



Rhein- überwachungs- Station Weil am Rhein

Jahresbericht 1999

Im Auftrag von:
Umweltministerium
des Landes
Baden-Württemberg



Stuttgart

Bundesamt für Umwelt,
Wald und Landschaft



Bern

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

INHALT

ERGEBNISSE DER ÜBERWACHUNG DES RHEINS BEI WEIL AM RHEIN IM JAHR 1999..... 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..... 7

2.1 ALLGEMEINE ZUSAMMENSETZUNG UND SUMMENPARAMETER..... 7

2.2 METALLE..... 7

TAB. 3..... 7

2.3 ORGANOCHLOR-PESTIZIDE..... 8

2.4 POLYCHLORIERTER BIPHENYLE (PCB)..... 8

2.5 POLYCYCLISCHE AROMATISCHE KOHLENWASSERSTOFFE (PAK)..... 8

2.6 SCHWERFLÜCHTIGE CHLORIERTER VERBINDUNGEN..... 8

2.7 ZINNORGANISCHE VERBINDUNGEN..... 8

3. SCHWEBSTOFFUNTERSUCHUNG IM FEBRUAR-HOCHWASSER..... 9

3.1 ALLGEMEIN..... 9

3.2 WENIG BEEINFLUSSTE PARAMETER..... 9

3.3 STÄRKER MOBILISIERTE SUBSTANZEN..... 9

3.4 VERDÜNNTE SUBSTANZEN..... 10

3.5 SCHLUSSFOLGERUNG..... 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 POLYCHLORIERTER BIPHENYLE..... 24

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

II.6 SCHWERFLÜCHTIGE CHLORIERTER VERBINDUNGEN..... 25

II.7 ZINNORGANISCHE VERBINDUNGEN..... 25

III. AUSGEWÄHLTE PARAMETER AUS DER HOCHWASSERBEPROBUNG DER SCHWEBSTOFFPHASE..... 26

III.1 SUMMENPARAMETER..... 26

III.2 METALLE..... 27

III.3 ORGANOCHLOR-PESTIZIDE..... 28

III.4 POLYCYCLISCHE AROMATISCHE KOHLENWASSERSTOFFE (PAK)..... 28

ANHANG..... 29

Ergebnisse der Überwachung des Rheins bei Weil am Rhein im Jahr 1999

Die Rheinüberwachungsstation Weil (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

Wie im Vorjahr kann auch 1999 die Qualität des Rheinwassers bei Basel als gut bezeichnet werden. Einige Unterschiede in den Stoffkonzentrationen ergeben sich aus den beiden starken Hochwasserereignissen im Februar und Mai 1999. Hierbei sind einige Stoffe stärker mobilisiert worden als im Vorjahr. Toxische Schwermetalle und toxische organische Stoffe sind aber im Rheinwasser lediglich in Spuren enthalten. Im Gegensatz zur Wasserphase sind Schwermetalle und toxische organische Verbindungen in den Schwebstoffen des Rheins noch gut bestimmbar. Teilweise handelt es sich um Altlasten heute verbotener Substanzen, die über Jahre im Sediment angereichert wurden und jetzt schubweise mit einem Hochwasserereignis wieder mobilisiert werden können. Für einige dieser Stoffe und Metalle gibt es Zielvorgaben der IKSR für das Jahr 2000. Die meisten der gemessenen Werte liegen im Bereich oder unter diesen Zielvorgaben.

Abfluss

Die in Abb. 1 dargestellten Abflusswerte wurden am Pegel Rheinhalle (Basel) gemessen. Mit einem Jahresmittel von 1423 m³/s war der Abfluss bedeutend höher als im Vorjahr und im langjährigen Mittel (1998: 944 m³/s, Mittel der Jahre 1935 -1993: 1032 m³/s). Bedingt ist dieser hohe Mittelwert durch das Hochwasser im Februar (max. 3820 m³/s) und das Jahrhunderthochwasser im Mai (max. 4471 m³/s). Von Mitte Mai an war aufgrund des hohen Pegels der Rhein bei Basel für insgesamt 5 Wochen für die Schifffahrt gesperrt.

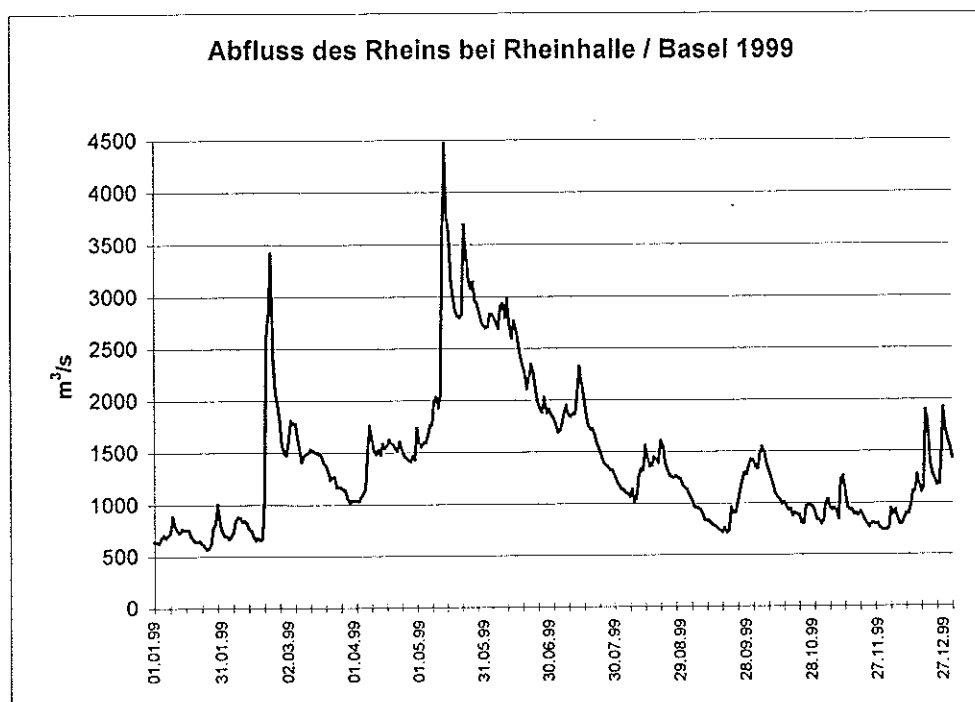


Abb. 1

1. Wasserphase¹

1.1 Abwasserinhaltsstoffe

DOC (Datenbasis: 365; 24-Stunden-Mischproben)

Der DOC wird täglich gemessen. Die Belastung des Rheins mit DOC bei einem Mittelwert von 1.8 mg Kohlenstoff pro Liter ist typisch für Fließgewässer unterhalb der grösseren Seen (1.3 bis 3.8 mg C/L). Der Jahresmittelwert liegt unter 2 mg/L, was der Anforderung für Grundwasser zur Trinkwassergewinnung entspricht (Gewässerschutzverordnung vom 28. Oktober 1998, Anhang 2, Ziffer 22). Nach den beiden Hochwasserereignissen ist jeweils ein kurzzeitiger Anstieg des DOC festzustellen.

SAK-254 (Datenbasis: 365; 24-Stunden-Mischproben)

Er wird täglich gemessen und zeigt eine gewisse Abflussabhängigkeit (Niederschlag). Der SAK-254 betrug im Mittel 4.9 Absorption pro Meter (3.8 bis 9.8 m⁻¹).

Ammonium (Datenbasis: 365; 24-Stunden-Mischproben)

Die mittlere Konzentration von 0.05 mg Ammonium-Stickstoff pro Liter (0.01 bis 0.17 mg N/L) belegt die geringe Belastung des Rheins mit Ammonium, an einigen Tagen lag der Wert sogar unter der Bestimmungsgrenze (BG = 0.01 mg/L, s. Grafik).

AOX (Datenbasis: 52, Wochen-Mischproben)

Die Belastung des Rheins mit AOX ist gering. Der Mittelwert betrug 0.0062 mg Chlor pro Liter, der Konzentrationsbereich lag zwischen 0.0034 bis 0.0096 mg Cl/L.

1.2 Pflanzennährstoffe

Nitrat (Datenbasis: 365; 24-Stunden- Mischproben)

Der Mittelwert für Nitrat von 1.76 mg Stickstoff pro Liter (0.99 bis 2.41 mg N/L) zeigt die geringe Belastung des Rheins bei Basel mit diesem Nährstoff. Die Werte sind gegenüber dem Vorjahr geringfügig erhöht, was auf die starken Regenfälle zurückzuführen ist (Maximalwert im Februar).

ortho-Phosphat (Datenbasis: 365; 24-Stunden- Mischproben)

Ebenso kann die Belastung des Rheins bei Basel durch ortho-Phosphat mit einem Mittelwert von 0.017 mg Phosphor pro Liter (0.004 bis 0.059 mg P/L) als gering bezeichnet werden.

1.3 Neutralsalze

Chlorid (Datenbasis: 365; 24-Stunden-Mischproben)

Im Vergleich zu Messstationen rheinabwärts war die mittlere Chloridkonzentration im Rhein bei Basel mit 10.7 mg/L niedrig. Die Konzentrationen lagen zwischen 5.8 und 22.9 mg/L, deutlich ist der Eintrag durch Winterdienst im Januar und Februar sowie die "Verdünnung" durch das Hochwasser im Mai zu erkennen.

¹ Erläuterungen zu den aufgeführten Messparametern befinden sich im Anhang
rusjb99.doc

1.4 Metalle

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

In allen Proben lag der Gehalt an Hg unter der Bestimmungsgrenze von 0.01 µg/L. Der Gehalt an Cd lag ausser in 2 Proben unter der Bestimmungsgrenze (Cd < 0.02 µg/L). Somit ist die Angabe einer mittleren Konzentration für Cd nicht sinnvoll (Maximalwert: 0.02 µg/L). Die Gehalte an Cr und Pb lagen zeitweise unter den Bestimmungsgrenzen (Pb < 0.1, Cr < 0.2 µg/L; Jahresmittelwert Pb: 0.15 (0.11)², Cr: 0.25 (0.24) µg/L). Eine dauernde Grundlast war festzustellen bei Zn (Jahresmittelwert: 3.0 µg/L), Cu (Jahresmittelwert: 1.6 µg/L), Ni (Jahresmittelwert: 1.2 µg/L). Die Konzentrationen von Ni und Zn liegen etwas höher als im Vorjahr, alle anderen etwas niedriger. Ob dies auf eine Mobilisierung aus dem Sediment durch Hochwasser zurückgeführt werden kann, lässt sich nicht eindeutig belegen. Dagegen sprechen die niedrigeren Gehalte der anderen Metalle. Insgesamt handelt es sich aber um niedrige Metallkonzentrationen im Rheinwasser bei Basel.

1.5 Organische Einzelstoffe

1.5.1 Pestizide

a) Täglich gemessene Pestizide (Datenbasis: 365; 24-Stunden-Mischmuster)

Es wird auf ca. 60 der meist bekannten N/P-Pestizide geprüft. Davon traten 14 Wirkstoffe bzw. Metaboliten in einer Häufigkeit von 1 bis 362 mal in quantifizierbaren, jedoch geringen Mengen auf:

Das Herbizid Atrazin war an 362 Tagen, Terbutylazin an 67, Simazin an 261, Metolachlor an 111 und Diazinon an 69 Tagen im Spurenbereich bestimmbar. Der Insektenrepellent DEET konnte 265 mal quantifiziert werden. Auch Desethyl-Atrazin war an 327 Tagen im Rheinwasser enthalten.

Die Konzentrationen der Pestizide lagen zwischen 0.005 bis 0.08 µg/L und sind als gering einzustufen.

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

Von den untersuchten 12 Phenylharnstoff-Herbiziden wurde einzig vom 16.-22.01.1999 eine Welle von Isoproturon nachgewiesen. Die maximale Konzentration lag mit 0.27 µg/L über der Zielvorgabe, der Vorfall wurde gemeldet.

Auf 9 Substanzen der sauren Phenoxyalkankarbonsäure-Herbizide wird das Rheinwasser untersucht. Keine der Verbindungen war nachweisbar.

Ebenfalls konnte keines der 30 untersuchten Organochlor-Insektizide quantifiziert werden.

Von den untersuchten Nitrophenol-Herbiziden/-Insektiziden Dinoseb, Dinoterb, DNOC sowie 2,4-Dinitrophenol konnte keines nachgewiesen werden.

Von den 17 untersuchten Phenolen wurde keines im Rhein quantifiziert.

1.5.2 Leichtflüchtige halogenierte Kohlenwasserstoffe (LHKW oder CKW)

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

Die tägliche Analyse auf 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-Trichlorethan, Tetrachlor-

² Die Berechnung des Mittelwertes erfolgte in allen bisherigen Berichten aus den Werten oberhalb der Bestimmungsgrenze (BG). Eine für Frachtberechnungen angemessene Berechnung erfolgt 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 ersten Methode ermittelt ist. Die nach der zweiten Methode ermittelten Werte sind hier kursiv in Klammern angegeben.

methan und 1,1-Dichlorethen festgestellt. Es wurden zwei Wellen von Dichlormethan mit Spitzenkonzentrationen von 1.94 und 2.51 µg/L beobachtet.

Insgesamt können die ermittelten Konzentrationen von LHKW als niedrig bezeichnet werden. Der Summen-Mittelwert betrug 0.16 µg Gesamt-LHKW pro Liter.

1.5.3 Leichtflüchtige nichthalogenierte Kohlenwasserstoffe (BTEX-Aromaten)
(Datenbasis: 260; 24-Stunden-Mischproben bzw. 3-Tage-Mischproben)

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

1.5.4 Schwerflüchtige organische Verbindungen
(Datenbasis: 26, 24-Stunden-Mischproben alle 14 Tage)

1,2,3,4-Tetrachlorbenzol und 1,2-Dichlorbenzol wurden je 3x mit Mittelwerten von 0.027 und 0.033 µg/L nachgewiesen, 1,2,4-Trichlorbenzol 2x (0.015 µg/L). Die übrigen 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 auf Festphasen angereichert und gaschromatographisch untersucht. Werden organische Mikroverunreinigungen detektiert, erfolgt je nach Konzentration eine Meldung per Fax an die Landesanstalt für Umweltschutz (LfU) in Karlsruhe (regionaler Alarm), oder es wird internationaler Rheinalarm ausgelöst. Die Meldeschwelle für einen regionalen Alarm beträgt 0.1 µg/L bei Pestiziden und 1 µg/L bei den restlichen organischen Mikroverunreinigungen³. Die Schwelle für einen internationalen Rheinalarm richtet sich nach der Fracht und ist somit abflussabhängig. Ein solcher Alarm musste 1999 nicht ausgelöst werden.

Im Rahmen des regionalen Alarms wurden folgende Vorfälle der LfU gemeldet:

Zeitpunkt der Welle		Stoff	Maximale Konzentration im Mischmuster vom	Maximale Konzentration µg/L
von	bis			
16.01.99	19.01.99	Isoproturon ⁴	17.01.99	0.272
09.02.99	10.02.99	Di-o-Isopropyliden-zucker	09.02.99	0.555
17.02.99		2-Ethyl-hexanol	17.02.99	3.6
17.02.99		2-Ethyl-hexansäure	17.02.99	2.3
20.02.99		2-Ethyl-hexanol	20.02.99	1.2
20.02.99		Essigsäureisooctylester	20.02.99	1.3
20.10.99	25.10.99	Dichlormethan ⁵	22.10.99	1.94
03.11.99	05.11.99	Dichlormethan	03.11.99	2.5

Tab. 1

Die den Angaben in Tab. 2 zugrundeliegenden Rohdaten wurden im ersten Halbjahr 99 bis auf eine Schwelle des 10-fachen der Grösse des massenspektrometrischen Signals (TIC) des internen Standards, Terbutylazin-D5 (50 ng/L), ausgewertet. Im zweiten Halbjahr wurde die Grenze auf den 4-fachen TIC-Wert von Terbutylazin-D5 gesenkt. Es sind diejenigen Verbindungen zusammengefasst, deren TIC-Wert diese Schwellen übertraf. Es handelt sich bei den Zuordnungen grösstenteils um Vorschläge aus der NIST-Bibliothek.

Ziel dieser Auswertung ist es, Daten von Einleitungen z.B. durch Abwasserreinigungsanlagen zu bekommen, da bei diesen teilweise beachtliche Frachten resultieren.

³ Die Quantifizierung erfolgt bei den restlichen organischen Mikroverunreinigungen gegenüber Terbutylazin-D5 und ist mit einem Fehler von +- 50 % behaftet.

⁴ Wird mit den Phenylharnstoff-Herbiziden zusammen bestimmt.

⁵ Wird mit den LHKW zusammen bestimmt.

Anzahl Werte	Anzahl Tage	amu 1 (100%)	amu2 %	amu 3 %	amu 4 %	RRT ¹	Mögliche Zuordnung zu Stoff / Stoffklasse gemäss NIST	Mol-masse	Summen-formel	CAS-Nr
22	22	55	113 65	85 40	67 10	0.635	Caprolactam	113	c6h11on	105-60-2
						0.470	Methylpyrrolidion	113	c5h7o2n	1121-07-9
20	10	127	65 35	129 31	92 22	0.514	Chloranilin	127	c6h6ncl	95-51-2
		127	65 39	129 30	63 27	0.510				
2	2	108	91 78	77 49	150 31	0.542	Essigsäurebenzylester	150	c9h10o2	140-11-4
34	34	84	133 25	51 15	162 10	0.692	Nicotin	162	c10h14n2	54-11-5
		84	133 72	162 40	85 26	0.513				
33	33	94	77 35	66 30	138 20	0.596	2-Phenoxyethanol ?Artefakt?	138	c8h10o2	122-99-6
		94	77 86	138 82	59 80	0.452				
3	3	131	103 90	77 90	188 30	0.861	Styrylisobutylketon	188	c13h16o	2892-18-4
		131	103 70	77 60	146 45	0.861				
81	81	109	151 80	69 40	57 35	0.724	Surfynol	226	c14h26o2	126-86-3
		109	151 90	85 75	69 60	0.536				
13	13	179	59 59	165 53	161 53	0.588	Tetramethyl-1,3-Benzoldimethanol	194	c12h18o2	
		59	179 80	119 30	161 30	0.762				
3	3	86	55 75	83 55	101 35	0.862	Alkan mit Stickstoff und Sauerstoff			
1	1	105	77 90	123 55	72 60	0.956	Alkylester von Benzoesäure			
1	1	105	77 60	163 45	106 10	2.212	Propylbenzamid	163	c10h13on	10546-70-0
1	1	55	111 40	81 35	69 30	0.526	Alkylacetat			
1	1	191	131 30	91 30	117 25	0.777	tert.-Butylphenylelessigsäuremethylester	206	c13h18o2	3549-23-3
1	1	57	195 9	55 7	85 5	0.777	??			
1	1	106	72 90	114 48	57 45	0.655	Amin			
1	1	122	72 65	186 45	258 35	1.696	Amin			
1	1	58	91 75	192 72	105 66	1.769	Aromat, Amin			
1	1	57	75 26	113 5	53 5	0.451	2-Heptanethiol, 2-Methyl	146	c8h18s	763-20-2
1	1	239	59 22	55 22	240 20	1.913	??			
2	2	125	69 80	83 70	55 65	0.625	trans-1,1,3,5-Tetramethylcyclohexan	140	c10h20	50876-31-8
3	3	111	73 100	57 90	95 85	0.684	??			
10	10	106	77 25	121 10	104 10	0.691	N-Ethylanilin	121	c8h11n	103-69-5
		106	77 35	57 15	163 10	0.690	N-Neopentyl-anilin	163	c11h17n	7210-81-3
8	8	87	77 63	94 32	65 20	0.708	Propansäure, 3-phenoxy-methylester	180	c10h12o3	7497-89-4
3	3	57	165 33	55 26	180 15	0.958	???			
3	3	99	125 45	57 30	155 25	0.881	Phosphorsäuretributylester	266	c12h27o4p	126-73-8
2	2	107	95 90	55 90	145 80	4.275	Cholesterol??	386	c27h46o	57-88-5
2	1	161	176 26	51 18	59 10	0.728	1-Isopropyl-3-tert.-butylbenzol	176	c13h20	
2	2	147	91 85	76 45	162 40	0.746	p-Diacetylbenzol	162	c10h10o2	1009-61-6
3	3	57	91 45	105 40	67 40	3.477	Cholesterol??	386	c27h46o	57-88-5
2	2	191	57 48	206 18	91 11	0.789	2,4-Bis(1,1-dimethylethyl)-Phenol	206	c14h22o	96-76-4
4	4	71	55 75	85 55	114 50	0.892	2,6,10,13-Tetramethyl-pentadecane	268	c19h40	17081-50-4
		71	114 40	155 35	55 35	0.893	5-Ethyl-5-methyl-decan	184	c13h28	17312-74-2
22	5	197	212 65	155 30	153 25	0.952	Isomeres von 2(3H)-Phenanthrenon, 4,4a,9,10-tetrahydro-4a-methyl	212	c15h16o	6606-34-4
14	13	58	91 15	105 5	77 5	1.413	N,N-dimethyl-3-Benzylxypropylamin	193	c12h19on	71126-69-7
111	41	57	85 40	71 35	45 35	0.520	Glykole???			
		57	85 35	45 31	101 30	3.041	Glykole???			
		57	89 65	101 50	45 50	4.123	Glykole???			

RRT¹ Die RRT (relative Retentionszeit) bezieht sich auf Terbutylazin-D5. Es wurde mit zwei verschiedenen GC/MS-Systemen gemessen, so dass für gleiche Verbindungen unterschiedliche RRT resultieren können.

Tab. 2

2. Schwebstoffphase⁶

Zweimal monatlich sammelt eine Durchflusszentrifuge zwischen 24 bis 72 Stunden ca. 100 g Schwebstoffe aus dem Rheinwasser. 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 aus Positivbefunden berechnet.

2.1 Allgemeine Zusammensetzung und Summenparameter

(Datenbasis: 25 Untersuchungen)

Der Rhein bei Basel enthielt 1999 im Mittel 12.1 mg Schwebstoff pro Liter Wasser, was im oberen Bereich der Vorjahreswerte liegt (1995: 13.3, 1996: 8.3, 1997: 5.8, 1998: 12.7 mg/L). Der Schwebstoffgehalt ist abfluss- bzw. wetterabhängig.

Der Phosphorgehalt in Schwebstoffen war relativ hoch: im Jahresmittel 2.2 g Phosphor pro kg Schwebstoff. Der TOC betrug bei Basel durchschnittlich 74.4 g/kg (7.4 %) der Schwebstoffmasse.

2.2 Metalle

(Datenbasis: 25 Untersuchungen, 11 Einzelstoffe)

Legt man die strengen Beurteilungskriterien der IKSR⁷ zugrunde, ergibt sich folgendes Bild: Die Zielvorgaben des "Aktionsprogramms Rhein" von 1990 der IKSR sind unterschritten bei Arsen (As). Die Messwerte für Blei (Pb), Cadmium (Cd), Chrom (Cr), Nickel (Ni) und Quecksilber (Hg) liegen in der Nähe der Zielvorgabe. Für Kupfer (Cu) und Zink (Zn) ist die Zielvorgabe überschritten.

Resultate 1999					
Metalle in Schwebstoffen					
Metall	Einheit	mittlere Konzentration	90er Perzentil	50er Perzentil (Median)	Zielvorgabe der IKSR
Eisen	g/kg	23.7	27.1	23.2	
Mangan	g/kg	0.87	0.99	0.88	
Zink	mg/kg	211	287	206	200
Chrom	mg/kg	55.8	66.6	56	100
Kupfer	mg/kg	58	77	59	50
Blei	mg/kg	46.7	58.8	45	100
Nickel	mg/kg	45	51.8	47	50
Cobalt	mg/kg	10.9	12.3	10.8	
Arsen	mg/kg	12.8	18.2	10.6	40
Cadmium	mg/kg	0.57	0.73	0.56	1.0
Quecksilber	mg/kg	0.36	0.48	0.29	0.5

Tab. 3

⁶ Erläuterungen zu den aufgeführten Messparametern befinden sich im Anhang

⁷ Beurteilungskriterien s. Anhang, Seite 33

2.3 Organochlor-Pestizide

(Datenbasis: 25 Untersuchungen, 24 Einzelstoffe)

Aufgrund der schweren Erkrankung eines Mitarbeiters musste die Analytik der Organochlor-Pestizide in ein Auftragslabor gegeben werden. Die Bestimmungsgrenzen für die Hexachlorcyclohexane waren ausser beim β -HCH die gleichen wie in unserem Labor (BG β -HCH 10 $\mu\text{g}/\text{kg}$, bei uns im Vorjahr 1 $\mu\text{g}/\text{kg}$). Von den Verbindungen α -HCH, β -HCH, γ -HCH und δ -HCH waren nur α - und γ -HCH quantifizierbar (Mittelwert 2.1 $\mu\text{g}/\text{kg}$ bei 14 Positivbefunden).

Die Werte für Hexachlorbenzol (HCB) waren höher als im Vorjahr. Bei 25 Positivbefunden ergab sich ein Mittelwert von 11.5 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (1998: 7.1 $\mu\text{g}/\text{kg}$), der Maximalwert erreichte 36 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (1998: 16.3 $\mu\text{g}/\text{kg}$).

Der Befund vom Vorjahr, in dem kein p,p'-DDT mehr gefunden wurde, konnte 1999 nicht bestätigt werden. Gefunden wurden p,p'-DDT (19 positive Befunde, Mittelwert 2.6 $\mu\text{g}/\text{kg}$) und der Metabolit p,p'-DDE (21 positive Befunde, Mittelwert 1.8 $\mu\text{g}/\text{kg}$). 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) konnte nicht nachgewiesen werden. Der erneute Nachweis von p,p'-DDT legt die Vermutung nahe, dass das Insektizid durch die starken Hochwasserwellen aus den Sedimenten freigesetzt wurde.

2.4 Polychlorierte Biphenyle (PCB)

(Datenbasis: 25 Untersuchungen, 8 Einzelverbindungen)

Von den 8 ausgewählten Einzelverbindungen waren 6 immer bzw. fast immer quantifizierbar (PCB-153, PCB-138, PCB-180; PCB-101 (20x), PCB-118 (22x), PCB-170 (21x)). Die mittleren Konzentrationen lagen 1999 zwischen 2 und 6.7 $\mu\text{g}/\text{kg}$. Ausserdem war PCB-28 5x (Mittelwert 1.3 $\mu\text{g}/\text{kg}$) bestimmbar. PCB-52 war nicht nachweisbar.

2.5 Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK)

(Datenbasis: 25 Untersuchungen, 17 Einzelstoffe)

Von den untersuchten Vertretern der PAK waren 14 in Konzentrationen zwischen 0.06 und 0.9 mg/kg im Mittel enthalten, wobei Anthracen, Benzo(A)Anthracen, Dibenz(A,H)Anthracen, Naphthalin und Indeno(1,2,3,C,D)Pyren seltener nachgewiesen wurden.

2.6 Schwerflüchtige chlorierte Verbindungen

(Datenbasis: 25 Untersuchungen, 14 Einzelstoffe)

Von den Trichlorbenzolen war 1,2,4-Trichlorbenzol am häufigsten in den Schwebstoffen enthalten (Mittelwert 3.7 $\mu\text{g}/\text{kg}$ bei 25 Positivbefunden), gefolgt von 1,2,3-Trichlorbenzol (Mittelwert 1.7 $\mu\text{g}/\text{kg}$ bei 23 Positivbefunden). 1,3,5-Trichlorbenzol wurde 7x gefunden (Mittelwert 1.3 $\mu\text{g}/\text{kg}$). Pentachlorbenzol wurde in 24 Proben nachgewiesen (Mittelwert: 4.1 $\mu\text{g}/\text{kg}$), das ist deutlich mehr als im Vorjahr. Weitere vereinzelt Positivbefunde ergaben sich für Pentachloranisol (11 Befunde, Mittelwert 2.65 $\mu\text{g}/\text{kg}$).

2.7 Zinnorganische Verbindungen

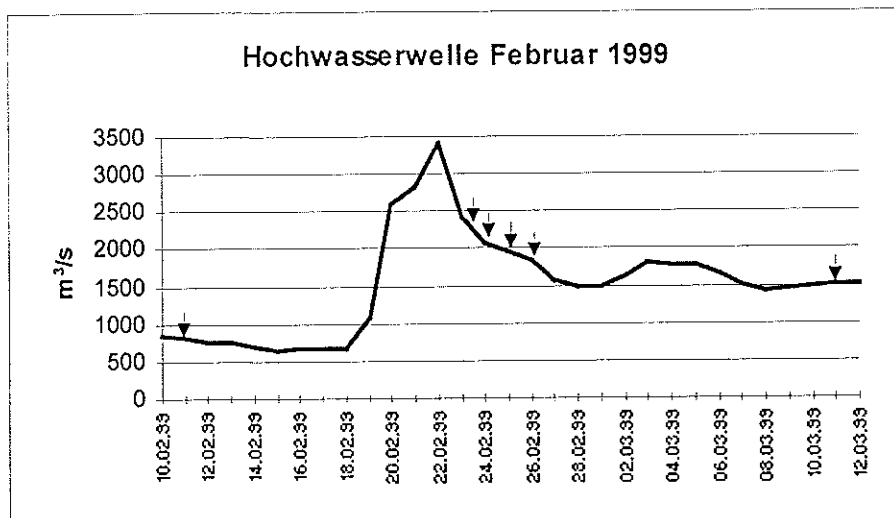
(Datenbasis: 25 Untersuchungen, 8 Verbindungen)

Die Messergebnisse für die zinnorganischen Verbindungen 1999 und die aus den Vorjahren sind nicht direkt vergleichbar, da eine neue Messmethode entwickelt und erprobt wurde, die zuverlässigere Werte liefert. Der Mittelwert des häufig vorkommenden Dibutylzinn (in 20 Proben quantifiziert) beträgt 1.6 $\mu\text{g Sn}/\text{kg}$. Tributylzinn wurde 3x quantifiziert, Tricyclohexylzinn 5x, Tetrabutylzinn und Triphenylzinn 2x (Mittelwerte: 0.07, 0.2, 0.6 und 0.6 $\mu\text{g Sn}/\text{kg}$).

3. Schwebstoffuntersuchung im Februar-Hochwasser

3.1 Allgemein

1999 wurden erstmals in Absprache mit der IKSR Schwebstoffproben während des Hochwassers genommen. Die Untersuchung dieser Proben sollte Erkenntnisse über eine etwaige Mobilisierung von Schadstoffen aus dem Sediment durch Hochwasserereignisse bringen. Es wurden 4 Proben an aufeinanderfolgenden Tagen genommen, die sich auf dem absteigenden Ast der Hochwasserwelle befinden. In der Grafik ist der Abfluss in der 2. Februarhälfte dargestellt, mit den Pfeilen sind die Probennahmetage bezeichnet (23. bis 26.2.99, entspricht Woche 8). Am 11.2.99 und 11.3.99 wurden die regulären Proben der Wochen 6 und 10 genommen.



Zu erwarten wären Ergebnisse dreier verschiedener Kategorien: Denkbar sind Parameter, die durch das Hochwasser nicht oder wenig beeinflusst werden, Stoffe, die durch das Hochwasser stärker mobilisiert werden und schliesslich Stoffe, die durch die bedeutend höhere Wassermenge verdünnt werden. Betrachtet werden im folgenden die Konzentrationen in der Woche 6 (reguläre Probennahme), am 23., 24., 25. und 26.2.99 (Hochwasser) und in der Woche 10 (reguläre Probennahme).

3.2 Wenig beeinflusste Parameter

Relativ geringfügige Änderungen der Konzentration sind zu erkennen bei den Metallen Eisen und Mangan. Auch Nickel zeigt erst bei der Probe in Woche 10 einen Anstieg der Konzentration. Eisen lässt dennoch tendenziell den gleichen Verlauf erkennen wie die anderen, stärker beeinflussten Metalle.

3.3 Stärker mobilisierte Substanzen

Etwas stärker am Ende der Hochwasserwelle mobilisiert waren die Metalle Chrom und in sehr geringem Masse Arsen. Die einzelnen Werte für Chrom lagen dennoch unter dem Jahresmittelwert und deutlich unter dem Jahreshöchstwert. Für Arsen lagen die Konzentrationen geringfügig über dem Jahresmittelwert, blieben jedoch deutlich unter dem Jahreshöchstwert.

3.4 Verdünnte Substanzen

Bei den weitaus meisten Parametern ist eine schwache bis sehr deutliche Verdünnung durch die hohe Wassermenge erkennbar. Zur Verdeutlichung wurden einige davon grafisch dargestellt.

3.4.1 Summenparameter

Sowohl beim TOC als auch bei Gesamt-Phosphor ist die deutliche Verdünnung unmittelbar nach der Hochwasserspitze vom 22.2.99 erkennbar. Über die 4 Probennahmetage stieg die Konzentration dann wieder an und erreichte ungefähr den Wert, der vor dem Hochwasser gemessen wurde.

3.4.2 Metalle

Bei den Metallen ist insbesondere bei Kupfer, Quecksilber und Zink die starke Verdünnung unmittelbar nach der Hochwasserspitze vom 22.2.99 erkennbar. Auch hier stieg die Konzentration wieder an und erreichte nur in einigen Fällen ungefähr den Wert, der vor dem Hochwasser gemessen wurde.

3.4.3 Organochlor-Pestizide

Hexachlorbenzol zeigt noch deutlicher die oben beschriebene Tendenz, die Konzentration am 23.2.99 lag sogar unter der Bestimmungsgrenze. Von den Hexachlorcyclohexanen wurde nur alpha-HCH mit 1.6 µg/L am 23.2.99 bestimmt, alle anderen Befunde lagen unter der Bestimmungsgrenze. p,p'-DDE und p,p'-DDT verhielten sich genauso wie Hexachlorbenzol.

3.4.4 Polychlorierte Biphenyle

Auch hier zeigt sich das gleiche ausgeprägte Verhalten wie bei Hexachlorbenzol und DDT. PCB-28, das in der Woche 6 nachgewiesen wurde, zeigte anschliessend Befunde unter der Bestimmungsgrenze.

3.4.5 Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe

Die Summe der PAK wurde in Woche 6 mit 5.74 µg/L bestimmt, fiel dann auf einen Wert von ca. 1.5 µg/L ab und veränderte sich in den darauffolgenden Tagen und auch in der Probe aus Woche 10 kaum.

3.4.6 Schwerflüchtige chlorierte Verbindungen

Bei dieser Verbindungsklasse zeigt sich eine starke Verdünnung unmittelbar nach der Hochwasserspitze, die Werte steigen danach nur geringfügig wieder an.

3.4.7 Zinnorganische Verbindungen

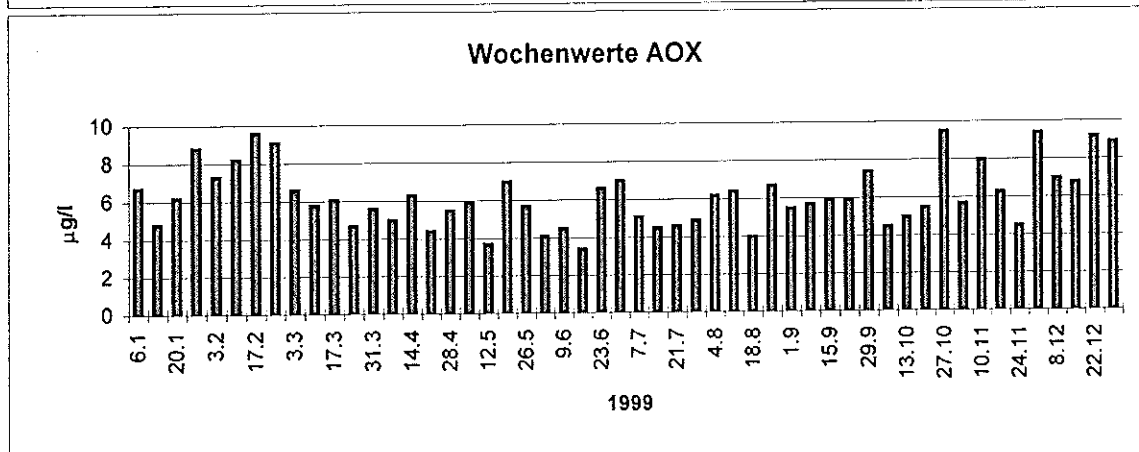
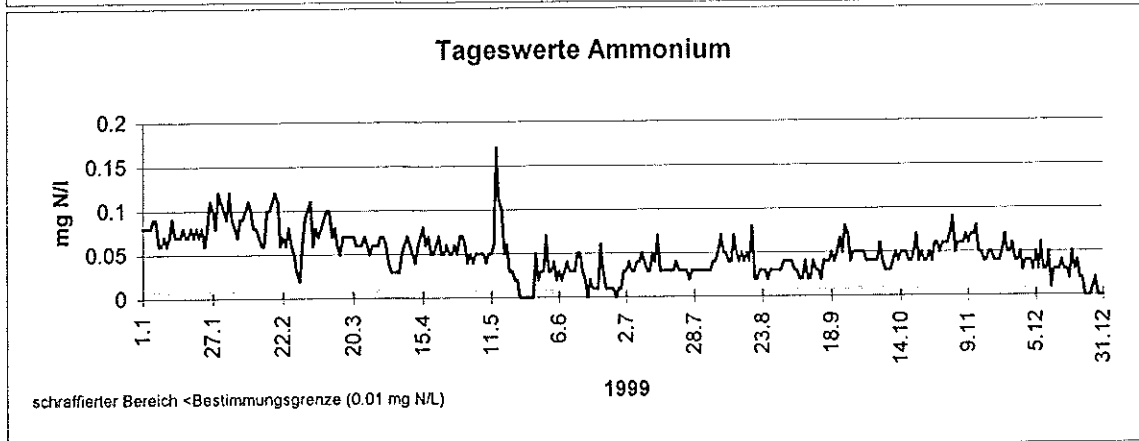
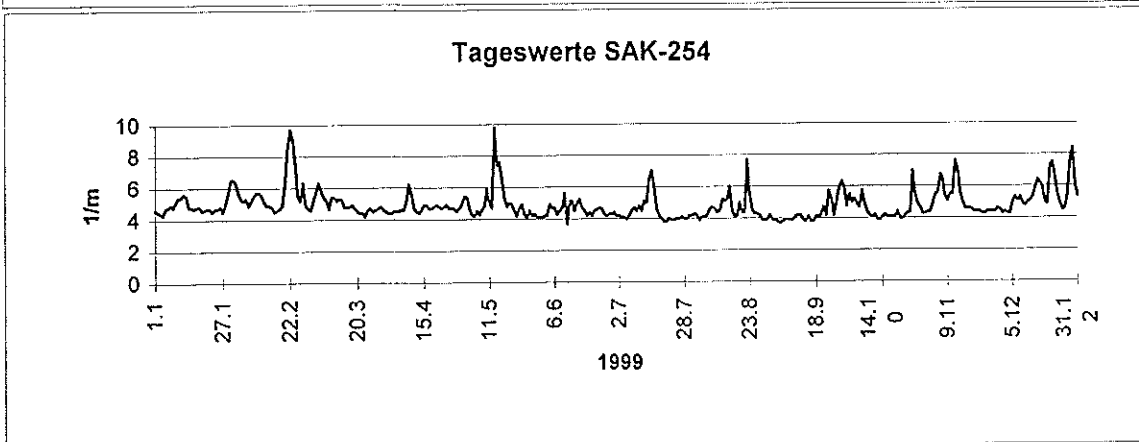
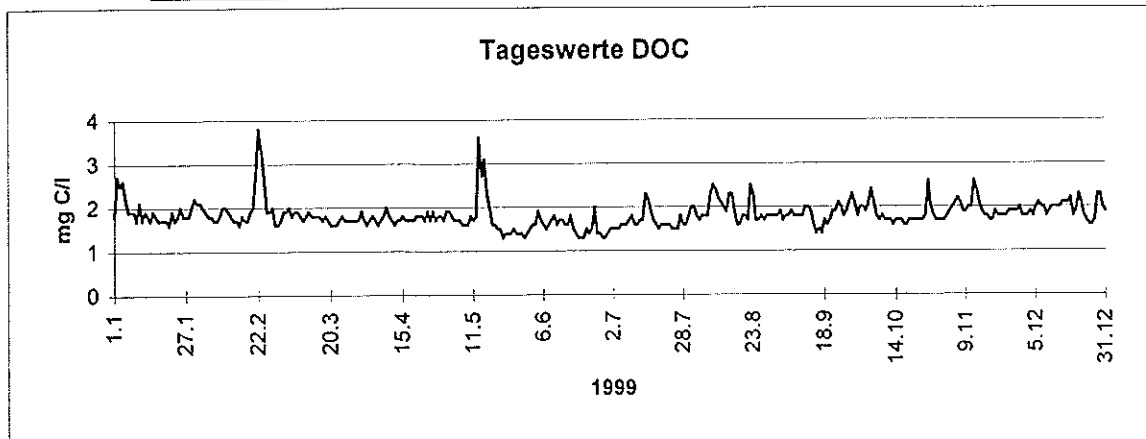
Bei den zinnorganischen Verbindungen wurde lediglich Dibutylzinn nachgewiesen im Bereich des Jahresmittelwertes. Alle anderen Verbindungen lagen unterhalb der Bestimmungsgrenze.

3.5 Schlussfolgerung

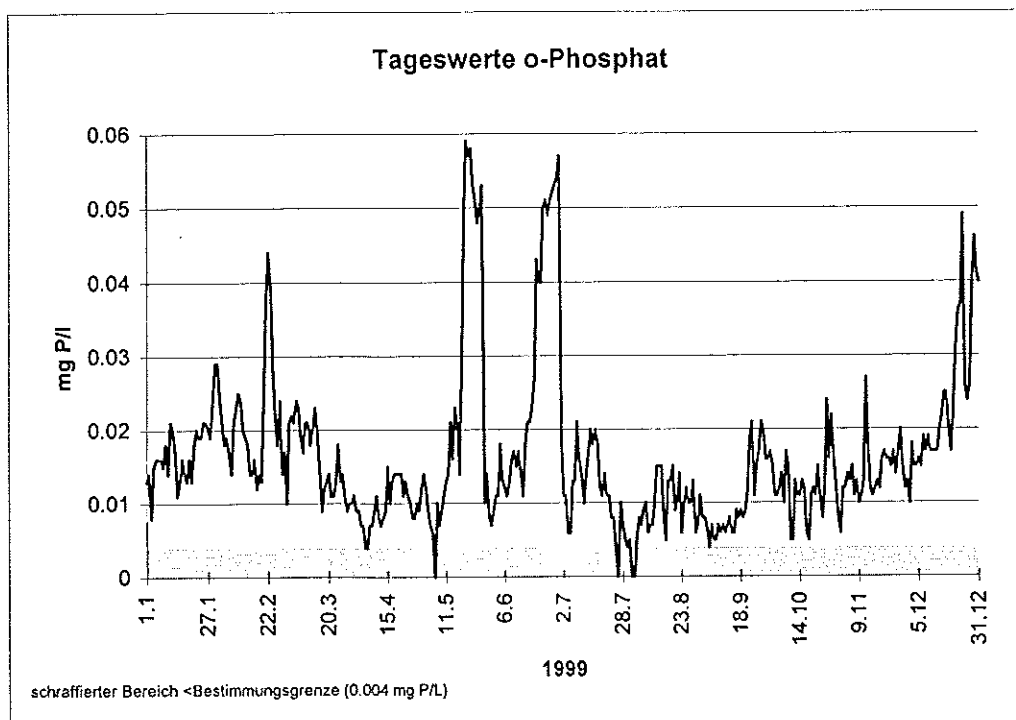
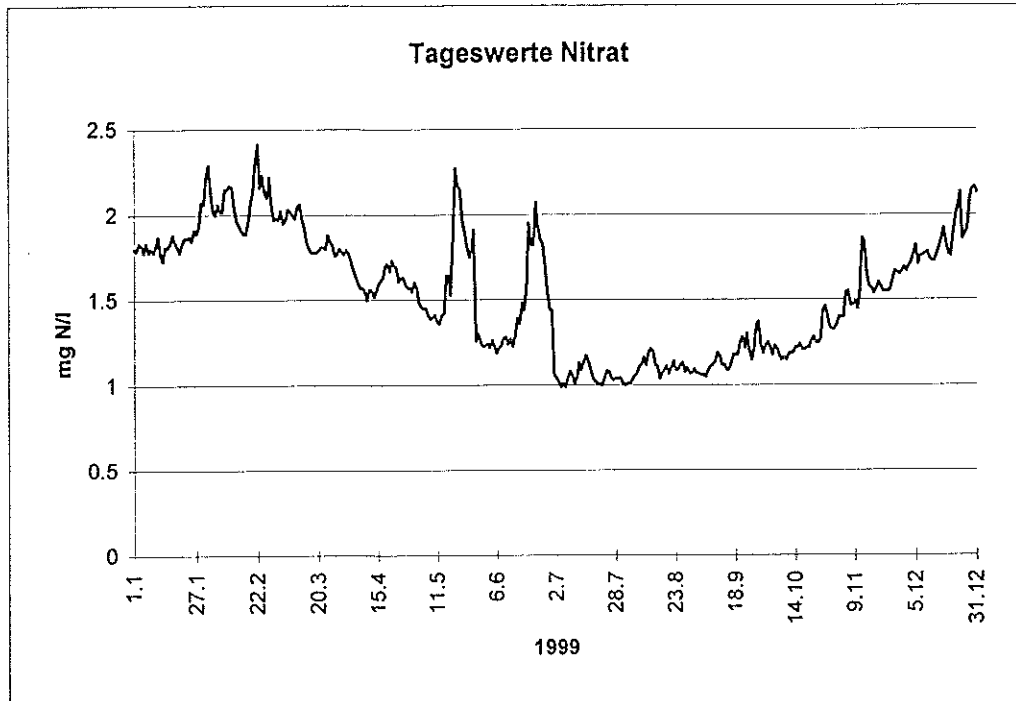
Die Ergebnisse zeigen ein sehr unterschiedliches Verhalten der einzelnen Verbindungsgruppen. Insbesondere die Metalle zeigen unterschiedliche Effekte, was vermutlich auf die unterschiedliche Bindungsaffinität der einzelnen Komponenten an die Schwebstoffe zurückzuführen ist. Zusätzlich muss beachtet werden, dass die Schwebstoffe selbst in Hochwasserperioden anders zusammengesetzt sind als sonst, z.B. mehr Sedimente enthalten können. Andererseits sollten durch die starken Umwälzkräfte auch Schwebstoffe freigesetzt werden, die sich schon vor längerer Zeit abgesetzt haben und nun wieder emporgewirbelt werden.

Genauere Aussagen sind daher schwierig. Auffällig ist ein Konzentrationsanstieg der Metalle Cadmium, Quecksilber und Blei vor allem im Oktober und November 1999. Ob dies eine langfristige Folge der beiden grossen Hochwasserereignisse 1999 ist, kann nicht mit Sicherheit festgestellt werden.

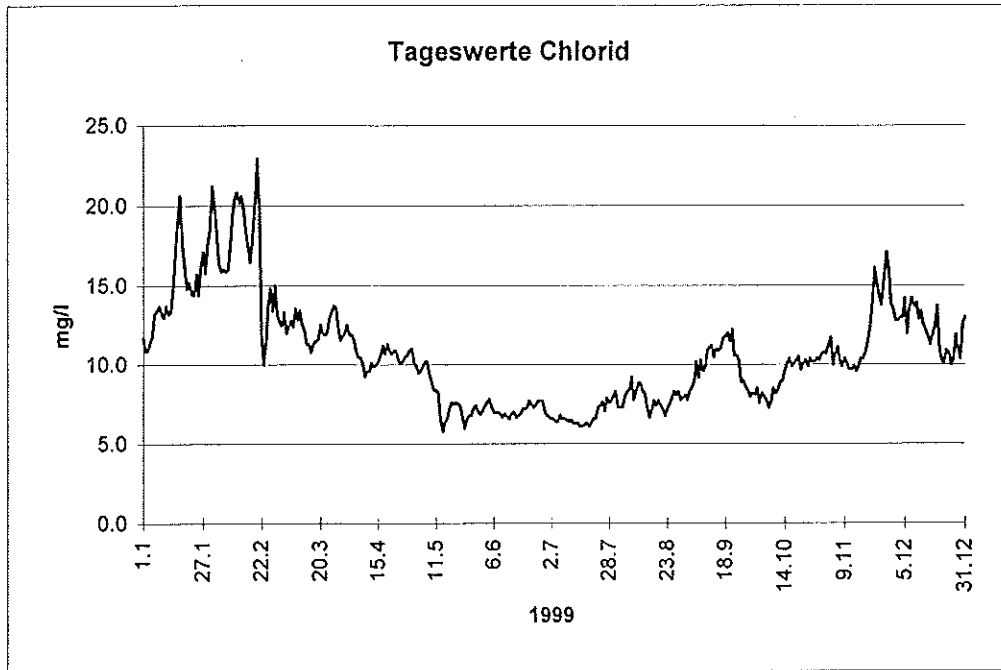
I. Wasserphase
I.1 Abwasserinhaltsstoffe



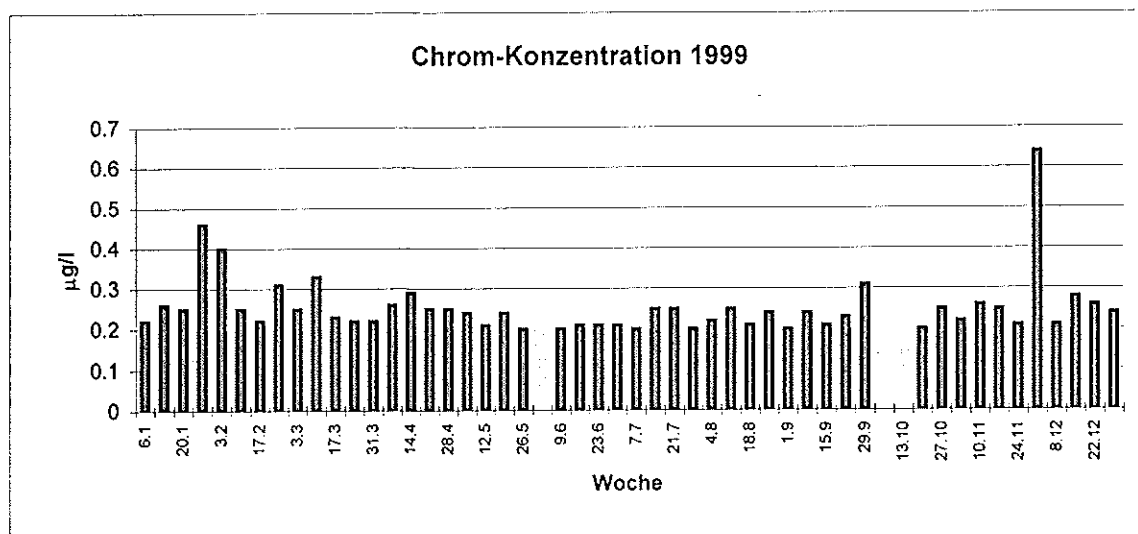
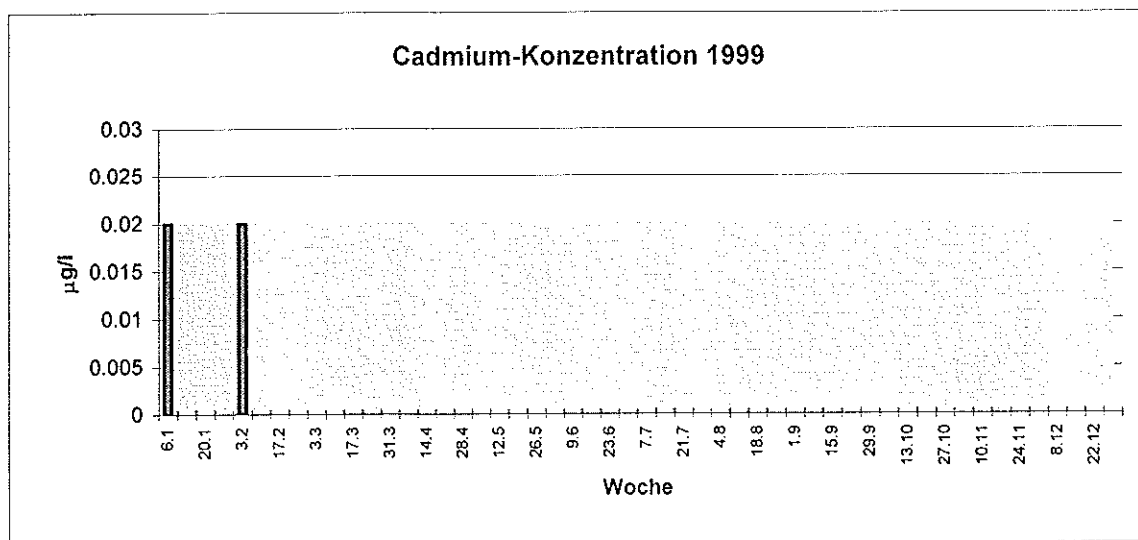
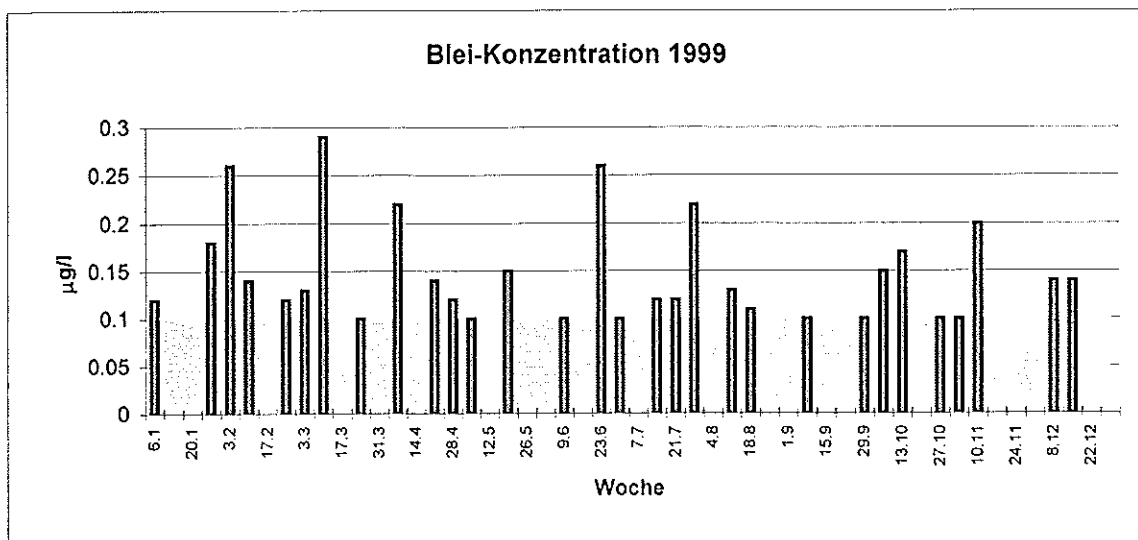
I.2 Pflanzennährstoffe



I.3 Neutralsalze

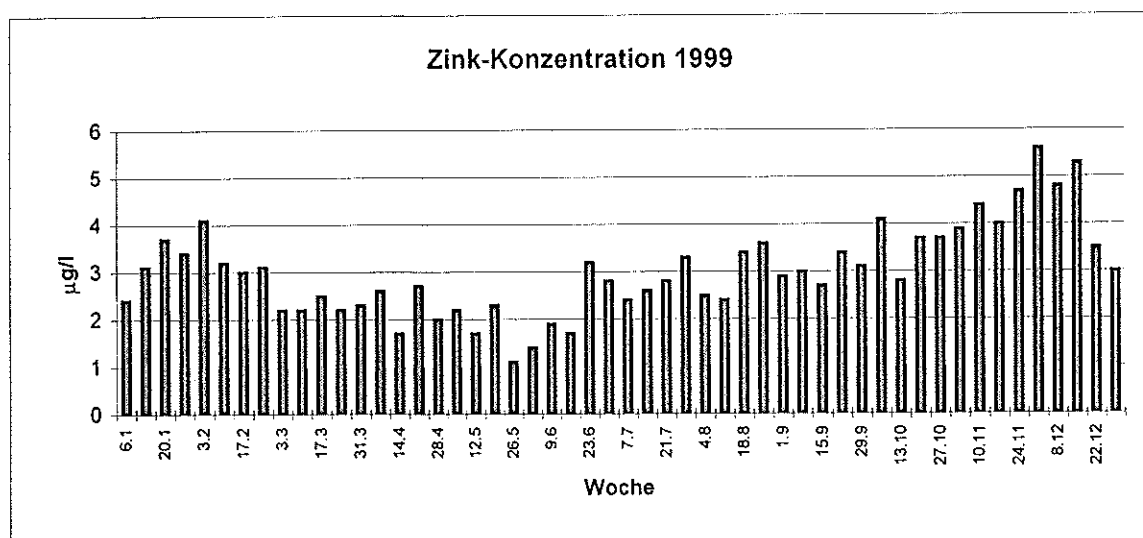
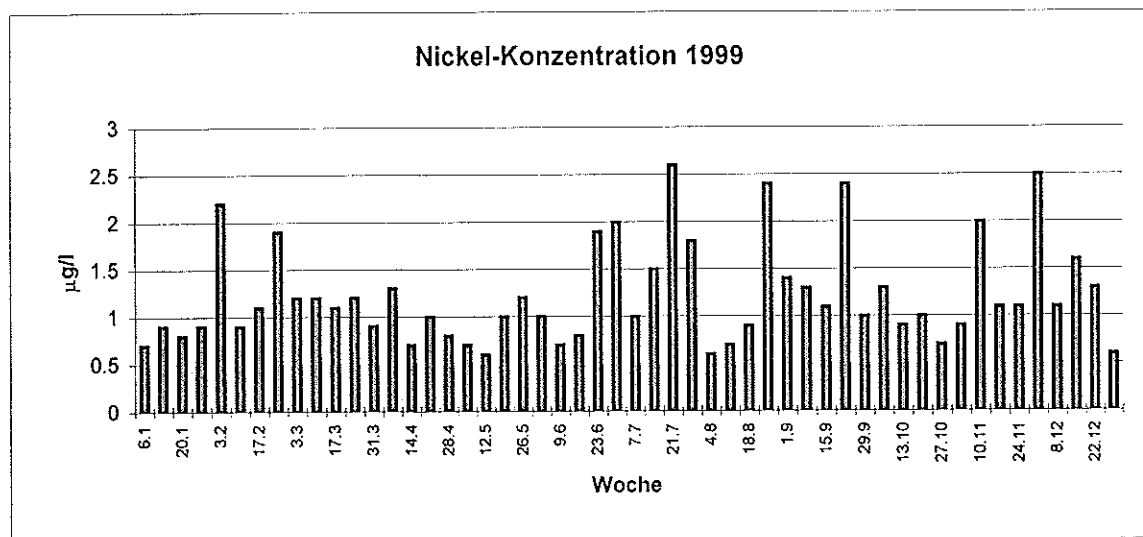
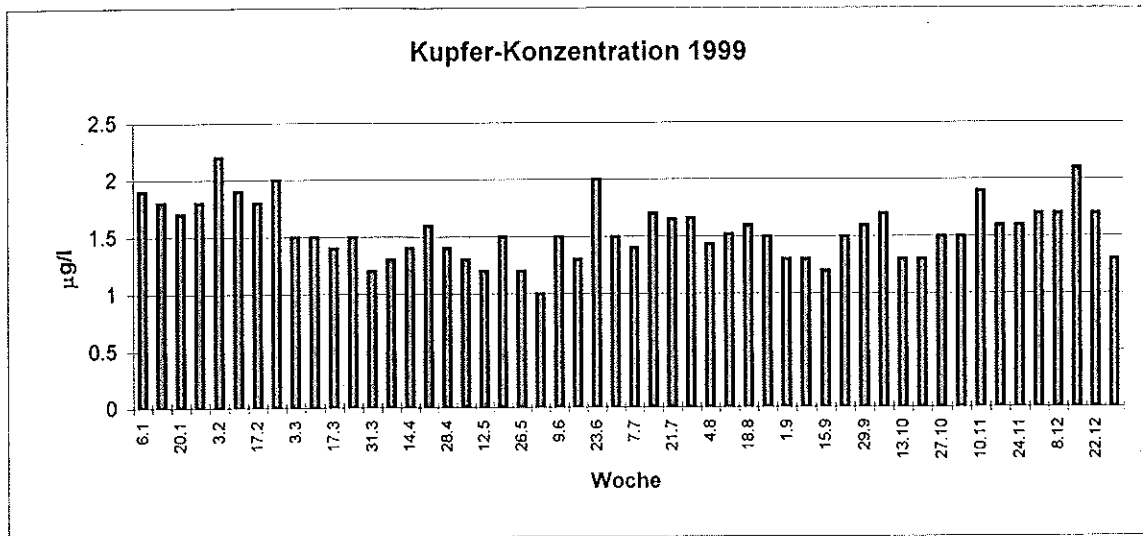


1.4 Metalle



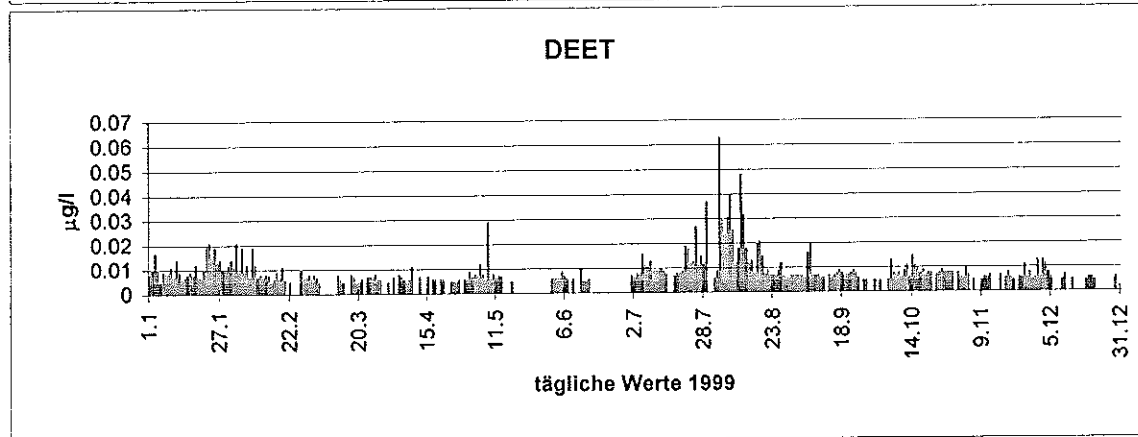
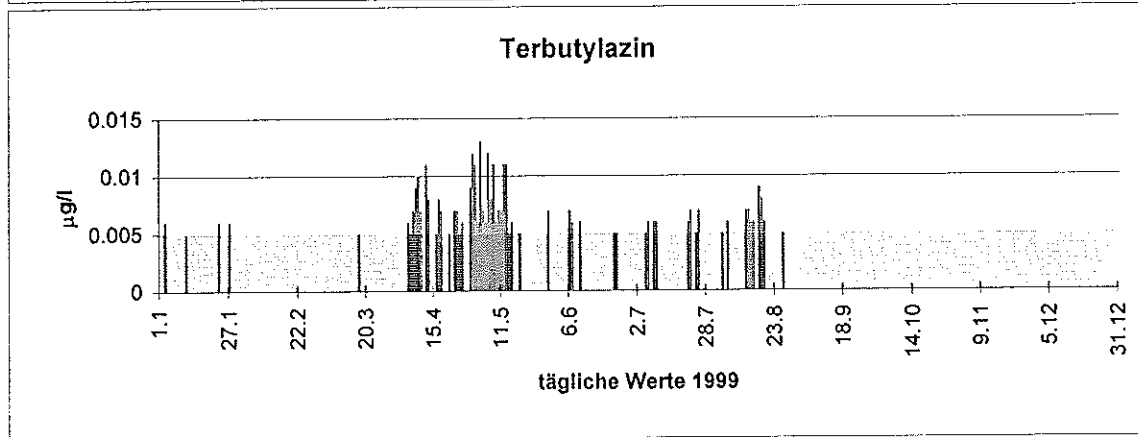
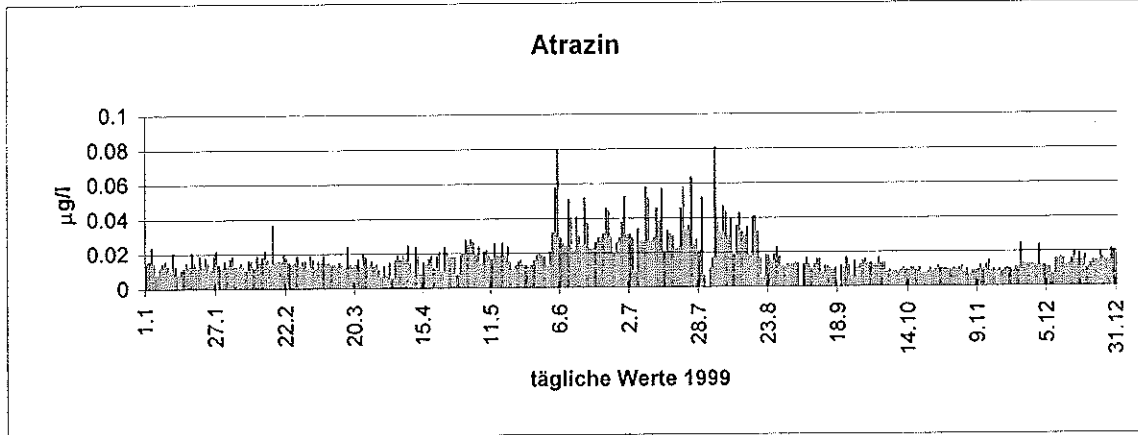
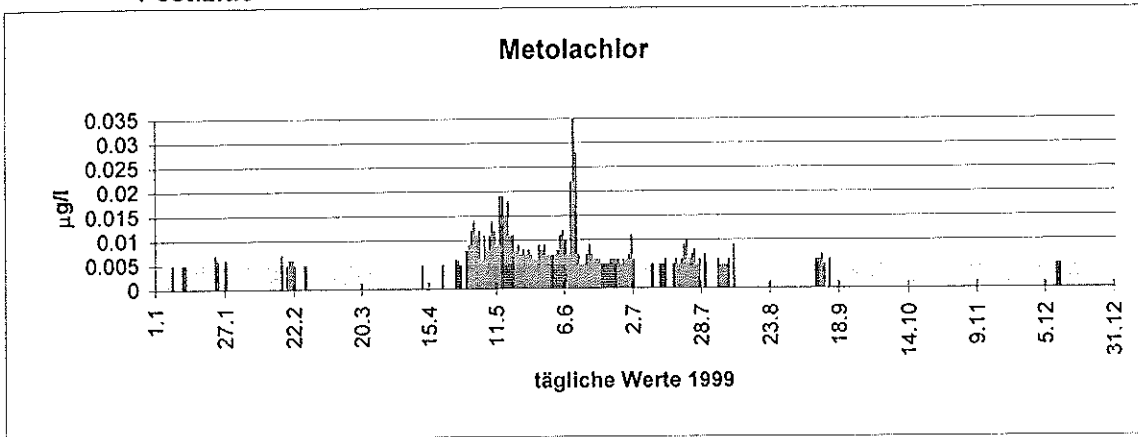
Wert = 0 gesetzt für Wert < Bestimmungsgrenze (BG, schraffierter Bereich)
 BG Blei = 0.1 µg/L; BG Cadmium = 0.02 µg/L; BG Chrom = 0.2 µg/L

I.4 Metalle



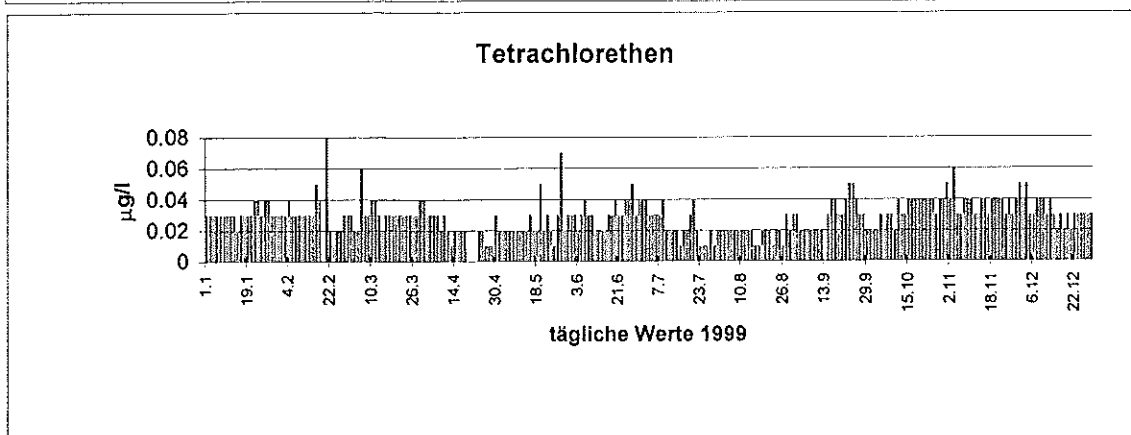
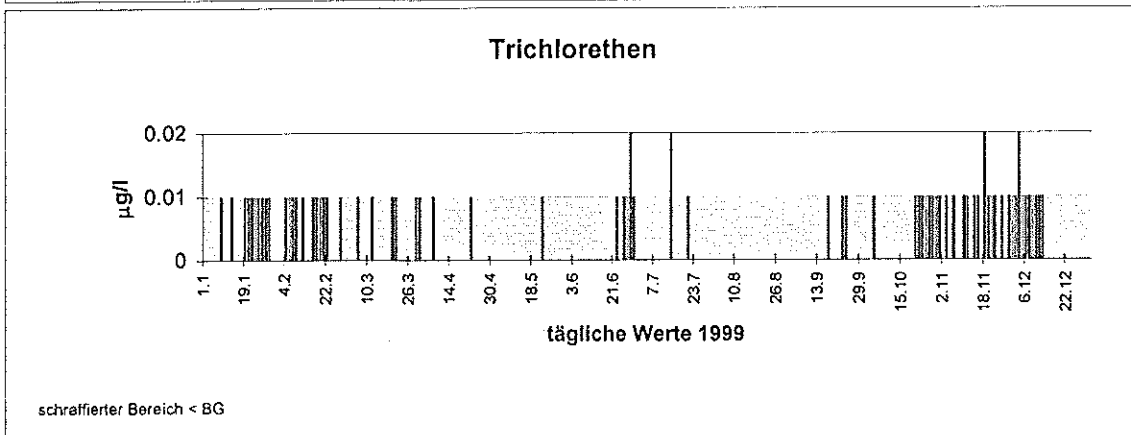
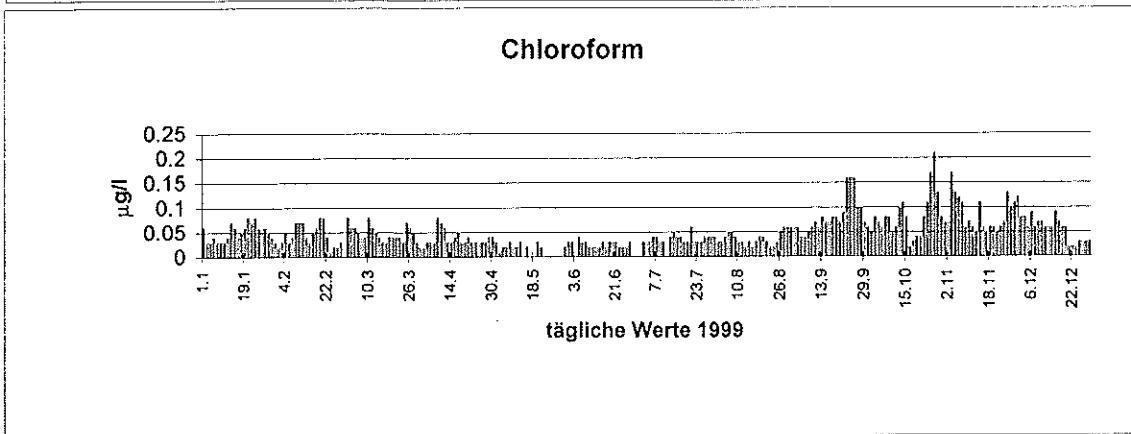
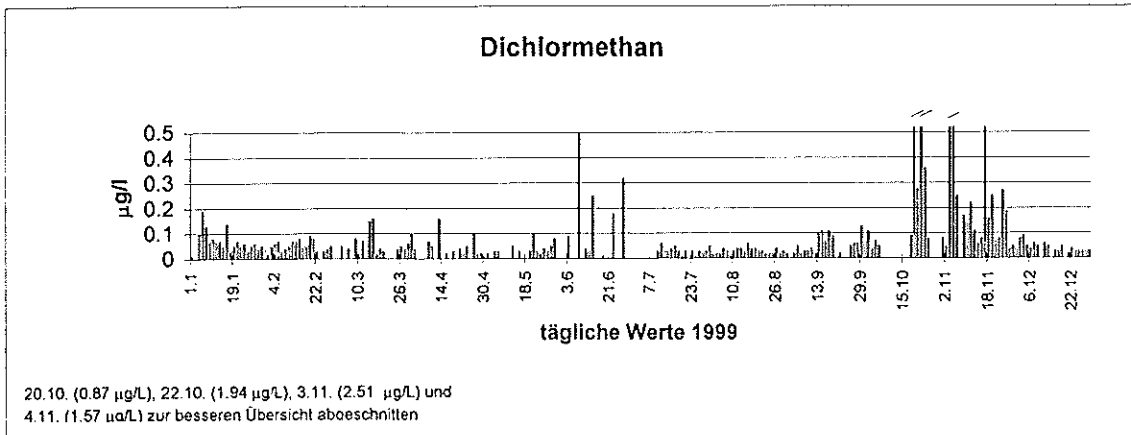
Grafik für Quecksilber entfällt, da die Konzentration nie über der Bestimmungsgrenze lag.
 (BG = 0.02 µg/L) (BG übrige Metalle: schraffierter Bereich)

1.5 Organische Einzelstoffe
Pestizide

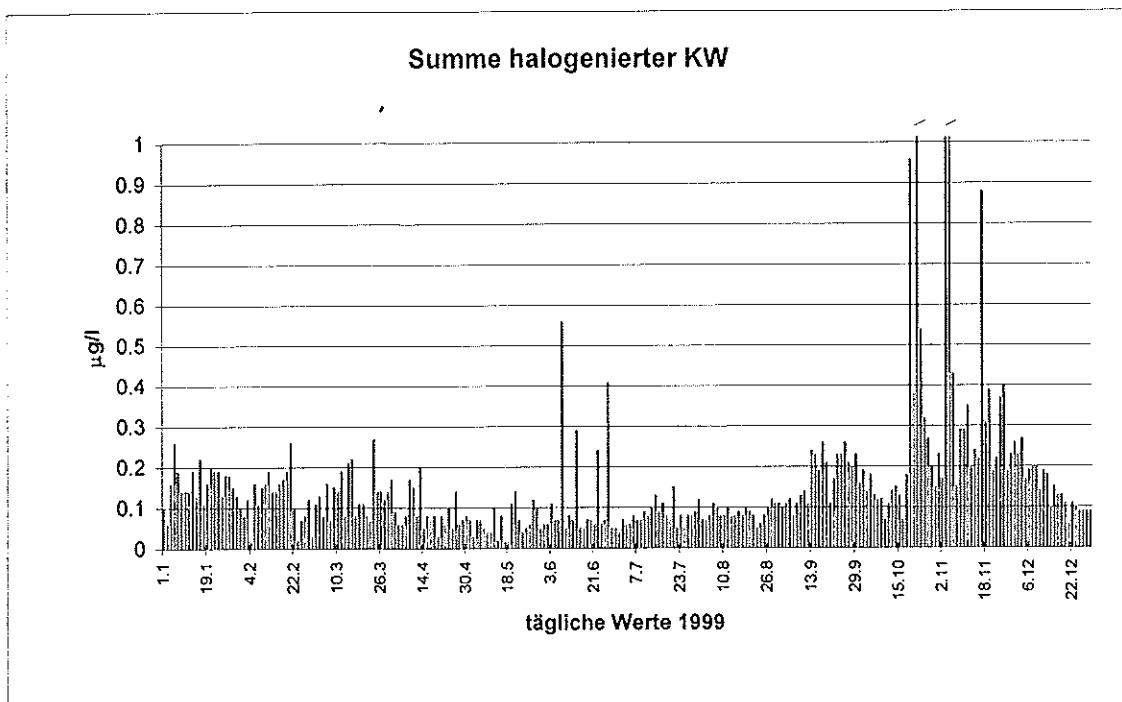


Wert = 0 gesetzt für Wert < Bestimmungsgrenze (BG), BG = 0.005 µg/L

LHKW



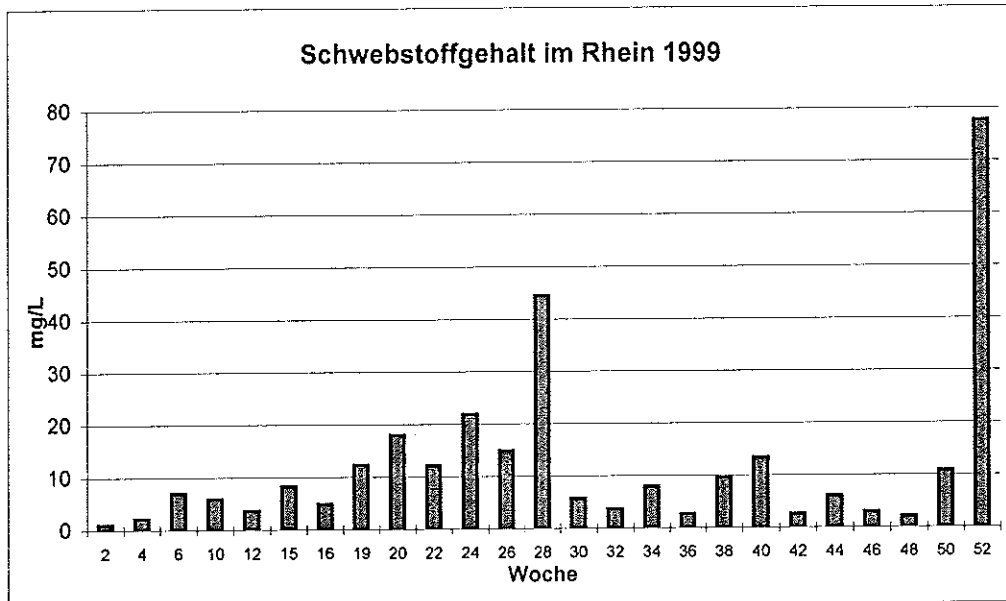
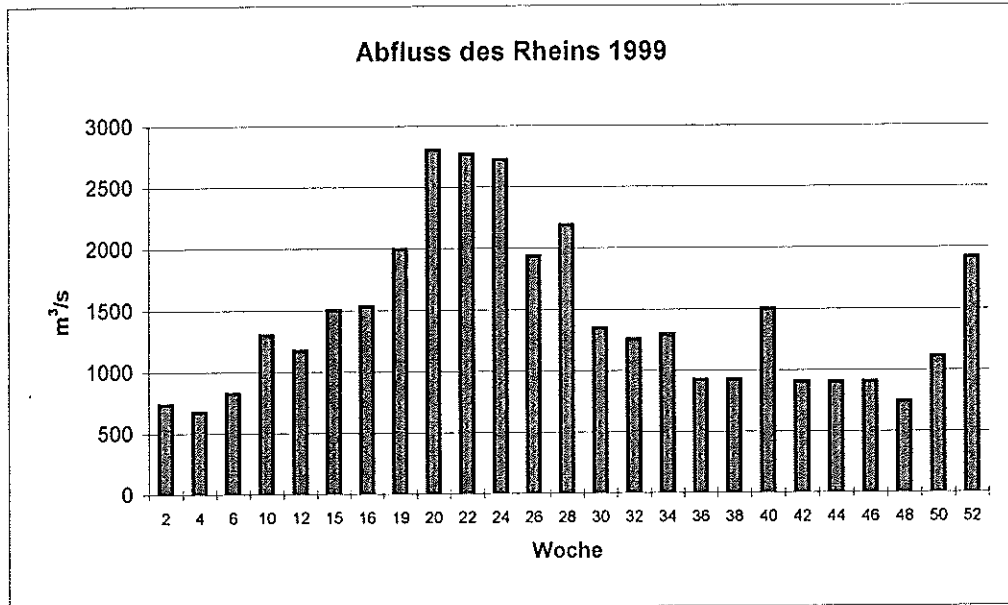
Summe der LHKW im Rhein, Tageswerte 1998

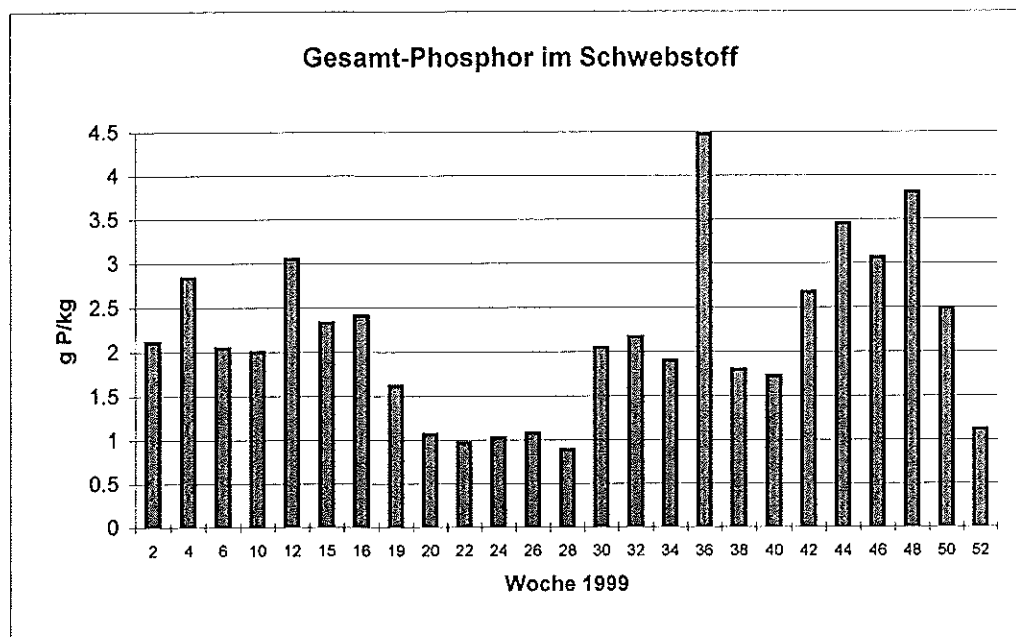
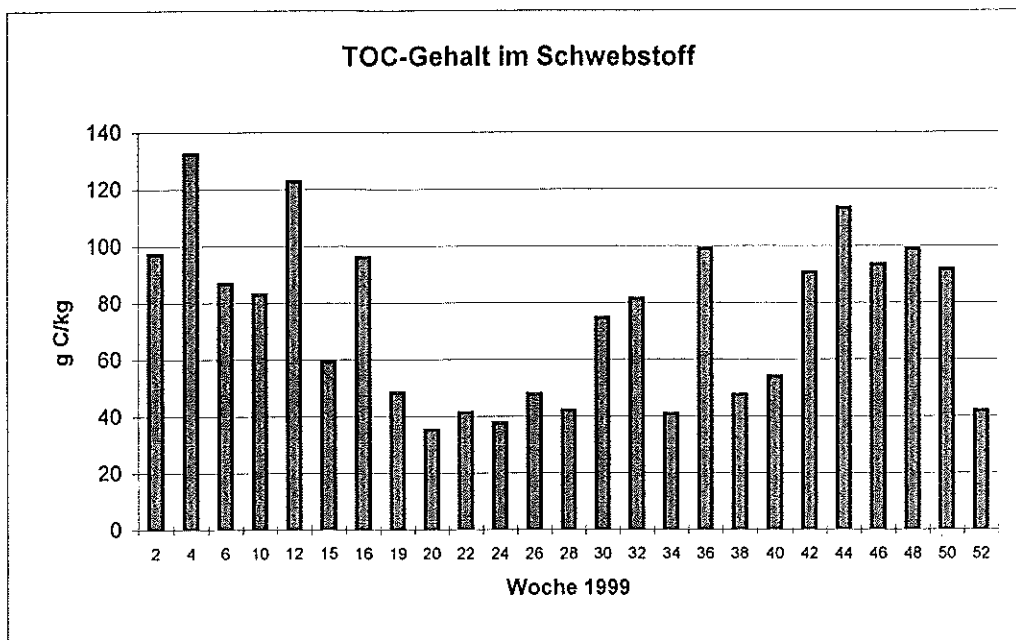


Zur besseren Übersicht wurden die Maximalwerte vom 22.10., 3.11. und 4.11.99 (2.09, 2.78, 1.74 mg/L) nicht vollständig dargestellt. Diese Werte kommen durch die an diesen Tagen erhöhte Dichlormethan-Konzentration zustande.

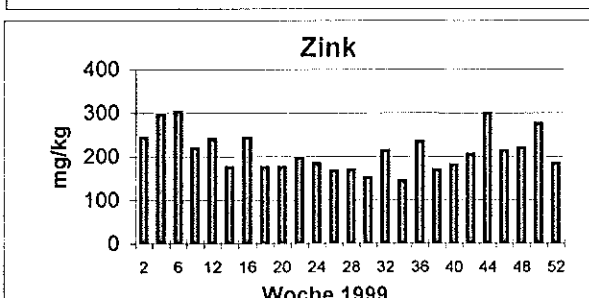
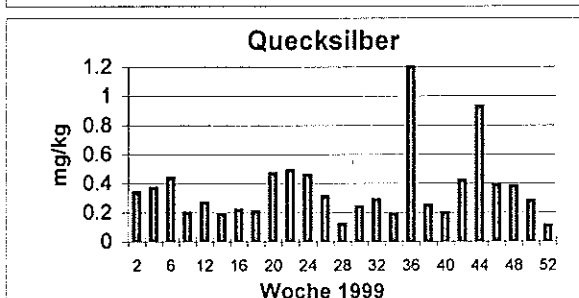
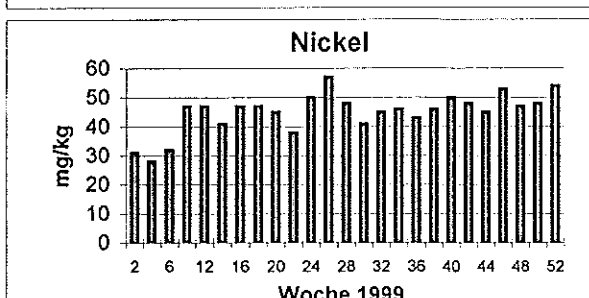
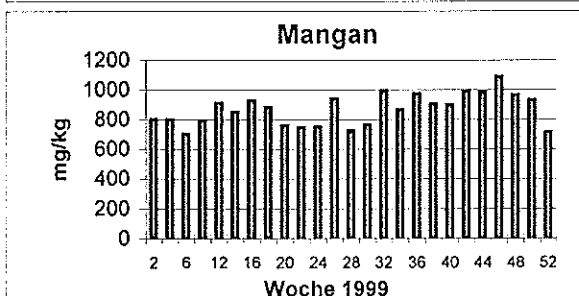
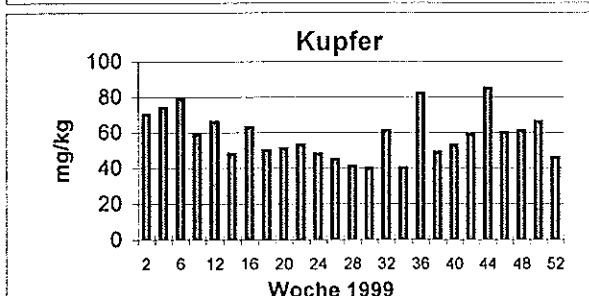
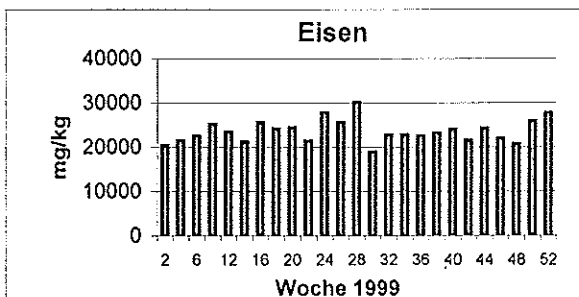
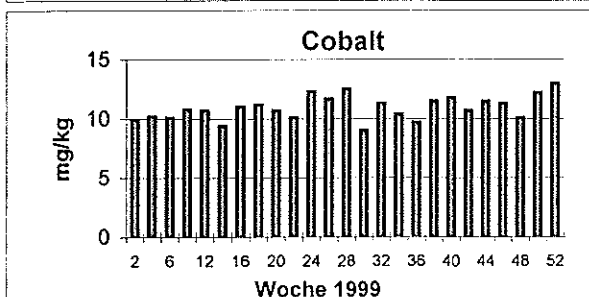
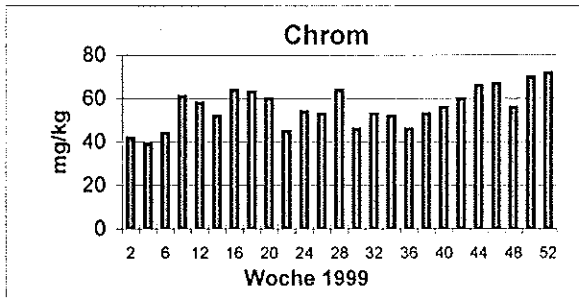
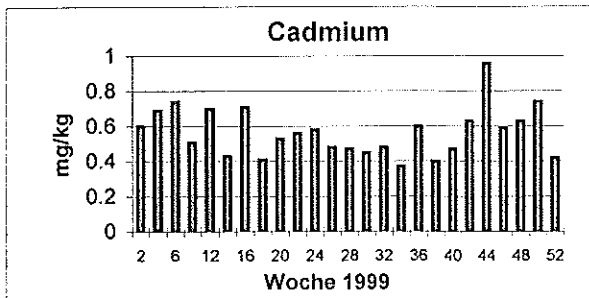
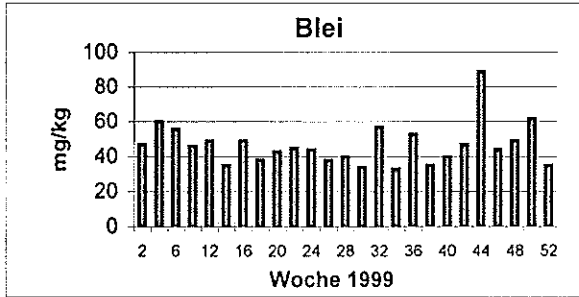
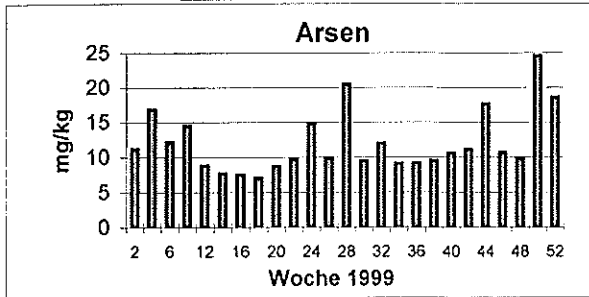
II. Schwebstoffphase

II.1 Allgemeine Zusammensetzung und Summenparameter

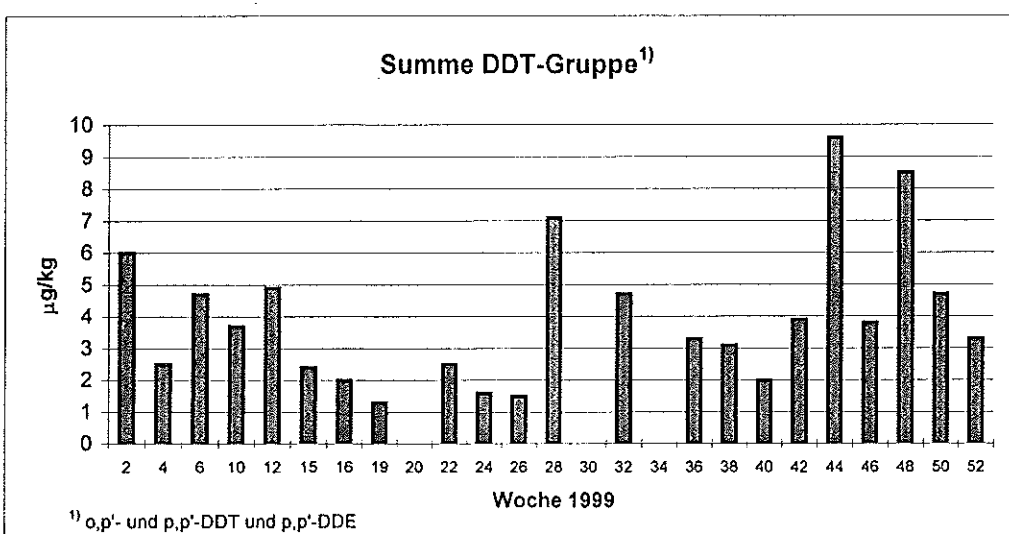
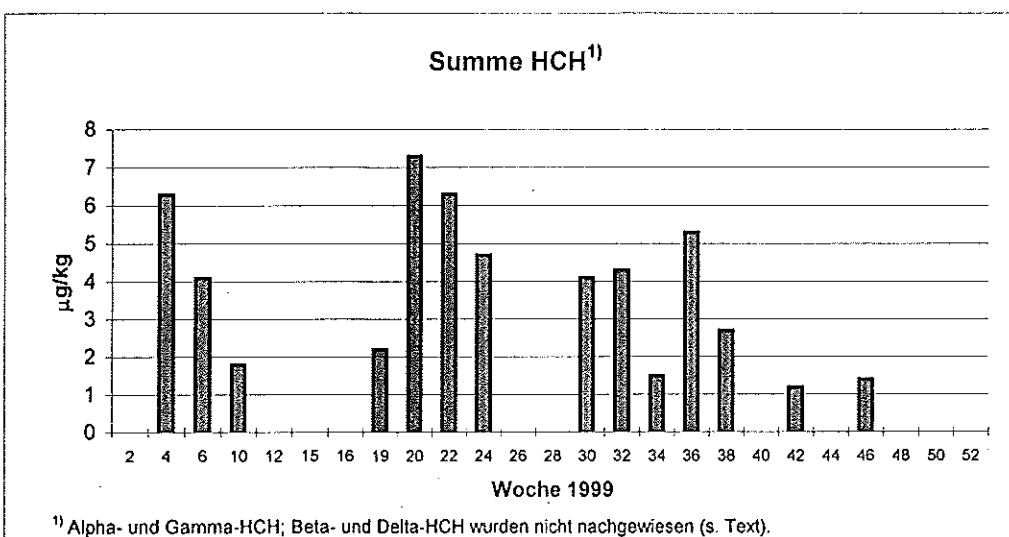
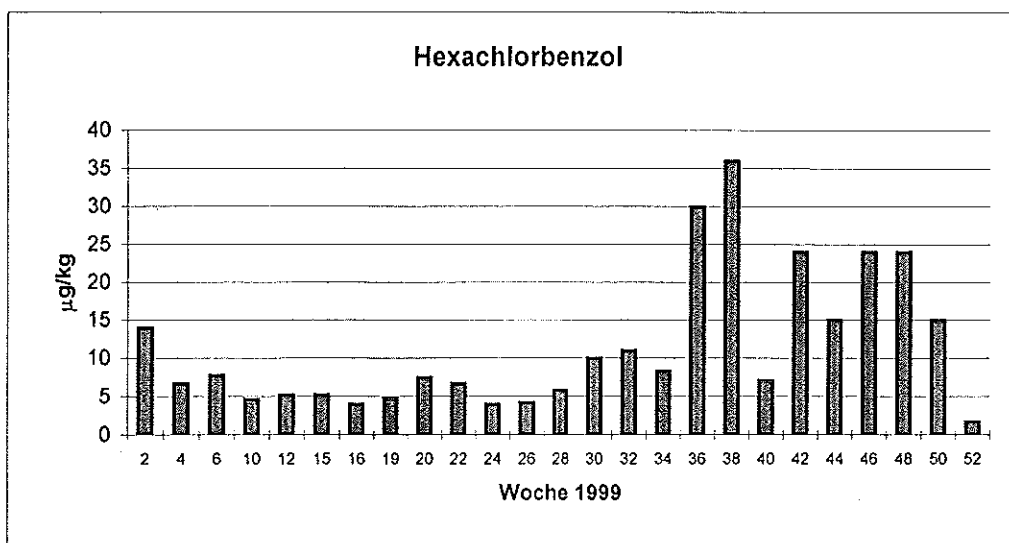




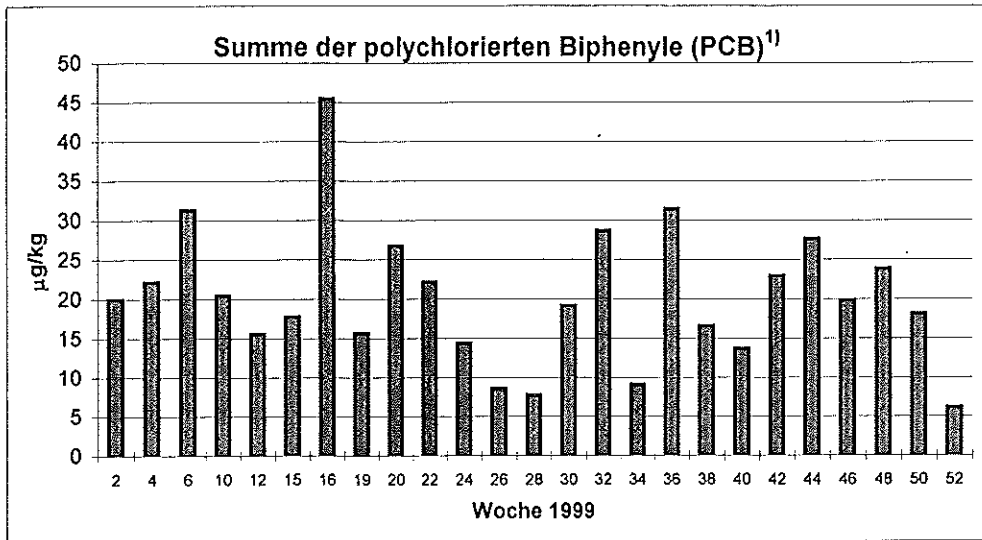
II.2 Metalle



II.3 Organochlor-Pestizide

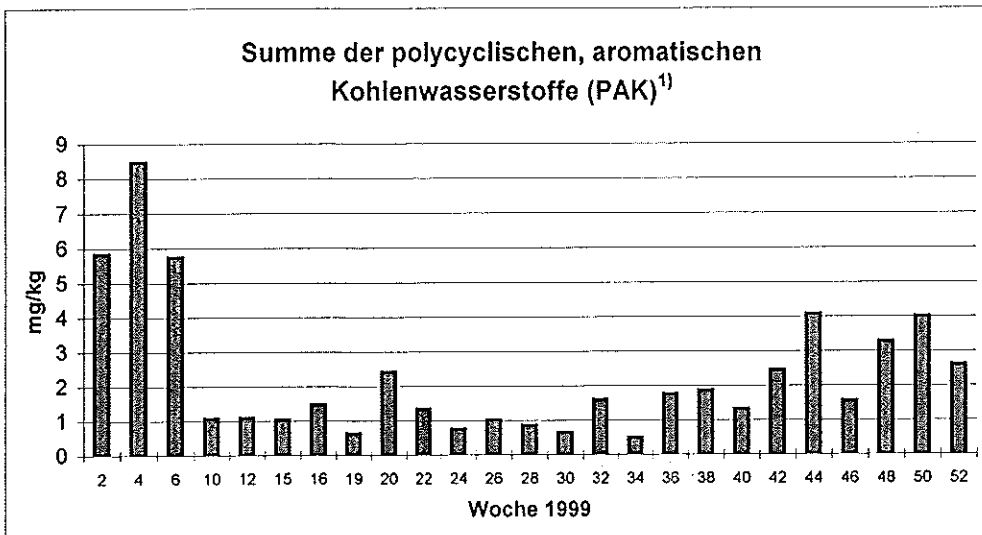


II.4 Polychlorierte Biphenyle



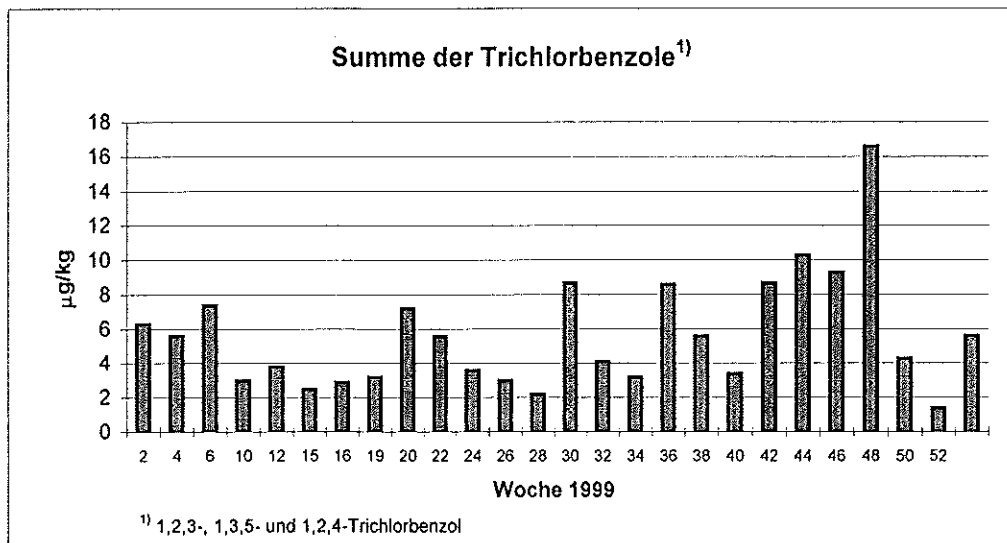
¹) PCB-28, -52, -101, -110, -138, -153, -170, -180

II.5 Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK)

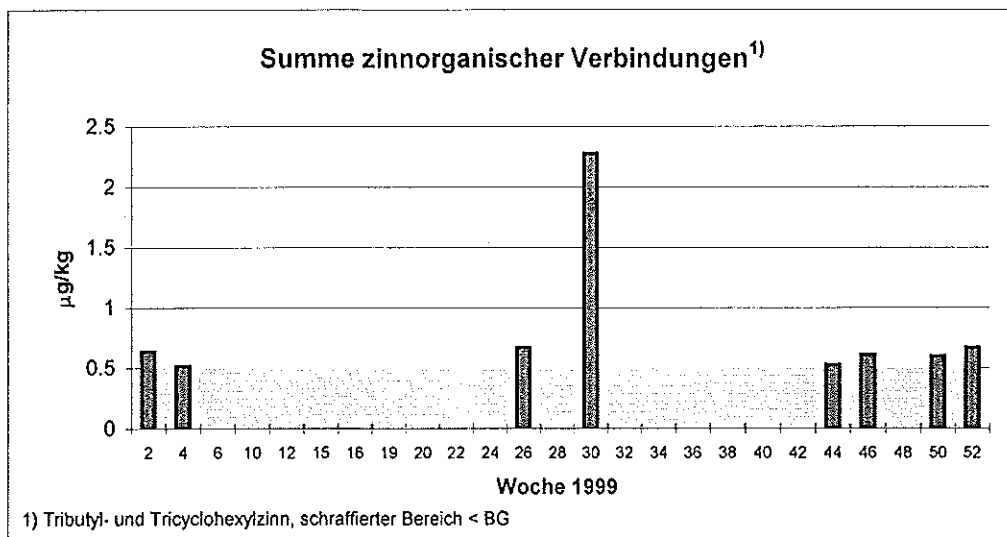


¹) Anthracen, Benzo(A)Anthracen, Benzo(A)Pyren, Benzo(B)Fluoranthren, Benzo(E)Pyren, Benzo(G,H,I)Perylen, Benzo(K)Fluoranthren, Chrysen, Dibenz(A,H)Anthracen, Fluoranthren, Fluoren, Indeno(1,2,3,C,D)Pyren, Naphthalin, Phenanthren, Pyren

II.6 Schwerflüchtige chlorierte Verbindungen

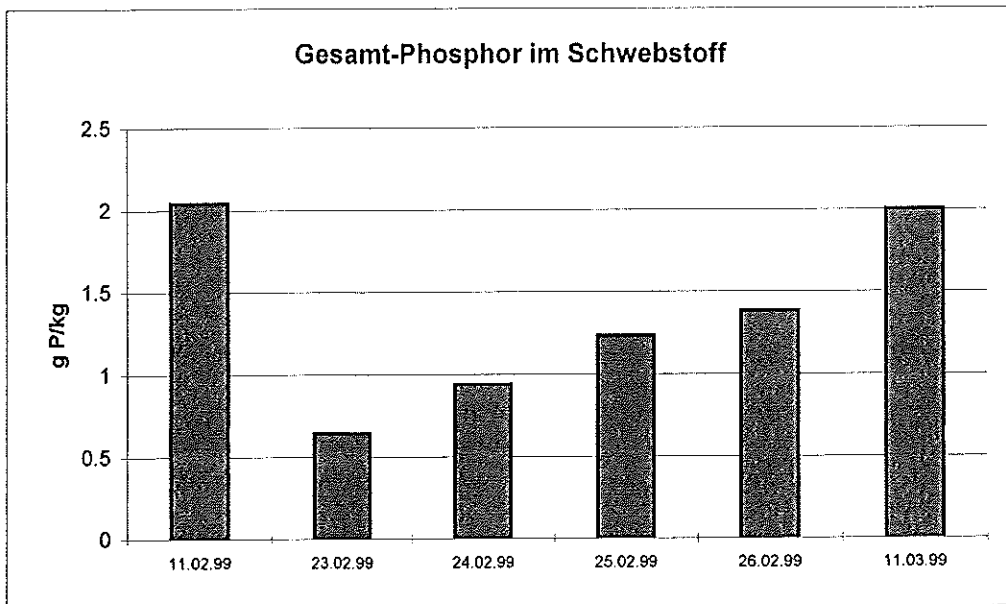
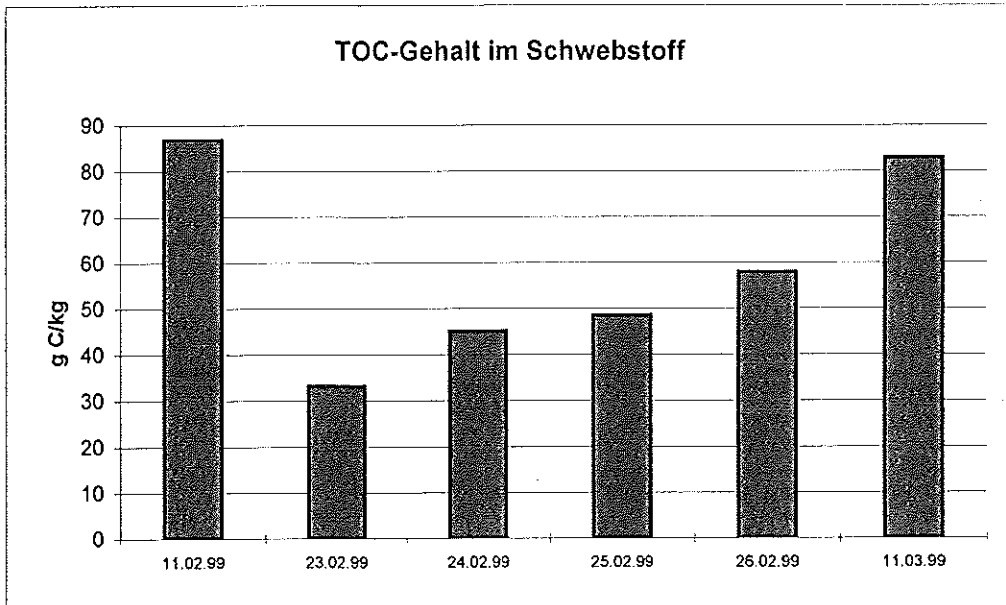


II.7 Zinnorganische Verbindungen

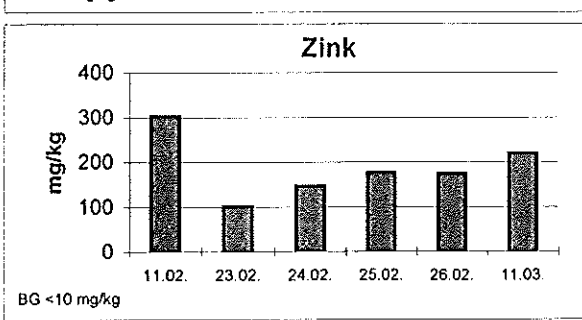
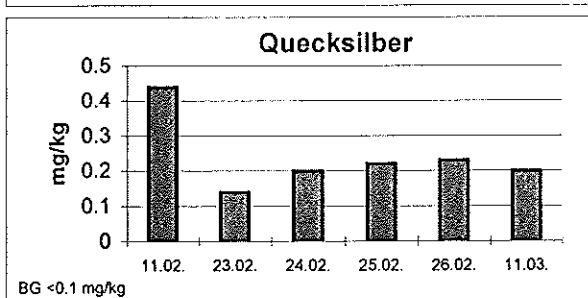
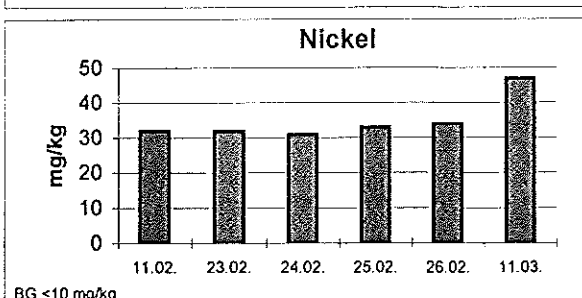
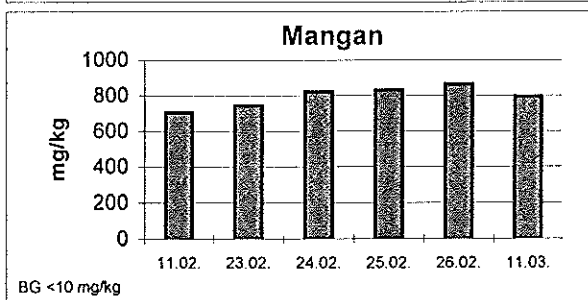
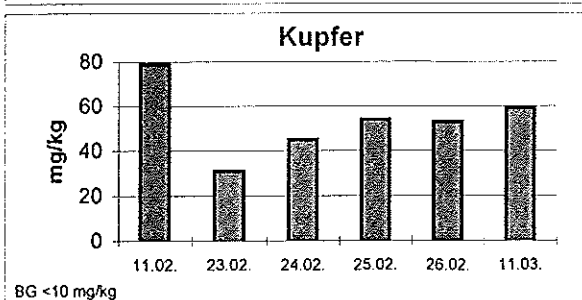
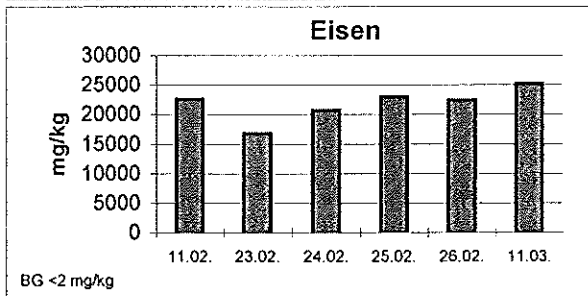
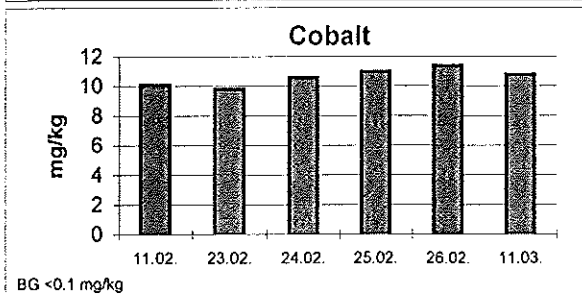
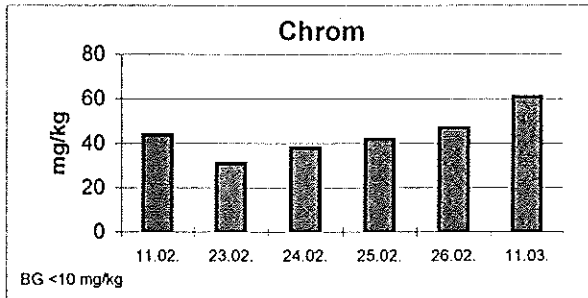
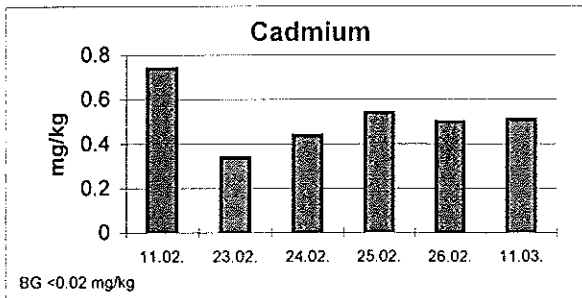
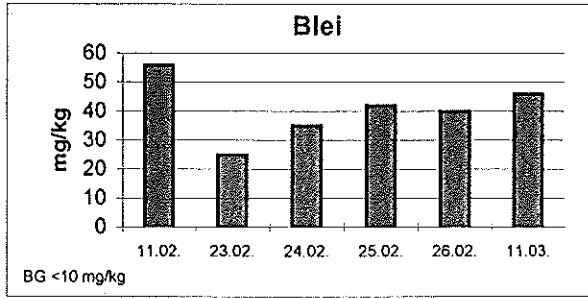
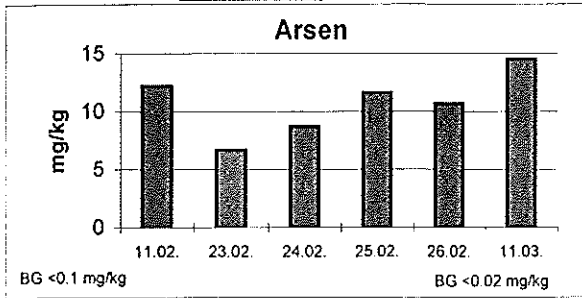


III. Ausgewählte Parameter aus der Hochwasserbeprobung der Schwebstoffphase

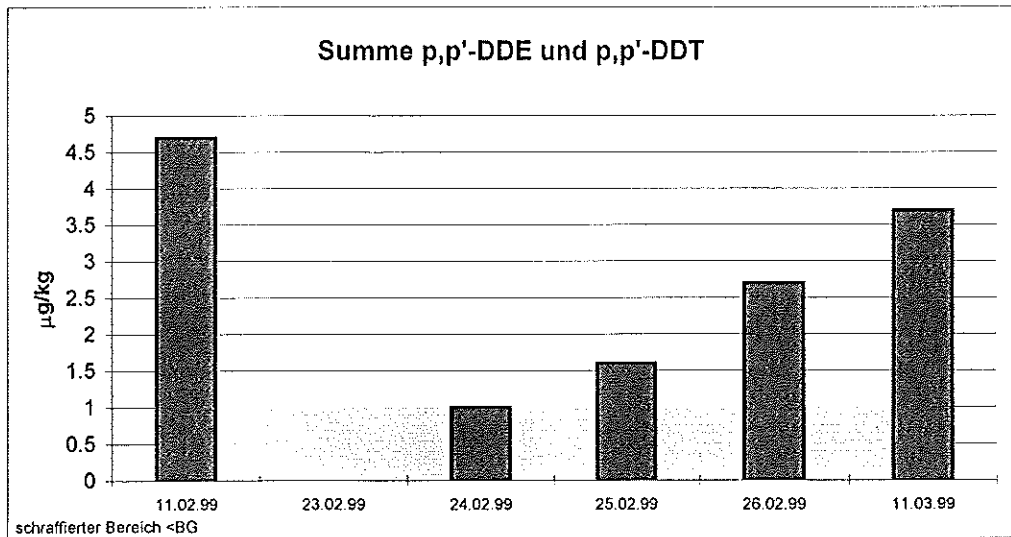
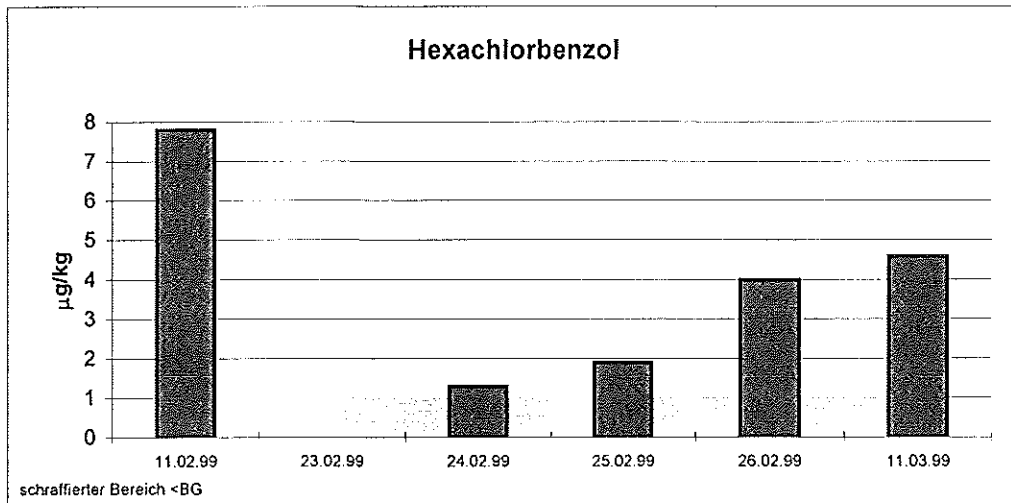
III.1 Summenparameter



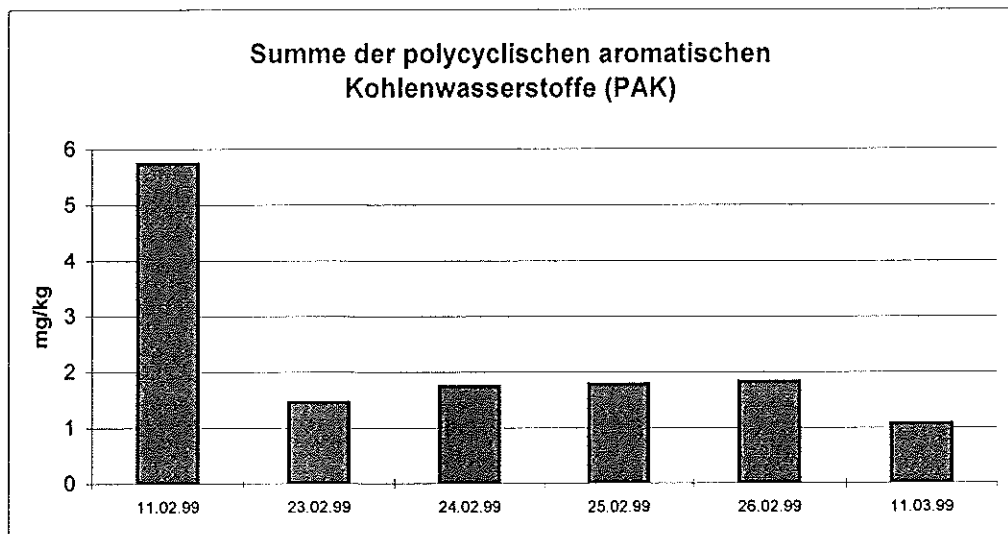
III.2 Metalle



III.3 Organochlor-Pestizide



III.4 Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK)



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 Ammoniaks sind Dünger aus der Landwirtschaft, häusliche Abwässer und Exkremente 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 Abschwemmungen und Auswaschung 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 künstliche 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 Kulturlächen 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 Thiophosphat-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, Chloroxuron, Chlortoluron, Diuron, Fenoxuron, Fenuron, Fluometuron, Isoproturon, Linuron, Methabenzthiazuron, Metobromuron, Metoxuron, Monolinuron, Monuron.

Phenoxyalkancarbonsäuren

Es handelt sich um saure Herbizide und Entlaubungsmittel mit gemeinsamer Grundstruktur (kernchlorierte Phenoxyessig- oder Phenoxypropionsäuren). Es sind dies u.a.: Mecoprop, MCPA [(4-Chlor-2-Methylphenoxy)essigsäure], 2,4-D-Dichlorphenoxyessigsäure, 2,4,5-Trichlorphenoxyessigsäure.

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.

Phenole

Zu dieser Gruppe gehören Phenol selbst, das hochtoxische Pentachlorphenol sowie alle anderen chlorierten Phenole. Pentachlorphenol gilt als Fungizid, Insektizid und Herbizid.

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-MS, -ECD und -FID untersucht. Bei guter Übereinstimmung mit Bibliotheksspektren (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 toxische Stoffe (insbesondere chlorierte und nitrierte Verbindungen) leicht erkennen. Die Identifikation unbekannter Spezies ist äusserst 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 grobe 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.

TOC

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

KWS

Kohlenwasserstoffe aus Ölen und Benzin werden mit dem Gesamt-Kohlenwasserstoffgehalt erfasst.

2. Metalle

11 Metalle sind regelmässig quantifiziert worden. Abgesehen von Cobalt (Co) und den zwei Mengenelementen Eisen (Fe) und Mangan (Mn) handelt es sich bei allen anderen Metallen um von der IKSР als prioritär eingestufte Schadstoffe. Die Belastung des Rheins mit diesen Metallen soll gemäss "Aktionsprogramm Rhein" von 1990 der IKSР 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), Drine (Aldrin, Dieldrin, Endrin, Isodrin und Telodrin). 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 IKSР, S. 101, September 1993
anhang.doc

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 17 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 bzw. 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.