0,06	< 0,5	0,13
2048	Benzol	1	0,26	0	-	4	1,06	14	14,3	22	
2049	Methyl-tert-butylether (MTBE)	96	7,0	100	0,41	100	18,4	100	12,6	100	15
2051	1,2-Dichlorbenzol	0	0,07	0	-	1	0,14	< 0,5	0,27	< 0,5	0,22
2052	1,3-Dichlorbenzol	0	-	0	-	1	0,10	0	-	0	-
2053	1,4-Dichlorbenzol	4	0,05	0	-	1	0,08	0	-	0	-
2400	Toluol	6	4,7	1	0,19	4	4,51	7	7,28	8	10,3
2410	o-Xylol	2	0,72	1	0,13	1	4,64	3	4,01	3	2,15
2896	Summe m-Xylol und p-Xylol	25	1,55	23	0,06	4	10	5	1,54	6	1,98
2811	Ethy-tert-Butylether (ETBE)	79	23,0	81	22,0	46	8,99	53	17	67	60
100	Prozentanteil positiver Befunde >80%	m- und p-Xylol		Stoff wurde auch im Überblicksmonitoring untersucht							
63	Prozentanteil positiver Befunde >40%	Trichlormethan		Stoff wurde nicht im Überblicksmonitoring untersucht							

Tabelle 1 b: Zusätzlich nachgewiesene Stoffe, ggf. ab 2007 im Routinemonitoring

Stoff-Nr.	Stoff	Bad Honnef		Bad Godesberg		Düsseldorf-Flehe		Bimmen		Lobith	
		Prozent	Max µg/l	Prozent	Max µg/l	Prozent	Max µg/l	Prozent	Max µg/l	Prozent	Max µg/l
2001	Trichlormethan	1	0,11	0	--	< 0,5	0,18	1	0,28	1	4,0
2028	cis-1,2-Dichlorethen	0	--	3	0,23	0	--	0	--	< 0,5	6,09
2356	Styrol	1	0,10	0	--	2	1,2	2	2,53	3	0,51
2415	Ethylbenzol	6	0,46	12	0,05	< 0,5	2,77	1	1,60	1	0,16
2416	n-Propylbenzol	12	0,09	11	0,08	1	0,24	< 0,5	0,10	0	-
2417	Isopropylbenzol (Cumol)	9	0,07	6	0,06	1	0,84	2	2,7	3	2,2
2632	Methylisothiocyanat	0	--	0	--	5	0,26*	0	--	0	-
2846	Diisopropylether	7	0,06	6	0,05	< 0,5	0,06	1	0,91	1	0,35
2848	Cyclohexan	43	0,39	45	0,24	5	0,28	3	0,57	3	0,32
NoNum	tert-Amylmethylether (TAME)	7	0,07	2	0,06	1	0,22	8	0,16	8	0,13

100 Prozentanteil positiver Befunde >80%

m- und p-Xylol

Stoff wurde auch im Überblicksmonitoring untersucht

63 Prozentanteil positiver Befunde >40%

Trichlormethan

Stoff wurde nicht im Überblicksmonitoring untersucht

*Errata: Wegen eines Druckfehlers wurde der ursprüngliche Wert (2,96) am 23.10.08 korrigiert.

4.2 Aufklärung und Reduktion von kontinuierlichen Belastungsquellen für MTBE

Methyl-tert-butylether (MTBE) und Ethyl-tert-butylether (ETBE) dienen als Benzinadditiv zur Erhöhung der Klopfestigkeit. Handelsüblichem Superbenzin sind etwa 10 % dieser Additive zugesetzt. Daher ist MTBE mit einer Produktionsmenge von ca. 3 Mio. Jahrestonnen eine der am häufigsten produzierten organischen Chemikalien in der EU. Ein großer Anteil dieser MTBE-Produktion wird als Reinsubstanz oder als Benzin-Zusatzstoff auf dem Rhein transportiert. Aktuell werden immer größere MTBE-Anteile durch ETBE-Anteile im Treibstoff ersetzt.

Seit 2001 können in zunehmender Häufigkeit immer wieder kurzfristige Belastungswellen mit MTBE im Rhein festgestellt werden. Die seit 2004 intensivierte Ursachenermittlung ergab, dass die in NRW im Rhein nachweisbare MTBE-Belastung aus einer zufließenden Vorbelastung von etwa 0,1 µg/l, einem kontinuierlichen Eintrag in NRW (Grundbelastung an der deutsch-niederländischen Grenze etwa 0,2-0,3 µg/l) und im Wesentlichen aus diskontinuierlichen, kurzfristigen Belastungswellen mit Spitzenwerten um 70 µg/l besteht.

Ein großer Chemieproduzent und ein petrochemischer Betrieb im Raum Köln konnten mittlerweile als kontinuierliche MTBE-Emittenten ermittelt werden. Behördliche Verhandlungen mit den Einleitern führten zu einer Reduzierung der Einleitungsmengen.

In 2005 erreichten die MTBE-Konzentrationen in den Abwässern des Chemieproduzenten noch Maximalwerte von 1600 µg/l, entsprechend einer Spitzentagesfracht an MTBE von ca. 200 kg. Von Januar bis August 2006 waren nur noch durchschnittliche MTBE-Belastungen des Abwassers von 260 µg/l mit einer maximalen Tagesfracht von 68 kg feststellbar.

Von Januar bis Juli 2007 wurden durchschnittliche MTBE-Konzentrationen von 36 µg/l ermittelt (13 Werte; <1 – 85 µg/l). Somit ergab sich eine Absenkung der emittierten MTBE-Tagesfrachten auf ca. 10 kg/d. Die durch die Petrochemie verursachten Tagesfrachten liegen aktuell bei 1-3 kg/d.

4.3 Belastungswellen im Rhein, Untersuchungszeitraum 01.01.2005 - 30.06.2007

Die Ergebnisse der zeitnahen Überwachung belegen für den nordrhein-westfälischen Niederrhein das Auftreten einer Vielzahl von Belastungswellen mit leichtflüchtigen organischen Verbindungen (Abb. 2). Im Jahr 2005 wurden 94 und im Folgejahr 109 Belastungswellen mit Konzentrationen von Einzelstoffen über 1 µg/l nachgewiesen. In Zusammenarbeit mit der WSP wird jeweils versucht, die Verursacher der Wellen mit stofflichen Konzentrationen über 3 µg/l zu ermitteln.

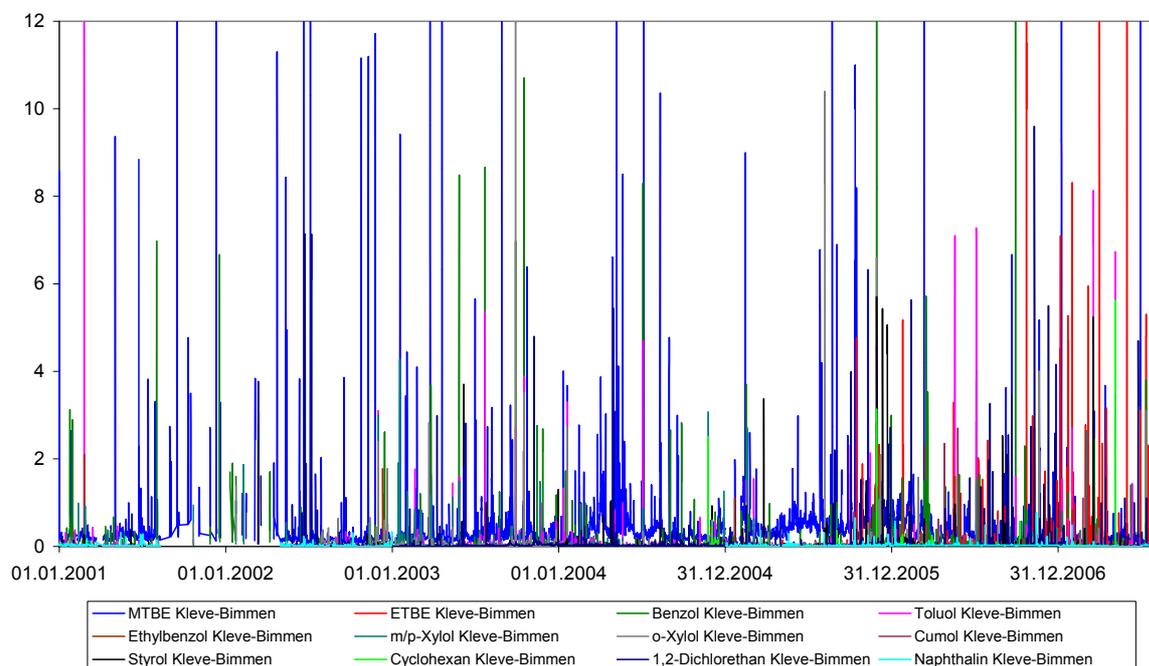


Abbildung 2: Zusammenfassende Darstellung von Schadstoffwellen aus verschiedenen leichtflüchtigen Substanzen an der Station Bimmen. Angabe der Konzentrationen in µg/l.

Bei den auftretenden temporären Konzentrationserhöhungen kann es sich sowohl um Belastungswellen aus Einzelsubstanzen als auch um stoffliche Gemische von bis zu acht Einzelstoffen handeln.

Besonders häufig, meist nur für einige Stunden, treten Wellen von Methyl-tert-butylether (MTBE), Ethyl-tert-butylether (ETBE), Benzol, 1,2-Dichlorethan, Toluol und Xylol auf. Die mittleren Konzentrationen der prioritären, krebserregenden Verbindungen Benzol und 1,2-Dichlorethan liegen aber meist unter den von der EU festgelegten Grenzwerten für die mittlere Belastung von 10 µg/l.

Mit den Ergebnissen der verbesserten Messprogramme können Belastungswellen gut detektiert und verfolgt werden. Abb. 3 zeigt den Verlauf einer in den frühen Morgenstunden des 24.12.2006 in Bad Honnef detektierten, also stromaufwärts von NRW verursachten MTBE-Welle (blau). Diese Welle passierte am 25.12.2006 die Messstation Düsseldorf-Flehe (grün) und erreichte am 26.12. beide Messstationen der IMLB (rot, violett).

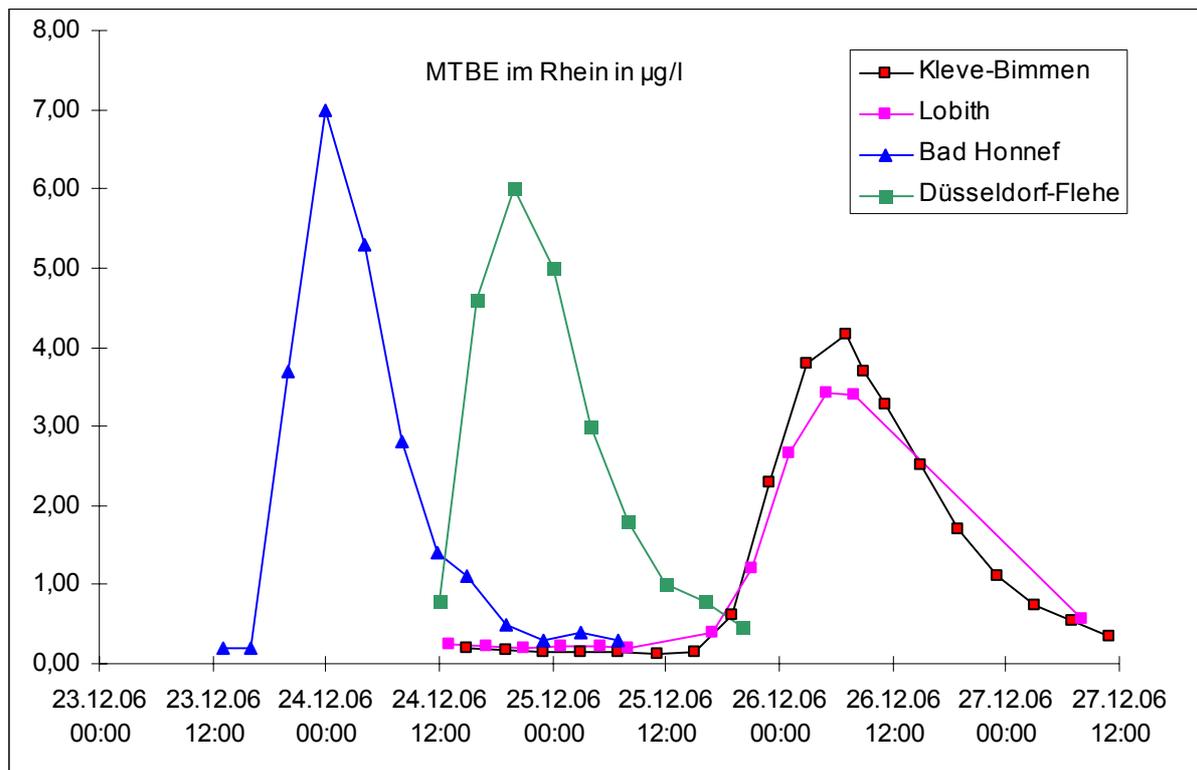


Abbildung 3: Verfolgung von Schadstoffwellen anhand von Daten des Messprogrammes. Rheinpassage einer mittleren MTBE-Welle im Dezember 2006 in der nordrhein-westfälischen Fließstrecke.

Durch Verdünnungseffekte sanken die MTBE-Konzentrationen der Belastungswelle innerhalb der zweitägigen Passage ab, waren aber an der deutsch-niederländischen Grenze immer noch deutlich nachweisbar.

In Tab. 2 sind alle im Zeitraum vom 01.01.2005 bis zum 30.06.2007 bei der zeitnahen Gewässerüberwachung entdeckten Wellen mit Spitzenkonzentrationen der Hauptkomponenten von mehr als 1 µg/l zusammengestellt.

Unter "Messstelle" ist diejenige Messstation genannt, an der die maximale Konzentration der Hauptkomponente gemessen wurde. Das ist in aller Regel auch die Messstelle, an der eine

Welle zuerst detektiert wurde. Das gilt insbesondere für Bad Honnef/Bad Godesberg und Düsseldorf (D-Flehe). Wenn die maximale Konzentration in Lobith oder Bimmen (IMBL) gemessen wurde, können geringere Messwerte für die Messstellen des LSN-Programms vorliegen, anhand derer die Bedeutung einer Welle zunächst nicht zu erkennen war. Nur wenige Belastungen wurden, entsprechend der niedrigen Probenahmefrequenz, zuerst an den beiden zusätzlichen Rückstellstationen X21 (Leverkusen, km 699 rechts), Sachtleben (Duisburg-Homberg, km 779 links) oder bei den Querprofilmessungen (QP) erkannt.

Die Jahresübersichten (Tab.2) zeigen je rund 100 Belastungsstöße mit Spitzenkonzentrationen der Hauptkomponenten von über 1 µg/l. Knapp zwei Drittel davon wurden unterhalb von Düsseldorf detektiert. Wenige, aber intensive Wellen, hauptsächlich von MTBE und ETBE, haben ihren Ursprung stromaufwärts von Nordrhein-Westfalen.

In Tabelle 3 sind für die Belastungswellen aus der ersten Jahreshälfte 2007 die Konzentrationen der Hauptkomponenten und, bei Substanzgemischen, auch die der Begleitsubstanzen zusammengestellt.

Auffallend ist, dass MTBE und ETBE in den Wellen häufiger als Einzelsubstanzen oder miteinander gemischt auftreten, während die anderen leichtflüchtigen Substanzen seltener mit MTBE/ETBE vergesellschaftet sind.

Tabelle 2 : Auftreten von Belastungswellen mit leichtflüchtigen organischen Schadstoffen im Rhein im Berichtszeitraum 2005-2007.
Zuordnung der Wellen zu den Stationen, wo, jeweils stromaufwärts gerichtet, der Erstdnachweis der Welle erfolgte. Aufgeführt sind Wellen mit Spitzenkonzentrationen der Hauptkomponenten $\geq 1 \mu\text{g/l}$.

2005	Hauptkomponente	Honnef/ Godesberg	D- Flehe	IMBL	Andere Stationen	MP- LSN	Quer- Profile	Gesamt
	MTBE	8	7	20	1	10	2	48
	Benzol		1	7		2	1	11
	DCE			7				7
	ETBE	3	1	2				6
	o-Xylol			3	1	1		5
	Toluol			5				5
	Summe m- und p-Xylol			2			1	3
	Styrol			3				3
	Cumol			2				2
	Ethylbenzol			1				1
	Trichlorethen			1				1
	Trichlormethan		1					1
	Trimethylbenzole			1				1
	Gesamt	11	10	54	2	13	4	94

2006	Hauptkomponente	Honnef/ Godesberg	D- Flehe	IMBL	Andere Stationen	MP- LSN	Quer- Profile	Gesamt
	MTBE	6	15	12		1		34
	ETBE	5	5	8		1		19
	DCE	1	2	14		1		18
	Benzol	1	2	12		1		16
	Toluol	1	1	2		1		5
	Summe m- und p-Xylol	1	2	1				4
	Naphthalin			2		2		4
	Cumol			3				3
	o-Xylol			3				3
	Styrol		1	1				2
	Trichlormethan			1				1
	Gesamt	15	28	59		7		109

2007	Hauptkomponente	Honnef/ Godesberg	D- Flehe	IMBL	Andere Stationen	MP- LSN	Quer- Profile	Gesamt
bis	ETBE	4		12	1	2		19
30.6.	MTBE	6	1	5				12
	Toluol		1	4				5
	Benzol		2			1		3
	DCE			3				3
	Cumol			1				1
	Cyclohexan		1					1
	Ethylbenzol		1					1
	Summe m- und p-Xylol			1				1
	Gesamt	10	6	26	1	3		46

Tabelle 3: Spitzenkonzentrationen der Belastungswellen mit Hauptkomponenten $\geq 1 \mu\text{g/l}$; 1.1.2007 bis 30.6.2007

Lage	Messstelle	Zeitpunkt	Hauptkomponente & Begleitsubstanzen	MTBE	ETBE	1,2,4-Trimethylbenzol	1,2-Dichlorethan	3-Ethyltoluol	Benzol	Cumol	Cyclohexan	Ethylbenzol	Summe m- und p-Xylol	Naphthalin	o-Xylol	Styrol	Toluol	Trichlorethen	Trichlormethan
INGO	Leverkusen	02.01.2007 14:00	ETBE		16,0														
DD	Düsseldorf-Flehe	04.01.2007 20:00	Ethylbenzol; m/p-Xylol; 3-Ethyltoluol; o-Xylol; Styrol; Toluol					0,6		0,1		2,0	1,4		0,5		0,1		
IMBL	Kleve-Bimmen	04.01.2007 23:00	ETBE		7,1														
BB	Bad Godesberg	05.01.2007 08:45	MTBE	22,0															
IMBL	Kleve-Bimmen	08.01.2007 11:00	MTBE	1,3															
IMBL	Kleve-Bimmen	08.01.2007 23:00	Toluol; MTBE; m/p-Xylol; Benzol; Ethylbenzol; Cyclohexan	1,2		0,3			0,3		0,1	0,3	0,8		0,3		1,5		
DD	Düsseldorf-Flehe	18.01.2007 20:00	MTBE	4,6															
IMBL	Kleve-Bimmen	19.01.2007 03:00	ETBE		1,8														
IMBL	Kleve-Bimmen	21.01.2007 07:00	ETBE		5,3														
IMBL	Lobith	22.01.2007 13:00	ETBE; MTBE; Benzol; Toluol	2,9	6,2				1,6									0,8	
IMBL	Kleve-Bimmen	30.01.2007 03:00	Toluol; Ethylbenzol; Naphthalin; m/p-Xylol; o-Xylol; Benzol						0,2			0,8	0,4	0,5	0,4	0,3	2,7		
IMBL	Lobith	30.01.2007 21:00	ETBE		10,5														
IMBL	Kleve-Bimmen	01.02.2007 23:00	ETBE		1,7														
BB	Bad Honnef	02.02.2007 22:00	ETBE		14,5														
IMBL	Kleve-Bimmen	06.02.2007 13:00	MTBE	1,1															
IMBL	Kleve-Bimmen	23.02.2007 08:00	Cumol							1,1									
IMBL	Lobith	01.03.2007 05:00	ETBE		4,4														
IMBL	Kleve-Bimmen	03.03.2007 03:00	m/p-Xylol										2,6						
IMBL	Kleve-Bimmen	06.03.2007 19:00	ETBE		5,9														
IMBL	Lobith	09.03.2007 05:00	ETBE		2,4														
IMBL	Kleve-Bimmen	18.03.2007 07:00	Toluol; Styrol; m/p-Xylol; 1,2,4-Trimethylbenzol; o-Xylol; Ethylbenzol; Benzol; Cyclohexan			1,3			0,2	0,1	0,1	0,4	4,2		1,0	5,2	8,1		

Tabelle 3 Fortsetzung: Spitzenkonzentrationen der Belastungswellen mit Hauptkomponenten $\geq 1 \mu\text{g/l}$; 1.1.2007 bis 30.6.2007

Lage	Messstelle	Zeitpunkt	Hauptkomponente & Begleitsubstanzen	MTBE	ETBE	1,2,4-Trimethylbenzol	1,2-Dichlorethan	3-Ethyltoluol	Benzol	Cumol	Cyclohexan	Ethylbenzol	Summe m- und p-Xylol	Naphthalin	o-Xylol	Styrol	Toluol	Trichlorethen	Trichlormethan
IMBL	Kleve-Bimmen	20.03.2007 11:00	MTBE; Benzol	3,1					2,4										
LSN	Orsoy	26.03.2007 07:18	Benzol						2,7										
LSN	Rees	28.03.2007 10:41	ETBE		2,4														
IMBL	Kleve-Bimmen	31.03.2007 10:15	ETBE		14,6														
BB	Bad Honnef	04.04.2007 15:00	ETBE		12,0														
BB	Bad Honnef	12.04.2007 06:00	ETBE; Butylacetat; Toluol; o-Xylol; m/p-Xylol; Styrol; Ethylbenzol; Benzol		2,1				0,1		0,1	0,1	0,3		0,8	0,1	1,0		
IMBL	Kleve-Bimmen	12.04.2007 19:00	DCE				1,6												
IMBL	Kleve-Bimmen	12.04.2007 23:00	MTBE	3,7															
IMBL	Lobith	16.04.2007 05:00	ETBE		3,2														
BB	Bad Honnef	29.04.2007 00:00	MTBE	3,2															
BB	Bad Honnef	02.05.2007 11:00	MTBE	1,8															
DD	Düsseldorf-Flehe	04.05.2007 00:00	Cyclohexan; 1,2,4-Trimethylbenzol; Cumol			1,0				0,1	7,1								
DD	Düsseldorf-Flehe	04.05.2007 04:00	Benzol; o-Xylol; ETBE; MTBE	1,0	1,5				4,7						2,0				
DD	Düsseldorf-Flehe	04.05.2007 04:00	Toluol; Styrol; Ethylbenzol									0,1	0,7			3,5	6,2		
BB	Bad Honnef	11.05.2007 03:00	ETBE		2,5														
BB	Bad Honnef	15.05.2007 23:40	MTBE	1,8															
BB	Bad Honnef	21.05.2007 15:00	MTBE	1,0															
BB	Bad Honnef	23.05.2007 15:00	MTBE	1,4															
IMBL	Lobith	26.05.2007 09:00	DCE				1,3												
IMBL	Kleve-Bimmen	30.05.2007 19:00	ETBE		19,4														
DD	Düsseldorf-Flehe	07.06.2007 08:00	Benzol						9,6										
IMBL	Lobith	11.06.2007 01:00	Toluol														1,5		
IMBL	Kleve-Bimmen	24.06.2007 08:55	DCE				4,7												
IMBL	Kleve-Bimmen	29.06.2007 07:00	MTBE	30,6															
LSN	Rees	29.06.2007 09:08	ETBE		4,0														

In Abb. 4 sind am Beispiel von zwei Benzolwellen aus dem Oktober 2006 typische Konzentrationsverläufe von Wellen leichtflüchtiger organischer Substanzen an der deutsch-niederländischen Grenze dargestellt. Die sehr schnell ansteigenden und wieder abfallenden Konzentrationen deuten darauf hin, dass diese Materialien in größeren Mengen direkt und über einen kurzen Zeitraum in den Rhein gelangt sind.

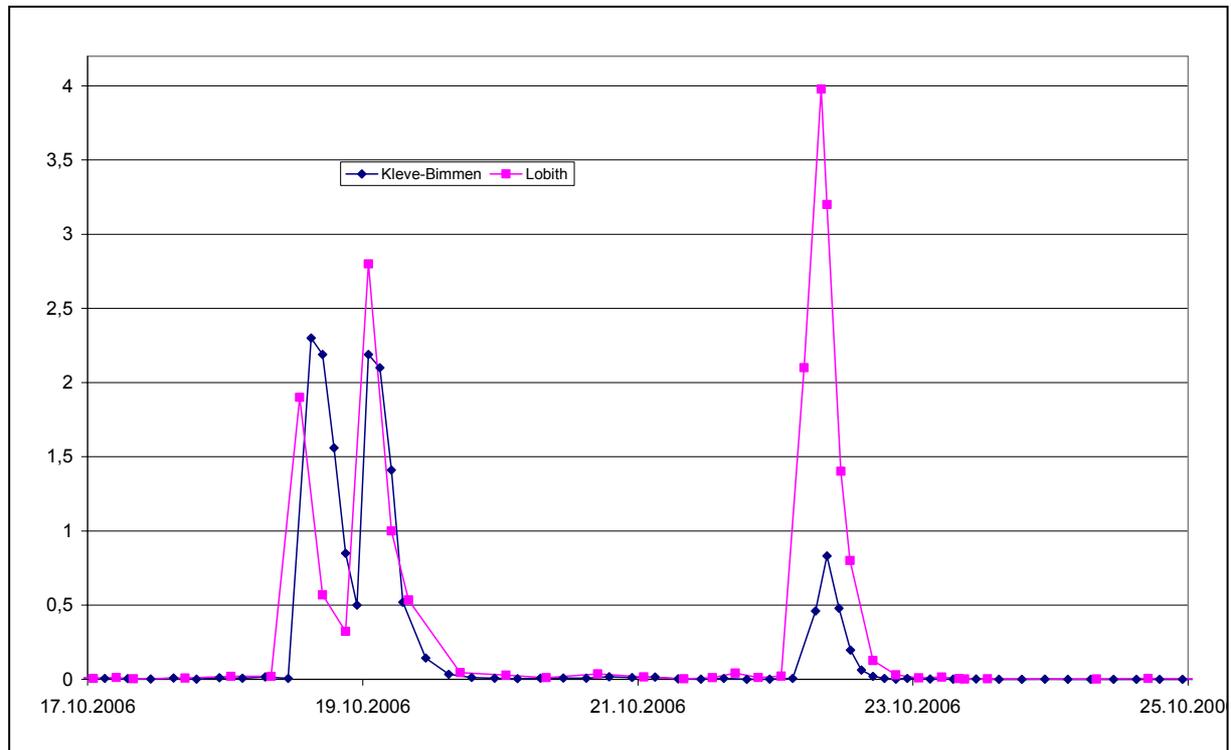


Abbildung 4: Beispiel für verschiedenen Konzentrationsverläufe von zwei Benzolwellen im Rhein vom Oktober 2006. Welle über die gesamte Strombreite am 18./19.10.2006. Welle mit rechtsrheinischem Schwerpunkt am 22./23.10.2006. Konzentrationen in µg/l.

Die Konzentrationen der Substanzen können im Rhein sehr unterschiedliche Gradienten im Querprofil aufweisen. Die Welle am 18. und 19.10. reichte über die gesamte Strombreite (ähnliche Konzentrationen in Bimmen und Lobith) und weist zwei Konzentrationsspitzen auf. Hier könnte es sich entweder um zwei dicht aufeinander folgende Wellen oder um eine Unterbrechung des Einleitungsgeschehens handeln.

Die Welle am 22./23.10 zeigt einen eindeutigen, rechtsrheinischen Schwerpunkt. Die an der rechtsrheinischen Station Lobith gemessenen Konzentrationen liegen um den Faktor vier über denen an der linksrheinischen Station Bimmen.

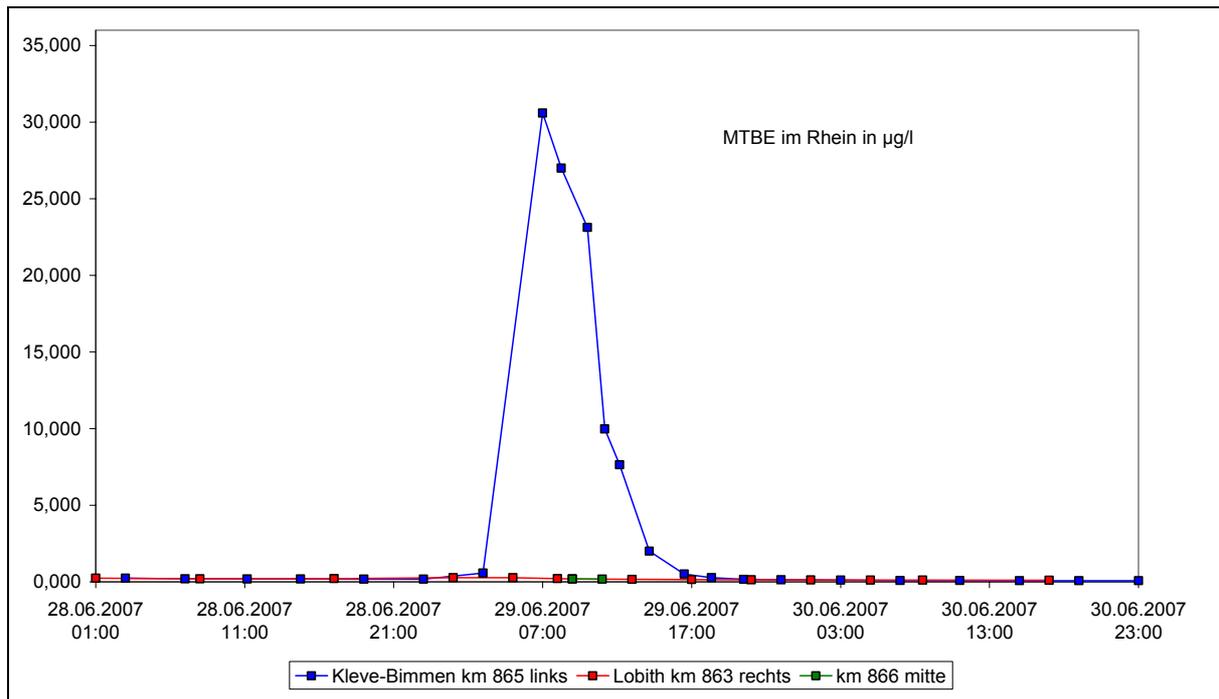


Abbildung 5: Beispiel für eine einseitige, linksrheinische MTBE-Welle im Bereich der IMBL

Bei erkannten Belastungswellen werden an der deutsch-niederländischen Grenze häufig zusätzliche Proben von einer Fähre aus auch in der Strommitte genommen. Anhand dieser Proben kann frühzeitig beurteilt werden, ob eine Welle die gesamte Strombreite erfasst, oder ob vielleicht zwei voneinander unabhängige, jeweils ufernahe Wellen beobachtet werden.

Ein Beispiel für eindeutig einseitige Belastungswellen zeigt die Abb. 5. An der linksrheinischen Station Bimmen (blau) treten MTBE-Konzentrationen um 30 µg/l auf, während im rechtsrheinischen Lobith (rot) und in der Strommitte (grün) keine erhöhten Konzentrationen nachgewiesen werden.

Abb. 6 zeigt eine Zusammenstellung von Ergebnissen aus einer MTBE-Welle vom September 2006, deren Verlauf anhand von Querprofilen des Laborschiffes Max Prüss und der Überwachung der IMBL nachvollzogen werden kann.

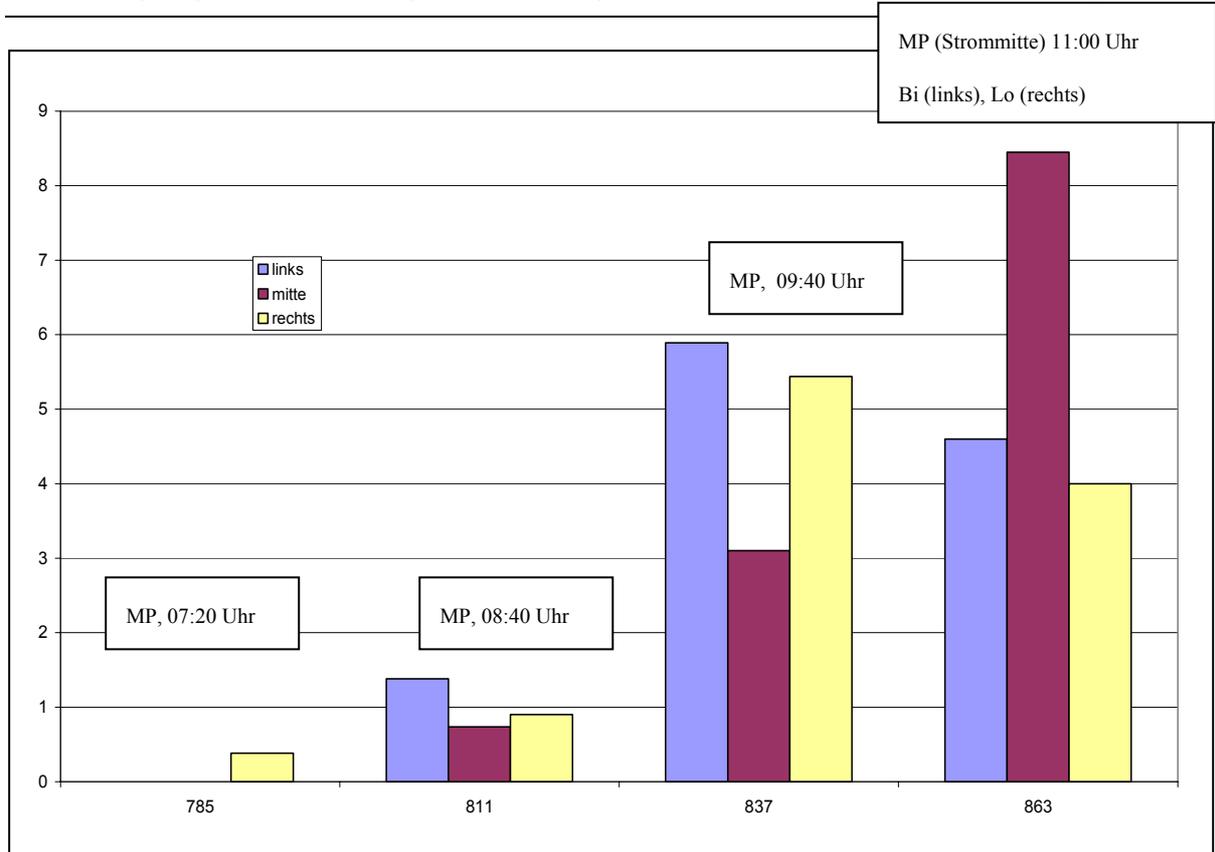


Abbildung 6: Verlauf einer MTBE-Welle im Niederrhein am 20.9.2006. Messungen durch das Laborschiff Max Prüss (MP), ergänzt durch Messungen der Stationen Bimmen (Bi) und Lobith (Lo). Waagrechte Achse: Strom-km, senkrechte Achse: Konzentrationen in µg/l.

Anhand der erhobenen Daten können die sich im Verlauf einer Welle erheblich ändernden Konzentrationsgefälle zwischen Ufer und Strommitte gut erkannt werden. In der Front einer auf der vollen Strombreite durchlaufenden Welle können die Maximalkonzentrationen zunächst in der Strommitte höher liegen als an beiden Ufern, in der ablaufenden Welle kehrt sich das Konzentrationsgefälle danach häufig durch Strömungseffekte um.

Gegen 07:20 Uhr befand sich das Laborschiff an km 785 noch vor dem Ende der Welle, die gemessenen MTBE-Konzentrationen lagen im Bereich der Grundbelastung (Abb. 6). Gegen 08:40 Uhr wurde bei km 811 das Ende der ablaufenden Welle erreicht. Die MTBE Konzentrationen an den Ufern liegen höher als in der Strommitte. Gegen 9:40 Uhr befand sich das Schiff immer noch im hinteren Bereich der MTBE-Welle, die Konzentrationen sind erheblich angestiegen und der Konzentrationsgradient zwischen Ufern und Strommitte ist sehr stark ausgeprägt. Die höchsten MTBE-Konzentrationen wurden von der Max Prüss gegen 11:00 Uhr im Bereich IMBL gefunden. Die in Strommitte gefundene Konzentration liegt deutlich über den (zwischen 13 und 15 Uhr) von den Messstationen festgestellten maximalen MTBE-Konzentrationen an den Ufern.

Anhand des Verteilungsbildes der Konzentration der Substanzen im Längs- und Querprofil, dem Probenahmezeitpunkt und dem Abflussverhalten des Rheines kann versucht werden, den Ort der Einleitung einzugrenzen.

Trotz erheblicher Anstrengungen konnten die Verursacher der meisten Belastungen jedoch nicht ermittelt werden. Hierbei erweist sich eine nachträgliche, stromaufwärts gerichtete Verfolgung der Wellen in der Regel als sehr schwierig, wenn sie nicht direkt Havarien oder Betriebsstörungen an Land zugeordnet werden können.

Ein Eintrag der im Rhein nachgewiesenen Stoffmengen über die Nebenflüsse oder aus punktuellen Quellen kann in der Regel aus folgenden Gründen ausgeschlossen werden:

- a) Um die im Rhein nachgewiesenen Stoffmengen zu verursachen, hätten die in den Nebenflüssen notwendigen Konzentrationen um ein Vielfaches über den Konzentrationen im Rhein liegen müssen. In den Stich- bzw. in zusätzlich analysierten Mischproben der Nebengewässer müssten zumindest Rückstände von derartig extrem hohen Konzentrationen nachweisbar sein.
- b) Ein Eintrag aus den Nebenflüssen führt zu einer deutlich einseitigen Belastungsfahne im Rhein, ähnlich wie auch punktuelle Einleitungen vom Ufer aus.
- c) Recherchen der Wasserschutzpolizei nach potenziellen Einleitern an Land verliefen ergebnislos. Lediglich die Quellen von zwei langfristigen Belastungen mit dem Benzinadditiv MTBE im Rhein konnten ermittelt werden. Zusätzlich ergab sich eine Einleitung aus einem Tanklager an der Lippe, die hier zu Konzentrationen zwischen 1 und 3 µg/l führen können. Mit den eingeleiteten MTBE-Mengen lassen sich die im Rhein auftretenden Konzentrationen nicht erklären.
- d) Bei der zeitnahen Überwachung kann nachgewiesen werden, dass die Belastungswellen an sehr unterschiedlichen Orten auftreten können (Abb. 7).

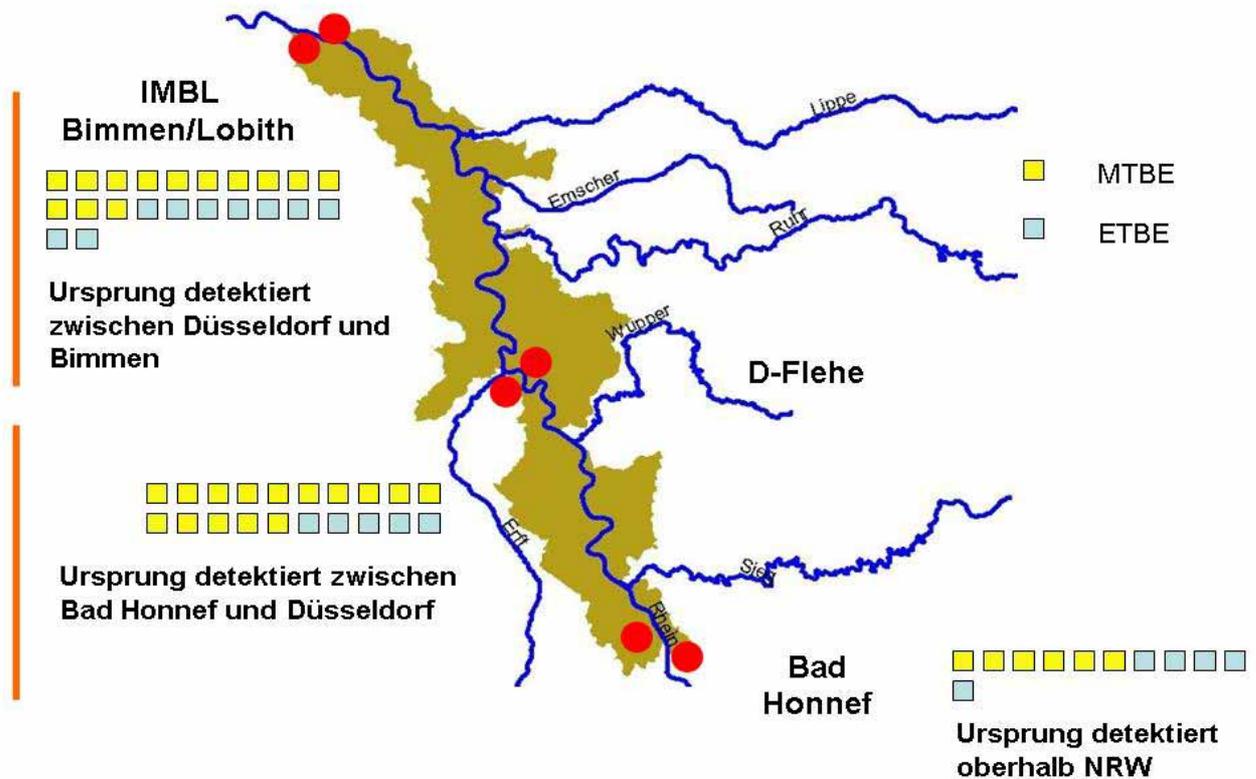


Abbildung 7: Anzahlen der lokalisierten Entstehungsorte von MTBE/ETBE-Wellen mit Spitzenkonzentrationen ab 1 µg/l in 2006

Von Anfang an standen fahrende Tankschiffe unter Verdacht, das Material während des „Entgasungsvorganges“ von leeren Tanks oder als Rückstände im Wasch- oder Ballastwasser direkt in den Rhein einzuleiten. Darauf weisen, vor allem bei den Befunden von MTBE und ETBE, folgende Fakten hin:

- Es treten Belastungswellen mit Konzentrationsmaxima in der Strommitte mit einem deutlichen Konzentrationsgefälle zu den Ufern auf.
- Die Konzentrationsmaxima wechseln bei einigen Belastungswellen die Uferseite, ohne dass dieses Phänomen bei einem einseitigen Eintrag strömungstechnisch erklärbar ist. Derartige Konzentrationschwankungen wären aber durch einen, vor allem bei „Bergfahrern“ typischen Wechsel der Fahrwasserseite durch das verursachende Schiff zu erklären.
- Während der „Rheinriegel“-Aktion, die mit besonders intensiven Kontrollen der Schifffahrt verbunden war, traten zeitlich befristet keine MTBE- oder ETBE-Wellen im Rhein auf.

Die in Abb. 6 dargestellte MTBE-Welle im Niederrhein dürfte wahrscheinlich unterhalb von Duisburg und vermutlich durch ein Tankschiff verursacht worden sein.

Leider stehen für die Ursachenermittlung der Schadstoffwellen keine zuverlässigen Informationen über den Transport der Chemikalien auf dem Rhein zur Verfügung. Die Wasser- und Schifffahrtsverwaltung erhebt zu statistischen Zwecken lediglich Anzahl und Umfang der Gütertransporte in Kategorien wie Getreide, Erz, Brennstoffe.

Daten über Gefahrguttransporte werden nach wenigen Tagen gelöscht, die Wasserschutzpolizei kann nur im Zuge von Ermittlungen darauf zugreifen. Leer fahrende Tanker, die wegen der zu vermutenden „Entgasungsvorgänge“ als potenzielle Verursacher besondere Aufmerksamkeit erfordern, werden überhaupt nicht erfasst.

Experten der niederländischen Wasserschutzpolizei erklärten, dass es in den Niederlanden für Tankschiffe lediglich zwei Abnahmestellen gibt, wo Frachtreste, je nach Qualität, zu erheblichen Kosten entsorgt werden können.

Derartige Einrichtungen fehlen in NRW. Die in Deutschland vorherrschende Annahme, dass der Empfänger beim Entladen die vollständige Frachtmenge übernimmt, ist aus technischen Gründen und angesichts des im Transportwesen herrschenden Zeitdrucks sicher nicht belastbar.

Eine Studie der Fa. DSC-Consulting, die im Auftrag der European Fuel Organics Association (EFOA), dem Verband der MTBE- und ETBE-Hersteller, ausgeführt wurde, kommt ebenfalls zu dem Ergebnis, dass die Wellen durch direkte Einleitungen am Niederrhein verursacht werden - und dafür kommen nur Tankschiffe in Frage.

5. Fazit

Die vorliegenden Daten der zeitnahen Gewässerüberwachung zeigen, dass nach wie vor regelmäßig organische Schadstoffe, darunter auch prioritäre Schadstoffe, zum Teil in erheblichen Mengen unkontrolliert in den Rhein gelangen. Bei der (am Rhein besonders umfangreichen) routinemäßigen (zzt. 2-4-wöchigen) Gewässerüberwachung werden diese diskontinuierlichen Gewässerbelastungen häufig nicht erfasst.

Die auftretenden temporären Schadstoffwellen können nur anhand der Ergebnisse einer intensiven, zeitnahen Gewässerüberwachung erkannt und beurteilt werden. Zur Verbesserung der Wasserqualität und zum Schutz von Trinkwasserversorgung und Biozönose sind Maßnahmen zur Reduzierung dieser Belastungen notwendig. Die erhobenen Analysendaten bilden eine wichtige Grundlage für die Ermittlung der Eintragsursachen. Trotz erheblicher Anstrengungen konnten jedoch die Verursacher der meisten Belastungen (z.B. Tankschiffe) aus den in Kap. 4.3 beschriebenen Gründen nicht ermittelt werden.

Die aus den Ergebnissen der nordrhein-westfälischen Alarmüberwachung des Rheins bekannt gewordenen Gewässerverunreinigungen durch MTBE/ETBE-Wellen haben mittlerweile zu gemeinsamen Workshops von Vertretern der MTBE-Hersteller (European Fuel Oxygenates Association, EFOA), MTBE-Transporteure, Verbänden der Trinkwasserwerke (IAWR), der Wasserschutzpolizei und der Überwachungsbehörden geführt, um die als problematisch erkannten Verschmutzungen des Rheins zu reduzieren. Zu diesem Zweck wurde unter anderem ein Leitfaden des Verbandes der MTBE-Hersteller „New code of best practice for handling ethers“ für den sachgerechten Transport, Tankreinigung und die Vermeidung von Gewässerverunreinigungen entwickelt.

Auch auf Bundesebene wurde auf der 70. Umweltministerkonferenz (5./6. Juni 2008 in Mainz) unter TOP 24: „Vermeidung schiffsbedingter Verschmutzungen von Flüssen“ von den Umweltministern der Bundesländer zur Kenntnis genommen, *„dass an einigen Rheinmestationen Schadstoffwellen festgestellt werden, die von den Fachbehörden oft auf Einträge aus der Schifffahrt zurückgeführt werden. Die Stoffeinträge, die z.B. durch die Entgasung von Tankschiffen und die Einleitung von Ballast- und Waschwässern aus Produktladetanks und -räumen von Schiffen verursacht sein können, können neben Problemen in den Flüssen auch zu Problemen bei der Trinkwasseraufbereitung führen.“*

Es wurde u.a. gefordert, dass der Bund darauf hinwirkt, den Zugang zu Daten über die Schiffsbewegungen mit gefährlichen Gütern für die Ermittlung der Verursacher der Belastungswellen zugänglich zu machen. Die LAWA wurde aufgefordert, einen Bericht über die Praxis der Entsorgung von auf Schiffen anfallenden Abwässern zu erstellen.

Derzeit ist nach den Ergebnissen der Alarmüberwachung zu beobachten, dass die Zahl der MTBE/ETBE-Wellen in 2008 einen abnehmenden Trend zeigt. Ob dieser Trend in eine nachhaltige Reduzierung übergehen wird, bleibt noch abzuwarten.