

1

WESENTLICHE ERGEBNISSE AUS DEM ARW-UNTERSUCHUNGS- PROGRAMM 2022

Michael Fleig und Finnian Freeling

TZW: DVGW-Technologiezentrum Wasser, Karlsruhe

Carsten K. Schmidt und Frederik Lessmann

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

1.1 Einleitung

Mit ihren eigenständigen Untersuchungen beobachten die Arbeitsgemeinschaften der Wasserwerke die Entwicklung der Rheinwasserbeschaffenheit, gewinnen Informationen über Belastungssituationen und leiten einen ggf. erforderlichen Handlungsbedarf ab. Dies dient dazu, auch für zukünftige Generationen sicherzustellen, dass Trinkwasser ausschließlich mit natürlichen bzw. naturnahen Verfahren gewonnen werden kann.

Mit dem Europäischen Fließgewässermemorandum (ERM) von 2020 wurden Zielwerte benannt, die es aus Sicht der Trinkwasserversorger einzuhalten gilt. Die physikalisch-chemischen und mikrobiologisch-hygienischen Daten dienen dazu, unabhängig die Forderungen zur Einhaltung dieser ERM-Zielwerte zu belegen und mit Behörden oder Verursachern im Falle einer Überschreitung nach praktikablen Lösungen suchen. Ziel ist eine ständige Verbesserung der Gewässerbeschaffenheit.

Dabei leisten die Mitgliedsunternehmen der ARW und anderer Arbeitsgemeinschaften im Rheineinzugsgebiet einen wesentlichen Beitrag durch Probennahmen und Untersuchungen in eigenen Labors auf die Parameter des Untersuchungsprogramms Teil A. Diese Ergebnisse werden der ARW zur Verfügung gestellt. Die Untersuchungen nach Teil B und Teil C erfolgen in den Laboren des TZW, weshalb diese Proben monatlich bei den probenehmenden Mitgliedern abgeholt werden.

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

1.2 Wasserführung des Rheins

Im Jahr 2022 lag der durchschnittliche jährliche Abfluss, anders als im vorangegangenen Jahr, im ARW-Gebiet deutlich unterhalb der langjährigen Wasserführungen (Bild 1.1). In der langfristigen Betrachtung fällt jedoch auf, dass seit 2003 an der Messstelle Wesel (km 814,0 rechts) in 12 Jahren das langjährige Mittel (2.300 m³/s; 1951–2012) um mehr als 10 % unterschritten wurde, während lediglich in einem Jahr eine Überschreitung um mehr als 10 % vorlag.

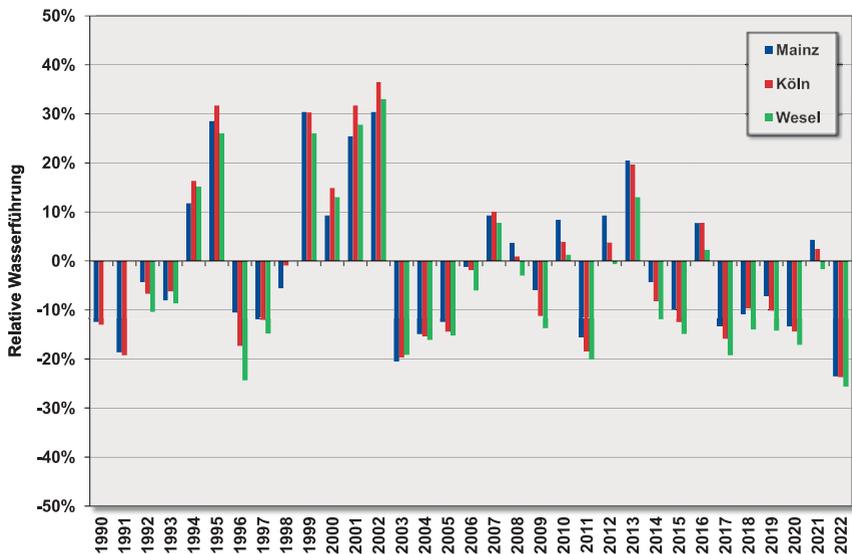


Bild 1.1: Prozentuale Abweichungen der mittleren Abflüsse am Rhein vom langjährigen Mittelwert für die Jahre 1990–2022

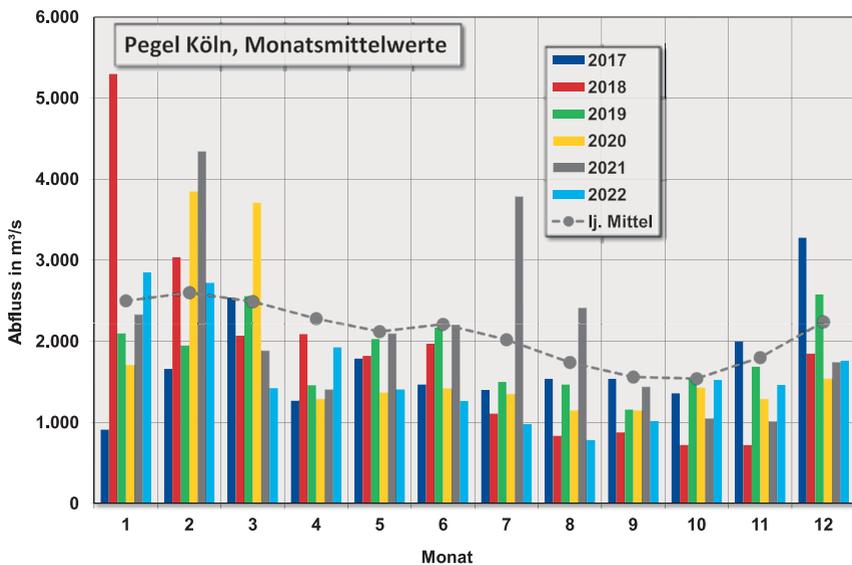


Bild 1.2: Monatsmittelwerte der Abflüsse 2017–2022 für den Pegel Köln im Vergleich zum langjährigen Monatsmittelwert 1931–2005

Bild 1.2 zeigt die monatlichen mittleren Abflüsse für den Pegel Köln (km 684,5 links) über den Zeitraum 2017–2022 im Vergleich zu den langjährigen Mittelwerten i.d.R. über mehrere Jahrzehnte. Auch hier zeigen sich deutliche Defizite in den Wasserführungen der letzten acht Jahre insbesondere in den Sommermonaten.

Für den Pegel Rees (Rhein-km 837,4) wird in Bild 1.3 die Entwicklung der hydrologischen Situation über den gesamten Zeitraum vorliegender Daten dargestellt. Dabei wurden die Daten entsprechend den meteorologischen Normalperioden zusammengefasst, um kurzfristige Schwankungen einzelner Beobachtungsjahre auszugleichen. Wegen des kurzen erfassten Zeitraums kann die aktuelle Periode 2021–2022 allerdings nur bedingt berücksichtigt werden.

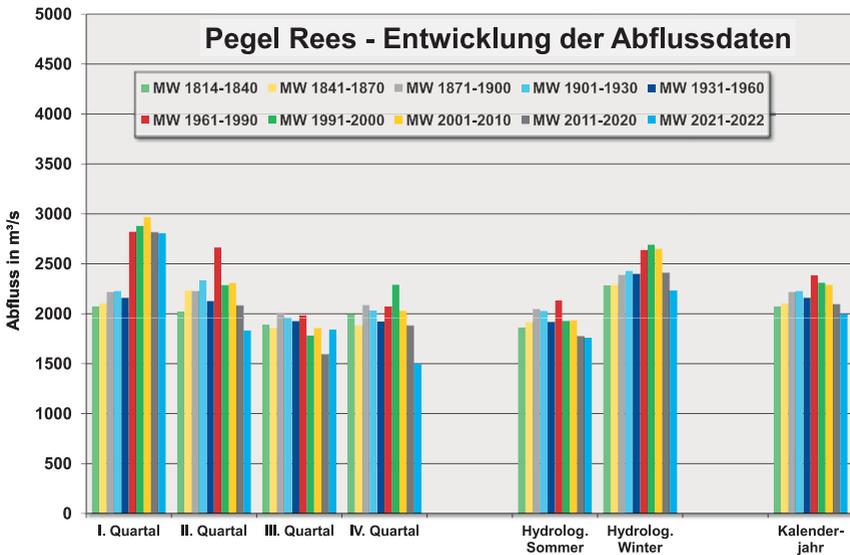


Bild 1.3: Langfristige Entwicklung des mittleren Abflusses am Pegel Rees für unterschiedliche zeitliche Bezugsräume und Zeitspannen

Auffällig an der Darstellung ist, dass die mittleren Abflüsse für das erste Quartal (Januar bis März) seit der 10-Jahres-Periode ab 1980 deutlich über den mittleren Abflüssen vorangegangener Zeiträume liegen. Sowohl das dritte Quartal (Juli bis September) als auch der hydrologische Sommer (Mai bis Oktober) zeigen dagegen eine abnehmende Tendenz. Dies geht einher mit der Beobachtung der Entwicklung des Gletscherrückgangs in den Alpen und damit dem Verlust der Wasserspende durch Schmelze in den Sommermonaten sowie des Wasserrückhalts in Form von Schnee bzw. Eis in den Wintermonaten durch Schneeablagerungen.

1.3 Allgemeine und anorganische Messgrößen

Im Rahmen von Eigenanalysen werden die vor-Ort Parameter **Wassertemperatur**, **Sauerstoffgehalt**, **elektrische Leitfähigkeit** und **pH-Wert** sowie die Konzentrationen von **Chlorid**, **Sulfat** und **Nitrat** sowie Ammonium durch die Mitgliedswerke der ARW bestimmt. Diese Parameter sind im ERM aufgeführt und mit Maximalwerten belegt (Ausnahmen: pH-Wert: Spannweite; Sauerstoff: Minimalwert).

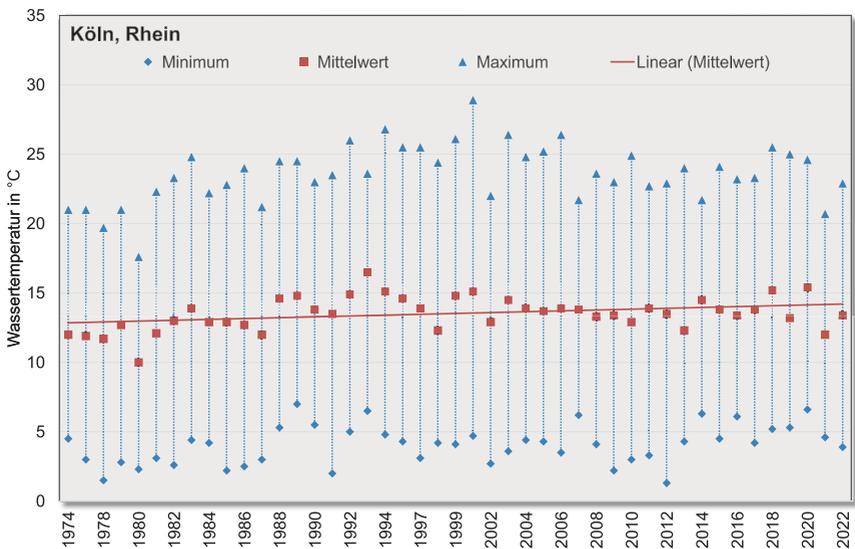


Bild 1.4: Entwicklung der Wassertemperatur am Beispiel der Messstelle Köln (1974 – 2022, Minimum – Mittelwert – Maximum)

Die **Wassertemperaturen** im Rhein an der Messstelle Köln zeigen im Verlauf der letzten 48 Jahre (Bild 1.4) eine leicht steigende Tendenz der Minimal-, Mittel- und Maximalwerte. Die Maximalwerte halten bis auf wenige Fälle die Anforderung des ERM ein. In den Jahren 2021 und 2022 lagen die mittleren Wassertemperaturen wieder auf einem niedrigeren Niveau, was jedoch nicht auf die Abschaltung der großen Wärmeleiter Kernkraftwerk Fessenheim (22.02.2020 Block I; 29.06.2020 Block II) und Kernkraftwerk Philippsburg (31.12.2019 Block 2) zurückgeführt werden kann.

Die zeitliche Entwicklung der **Sauerstoffgehalte** ist beispielhaft für die Messstelle Wittlaer in Bild 1.5 dargestellt. Die Sauerstoffgehalte haben sich in den letzten Jahren mit wenigen Ausnahmen im Bereich zwischen ca. 8 und 12 mg/L stabilisiert. Nur noch gelegentlich traten deutliche Unterschreitungen des ERM-Zielwerts von mindestens 8 mg/L auf, was besonders in den Jahren 2019 und 2020 auffiel und in den Folgejahren so nicht mehr beobachtet wurde.

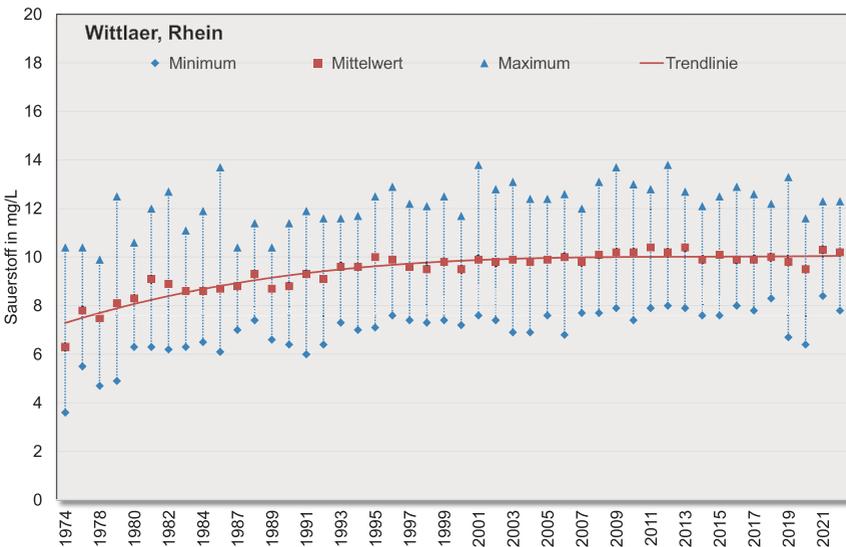


Bild 1.5: Entwicklung der Sauerstoffgehalte im Rhein am Beispiel der Messstelle Wittlaer (1970 – 2022, Minimum – Mittelwert – Maximum)

Der ERM-Zielwert mit einer Maximalkonzentration von 100 mg/L für Chlorid wurde 2022 nur an der ARW-Messstelle Wesel nicht eingehalten (Tabelle 1.1) und bleibt damit relativ unverändert gegenüber den Maximalwerten der letzten fünf Jahre. An allen anderen Messstellen lagen die Maximalkonzentrationen im Jahr 2021 zum Teil deutlich unterhalb des ERM-Zielwertes.

Tabelle 1.1: Mittel- und Maximalwerte der Chlorid-Konzentrationen (2018–2022) - Angaben in mg/L

ERM-Zielwert: 100 mg/L	2018		2019		2020		2021		2022	
Messstelle	Mw.	Max.								
Biebesheim	25	34	26	34	25	34	26	34	27	35
Mainz	31	48	31	45	31	48	31	45	35	47
Wiesbaden	31	47	31	45	31	47	31	45	33	46
Koblenz	36	55	40	101	36	55	40	101	36	51
Köln	73	125	58	82	73	125	58	82	58	73
Benrath	78	118	59	77	78	118	59	77	61	77
Düsseldorf-Flehe	63	107	56	82	63	107	56	82	51	65
Wittlaer	67	111	58	78	67	111	58	78	52	70
Wesel	98	173	94	148	98	173	94	148	94	147
Frankfurt/Main	50	86	52	66	50	86	52	66	50	67
Mainz-Kastel/Mainfahne	55	92	54	80	55	92	54	80	57	81

Ergänzend werden die Chlorid-Frachten (Bild 1.6) dargestellt. Über die Mosel (Differenz auf der Rheinstrecke Koblenz - Köln) und durch Grubenwässer im Bereich des Niederrheins (Differenz auf der Rheinstrecke Köln - Wesel) werden dem Rhein weiterhin große Mengen an Chlorid zugeführt.

Die **Nitrat**-Konzentration liegt im Rhein seit vielen Jahren deutlich unterhalb des ERM-Zielwertes von 25 mg/L (Bild 1.7). Die Mittelwerte an den betrachteten Rheinmessstellen liegen 2022 unterhalb von 10 mg/L. Die Zeitreihe deutet auf eine abnehmende Tendenz der Nitrat-Konzentrationen im Rheininnerhalb der vergangenen Jahrzehnte hin.

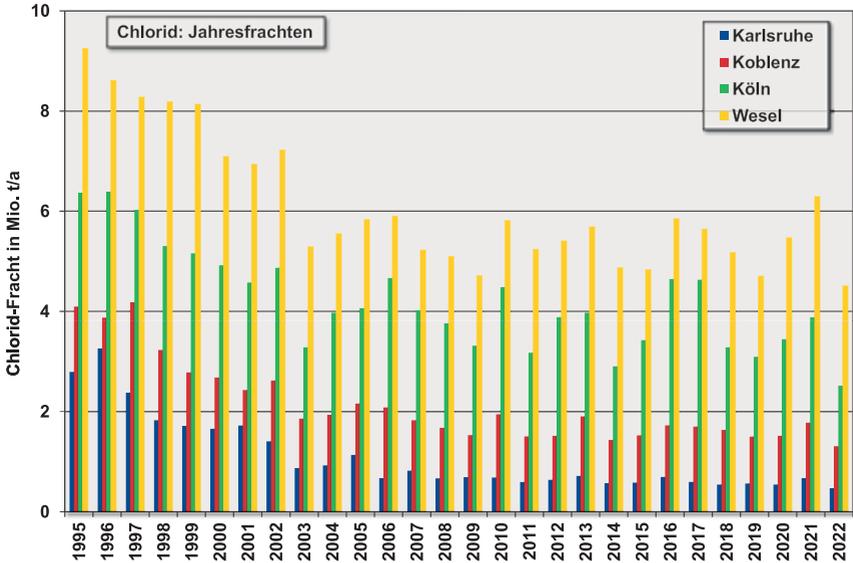


Bild 1.6: Jahresfrachten von Chlorid im Rhein (1995–2022)

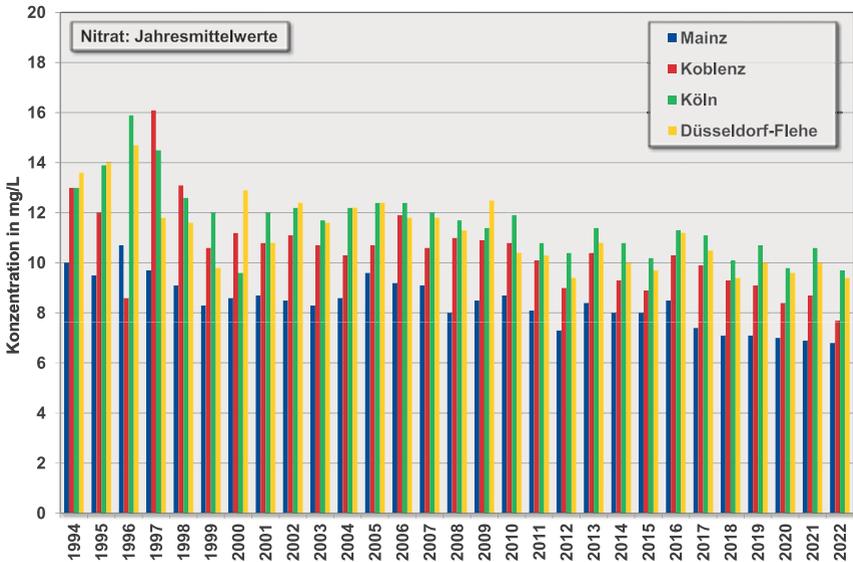


Bild 1.7: Nitrat-Jahreswerte in Mittel- und Niederrhein (1994 – 2022)

Ammonium ist wegen der Reaktion mit Sauerstoff zu Nitrit und Nitrat für die Bewertung des Gewässerzustandes relevant. Über die letzten Jahrzehnte hinweg konnte eine erhebliche Reduzierung der Ammonium-Frachten im Rhein erreicht werden (Bild 1.8). Dies betrifft insbesondere die Einträge im Bereich des Niederrheins (Messstelle Wesel). Überschreitungen des ERM-Zielwertes von 0,3 mg/L kommen nur noch gelegentlich vor.

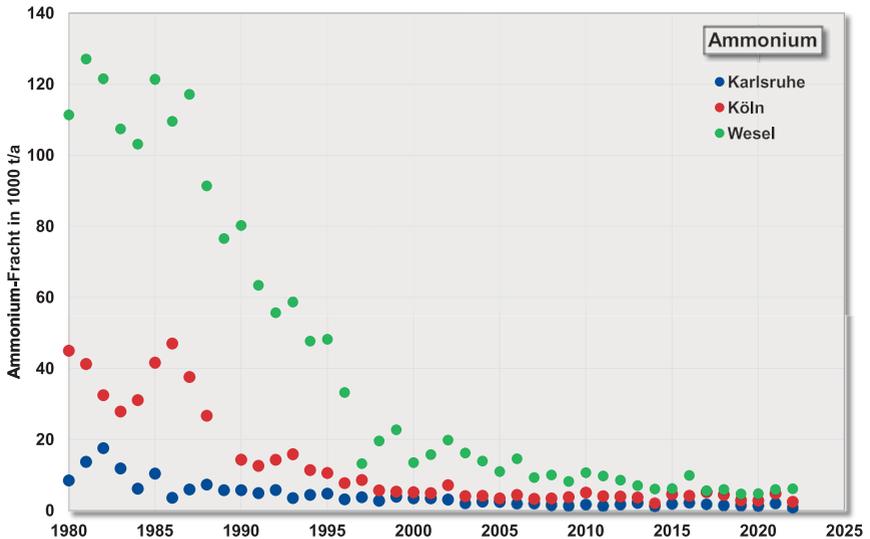


Bild 1.8: Ammonium-Frachten an den Messstellen Karlsruhe, Köln und Wesel (1980–2022)

Einzelne Messdaten des Jahres 2022 der allgemeinen und anorganischen Parameter sowie für Schwermetalle und Spurenelemente sind in den Tabellenanhängen dieses Jahresberichts aufgeführt.

1.4 Summarische Messgrößen

Die summarischen Parameter TOC, DOC, SAK (254), AOX und AOS geben Auskunft zur organischen Belastung von Fließgewässern und werden seit vielen Jahren gemessen. Die Parameter **TOC** und **DOC** sind mit ERM-Zielwerten von 4 mg/L (TOC) und 3 mg/L (DOC) belegt. Diese Zielwerte wurden 2022 im Untersuchungsgebiet der ARW z. T. wieder überschritten (Bild 1.9).

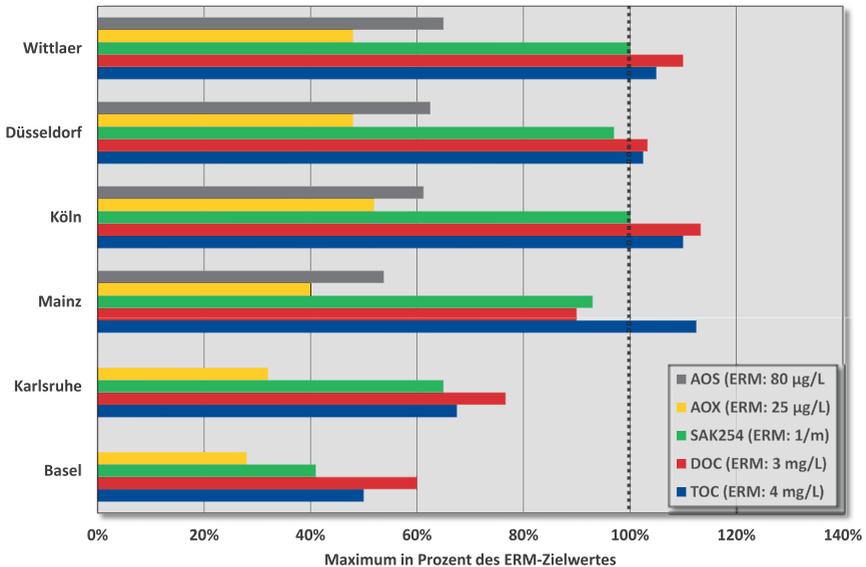


Bild 1.9: Maximalwert der summarischen organischen Messgrößen in Prozent des ERM-Zielwertes (2022)

Für die Summenparameter **AOX** und **AOS** liegen die Anforderung des ERM für AOX bei 25 µg/L und für AOS bei 80 µg/L. Im Jahr 2022 konnte für diese beiden Indikatorparameter keine Überschreitung der ERM-Zielwerte festgestellt werden. In den Abbildungen 1.10 für AOX und 1.11 für AOS sind die Jahresmittelwerte der beiden Parameter dargestellt.

Die Jahresmittelwerte für den AOX liegen am Niederrhein bei etwa 10 µg/L. An der oberstromig gelegenen Messstelle Mainz liegen die Werte deutlich darunter. Tendenziell scheinen sich die AOX-Werte an den jeweiligen Messstellen in den letzten Jahren stabilisiert zu haben.

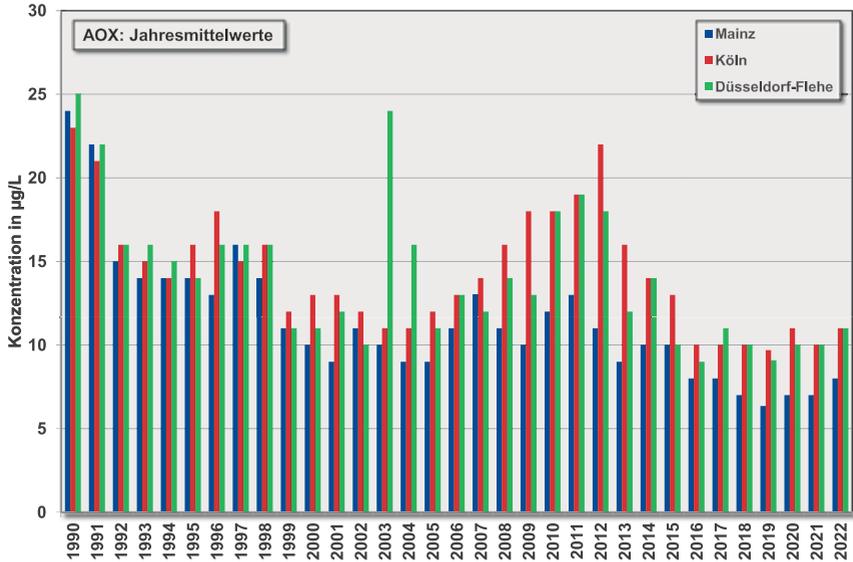


Bild 1.10: AOX-Jahresmittelwerte in Mittel- und Niederrhein (1990–2022)

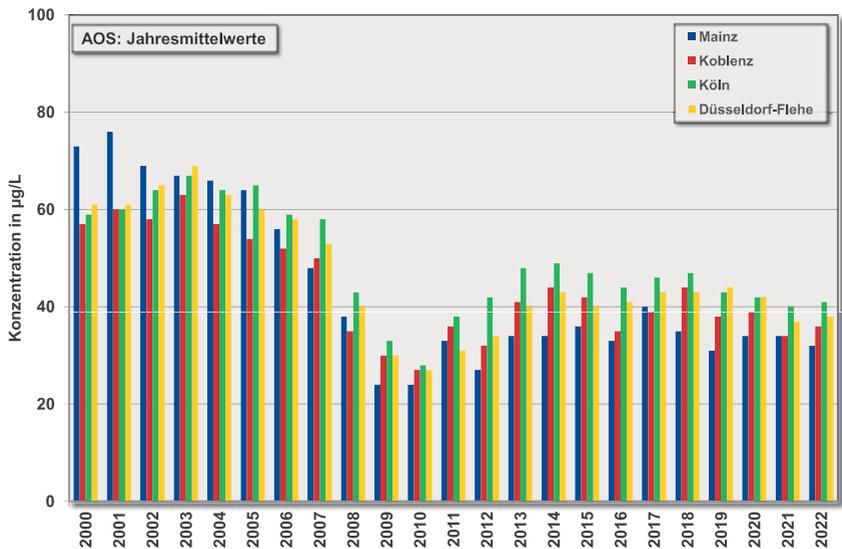


Bild 1.11: AOS-Jahresmittelwerte in Mittel- und Niederrhein (2000–2022)

Die AOS-Konzentrationen, mit dem die organischen schwefelhaltigen Substanzen summarisch quantifiziert werden, stagnieren seit einigen Jahren bei etwa 40 µg/L. An dieser Stelle sei erwähnt, dass der AOS lediglich einen Bruchteil der tatsächlich von Gewässern transportierten anthropogenen schwefelhaltigen Stoffe abbildet.

1.5 Organische Spurenstoffe

Das ARW-Untersuchungsprogramm beinhaltet seit vielen Jahren eine große Stoffpalette aus dem Bereich der organischen Spurenstoffe, darunter zahlreiche Wirkstoffe von Pflanzenschutzmitteln (PSM) und Pharmazeutika. Das ARW-Untersuchungsprogramm ergänzt das von Landes- und Bundesbehörden betriebene Monitoring von Fließgewässern. Es liefert eine unabhängige Entscheidungsgrundlage in der Bewertung des Gewässerzustandes auf Basis des ERM. Von besonderer Bedeutung sind die wasserwerks- und trinkwasserrelevanten Stoffe, die in der aquatischen Umwelt persistent und mobil sind. Oft können diese Stoffe durch naturnahe Verfahren bei der Aufbereitung nicht oder nur unvollständig entfernt werden. Ein Fokus liegt hier auf Industriechemikalien, die im Einzugsgebiet in großen Mengen produziert oder verarbeitet werden, sowie Stoffe, die aktuell in einer öffentlichen Diskussion stehen. In den letzten Jahren hat sich das untersuchte Stoffspektrum hinsichtlich Metabolite und anderer Transformationsprodukte erweitert. Dies ist insofern relevant, da die alleinige Betrachtung von Ausgangsverbindungen zu einer Unterschätzung der Umweltrelevanz vieler anthropogener Substanzen führen kann.

Pflanzenschutzmittel sind seit vielen Jahren fester Bestandteil des ARW-Untersuchungsprogramms. Viele dieser Verbindungen sind persistent und mobil; sie werden über das Grundwasser oder die Uferfiltrationsstrecken ins Rohwasser der Wasserwerke eingetragen. Die PSM-Wirkstoffe und ihre Metabolite sind durchgängig mit einem ERM-Zielwert von 0,1 µg/L belegt. Dieser Zielwert wird von den meisten untersuchten Verbindungen eingehalten. Überschreitungen des ERM-Zielwertes wurden 2022 nur für einzelne Metabolite festgestellt. Die höchsten Befunde weist an Rhein und Main AMPA auf (Tabelle 1.2). AMPA ist ein Metabolit von Glyphosat und zudem ein Abbauprodukt zahlreicher Phosphonate, die u. a. als Komplexbildner in Wasch- und Reinigungsmitteln Verwendung finden.

Tabelle 1.2: Mittel- und Maximalwerte von PSM und PSM-Metaboliten in Rhein (Mainz, Köln, Düsseldorf) und Main (Frankfurt) im Jahr 2022 - Angaben in µg/L

ERM-Zielwert: 100 µg/L	Mainz		Köln		Düsseldorf		Frankfurt	
Messstelle	Mw.	Max.	Mw.	Max.	Mw.	Max.	Mw.	Max.
Glyphosat	0,01	0,02	0,02	0,05	0,02	0,03	0,03	0,04
AMPA (M)	0,15	0,24	0,26	0,47	0,24	0,40	0,38	0,85
Chlortoluron	<0,01	0,03	<0,01	0,05	<0,01	0,04	0,02	0,08
Diuron	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Isoproturon	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Metazachlor	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	0,02
Metazachlor-C (M)	<0,01	0,03	0,02	0,09	0,02	0,07	0,06	0,25
Metazachlor-S (M)	<0,01	0,03	0,04	0,16	0,03	0,08	0,09	0,24
Metolachlor	<0,01	0,03	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Metolachlor-C (M)	0,01	0,03	0,01	0,04	0,01	0,03	0,02	0,06
Metolachlor-S (M)	0,02	0,04	0,02	0,06	0,02	0,06	0,04	0,11
Desphenylchloridazon (M)	0,05	0,08	0,04	0,07	0,05	0,08	0,20	0,27
Chloridazon-Methyl-desphenyl	<0,02	<0,02	0,03	0,20	<0,02	<0,02	0,05	0,08
N,N-Dimethylsulfamid (M)	<0,01	<0,01	<0,01	0,03	<0,01	<0,01	<0,01	0,03
Terbutylazin	0,02	0,02	0,02	0,03	0,02	0,03	0,03	0,04

Die Genehmigung des seit 1974 in Deutschland zugelassenen Totalherbizids **Glyphosat** lief Ende 2022 aus und nach einer Übergangszeit soll die Anwendung ab dem 01.01.2024 verboten werden („Fünfte Verordnung zur Änderung der Pflanzenschutz Anwendungsverordnung“, am 25.06.2021 verabschiedet), was aktuell wieder kontrovers diskutiert wird. Dieses Verbot umfasst die Anwendung auf Flächen, die der Allgemeinheit dienen sowie im Haus- und Kleingartenbereich. Ob dies sich bereits auf die Untersuchungsergebnisse 2024 auswirkt bleibt abzuwarten. Glyphosat unterschreitet den ERM-Zielwert, während dessen Metabolit **AMPA** den ERM-Zielwert von 0,1 µg/L meist deutlich überschreitet. Der Jahrgang von AMPA ist am Beispiel der Messwerte von Düsseldorf gut ersichtlich (Bild 1.13).

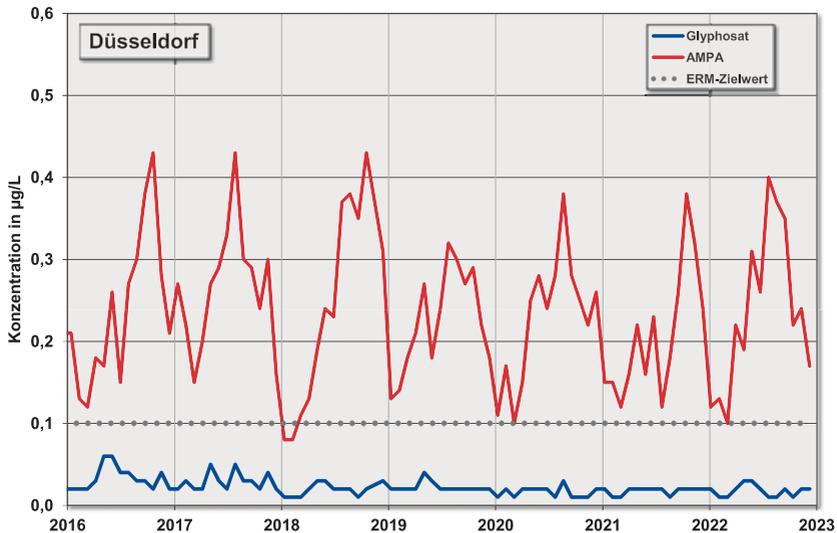


Bild 1.12: Konzentrationen von Glyphosat und AMPA im Rhein bei Düsseldorf (2016–2022)

Desphenylchloridazon ist ein als „nicht relevant“ eingestuftes Metabolit von Chloridazon, welches im Zucker- und Futterrübenanbau eingesetzt wird. Auch wenn tendenziell ein leichter und stetiger Rückgang der Konzentrationen zu beobachten ist, überschreiten die Konzentrationen dieses Metaboliten im Main bei Frankfurt den ERM-Zielwert von 0,1 µg/L weiterhin deutlich (Bild 1.12). Die Konzentrationen im Main betragen mit 0,27 µg/L mehr als das Doppelte der Anforderungen durch das ERM. Im Rhein liegen die Konzentrationen dagegen bereits seit vielen Jahren unterhalb des ERM-Zielwertes von 0,1 µg/L.

N,N-Dimethylsulfamid (DMS) als Metabolit des Fungizids Tolyfluanid ist für die Wasserversorger von Interesse, da DMS bei der Ozonung das toxisch bedeutsame N-Nitrosodimethylamin (NDMA) bildet. Tolyfluanid wurde 2010 in der Landwirtschaft verboten, wird jedoch als Holzschutzmittel noch immer verwendet. Infolge des Verbots sind die Konzentrationen in Bodensee, Rhein und Main rückläufig und liegen inzwischen dauerhaft sehr deutlich unterhalb des ERM-Zielwertes.

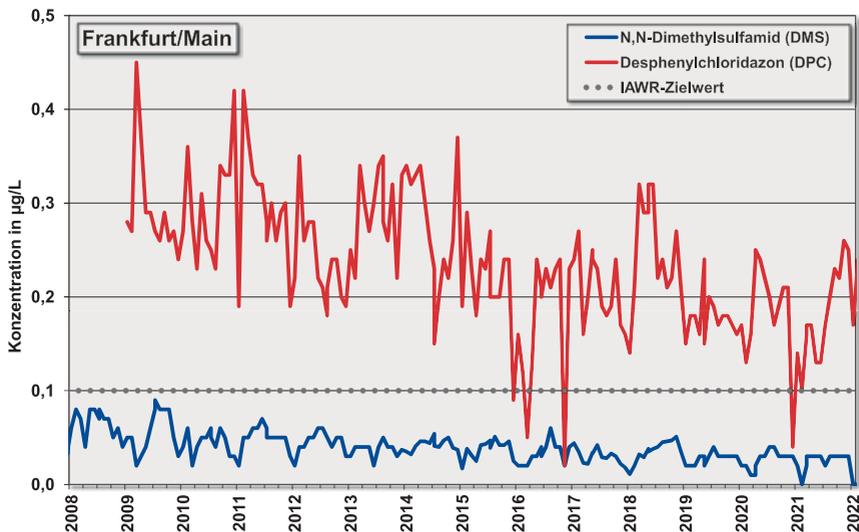


Bild 1.13: Konzentrationen von Desphenylchloridazon (DPC) und N,N-Dimethylsulfamid (DMS) im Main bei Frankfurt (2008 – 2022)

Die beiden persistenten und mobilen **Metabolite** von **Metazachlor** zeigen einen Jahrgang mit Maximalwerten in der Winterzeit (Bild 1.14). In den letzten Jahren zeichnet sich eine rückläufige Tendenz der Maximalwerte ab. Seit dem Winter 2020/21 wurde der ERM-Zielwert nicht mehr überschritten. Die Konzentrationen des Wirkstoffs Metazachlor liegen fast durchgängig unterhalb der Bestimmungsgrenze und die Anforderungen des ERM werden lediglich am Main noch nicht gänzlich eingehalten.

Die Gehalte von Metolachlor (Summe des R- und S-Isomers) und dessen Metabolite liegen an den Untersuchungsmessstellen fast durchweg unterhalb des ERM-Zielwertes. Lediglich für den Metaboliten von S-Metolachlor kam es am Main zu einer einmaligen Überschreitung des Zielwertes.

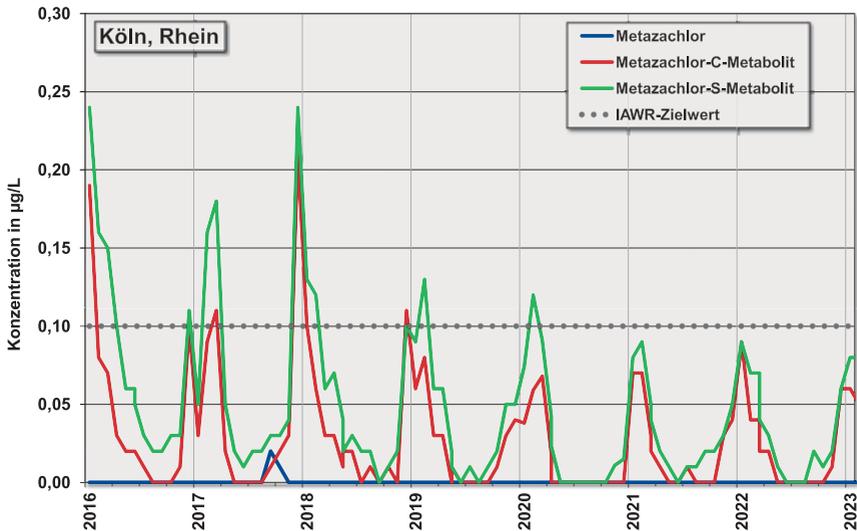


Bild 1.14: Konzentrationen von Metazachlor und dessen Metaboliten im Rhein bei Köln (2016–2022)

• Arzneimittelwirkstoffe und deren Metabolite

Arzneimittelwirkstoffe und deren Metabolite sind ein fester Bestandteil des ARW-Untersuchungsprogramms. Standardmedikamente, die in großen Mengen verschrieben werden (große Zahl an Tagesdosen; hohe Wirkstoffmenge in der Einzeldosis) sowie persistent und mobil sind, sind hierbei von besonderem Interesse. Der Eintrag der Arzneimittel und deren Metabolite erfolgt diffus über die kommunalen Kläranlagen, wo diese Verbindungen häufig nicht vollständig entfernt werden können. Die über das kommunale Abwasser in Vorflutern eingetragenen Massen an Arzneimittelwirkstoffen und deren Metaboliten korrelieren mit der Einwohnerdichte. Hinzu kommen lokale Eintragsquellen durch Produzenten und Verarbeiter. In Tabelle 1.3 sind die entsprechenden Maximalwerte für die Rhein-Messstellen sowie im Main bei Frankfurt aufgeführt.

Tabelle 1.3: Mittel- und Maximalwerte des Jahres 2022 von ausgewählten Arzneimittelwirkstoffen und Metaboliten im Rhein (Mainz, Köln, Düsseldorf) und Main (Frankfurt) – Angaben in µg/L, (M) = Metabolit

ERM-Zielwert: 0,1 µg/L	Mainz	Köln	Düsseldorf	Frankfurt
Wirkstoff(-gruppe)	Mw. / Max.	Mw. / Max.	Mw. / Max.	Mw. / Max.
Analgetika (Schmerzmittel)				
Diclofenac	0,03 / 0,08	0,06 / 0,10	0,06 / 0,10	0,07 / 0,17
Ibuprofen	<0,01 / <0,01	0,01 / 0,04	<0,01 / 0,03	<0,01 / 0,02
Tramadol	0,01 / 0,02	0,02 / 0,03	0,02 / 0,03	0,03 / 0,05
Antihypertonika - Betablocker				
Atenolol	<0,01 / <0,01	<0,01 / <0,01	<0,01 / <0,01	<0,01 / <0,01
Atenololsäure ^(M)	0,04 / 0,06	0,06 / 0,11	0,06 / 0,10	0,08 / 0,14
Metoprolol	0,02 / 0,05	0,04 / 0,07	0,05 / 0,07	0,07 / 0,14
Sotalol	<0,01 / <0,01	<0,01 / <0,01	<0,01 / <0,01	<0,01 / <0,01
Antihypertonika - Sartane				
Candesartan	0,07 / 0,09	0,12 / 0,17	0,14 / 0,20	0,22 / 0,32
Irbesartan	0,02 / 0,04	0,03 / 0,05	0,03 / 0,05	0,02 / 0,04
Olmesartan	<0,05 / <0,05	<0,05 / <0,05	<0,05 / <0,05	0,06 / 0,10
Telmisartan	0,02 / 0,04	0,05 / 0,07	0,05 / 0,07	0,07 / 0,13
Valsartan	0,06 / 0,12	0,08 / 0,14	0,09 / 0,16	0,11 / 0,19
Valsartansäure ^(M)	0,17 / 0,27	0,26 / 0,57	0,28 / 0,56	0,53 / 1,1
Psychopharmaka				
Carbamazepin	0,02 / 0,03	0,03 / 0,05	0,03 / 0,05	0,05 / 0,08
10,11-Dihydro-10,11-dihydroxycarbamazepin ^(M)	0,05 / 0,07	0,08 / 0,12	0,22 / 0,39	0,12 / 0,23
Gabapentin	0,08 / 0,11	0,12 / 0,19	0,13 / 0,21	0,17 / 0,25
Lamotrigin	0,06 / 0,09	0,03 / 0,05	0,03 / 0,05	0,02 / 0,04
Venlafaxin	<0,01 / 0,02	0,02 / 0,02	0,02 / 0,03	0,03 / 0,06
Didesmethylvenlafaxin ^(M)	<0,01 / <0,01	<0,01 / 0,02	0,01 / 0,02	0,02 / 0,03
o-Desmethylvenlafaxin ^(M)	0,02 / 0,05	0,03 / 0,06	0,04 / 0,07	0,06 / 0,12

Tabelle 1.3 listet pharmazeutische Verbindungen aus Wirkstoffgruppen mit häufigerer Anwendung auf, die im ARW-Untersuchungsprogramm bestimmt werden. Sowohl einzelne Arzneimittelwirkstoffe als auch deren Metabolite weisen Überschreitungen des ERM-Zielwertes von 0,1 µg/L auf. Dabei liegen die Maximalwerte im Main bei Frankfurt höher als an den Messstellen am Rhein.

Tabelle 1.4: Mittel- und Maximalwerte 2022 von weiteren Arzneimittel-Wirkstoffen und Metaboliten an den Messstellen Mainz, Köln und Düsseldorf sowie Frankfurt/Main – Angaben in µg/L, (M) = Metabolit

ERM-Zielwert: 0,1 µg/L	Mainz	Köln	Düsseldorf	Frankfurt
Wirkstoff	Mw. / Max.	Mw. / Max.	Mw. / Max.	Mw. / Max.
Weitere pharmazeutische Wirkstoffe				
Bezafibrat	<0,01 / <0,01	<0,01 / <0,01	<0,01 / <0,01	<0,01 / <0,01
Cetirizin	<0,01 / 0,02	0,01 / 0,02	0,01 / 0,03	0,01 / 0,03
Fexofenadin	0,01 / 0,03	0,03 / 0,06	0,04 / 0,07	0,02 / 0,03
Furosemid	<0,01 / <0,01	<0,01 / <0,01	<0,01 / <0,01	<0,01 / 0,02
Hydrochlorothiazid	0,02 / 0,05	0,04 / 0,07	0,05 / 0,10	0,07 / 0,20
Levitiracetam	<0,01 / 0,02	0,02 / 0,05	0,01 / 0,02	0,02 / 0,03
Lidocain	<0,01 / <0,01	<0,01 / <0,01	<0,01 / 0,02	0,01 / 0,02
Metformin	0,32 / 0,42	0,45 / 0,96	0,43 / 0,65	0,50 / 0,70
Guanylharnstoff (M)	0,67 / 1,7	0,70 / 1,9	1,2 / 2,0	1,3 / 2,4
N-Acetyl-4-aminoantipyrin (AAA) ^(M)	0,08 / 0,12	0,13 / 0,19	0,15 / 0,20	0,20 / 0,28
N-Formyl-4-aminoantipyrin (FAA) ^(M)	0,11 / 0,18	0,18 / 0,28	0,22 / 0,38	0,44 / 0,68
Naproxen	<0,01 / 0,02	0,01 / 0,02	0,01 / 0,02	0,01 / 0,02
Oxazepam	<0,01 / 0,02	<0,01 / 0,02	<0,01 / 0,02	<0,01 / <0,01
Oxipurinol	0,20 / 0,35	0,51 / 0,86	0,63 / 0,98	1,6 / 2,5
Phenazon	<0,01 / <0,01	0,01 / 0,02	0,02 / 0,03	0,02 / 0,04
Pregabalin	<0,01 / 0,02	0,02 / 0,03	0,02 / 0,03	0,02 / 0,05
Primidon	<0,01 / 0,02	0,01 / 0,02	0,01 / 0,02	0,02 / 0,04
Sitagliptin	0,06 / 0,11	0,11 / 0,17	0,12 / 0,19	0,18 / 0,24
Sulfamethoxazol	0,02 / 0,04	0,03 / 0,05	0,03 / 0,05	0,04 / 0,06
Acetyl-Sulfamethoxazol	<0,01 / <0,01	<0,01 / <0,01	<0,01 / <0,01	<0,01 / 0,02

In Tabelle 1.4 sind die Untersuchungsergebnisse weiterer pharmazeutischer Wirkstoffe sowie die Überschreitungen der durch das ERM vorgegebenen Anforderungen aufgezeigt. Das Antidiabetikum **Metformin** hat einen Anteil von ca. 20 % an allen Arzneimittel-Verordnungen in Deutschland. Metformin und insbesondere sein Metabolit **Guanylharnstoff** weisen die höchsten Konzentrationen aller untersuchter pharmazeutischer Wirkstoffe in den untersuchten Gewässern auf. Die Jahresfrachten der beiden Stoffe im Längsprofil des Rheins sowie der

Metformin-Anteil an der Summe der beiden Stoffe (Guanylarnstoff wurde stöchiometrisch auf Metformin umgerechnet) sind in Bild 1.15 dargestellt. Mit der Fließstrecke steigt die Gesamtfracht der beiden Verbindungen an.

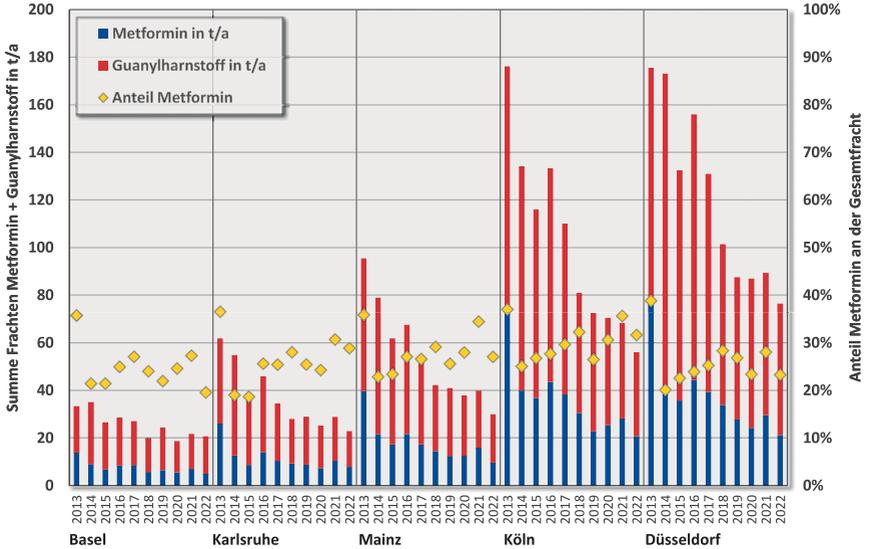


Bild 1.15: Frachten von Metformin und Guanylarnstoff am Rhein sowie der Metformin-Anteil [Guanylarnstoff auf Metformin umgerechnet] (2013 – 2022)

Sitagliptin (Bild 1.16) wird bei langfristigen Therapien als Mono- oder Kombipräparat mit Metformin gegen Diabetes Mellitus Typ 2 verordnet, wobei die Verordnungsmengen in den letzten Jahren angestiegen sind. Die Vorgaben des ERM-Zielwertes von maximal 0,1 µg/L werden im Rhein und im Main häufiger überschritten. Die im Rhein transportierte Fracht lag für Köln im Jahr 2022 mit 4,8 t/a an der unteren Grenze des Bereichs der vorangegangenen Jahre (2016–2022: 6,6 t/a). An der Messstelle Düsseldorf wurde 2022 eine Fracht von insgesamt 5,6 t/a (2016–2022: 6,5 t/a) ermittelt.

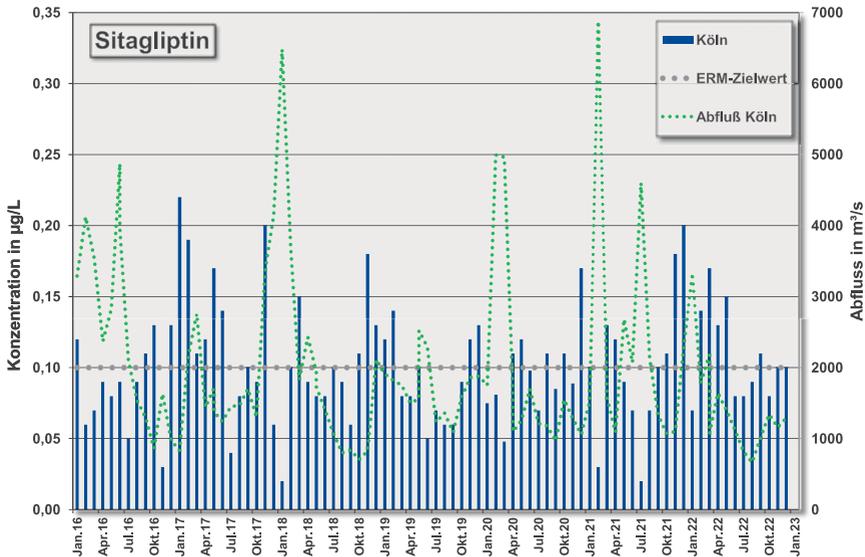


Bild 1.16: Sitagliptin-Konzentrationen im Rhein bei Köln (2016 – 2022)

Aus der Gruppe der blutdrucksenkenden **Sartane** wurden fünf Wirkstoffe und ein Metabolit untersucht. Trotz geringerer erforderlicher Dosierung, werden Sartane aufgrund höherer Kosten seltener verschrieben als andere Blutdrucksenker. Die beiden Wirkstoffe **Candesartan** und **Valsartan** und das Transformationsprodukt **Valsartansäure** wurden regelmäßig mit Konzentrationen oberhalb des ERM-Zielwertes von 0,1 µg/L nachgewiesen (Bild 1.17). Die gesamte Fracht untersuchter Sartane einschließlich der Valsartansäure lag im Zeitraum 2020 bis 2022 etwas oberhalb von 20 t/a.

Oxipurinol ist der ebenfalls pharmakologisch wirksame Metabolit des Arzneimittels Allopurinol. Beide Verbindungen wirken enzymatisch gegen Gicht und hemmen die Bildung der Harnsäure. Aus dem Körper ausgeschieden wird der Metabolit Oxipurinol. Infolge der hohen Verordnungsmengen von Allopurinol liegen die Gewässerkonzentrationen von Oxipurinol nicht selten um ein Vielfaches über dem ERM-Zielwert von über 0,1 µg/L (Bild 1.17). Aufgrund der gleichbleibend hohen Anwendung der Muttersubstanz Allopurinol ist nicht mit größeren Veränderungen der Gewässerbelastung durch Oxipurinol zu rechnen.

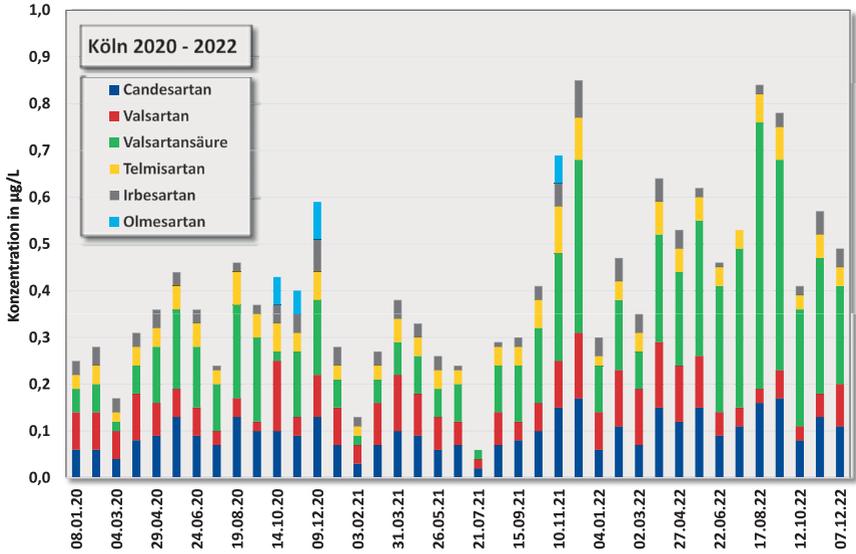


Bild 1.17: Konzentrationen verschiedener Sartane im Rhein bei Köln (2020–2022)

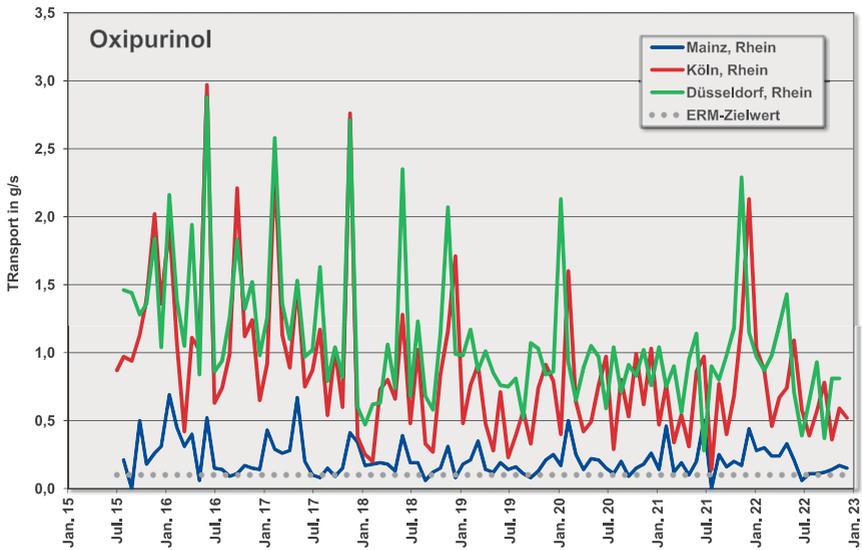


Bild 1.18: Oxipurinol-Konzentrationen im Rhein (2015–2022)

Zwischen Mainz (Rhein ohne Maineinfluss) und Köln ist ein deutlicher Konzentrationsanstieg von Oxipurinol im Rhein erkennbar (Bild 1.18). Dies ist auf die Einleitungen von Oxipurinol durch einen Produzenten von Allopurinol in die Nidda und damit in den Main erklärbar. Die im Main bei Frankfurt 2022 nachgewiesene Fracht von ca. 5,6 t/a liegt unterhalb der Werte der Jahre 2015 bis 2017.

• **Iodierte Röntgenkontrastmittel (RKM)**

Die iodierten Röntgenkontrastmittel (RKM) werden von der ARW seit 2002 intensiv untersucht. Wie in Tabelle 1.5 erkennbar, wird auch 2022 der ERM-Zielwert von 0,1 µg/L fast immer deutlich überschritten. Die Konzentrationen sind im Verlauf des Rheins steigend und spiegeln den mit der Fließstrecke zunehmenden Abwasseranteil des Rheins wider. Nur an der Messstelle Mainz wird der ERM-Zielwert für Amidotrizoesäure im Mittel und im Maximum eingehalten.

Tabelle 1.5: Mittel- und Maximalwerte der RKM-Konzentrationen in Rhein und Main (2022) – Angaben in µg/L

Messstelle	Mainz		Köln		Düsseldorf		Frankfurt	
	Mw.	Max.	Mw.	Max.	Mw.	Max.	Mw.	Max.
ERM-Zielwert: 0,1 µg/L								
Amidotrizoesäure	0,06	0,10	0,13	0,23	0,15	0,27	0,26	0,49
Iohexol	0,09	0,19	0,27	0,50	0,34	0,68	0,38	0,49
Iomeprol	0,25	0,50	0,32	0,57	0,31	0,49	0,32	0,40
Iopamidol	0,10	0,14	0,11	0,16	0,16	0,23	0,18	0,48
Iopromid	0,15	0,26	0,20	0,37	0,22	0,33	0,21	0,32

Amidotrizoesäure ist persistent und mobil und wird daher bei der Uferfiltration kaum entfernt. Iopamidol, Iomeprol und Iopromid können hingegen zumindest teilweise während der Uferpassage entfernt werden, sind im Gewässer jedoch in höheren Konzentrationen nachzuweisen.

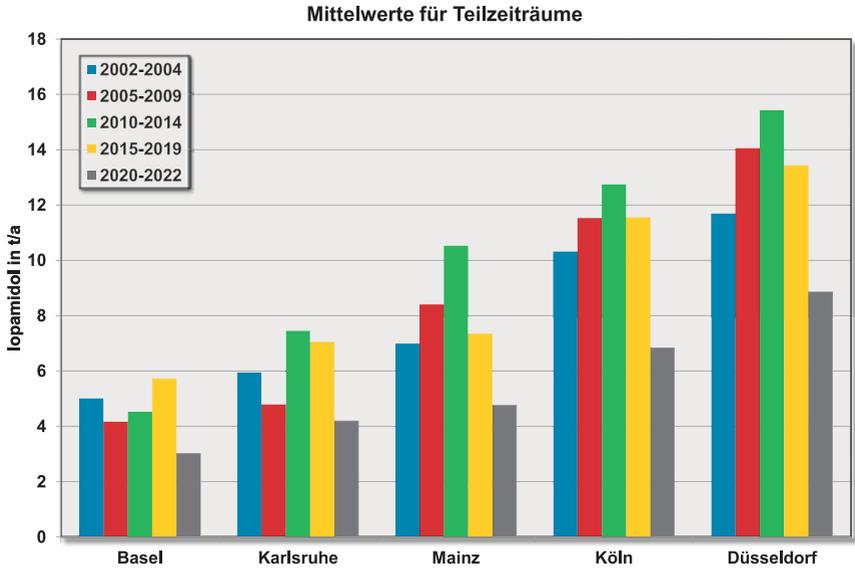


Bild 1.19: Frachten von lopamidol im Rhein (2002–2022) für verschiedene Zeiträume

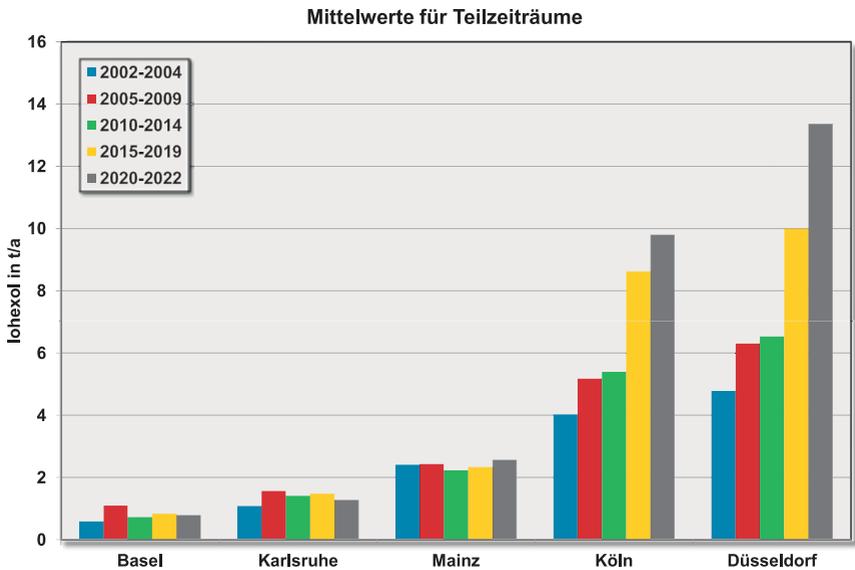


Bild 1.20: Frachten von lohexol im Rhein (2002–2022) für verschiedene Zeiträume

Iopamidol (Bild 1.19) zeigt im Zeitabschnitt 2010–2014 die höchsten Frachten. In den Zeitabschnitten ab 2015 schienen die Werte rückläufig zu sein. Ein ähnliches Verhalten kann für Amidotrizoesäure beobachtet werden. Bei **Iohexol** (Bild 1.20) hingegen sind die Frachten in den letzten Jahren stetig angestiegen. Dies gilt insbesondere für die Zeit ab 2015. Ob es hier eine Verlagerung in der Anwendung verschiedener Röntgenkontrastmittel gegeben hat, kann aufgrund fehlender Hintergrundinformationen nicht gefolgert werden.

Die ARW fordert daher weiterhin den flächendeckenden Einsatz von Urinsammelbeuteln nach einer RKM-Gabe in Klinik oder Röntgenpraxis, da damit der Eintrag von Röntgenkontrastmitteln in die Gewässer deutlich vermindert werden kann.

• **Industriechemikalien**

Die in Teilen trinkwasserrelevanten **synthetischen organischen Komplexbilder** werden von den Wasserwerken schon seit über 30 Jahren untersucht und sind mit einem ERM-Zielwert von 1 µg/L belegt. Dieser wird noch häufig und zum Teil deutlich überschritten (siehe Tabelle 1.6). Für EDTA, MGDA (Methylglycindiessigsäure) und DTPA am Main gilt dies bereits für den Jahresmittelwert, was auf einen dringenden Handlungsbedarf hindeutet.

Tabelle 1.6: Mittel- und Maximalwerte der Konzentrationen von Komplexbildnern (2022) – Angaben in µg/L

ERM-Zielwert: 1 µg/L	NTA		EDTA		DTPA		MGDA	
	Mw.	Max.	Mw.	Max.	Mw.	Max.	Mw.	Max.
Messstelle								
Mainz	0,6	2,0	2,6	4,6	<1,0	<1,0	<1,0	1,4
Koblenz	<0,5	1,5	3,1	4,9	<1,0	1,4	<1,0	2,0
Köln	<0,5	1,3	3,7	5,3	<1,0	<1,0	<1,0	2,2
Düsseldorf-Flehe	0,5	1,6	3,6	4,8	<1,0	<1,0	<1,0	1,6
Wittlaer	0,5	1,4	3,6	4,7	<1,0	<1,0	<1,0	1,5
Frankfurt/Main	<0,5	<0,5	6,0	10	5,7	11	<1,0	1,3

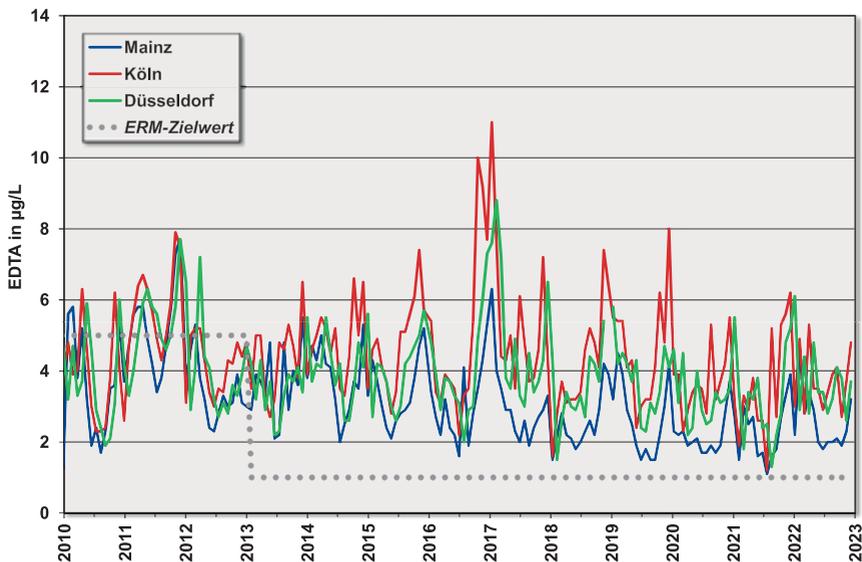


Bild 1.21: EDTA-Konzentrationen an den ARW-Messstellen Mainz, Köln und Düsseldorf (2010–2022)

In den 90er Jahren konnten die Konzentrationen des Komplexbildners **EDTA** in Zusammenarbeit mit der Industrie erheblich reduziert werden. Seitdem befinden sich die Konzentrationen im Rhein auf einem relativ konstanten Niveau (Bild 1.21). Eine weitere Reduzierung unter den von den Wasserwerken vorgegebenen ERM-Zielwert von 1 µg/L als maximal zulässige Konzentration ist derzeit nicht zu erwarten. EDTA gilt als sehr stabil und kann bei der Trinkwasseraufbereitung nur schwer und teilweise entfernt werden.

Auch das leichter abbaubare **NTA** weist im Jahr 2022 in dem von der ARW untersuchten Rheinschnitt durchgängig Überschreitungen des ERM-Zielwertes auf.

DTPA ist weitestgehend unauffällig und Überschreitungen des ERM-Zielwertes treten meist nur am Main auf. Im Rhein konnte ab 2008 eine deutliche Reduzierung der Jahresfracht erzielt werden, so dass an der Messstelle Mainz seit einigen Jahren die Jahresfrachten im Bereich von ca. 20 t/a liegen. Für 2020 wurde die bisher niedrigste DTPA-Fracht von 15 t/a ermittelt.

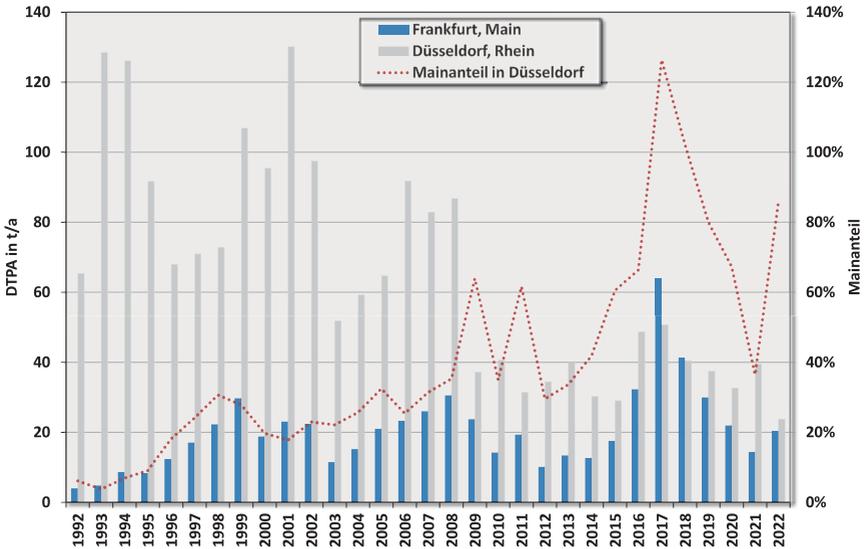


Bild 1.22: DTPA-Frachten an den Messstellen Frankfurt (Main) und Düsseldorf (Rhein) (1992–2022)

Im Main werden für DTPA seit vielen Jahren erhebliche Überschreitungen des ERM-Zielwertes nachgewiesen. 2022 liegt das Maximum bei Frankfurt mit 12 µg/L weiter auf dem Niveau der Vorjahre (2021: 11 µg/L; 2020: 11 µg/L). Die an der Messstelle Frankfurt durch die ARW nachgewiesenen Jahresfrachten an DTPA sind zwar seit dem auffälligen Anstieg bis 2017 wieder zurückgegangen, liegen jedoch weiter deutlich oberhalb der Anforderungen des ERM an die Maximalkonzentration (Bild 1.22). Der über eine Bilanzierung für die Messstelle Düsseldorf nachgewiesene Anteil der über den Main eingetragenen DTPA-Fracht liegt bei 86 %. Eine DTPA-Fracht von 24 t/a aus dem Main wird als deutlich zu hoch angesehen und ist dringendst zu reduzieren; zumal die Herkunft den zuständigen Behörden seit langem bekannt ist.

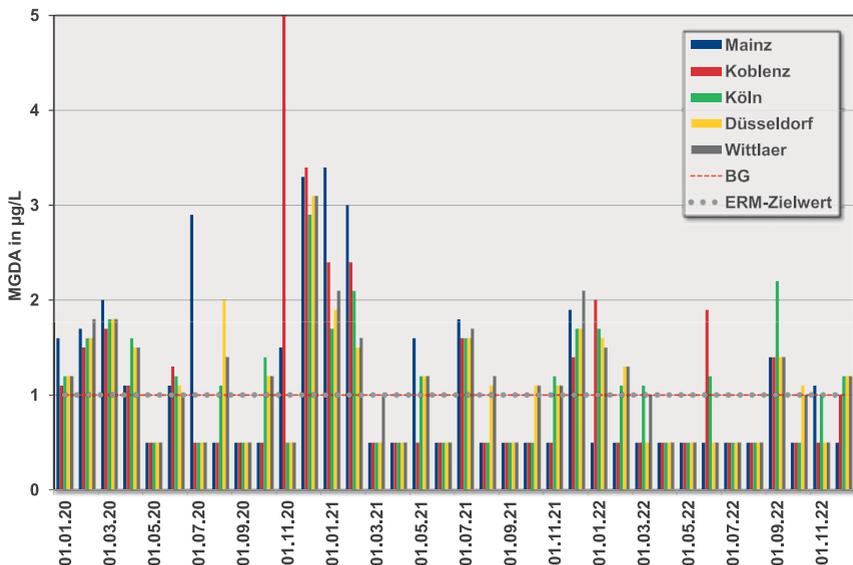


Bild 1.23: MGDA-Konzentrationen an den ARW-Messstellen (2020 – 2022)

MGDA wird im Vergleich zu EDTA und DTPA als leichter abbaubar und umweltfreundlicher eingestuft. MGDA findet vielfältigen Einsatz z. B. in Wasch- und Geschirrspülmitteln sowie Industrie- und Allzweckreinigern. Messungen auf diesen Komplexbildner wurden erst 2020 begonnen, so dass hier noch keine Aussagen hinsichtlich einer Reduktion möglich sind. Der ERM-Zielwert wird 2022 an allen Untersuchungsstellen des Rheins hinsichtlich der Maximalwerte überschritten (Bild 1.23). Die MGDA-Fracht im Jahr 2022 am Niederrhein beträgt ca. 50 t/a.

Per- und polyfluorierte Alkylsubstanzen (PFAS) besitzen wasser-, fett- und schmutzabweisende Eigenschaften und werden seit den 1950er Jahren z. B. in Feuerlöschschäumen, antihaftbeschichtetem Kochgeschirr, Outdoor-Kleidung und Lebensmittelverpackungen verwendet. Sie gelten als äußerst langlebig und können weltweit, selbst an entlegenen Orten nachgewiesen werden. Die beiden Verbindungen PFOS und PFOA sind aufgrund ihrer prekären Umwelteigenschaften inzwischen weitestgehend verboten.

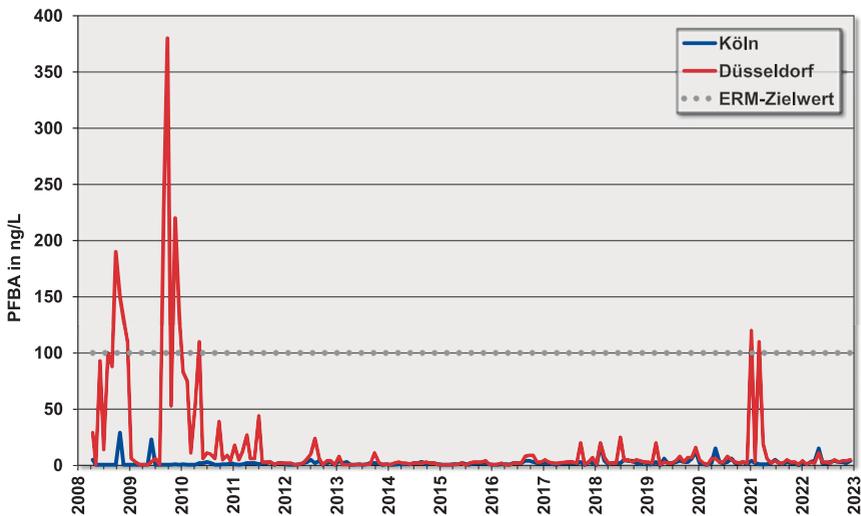


Bild 1.24: PFBA-Konzentrationen im Rhein (2008–2022)

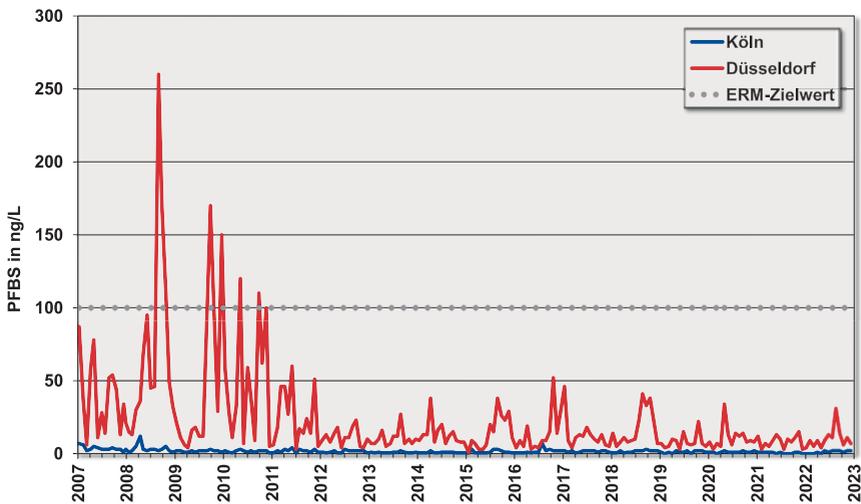


Bild 1.25: PFBS-Konzentrationen im Rhein (2007–2021)

Die Konzentrationsunterschiede für **PFBA** (Bild 1.24) und **PFBS** (Bild 1.25) zwischen Köln und Düsseldorf verweisen auf eine oberhalb der Düsseldorfer Messstelle rechtsrheinisch gelegene industrielle Einleitung. Seit rund 10 Jahren wird der ERM-Zielwert von 0,1 µg/L für beide Substanzen jedoch eingehalten. Nur Anfang 2021 kam es zu kurzzeitigen Überschreitungen des ERM-Zielwertes in den Proben an der Messstelle Düsseldorf.

PFOS (Perfluorooctansulfonat) ist prioritärer Stoff gemäß EU-Wasserrahmenrichtlinie und mit einer Umweltqualitätsnorm (UQN) von 0,65 ng/L belegt. Die ARW-Untersuchungen (Tabelle 1.7) zeigen für PFOS im Jahr 2022 Mittelwerte von 3 ng/L. Der ERM-Zielwert von 0,1 µg/L wird seit Jahren sicher eingehalten.

Tabelle 1.7: Mittel- und Maximalwerte der PFOS-Konzentrationen in Rhein und Main (2018–2022) – Angaben in µg/L

ERM-Zielwert: 0,1 µg/L	2018		2019		2020		2021		2022	
	Mw.	Max.								
Messstelle										
Mainz	0,004	0,005	0,002	0,002	0,004	0,005	0,003	0,006	0,003	0,006
Köln	0,004	0,007	0,004	0,005	0,004	0,007	0,003	0,004	0,003	0,005
Düsseldorf	0,004	0,010	0,003	0,007	0,004	0,010	0,003	0,004	0,003	0,006
Frankfurt/Main	0,003	0,005	0,004	0,010	0,003	0,005	0,003	0,004	0,002	0,006

Die **N-Nitrosamine** sind mit einem niedrigeren ERM-Zielwert von 0,01 µg/L belegt, da diese Verbindungen als kanzerogen gelten. Der gesundheitliche Orientierungswert für Trinkwasser (GOW) für **NDMA** (Nitrosodimethylamin) liegt bei 0,01 µg/L. Diese Zielwerte werden im Rhein und Main seit Jahren eingehalten.

Für das Vorkommen von **NMOR** (Nitrosomorpholin) gibt es Konzentrationsunterschiede zwischen Köln und Düsseldorf (Bild 1.26). Insbesondere fallen in Köln die gelegentlichen hohen Spitzenwerte auf, die sich nicht unbedingt in den Werten stromab bei Düsseldorf oder – sofern gemessen in Wittlaer – widerspiegeln, so dass möglicherweise von einer kurzzeitigen, lokalen Einleitung ausgegangen werden kann.

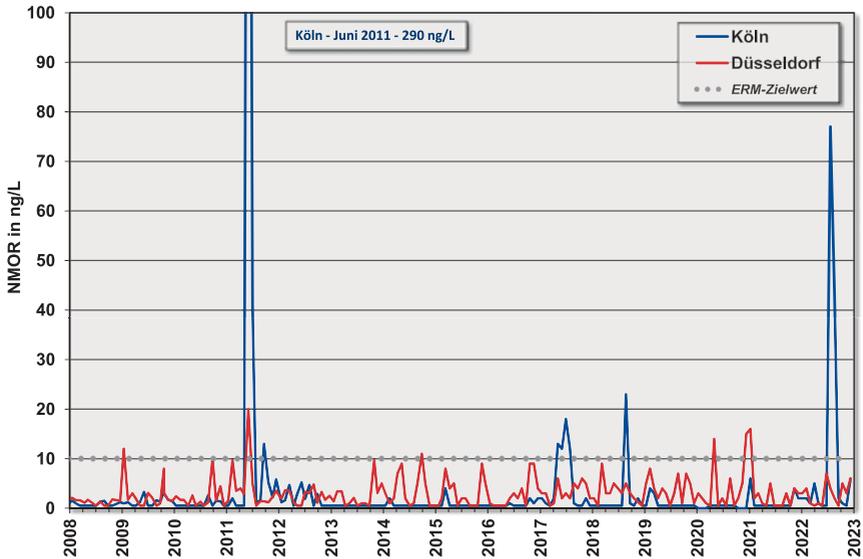


Bild 1.26: NMOR-Konzentrationen an den Messstellen Köln und Düsseldorf (2008 – 2022)

Benzotriazole werden in vergleichsweise hohen Mengen über Kläranlagen in die aquatische Umwelt eingetragen und gelten als schlecht mikrobiell abbaubar. Dies erklärt deren hohe Konzentrationen im Rhein (Tabelle 1.8). Der ERM-Zielwert von $0,1 \mu\text{g/L}$ wird insbesondere von **1H-Benzotriazol** sowohl im Jahresmaximum als auch in Jahresmittel überschritten. Die Jahresfracht liegt an der deutsch-niederländischen Grenze bei ca. 25 t/a (2022; Bild 1.26) und hat sich in den letzten Jahren wenig verändert. **4- und 5-Methyl-Benzotriazol** überschreiten in Rhein und Main ebenfalls den ERM-Zielwert und zeigen wenig Veränderung. Für 4-Methyl-Benzotriazol werden am Niederrhein Frachten um 10 t/a nachgewiesen; für 5-Methylbenzotriazol liegen die Frachten bei ca. 4 t/a. Auch von anderen Verbänden wird der Einsatz dieser Verbindungen als kritisch angesehen und es werden Maßnahmen zur Reduzierung der Emissionen gefordert.

Tabelle 1.8: Mittel- und Maximalwerte der Konzentrationen von Benzotriazolen in Rhein und Main (2021)

ERM-Zielwert: 0,1 µg/L	1H-Benzotriazol		4-Methylbenzotriazol		5-Methylbenzotriazol	
Messstelle	Mw.	Max.	Mw.	Max.	Mw.	Max.
Basel	0,13	0,26	0,04	0,08	0,03	0,05
Karlsruhe	0,20	0,37	0,07	0,12	0,04	0,09
Mainz	0,41	0,76	0,15	0,29	0,06	0,13
Köln	0,59	1,1	0,25	0,49	0,09	0,16
Düsseldorf-Flehe	0,55	0,85	0,22	0,38	0,16	0,25
Mannheim/Neckar	1,3	2,0	0,41	0,65	0,16	0,25
Sulzfeld/Main	1,5	2,2	0,41	0,57	0,12	0,18
Frankfurt/Main	1,1	1,4	0,25	0,40	0,10	0,13

Den Werten für Sulzfeld/Main liegen nur 4 Messungen in 2022 zugrunde, allen anderen Stellen 13 Messungen

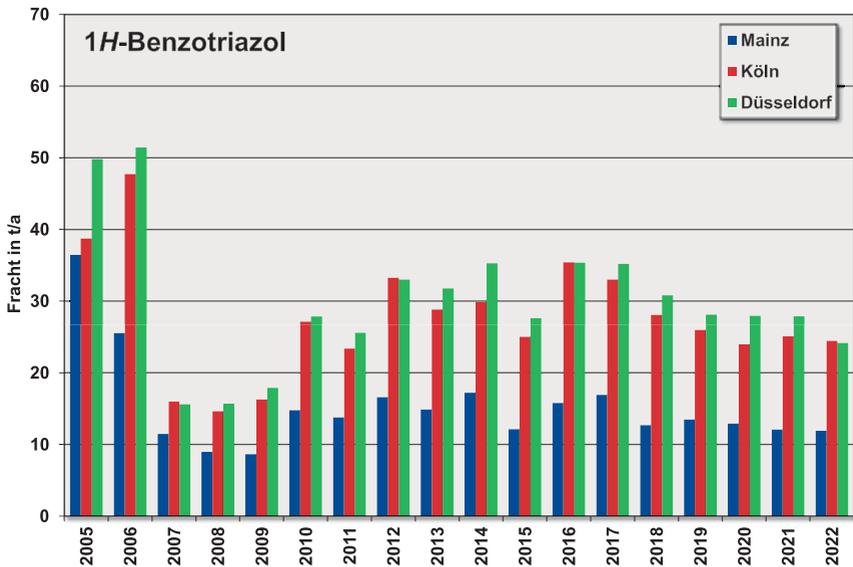


Bild 1.27: 1H-Benzotriazol-Frachten im Längsprofil des Rheins (2005–2022)

Auf folgende Industriechemikalien unterschiedlicher Produktgruppen soll nachfolgend genauer eingegangen werden: 1,4-Dioxan (Lösungsmittel), Melamin (Ausgangsverbindung für Werkstoffe) und Pyrazol (Nebenprodukt großtechnischer Synthesen).

1,4-Dioxan (Bild 1.28) ist ein Lösungsmittel, das häufig in der chemischen und pharmazeutischen Industrie eingesetzt wird. In Haushaltsprodukten kommt es nur in geringen Mengen vor. 1,4-Dioxan gilt als mikrobiell schlecht abbaubar, wird bei Uferfiltration und Aktivkohlefiltration kaum entfernt und ist deshalb für die Wasserversorger von besonderer Bedeutung. Zudem steht der Stoff im Verdacht kanzerogen zu sein.

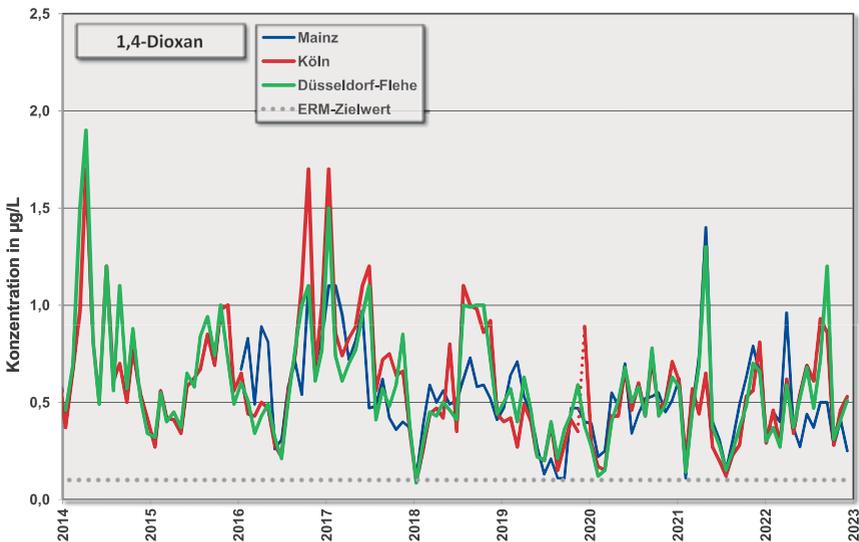


Bild 1.28: 1,4-Dioxan-Konzentrationen im Rhein bei Köln und Düsseldorf (2014–2022)

Die in Tabelle 1.9 aufgeführten Mittel- und Maximalwerte von 1,4-Dioxan im Zeitraum 2018–2022 überschreiten bereits an Hoch- und Oberrhein durchgängig den ERM-Zielwert von 0,1 µg/L und nehmen mit der Fließstrecke des Rheins deutlich zu. In Neckar und Main wird der ERM-Zielwert um ein Vielfaches überschritten.

Tabelle 1.9: Mittel- und Maximalwerte der Konzentrationen von 1,4-Dioxan im Rheineinzugsgebiet (2018–2022) – Angaben in µg/L

ERM-Zielwert: 0,1 µg/L	2018		2019		2020		2021		2022	
	Mw.	Max.								
Messstelle										
Basel	0,18	0,32	0,11	0,20	0,19	0,48	0,18	0,45	0,19	0,35
Karlsruhe	0,20	0,53	0,15	0,36	0,18	0,27	0,17	0,36	0,20	0,30
Mainz	0,51	0,73	0,38	0,71	0,46	0,70	0,42	0,81	0,42	0,96
Köln	0,62	1,1	0,56	2,8	0,46	0,73	0,54	1,4	0,53	0,93
Düsseldorf	0,59	1,0	0,41	0,63	0,46	0,78	0,49	1,3	0,52	1,2
Mannheim/ Neckar	-	-	0,52	1,4	0,59	0,91	0,49	1,0	0,42	0,76
Frankfurt/Main	1,1	1,7	0,45	0,78	0,49	1,5	0,36	0,79	0,27	0,50

Melamin wird als Rohstoff für verschiedenste Werk- und Gebrauchsstoffe der Industrie und im Privatgebrauch (Kunststoffe, Klebstoffe, Beschichtungen) eingesetzt. Im Rheineinzugsgebiet überschreiten die Konzentrationen an Rhein, Main und Neckar den ERM-Zielwert von 0,1 µg/L durchgängig. Die Jahresfrachten für das Jahr 2022 erreichen am Niederrhein Werte von nahezu 50 t/a und zeigen in den letzten Jahren keine Tendenzen einer Reduzierung. Die Mittel- und Maximalwerte der letzten fünf Jahre für Melamin sind in Tabelle 1.10 aufgeführt.

Tabelle 1.10: Mittel- und Maximalwerte der Konzentrationen von Melamin im Rheineinzugsgebiet (2018 – 2022) – Angaben in µg/L

ERM-Zielwert: 0,1 µg/L	2018		2019		2020		2021		2022	
	Mw.	Max.								
Messstelle										
Basel	0,22	0,31	0,18	0,29	0,20	0,41	0,19	0,30	0,27	0,67
Karlsruhe	0,37	0,58	0,24	0,34	0,36	0,61	0,35	0,75	0,27	0,50
Mainz	1,1	2,4	0,75	1,2	0,66	1,3	0,65	0,97	0,79	1,6
Köln	1,4	3,1	0,65	1,1	0,76	1,4	0,81	3,1	1,2	2,4
Düsseldorf	1,3	2,6	0,77	1,2	0,92	1,5	0,82	1,5	1,2	2,0
Mannheim, Neckar	-	-	1,0	2,2	1,1	2,2	0,94	2,3	1,4	4,3
Sulzfeld, Main	-	-	-	-	-	-	-	-	0,61	0,81
Frankfurt, Main	4,7	17	1,4	5,4	1,7	4,1	1,7	4,3	1,6	3,4

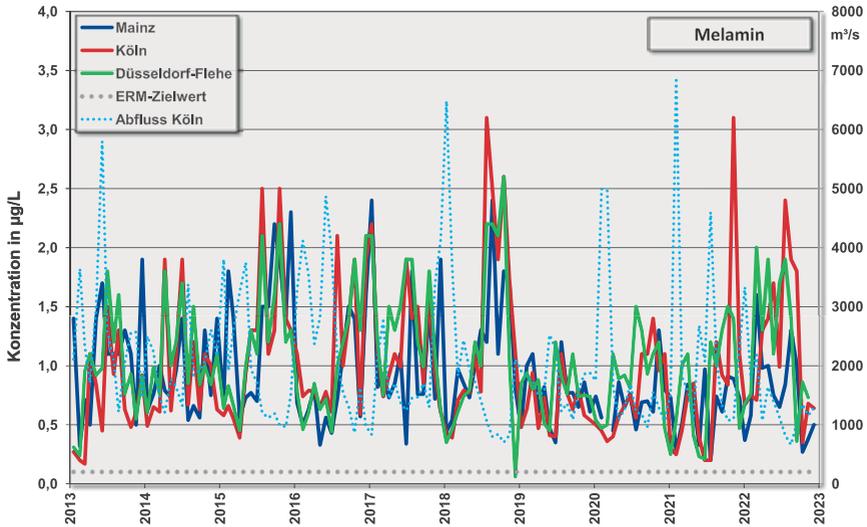


Bild 1.29: Melamin-Konzentrationen an den Messstellen Mainz, Köln und Düsseldorf (2013–2022) sowie Abflusswerte für die Messstelle Köln

Der Verlauf der Melamin-Konzentrationen ist in Bild 1.29 dargestellt. Der ERM-Zielwert wird weiterhin durchgängig und deutlich überschritten. Selbst in abflussreichen Jahren, in denen die Gehalte gewisser abwasserbürtiger Stoffe aufgrund des Verdünnungseffektes tendenziell niedriger ausfallen, liegen die Melamin-Konzentrationen durchweg oberhalb des ERM-Zielwerts von 0,1 µg/L.

Pyrazol wurde über eine Punktquelle am Niederrhein mit ursprünglich bis zu 1 t/Tag in den Rhein eingeleitet. Dies hatte Konzentrationen oberhalb von 10 µg/L an der deutsch-niederländischen Grenze zur Folge. Umfassende Maßnahmen beim einleitenden Betrieb (Produktionssteuerung; biologische Abwasserreinigung; Ozonung) führten zu einer erheblichen Verminderung der Konzentrationen im Rhein. Inzwischen bewegen sich die Konzentrationen von Pyrazol im Bereich der Anforderungen des ERM von 0,1 µg/L.

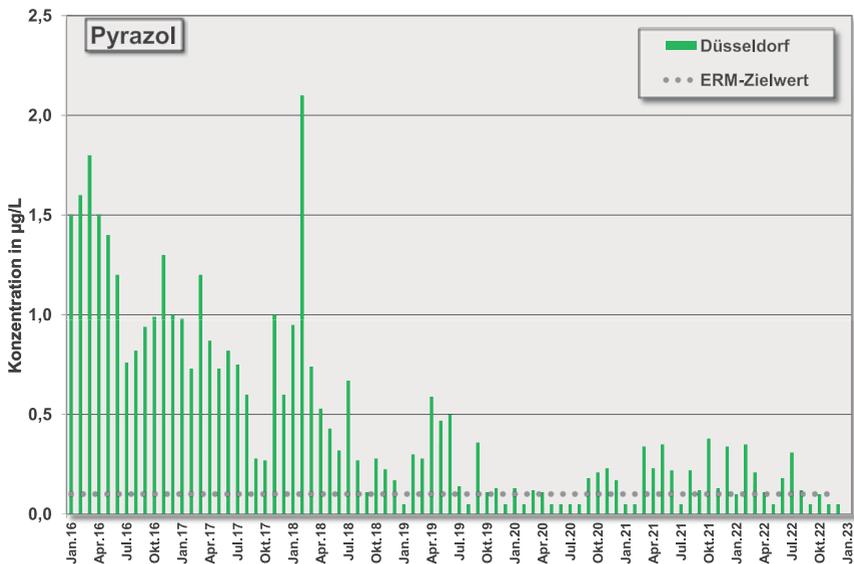


Bild 1.30: Pyrazol-Konzentrationen an der Messstelle Düsseldorf (2016–2022)

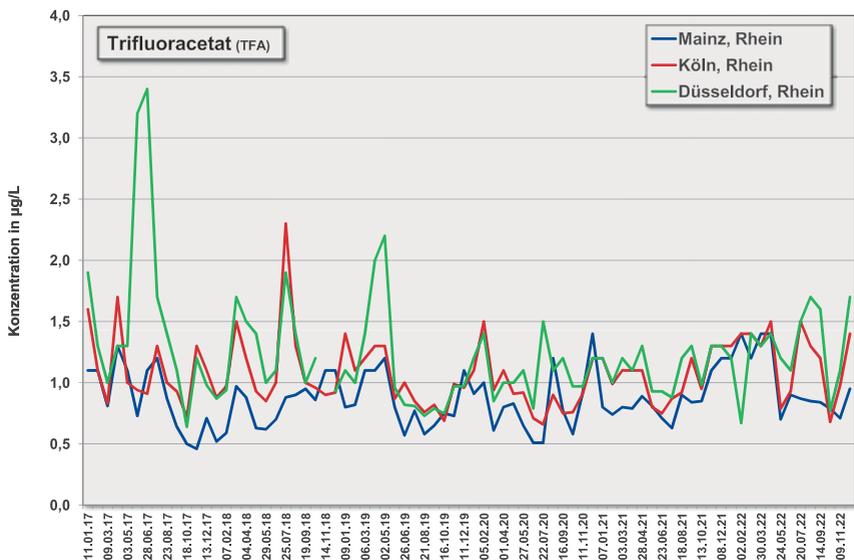


Bild 1.31: Trifluoracetat-Konzentrationen im Rhein an den Messstellen Mainz, Köln und Düsseldorf (2017–2022)

Trifluoracetat (TFA) wurde im August 2016 erstmals im Neckar in Konzentrationen bis 140 µg/L nachgewiesen. Nach Intervention der Wasserwerke und darauf erfolgenden Maßnahmen des verursachenden Industriebetriebs sind die TFA-Konzentrationen rückläufig (Bild 1.31). Die verbleibenden Belastungen sind nicht mehr auf die Herstellung dieses Stoffes, sondern nur noch auf dessen Weiterverarbeitung zurückzuführen. An den ARW-Messstellen schwanken die gemessenen Werte im Mittel um den ERM-Zielwert von 1 µg/L, die Maximalwerte liegen etwas darüber. Ein weiterer Rückgang der Konzentrationen in den Gewässern ist in den letzten Jahren nicht mehr zu beobachten.

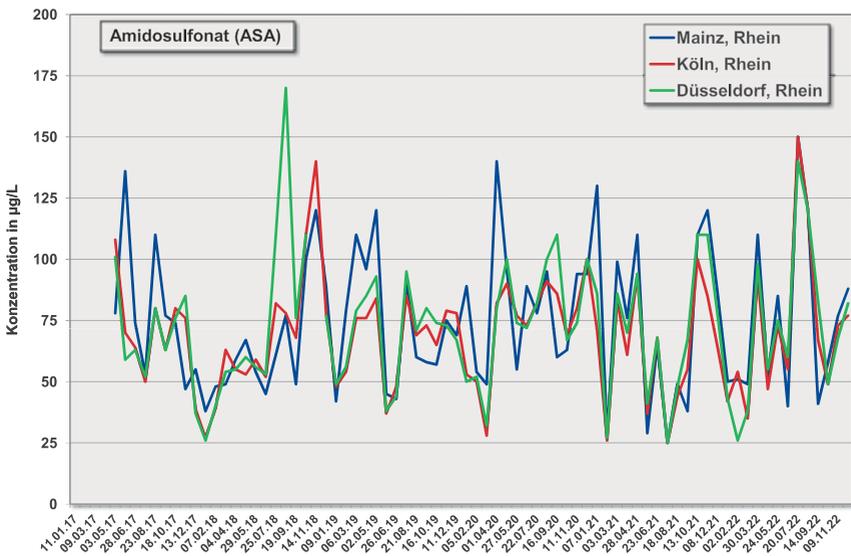


Bild 1.32: Amidosulfonat-Konzentrationen im Rhein an den Messstellen Mainz, Köln und Düsseldorf (Mai 2017–2022)

Bei **Amidosulfonat (ASA)** handelt es sich um das Anion der Amidosulfonsäure. Amidosulfonsäure wird überwiegend als Haushalts- und Industriereiniger (Entkalcker) verwendet, z. B. in Kälteanlagen, Meerwasserentsalzungsanlagen und der Lebensmittelindustrie verwendet. ASA ist sehr gut wasserlöslich, persistent und mobil. Die Tatsache, dass sich lediglich die Uferfiltration als wirksam in der Entfernung von ASA erwiesen hat, unterstreicht die große Bedeutung der Uferfiltration innerhalb des Multi-Barrieren-Ansatzes in der Trinkwasseraufbereitung. Die sehr

hohen ASA-Gehalte im oberen $\mu\text{g/L}$ -Bereich im Rhein (Bild 1.32) und in anderen Fließgewässern in Deutschland sind kritisch zu betrachten. Zwar wurde vom Umweltbundesamt ein hoher Trinkwasser-Leitwert für ASA von 2 mg/L abgeleitet; jedoch sollten unter dem Gesichtspunkt der Trinkwasserhygiene und dem Vorsorgeprinzip, die ASA-Konzentrationen im Trinkwasser so niedrig gehalten werden, wie dies praktikabel möglich ist.

• Lebensmittelzusatzstoffe

Die untersuchten künstlichen Süßstoffe sind als Lebensmittelzusatzstoffe gut untersucht weshalb sie mit einem ERM-Zielwert von $1 \mu\text{g/L}$ belegt sind. Wie die Konzentrationsverläufe von **Acesulfam**, **Cyclamat**, **Saccharin** und **Sucralose** an der Messstelle Düsseldorf für die Jahre 2010 bis 2022 (Bild 1.33) zeigen, werden diese Anforderungen bei zwei der Stoffe dauerhaft und bei Acesulfam seit 2015 durchgängig eingehalten.

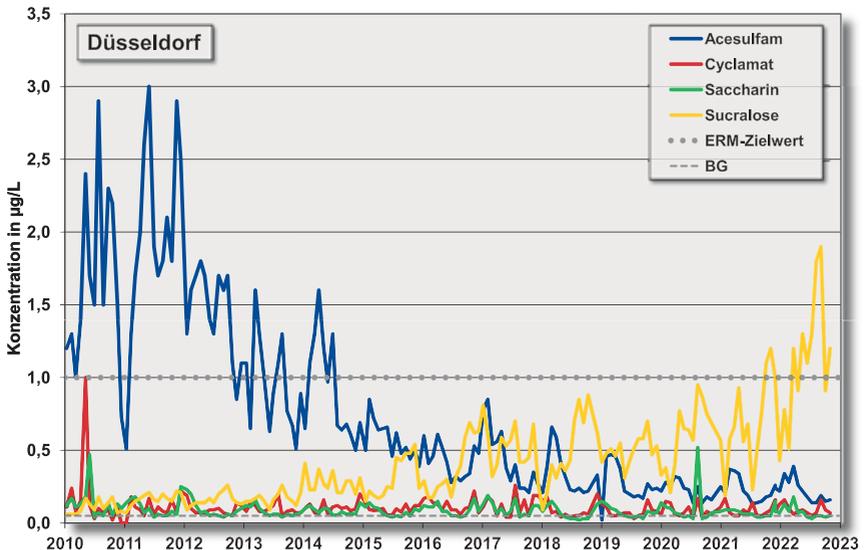


Bild 1.33: Konzentrationen von Süßstoffen im Rhein bei Düsseldorf (2010–2022)

Die Konzentrationen von Acesulfam sind weiter rückläufig und liegen im Bereich unter 0,5 µg/L (Bild 1.32). Bei Sucralose zeigte sich seit etwa 2013 ein kontinuierlich steigender Trend und seit 2021 wird bei Düsseldorf der ERM-Zielwert von 1,0 µg/L zeitweise überschritten. Dabei fällt der Anstieg der Maximalkonzentration in Vergleich der beiden letzten Jahre sehr deutlich aus. Sucralose wird in Kläranlagen nicht abgebaut. Die ebenfalls häufig verwendeten Süßstoffe Cyclamat und Saccharin hingegen werden in den Kläranlagen fast vollständig abgebaut und sind deshalb nur auf einem vergleichsweise niedrigen Konzentrationsniveau nachweisbar.

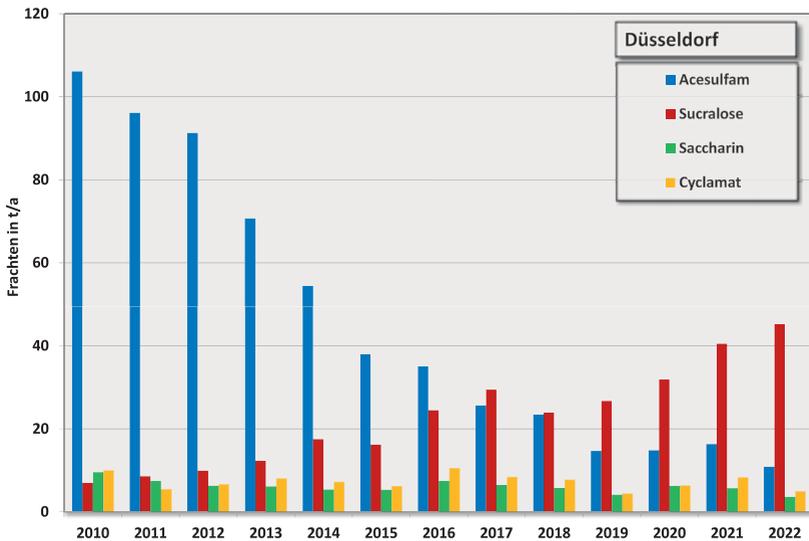


Bild 1.34: Entwicklung der Frachten der Süßstoffe im Rhein bei Düsseldorf im Zeitraum 2010 bis 2022

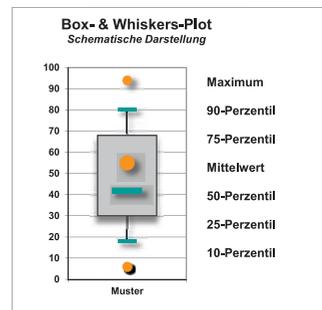
Der Rückgang der Acesulfam-Frachten in Bild 1.34 wird u. a. auf eine Adaption der Mikroorganismen in biologischen Reinigungsstufen und damit einen verbesserten mikrobiellen Abbau in den Kläranlagen zurückgeführt. Zudem wird eine Marktverschiebung hin zur schwerer abbaubaren Sucralose angenommen (Spurenstoffinventar der Fließgewässer in Baden-Württemberg 2013–2021; LUBW). Die Frachten für Acesulfam liegen stabil unter 20 t/a und sind in 2022 nochmals deutlich zurückgegangen. Dafür haben die Frachten an Sucralose kontinuierlich

zugewonnen und überschreiten in 2022 sogar die 40 t/a als Jahresfracht. Der stark ansteigende Trend scheint dabei anzuhalten. Für die beiden weiteren untersuchten synthetischen Süßstoffe Cyclamat und Saccharin liegen die Jahresfrachten deutlich niedriger und verblieben seit Jahren auf einem konstanten Niveau.

1.6 Mikrobiologische Untersuchungen

Die mikrobiologischen Parameter **Koloniezahl**, **coliforme Bakterien**, **E. coli** und **Enterokokken** sind seit Jahren im Grundumfang der ARW-Untersuchungen enthalten und werden durch die Mitgliedswerke analysiert. An einzelnen Messstellen werden zusätzlich **somatische Coliphagen**, **Clostridium perfringens** und weitere Größen bestimmt (für Befunde siehe Anhang).

Die Messergebnisse sind stark von verschiedenen Umweltfaktoren sowie regionalen Einflüssen abhängig. Insbesondere oberhalb gelegene Einleitungen durch Kläranlagen können die Ergebnisse beeinflussen. Dies bedingt die z. T. deutlichen Schwankungen in den Ergebnissen. Die Darstellung erfolgt daher jahresweise in sogenannten Box-and-Whiskers-Plots über das Rheinlängsprofil oder an einzelnen Messstellen als langjährige Darstellung. Die orangenen Punkte stehen dabei für Minimum, Mittelwert und Maximum und die türkisenen Balken für 10 %-, 50 %- und 90 %-Perzentil. Die Box markiert den Bereich, in dem die Hälfte der Messwerte liegen.



In Bild 1.35 sind die **Koloniezahlen** entlang des Rheins für das Jahr 2022 dargestellt. Auffällig ist, dass die Boxplots eines Jahres für die Messstellen entlang des Rhein sehr unterschiedlich ausfallen, was überwiegend auf einen Einfluss standortspezifischer Faktoren zurückzuführen ist. Eine aussagekräftige Interpretation über tendenzielle Entwicklungen der mikrobiologischen Belastungssituation ist deshalb nur im Vergleich langer Zeiträume möglich.

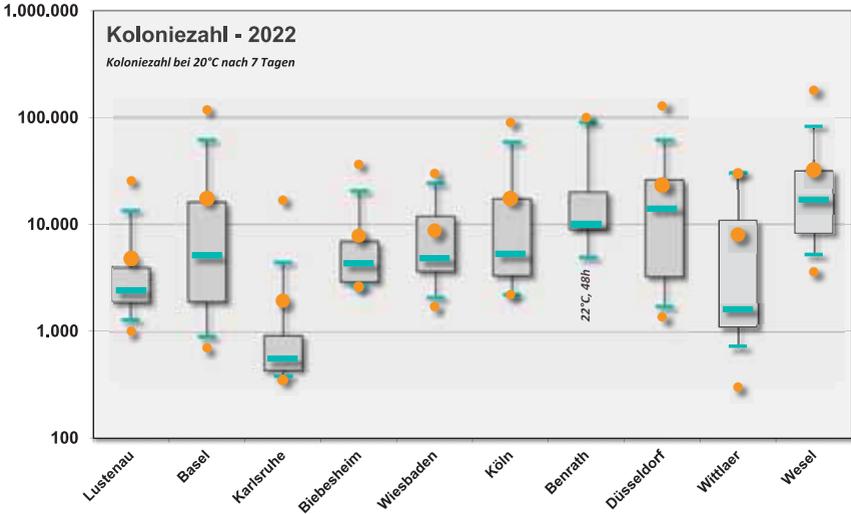


Bild 1.35: Koloniezahlen im Rheinlängsprofil (2022)

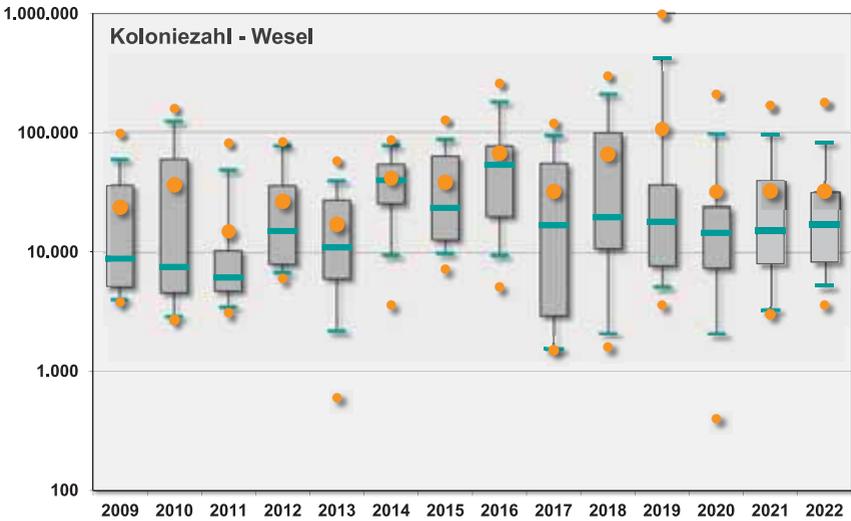


Bild 1.36: Entwicklung der Koloniezahlen im Rhein bei Wesel (2009 – 2022)

In Bild 1.36 ist die langjährige Entwicklung der Koloniezahlen für den Rhein bei Wesel dargestellt. Die Untersuchungsjahre weisen recht unterschiedliche Spannweiten auf, liegen in den letzten jedoch Jahren in vergleichbarer Größenordnung. Eine eindeutige Tendenz ist aus den vorliegenden Werten nicht ableitbar.

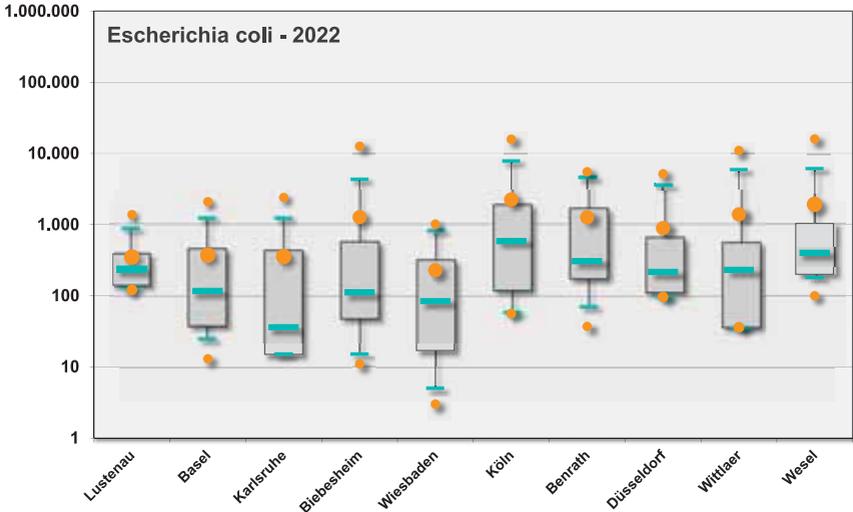


Bild 1.37: Escherichia coli im Längsprofil des Rheins (2022)

Für die mikrobiologischen Kenngrößen **Escheria coli** (Bild 1.37) und **Gesamtcoliforme Bakterien** (Bild 1.38) sieht das Längsprofil im Rhein gleichmäßiger als bei den Koloniezahlen aus. Ab Köln liegen die Werte für Escheria coli tendenziell etwas höher als stromaufwärts, was am besten am 50-Perzentil erkennbar wird. Die Messungen der Gesamtcoliformen Bakterien zeigen für 2022 eine leicht steigende Tendenz. Auffällig sind jedoch die bei Wittlaer niedrigeren Werte, die nicht aus dem vorliegenden Datenbestand erklärt werden können.

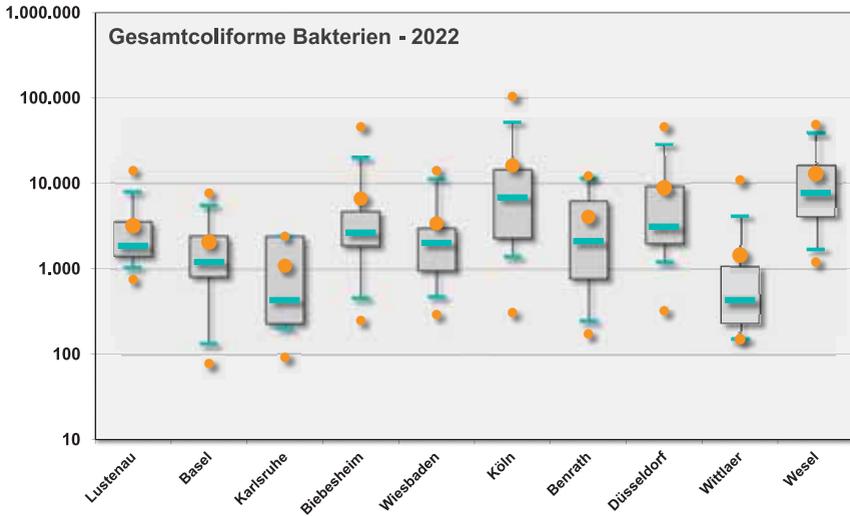


Bild 1.38: Gesamtcoliforme Bakterien im Längsprofil des Rheins (2022)