

Rhein- überwachungs- Station Weil am Rhein

Jahresbericht 2000

Im Auftrag von:
Ministerium für
Umwelt und Verkehr
Baden-Württemberg

Bundesamt für Umwelt,
Wald und Landschaft



Stuttgart



Bern

Betreiber der Station:
Amt für Umwelt und Energie Basel-Stadt

INHALT

ÜBERWACHUNG DES RHEINS BEI WEIL AM RHEIN IM JAHR 2000 2

ZUSAMMENFASSUNG..... 2

ABFLUSS..... 2

1. WASSERPHASE..... 3

1.1 ABWASSERINHALTSSTOFFE..... 3

1.2 PFLANZENNÄHRSTOFFE 3

1.3 NEUTRALSALZE 3

1.4 METALLE..... 4

1.5 ORGANISCHE EINZELSTOFFE..... 4

1.6 C18 SCREENING UND ERHÖHTE KONZENTRATIONEN 5

2. SCHWEBSTOFFPHASE..... 8

2.1 ALLGEMEINE ZUSAMMENSETZUNG UND SUMMENPARAMETER 8

2.2 METALLE..... 8

2.3 ORGANOCHLOR-PESTIZIDE 9

2.4 POLYCHLORIERTE BIPHENYLE (PCB) 9

2.5 POLYCYCLISCHE AROMATISCHE KOHLENWASSERSTOFFE (PAK)..... 9

2.6 SCHWERFLÜCHTIGE CHLORIERTE VERBINDUNGEN 9

2.7 ZINNORGANISCHE VERBINDUNGEN 9

3. TECHNISCHE ÄNDERUNGEN IN DER RÜS 10

3.1 STANDZEITEN VON STRÄNGEN IM JAHR 2000..... 10

3.2 BAUARBEITEN..... 10

3.3 PROBENNAHME 11

GRAFISCHE DARSTELLUNGEN

I. WASSERPHASE..... 12

I.1 ABWASSERINHALTSSTOFFE..... 12

I.2 PFLANZENNÄHRSTOFFE..... 13

I.3 NEUTRALSALZE..... 14

I.4 METALLE..... 15

I.5 ORGANISCHE EINZELSTOFFE..... 17

II. SCHWEBSTOFFPHASE..... 20

II.1 ALLGEMEINE ZUSAMMENSETZUNG UND SUMMENPARAMETER..... 20

II.2 METALLE..... 22

II.3 ORGANOCHLOR-PESTIZIDE..... 23

II.4 POLYCHLORIERTE BIPHENYLE..... 24

II.5 POLYCYCLISCHE AROMATISCHE KOHLENWASSERSTOFFE (PAK)..... 24

II.6 SCHWERFLÜCHTIGE CHLORIERTE VERBINDUNGEN..... 25

II.7 ZINNORGANISCHE VERBINDUNGEN..... 25

ANHANG..... 26

ERLÄUTERUNGEN ZU DEN AUFGEFÜHRTEN MESSPARAMETERN..... 26

MESSPROGRAMM 2000..... 32

POSITIVE BEFUNDE IN DER WASSERPHASE 2000..... 33

Überwachung des Rheins bei Weil am Rhein im Jahr 2000

Die Rheinüberwachungsstation Weil am Rhein (RÜS) dient der Qualitätskontrolle des Rheinwassers unterhalb Basels im Grenzgebiet Schweiz/Deutschland.

Das Rheinwasser wird permanent untersucht, die Rhein-Schwebstoffe zweimal im Monat. Das Untersuchungsprogramm ist dem der Internationalen Kommission zum Schutze des Rheins (IKSR) angeglichen. Die Station läuft seit Mai 1993 im Routinebetrieb.

Zusammenfassung

Auch im Jahr 2000 war die Qualität des Rheinwassers bei Basel, wie im Vorjahr, gut. Es ereignete sich kein extremes Hochwasser wie 1999. Einige Unterschiede in den Stoffkonzentrationen sind darauf zurückzuführen.

In der Wasserphase sind toxische Schwermetalle und toxische organische Stoffe lediglich in Spuren enthalten, wobei allerdings bei den Schwermetallen, speziell Cadmium, ein deutlich höherer Eintrag als in den vergangenen Jahren beobachtet wurde.

In der Schwebstoffphase sind Schwermetalle und toxische organische Verbindungen aufgrund von Adsorptionseffekten in höherer Konzentration als in der Wasserphase feststellbar. Teilweise handelt es sich um Altlasten heute verbotener Substanzen, die über Jahre im Sediment angereichert wurden und jetzt schubweise bei Hochwasserereignissen wieder mobilisiert werden können. Für einige dieser Stoffe und Metalle liegen Zielvorgaben der IKSR vor. Die meisten der gemessenen Werte liegen unter oder im Bereich dieser Zielvorgaben.

Abfluss

Die in Abb. 1 dargestellten Abflusswerte wurden am Pegel Rheinhalle (Basel) gemessen. Mit einem Jahresmittel von $1173 \text{ m}^3/\text{s}$ war der Abfluss niedriger als im Hochwasserjahr 1999 und lag ungefähr im langjährigen Mittel (1999: $1423 \text{ m}^3/\text{s}$, Mittel der Jahre 1935 -1993: $1032 \text{ m}^3/\text{s}$).

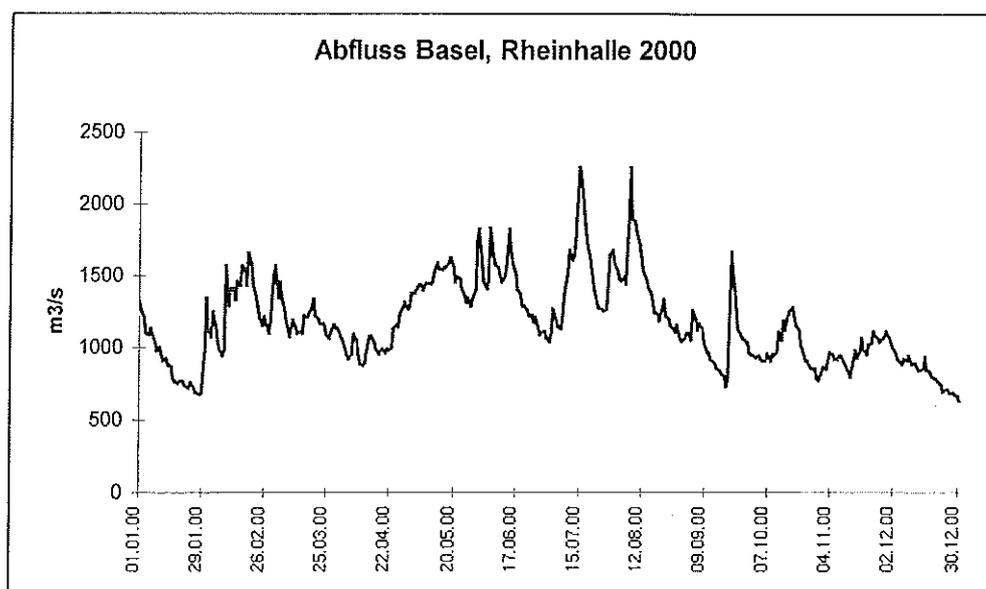


Abb. 1

1. Wasserphase¹

1.1 Abwasserinhaltsstoffe

DOC (Datenbasis: 52; 7-Tage-Mischproben)

Der DOC wurde im Jahr 2000 neu wöchentlich und nicht mehr täglich gemessen. Der Jahresmittelwert von 1.9 mg Kohlenstoff pro Liter (1.5 bis 4.6 mg C/L)² ist typisch für Fließgewässer unterhalb grösserer Seen und liegt unter 2 mg/L, was sogar der Anforderung für Grundwässer zur Trinkwassergewinnung entspricht (Gewässerschutzverordnung vom 28. Oktober 1998, Anhang 2, Ziffer 22).

SAK-254 (Datenbasis: 366; 24-Stunden-Mischproben)

Der SAK wird täglich gemessen und zeigt eine gewisse Abflussabhängigkeit (Niederschlag). Der SAK-254 betrug im Mittel 4.65 pro Meter (3.23 bis 12.34 m⁻¹).

Ammonium (Datenbasis: 26; 24-Stunden-Mischprobe alle 14 Tage)

Ammonium wurde 2000 neu 14-tägig bestimmt. Die mittlere Konzentration von 0.05 mg Ammonium-Stickstoff pro Liter (0.02 bis 0.10 mg N/L) belegt die geringe Belastung des Rheins mit Ammonium.

AOX (Datenbasis: 52, Wochen-Mischproben)

Die Belastung des Rheins mit AOX ist gering. Der Mittelwert betrug 0.0071 mg Chlor pro Liter (0.0036 bis 0.0113 mg Cl/L).

1.2 Pflanzennährstoffe

Die Pflanzennährstoffe sowie die Neutralsalze wurden 2000 neu 14-tägig bestimmt.

Nitrat (Datenbasis: 26; 14-Tage-Mischproben)

Der Mittelwert für Nitrat von 1.38 mg Stickstoff pro Liter (0.93 bis 2.05 mg N/L) zeigt die geringe Belastung des Rheins bei Basel mit diesem Nährstoff.

ortho-Phosphat (Datenbasis: 26; 24-Stunden-Mischprobe alle 14 Tage)

Ebenso kann die Belastung des Rheins bei Basel durch ortho-Phosphat mit einem Mittelwert von 0.018 mg Phosphor pro Liter (0.006 bis 0.092 mg P/L) als gering bezeichnet werden.

1.3 Neutralsalze

Chlorid (Datenbasis: 26; 14-Tage-Mischproben)

Im Vergleich zu Messstationen rheinabwärts war die mittlere Chloridkonzentration im Rhein bei Basel mit 8.9 mg/L niedriger und zudem auch niedriger als im Vorjahr. Die Konzentrationen lagen zwischen 5.6 und 15.9 mg/L. Deutlich ist der Eintrag durch Winterdienst Anfang des Jahres zu erkennen.

¹ Erläuterungen zu den aufgeführten Messparametern befinden sich im Anhang

² In Klammern sind jeweils der Minimal- und Maximalwert angegeben.

1.4 Metalle

Cadmium (Cd), Chrom (Cr), Kupfer (Cu), Nickel (Ni), Quecksilber (Hg), Blei (Pb), Zink (Zn)
(Datenbasis: 52, Wochen-Mischproben)

Hg wurde nur in einer Probe (Wochenmischprobe vom 11. Dez. 2000, 0.03 µg/L) gefunden, für alle anderen Wochen lag die Konzentration unter der Bestimmungsgrenze von 0.01 µg/L. Auffällig ist ein erhöhter Eintrag von Cadmium, dessen Ursache nicht geklärt werden konnte. Der Gehalt an Cd lag im Mittel bei 0.04³ µg/L und zeigt eine erhöhte Belastung im Herbst 2000. Die Gehalte an Cr und Pb lagen zeitweise unter den Bestimmungsgrenzen (Pb < 0.1, Cr < 0.2 µg/L; Jahresmittelwert Pb: 0.10 (0.16)⁴, Cr: 0.25 (0.27) µg/L). Eine dauernde Grundlast war bei Zn (Jahresmittelwert: 3.6 µg/L), Cu (Jahresmittelwert: 1.8 µg/L), Ni (Jahresmittelwert: 1.4 µg/L) festzustellen. Insgesamt ist die Metallkonzentration im Rheinwasser bei Basel niedrig.

1.5 Organische Einzelstoffe

1.5.1 Pestizide

a) Täglich gemessene Pestizide (Datenbasis: 366; 24-Stunden-Mischmuster)

Es wird auf ca. 55 der meist bekannten N/P-Pestizide geprüft. Davon traten 23 Wirkstoffe bzw. Metaboliten in einer Häufigkeit von 1 bis 361 mal in quantifizierbaren, jedoch geringen Mengen auf:

Das Herbizid Atrazin war an 361 Tagen, Simazin an 215, Metolachlor an 111, Diazinon an 45 und Terbutylazin an 4 Tagen im Spurenbereich bestimmbar. Der Insektenrepellent DEET konnte 346 mal quantifiziert werden, Desethyl-Atrazin war an 320 Tagen im Rheinwasser enthalten. Weiter wurde Penconazol an 40 Tagen quantifiziert.

Die Konzentrationen der Pestizide lagen zwischen 0.005 bis 0.112 µg/L und sind als gering einzustufen.

b) 14-tägig gemessene Pestizide (Datenbasis: 26, 24-Stunden-Mischproben alle 14 Tage)

Von den untersuchten 11 Phenylharnstoff-Herbiziden wurde einzig Metoxuron an zwei Tagen mit 0.036 und 0.057 µg/L gefunden.

Von den 6 im Untersuchungsprogramm enthaltenen Phenoxyalkankarbonsäure-Herbiziden konnte keine Verbindungen nachgewiesen werden.

Ebenfalls konnte keines der 5 untersuchten Organochlor-Insektizide quantifiziert werden.

Von den untersuchten Nitrophenol-Herbiziden/-Insektiziden Dinoseb, Dinoterb, DNOC sowie 2,4-Dinitrophenol wurde einzig letzteres einmal mit 0.075 µg/L nachgewiesen.

1.5.2 Leichtflüchtige halogenierte Kohlenwasserstoffe (LHKW oder CKW)

(Datenbasis: 260; 24-Stunden-Mischproben bzw. 3-Tage-Mischproben)

Die tägliche Analyse auf 23 verschiedene chlorierte Lösungsmittel wies eine dauernde, jedoch geringe Belastung des Rheins mit Tetrachlorethen, Trichlorethen, Chloroform und Dichlormethan auf. Zeitweilig wurden auch Spuren von Bromdichlormethan, 1,1,1- und 1,1,2-Trichlorethan, Tetrachlor-methan und 1,1-Dichlorethen festgestellt. Im Januar wurden erhöhte Werte von Dichlormethan mit maximal 0.25 µg/L beobachtet.

³ Die Berechnung des Mittelwertes erfolgte in den Berichten bis und mit 1998 aus den Werten oberhalb der Bestimmungsgrenze (BG). Ab 1999 erfolgt sie aus allen Werten, wobei für jene unterhalb der BG der halbe Wert der BG angenommen wird. Dieser Wert ist daher für Stoffe, die nur in wenigen Proben nachgewiesen werden, bedeutend niedriger als ein Mittelwert, der nach der früheren Methode ermittelt wurde. Die nach der jetzigen Methode ermittelten Werte sind für Frachtberechnungen angemessener.

⁴ Kursiv in Klammern: Berechnung aus Werten grösser Bestimmungsgrenze.

Insgesamt können die ermittelten Konzentrationen von LHKW als niedrig bezeichnet werden. Der Summen-Mittelwert betrug 0.14 µg Gesamt-LHKW pro Liter.

1.5.3 Leichtflüchtige nichthalogenierte Kohlenwasserstoffe (BTEX-Aromaten)

(Datenbasis: 260; 24-Stunden-Mischproben bzw. 3-Tage-Mischproben)

Alle 8 Einzelstoffe lagen unter der Bestimmungsgrenze von 0.5 µg/L.

1.5.4 Schwerflüchtige organische Verbindungen

(Datenbasis: 26, 24-Stunden-Mischproben alle 14 Tage)

Alle 32 Verbindungen dieser Stoffklasse lagen unter der Bestimmungsgrenze von 0.01 µg/L.

1.6 C18 Screening und erhöhte Konzentrationen

(Datenbasis: 365; 24-Stunden-Mischproben)

Die 24-Stunden-Mischproben werden durch Festphasenextraktion um den Faktor 20'000 angereichert und mit der GC/MS-Technik im full-scan Modus analysiert. Werden organische Mikroverunreinigungen detektiert, erfolgt das weitere Vorgehen gemäss dem "Ablaufschema bei erhöhten Werten in der Analytik der RÜS": Je nach Konzentration wird eine Meldung per Fax an die Landesanstalt für Umweltschutz (LfU) in Karlsruhe gesendet, oder es wird internationaler Rheinalarm ausgelöst. Die Meldeschwelle beträgt 0.1 µg/L bei Pestiziden und 1 µg/L bei den restlichen organischen Mikroverunreinigungen. Die Schwelle für einen internationalen Rheinalarm richtet sich nach der Fracht und ist somit abflussabhängig. Ein solcher Alarm musste im Jahr 2000 nicht ausgelöst werden.

Es wurden folgende Vorfälle der LfU gemeldet:

Zeitpunkt der Welle		Substanz	Maximale Konzentration im Mischmuster vom	Maximale Konzentration µg/L
von	bis			
22.02.00	29.02.00	2-Butoxy-ethylacetat	23.02.00	7.8
05.04.00	11.04.00	N-Ethyl-acetanilid (Neopentylanilin) ⁵	09.04.00	0.78
23.07.00	23.07.00	Sebumeton	23.07.00	1.2
18.09.00	24.09.00	7-Diethylamino-4-methyl-coumarin	21.09.00	0.84

Tab. 1

Während für die Substanzen 2-Butoxy-ethylacetat, N-Ethyl-acetanilid und Sebumeton (einem Herbizid) die Emittenten nicht ermittelt werden konnten, wurde nach Auskunft von U. Weber (Novartis Services AG) die Coumarin-Verbindung (interne Bezeichnung Tinopal SWN) von der Ciba SC zum fraglichen Zeitpunkt hergestellt.

Die von der Ciba SC für den Zeitraum vom 18.9.00 bis 24.9.00 ermittelte Emissionsfracht beträgt 256 kg und stimmt sehr gut mit der in der RÜS berechneten Fracht von 264 kg überein.

Wie im zweiten Halbjahr 1999 begonnen wurde die Detektionslimite für die im C18-Screening zu erfassenden nicht-Target-Verbindungen von 200 ng/l beibehalten. Dieser Wert entspricht im Totalionenstromchromatogramm einer Signalintensität der vierfachen Menge (50 ng/l) des eingesetzten internen Standards (Terbutylazin-D5).

Tabelle 2 enthält nun alle Substanzen, die über diesem Schwellenwert liegen.

⁵ Wurde in früheren Berichten als Neopentylanilin ausgewiesen. Die eindeutige Identifikation als N-Ethyl-acetanilid mittels Vergleich mit Referenzsubstanz erfolgte im 3. Quartal 2001.

Ziel dieser Auswertung ist es, Daten von Einleitungen relevanter Stoffe z.B. aus Abwasserreinigungsanlagen zu bekommen, und über deren Frachten und Frequenzen bei Bedarf Aussagen machen zu können. Gleichzeitig steht diese Datenbasis interessierten Kollegen anderer Fachbereiche bei der Lösung allfälliger Probleme zu Verfügung.

Anzahl Tage	amu 1 100%	amu2 ⁶ %	amu 3 %	amu 4 %	RRT ⁷⁾	Mögliche Zuordnung zu Stoff / Stoffklasse gemäss NIST	Mol-masse	Summen-formel	CAS-Nr
4	67	82 85	54 70	55 70	0.441	Cyclohexylacetat	142	C8H14O2	622-45-7
1	147	119 60	162 30	91 25	0.441	2,4,6-Trimethyl-acetophenon	162	C11H14O	645-13-6
3	67	53 70	81 50	124 30	0.535	2-Ethylidenecyclohexanon	124	C8H12O	1122-24-3
3	121	106 90	120 60	77 40	0.559	3.5-Xylidin	121	C8H11N	108-69-0
1	55	71 55	67 50	81 45	0.567	Mentholderivat	156	C10H20O	2216-51-5
32	94	77 95	66 80	138 65	0.596	2-Phenoxyethanol *)	138	C8H10O2	122-99-6
1	57	71 40	125 30	85 20	0.578	Alkanolderivat	-	-	
25	106	77 70	51 60	163 40	0.690	N-Ethyl-acetanilid ⁷⁾	163	C10H13ON	529-65-7
27	84	133 45	162 25	161 25	0.691	Nikotin	162	C10H14N2	16760-37-5
1	87	77 60	94 30	107 30	0.708	Phenoxy-propansäure-methylester	180	C10H12O3	7497-89-4
55	109	151 85	69 40	57 35	0.724	Surfynol *)	226	C14H26O2	126-86-3
1	77	170 80	141 70	51 60	0.786	Butylphosphat	213	C10H15O2NS	3622-84-2
1	72	45 80	40 55	170 30	0.801	1-(1-Butenyloxy)-heptan	170	C11H22O	56052-80-3
2	111	50 70	75 60	175 30	0.822	1-Chloro-4-methylsulfonyl-benzol	190	C7H7O2ClS	98-57-7
27	149	177 25	65 15	176 10	0.840	Diethylphthalat *)	222	C12H14O4	84-66-2
1	112	139 70	84 60	212 60	0.862	1-Propen-1,2,3-tricarbonsäure-ethylester	258	C12H18O6	
31	63	249 30	205 20	143 15	0.985	Tri-(chloroethyl)-phosphat	284	C6H12O4Cl3P	115-96-8
9	77	141 70	170 70	51 65	1.017	N-Butyl-benzolsulfonamid	213	C10H15O2NS	3622-84-2
1	243	213 40	258 30	171 20	1.085	Galaxolide	258		
15	149	56 20	150 20	76 15	1.088	Diisobutylphthalat *)	278	C16H22O4	84-69-5
11	149	150 60	56 60	205 30	1.200	Dibutylphthalat *)	278	C16H22O4	84-69-5
4	58	91 5	77 5	105 3	1.418	Dimethyl-benzoleethanamin (Derivat)	149	C10H15N	29088-49-1
1	55	67 90	81 60	123 55	1.425	Cycloalkanderivat	235		
4	58	134 15	91 10	179 5	1.469	Dimethylamino-hydroxy-acetophenon	179	C10H13O2N	-
1	191	55 55	69 40	137 30	1.500	Isocopolanderivat	332	C24H44	
1	59	57 90	103 80	73 70	1.533	Pentaoxonadecan-1-ol	294	C14H30O6	1786-94-3
1	185	57 70	129 50	259 30	1.728	Tributylacetylcitrat	402	C20H34O8	77-90-7
18	216	188 40	231 30	158 15	1.891	7-(Diethylamino)-4-methyl-, coumarin	231	C14H17O2N	91-44-1
1	57	56 50	85 20	125 20	2.073	Tris-(2-butoxyethyl)-phosphat	398	C18H39O7P	78-51-3
1	55	83 70	56 55	84 35	2.373	Cyclohexan, Alkanderivat	168	C12H24	61142-20-9
1	57	83 40	70 30	97 20	2.539	Alkanolderivat			
31	69	81 30	137 12	123 10	3.048	Squalen *)	416	C30H50	7683-64-9
1	55	57 80	69 50	264 20	3.248	Oktadekansäuretetradecylester	478	C32H62O2	22393-85-7

RRT⁷⁾ Die RRT (relative Retentionszeit) bezieht sich auf Terbutylazin-D5 als internen Standard.

Tab. 2

In Tabelle 2 sind detektierbare Substanzen mit einem *) verzeichnet, wenn sie ebenfalls im Blindwert des Analyseverfahrens, wenn auch auf einer geringeren Konzentrationsstufe, ge-

⁶ amu: atomic mass unit

⁷ Wurde in früheren Berichten manchmal als Neopentylanilin ausgewiesen.

funden werden können. Es ist aber davon auszugehen, dass auch diese Stoffe in zum Teil recht beträchtlichen Mengen aus anthropogenen Quellen in den Rhein emittiert werden und eine umweltschädigende - im Fall der Phthalate wird eine endokrine Wirkung diskutiert - haben können.

Im Jahr 2000 wurden im Bereich der Probennahme und Analytik erhebliche Anstrengungen unternommen den Blindwert zu senken. Entscheidend war die unter 3.3 beschriebene Installation eines erweiterten LHKW-Probenehmers für die C18-Screening- Analytik.

Durch diese Massnahme konnte zum einen die Konzentration der Blindwerte um rund 60% reduziert werden und zum anderen Rückschlüsse auf die Herkunft der Blindwerte gezogen werden⁸.

Die Abschätzung von Phthalat-Konzentrationen im Rheinwasser war 2001 erstmals möglich. Die Ergebnisse werden im Jahresbericht 2001 publiziert.

⁸ Diese Resultate werden im Bericht 2001 vorgestellt.

2. Schwebstoffphase⁹

Alle 14 Tage werden mit einer Durchflusszentrifuge während 24 bis 72 Stunden ca. 100 g Schwebstoffe aus dem Rheinwasser gesammelt. Sie werden im Labor auf chemische Verbindungen untersucht, die sich stark an Schwebstoffe anlagern. Ein Teil des Schwebstoffs wird gefriergetrocknet und gemahlen, ein anderer Teil wird direkt als nasse Probe untersucht.

Angegebene Gehalte beziehen sich immer auf die Trockensubstanz. Mittelwerte werden noch aus Positivbefunden berechnet.

2.1 Allgemeine Zusammensetzung und Summenparameter

(Datenbasis: 26 Untersuchungen)

Der Rhein bei Basel enthielt im Jahr 2000 im Mittel 32.4 mg Schwebstoff pro Liter Wasser. Dieser hohe Wert (1995: 13.3, 1996: 8.3, 1997: 5.8, 1998: 12.7, 1999: 12.1 mg/L) wird hauptsächlich durch den extrem hohen Wert im Juli, Woche 32, verursacht. Hier war hochwasserbedingt (Abfluss 17.7.00: 2275 m³/s) sehr viel Sand in der Probe enthalten. Nimmt man diesen Wert heraus, so liegt der bereinigte Mittelwert bei nur 8.6 mg/L. Allgemein ist der Schwebstoffgehalt abfluss- bzw. wetterabhängig.

Der Phosphorgehalt in Schwebstoffen war genauso hoch wie im Vorjahr: im Jahresmittel 2.2 g_P/kg Schwebstoff. Der TOC betrug bei Basel durchschnittlich 71.1 g_C/kg (7.1 %) der Schwebstoffmasse.

2.2 Metalle

(Datenbasis: 26 Untersuchungen, 10 Einzelstoffe)

Legt man die strengen Beurteilungskriterien der IKSR¹⁰ zugrunde, ergibt sich folgendes Bild: Die Zielvorgaben des "Aktionsprogramms Rhein" der IKSR von 1990 sind unterschritten bei Arsen (As) und Blei (Pb). Alle anderen Messwerte liegen in der Nähe der Zielvorgabe.

Resultate 2000					
Metalle in Schwebstoffen					
Metall	Einheit	mittlere Konzentration	90er Perzentil	50er Perzentil (Median)	Zielvorgabe der IKSR
Eisen	g/kg	23.2	26.4	22.7	
Mangan	g/kg	0.90	0.997	0.91	
Zink	mg/kg	180	211	189	200
Chrom	mg/kg	52.7	61.5	53.0	100
Kupfer	mg/kg	53.7	69.0	52.0	50
Blei	mg/kg	44.5	46.0	44.0	100
Nickel	mg/kg	39.5	44.0	39.0	50
Arsen	mg/kg	12.3	15.4	11.9	40
Cadmium	mg/kg	0.46	0.54	0.46	1.0
Quecksilber	mg/kg	0.25	0.31	0.24	0.5

Tab. 3

⁹ Erläuterungen zu den aufgeführten Messparametern befinden sich im Anhang

¹⁰ Beurteilungskriterien s. Anhang, Seite 33

2.3 Organochlor-Pestizide

(Datenbasis: 26 Untersuchungen, 7 Einzelstoffe)

Von den Verbindungen α -HCH, β -HCH, γ -HCH und δ -HCH war 2000 nur α -HCH quantifizierbar (Mittelwert 1.3 $\mu\text{g}/\text{kg}$ bei 15 Positivbefunden).

Die Werte für Hexachlorbenzol (HCB) waren deutlich niedriger als im Vorjahr. Bei 25 Positivbefunden ergab sich ein Mittelwert von 4.83 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (1999: 11.5 $\mu\text{g}/\text{kg}$), der Maximalwert erreichte allerdings 46 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (1999: 36 $\mu\text{g}/\text{kg}$).

Auch 2000 wurde noch p,p'-DDT gefunden (Mittelwert 2.9 $\mu\text{g}/\text{kg}$ bei 19 Positivbefunden), ebenso der Metabolit p,p'-DDE (19 positive Befunde, Mittelwert 1.4 $\mu\text{g}/\text{kg}$). Nicht bestimmt wurden die Metaboliten o,p'-DDD, p,p'-DDD und o,p'-DDE. Das Isomere o,p'-DDT (zu ca. 30% im technischen DDT enthalten) wurde mit 6 Positivbefunden und einem Mittelwert von 1.3 $\mu\text{g}/\text{kg}$ detektiert.

2.4 Polychlorierte Biphenyle (PCB)

(Datenbasis: 26 Untersuchungen, 8 Einzelstoffe)

Von den 8 ausgewählten Einzelverbindungen waren 6 immer bzw. fast immer quantifizierbar (PCB-153, PCB-138, PCB-180 (25x); PCB-101 (22x), PCB-118 (21x), PCB-170 (18x)). Die mittleren Konzentrationen lagen 2000 zwischen 1.6 und 4.6 $\mu\text{g}/\text{kg}$. Ausserdem war PCB-28 8x (Mittelwert 1.7 $\mu\text{g}/\text{kg}$) bestimmbar. PCB-52 war 2x (Mittelwert 4.9 $\mu\text{g}/\text{kg}$) nachweisbar.

2.5 Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK)

(Datenbasis: 26 Untersuchungen, 15 Einzelstoffe)

Von den untersuchten Vertretern der PAK waren 14 in Konzentrationen zwischen 0.02 und 0.27 mg/kg im Mittel enthalten, wobei Anthracen, Dibenz(a,h)anthracen und Naphthalin seltener nachgewiesen wurden. Fluoren und Indeno(1,2,3,c,d)pyren waren nicht nachweisbar.

2.6 Schwerflüchtige chlorierte Verbindungen

(Datenbasis: 26 Untersuchungen, 7 Einzelstoffe)

Von den Trichlorbenzolen waren 1,2,4-Trichlorbenzol (Mittelwert 3.7 $\mu\text{g}/\text{kg}$ bei 21 Positivbefunden) am häufigsten in den Schwebstoffen enthalten. Wenige Positivbefunde ergaben sich für 1,2,5-Trichlorbenzol (5x, Mittelwert 1.5 $\mu\text{g}/\text{kg}$) und 1,2,3-Trichlorbenzol (2x, Mittelwert 1.5 $\mu\text{g}/\text{kg}$). Pentachlorbenzol wurde in 24 Proben nachgewiesen (Mittelwert: 3.4 $\mu\text{g}/\text{kg}$). Weitere vereinzelte Positivbefunde ergaben sich für Pentachloranisol (4 Befunde, Mittelwert 2.23 $\mu\text{g}/\text{kg}$).

2.7 Zinnorganische Verbindungen

(Datenbasis: 26 Untersuchungen, 6 Verbindungen)

Der Mittelwert des häufig vorkommenden Dibutylzinn (in allen 26 Proben quantifiziert) beträgt 3.5 $\mu\text{g Sn}/\text{kg}$. Triphenylzinn wurde 22x (Mittelwert 4.6 $\mu\text{g Sn}/\text{kg}$), Tricyclohexylzinn und Dioctylzinn je 12x (Mittelwerte 1.7 und 1.8 $\mu\text{g Sn}/\text{kg}$) und Tributylzinn 3x (Mittelwert 0.8 $\mu\text{g Sn}/\text{kg}$) quantifiziert. Tetrabutylzinn konnte nicht nachgewiesen werden.

3. Technische Änderungen in der RÜS

3.1 Standzeiten von Strängen im Jahr 2000

Die auf das Hochwasser von Mai 1999 zurückzuführenden Schäden und deren Behebung haben auch im Jahr 2000 die Probennahme beeinträchtigt. In Tabelle 3 und 4 sind die Ausfallzeiten verschiedener Pumpen und die Stränge, deren Wasser zur Bildung von Mischung Stahl und Mischung Kunststoff verwendet wurde, dargestellt.

Pumpen	Datum	läuft	läuft nicht	Grund
S2, K2, S4, K4	Januar 2000 bis 20.9.2000	X		
S1, K1, S5, K5	Januar 2000 bis März 2001	X		(keine Unterbrechung!)
S3, K3	Januar 2000 bis 30.10.2000		X	HW Mai 99, Setzen des Abweisers
S3, K3	Ab 30.10.2000	X		
S4, K4	20.9. bis 27.10.2000		X	Setzen des Abweisers
S4, K4	Ab 27.10.2000	X		
S2, K2	2.10.2000 bis 30.10.2000		X	Setzen des Abweisers
S2, K2	Ab 30.10.2000	X		
S4, K4	Ab 15.12.2000		X	zu niedrige Durchfahrthöhe, Anpassen des Abweisers ab 29.1.2001
S4, K4	Ab 31.1.2001	X		

Tabelle 3

Datum	Mischwasser aus
Januar 2000 bis 20.9.2000	S1, S2, S4, S5 K1, K2, K4, K5
20.9.2000 bis 2.10.2000	S1, S2, S5 K1, K2, K5
2.10.2000 bis 27.10.2000	S1, S5 K1, K5
27.10.2000 bis 30.10.2000	S1, S4, S5 K1, K4, K5
30.10.2000 bis 15.12.	S1, S2, S3, S4, S5 K1, K2, K3, K4, K5
15.12.2000 bis 1.2001	S1, S2, S3, S5 K1, K2, K3, K5
Ab 31.1.2001	S1, S2, S3, S4, S5 K1, K2, K3, K4, K5

Tabelle 4

3.2 Bauarbeiten

Die Instandstellungsarbeiten der Hochwasserschäden wurden Mitte September 2000 begonnen und konnten Ende Oktober 2000 mit der Inbetriebnahme aller Stränge abgeschlossen werden. Technische Schwierigkeiten bot vor allem die Instandstellung des Stranges 3, der als einziger bis anhin über einen Abweiser aufwies. Der unterspülte Abweiser musste freigebagert und gehoben werden und dann die abgerissenen Dükerleitungen, ohne bei den Baggerarbeiten die restlichen zu verletzen, gefunden werden.

Die neuen, an den Strängen 2, 3 und 4 gesetzten Abweiser unterscheiden sich vom ehemaligen, nur beim Strang 3 gesetzten, dadurch, dass sie im Untergrund mit betonierten Pfählen verankert sind und somit bei Kiesverfrachtungen nicht unterspült und weggekippt werden können.

Als Überraschung, zum Abschluss der Arbeiten wurde uns von einem Taucher mitgeteilt, dass die Oberkante des Abweisers beim Strang 3 auf einer Tiefe von ca. 4.5 m liegt und somit nur 1 m Spiel gegenüber der garantierten freien Tiefe der Schiffahrtsrinne von 3.5 m bietet. Dies stellt bei normalem Wasserstand kein Problem dar. Bei Hochwasser jedoch wird der Wasserspiegel bei der RÜS durch die Stauwehre Märkt und Kembs abgesenkt um die

Pegelhöhe in den Häfen von Basel konstant zu halten. Der betreffende Rheinabschnitt ist bei einem solchen Hochwasser für die Schifffahrt gesperrt. Hält sich ein Schiffer nicht an die Regelung könnte er dann, bei Überladung seines Schiffes, mit Abweiser 3 kollidieren. Aus diesem Grund wurde im Dezember 2000 die oberen 60 cm der Stahlkonstruktion des Abweisers abgetrennt. Die lichte Höhe in der Schifffahrtsrinne beträgt nun ca. 5.1 m und wurde vom Wasser- und Schifffahrtsamt Freiburg im Breisgau gutgeheissen.

3.3 Probennahme

Die hochwasser- und altersbedingten Revisionen der fünf ab 1993 installierten Bühler-Montec Ereignisprobennehmer¹¹ waren sehr teuer. Sie haben zwei Schwachpunkte, den Motor zum Drehen des Tellers mit den Probennahmeflaschen und das Auslaufventil¹². Aus diesem Grund wurde Ende 2000 ein Bühler-Montec Probennehmer durch einen der Firma Water-Sam ersetzt. Dies fiel umso leichter da Bühler-Montec durch die für ihre Preise bekannte Dr. Lange AG übernommen wurde. Die Auslaufventile der Water-Sam Probennehmer sind bedeutend einfacher konstruiert - auf Basis von Quetschdichtungen - und werden im Gegensatz zu denen von Bühler-Montec durch Sand nicht verschlissen. Im Laufe der nächsten Jahre sollen die restlichen Bühler-Montec Ereignisprobennehmer durch solche von Water-Sam ersetzt werden.

Nach Stilllegung der XAD-Probennahmewand¹³ im Laufe des Jahres 1999 wurde die Mischung-Stahl-Probe für die Untersuchung auf Pestizide und das C-18 Screening ab Anfang 2000 aus zwei verschiedenen Probennehmern gezogen; innerhalb der Woche aus dem LHKW-Probennehmer und die drei Wochenendproben¹⁴ aus dem gekühlten Probennahmekasten Mischung-Stahl. Hierbei wurde noch ein Probennahmeblank¹⁵ eingeführt der mit dem Probennahmekasten Mischung-Stahl ermittelt wurde.

Bei diesem Probennahmekonzept hat es sich gezeigt, dass die Chromatogramme der Proben aus dem LHKW-Probennehmer viel sauberer sind¹⁶. Demzufolge wurde im Jahr 2000 ein neuer LHKW-Probennehmer in Zusammenarbeit mit den Herren Preg (Fa. Preg) und Strittmatter (Fa. BWB) entwickelt, der die automatische Probennahme von 2 bis 3 L Probe je 24 h an drei aufeinanderfolgenden Tagen ohne Aufsicht ermöglicht. Die analytischen Resultate dieses Probennahmekonzepts werden im Bericht 2001 vorgestellt.

¹¹ Die Ereignisprobennehmer sind automatische (Füllung und Entleerung), an jedem Strang montierte Probennehmer, die 11 Proben zu je 12 Stunden sammeln. Es wird somit jederzeit eine Rückverfolgbarkeit von 5.5 Tagen garantiert.

¹² Einzelpreis ca. 100.- DM bei 12 Stück pro Probennehmer.

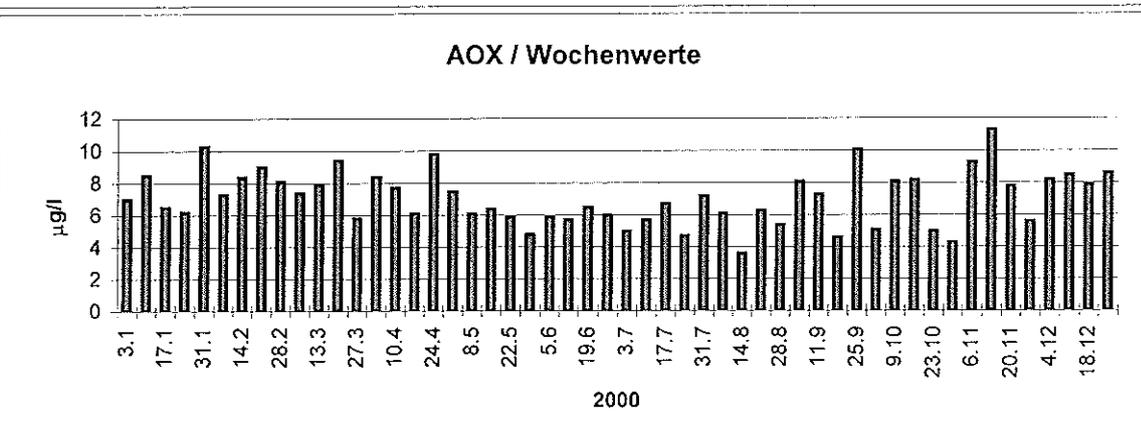
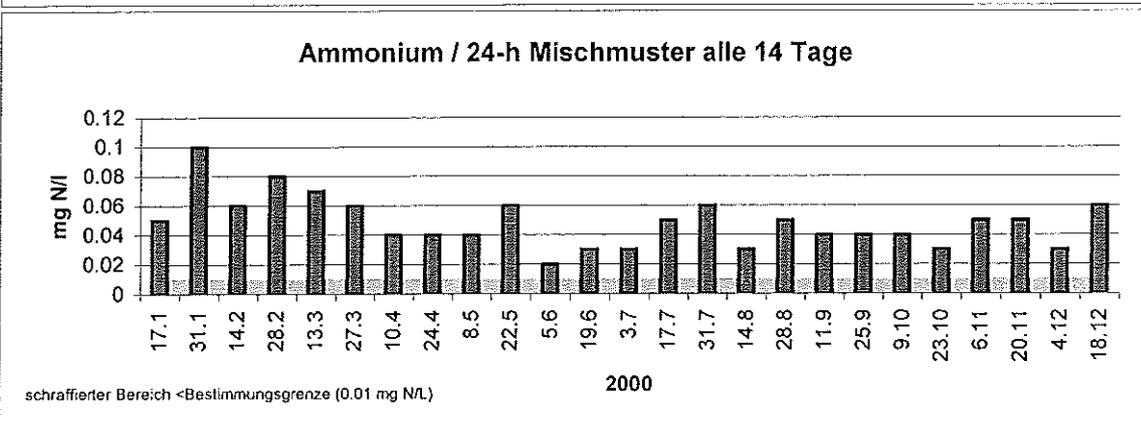
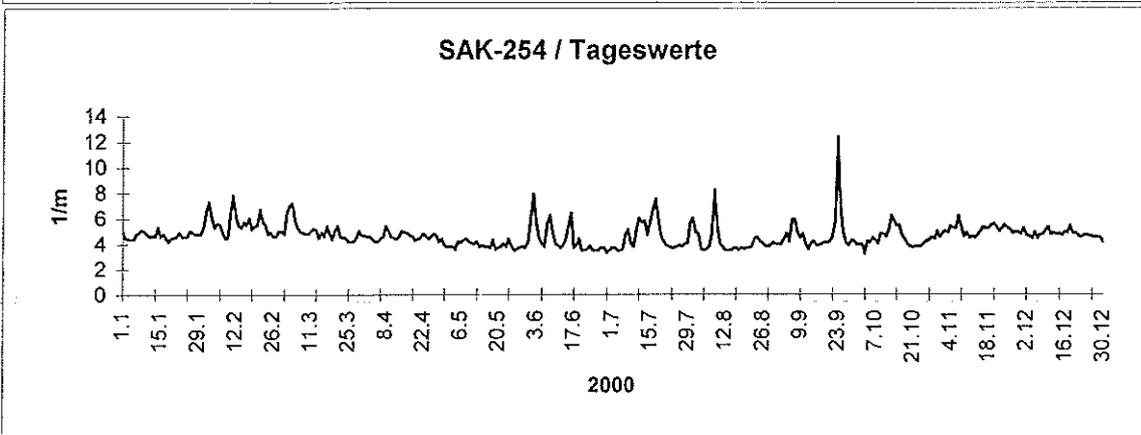
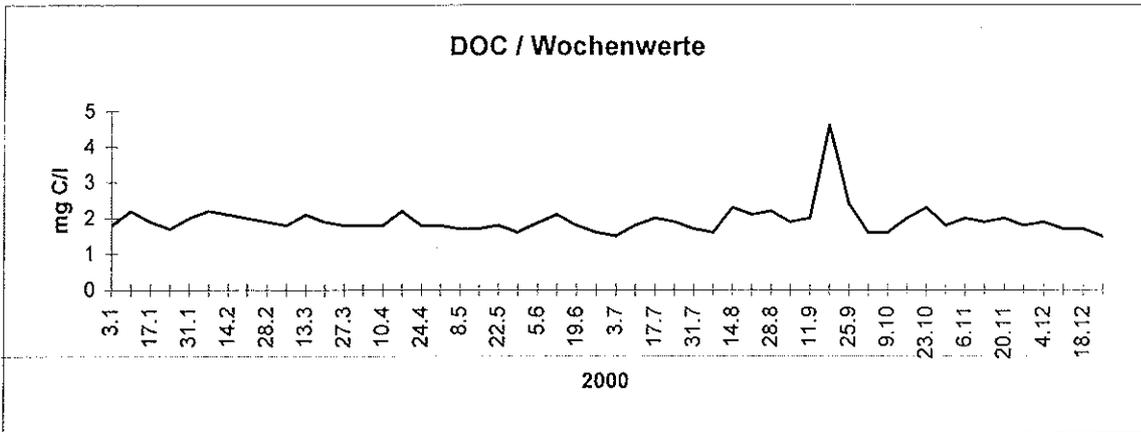
¹³ Der Schwachpunkt der XAD-Wand war die nicht zeitproportionale Probennahme über 24 h. Der Durchfluss durch die Festphase wird vom Wasserdruck und dem Widerstand des Festphasenextraktionsröhrchens bestimmt. Der erste Parameter bleibt im Rahmen von 24 h mehr oder weniger konstant, der zweite weist mit zunehmender Ablagerung von Schwebeteilchen eine steigende Tendenz auf. D.h. in den ersten 5 h wurden zum Beispiel 0.5 L und in den verbleibenden 19 h die restlichen 0.5 L extrahiert.

¹⁴ Freitag 08:00 bis Montag 08:00

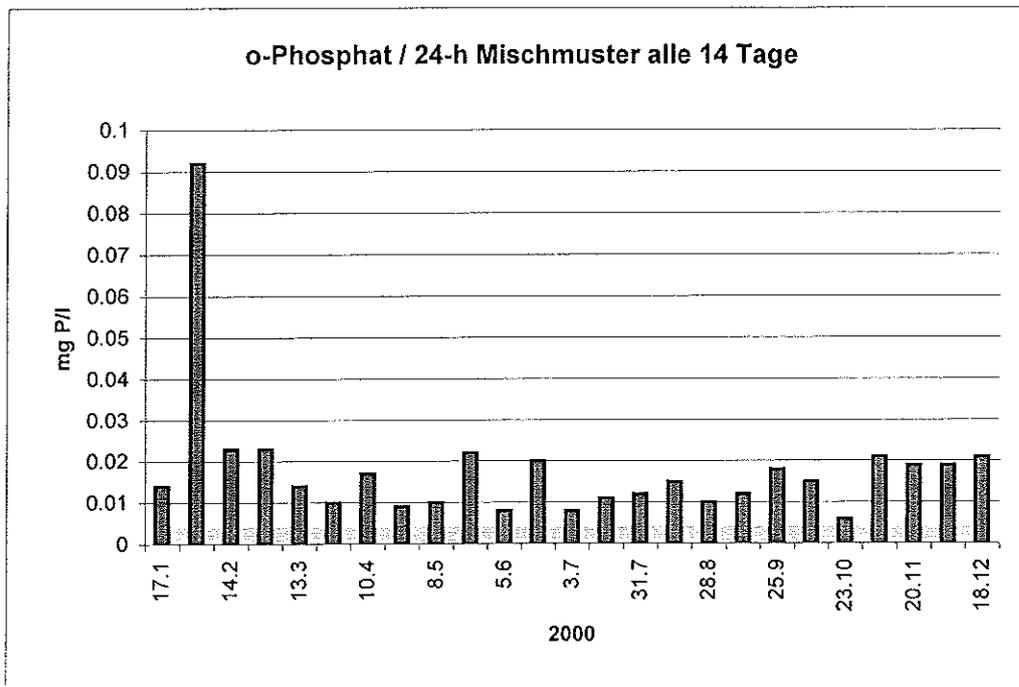
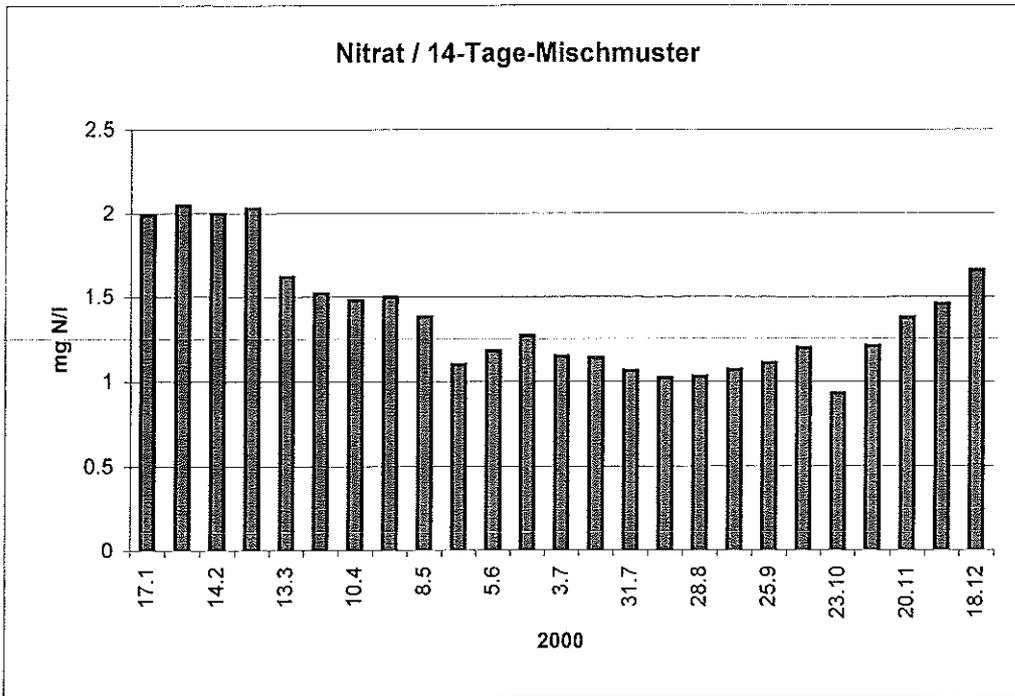
¹⁵ Der Probennahmeblank entspricht Nanopure-Wasser, das in einem in der RÜS gewaschenen Probennahmegebinde in den Probennahmekasten gestellt und allen Einflüssen (Gebindematerial, Waschmittel, Luft) wie die Probe selbst ausgesetzt ist. Im Labor wird dieses Nanopure-Wasser, nach dem gleichen Prüfverfahren wie die Probe selbst, untersucht.

¹⁶ Bei der geschlossenen Probennahme des LHKW-Probennehmers wird nicht die Luft der RÜS extrahiert.

I. Wasserphase
I.1 Abwasserinhaltsstoffe

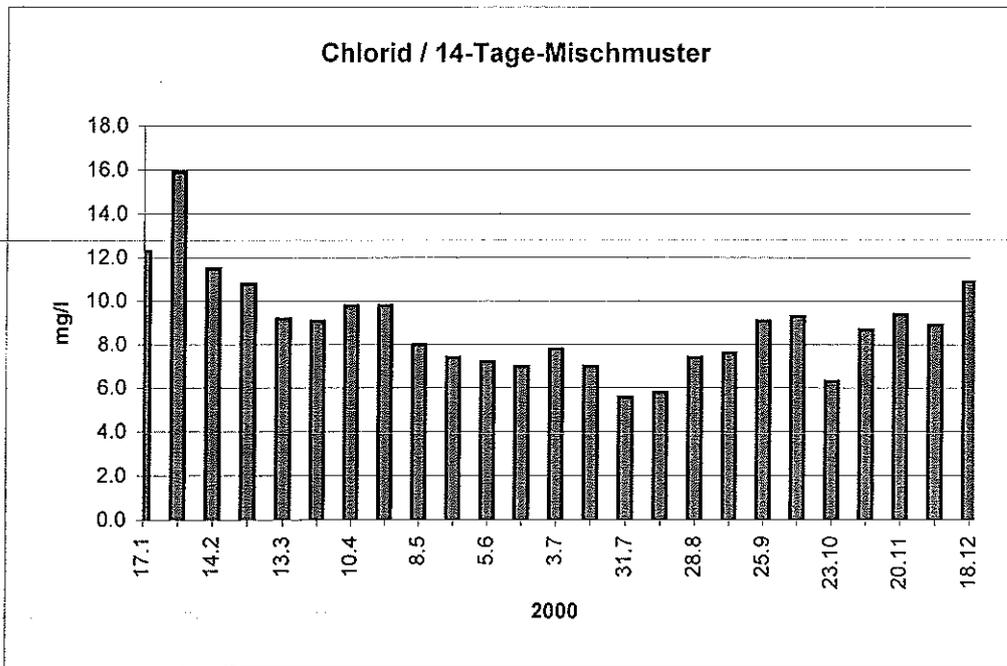


I.2 Pflanzennährstoffe

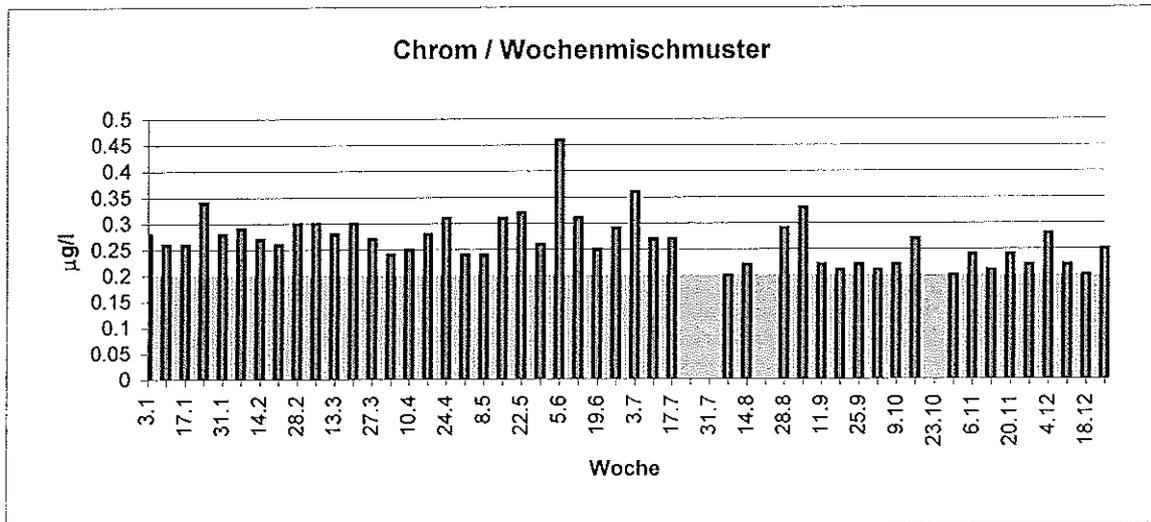
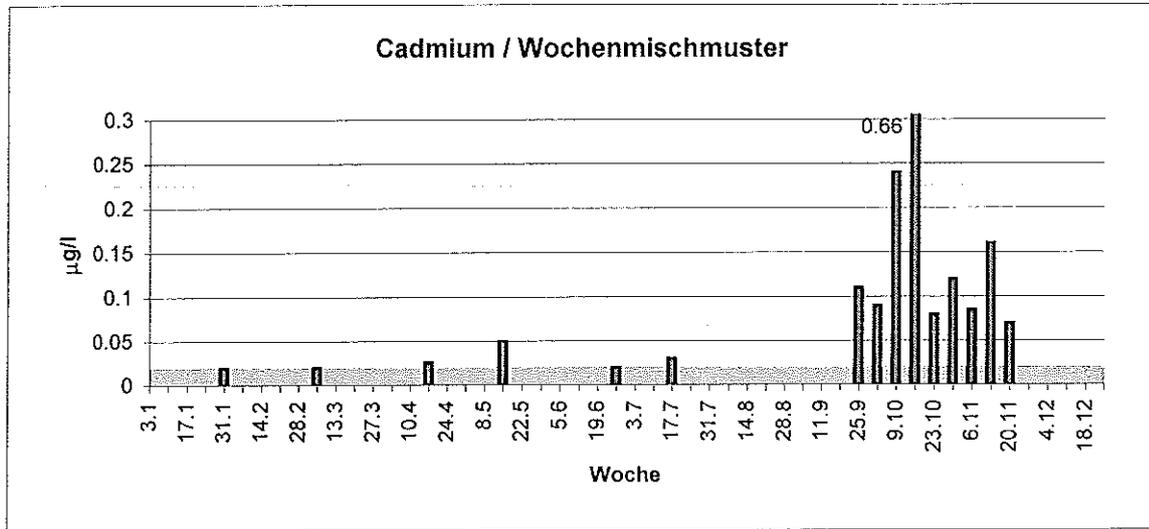
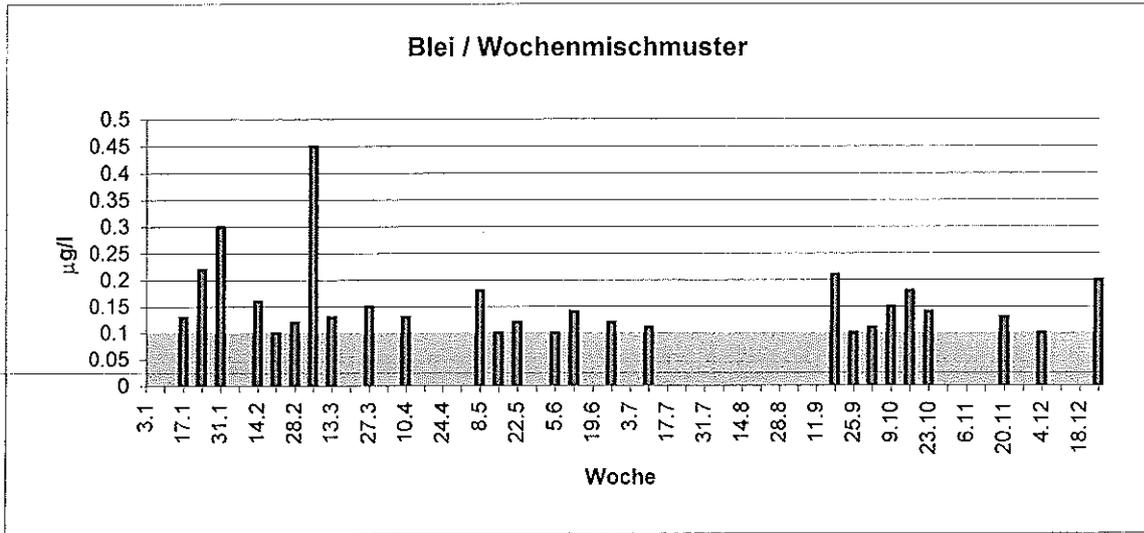


Schraffierter Bereich <Bestimmungsgrenze (0.004 mg P/l)

1.3 Neutralsalze



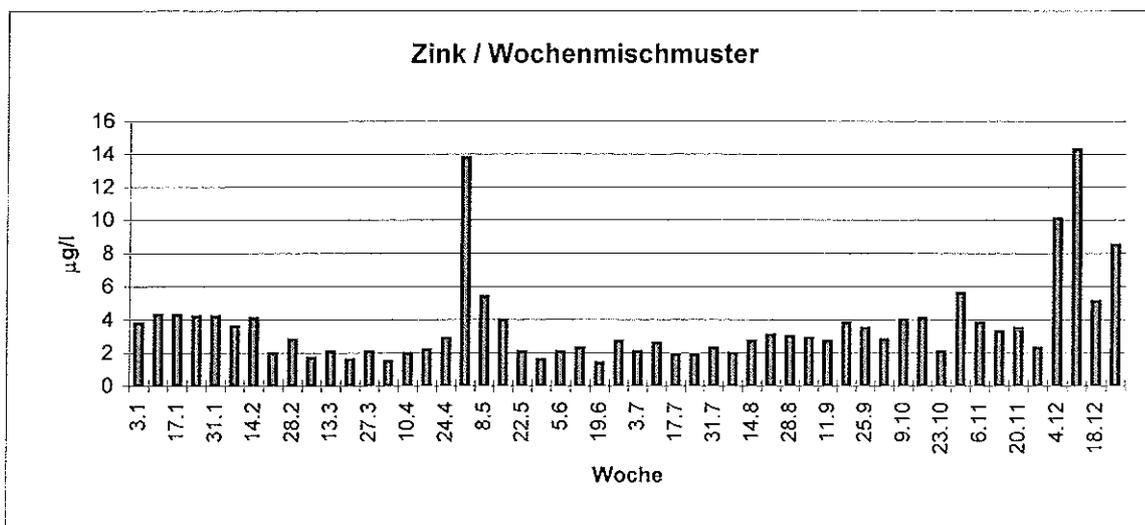
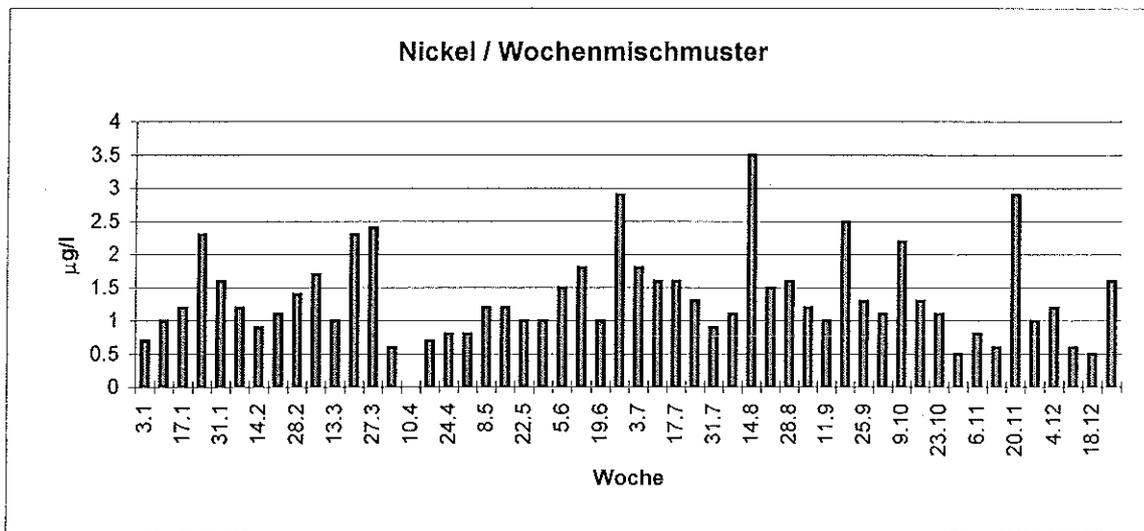
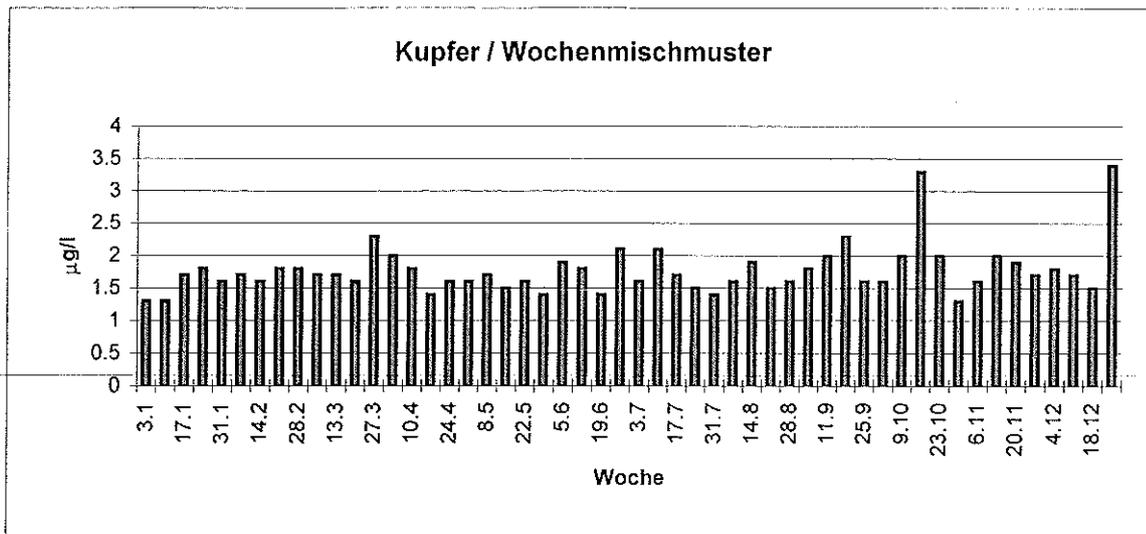
1.4 Metalle gelöst in Wasserphase



Bestimmungsgrenze (BG) = schraffierter Bereich

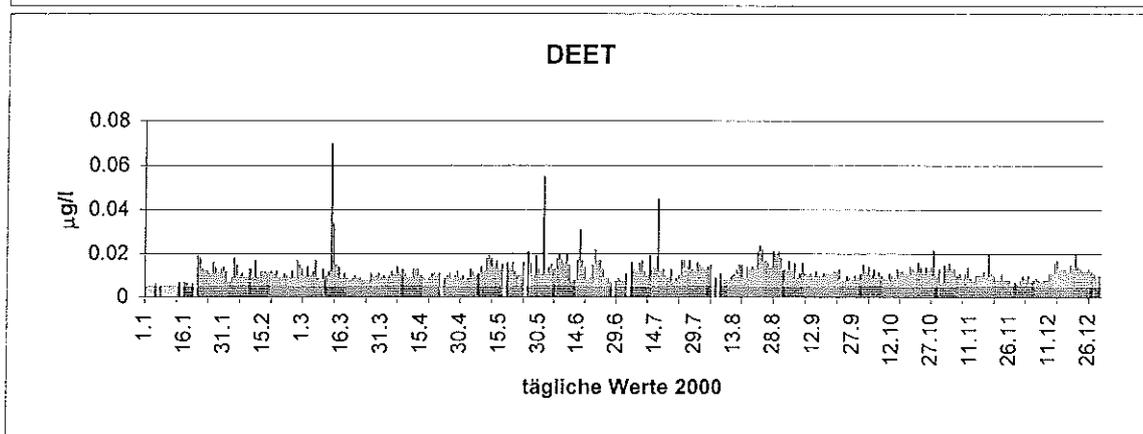
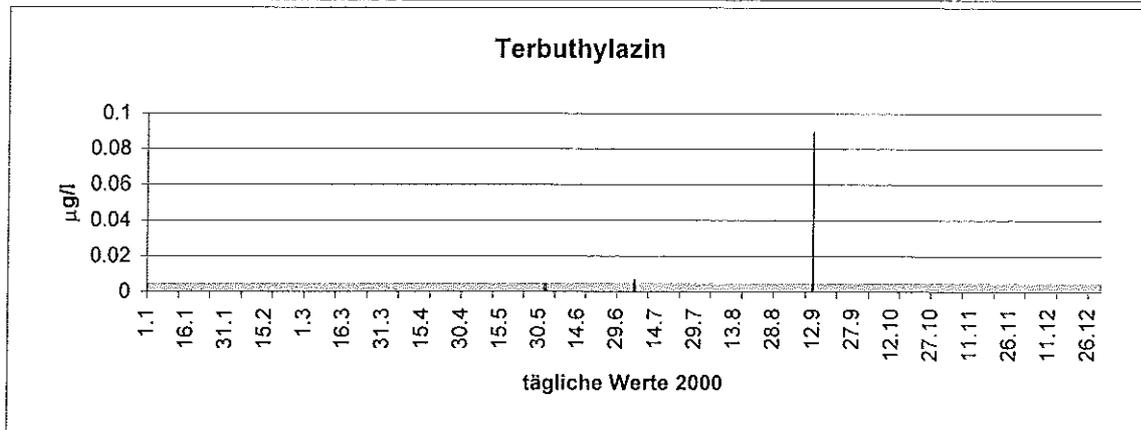
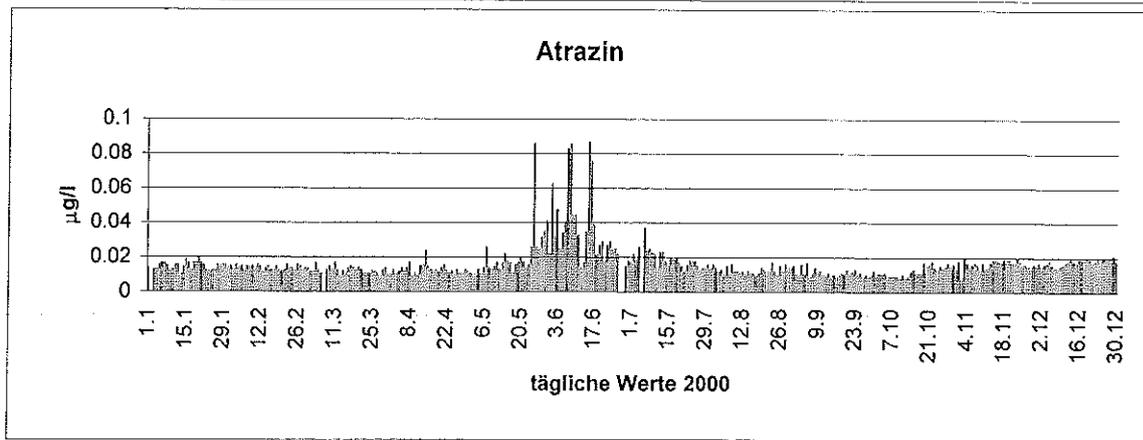
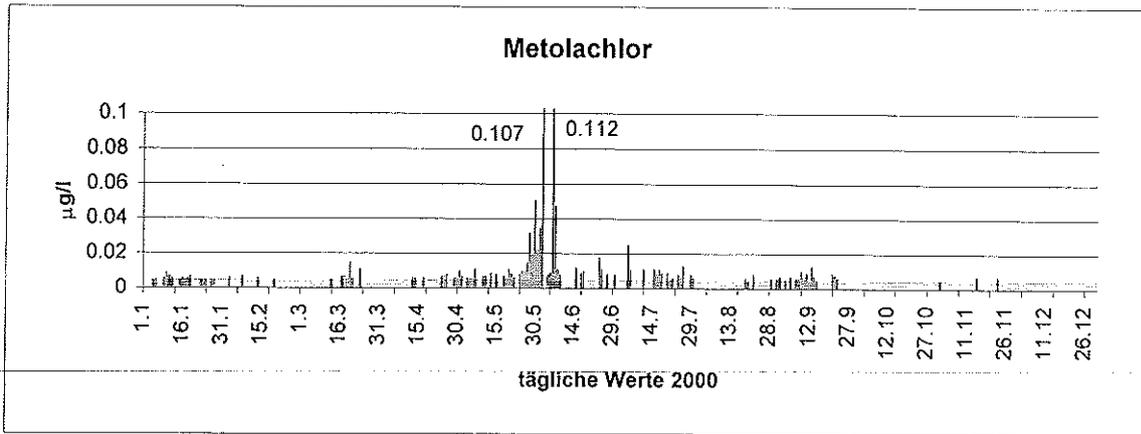
BG Blei = 0.1 mg/L; BG Cadmium = 0.02 mg/L; BG Chrom = 0.2 mg/L

I.4 Metalle gelöst in Wasserphase



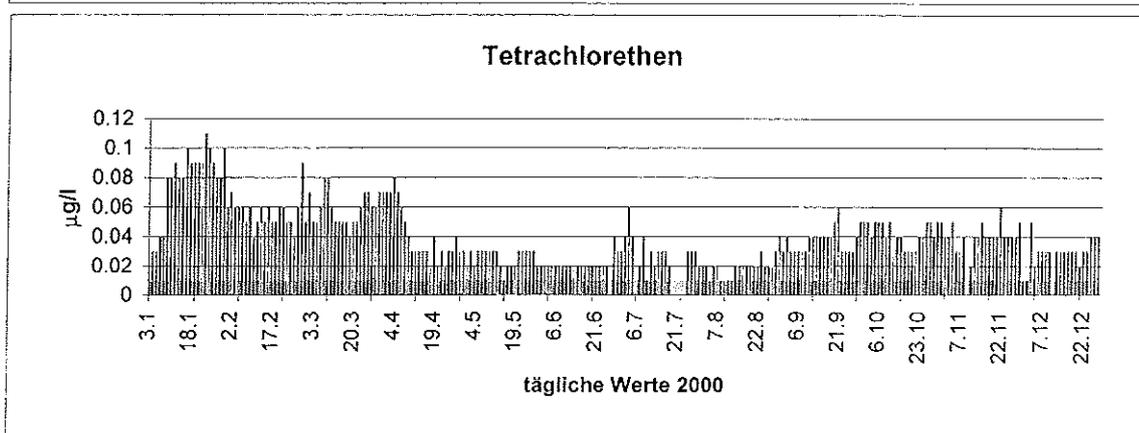
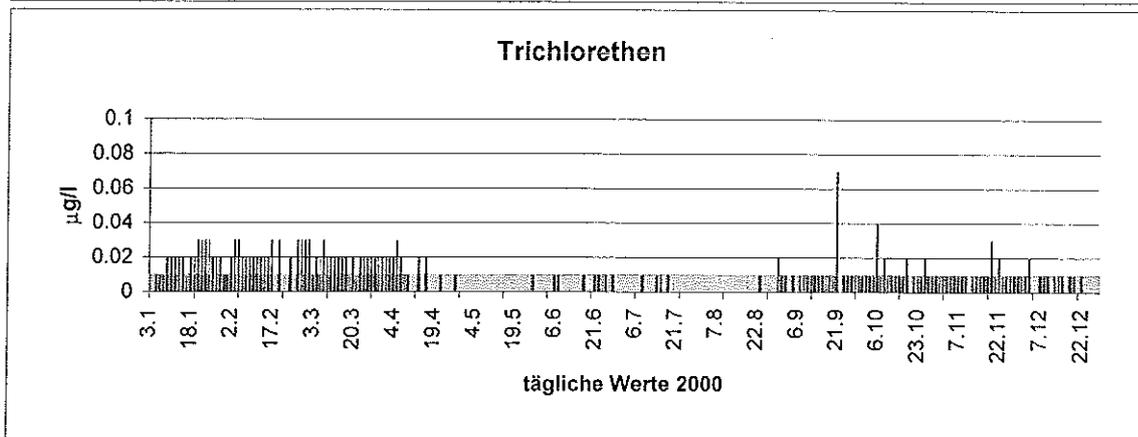
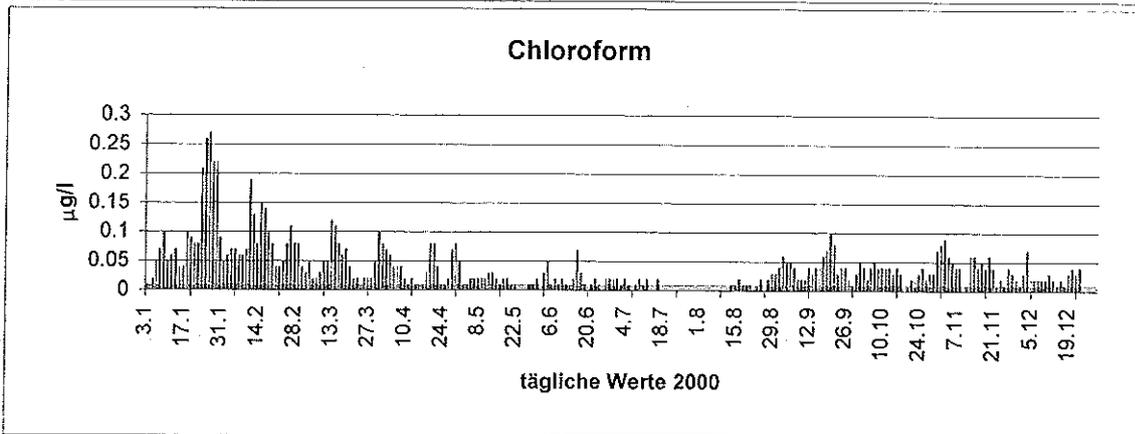
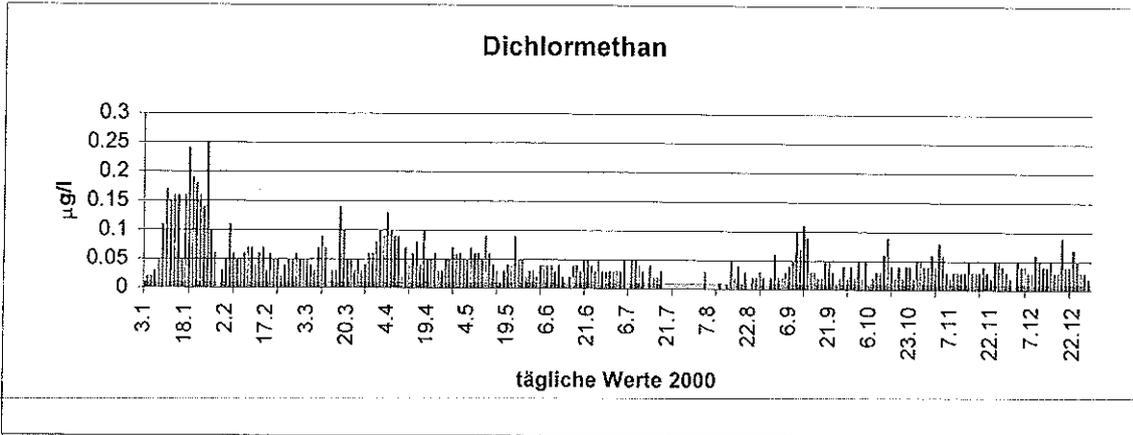
Grafik für Quecksilber entfällt, da die Konzentration nur 1x über der BG von 0.01 µg/L lag - 0,03 µg/l in Woche 50.

I.5 Organische Einzelstoffe
Pestizide / 24-h Mischmuster



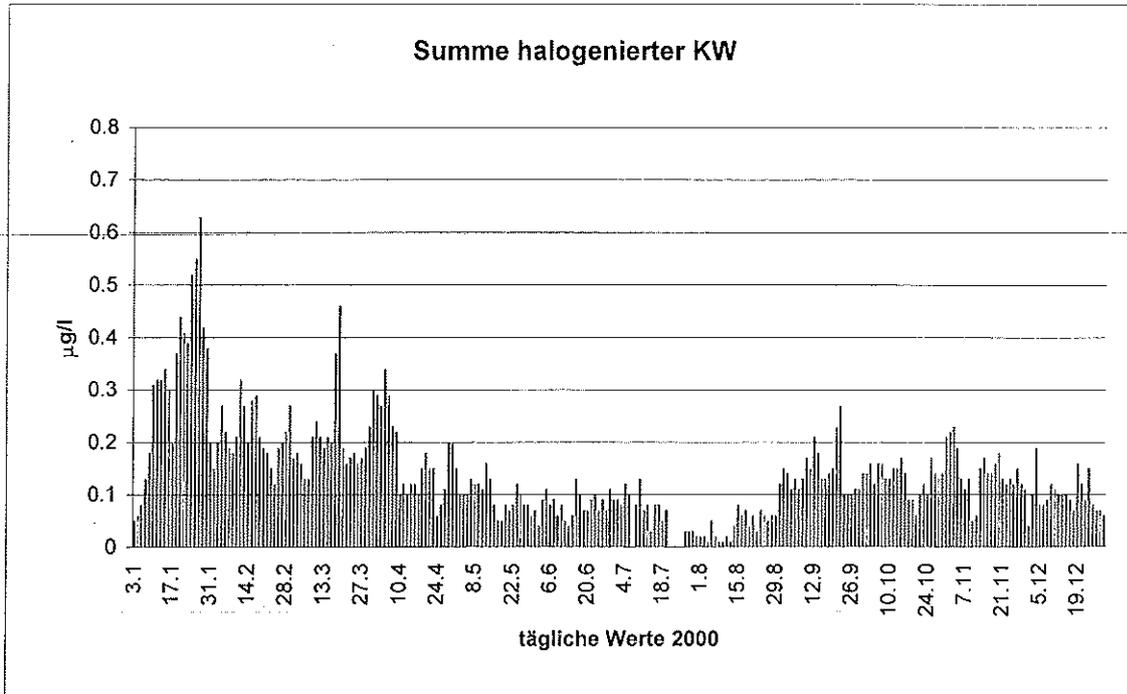
Bestimmungsgrenze (BG) = schraffierter Bereich

LHKW / 24-h Mischmuster



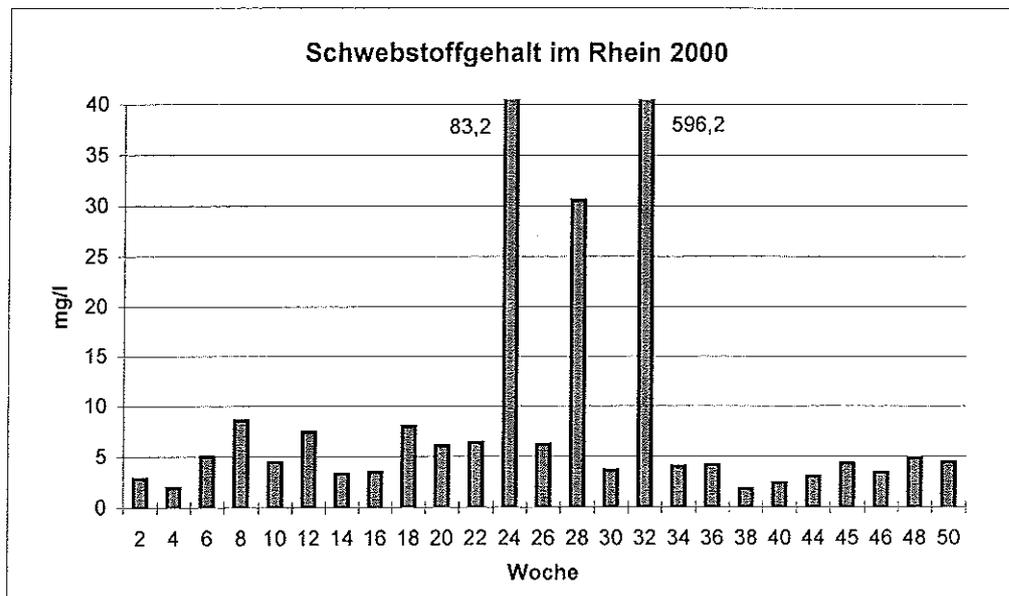
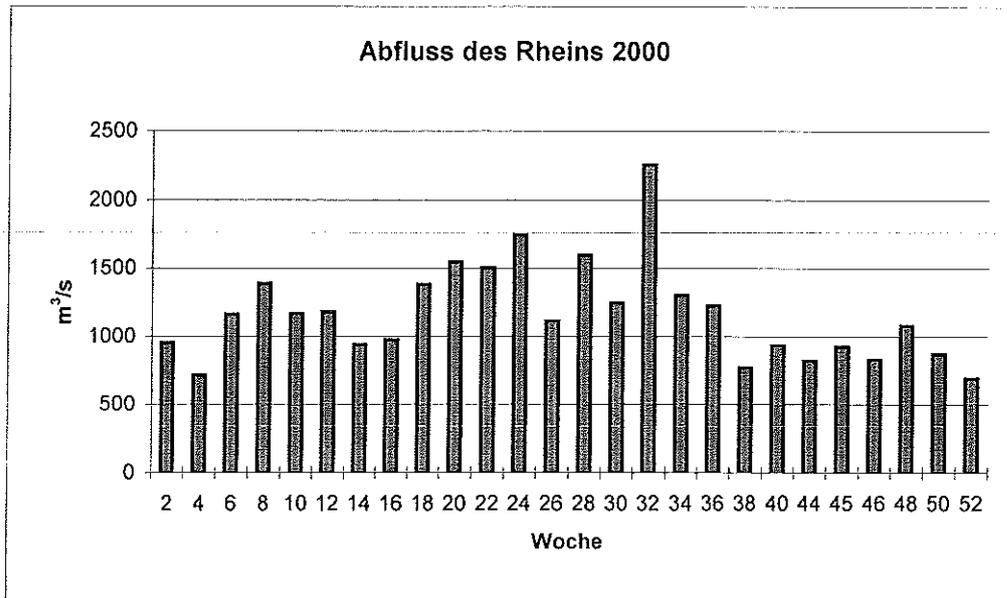
Bestimmungsgrenze (BG) = schraffierter Bereich

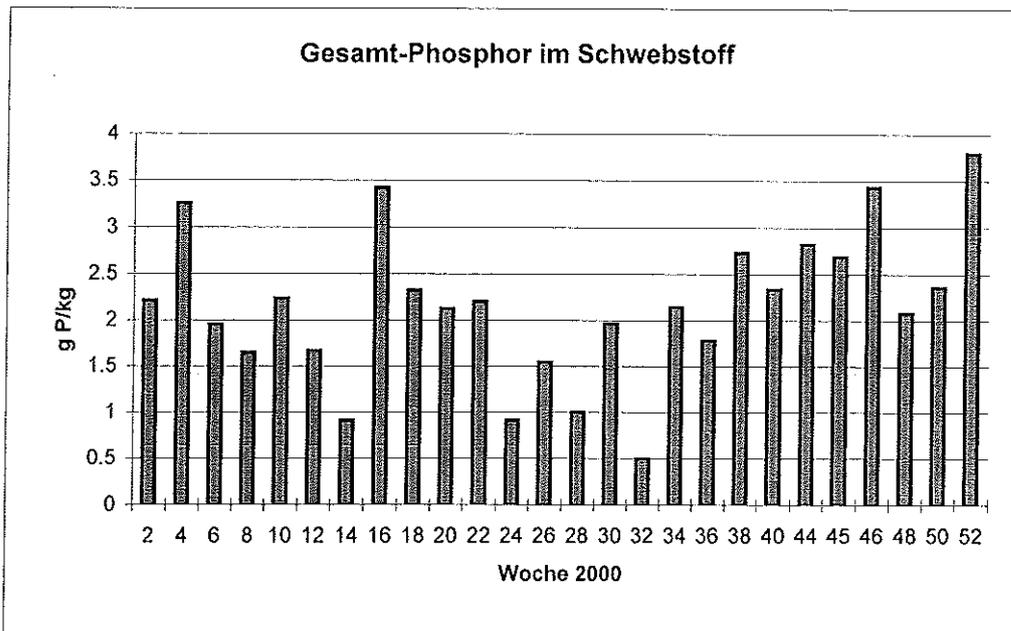
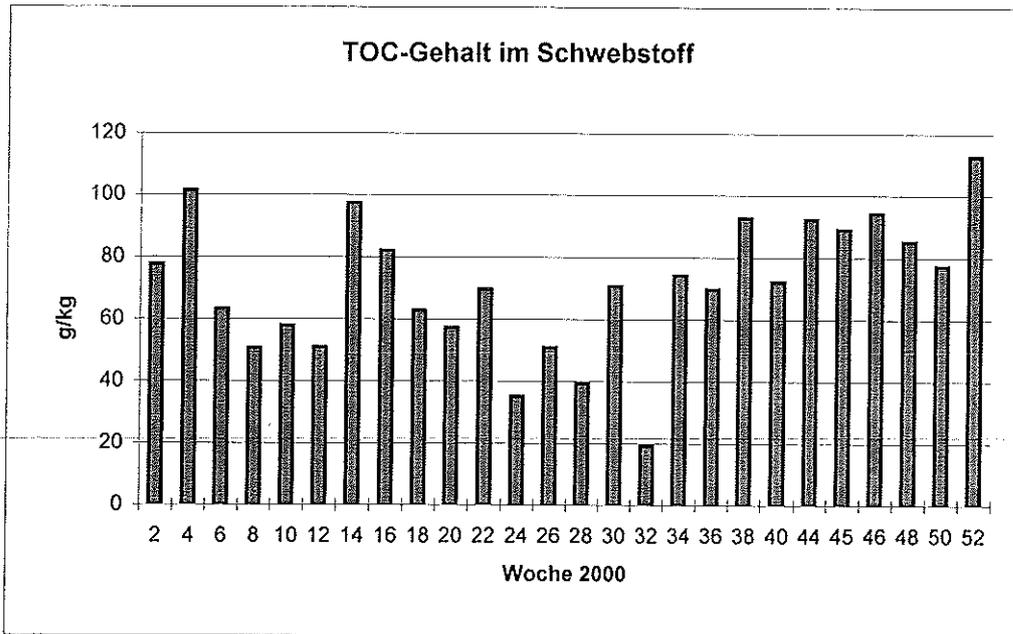
Summe der LHKW im Rhein, Tageswerte 2000



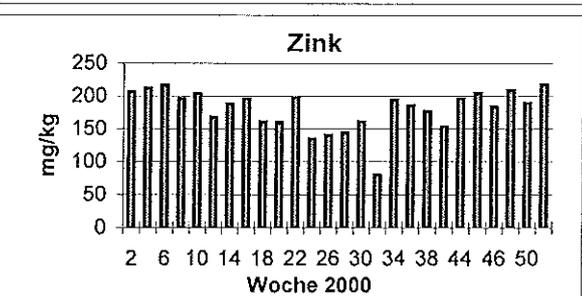
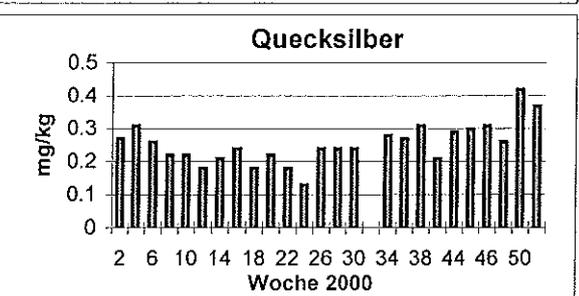
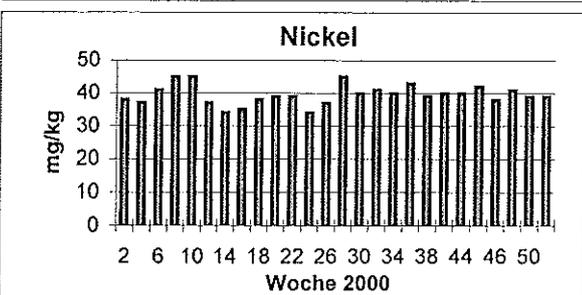
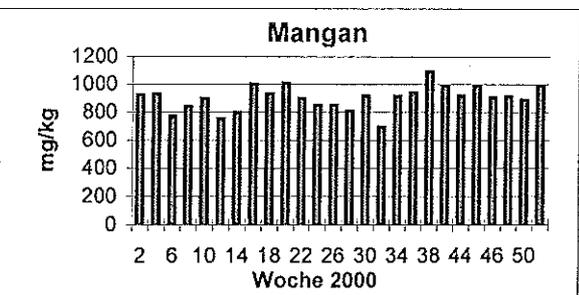
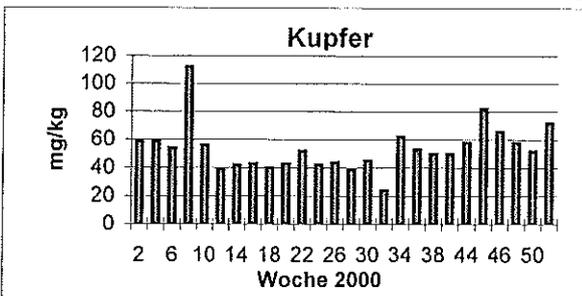
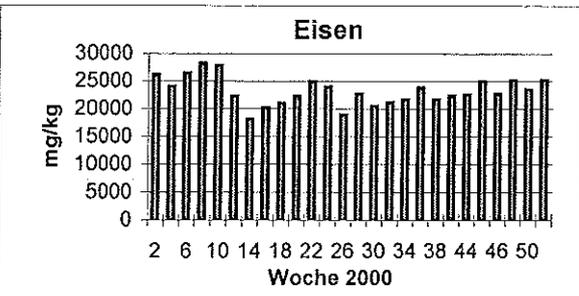
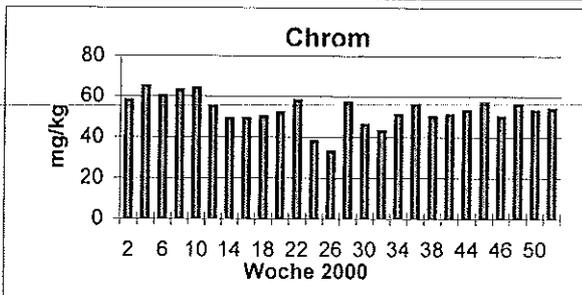
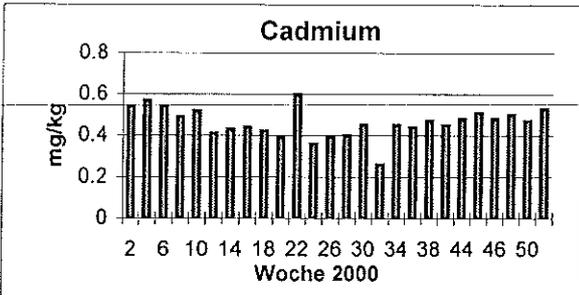
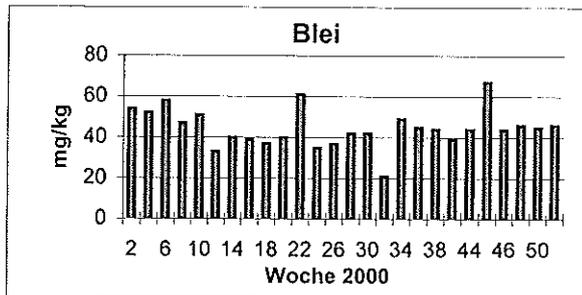
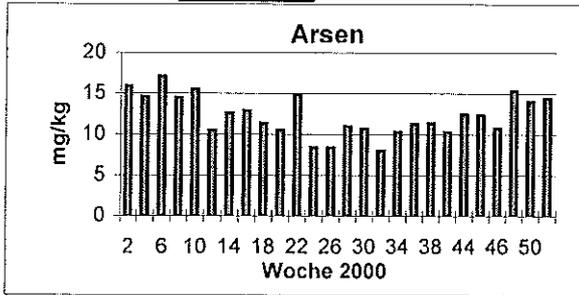
II. Schwebstoffphase

II.1 Allgemeine Zusammensetzung und Summenparameter

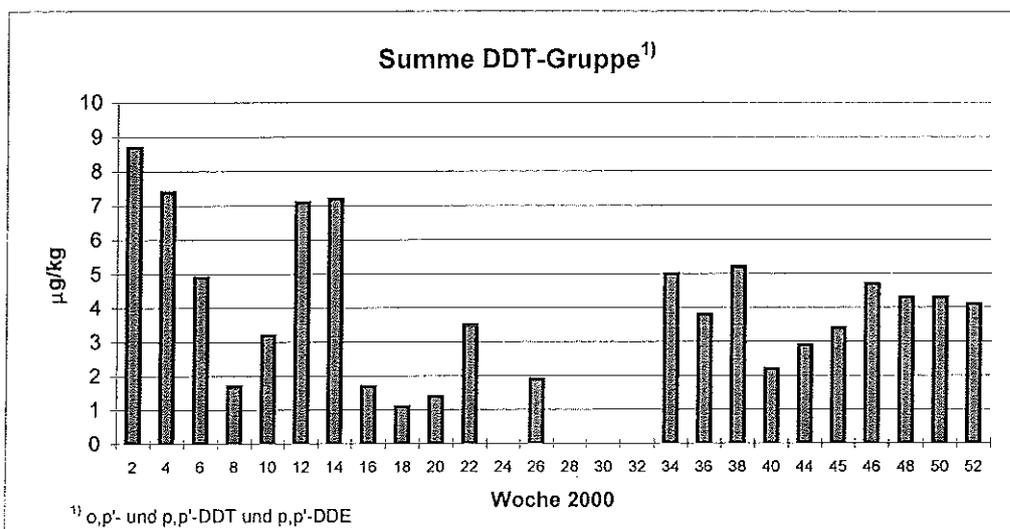
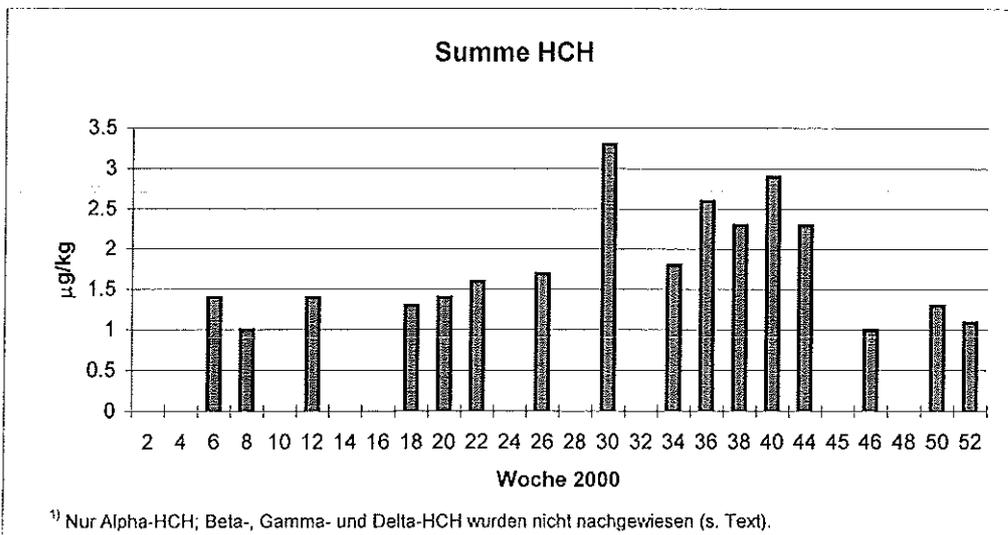
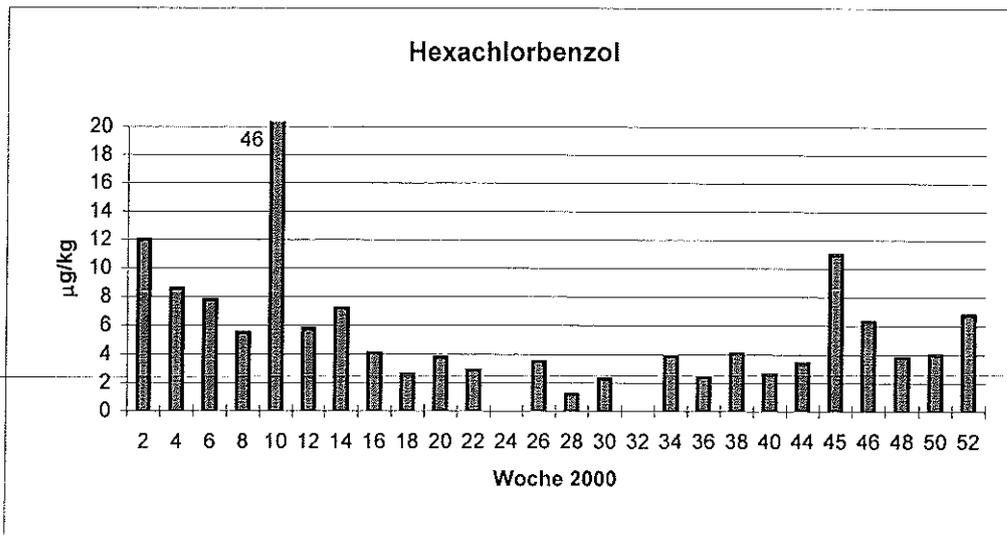




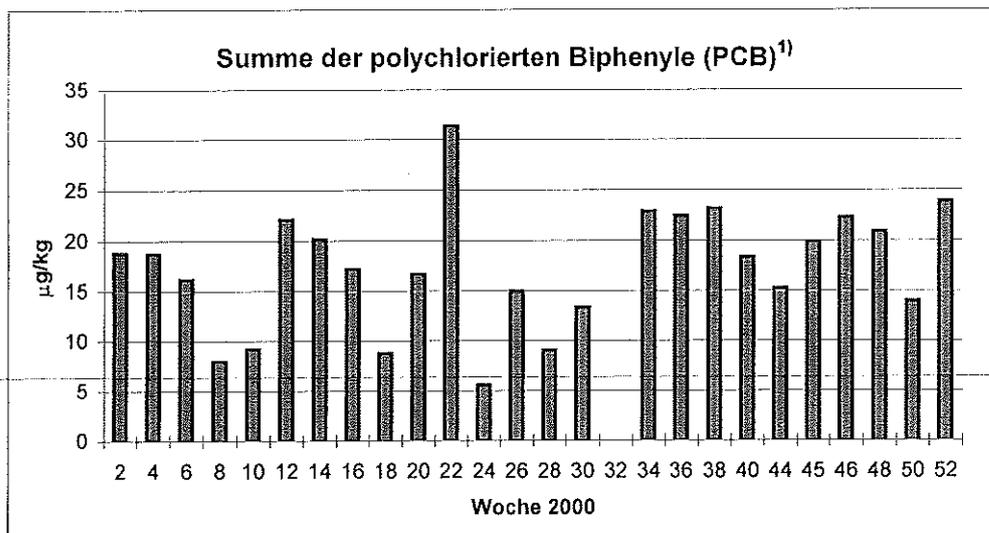
II.2 Metalle



II.3 Organochlor-Pestizide

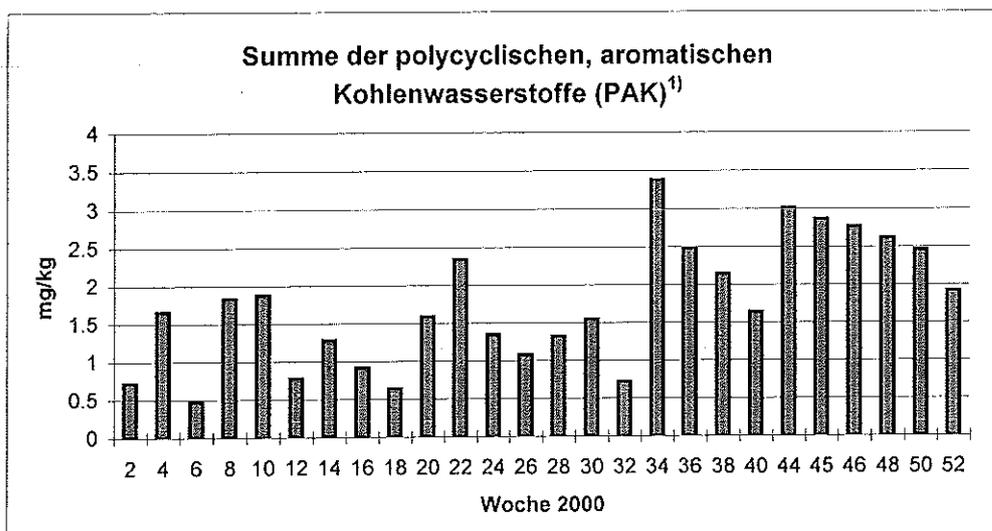


II.4 Polychlorierte Biphenyle



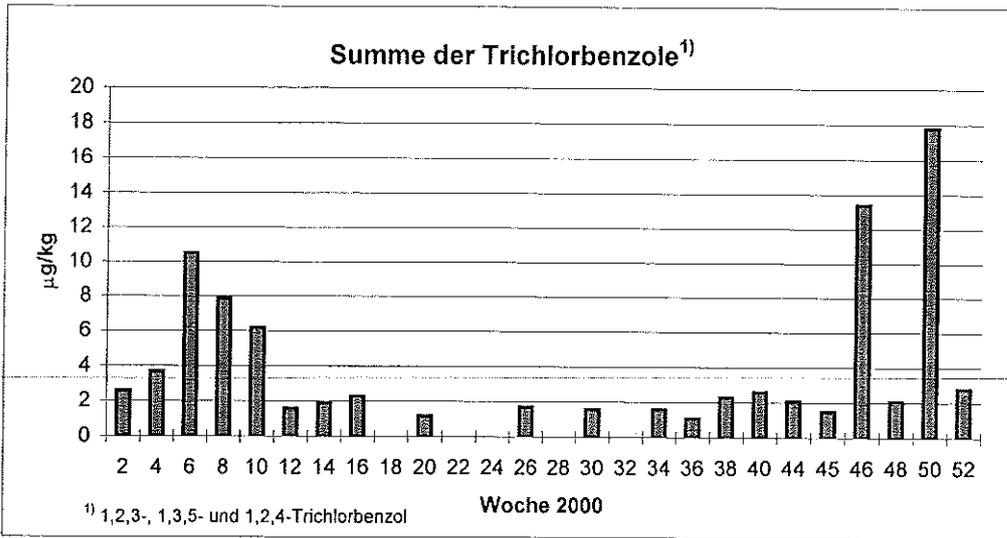
¹⁾ PCB-28, -52, -101, -110, -138, -153, -170, -180

II.5 Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK)

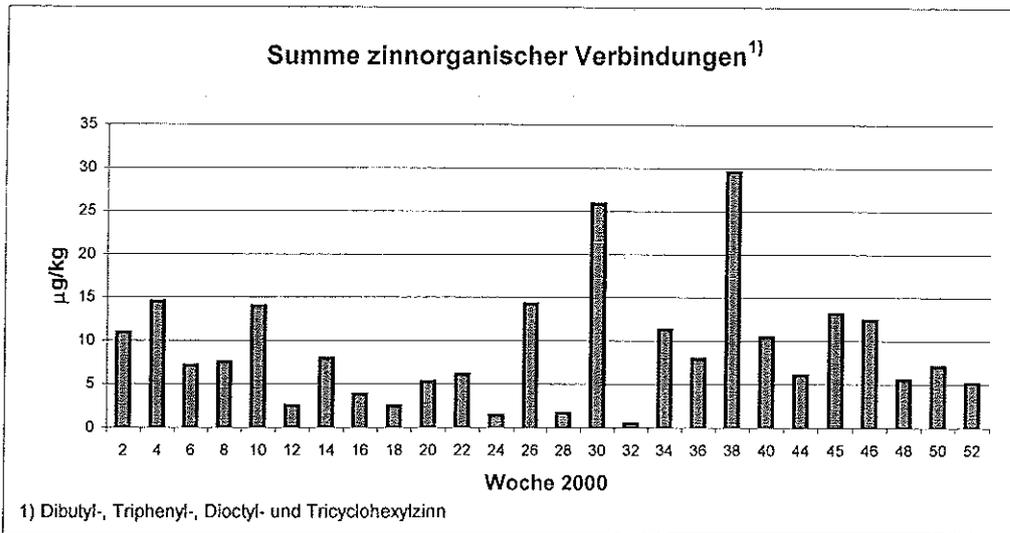


¹⁾ Acenaphten, Anthracen, Benzo(a)anthracen, Benzo(a)pyren, Benzo(b)fluoranthren, Benzo(g,h,i)perylen, Benzo(k)fluoranthren, Chrysen, Dibenz(a,h)anthracen, Fluoranthren, Fluoren, Indeno(1,2,3,c,d)pyren, Naphthalin, Phenanthren, Pyren

II.6 Schwerflüchtige chlorierte Verbindungen



II.7 Zinnorganische Verbindungen



Erläuterungen zu den aufgeführten Messparametern

I. Wasserphase

1. Abwasserinhaltsstoffe

DOC

Mit der Messung des gelösten organischen Kohlenstoffes (engl. "dissolved organic carbon" oder abgekürzt DOC) wird die Gesamtheit des gelösten organischen Materials erfasst. Die Herkunft von organischem Material in Flüssen ist einerseits natürlichen Ursprungs (Abbau von biologischem Material aus Seen, Mooregebieten und Fließgewässern), andererseits bedingt durch Einleitung von Abwasser, das neben abbaubaren Stoffen auch schwer abbaubare Substanzen aus deren Anwendung oder aus chemisch-synthetischer Herstellung enthält.

SAK-254

Der spektrale Absorptionskoeffizient bei 254 nm (SAK-254) ist eine mit dem DOC vergleichbare Messgrösse, die auf gelöste organische Stoffe anspricht. (Er lässt sich umschreiben mit "Lichtabsorption im UV-Bereich"). Auch der SAK-254 lässt sich auf einen natürlichen Anteil und einen durch anthropogenen Einfluss hervorgerufenen Anteil zurückführen.

Ammonium

Ammonium ist ein wassergefährdender Stoff, aus dem je nach Witterungs- und Milieubedingungen (Temperatur, pH) durch Dissoziation Ammoniak, ein starkes Fischgift, entsteht. Quellen des Ammoniums sind Dünger aus der Landwirtschaft, häusliche Abwässer und Exkremate von Tier und Mensch. Ammoniak wird wegen seines hohen Dampfdruckes auch in die Atmosphäre emittiert und gelangt durch Regen in die Gewässer.

AOX

Mit der Messung von AOX (an Aktivkohle adsorbierbare organische Halogenverbindungen) erfasst man eine weitere Gruppe organischer Verbindungen. Sie enthalten ein oder mehrere Halogenatome (meist Chlor) und sind vorwiegend anthropogenen Ursprungs: Chlorbleichungsprozesse, Chlorungsprodukte und chlorhaltige Chemikalien.

2. Pflanzennährstoffe

Nitrat

Erhöhte Nitratgehalte lassen meist auf die Einleitung von kommunalen Abwässern sowie insbesondere auf Abschwemm- und Auswaschungen von landwirtschaftlich genutzten Flächen schliessen.

ortho-Phosphat

Ortho-Phosphat, als wichtiger Bestandteil von Düngern, wird von Pflanzen direkt aufgenommen und führt zu vermehrtem Wachstum. Der Ausbau der Abwasserreinigung und das in der Schweiz geltende Phosphatverbot in Textilwaschmitteln (1986) haben zu einer Reduktion der Phosphatkonzentration in den Oberflächengewässern geführt.

3. Neutralsalze

Chlorid

Chlorid ist als Teil des Kochsalzes an sich nicht schädlich, solange der natürliche Gehalt nicht wesentlich überschritten wird. Neben dem natürlichen Chloridgehalt im Wasser sind als anthropogene Quellen von Chlorid der Winterdienst auf Strassen sowie die Haushalte und Gewerbebetriebe zu nennen.

4. Metalle

Cadmium (Cd), Chrom (Cr), Kupfer (Cu), Quecksilber (Hg), Nickel (Ni), Blei (Pb), Zink (Zn)

Von der Vielzahl der Metalle wurden diese sieben aufgrund ihrer Ökorelevanz ausgesucht. Einige von ihnen sind als stark ökotoxisch einzustufen (Hg, Cd, Pb, Cr). Andere sind nur in grösseren Mengen oder nur für bestimmte Organismengruppen ökotoxisch relevant (Zn, Ni, Cu). Aufgrund der Vorschriften für Import, Verwendung und Entsorgung von Hg und Cd sind diese beiden Schwermetalle heute kaum mehr problematisch. Das gilt aufgrund der rückläufigen Verwendung verbleiten Benzins und des nur noch geringen Verbrauchs an Steinkohle auch für Pb. Kupfer und Zink gelangen aus der Dachentwässerung und aus der Verwendung entsprechender Rohre bei der Trinkwasserverteilung in Gebäuden in die Gewässer. Cu wird auch als Fungizid im Weinbau und als Futterzusatz in der Schweinezucht eingesetzt.

5. Organische Einzelstoffe

5.1 Pestizide

Der Begriff "Pestizide" umfasst verschiedene Klassen von Pflanzenbehandlungs- und Schädlingsbekämpfungsmitteln. Die wichtigsten sind:

Herbizide	zur Unkrautbekämpfung in der Landwirtschaft
Insektizide	zur Bekämpfung von schädlichen Insekten
Fungizide	Stoffe zur Abtötung oder Wachstumshemmung von Pilzen und Sporen (Saatgut wird prophylaktisch mit Fungiziden gebeizt)
Akarizide	chemische Mittel zur Bekämpfung von pflanzlichen und tierparasitären Milben im Obst-, Citrus-, Wein-, Hopfen- und Baumwollanbau

Durch Abschwemmungen behandelter Kulturflächen sowie in wesentlich kleinerem Ausmass aus Herstellung und Formulierung gelangen Pestizide in Gewässer; sie werden dort unterschiedlich schnell abgebaut (Metabolisierung). Die Toxizität der verschiedenen Substanzen kann je nach Organismengruppe um mehrere Grössenordnungen verschieden sein.

5.1.1 Täglich gemessene Pestizide

Einige der wichtigsten Vertreter sind:

N/P-Pestizide

Die Stoffe Atrazin, Simazin, Terbutylazin aus der s-Triazin-Gruppe und Ametryn, Methoprotryn und Terbutryn aus der Triatryn-Gruppe sind Herbizide. Desethyl-Atrazin, Desisopropyl-Atrazin, Desethyl-Terbutylazin sind deren wichtigste Metabolite.

Metolachlor, Metazachlor sind Chloracetamid-Herbizide.

Diazinon ist ein Insektizid der Thiophosphatester-Gruppe.
Penconazol, Metalaxyl, Oxadixyl sind Fungizide.
DEET (N,N-Diethyl-m-Toluamid) ist ein Insekten-Repellent (d.h. ein Insekten abwehrender Stoff).

5.1.2 14-tägig gemessene Pestizide

Einige der wichtigsten Vertreter sind:

Phenylharnstoff-Herbizide

Chlorbromuron, Chlortoluron, Diuron, Fluometuron, Isoproturon, Linuron, Methabenzthiazuron, Metobromuron, Metoxuron, Monolinuron, Monuron.

Phenoxyalkancarbonsäuren

Es handelt sich um saure Herbizide und Entlaubungsmittel mit gemeinsamer Grundstruktur (kernchlorierte Phenoxyessig-, -propion- oder -buttersäuren). Es sind dies u.a.: Mecoprop,, MCPA [(4-Chlor-2-methylphenoxy)-essigsäure], 2,4-D [2,4-Dichlorphenoxy-essigsäure], Dichlorprop [2,4-DP, (2,4-Dichlorphenoxy)propionsäure], 2,4,5-T [2,4,5-Trichlorphenoxy-essigsäure].

Organochlor-Pestizide

Hierbei handelt es sich vorwiegend um hochchlorierte, lipophile Insektizide, die in der Umwelt nur langsam abgebaut werden und hoch toxisch sind. Da die Insektizide stark zur Adsorption an Partikel neigen, sind sie vorwiegend an die Schwebstoff- und Sedimentphase gebunden (s. dort).

Nitrophenole

Wirkstoffe mit Nitrophenolstruktur werden als Herbizide und als Insektizide gegen Blattläuse etc. in der Landwirtschaft eingesetzt. Im Untersuchungsprogramm sind vier wichtige Vertreter enthalten: Dinoseb (4,6-Dinitro-2-sec.butylphenol), Dinoterb (2,4-Dinitro-6-tert.butylphenol), DNOC (4,6-Dinitro-2-methylphenol) und 2,4-Dinitrophenol.

5.2. Leichtflüchtige halogenierte Kohlenwasserstoffe (LHKW oder CKW)

Leichtflüchtige organische Substanzen sind in Haushalt, Gewerbe und Industrie weit verbreitet; sie werden verwendet als Lösungsmittel für Farben, Lacke, Beizmittel, Industrieprodukte, als Kühlmittel und als Reiniger aller Art. In diese Gruppe gehören Trichlormethan (Chloroform), Dichlormethan (Methylenchlorid), Tetrachlorethen (Per), Trichlorethen (Tri), 1,1-Dichlorethen, Freon 113 (1,1,2-Trichlor-trifluorethan), Tribrommethan (Bromoform), trans-1,2-Dichlorethen, Dichlorbenzole.

5.3. Leichtflüchtige nichthalogenierte Kohlenwasserstoffe (BTEX-Aromaten)

Darunter fallen insbesondere die niederen Aromaten Benzol, Toluol, Ethylbenzol sowie drei Xylol-Isomere und Trimethylbenzole (Mesitylen).

5.4. Schwerflüchtige organische Verbindungen

Diese Substanzen kommen aus ähnlichen Quellen wie die LHKW. Zu dieser Gruppe gehören chlorierte und/oder nitrierte Benzole und Toluole sowie alkylierte bzw. chlorierte Aniline.

6. C18 Screening und erhöhte Konzentrationen

Die tägliche Screening-Analyse gibt den Überblick über Stossbelastungen des Rheins mit einer Vielzahl natürlicher oder synthetischer organischer Verbindungen meist unbekannter Struktur. Die 24-h-Mischproben werden auf Festphasen angereichert und mit Gaschromatographie/Massenspektrometrie untersucht. Bei guter Übereinstimmung mit Bibliotheksspektren (z.B. NIST-Bibliothek) wird versucht, über Referenzsubstanzen die Identität der Stoffe zu verifizieren. Dies gelingt nicht in allen Fällen, jedoch lassen sich aus den gewonnenen Massenspektren potentielle toxische Stoffe (insbesondere chlorierte und nitrierte aromatische Verbindungen) leicht erkennen. Die Identifikation unbekannter Spezies ist schwierig, da neben den bekannten und gut charakterisierten Umweltchemikalien eine Vielzahl unbekannter Stoffe erfasst wird. Es sind Stoffe, die einerseits durch menschliche Aktivitäten in die Umwelt gelangen, andererseits aus natürlichen Quellen stammen oder durch Prozesse (Abbau, Erosion etc.) in der Umwelt umgelagert und umgewandelt werden. Die Quantifizierung kann wegen einer fehlenden Eichung immer nur eine Schätzung bleiben. Sie wird bei Bedarf jedoch nachträglich durchgeführt.

II. Schwebstoffphase

1. Allgemeine Zusammensetzung und Summenparameter

Der Schwebstoffgehalt ist abflussabhängig bzw. wetterabhängig; er wird durch Bodenerosion (Abschwemmungen von unbebauten und landwirtschaftlich genutzten Böden) und durch biologische Prozesse in den Gewässern (Algen, tierische Ausscheidungen) beeinflusst.

Die Nährstoffelemente Phosphor und Stickstoff gehören zu den wichtigsten Pflanzendüngern und sind in relativ hoher Konzentration in Schwebstoffen enthalten.

Der organische Anteil der Schwebstoffe drückt sich im organischen Kohlenstoffgehalt TOC (engl. "total organic carbon" oder abgekürzt TOC) aus. Er ist mehrheitlich natürlichen Ursprungs.

2. Metalle

10 Metalle sind regelmässig quantifiziert worden. Abgesehen von den zwei Mengenelementen Eisen (Fe) und Mangan (Mn) handelt es sich bei allen anderen Metallen um von der IKSR als prioritär eingestufte Schadstoffe. Die Belastung des Rheins mit diesen Metallen soll gemäss "Aktionsprogramm Rhein" von 1990 der IKSR bis zum Jahr 2000 soweit verringert werden, dass bestimmte Konzentrationen, sogenannte Zielvorgaben (ZV), eingehalten werden. Die Beurteilung geht nach folgenden Kriterien vor:

- a) Die Zielvorgabe ist *nicht* erreicht für Stoffe, deren 90-Perzentilwert (oder doppelter 50-Perzentilwert) grösser ist als die doppelte Zielvorgabe.
- b) Die Messwerte liegen in der *Nähe* der Zielvorgabe, wenn der 90-Perzentilwert (oder doppelter 50-Perzentilwert) kleiner als die doppelte und grösser als die halbe Zielvorgabe ist.
- c) Die Zielvorgabe ist *erreicht*, wenn der 90-Perzentilwert (oder doppelter 50-Perzentilwert) kleiner als die halbe Zielvorgabe ist.¹

3. Organochlor-Pestizide

Im Gegensatz zur Wasserphase sind einzelne Vertreter dieser hochtoxischen Chlorinsektizide aufgrund ihrer starken Akkumulierfähigkeit an Schwebstoffen angereichert. Die wichtigsten Vertreter sind Lindan und isomere Verbindungen (γ -HCH (Lindan), α -HCH, β -HCH und δ -HCH), o,p'- und p,p'-DDT und die entsprechenden Metaboliten, Hexachlorbenzol (HCB). Die Verwendung von DDT ist in der Schweiz seit 1971 verboten, Herstellung, Abgabe, Einfuhr und Verwendung der übrigen Stoffe seit 1986.

4. Polychlorierte Biphenyle (PCB)

Durch die breite Anwendung dieser Verbindungen als Kondensator- und Hydraulikflüssigkeiten sind weltweit grosse Mengen an PCB in die Umwelt gelangt. Sie finden sich deshalb auch in den Schwebstoffen des Rheins wieder. PCB können auf Lebewesen erbgut-

¹ Quelle: "Statusbericht Rhein" der IKSR, S. 101, September 1993

verändernd wirken. Herstellung, Abgabe, Einfuhr und Verwendung dieser Stoffe sind in der Schweiz seit 1986 verboten.

Von den über 200 bekannten Verbindungen dieser Gruppe wurden stellvertretend 8 einzelne Verbindungen unterschiedlichen Chlorierungsgrades in den Schwebstoffen bestimmt (PCB-Kongenere: 28, 52, 101, 118, 138, 153, 170 und 180).

5. Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK)

Die PAK sind aufgrund ihrer teilweise krebserregenden Wirkung bei Säugern als problematische Verbindungen einzustufen. Sie werden vorwiegend bei der Anwendung von Steinkohlenteer (Holzkonservierung, Strassenbeläge, Schiffsbau) sowie bei der Verbrennung von fossilen Brennstoffen, Hausmüll, etc. freigesetzt und gelangen via Atmosphäre und Abschwemmungen von Strassen auch in die Gewässer. Sie werden an den Schwebstoffpartikeln stark angereichert. Es wurden 15 Vertreter der PAK in den Schwebstoffen untersucht.

6. Schwerflüchtige chlorierte Verbindungen

Ausser Organochlor-Pestiziden und PCB (s.o.) gehören zu dieser Gruppe chlorierte einfache Aromaten wie Benzole, Nitrobenzole und ähnliche. Sie stammen aus Haushalt, Gewerbe und Industrie. Sie sind schwer abbaubar und zum Teil toxisch und ev. krebserregend. Deshalb ist die Herstellung und der Handel mit vielen Vertretern dieser Stoffgruppe eingeschränkt oder verboten.

7. Zinnorganische Verbindungen

Tributyl- und Triphenylzinn gehören zu den für Wasserorganismen giftigsten Umweltchemikalien. Schon bei Konzentrationen von wenigen 100 ng/L beeinträchtigen sie die Fortpflanzung von Muscheln, Algen und Zooplankton. Bei Fischen liegt die akute Toxizität im unteren µg/L-Bereich. Ihre potente Wirkung gegen Bakterien und Algen ist gut bekannt und fand deshalb Anwendung bei der Behandlung von Schiffsrümpfen (Antifouling-Anstriche); seit Mitte 1989 ist diese Anwendung in der Schweiz verboten. Davor gelangten erhebliche Mengen dieser Gifte in die Gewässer. Sie sind schwer abbaubar und deshalb immer noch in Schwebstoffen und Sedimenten nachweisbar, da sie an Festpartikel angelagert sind.

Messprogramm 2000

WASSERPHASE		SCHWEBSTOFFE
ANIONEN_IC	KATIONEN	PHENOXYESSIGSÄUREN
1M14 und 14M	28M	1M14
BROMID	CALCIUM	BENTAZON
CHLORID	KALIUM	2,4-D
FLUORID	MAGNESIUM	DICHLORPROP
NITRAT	NATRIUM	MCPA
SULFAT		MECOPROP
		2,4,5-T
SCHWERFL. VERBINDUNGEN	METALLE_RUS	PHENYLHARNSTOFF-HERBIZIDE
1M14	14M	1M14
1,2,3-TRICHLORBENZOL	BLEI	CHLORBROMURON
1,2,4-TRICHLORBENZOL	CADMUM	CHLORTOLURON
1,3,5-TRICHLORBENZOL	CHROM	DIURON
1,2,3,4-TETRACHLORBENZOL	KUPFER	FLUOMETURON
PENTACHLORBENZOL	NICKEL	ISOPROTURON
2-CHLORTOLUOL	QUECKSILBER	LINURON
3-CHLORTOLUOL	ZINK	
4-CHLORTOLUOL		METHABENZTHIAZURON
2-CHLORNITROBENZOL	C18-SCREENING	METOBROMURON
3-CHLORNITROBENZOL	1M	METOXURON
4-CHLORNITROBENZOL	Diverse	MONOLINURON
2,3-DICHLORNITROBENZOL		MONURON
1-CL-2,4-DINITROBENZOL	N/P-PESTIZIDE	
NITROBENZOL	1M	SAK
2-NITROTOLUOL	ALACHLOR	1M
3-NITROTOLUOL	AMETRYN	SAK254
4-NITROTOLUOL	ATRAZIN	SAK436
2-CHLOR-4-NITROTOLUOL	AZINPHOS-ETHYL	
2-CHLORANLIN	AZINPHOS-METHYL	KOMPLEXBILDNER
3-CHLORANLIN	AZPROTRYN	28M
4-CHLORANLIN	BROMACIL	NTA
4-CL-2,6-DIMETHYLANLIN	CARBOFURAN	EDTA
2,4-DICHLORANLIN	CHLORIDAZON	DTPA
NEU-3,4-DICHLORANLIN	DEET	
2,3-DIMETHYLANLIN	DESETHYLATRAZIN	AOX_MKS
2,4-DIMETHYLANLIN	DESETHYLTERBUTHYLAZIN	7M
2,5-DIMETHYLANLIN	DESIOPROPYLATRAZIN	AOX
2,6-DIMETHYLANLIN	DESMETRYN	
3,5-DIMETHYLANLIN	DIACETON-L-SORBOSE	DOC
N,N-DIMETHYLANLIN	DIANINON	1M14
N,N-DIETHYLANLIN	DICHLORVOS	DOC
HEXACHLORBUTADIEN	DMETHOAT	
	DISULFOTON	GESAMT-PHOSPHOR
	ETHOFUMESATE	14M
HSA_SCREENING	FENTROTHON	GESAMT_P
1M	FENPROPIMORPH	
TRICHLORFLUORMETHAN	FENTHON	O-PHOSPHAT
1,1-DICHLORETHEN	HEXAZINON	1M14
DICHLORMETHAN	ISO-CHLORIDAZON	O-PHOSPHAT
TRANS-1,2-DICHLORETHEN	MALATHION	
1,1-DICHLORETHAN	METALAXYL	AMMONIUM
CHLOROFORM	METAMITRON	1M14
1,1,1-TRICHLORETHAN	METAZACHLOR	AMMONIUM
TETRACHLORMETHAN	METHOATHON	
1,2-DICHLORETHAN	METHOPROTRYN	SILIZIUM
TRICHLORETHEN	METOLACHLOR	1M14
1,2-DICHLORPROPAN	MEVINPHOS	KIESELSÄURE
BROMDICHLORMETHAN	NORFLURAZON	
TRANS-1,3-DICHLORPROPEN	OXADIXYL	NITRIT
CIS-1,3-DICHLORPROPEN	PARATHION-ETHYL	1M14
1,1,2-TRICHLORETHAN	PARATHION-METHYL	KIESELSÄURE
TETRACHLORETHEN	PENCONAZOL	
DIBROMCHLORMETHAN	PRIMICARB	
CHLORBENZOL	PENDMETHALIN	
BROMOFORM	PROMETRYN	
1,1,2,2-TETRACHLORETHAN	PROPACIN	
1,3-DICHLORBENZOL	PROPETAMPHOS	
1,4-DICHLORBENZOL	PROPICONAZOL	
1,2-DICHLORBENZOL	PROPOXUR	
SUMME_HALOGENIERTE	PYRAZOPHOS	
BENZOL	QUINALPHOS	
TOLUOL	SEBUTHYLAZIN	
ETHYLBENZOL	SMAZIN	
MPXYLLOL	TERBUMETON	
OXYLOL	TERBUTRYN	
MESITYLEN	TERBUTHYLAZIN	
PSEUDOCUMOL	TOLCLOPHOS-METHYL	
HEMELITOL	TRIADIMEFON	
	TRIAZOPHOS	
NITROPHENOLE	TRIFLURALIN	
1M14	VINCLOZOLIN	
DNOC		
DINOSEB	ORGANOCHLOR-PESTIZIDE	
DNOTERB	1M14	
2,4-DINITROPHENOL	GAMMA-HCH	
	DELTA-HCH	
	HEXACHLORBENZOL	
	METHOXYCHLOR	
	A-ENDOSULFAN	
		METALLE-SCHWEBSTOFFE
		E14
		EISEN
		QUECKSILBER
		NICKEL
		ZINK
		KUPFER
		CHROM
		BLEI
		CADMUM
		MANGAN
		ARSEN
		ORG.CHLOR SCHWEBSTOFFE
		E14
		ALPHA-HCH
		BETA-HCH
		GAMMA-HCH
		DELTA-HCH
		HEXACHLORBENZOL
		P,P-DDE
		O,P-DDT
		P,P-DDT
		PCB-28
		PCB-52
		PCB-101
		PCB-118
		PCB-138
		PCB-153
		PCB-170
		PCB-180
		1,2,3-TRICHLORBENZOL
		1,2,4-TRICHLORBENZOL
		1,3,5-TRICHLORBENZOL
		1,4-DICHLORBENZOL
		PENTACHLORBENZOL
		PENTACHLORANISOL
		PAK SCHWEBSTOFFE
		E14
		ACENAPHTHEN
		ANTHRACEN
		BENZO(A)ANTHRACEN
		BENZO(B)FLUORANTHEN
		BENZO(K)FLUORANTHEN
		BENZO(A)PYREN
		BENZO(GH)PERYLEN
		CHRYSEN
		DIBENZ(A,H)ANTHRACEN
		FLUORANTHEN
		FLUOREN
		INDENO(1,2,3,CD)PYREN
		NAPHTHALIN
		PHENANTHREN
		PYREN
		ZINNORGANICA SCHWEBSTOFFE
		E14
		DIBUTYLZINN
		DIOCTYLZINN
		TRIBUTYLZINN
		TRIPHENYLZINN
		TRICYCLOHEXYLZINN
		TETRABUTYLZINN
		GC/MS-Screening
		E66
		Screeninganalytik von Schwebstoffen

Positive Befunde in der Wasserphase 2000

KOMPONENTE	EINHEIT	BG	MITTEL DER BEFUNDE GRÖßER BG	MAX	MIN	Anzahl Befunde höher als Bestimmungsgrenze / Anzahl Untersuchungen
AMMONIUM	mg_N/l	0.01	0.0484	0.1	0.02	26 / 26
BROMID	mg/l	0.01	0.052	0.121	0.018	26 / 26
CHLORID	mg/l	1.5	8.8708	15.9	5.57	26 / 26
FLUORID	mg/l	0.03	0.0428	0.055	0.033	20 / 26
NITRAT	mg_N/l	0.06	1.3818	2.05	0.93	26 / 26
SULFAT	mg/l	2.5	24.916	29.1	19.2	26 / 26
AOX	µg_Cl/l	1	7.0635	11.3	3.6	52 / 52
DOC	mg_C/l	0.1	1.9377	4.6	1.5	52 / 52
GESAMT-PHOSPHOR_(OXISOLV)	mg_P/l	0.003	0.0299	0.258	0.006	24 / 25
CALCIUM	mg/l	0.1	49.4333	57.9	41.6	12 / 12
GESAMTHAERTE_calc	mg/l		9.0291	10.3503	7.9784	12 / 12
KALIUM	mg/l	0.1	1.575	2.1	1.3	12 / 12
MAGNESIUM	mg/l	0.05	7.2833	8	6.8	12 / 12
NATRIUM	mg/l	0.05	7.5	9.5	6.1	12 / 12
KIESELSAEURE	mg_Si/l	0.04	1.1595	1.9	0.63	22 / 25
DTPA	µg/l	0.5	1.2	2.8	0.8	5 / 12
EDTA	µg/l	0.5	1.6417	3.5	0.8	12 / 12
NTA	µg/l	0.5	3.78	8.2	1.8	10 / 12
1,1,1-TRICHLORETHAN	µg/l	0.01	0.0311	0.23	0.01	19 / 258
1,1,2,2-TETRACHLORETHAN	µg/l	0.01	0.01	0.01	0.01	1 / 258
1,1,2-TRICHLORETHAN	µg/l	0.01	0.012	0.02	0.01	10 / 258
1,1-DICHLORETHEN	µg/l	0.01	0.0125	0.02	0.01	8 / 258
BROMOFORM	µg/l	0.01	0.011	0.02	0.01	104 / 258
CHLOROFORM	µg/l	0.01	0.0442	0.27	0.01	222 / 258
DIBROMCHLORMETHAN	µg/l	0.01	0.03	0.03	0.03	1 / 258
DICHLORMETHAN	µg/l	0.01	0.0512	0.25	0.01	236 / 258
TETRACHLORETHEN	µg/l	0.01	0.0401	0.11	0.01	251 / 258
TETRACHLORMETHAN	µg/l	0.01	0.0175	0.04	0.01	4 / 258
TRICHLORETHEN	µg/l	0.01	0.0156	0.07	0.01	156 / 258
TRICHLORFLUORMETHAN	µg/l	0.01	0.01	0.01	0.01	2 / 258
SUMME_HALOGENIERTE	µg/l		0.1414	0.63	0	258 / 258
BLEI	µg/l	0.1	0.1569	0.45	0.1	26 / 52
CADMIUM	µg/l	0.02	0.1187	0.66	0.02	15 / 52
CHROM	µg/l	0.2	0.2667	0.46	0.2	48 / 52
KUPFER	µg/l	0.5	1.7712	3.4	1.3	52 / 52
NICKEL	µg/l	0.5	1.3647	3.5	0.5	51 / 52
QUECKSILBER	µg/l	0.01	0.03	0.03	0.03	1 / 52
ZINK	µg/l	1	3.6308	14.3	1.4	52 / 52
ALACHLOR	µg/l	0.005	0.0069	0.027	0	27 / 366
AMETRYN	µg/l	0.005	0.011	0.011	0.011	1 / 366
ATRAZIN	µg/l	0.005	0.0168	0.087	0.008	361 / 366
DEET	µg/l	0.005	0.0125	0.07	0.005	346 / 366
DESETHYLATRAZIN	µg/l	0.005	0.0128	0.038	0.005	320 / 366
DESETHYLTERTBUTHYLAZIN	µg/l	0.005	0.0097	0.023	0.005	7 / 366
DESIISOPROPYLATRAZIN	µg/l	0.005	0.006	0.006	0.006	1 / 366
DIAZINON	µg/l	0.005	0.0071	0.014	0.005	45 / 366
ETHOFUMESATE	µg/l	0.005	0.0081	0.019	0.005	14 / 366
FENPROPIMORPH	µg/l	0.005	0.014	0.014	0.014	1 / 366
METALAXYL	µg/l	0.005	0.005	0.005	0.005	1 / 366
METAZACHLOR	µg/l	0.005	0.0058	0.008	0.005	5 / 366
METOLACHLOR	µg/l	0.005	0.0111	0.112	0.005	111 / 366
NORFLURAZON	µg/l	0.005	0.0067	0.013	0.005	7 / 366
OXADIXYL	µg/l	0.005	0.0163	0.047	0.007	25 / 366
PENCONAZOL	µg/l	0.005	0.0094	0.04	0.005	40 / 366
PENDIMETHALIN	µg/l	0.005	0.008	0.008	0.008	1 / 366
PYRAZOPHOS	µg/l	0.005	0.09	0.09	0.09	1 / 366
SIMAZIN	µg/l	0.005	0.0075	0.043	0.005	215 / 366
TERBUTHYLAZIN	µg/l	0.005	0.0268	0.09	0.005	4 / 366
TERBUTRYN	µg/l	0.005	0.0057	0.007	0.005	6 / 366
NITRIT	mg_N/l	0.004	0.0154	0.024	0.008	24 / 25
2,4-DINITROPHENOL	µg/l	0.05	0.075	0.075	0.075	1 / 25
ORTHO-PHOSPHAT	mg_P/l	0.004	0.0177	0.092	0.006	22 / 25
METOXURON	µg/l	0.03	0.0465	0.057	0.036	2 / 25
SAK-254	1/m		4.6526	12.34	3.23	366 / 366
SAK-436	1/m		0.2887	0.97	0.1	366 / 366