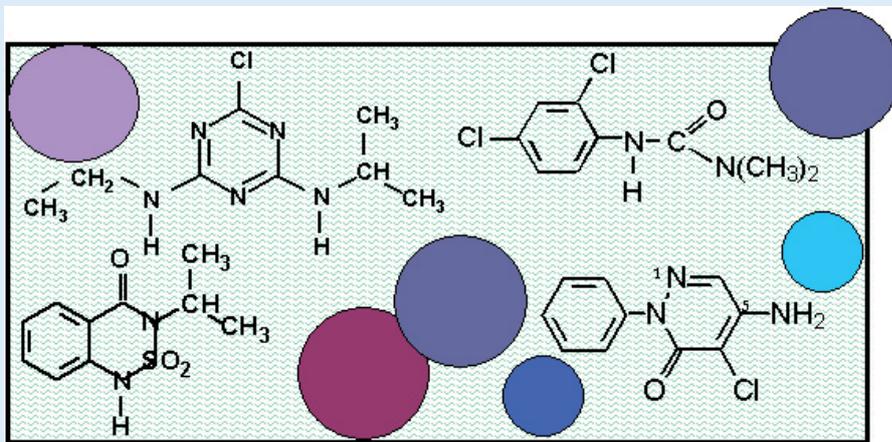




Wasserwirtschaft

## Organische Spurenstoffe in rheinland-pfälzischen Fließgewässern 1985 – 2003

Nachweise, räumliche und zeitliche Schwerpunkte,  
Qualitätszieleinhaltung



12/2006





# **Organische Spurenstoffe in rheinland-pfälzischen Fließgewässern 1985 – 2003**

Nachweise, räumliche und zeitliche Schwerpunkte,  
Qualitätszieleinhaltung

Redaktion

Dr. Ingrid Ittel, LUWG

Autor

Dr. André Leisewitz,  
Öko-Recherche GmbH, Münchner Str. 23, 60329 Frankfurt

Aufbereitung der Datengrundlage

Dr. Thomas Ehlscheid, LUWG

## **Impressum**

Herausgeber: Landesamt für Umwelt, Wasserwirtschaft  
und Gewerbeaufsicht Rheinland-Pfalz (LUWG)  
Amtsgerichtsplatz 1  
55276 Oppenheim

Titelbild:

Herstellung: LUWG

Auflage: 75 Exemplare

© Dezember 2006

Nachdruck und Wiedergabe nur mit Genehmigung des Herausgebers

## Inhalt

|          |  |           |
|----------|--|-----------|
| <b>1</b> | <b>Messprogramme und Datenmaterial – orientierender Überblick</b>                    | <b>1</b>  |
| 1.1      | Die untersuchten Stoffe  | 1         |
| 1.2      | Die Messprogramme  | 3         |
| 1.3      | Untersuchte Stoffe und gewonnene Messdaten nach Probenahmejahren und Messstellenzahl | 6         |
| 1.4      | Gewässer und Messstellen   | 8         |
| 1.5      | Messstellen und Parameter nach Beprobungsdauer                                       | 11        |
| 1.6      | Parameter nach Anzahl der beprobten Gewässer   | 12        |
| 1.7      | Probearten   | 13        |
| <b>2</b> | <b>Räumliche Übersicht – die untersuchten Gewässer</b>                               | <b>15</b> |
| 2.1      | Die Flussgebietseinheit Rhein und ihre Bearbeitungsgebiete in Rheinland-Pfalz        | 15        |
| 2.2      | Räumliche Übersicht: Rhein   | 17        |
| 2.3      | Bearbeitungsgebiet Oberrhein   | 17        |
| 2.4      | Bearbeitungsgebiet Mittelrhein   | 19        |
| 2.5      | Bearbeitungsgebiet Mosel/Saar  | 21        |
| 2.6      | Bearbeitungsgebiet Niederrhein   | 22        |
| 2.7      | Zusammenfassung  | 23        |
| <b>3</b> | <b>Messstellen-Übersicht</b>   | <b>26</b> |
| <b>4</b> | <b>Die untersuchten Stoffe</b>   | <b>35</b> |
| 4.1      | Industriechemikalien   | 36        |
| 4.2      | PBSM   | 45        |
| <b>5</b> | <b>Die Messergebnisse: Datenstruktur, Darstellungsweise und Berechnungsverfahren</b> | <b>60</b> |
| 5.1      | Datenstruktur nach Parametergruppen, Werten und Nachweisbarkeit der Parameter        | 60        |
| 5.2      | Die Daten und ihre Darstellung   | 62        |
| 5.3      | Erläuterung zur Berechnung der Jahreskennwerte und Frachten                          | 66        |
| 5.4      | Bewertungsgrundlagen (Qualitätsnormen und Zielvorgaben)                              | 67        |
| <b>6</b> | <b>Industriechemikalien</b>  | <b>68</b> |
| 6.1      | Aliphatische halogenierte Kohlenwasserstoffe (HKW)                                   | 68        |
| 6.2      | Aromatische KW   | 81        |
| 6.3      | Aromatische CKW  | 83        |
| 6.4      | Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK)                                   | 87        |
| 6.5      | Polychlorierte Biphenyle (PCB)   | 90        |

|          |  |            |
|----------|--|------------|
| 6.6      | Nitroaromaten  | 92         |
| 6.7      | Chlorphenole   | 96         |
| 6.8      | Komplexbildner   | 98         |
| 6.9      | Aniline  | 106        |
| 6.10     | Nitromoschusverbindungen   | 112        |
| 6.11     | Phosphorsäureester   | 115        |
| 6.12     | Sonstige organische Verbindungen   | 116        |
| <b>7</b> | <b>Pflanzenbehandlungs- und Schädlingsbekämpfungsmittel</b>                        | <b>123</b> |
| 7.1      | Fungizide  | 123        |
| 7.2      | Herbizide  | 129        |
| 7.3      | Insektizide  | 191        |
| 7.4      | Nematizide   | 206        |
| 7.5      | Wachstumsregulatoren   | 209        |
| <b>8</b> | <b>Stoffe und Gewässer mit erhöhter Belastung</b>                                  | <b>211</b> |
| 8.1      | Überschreitung von Qualitätsnormen und Zielvorgaben                                | 211        |
| 8.2      | Sonderproblem: Parameter mit Bestimmungsgrenzen oberhalb der Zielwerte (QN und ZV) | 216        |
| 8.3      | Gewässer mit erhöhter Belastung: Parameter mit Überschreitung der 50%-Quote        | 218        |
| 8.4      | Frachtschätzungen  | 228        |
| <b>9</b> | <b>Zusammenfassung</b>   | <b>231</b> |
| 9.1      | Untersuchungsprogramme und zeitlicher Verlauf der Datengewinnung                   | 231        |
| 9.2      | Die untersuchten Gewässer  | 232        |
| 9.3      | Untersuchte Parameter  | 233        |
| 9.4      | Datenstruktur: Parameter und Messwerte nach Herkunft und Beprobungsdauer           | 235        |
| 9.5      | Stoffnachweise – Übersicht   | 236        |
| 9.6      | Nachweisbare Industriechemikalien  | 239        |
| 9.7      | Nachweisbare PBSM  | 244        |
| 9.8      | Überschreitungen von Qualitätsnormen und Zielvorgaben                              | 252        |
| 9.9      | Gewässer mit erhöhter Belastung (Überschreitung der 50%-Quote)                     | 254        |
|          | <b>Literatur</b>   | <b>258</b> |
|          | <b>Abkürzungen</b>   | <b>260</b> |

## Vorwort

Eine der grundlegenden Aufgaben des Gewässerschutzes ist die Sicherung aller Nutzungspotentiale unserer Gewässer für Gegenwart und Zukunft und die Erhaltung der natürlichen Lebensräume und ihrer intakten Ökosysteme.

Die stoffliche Wasserqualität unserer Fließgewässer ist im wesentlichen Folge von punktuellen und diffusen Stoffeinträgen, die durch ein komplexes Gefüge von Stoffwechselprozessen im Gewässer verändert werden. Neben Einträgen und Prozessen, die auch ohne anthropogene Einflüsse „natürlich“ ablaufen, werden durch menschliche Aktivitäten Stoffe vermehrt eingetragen, die die „natürlichen“ Prozesse aus dem Gleichgewicht bringen können, oder es werden natürlicherweise nicht vorkommende Stoffe eingetragen. Diese „systemfremden“ Stoffe können in vielfältiger Weise auf die natürliche Lebewelt einwirken. Im ungünstigsten Fall sind bestimmte Nutzungen (z. B. zur Gewinnung von Rohwasser zur Trinkwasseraufbereitung) nicht mehr möglich, weil darin für den Menschen toxische Stoffe in zu hohen Konzentrationen vorhanden sind. Grundsätzlich problematisch ist die Präsenz eines „Stoffcocktail“, dessen Auswirkungen auf einzelne Organismen im Ökosystem unterhalb der toxikologischen Wirkschwelle des Einzelstoffes meist nicht bekannt ist.

Organische Spurenstoffe, die Gegenstand dieses Berichts sind, sind nicht natürlich vorkommende Stoffe, die bei der Herstellung, Verarbeitung und Anwendung von Produkten in die Gewässer gelangen können. Die Untersuchung dieser nur in geringen Konzentrationen vorkommenden Stoffe - wir bewegen uns im Konzentrationsbereich von Bruchteilen bis wenigen  $\mu\text{g/L}$ - begann in rheinland-pfälzischen Fließgewässern vor etwa 20 Jahren. Die dabei gewonnenen Daten von Industriechemikalien und Pflanzenschutzmitteln werden in diesem Bericht aufbereitet. Für einzelne Stoffe und Stoffgruppen werden Belastungsschwerpunkte aufgezeigt und bei Vorliegen längerer Messreihen oft abnehmende Trends festgestellt. Dennoch kommt es in Einzelfällen zur Überschreitung geltender Qualitätsziele. Hier kann der vorgelegte Bericht als Grundlage vertiefender Untersuchungen dienen, die zum Ziel haben, weitere Eintragsminimierungen zu erreichen. Alle Einzeldaten, die im Bericht berücksichtigt wurden, können der beigefügten Daten-CD entnommen werden. Dort befindet sich auch eine A2-formatige Karte mit unterlegter Landnutzung.

Die Mehrzahl der Untersuchungen wurde im Zentrallabor des LUWG – früher Landesamt für Wasserwirtschaft – durchgeführt. Im Lauf der Jahre wurde die anfangs kleine Stoffliste ständig erweitert, den aktuellen Erfordernissen angepasst. Bestehende Verfahren wurden überarbeitet, um die Präzision zu verbessern und niedrigere Bestimmungsgrenzen zu ermöglichen.

Allen Kolleginnen und Kollegen, die bei Probenahme, Analytik und Plausibilisierung der Daten zuverlässig und engagiert mitgewirkt haben, sei an dieser Stelle herzlich gedankt!

Mainz, November 2006



Sven Lühje  
Abteilung Wasserwirtschaft



# 1 Messprogramme und Datenmaterial – orientierender Überblick

Zwischen 1985 und 2003 wurden in Rheinland-Pfalz im Rahmen verschiedener Messprogramme die Konzentrationen organischer Spurenstoffe in zahlreichen Oberflächengewässern gemessen. Die vorliegende Studie wertet rd. 122.000 Messwerte zu insgesamt 330 Einzelstoffen (Parametern) von 172 Messstellen aus, die für diesen über 19 Jahre reichenden Zeitraum gewonnen wurden.<sup>1</sup>

Die Messwerte stammen von insgesamt 36 Fließgewässern der unterschiedlichsten Größe – von kleinen Bächen bis zum Rhein; sie decken die zu Rheinland-Pfalz gehörigen vier Bearbeitungsgebiete der Flussgebietseinheit Rhein, wie sie in der EU-Wasserrahmenrichtlinie festgelegt sind, allerdings nur teilweise ab.

Dieses Kapitel enthält eine allgemeine Übersicht zu den Messprogrammen und zur Struktur des durch sie gewonnenen Datenmaterials nach Stoffgruppen, nach Gewässern und Messstellen, nach Beprobungsdauer und -jahren sowie nach Probearten.

## 1.1 Die untersuchten Stoffe

Bei den untersuchten organischen Spurenstoffen (vgl. Tab. I.1) handelt es sich zum einen um eine breite Palette von Industriechemikalien, die als Zwischen- oder Endprodukte in Industrie und Gewerbe sowie in Konsumprodukten Verwendung finden, und zum anderen um Wirkstoffe von Pflanzenbehandlungs- und Schädlingsbekämpfungsmitteln (PBSM).

### Industriechemikalien

Auf die Industriechemikalien mit 173 Parametern entfallen 60 Prozent der Messwerte. Dabei dominieren die Befunde zu aliphatischen und aromatischen, meist halogenierten Kohlenwasserstoffen. Eintragspfade dieser Stoffe und ihrer Abbauprodukte in die Oberflächengewässer sind in erster Linie industrielle, gewerbliche und kommunale Abwässer bzw. Kläranlagenabläufe. Daneben spielen auch trockene und nasse Deposition (Staub, Regen) und entsprechende Abschwemmungen z.B. von versiegelten Flächen wie Straßen über Regenwasserüberläufe eine Rolle.

### Pflanzenbehandlungs- und Schädlingsbekämpfungsmittel

40 Prozent der Messwerte betreffen die Wirkstoffe von Pflanzenbehandlungs- und Schädlingsbekämpfungsmitteln einschließlich einzelner Abbauprodukte, zusammen 157 Parameter. Hierbei handelt es sich vornehmlich um Herbizide – auf sie entfallen knapp die Hälfte der PBSM-Parameter und annähernd drei Viertel der entsprechenden Messwerte – sowie um Fungizide, Insektizide und Nematizide, die in erster Linie aus landwirtschaftlicher Anwendung, Obstanbau und Sonderkulturen (Gemüseanbau) sowie aus dem Weinbau stammen. Rheinland-Pfalz ist bekanntlich das Bundesland mit der größten Rebanbaufläche der Bundesrepublik und einem überdurchschnittlich hohen Anteil an

<sup>1</sup> Aus den Messprogrammen verfügbar waren 122.644 Messwerte zu 332 Parametern von 190 Messstellen. Zwei Parameter mit jeweils nur einem Messbefund (Hexan und Clopyralid) wurden ausgeschieden. Unberücksichtigt blieben des weiteren 18 Messstellen wegen einer zu geringen Anzahl von Messbefunden. Schließlich konnten eine Reihe von Messwerten aus Plausibilitätsgründen nicht verwertet werden. Insgesamt fielen 321 von 122.644 Messwerten weg, was 2,6 Promille des Ausgangsbestandes entspricht.

agrarisch genutzten Flächen einschließlich intensiv bewirtschafteter Sonderkulturen. Eintragswege in Oberflächengewässer sind neben direkten Verdriftungen und Abschwemmungen („Runoff“) von Wegen und Flächen auch hier in starkem Maße Kläranlagen und Regenüberläufe, in die die PBSM teils aus solchen Abschwemmungen, teils aus der nicht fachgerechten Entsorgung von Pestizidresten (Reinigung von Spritzgeräten und Verpackungen, „Hofabläufe“) gelangen.

**Tab. I.1: Stoffgruppen nach Parameterzahl, Untersuchungs Jahren und Anzahl der Messwerte**

| Stoff-/Parametergruppen               | Parameterzahl | Untersuchungs-jahre | Anzahl der Messwerte | Anteil an allen Messwerten in % |
|---------------------------------------|---------------|---------------------|----------------------|---------------------------------|
| 01 Aliphatische HKW                   | 27            | 1985-2003           | 27.754               | 22,7                            |
| 02 Aromatische KW                     | 8             | 1989-2003           | 8.593                | 7,0                             |
| 03 Aromatische CKW                    | 17            | 1985-2003           | 9.856                | 8,1                             |
| 04 Polyzyklische aromatische KW (PAK) | 16            | 1990-1997; 2001     | 2.589                | 2,1                             |
| 05 Polychlorierte Biphenyle (PCB)     | 7             | 1990-1992; 2000     | 280                  | 0,2                             |
| 06 Nitroaromaten                      | 26            | 1989-2003           | 4.682                | 3,8                             |
| 07 Chlorphenole                       | 13            | 1995-1996; 2001     | 314                  | 0,3                             |
| 08 Komplexbildner                     | 5             | 1992-2003           | 4.849                | 4,0                             |
| 09 Aniline                            | 28            | 1989-2003           | 5.380                | 4,4                             |
| 10 Nitromoschusverbindungen           | 2             | 1995-2003           | 1.853                | 1,5                             |
| 11 Phosphorsäureester                 | 1             | 2001-2003           | 45                   | 0,1                             |
| 12 Sonstige organische Verbindungen   | 23            | 1989-2003           | 7.180                | 5,9                             |
| 01-12 Industriechemikalien            | 173           | 1985-2003           | 73.375               | 60,0                            |
| 13 Fungizide                          | 23            | 1988-2003           | 3.268                | 2,7                             |
| 14 Herbizide                          | 73            | 1988-2003           | 36.175               | 29,6                            |
| 15 Insektizide                        | 56            | 1985-2003           | 7.460                | 6,1                             |
| 16 Nematizide                         | 4             | 1990-1995; 2001     | 1.938                | 1,6                             |
| 17 Wachstumsregulatoren               | 1             | 1989-1997           | 107                  | 0,1                             |
| 13-17 PBSM                            | 157           | 1985-2003           | 48.948               | 40,0                            |
|                                       |               |                     |                      |                                 |
| 01-17 Gesamt                          | 330           | 1985-2003           | 122.323              | 100,0                           |

Tab. I.1 gibt einen ersten Überblick zu den untersuchten Stoffgruppen der Industriechemikalien und der Pflanzen- und Schädlingsbekämpfungsmittel, zu der jeweils zugehörigen Anzahl an Parametern, zu den Untersuchungsjahren und zum „Ertrag“ an Messwerten. Die angegebenen Zeiträume gelten nur für die Stoffgruppen, nicht für jeden einzelnen der ihnen zugehörigen Parameter.

Die Untersuchung der Stoffgruppen und Parameter setzte zu unterschiedlichen Zeiten ein und sie dauerte unterschiedlich lange. Für eine Reihe von Stoffgruppen liegen keine Daten aus den 1980er Jahren vor. Bei den Stoffgruppen PAK, PCB, Chlorphenole, Komplexbildner, Nitromoschusverbindungen und Nematizide begannen die Konzentrationserhebungen z.B. erst in den 1990er Jahren. Zugleich ist bei den einzelnen Stoffgruppen die Anzahl der Messwerte, bezogen auf die Parameterzahl, unterschiedlich groß. Bei den aliphatischen HKW entfallen auf einen Parameter statistisch z.B. rd. 1.000 Messwerte, bei den Chlorphenolen sind es im Durchschnitt nur 24 Werte.

Der im gesamten Untersuchungszeitraum angefallene Datenbestand setzt sich insofern aus im einzelnen z.T. sehr unterschiedlichen „Datenpaketen“ zusammen. Dies ergibt sich aus den zugrundeliegenden Messprogrammen.

## 1.2 Die Messprogramme

Die Befunde stammen aus verschiedenen, zu unterschiedlichen Zwecken und aus unterschiedlichen Anlässen in Rheinland-Pfalz festgelegten Trend- und Sondermessprogrammen für organische Spurenstoffe.

### Entwicklung der Messprogramme

Die Messprogramme datieren samt den zugehörigen Bemühungen um eine systematische Verbesserung der Gewässer-Analytik vom Ende der 1970er/Anfang der 1980er Jahre. Eine Trendüberwachung auf organische Spurenstoffe gibt es in Rheinland-Pfalz (mit Ausnahme weniger PBSM wie z.B. Lindan und einiger leicht- und schwerflüchtiger Halogenkohlenwasserstoffe) erst seit 1987. Zu den auslösenden Momenten gehörte die Rhein-Vergiftung vom November 1986. Fast zeitgleich waren damals am Oberlauf des Rheins bei Ciba-Geigy größere Mengen Atrazin und in Folge eines Brandes bei Sandoz rd. 30-40 Tonnen Agro- und Industriechemikalien in den Rhein gelangt. Die für Gewässerökologie und Trinkwassergewinnung verheerenden Folgen waren Anlass für vielfältige Bemühungen um eine intensivere Gewässertüberwachung, die auch die Untersuchung von PBSM betraf.

Im einzelnen wurden die Daten im Rahmen der Messprogramme erzeugt, die in der Abb. I.1. „Spurenstoffmessprogramme in Rheinland-Pfalz 1985-2003“ chronologisch dargestellt sind.

| 1985   | 1986 | 1987 | 1988 | 1989   | 1990 | 1991 | 1992 | 1993 | 1994 | 1995  | 1996 | 1997 | 1998 | 1999   | 2000 | 2001 | 2002 | 2003 |  |
|--|------|------|------|--|------|------|------|------|------|---|------|------|------|--|------|------|------|------|--|
|  |      |      |      |  |      |      |      |      |      |   |      |      |      |  |      |      |      |      |  |
| Deutsches Untersuchungsprogramm Rhein (DUR)/Deutsches Messprogramm Rhein       |      |      |      |  |      |      |      |      |      |   |      |      |      |  |      |      |      |      |  |
|  |      |      |      |  |      |      |      |      |      |   |      |      |      |  |      |      |      |      |  |
| Messprogramm der Internationalen Kommission zum Schutze der Mosel und der Saar |      |      |      |  |      |      |      |      |      |   |      |      |      |  |      |      |      |      |  |
|  |      |      |      |  |      |      |      |      |      |   |      |      |      |  |      |      |      |      |  |
| Messprogramm Nord-Süd-Tour   |      |      |      |  |      |      |      |      |      |   |      |      |      |  |      |      |      |      |  |
|  |      |      |      |  |      |      |      |      |      |   |      |      |      |  |      |      |      |      |  |
|  |      |      |      | Messprogr. zur Umsetzung der EU-Richtlinie Fischgewässer |      |      |      |      |      |   |      |      |      | Flächendeckendes chemisches Messprogr. Nebengewässer |      |      |      |      |  |
|  |      |      |      |  |      |      |      |      |      |   |      |      |      |  |      |      |      |      |  |
|  |      |      |      | Gewässerüberwachung Lahn und Nahe                        |      |      |      |      |      |   |      |      |      |  |      |      |      |      |  |
|  |      |      |      | Längsschnitte Nebengew.*                                 |      |      |      |      |      |   |      |      |      |  |      |      |      |      |  |
|  |      |      |      |  |      |      |      |      |      | Pflanzenschutzmittel in kleinen Fließgewässern (Trendmessstelle Selz-Mündung) |      |      |      |  |      |      |      |      |  |
|  |      |      |      |  |      |      |      |      |      |   |      |      |      |  |      |      |      |      |  |

\* Längsschnitte Nebengewässer: Jeweils 4-5 Untersuchungstermine an 10-15 Probenahmestellen von Isenach, Wiesbach, Guldenbach, Selz, Lauter, Nette, Seebach, Alsenz und Gelbach.

**Abb. I.1: Spurenstoffmessprogramme in Rheinland-Pfalz 1985-2003**

Die beiden länderübergreifenden Trend-Messprogramme an Rhein, Mosel und Saar waren stets mit länderübergreifenden Berichtspflichten – in zunehmendem Maße auch für organische Spurenstoffe – verbunden. Daraus ergibt sich, dass von den zugehörigen berichtspflichtigen Messstellen die meisten Spurenstoffdaten vorliegen. Der Rhein stellt aufgrund der Nutzung des Gewässers als Vorfluter für zahlreiche industrielle Kläranlagen einen Untersuchungsschwerpunkt bei Industriechemikalien dar.

Die übrigen Messprogramme sind Landesmessprogramme, die mit Ausnahme des Sondermessprogramms „Pflanzenschutzmittel in kleinen Fließgewässern“ in erster Linie der Kontrolle der Gewässerbelastung mit Salzen und Nährstoffen und der Erfassung physikalisch-chemischer Grundlagendaten (Temperatur, pH-Wert, Sauerstoff-Haushalt, Leitfähigkeit, Trübung) dienen. Die untersuchten „Nebengewässer“ sind hierbei Nahe und Lahn sowie kleinere Nebenflüsse aller großen Flussläufe, in der Regel mit Einzugsgebieten über 100 km<sup>2</sup>.

Das historisch älteste Messprogramm dieser Art war die sogenannte „NORD- und SÜD-Tour“, die 41 Messstellen umfasste und von 1975 bis 1988 mit abnehmender Messfrequenz bearbeitet wurde. Nachdem die ursprünglich monatliche Beprobung auf drei Stichproben pro Jahr reduziert worden war und somit auch die zur Bewertung der Gewässer notwendigen Informationen nicht mehr liefern konnte, wurde das Messprogramm eingestellt. In späteren Messprogrammen wurden die früheren Messstellen, die überwiegend repräsentativ für die stoffliche Belastung der Gewässer waren, nach Möglichkeit wieder aufgenommen (erkennbar an den vorangestellten dreistelligen Messstellennummern; vgl. Tab. III.1).

1990 wurde an ausgewählten Gewässern, die herausragende Bedeutung als Lebensräume einheimischer Fischpopulationen hatten, ein Messprogramm zur Umsetzung der EG-„Fischgewässer-Richtlinie“ eingerichtet. Es umfasste in erster Linie die von der EU-Berichtspflicht geforderten Parameter, wurde aber um weitere bewertungsrelevante Messgrößen ergänzt. Dazu gehörten auch einige Spurenstoffe (PAK, schwerflüchtige Halogenkohlenwasserstoffe).

1992 wurden die Trendmessprogramme „Gewässerüberwachung an Lahn und Nahe“ aufgenommen. In jeweils monatlichen Probenahmen wurde die Längsschnitte von Nahe und Lahn sowie die zugehörigen Nebengewässer (im Mündungsbereich) auf Nährstoffe, Salze und weitere Basisdaten untersucht. An den Mündungen und weiteren ausgewählten Messstellen wurden zunehmend Spurenstoffe in das Untersuchungsprogramm aufgenommen, soweit die Laborkapazitäten im Hause (Zentrallabor LUWG) dafür ausreichten. Bei Kapazitätsengpässen wurden Datenreihen, für die keine Berichtspflicht bestand, beendet oder unterbrochen, mit der Folge, dass nur an wenigen Messstellen über viele Jahre hinweg vollständige Datenreihen vorhanden sind.

Im Vorfeld der aus der Wasserrahmenrichtlinie zu erwartenden Anforderungen wurden die Messprogramme „Gewässerüberwachung Lahn und Nahe“ und „Umsetzung der EU-Fischgewässerrichtlinie“ schrittweise vereinheitlicht, an den größeren Flüssen Messstellen geringerer Priorität stillgelegt und dafür ab 1999 an bisher nicht untersuchten Gewässern neue Messstellen eingerichtet. Ergebnis ist das „Flächendeckende chemische Messprogramm Nebengewässer“. Auf dieser Basis konnten die chemische Wasserqualität und die chemischen Kenngrößen zur Bewertung der ökologischen Wasserqualität für die rheinland-pfälzische Bestandaufnahme 2004 beurteilt werden.

Weitere Daten stammen aus Sondermessprogrammen:

Von 1989 bis 1993 wurden kleinere Gewässer, die zumindest teilweise biologische Güteklassen von III und schlechter aufwiesen, von der Quelle bis zur Mündung jeweils 4-5 mal innerhalb eines Jahres untersucht, wobei es in erster Linie um Sauerstoffhaushalt und Nährstoffbelastung ging. In diesem Rahmen durchgeführte Untersuchungen zu Spurenstoffen ermöglichen eine orientierende Bewertung der damaligen Belastungssituation. Die untersuchten Gewässer waren Isenach, Wiesbach, Guldenbach, Lauter, Nette, Seebach, Alsenz und Gelbach, jeweils mit ihren Zuläufen.

1995 begann ein Sondermessprogramm zur Ermittlung der PBSM-Belastung in kleinen Fließgewässern mit intensiver landwirtschaftlicher Nutzung, einschließlich Sonderkulturen, zunächst in Isenach und Selz. Ab 1997 wurde die Selz-Mündung zeitüberdeckend als Trendmessstelle für PBSM-Wirkstoffe überwacht, so dass aus dieser Zeit längere Messreihen auch an einem kleinen Gewässer vorhanden sind (LfW 2004).

Das Analysen-Spektrum wurde seit 1985 sukzessive ausgeweitet, was sich im vorliegenden Datenkollektiv in der wachsenden Zahl von Parametern pro Beprobungsjahr zeigt (vgl. Abb. I.2). Es wurden neben den Hauptmessstellen (an Rhein, Mosel, Saar, Nahe, Lahn) schrittweise weitere Probenahmestellen einbezogen, so dass die Anzahl der Messstellen pro Beprobungsjahr Anfang der 1990er Jahre sprunghaft anstieg (vgl. Abb. I.4).

Die Untersuchungen bezogen sich mithin nicht nur auf größere Fließgewässer mit stärkerem Abfluss und einem dadurch bedingt größeren Verdünnungsfaktor. Es liegen auch zahlreiche Daten zur Belastung kleinerer Gewässer mit organischen Spurenstoffen und mit PBSM in Regionen mit intensiver Landwirtschaft und Weinanbau vor. Gerade kleinere Gewässer mit vergleichsweise geringem Abfluss und relativ hoher spezifischer Abwasserlast können eine überdurchschnittlich hohe Belastung mit organischen Spurenstoffen aus den genannten Quellen zeigen und bedürfen daher einer besonderen Beobachtung.

### Veränderungen im Beprobungsmuster

Die einzelnen, sukzessive aufgelegten Trend- und Sondermessprogrammen verfolgten unterschiedliche Ziele und sie betrafen meist unterschiedliche Parameter, Gewässer und Messstellen. Dies spiegelt sich als Veränderungen im Beprobungsmuster im vorliegenden Datenkollektiv wider, die im Zeitverlauf zu beobachten sind.

Solche Veränderungen zeigen sich erstens in der zeitlich wechselnden Zusammensetzung der Gesamtheit der jeweils untersuchten Stoffe. Ursprünglich untersuchte Parameter erwiesen sich hinsichtlich der auftretenden Gewässerkonzentrationen als unproblematisch und wurden in späteren Jahren ganz oder weitgehend fallengelassen. Die Ausweitung und Verbesserung von Analyseverfahren und -kapazitäten ermöglichten es zugleich, andere Spurenstoffe neu in Routineuntersuchungen aufzunehmen. Insgesamt machte die Schadstoffanalytik in den beiden zurückliegenden Jahrzehnten beachtliche Fortschritte, was eine Absenkung der Bestimmungsgrenzen und die Berücksichtigung weiterer, als gewässerrelevant erkannter Schadstoffe ermöglichte.

Veränderungen im Beprobungsmuster zeigen sich zweitens auch unter zeitlichen wie räumlichen Aspekten, d.h. als zeitliche Begrenzung der Beprobungen auf ein oder wenige Jahre und als Beschränkung der Beprobung bei vielen Parametern auf ein oder wenige Gewässer und Messstellen. Dies ergibt sich daraus, dass die hier ausgewerteten Messprogramme zum Teil operativen Charakter hatten und nur zum Teil einer kontinuierlichen, systematischen Gewässerüberwachung zugeordnet waren.

Zur Verdeutlichung einige Beispiele für solche Unterschiede und Veränderungen im Beprobungsmuster, die bei der späteren Bewertung der Messdaten und ihrer Aussagekraft zu bedenken sind:

- Bei insgesamt 84 der 330 Untersuchungsparameter beschränkte sich die Messdatenerhebung auf ein Jahr, während vier Parameter als Maximum über 19 Jahre untersucht wurden (vgl. Tab. I.5).
- Für 25 Parameter wurden Konzentrationen in nur einem Gewässer, für 30 Parameter dagegen in 26 Gewässern erhoben (vgl. Tab. I.6).

- 1992 wurden im Rahmen des Messprogramms „Längsschnitte Nebengewässer“ orientierende Beprobungen (Einzelmessungen) an 50 Messstellen in sieben Gewässern durchgeführt, die in den folgenden Jahren nicht fortgeführt wurden.<sup>2</sup>
- An 15 der 16 Messstellen an der Selz wurden orientierungshalber nur in einem Jahr (1991 bzw. 2000) Proben genommen. Die 16. Messstelle (Ingelheim) lieferte dagegen als Trendmessstelle (14-Tage-Mischproben) über acht Jahre Messdaten (1991 und 1997-2003; vgl. Tab. III.1).

In den nächsten Abschnitten werden die vorliegenden Daten unter solchen Gesichtspunkten etwas näher aufgeschlüsselt.

### 1.3 Untersuchte Stoffe und gewonnene Messdaten nach Probenahmejahren und Messstellenzahl

Die Anzahl der pro Jahr untersuchten Parameter (Abb. I.2) nimmt in beiden Stoffgruppen bis Mitte der neunziger Jahre sukzessive zu und reicht von 12 (1985) über 118 (1990) bis zu 180 Parametern (1995). Bis 1995 ist der Anteil der Industriechemikalien stets größer als der der PBSM. In der zweiten Hälfte der 1990er Jahre kehrt sich dieses Verhältnis um. 2001 dominieren erneut die Industriechemikalien (Ursache sind Sonderuntersuchungen zur Umsetzung der Richtlinie 76/464/EWG). 2002 und 2003 ist das Verhältnis ausgeglichen.

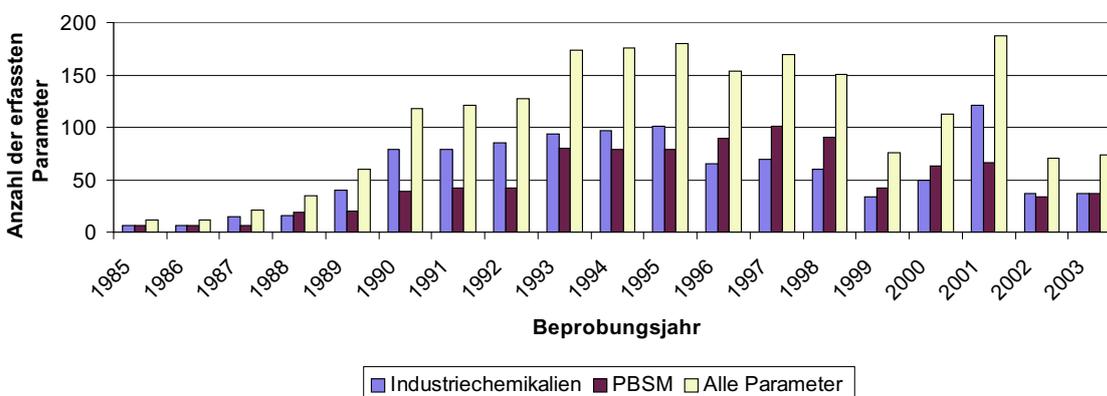


Abb. I.2: Parameter pro Beprobungsjahr

Die Gesamtzahl der pro Jahr untersuchten Parameter liegt mit über 150 in den Jahren 1993 bis 1998 auf hohem Niveau (zwischen 151 und 180), fällt dann ab, erreicht 2001 mit 187 einen Höhepunkt und geht auf 71 bzw. 74 in den Jahren 2002 und 2003 zurück.

Ein ähnlicher Verlauf zeigt sich bei den pro Jahr gewonnenen Messwerten (Abb. I.3). Auch hier dominieren bis 1996 die Industriechemikalien, danach die PBSM.

<sup>2</sup> Sie betrafen Alsenz, Nette und Zuläufe (Nitzbach und Krufter Bach), Seebach und Zuläufe, Seegraben und Altrheingraben/Meerwasser. Vgl. Tab. III.1: Messstellen nach Bearbeitungsgebieten, Gewässern, Anzahl der Werte und Messzeitraum.

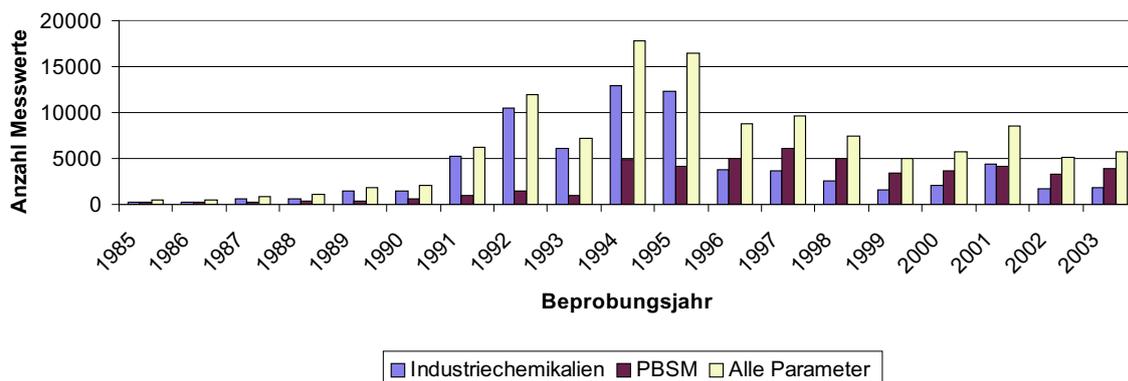


Abb. 1.3: Anzahl der Messwerte nach Parametergruppen und Beprobungsjahren

Der Schwerpunkt der Untersuchung liegt, gemessen an der Zahl der beprobten Parameter und der Messdaten, in der Mitte der neunziger Jahre. Die anfallende Datenmenge geht bei den Industriechemikalien ab 1996 gegenüber den Vorjahren noch etwas deutlicher als die Zahl der untersuchten Parameter zurück. Bei den PBSM verlaufen die Kurven für Parameterzahl und Wertezahl sehr ähnlich.

Aus den Jahren 1985 bis 1990 liegen relativ wenige Daten vor. Ab 1991 nimmt die Datengewinnung rasch zu. Die fünf Jahre mit dem höchsten Anteil an Messwerten sind die Jahre 1992 und 1994-1997. Auf sie entfällt mit 52,8 Prozent rund die Hälfte aller Messwerte. Bei den Industriechemikalien sind die Jahre 1991-1995 mit zusammen 64,3 Prozent der Werte, bei den PBSM die Jahre 1994-1998 (zusammen 51 Prozent der Werte) am stärksten besetzt. Der Datenanfall geht bei den Industriechemikalien ab 1996 gegenüber den Vorjahren deutlich zurück, während er bei den Pflanzenbehandlungsmitteln in den Jahren 1994 bis 2003 bei jährlichen Schwankungen und einem Maximum in 1997 doch in ähnlicher Größenordnung bleibt. Die zeitlichen Untersuchungsschwerpunkte fallen bei beiden Parameter-Gruppen also etwas auseinander. Die Industriechemikalien wurden hauptsächlich in der ersten Hälfte, die PBSM dagegen hauptsächlich in der zweiten Hälfte der 90er Jahre untersucht.

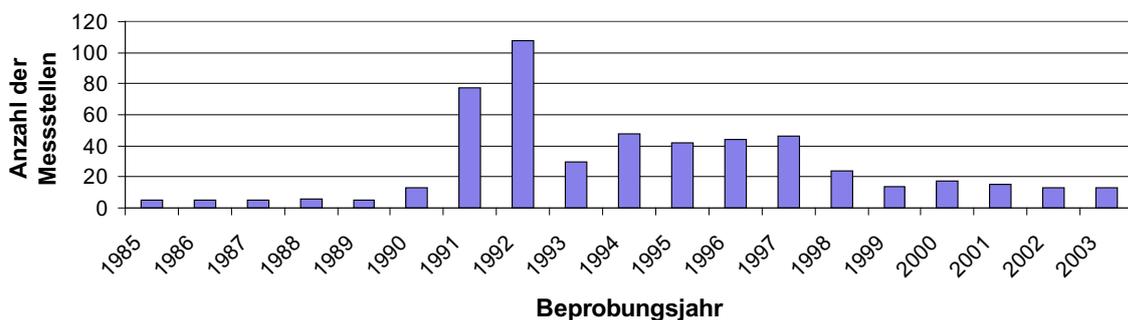


Abb. 1.4: Anzahl der Messstellen nach Beprobungsjahren

Der starke Anstieg im Datenbestand ab 1991 wird nicht nur durch die Zunahme der untersuchten Parameter ausgelöst, er geht auch auf die ab 1991 sprunghaft gewachsene Zahl der eingeschalteten Messstellen zurück (Abb. I.4). Ihre Zahl versechsfacht sich von 1990 (13) auf 1991 (77). Sie erreicht 1992 mit 107 Messstellen das Maximum. 1985 bis 1989 wurden nur 5 bis 6, von 1993 bis 1998 zwischen 24 und 48 und ab 1999 zwischen 17 und 13 Messorte im Rahmen der Untersuchungsprogramme eingeschaltet.

## 1.4 Gewässer und Messstellen

Während des Untersuchungszeitraums von 1985 bis 2003 wurden Stoffkonzentrationen in 36 Fließgewässern an 172 Messstellen gemessen. Die Zuordnung der einzelnen Gewässer zu den Bearbeitungsgebieten der Flussgebietseinheit Rhein ist aus Tab. I.2 ersichtlich. Angegeben werden außerdem die Anzahl der Messstellen pro Gewässer, die Anzahl der im jeweiligen Gewässer untersuchten Parameter, der Zeitraum, in dem dies der Fall war und wie viele Messwerte dabei anfielen.

**Tab. I.2: Untersuchte Gewässer nach Anzahl der Messstellen, der untersuchten Parameter, der Beprobungsjahre und der verfügbaren Messwerte**

| Bearbeitungsgebiet/<br>Gewässer       | Mess-<br>stel-<br>len | Anzahl der untersuchten<br>Parameter |      |        | Daten verfüg-<br>bar aus den<br>Jahren | Verfügbare<br>Mess-<br>werte |
|---------------------------------------|-----------------------|--------------------------------------|------|--------|--|------------------------------|
|                                       |                       | Ind.<br>Chem.                        | PBSM | Gesamt |  |                              |
| Rhein                                 | 3                     | 146                                  | 113  | 259    | 1988-2003                              | 32.617                       |
| <b>Bearbeitungsgebiet Oberrhein</b>   |                       |                                      |      |        |  |                              |
| Selz                                  | 16                    | 50                                   | 91   | 141    | 1991; 1997-2003                        | 5.948                        |
| Altrheingraben/ Meerwasser            | 3                     | 38                                   | 18   | 56     | 1992                                   | 288                          |
| Seegraben                             | 2                     | 38                                   | 18   | 56     | 1992                                   | 207                          |
| Seebach und Zuläufe                   | 11                    | 38                                   | 18   | 56     | 1992                                   | 968                          |
| Isenach/Altrheinkanal                 | 9                     | 49                                   | 34   | 83     | 1990-1992                              | 1.143                        |
| Isenach-Zuläufe                       | 3                     | 49                                   | 34   | 83     | 1990-1992                              | 286                          |
| Wies-Lauter                           | 1                     | 19                                   | 21   | 40     | 1991-1992;<br>1994-1998                | 272                          |
| <b>Bearbeitungsgebiet Mittelrhein</b> |                       |                                      |      |        |  |                              |
| Wied                                  | 1                     | 19                                   | 21   | 40     | 1991-1997                              | 429                          |
| Lahn                                  | 7                     | 60                                   | 27   | 87     | 1985-1988;<br>1993-2003                | 15.091                       |
| Aar                                   | 2                     | 38                                   | 2    | 40     | 1993-1997                              | 2.514                        |
| Gelbach                               | 3                     | 38                                   | 2    | 40     | 1992-1996                              | 2.293                        |
| Dörsbach                              | 1                     | 38                                   | 2    | 40     | 1993-1997                              | 1.250                        |
| Mühlbach                              | 2                     | 38                                   | 2    | 40     | 1993-1997                              | 2.448                        |
| Ahr                                   | 1                     | 19                                   | 17   | 36     | 1991-1997                              | 322                          |
| Nette                                 | 15                    | 55                                   | 33   | 88     | 1992                                   | 1.932                        |
| Nitzbach                              | 2                     | 49                                   | 17   | 66     | 1992                                   | 186                          |
| Kruffer Bach                          | 2                     | 38                                   | 2    | 40     | 1992                                   | 160                          |
| Nahe                                  | 5                     | 129                                  | 73   | 202    | 1993-2003                              | 10.444                       |
| Wiesbach                              | 12                    | 54                                   | 35   | 89     | 1991-1992;<br>1994-2003                | 2.697                        |
| Erbach                                | 2                     | 48                                   | 17   | 65     | 1991-1992                              | 226                          |

| Bearbeitungsgebiet/<br>Gewässer       | Mess-<br>stel-<br>len | Anzahl der untersuchten<br>Parameter |      |        | Daten verfüg-<br>bar aus den<br>Jahren | Verfü-<br>gare<br>Mess-<br>werte |
|---------------------------------------|-----------------------|--------------------------------------|------|--------|--|----------------------------------|
|                                       |                       | Ind.<br>Chem.                        | PBSM | Gesamt |  |                                  |
| Guldenbach und Zuläufe                | 14                    | 43                                   | 2    | 45     | 1991-1992;<br>1994-1998                | 3.409                            |
| Simmerbach                            | 1                     | 43                                   | 2    | 45     | 1994-1998                              | 821                              |
| Appelbach                             | 1                     | 42                                   | 2    | 44     | 1994-1998                              | 872                              |
| Alsenz                                | 16                    | 43                                   | 2    | 45     | 1992; 1994-1998                        | 1.992                            |
| Glan                                  | 2                     | 43                                   | 2    | 45     | 1993-1998                              | 1.661                            |
| Lauter (Glan)                         | 18                    | 60                                   | 17   | 77     | 1991-1992                              | 3.469                            |
| <b>Bearbeitungsgebiet Mosel/Saar</b>  |                       |                                      |      |        |  |                                  |
| Mosel                                 | 5                     | 118                                  | 89   | 207    | 1985-2003                              | 18.960                           |
| Lieser                                | 1                     | -                                    | 15   | 15     | 1996-1997                              | 168                              |
| Kyll                                  | 2                     | 19                                   | 25   | 44     | 1991-1997                              | 437                              |
| Our                                   | 1                     | 19                                   | 17   | 36     | 1991-1997                              | 333                              |
| Sauer                                 | 2                     | 3                                    | 15   | 18     | 1996-1997                              | 416                              |
| Saar                                  | 1                     | 116                                  | 60   | 176    | 1985-2003                              | 6.828                            |
| Schwarzbach                           | 1                     | 19                                   | 21   | 40     | 1991-1992; 1994-<br>1996; 1998         | 263                              |
| <b>Bearbeitungsgebiet Niederrhein</b> |                       |                                      |      |        |  |                                  |
| Sieg                                  | 3                     | 19                                   | 21   | 40     | 1993-1997                              | 674                              |
| Nister                                | 1                     | 19                                   | 21   | 40     | 1992-1997                              | 299                              |
|                                       |                       |                                      |      |        |  |                                  |
| Gesamt                                | 172                   | 173                                  | 157  | 330    | 1985-2003                              | 122.323                          |

### Unterschiedliche Intensität der Untersuchung der einzelnen Gewässer

Tab. I.2 läßt die unterschiedliche Beprobungsdauer für die einzelnen Fließgewässer erkennen. Sie liegt zwischen einem und 19 Jahren. Die Anzahl der Messstellen pro Gewässer variiert stark zwischen einer und maximal 18 Messstellen an der Lauter/Glan. (Die Daten werden in Kap. 3 für die einzelnen Messstellen noch näher aufgeschlüsselt; vgl. Tab. III. 1).

Rund drei Viertel der insgesamt 122.323 Messwerte stammen aus sechs Gewässern mit jeweils mehr als 5.000 Messwerten. An der Spitze steht der Rhein, es folgen die Mosel, die Lahn, die Nahe, die Saar und die Selz. Dies sind i.d.R. auch die Gewässer mit den längsten Beprobungszeiten für einzelne Messstellen. Sie liegen zwischen 19 Jahren (Mosel, 154 Palzem und 153 Koblenz; Saar, Kanzem) und 8 Jahren (Selz, Ingelheim).

Die Anzahl der untersuchten Parameter unterscheidet sich bei den einzelnen Gewässern (und Messstellen) ebenfalls deutlich (Tab. I.2). Sie reicht von 15 (Lieser) bis zu 259 (Rhein). Zu den Gewässern mit breiter Parameter-Palette von über 100 Stoffen gehören neben dem Rhein die Mosel (207), die Nahe (202), die Saar (176) und die Selz (141). Weitere 11 Gewässer wurden auf zwischen 50 und 99 Parameter beprobt.

Bei den meisten Gewässern wurden beide Stoffgruppen Industriechemikalien und PBSM – wenn auch in unterschiedlichem Ausmaß – untersucht. Bei neun der (kleineren) Gewässer des Bearbeitungsgebiets Mittelrhein beschränkte sich die Parameter-Palette mit geringfügiger Ausnahme<sup>3</sup> auf

<sup>3</sup> In diesen Gewässern wurden aus der PBSM-Gruppe nur 1,3-Dichlorpropen-trans und -cis erfasst (Nematizide).

Industriechemikalien (Aar, Gelbach, Dörsbach, Mühlbach, Krufter Bach, Simmerbach, Appelbach, Alsenz und Glan). In der Lieser wurden nur PBSM-Konzentrationen gemessen. Dies gilt mit Ausnahme von drei Komplexbildnern auch für die Sauer.

### Messstellen nach Bearbeitungsgebieten

Die Verteilung der 172 Messstellen nach Bearbeitungsgebieten mit Untergliederung nach längerfristig beprobten Messstellen und Messstellen mit über 1.000 Messwerten zeigt Tab. I.3.

**Tab. I.3: Messstellen nach Bearbeitungsgebieten, Beprobungsjahren und Wertezahl**

| Bearbeitungsgebiete | Messstellen insgesamt |                |                | Messstellen mit 7 und mehr Beprobungsjahren |                |                | Messstellen mit 1.000 und mehr Werten |                |                |
|---------------------|-----------------------|----------------|----------------|---|----------------|----------------|---------------------------------------|----------------|----------------|
|                     | Messstellen           | Wertezahl abs. | Wertezahl in % | Messstellen                                 | Wertezahl abs. | Wertezahl in % | Messstellen                           | Wertezahl abs. | Wertezahl in % |
| Rhein               | 3                     | 32.617         | 26,7           | 2   | 32.054         | 37,5           | 2                                     | 32.054         | 31,0           |
| Oberrhein           | 45                    | 9.112          | 7,4            | 2   | 5.646          | 6,6            | 1                                     | 5.374          | 5,2            |
| Mittelrhein         | 107                   | 52.216         | 42,7           | 10  | 21.640         | 25,3           | 20                                    | 40.734         | 39,3           |
| Mosel/Saar          | 13                    | 27.405         | 22,4           | 7   | 26.048         | 30,5           | 5                                     | 25.384         | 24,5           |
| Niederrhein         | 4                     | 973            | 0,8            | -   | -              | -              | -                                     | -              | -              |
| Gesamt              | 172                   | 122.323        | 100,0          | 21  | 85.388         | 100,0          | 28                                    | 103.546        | 100,0          |

Die bereits erwähnten Unterschiede bei Beprobungsdauer und Anzahl der erfassten Parameter sowie bei der Anzahl der Messstellen pro Gewässer (vgl. Tab. I.2) drücken sich auch in der Verteilung der Messstellen und der Messbefunde nach Bearbeitungsgebieten aus. Die drei am Rhein gelegenen Messstellen liefern z.B. mehr als ein Viertel, die 45 Messstellen aus der Region Oberrhein (7 Gewässer) dagegen weniger als ein Zehntel der Messbefunde im vorliegenden Datenkollektiv. Auf 21 der 172 Messstellen (12,2 Prozent), an denen über sieben oder mehr Jahre Proben genommen wurden, entfallen 69,8 Prozent der Messwerte insgesamt. Von den hiermit z.T. identischen 28 Messstellen mit über 1.000 Messwerten (16,3 Prozent) stammen 84,6 Prozent aller Messwerte. Die Masse der Daten wurde also an einer vergleichsweise kleinen Zahl langfristig beprobter Messstellen gewonnen (vgl. auch Tab. III.1).

### Messstellen nach Stoffgruppen

Betrachtet werden die Messstellen unter dem Gesichtspunkt, wo nur Industriechemikalien, wo nur PBSM und wo beide Stoffgruppen untersucht wurden (vgl. Tab. I.4).

Bei 110 oder annähernd zwei Drittel der Messstellen wurden ausschließlich Industriechemikalien erfasst. Umgekehrt liegen von 6 Messstellen (3,5 Prozent) ausnahmslos PBSM-Konzentrationen vor. 56 Messstellen lieferten Konzentrationsdaten für beide Stoffgruppen.

Zusammengefasst: Während bei fast allen Messstellen Konzentrationsdaten für Industrie-Chemikalien gewonnen wurden, gilt dies nur für 62 Probenahmestellen hinsichtlich der PBSM – etwas mehr als ein Drittel der Messstellen (vgl. im einzelnen Tab. III.1, wo die Messstellen entsprechend gekennzeichnet sind). Dieser Unterschied ist nicht primär darauf zurückzuführen, dass eine Reihe von Gewässern überhaupt nicht auf PBSM beprobt wurden (s.o.), sondern mehr darauf, dass in den meisten Gewässern nur an einem Teil der Probenahmestellen neben Konzentrationsdaten für Industriechemikalien auch PBSM-Werte erhoben wurden.

**Tab. I.4: Messstellen nach Stoffgruppen und Parameterzahl**

| Nr. | Messstellen   | Parameter-Zahl | Parameter-Anteil in % |
|-----|---|----------------|-----------------------|
| 1   | Messstellen insgesamt   | 172            | 100,0                 |
| 1a  | - nur auf Industriechemikalien beprobte Messstellen             | 110            | 63,9                  |
| 1b  | - nur auf PBSM beprobte Messstellen                             | 6              | 3,5                   |
| 1c  | - auf Industriechemikalien und PBSM beprobte Messstellen        | 56             | 32,6                  |
| 2   | auf Industriechemikalien beprobte Messstellen (Summe 1a und 1c) | 166            | 96,5                  |
| 3   | auf PBSM beprobte Messstellen (Summe 1b und 1 c)                | 62             | 36,0                  |

## 1.5 Messstellen und Parameter nach Beprobungsdauer

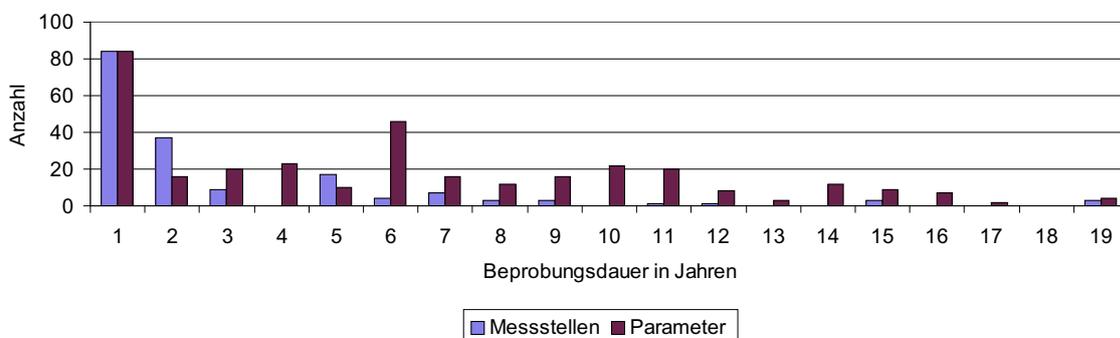
Für jeweils 84 der 330 Parameter bzw. 172 Messstellen liegen nur aus einem Jahr Daten vor, für weitere 16 Parameter bzw. 37 Messstellen aus maximal zwei Jahren. Das sind zusammen 70 Prozent der Messstellen und 30 Prozent der Parameter. Dieser hohe Anteil verweist auf das große Gewicht der orientierenden Messungen im Rahmen der Untersuchungsprogramme. Dieses Gewicht findet in der Zahl der Messwerte keinen entsprechenden Ausdruck, da die kurzfristigen orientierenden Messungen nur einen kleinen Anteil an Messdaten zum Gesamtergebnis beisteuern.

**Tab. I.5: Messstellen und Parameter nach Beprobungsdauer**

| Beprobungsdauer (Jahre)          | 1  | 2  | 3  | 4  | 5  | 6  | 7  | 8  | 9  | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 | 18 | 19 |
|----------------------------------|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|
| Messstellen nach Beprobungsdauer | 84 | 37 | 9  | -  | 17 | 4  | 7  | 3  | 3  | -  | 1  | 1  | -  | -  | 3  | -  | -  | -  | 3  |
| Parameter nach Beprobungsdauer   | 84 | 16 | 20 | 23 | 10 | 46 | 16 | 12 | 16 | 22 | 20 | 8  | 3  | 12 | 9  | 7  | 2  | -  | 4  |

Anmerkung: Zwischen Messstellen- und Parameterzahl liegt hinsichtlich der Beprobungsdauer keine direkte Kopplung vor. Z.B. wurde keine Messstelle nur 4 Jahre beprobt, wohl aber 23 Parameter.

Für mehr als die Hälfte der Messstellen (51,2 Prozent) und für drei Viertel der Parameter (74,5 Prozent) liegen Daten aus mehr als einem Jahr, für annähernd 23 Prozent der Messstellen (39 von 172) und über 56 Prozent der Parameter (187 von 330) aus mehr als fünf Jahren vor (vgl. Tab. I.5 und Abb. I.5).

**Abb. I.5: Messstellen und Parameter nach Beprobungsdauer**

## 1.6 Parameter nach Anzahl der beprobten Gewässer

Tab. I.6 und die zugehörige Abb. I.6 geben Aufschluss über die Verteilung der Parameter-Zahl nach beprobten Gewässern.

Über ein Viertel der Parameter wurde nur in einem Gewässer untersucht, darunter knapp 18 Prozent der Industriechemikalien und über ein Drittel der PBSM. In 58 Fällen (17 PBSM und 31 Industriechemikalien) war der beprobte Fluss der Rhein, in 25 bzw. 2 Fällen (nur PBSM) die Selz bzw. die Nahe.

In Tab. I.6 sind die stärker besetzten Gewässerzahlen (mit mehr als 5 Prozent der Industriechemikalien bzw. PBSM) hervorgehoben, die auch in Abb. I.6 auffallen. 30 Prozent aller Parameter wurden in 4 Gewässern, 5 Prozent in 9 Gewässern und 9 Prozent in 26 Gewässern untersucht, wobei letztere Gruppe im wesentlichen Industriechemikalien betrifft.

Zusammengefasst: Für 210 der 330 Parameter liegen Daten aus max. vier der 36 Gewässer vor (63,7 Prozent). Umgekehrt wurde ein Viertel der Parameter in mehr als zehn Gewässern untersucht (25,6 Prozent) und über zehn Prozent in 25 und mehr Flüssen.

**Tab. I.6: Parameter nach Anzahl der beprobten Gewässer**

| Anzahl beprobter Gewässer | Parameter  |      |        |            |       |        |
|---------------------------|------------|------|--------|------------|-------|--------|
|                           | abs.       |      |        | in %       |       |        |
|                           | Ind. Chem. | PBSM | Gesamt | Ind. Chem. | PBSM  | Gesamt |
| 1                         | 31         | 54   | 85     | 17,9       | 34,4  | 25,8   |
| 2                         | 3          | 12   | 15     | 1,7        | 7,6   | 4,6    |
| 3                         | -          | 11   | 11     | -          | 7,0   | 3,3    |
| 4                         | 69         | 30   | 99     | 39,9       | 19,1  | 30,0   |
| 5                         |            | 3    | 3      | -          | 1,9   | 0,9    |
| 6                         | 1          | 3    | 4      | 0,6        | 1,9   | 1,2    |
| 8                         | -          | 1    | 1      | -          | 0,6   | 0,3    |
| 9                         | 9          | 8    | 17     | 5,2        | 5,1   | 5,2    |
| 10                        | 8          | 2    | 10     | 4,6        | 1,3   | 3,0    |
| 11                        | 2          | 6    | 8      | 1,2        | 3,8   | 2,4    |
| 12                        | -          | 4    | 4      | -          | 2,5   | 1,2    |
| 13                        | 3          | 2    | 5      | 1,7        | 1,3   | 1,5    |
| 14                        | -          | 2    | 2      |            | 1,3   | 0,6    |
| 15                        | 6          | -    | 6      | 3,5        | -     | 1,8    |
| 17                        | -          | 5    | 5      | -          | 3,2   | 1,5    |
| 19                        | -          | 2    | 2      | -          | 1,3   | 0,6    |
| 20                        | -          | 1    | 1      | -          | 0,6   | 0,3    |
| 21                        | 3          | 1    | 4      | 1,7        | 0,6   | 1,2    |
| 22                        | -          | 1    | 1      | -          | 0,6   | 0,3    |
| 23                        | 6          | 2    | 8      | 3,5        | 1,3   | 2,4    |
| 24                        | -          | 5    | 5      | -          | 3,2   | 1,5    |
| 25                        | 3          | -    | 3      | 1,7        | -     | 0,9    |
| 26                        | 28         | 2    | 30     | 16,2       | 1,3   | 9,1    |
| 34                        | 1          | -    | 1      | 0,6        | -     | 0,3    |
| Gesamt (36)               | 173        | 157  | 330    | 100,0      | 100,0 | 100,0  |

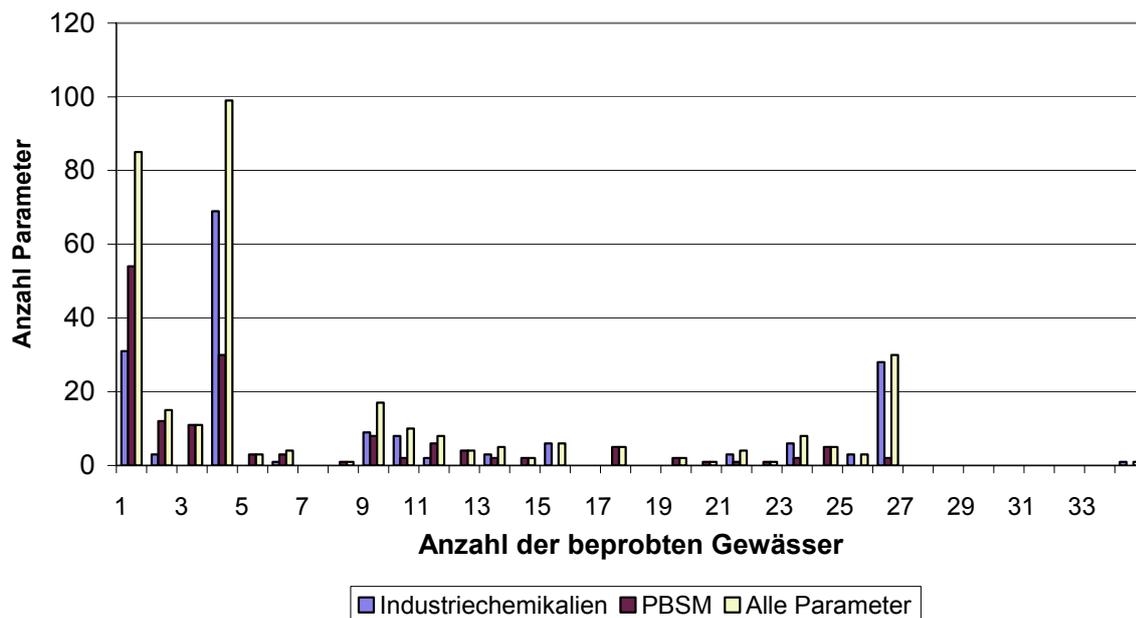


Abb. I.6: Parameter nach Anzahl der beprobten Gewässer

## 1.7 Probearten

Ausgewertet wurden sowohl Stichproben (Einzelmessungen) wie 14-Tage-Mischproben und 28-Tage-Mischproben.

Mischproben erfassen diskontinuierliche Stoffeinträge verständlicherweise mit größerer Sicherheit als Einzelproben. In Mischproben liegen bei unregelmäßig erfolgenden Stoffeinträgen die Konzentrationsmittelwerte i.d.R. deutlich über jenen der Einzelproben (vgl. LfW 2004). Die Probenahmeart hat sich insofern auch an der (zu vermutenden) Art des Stoffeintrages in die Gewässer auszurichten. Orientierende Messungen operieren dagegen normalerweise mit Stichproben. Bei PBSM ist entsprechend der saisonalen Anwendung mit diskontinuierlichen Stoffeinträgen zu rechnen, bei Industriechemikalien, die nicht aus Chargenbetrieb von Produktionsstätten mit entsprechend unregelmäßiger Stoßbelastung stammen, eher mit kontinuierlichen Belastungen.

Tab. I.7: Messwerte nach Stoffgruppen und Probearten

| Probenarten          | Industriechemikalien |       | PBSM   |       | Alle Parameter |       |
|----------------------|----------------------|-------|--------|-------|----------------|-------|
|                      | abs.                 | in %  | abs.   | in %  | abs.           | in %  |
| 1 (Stichprobe)       | 58.241               | 79,4  | 20.685 | 42,3  | 78.926         | 64,5  |
| 7 (14-d-Mischprobe)  | 15.065               | 20,5  | 27.553 | 56,3  | 42.618         | 34,8  |
| 20 (28-d-Mischprobe) | 69                   | 0,1   | 710    | 1,4   | 779            | 0,6   |
| Insgesamt            | 73.375               | 100,0 | 48.948 | 100,0 | 122.323        | 100,0 |

Nach Stich- und Mischproben gerechnet wurden annähernd zwei Drittel der Messbefunde (64,5 Prozent) als Stichproben gewonnen und etwas mehr als ein Drittel als Mischproben (Tab. I.7). Der Unterschied nach Stoffgruppen ist ausgeprägt: Bei den PBSM dominieren die Mischproben (56 Prozent), bei den Industriechemikalien die Stichproben (über 79 Prozent).

Tab. I.8: Messwerte nach Stoff- und Parametergruppen und Probenarten

| Stoff-/Parametergruppen               | Messwerte insgesamt | Messwerte nach Probenart in % |                     |                      |
|---------------------------------------|---------------------|-------------------------------|---------------------|----------------------|
|                                       |                     | 1 (Stichprobe)                | 7 (14-d-Mischprobe) | 20 (28-d-Mischprobe) |
| 01 Aliphatische HKW                   | 27.754              | 79,6                          | 2,4                 | 0,04                 |
| 02 Aromatische KW                     | 8.593               | 97,1                          | 2,8                 | 0,1                  |
| 03 Aromatische CKW                    | 9.856               | 78,3                          | 21,7                | 0,04                 |
| 04 Polyzyklische aromatische KW (PAK) | 2.589               | 77,5                          | 21,9                | 0,6                  |
| 05 Polychlorierte Biphenyle (PCB)     | 280                 | 100,0                         | -                   | -                    |
| 06 Nitroaromaten                      | 4.682               | 33,0                          | 66,9                | 0,02                 |
| 07 Chlorphenole                       | 314                 | 100,0                         | -                   | -                    |
| 08 Komplexbildner                     | 4.849               | 46,0                          | 53,9                | 0,06                 |
| 09 Aniline                            | 5.380               | 16,4                          | 83,6                | -                    |
| 10 Nitromoschusverbindungen           | 1.853               | 90,5                          | 8,2                 | 1,3                  |
| 11 Phosphorsäureester                 | 45                  | 100,0                         | -                   | -                    |
| 12 Sonstige org. Verbindungen         | 7.180               | 85,1                          | 14,8                | 0,06                 |
| <b>01-12 Industriechemikalien</b>     | <b>73.375</b>       | <b>79,4</b>                   | <b>20,5</b>         | <b>0,1</b>           |
| 13 Fungizide                          | 3.268               | 12,5                          | 84,0                | 3,6                  |
| 14 Herbizide                          | 36.175              | 37,4                          | 61,1                | 1,5                  |
| 15 Insektizide                        | 7.460               | 63,1                          | 36,0                | 0,8                  |
| 16 Nematizide                         | 1.938               | 99,4                          | 0,6                 | -                    |
| 17 Wachstumsregulatoren               | 107                 | 100,0                         | -                   | -                    |
| <b>13-17 PBSM</b>                     | <b>48.948</b>       | <b>42,3</b>                   | <b>56,3</b>         | <b>1,4</b>           |
| Gesamt                                | 122.323             | 64,5                          | 34,8                | 0,6                  |

Dabei sind, wie die Aufschlüsselung in Tab. I.8 ergibt, auch nach Parametergruppen deutliche Unterschiede festzustellen. Hauptsächlich Daten aus Mischproben liegen bei den Nitroaromaten, Komplexbildnern und Anilinen (Industriechemikalien) sowie bei Fungiziden und Herbiziden (PBSM) vor. Bei den Insektiziden macht der Anteil der aus Mischproben stammenden Messwerte dagegen nur ein Drittel aus.

## 2 Räumliche Übersicht – die untersuchten Gewässer

Insgesamt liegen Konzentrationsdaten aus 36 Fließgewässern vor, die zu den rheinland-pfälzischen Bearbeitungsgebieten der Flussgebietseinheit Rhein gehören. Die Gewässer werden unter naturräumlichen, strukturellen und Nutzungsgesichtspunkten kurz charakterisiert, wobei auch ihre ökologisch aussagekräftige Einstufung nach biologischer Gewässergüte gemäß „Gütebericht 2000“ (MUFRhIPf 2000) herangezogen wird.

### 2.1 Die Flussgebietseinheit Rhein und ihre Bearbeitungsgebiete in Rheinland-Pfalz

Das rheinland-pfälzische Gewässernetz ist nahezu vollständig auf den Rhein hin orientiert, der als alleiniger Vorfluter das Land auf einer Länge von knapp 285 km durchfließt. Die wichtigsten Nebenflüsse – Nahe, Lahn, Mosel, Saar, Wied und Ahr – haben mit ihren Zuläufen ein umfangreiches Gewässernetz ausgebildet. Die Oberflächengewässer von Rheinland-Pfalz gehören mit einer Gesamtlänge von rd. 20.000 km entsprechend der Zuordnung der Europäischen Wasserrahmenrichtlinie zur Flussgebietseinheit Rhein.<sup>1</sup>

Die Lage der Messstellen/Gewässer ist der Übersichtskarte „Messstellen chemischer Untersuchungsprogramme in rheinland-pfälzischen Fließgewässern“ zu entnehmen.

Eine Karte mit höherer Auflösung und unterlegter Landnutzung befindet sich auf der Daten-CD.

Die Flussgebietseinheit Rhein ist unter Berücksichtigung der naturräumlichen (geografischen, hydrologischen, geologischen) Gegebenheiten in insgesamt neun Bearbeitungsgebiete aufgeteilt worden. Vier dieser Bearbeitungsgebiete betreffen Territorien des Bundeslandes Rheinland-Pfalz. Es sind dies die Bearbeitungsgebiete Oberrhein, Mittelrhein, Mosel/Saar und Niederrhein. An dieser Einteilung orientiert sich auch die regionale Zuordnung der Gewässer und Messstellen, über die im Rahmen der vorliegenden Untersuchung berichtet wird. Die den Hauptstrom der Flussgebietseinheit, den Rhein, betreffenden Messstellen bei Mainz (Messstation Mainz, Leitung 1 und Messstation Mainz, insgesamt) sowie weiter flussabwärts bei Koblenz (Koblenz/Rhein [BFG]) werden abweichend von dieser Einteilung nicht den jeweiligen Bearbeitungsgebieten zugeordnet, sondern separat aufgeführt, um der Bedeutung des Hauptstromes mit seinen Besonderheiten (zahlreiche große und kleine Zuläufe; hohe Wasserführung und damit starker Verdünnungseffekt; Vorfluter bedeutender Industriestandorte; hohes Schiffsaufkommen) gerecht zu werden.

Die Bearbeitungsgebiete Oberrhein, Mittelrhein und Mosel/Saar umfassen Flächen zwischen 4.000 und 8.000 km<sup>2</sup>. Demgegenüber entfällt auf das Bearbeitungsgebiet Niederrhein mit einer Fläche von knapp 700 km<sup>2</sup> nur ein verhältnismäßig kleiner nordöstlicher Zipfel von Rheinland-Pfalz mit der Sieg als Hauptgewässer.

<sup>1</sup> Die Europäische Wasserrahmenrichtlinie (WRRL: 2000/60/EG), die am 22.12. 2000 in Kraft getreten ist, dient dem Ziel, in Europa bis 2015 einheitlich und die Regionen übergreifend einen guten Zustand aller Oberflächengewässer und des Grundwassers zu erreichen. Sie fordert von den Mitgliedstaaten, die Gewässerbewirtschaftung zukünftig nicht mehr an Verwaltungsgrenzen zu orientieren, sondern innerhalb von hydrologischen Grenzen von Flussgebietseinheiten vorzunehmen.

### Messstellen chemischer Untersuchungsprogramme in rheinland-pfälzischen Fließgewässern



## 2.2 Räumliche Übersicht: Rhein

Die gesamte Landesfläche von Rheinland-Pfalz (19.853 km<sup>2</sup>) zählt zum Einzugsgebiet des Rheins. Der Rhein von der südlichen Landesgrenze bis Bingen rechnet zum nördlichen Oberrheingebiet, von Bingen bis zur nördlichen Landesgrenze zum Mittelrhein. Die beiden Messstationen bei Mainz<sup>2</sup> gehören damit zum Bearbeitungsgebiet Oberrhein, die Messstelle Koblenz/Rhein (BFG) zum Bearbeitungsgebiet Mittelrhein. Sie werden hier jedoch gesondert betrachtet (Übersicht II.1).

### Übersicht II.1: Rhein

| Gewässer                                | Rhein   |
|---|---|
| Länge in Rheinland-Pfalz                | 285 km  |
| Messstellen                             | 3 (Meßstation Mainz, Leitung 1; Meßstation Mainz, insgesamt; Koblenz/Rhein [BFG])   |
| Messwerte insgesamt                     | 32.617  |
| 2 Messstellen mit Langfristuntersuchung | Meßstation Mainz, Leitung 1 (1989-2003);<br>Meßstation Mainz, insgesamt (1988-1997) |

Zus. nach: Tab. I.2, I.3 und MUF RLP 2004

Der Rhein ist nicht nur die am stärksten befahrene Binnenschiffahrtsstraße Europas, sondern auch Vorfluter zahlreicher industrieller, insbesondere chemischer Produktionsstätten am Oberrhein, darunter des größten industriellen Einleiterbetriebes des Landes in Ludwigshafen. Der bei Mainz in den Rhein mündende Main führt ebenfalls eine beachtliche Fracht von (behandelten) Industrieabwässern u.a. aus den an seinem Unterlauf gelegenen Chemiestandorten bei Offenbach und Frankfurt/Main mit sich. Die Phase der stärksten Verschmutzung des Rheins reichte ausweislich der Gewässergüteuntersuchungen von Anfang bis Mitte der 70er Jahre. Seitdem hat sich dank intensiverer Abwasserbehandlung seine Gewässergüte deutlich verbessert. Der rheinland-pfälzische Rhein wird im Gütebericht 2000 (MUF RLP 2000) durchgängig als mäßig belastet (Gewässergüteklasse II) eingestuft, mit Ausnahme eines kurzen, kritisch belasteten Abschnittes unterhalb von Ludwigshafen (Gewässergüteklasse III). Seine biologische Gewässergüte ist damit besser als die vieler seiner kleinen Zuläufe, insbesondere im südlichen Landesteil, was nicht zuletzt mit seinem hohen Wasserabfluss und dem damit verbundenen Verdünnungseffekt zusammenhängt (vgl. die Abflusswerte in Tab. II.1 am Schluss dieses Kapitels).

Der Messwerte-Anteil des Rhein am Messdatenskollektiv dieses Berichts liegt bei 26,7 Prozent.

## 2.3 Bearbeitungsgebiet Oberrhein

Das Bearbeitungsgebiet Oberrhein umfasst das Einzugsgebiet der dem Rhein zufließenden Gewässer des nördlichen Oberrheinischen Tieflandes (Rheinhausen), der Vorderpfalz und des Pfälzerwaldes bzw. der Haardt sowie der Vorhaardt (vgl. Übersicht II.2). Insbesondere Vorderpfalz, Vorhaardt und Rheinhausen sind Regionen mit hoher Siedlungsdichte, mit intensiver landwirtschaftlicher Nutzung bei hohem Anteil von Sonderkulturen (Gemüse, Obst, Wein) und mit zahlreichen industriellen Stand-

<sup>2</sup> Meßstation Mainz, Leitung 1: linksrheinisch; Messstation Mainz, insgesamt: Mischprobe von vier Probenahmstellen über die gesamte Breite des Rhein (vgl. Kap. 3, Anm. zu Tab. III.1 und Fußnote 2).

orten, unter denen Ludwigshafen hervorrägt. Die Flächennutzung ist stark zugunsten von Landwirtschaft und Siedlungsflächen verschoben, die Kläranlagendichte annähernd doppelt so hoch wie in den anderen Bearbeitungsgebieten. Der hohe Anteil von Landwirtschaft und Sonderkulturen bedingt auch einen starken Eintrag von Düngemitteln und PBSM.

### Übersicht II.2: Bearbeitungsgebiet Oberrhein

|  |   |  |
|--|---|--|
| 7 Gewässer mit zusammen 45 Messstellen             | Rheinhessen:<br>Selz (16) Seegraben (2)<br>Seebach und Zuläufe (11)                       | Pfälzerwald und Vorderpfalz:<br>Altrheingraben/Meerwasser (3);<br>Isenach/Altrheinkanal (9);<br>Isenach-Zuläufe (3); Wies-Lauter (1) |
| Messwerte insgesamt                                | 9.112   |  |
| 1 Messstelle mit Langfristuntersuchung             | Selz: Ingelheim (1991; 1997-2003).  |  |
| <b>Charakterisierung der Region:</b>               |   |  |
| Fläche in RP                                       | 4.164 km <sup>2</sup>   |  |
| Naturräumliche Gliederung                          | Nördliches Oberrheinisches Tiefland (Rheinhessen), Pfälzerwald/Haardtgebirge, Vorderpfalz |  |
| Oberflächenwasserkörper (Anz.)                     | 75  |  |
| Flächennutzung                                     | Wald: 35%; Landwirtschaft: 54%; Siedlungsfläche: 10%; Wasserfläche: 1%                    |  |
| Einwohnerdichte                                    | 360/km <sup>2</sup>   |  |
| Anz. Kläranlagen >2.000 EW und „Kläranlagendichte“ | 48; 1,15/100 km <sup>2</sup>  |  |
| Oberzentren/Verdichtungsräume                      | Mainz; Ludwigshafen   |  |
| Zielerreichung WRRL (Stand 2004) wahrscheinlich    | 14 von 67 OWK (21%)   |  |

Zus. nach: Tab. I.2, I.3 und MUF RLP 2004

Die Gewässer Rheinhessens, z.T. auch der Vorderpfalz liegen in einer vergleichsweise niederschlagsarmen Region (Regenschatten des Hunsrück) und sind daher eher abflussschwach. In der Rheinebene haben die Gewässer nur geringes Eigengefälle und als langsam fließende Flachlandgewässer ein eingeschränktes Selbstreinigungsvermögen.

Der hohe Nutzungsdruck führt in Verbindung mit den genannten naturräumlichen Bedingungen zu einer hohen Belastung der Gewässer der Oberrheinebene. Die Selz (Einzugsgebiet 375 km<sup>2</sup>), die für Ende der 1970er Jahre noch als „Abwasserkanal“ charakterisiert wird (MUF RLP 2000), hat sich in den zurückliegenden Jahrzehnten hinsichtlich ihrer Gewässergüte durch Kläranlagensanierung zwar deutlich verbessert, erreichte aber 1998 die Gewässergüteklasse II (mäßige Belastung) nur in wenigen Abschnitten und war im Ober- und Mittellauf überwiegend stark verschmutzt (Gewässergüteklasse III). Während die im Pfälzerwald entspringende Isenach im Oberlauf gute Wasserqualität aufweist, zeigt sie in der Ebene bei relativ hohem Anteil von behandeltem Abwasser kritische Belastung bis starke Verschmutzung (Güteklasse II-III und III), wozu auch Struktureffekte (Ausbau ab Lamsheim mit rechteckigen Betonprofilen und dadurch bedingte starke Minderung der Selbstreinigungsfähigkeit) beitragen. Hier konstatiert der Gewässergütebericht 2000: „Bei Starkregen gleicht die Isenach in diesem Bereich mit ihrem durch Mischwasserabschläge und Abschwemmungen aus landwirtschaftlichen Drainagen grauschwarzem, undurchsichtigen Wasser einem Abwasserkanal, der keinerlei öko-

logisch funktionsfähige Verbindung zu Ufer und Aue hat.“ Dagegen weist die Wies-Lauter, die im südlichen Pfälzerwald entspringt, als relativ abflussreicher Kleinfluss trotz vieler Zuläufe behandelten Abwassers nur eine geringe bzw. mäßige organische Belastung auf (Güteklassen I-II und II).

Gemessen an der biologischen Gewässergüte stellt bei landesweiter Betrachtung der südliche Teil von Rheinland-Pfalz – insbesondere die Vorderpfalz und Rheinhessen – den Belastungsschwerpunkt dar. Dies zeigt sich auch in der niedrigen Quote von 21 Prozent der Gewässer, für die gemäß der Bestandsaufnahme von 2004 als wahrscheinlich gilt, dass das Ziel der WRRL (Gewässergüte II) im vorgegebenen Zeitraum erreicht werden kann. In den anderen Bearbeitungsgebieten liegt diese Quote zwischen 52 und 69 Prozent.

Der Anteil der Messwerte aus dem Bearbeitungsgebiet Oberrhein am Messdatenkollektiv ist mit etwas weniger als 7,5 Prozent eher klein, wobei 4,9 Prozent auf die Selz entfallen.

## 2.4 Bearbeitungsgebiet Mittelrhein

Nach Zahl der Gewässer, der Messstellen und der Messwerte ist das Bearbeitungsgebiet Mittelrhein als das flächenmäßig größte Bearbeitungsgebiet der Flussgebietseinheit Rhein auch in dieser Untersuchung am stärksten vertreten.

### Übersicht II.3: Bearbeitungsgebiet Mittelrhein

|   |   |  |
|---|---|--|
| 19 Gewässer mit zusammen 107 Messstellen              | rechtsrheinisch:<br>Wied (1); Lahn (7); Aar (2),<br>Gelbach (3); Dörsbach (1);<br>Mühlbach (2)  | linksrheinisch:<br>Ahr (1); Nette (15); Nitzbach (2); Kruf-<br>ter Bach (2); Nahe (5); Erbach (2);<br>Guldenbach (14); Simmerbach (1);<br>Wiesbach (12); Appelbach (1); Alsenz<br>(16); Glan (2); Lauter/Glan (18) |
| Messwerte insgesamt                                   | 52.216  |  |
| 8 Messstellen mit Langfristunter-<br>suchung          | Lahn: 146 Diez, 147 Lahnstein (1985-1988; 1993-2003).<br>Nahe: Nahe Pegel Heimbach, Bhf (1994-003); 165 Nahbollenbach<br>(1994-2001); Nahe, Pegel Martinstein (1994-1998; 2002-2003);<br>163 Grolsheim (1993-2003).<br>Wiesbach: Wiesbach, unterh. Gensingen (1991-1992; 1994-2003);<br>Guldenbach: Guldenbach, Mündung (1991-1992; 1994-1998). |  |
| <b>Charakterisierung der Region:</b>                  |   |  |
| Fläche in RP  | 8.039 km <sup>2</sup>   |  |
| Naturräumliche Gliederung                             | Mittelrheintal/mittelrheinisches Becken; östl. Eifel; Westerwald,<br>Taunus, Lahntal; Hunsrück, nördl. Oberrhein. Tiefland, Saar-Nahe-<br>Berg- und Hügelland, Haardtgebirge  |  |
| Oberflächenwasserkörper (Anz.)                        | 126   |  |
| Flächennutzung  | Wald: 42%; Landwirtschaft: 51%; Siedlungsfläche: 6%; Wasserflä-<br>che: 1%  |  |
| Einwohnerdichte                                       | 200 E/km <sup>2</sup>   |  |
| Anz. Kläranlagen >2.000 EW und<br>„Kläranlagendichte“ | 61; 0,76/100 km <sup>2</sup>  |  |
| Oberzentren/Verdichtungsräume                         | Koblenz; Kaiserslautern   |  |
| Zielerreichung WRRL (Stand 2004)<br>wahrscheinlich    | 64 von 122 OWK (52%)  |  |

Zus. nach: Tab. I.2, I.3 und MUF RLP 2004

Zum Bearbeitungsgebiet gehören naturräumlich recht unterschiedliche Landschaften rechts und links des Rheins. Sie sind – neben Abschnitten des Mittelrheintals und des oberrheinischen Tieflandes – meist durch Mittelgebirge und Hügelländer geprägt (Westerwald, Taunus; östliche Eifel; Hunsrück, Saar-Nahe-Berg- und Hügelland), durch deren Tälern die Gewässer verlaufen. Das Gebiet umfasst gleichfalls Regionen mit intensiver Landwirtschaft (z.B. Neuwieder Becken; Maifeld) und Weinbau (Mittelrheintal, Ahrtal, Nahegebiet).

**Rechtsrheinisch** umfasst das Einzugsgebiet der Wied 765 km<sup>2</sup>, das der Lahn ca. 1.000 km<sup>2</sup> auf rheinland-pfälzischem Territorium. Die Wied ist weitgehend in Gewässergüteklasse II (mäßig belastet) eingestuft. Die Lahn, die in Rheinland-Pfalz durchgängig staugeregelt ist, weist deutliche Eutrophierungserscheinungen auf und hatte Ende der 1990er Jahre überwiegend Gewässergüte II-III (kritisch belastet). Die hier untersuchten kleineren Nebenflüsse der Lahn – Aar sowie Mühlbach, Gelbach und Dörsbach – waren nach der biologischen Gewässergüteklassifizierung teils nur mäßig belastet (Aar, Dörsbach), teils gering bis kritisch belastet (Gelbach, Mühlbach).

Das Einzugsgebiet der **linksrheinischen** Fließgewässer am Mittelrhein ist oft klein; am größten ist es bei der Ahr mit 900 km<sup>2</sup>. Im Ahrtal ab Altenahr wird Wein angebaut (größtes geschlossenes Rotweinanbaugebiet in Deutschland). Die Ahr zeigt eher geringe Belastungen, im Mündungsbereich bei Sinzig wegen ausstehender KA-Sanierung 1998 allerdings noch Gewässergüteklasse II-III (kritisch belastet), inzwischen jedoch verbessert nach Güteklasse II (Stand 2004). Ebenfalls eher gering belastet war 1998 der der Nette zulaufende Nitzbach, während Nette und Krufter Bach im landwirtschaftlich intensiv genutzten „Maifeld“ z.T. kritisch belastet sind.

Die Nahe, mit einem Einzugsgebiet von 4.066 km<sup>2</sup> das mit Abstand größte Fließgewässer dieses Bearbeitungsgebietes, ist ein schnellströmender Mittelgebirgsfluss, der eine Vielzahl von Nebengewässern aufnimmt. Sie wies 1998 fast durchgängig die Güteklasse II auf. Neubau und Sanierung zahlreicher Kläranlagen im Einzugsbereich der Nahe haben in den 1990er Jahren zur Verbesserung ihrer Gewässergüte beigetragen.

Die **linksseitigen**, aus dem Hunsrück der Nahe zufließenden Gewässer – im vorliegenden Datenmaterial enthalten sind Konzentrationswerte von Simmerbach, Erbach und Guldenbach – sind in der Regel weniger abwasserbelastet und weniger durch landwirtschaftliche Nutzung beeinflusst als die rechtsseitigen Nebengewässer. 1998 reichte die biologische Gewässergüte des Simmerbach von I bis II (unbelastet bis mäßig belastet), während der Oberlauf des Guldenbach aufgrund überlasteter und veralteter Kläranlagen noch kritisch belastet war, im weiteren Verlauf dann aber die Stufen I-II bzw. II erreichte.

Die **rechtsseitigen**, aus dem Glan-Alsenz-Bergland und dem rheinhessischen Hügelland kommenden Nahe-Zuflüsse – Glan, Lauter (Glan), Alsenz, Wiesbach, Appelbach – haben i.d.R. höhere Anteile behandelten Abwassers am Abfluss und entwässern z.T. intensiv landwirtschaftlich und für Weinbau genutztes Gebiet (Appelbach, Wiesbach). Ihre Gewässergüte wurde 1998 mit gering bis kritisch belastet (Wiesbach, Appelbach), gering bis mäßig belastet (Alsenz), mäßig bis kritisch belastet (Lauter/Glan) und abwechselnd mäßig bis kritisch belastet, im Oberlauf punktuell auch stark verschmutzt (Glan) angeben.

Der Messwertanteil des Bearbeitungsgebietes Mittelrhein am gesamten Datenmaterial beträgt 42,7 Prozent.

## 2.5 Bearbeitungsgebiet Mosel/Saar

Das Bearbeitungsgebiet Mosel/Saar steht flächenmäßig der Region Mittelrhein nur wenig nach. Das Gebiet erstreckt sich von Koblenz nach Südwesten und grenzt an Luxemburg, Belgien und das Saarland. Zum rheinland-pfälzischen Teil des Einzugsgebietes der Saar gehört auch der im Südwesten gelegene Einzugsbereich des Schwarzbachs im Saargau.

Bei den untersuchten Gewässern dominiert die Mosel mit einer Gesamtlänge auf rheinland-pfälzischem Gebiet von rd. 230 km und einem Einzugsbereich von ca. 9.500 km<sup>2</sup>. Die rheinland-pfälzische Fließstrecke der Saar bis zur Einmündung in die Mosel ist mit 27 km nur kurz. Abgesehen von der Saar wurden nur linksseitige Zuläufe der Mosel untersucht, darunter die Kyll, die mit 142 km zu den längsten Fließgewässern in Rheinland-Pfalz zählt, die Lieser (55 km Länge), die Our (78 km) und die Sauer (44 km).

Insgesamt besteht das Gebiet aus eher dünn besiedelten Räumen. Einwohner- und Kläranlagendichte sind geringer als im Mittelrhein- und Oberrheingebiet. Verdichtungsräume mit entsprechendem Abwasseraufkommen treten bei Trier, Koblenz, Zweibrücken, Pirmasens und Kaiserslautern auf. Von besonderem Belang für die Untersuchung ist das Moselgebiet bzw. Moseltal mit Weinanbau und entsprechendem Dünger- und PBSM-Einsatz. (MUF RLP 2004)

### Übersicht II.4: Bearbeitungsgebiet Mosel/Saar

|  |   |
|--|---|
| 7 Gewässer mit zusammen 13 Messstellen             | Mosel (5), Lieser (1), Kyll (2), Our (1), Sauer (2), Saar (1), Schwarzbach (1)  |
| Messwerte insgesamt                                | 27.405  |
| 5 Messstellen mit Langfristuntersuchung            | Mosel: 154 Palzem (1985-2003); 152 Detzem (1994-2003); Messstation Fankel (1996-2003; 153 Koblenz (1985-2003). Saar: Kanzem (1985-2003) |
| <b>Charakterisierung der Region:</b>               |   |
| Fläche in RP                                       | 6.981 km <sup>2</sup>   |
| Naturräumliche Gliederung                          | Mittelrhein. Becken, Osteifel, Moseltal, Westeifel, Gutland, Hunsrück, Pfälzer Wald/Hardtgebirge  |
| Oberflächenwasserkörper (Anz.)                     | 108   |
| Flächennutzung                                     | Wald: 43%; Landwirtschaft: 52%; Siedlungsfläche: 4%; Wasserfläche: 1%   |
| Einwohnerdichte                                    | 120 E/km <sup>2</sup>   |
| Anz. Kläranlagen >2.000 EW und „Kläranlagendichte“ | 47; 0,67/100 km <sup>2</sup>  |
| Oberzentren/Verdichtungsräume                      | Trier, Kaiserslautern, Koblenz  |
| Zielerreichung WRRl (Stand 2004) wahrscheinlich    | 75 von 108 OWK (69%)  |

Zus. nach: Tab. I.2, I.3 und MUF RLP 2004

Die Mosel ist ab Koblenz zur Schifffahrtsstraße ausgebaut und auf deutscher Seite seit 1964 voll staugeregelt. Ihre Fließgeschwindigkeit ist damit, wie dies auch für die ebenso staugeregelte Saar (und für die Lahn) gilt, stark herabgesetzt, so dass sie mit verminderter Selbstreinigungsfähigkeit und Neigung zur Eutrophierung eine „gewisse Zwitterstellung“ zwischen Fließ- und Stehgewässer (MUF RLP 2000) einnimmt.

Die Gewässergüte der Mosel hat sich in den 1990er Jahren jedoch deutlich verbessert, was mit belastungsmindernden Maßnahmen auch oberhalb der Landesgrenze (Saarland) in Zusammenhang gebracht wird. Bei der Einstufung ihrer Gewässergüte für 1998 wechselten sich (größere) Abschnitte der Güteklasse II (mäßig belastet) mit Güteklasse II-III (kritisch belastet) ab. Die aus der Eifel der Mosel linksseitig zufließenden Gewässer sind ihrer Gewässergüte nach in der Regel besser eingestuft – so die Lieser, die Kyll, die Our (jeweils wechselnd zwischen den Güteklassen I-II und II) – während die Gewässergüte der Sauer zwischen mäßig und kritisch belastet schwankte, was auf eine hohe Abwassergrundlast hindeutet.

Der Schwarzbach (Einzugsgebiet ca. 1.140 km<sup>2</sup>) entspringt im Pfälzerwald und ist im Oberlauf unbelastet. Er fließt dann bis zur Landesgrenze zum Saarland durch stärker besiedelte Regionen (Zweibrücken) und weist dort mäßige Belastung auf.

Das Bearbeitungsgebiet Mosel/Saar steuert 22,4 Prozent der Messwerte zum Datenkollektiv bei.

## 2.6 Bearbeitungsgebiet Niederrhein

Der kleine rheinland-pfälzische Teil des Bearbeitungsgebiets Niederrhein umfasst das Einzugsgebiet der mittleren Sieg (knapp 650 km<sup>2</sup>; Fließstrecke in Rheinland-Pfalz: 44 km) einschließlich Nebengewässer. In der vorliegenden Untersuchung liegen Konzentrationsdaten von drei Messstellen der Sieg und von einer Messstelle an der Nister vor.

Das Gebiet ist insgesamt eher dünn, im Norden etwas stärker besiedelt. Die Sieg, die Anfang der 90er Jahre im Oberlauf noch punktuell stark verschmutzt war (Güteklasse III), kann inzwischen durchgängig in Gewässergüteklasse II (mäßig belastet) eingestuft werden, was u.a. auf Kläranlagenausbau oberhalb der Landesgrenze zurückzuführen ist. Für die Nister wird im Mittel- und Unterlauf geringe bis mäßige Belastung berichtet; im Oberlauf bestand 1998 noch ein Bereich mit z.T. erheblichen Gewässergütedefiziten.

### Übersicht II.5: Bearbeitungsgebiet Niederrhein

|  |   |
|--|---|
| 2 Gewässer mit zusammen 4 Messstellen              | Sieg (3); Nister (1)                                |
| Messwerte insgesamt                                | 973   |
| <b>Charakterisierung der Region:</b>               |   |
| Fläche in RP                                       | 667 km <sup>2</sup>                                 |
| Naturräumliche Gliederung                          | Bergisch-sauerländisches Gebirge; Westerwald        |
| Oberflächenwasserkörper (Anz.)                     | 18  |
| Flächennutzung                                     | Wald: 50%; Landwirtschaft: 41%; Siedlungsfläche: 9% |
| Einwohnerdichte                                    | 220 E/km <sup>2</sup>                               |
| Anz. Kläranlagen >2.000 EW und „Kläranlagendichte“ | 4; 0,6/100 km <sup>2</sup>                          |
| Oberzentren/Verdichtungsräume                      | -   |
| Zielerreichung WRRL (Stand 2004) wahrscheinlich    | 10 von 18 OWK (56%)                                 |

Zus. nach: Tab. I.2, I.3 und MUF RLP 2004

Aus dem Bearbeitungsgebiet Niederrhein liegen mit weniger als 1.000 Messwerten nur 0,8 Prozent des gesamten Messdatenkollektivs vor.

## 2.7 Zusammenfassung

Der kurze Überblick macht deutlich, dass die untersuchten 36 Gewässer aus Rheinland-Pfalz sich in vieler Hinsicht unterscheiden. Dies gilt für ihre naturräumliche Einbettung, die industriell-landwirtschaftliche Nutzung der jeweiligen Region, Bevölkerungsdichte, Abwasseraufkommen und Entwicklung der abwassertechnischen Infrastruktur, die Größe und den Ausbau der Gewässer selbst u.a.m. Solche Faktoren sind bei der Beurteilung der Stoffkonzentrationen zu berücksichtigen. Hervorzuheben sind insbesondere

- die unterschiedliche Größe der Gewässer,
- die unterschiedlichen Gewässerstrukturen und
- der unterschiedliche Nutzungsdruck, dem sie unterliegen.

Ferner sind bei der Auswertung zu berücksichtigen

- die unterschiedliche Intensität der Gewässeruntersuchung in den einzelnen Bearbeitungsgebieten
- die Verbesserung der Abwasserreinigung im Untersuchungszeitraum.

### Unterschiedliche Gewässergröße

Die Wasserführung wirkt sich als Verdünnungsfaktor auf die relative Abwasserlast und die Konzentration von Spurenstoffen aus. Nimmt man den mittleren jährlichen Abfluss (MQ) als Kenngröße, so unterscheiden sich die untersuchten Gewässer in beachtlichem Maße. Der MQ des Rhein bei Mainz beträgt z.B. mehr als das 2.000-fache des MQ der Selz bei Oberingelheim, mehr als das 34-fache des MQ der Lahn bei Kalkofen und mehr als das 5-fache des MQ der Mosel bei Cochem (vgl. Tab. II.1).

**Tab. II.1: Mittlerer jährlicher Abfluss (MQ) ausgewählter Fließgewässer aus Rheinland-Pfalz**

| Gewässer (Pegel)     | MQ (m <sup>3</sup> /s) | Bezugsjahre |
|----------------------|------------------------|-------------|
| Rhein (Mainz)        | 1.600                  | 1931-2000   |
| Selz (Oberingelheim) | 0,742                  | 1975-2002   |
| Lahn (Kalkofen)      | 46,7                   | 1936-1999   |
| Ahr (Müsch)          | 3,36                   | 1973-1999   |
| Nahe (Grolsheim)     | 31,7                   | 1973-1999   |
| Mosel (Cochem)       | 314                    | 1931-1999   |
| Sauer (Bollendorf)   | 41,1                   | 1973-1999   |
| Sieg (Betzdorf)      | 15,2                   | 1973-1999   |

Zus. nach: MUF RLP 2004; LfW 2004.

### Unterschiedliche Gewässerstrukturen

Für Gewässergüte und Abbauvermögen der Gewässer für organische Belastungen sind strukturelle Faktoren von Bedeutung. Hier stehen schnellfließende Mittelgebirgsflüsse (Bsp. Nahe) neben vollgestauten Gewässern mit herabgesetzter Fließgeschwindigkeit (Mosel, Saar, Lahn), langsam fließenden Gewässern der Ebene (Rheinebene, Vorderpfalz) und solchen mit partiell künstlichem Gewässerbett (Isenach).

## Unterschiedlicher Nutzungsdruck

Neben dem Kläranlagenbesatz der Gewässer und ihrer relativen Abwasserlast aus kommunalen einschließlich verkehrsbedingten und industriell-gewerblichen Einleitungen betrifft dies besonders die landwirtschaftliche Nutzung des Einzugsgebiets wegen des damit verbundenen Einsatzes von PBSM.

Unter dem letztgenannten Gesichtspunkt sind mit Blick auf Rheinland-Pfalz besonders die klimatischen „Gunsträume“ für Landwirtschaft, Sonderkulturen sowie Obst- und Weinbau hervorzuheben, die für das Land eine besondere Rolle spielen (Fischer 1989). Hierzu zählen u.a. das oberrheinische Tiefland, die Vorderpfalz und das rheinhessische Tafelland einschl. der Ingelheimer Rheinebene; das Mittelrheintal, das Moseltal einschl. der Flachhänge an der Obermosel, das untere Saar-, Nahe- und Lahntal sowie das mittlere und untere Ahrtal. Insgesamt gesehen ist das Gebiet zwischen Rhein, Mosel und Saar das größte Rebenanbaugebiet Deutschlands mit mehr als zwei Dritteln des Reblandes der Bundesrepublik (vgl. Übers. II.6). Dabei sind die Engtal-Anbaugebiete im Norden von Rheinland-Pfalz (Steilhänge) von den südlichen, flächengrößeren Anbaugebieten in Flusstälern und im Hügelland zu unterscheiden.

### Übers. II.6: Die rheinland-pfälzischen Weinbaugebiete

| Weinanbaugebiet                      | Fläche/ha | Lage  |
|--------------------------------------|-----------|---|
| <b>Nördliche Engtal-Anbaugebiete</b> |           |   |
| Ahr                                  | 409       | Mittleres und unteres Ahrtal  |
| Mosel-Saar-Ruwer                     | 12.212    | Mosel- und Saartal sowie Seitentäler  |
| Mittelrhein                          | 762       | Rechtsrheinisch: Kaub bis Königswinter; Linksrheinisch: Trechtinghausen bis Koblenz.<br>Unteres Lahntal                 |
| <b>Südliche Anbaugebiete</b>         |           |   |
| Nahe                                 | 4487      | Nahetal; Nebentäler von Guldenbach, Glan, Alsenz u.a.   |
| Rheinhessen                          | 23.000    | Rheinhessisches Tafelland (Bereiche Bingen, Nierstein, Wonnegau)  |
| Rheinpfalz                           | 21.831    | Rheinebene und Vorhügelzone vor dem Pfälzerwald/Vorhaardt (Bereiche Mitteldeutsche Weinstraße und Südliche Weinstraße). |

(nach Fischer 1998)

## Untersuchungsintensität nach Bearbeitungsgebieten

In Tab. II.2 werden verschiedene Kenndaten der Bearbeitungsgebiete der Flussgebietseinheit Rhein (Fläche, vorhandene Oberflächenwasserkörper, größere Kläranlagen als Ausdruck der Nutzungsintensität) mit der Zahl der untersuchten Gewässer und der gewonnenen Messdaten verglichen (ohne die Rhein-Untersuchungen).

Danach wurde das Gebiet Mittelrhein vergleichsweise am intensivsten untersucht (untersuchte Gewässer pro Oberflächenwasserkörper; Messwerte pro Fläche; Messwerte im Verhältnis zur Zahl der Kläranlagen >2000 EW). Aus der Rubrik Messwerte/untersuchte Gewässer geht aber auch hervor, dass für die untersuchten Gewässer des Mosel/Saar-Gebiets im Vergleich zu den anderen Bearbeitungsgebieten (und ohne Berücksichtigung des Rheins) überdurchschnittlich viel Messwerte vorliegen.

**Tab. II.2: Kenndaten der Bearbeitungsgebiete und Intensität der Gewässeruntersuchung (ohne Rhein)**

| Bearbeitungsgebiete der Flussgebiets-einheit Rhein | Kenndaten              |     |             | Intensität der Gewässeruntersuchung |                  |                          |                  |                   |                        |
|--|------------------------|-----|-------------|-------------------------------------|------------------|--------------------------|------------------|-------------------|------------------------|
|  | Fläche/km <sup>2</sup> | OWK | KA >2000 EW | Untersuchte Gewässer                | Anzahl Messwerte | Untersuchte Gewässer/OWK | Messwerte/Fläche | Messwerte/KA-Zahl | Messwerte/unters. Gew. |
| Oberrhein  | 4.164                  | 75  | 48          | 7                                   | 9.112            | 0,09                     | 2,19             | 190               | 1.302                  |
| Mittelrhein  | 8.039                  | 126 | 61          | 19                                  | 52.216           | 0,15                     | 6,50             | 856               | 2.748                  |
| Mosel/Saar   | 6.981                  | 108 | 47          | 7                                   | 27.405           | 0,06                     | 3,93             | 583               | 3.915                  |
| Niederrhein  | 667                    | 18  | 4           | 2                                   | 973              | 0,1                      | 1,46             | 243               | 487                    |

OWK: Oberflächenwasserkörper; KA: Kläranlagen; EW: Einwohnerwerte. Zus. nach: Tab. I.2, I.3 und MUF RLP 2004

### Entwicklung der Abwasserreinigung im Untersuchungszeitraum

Für die Gewässerqualität kommt der Entwicklung der Abwasserreinigungssysteme eine ganz entscheidende Bedeutung zu. Hier hat sich im Untersuchungszeitraum eine Menge getan. Nach dem massiven Ausbau von Abwassersystemen in den 1970er Jahren – zuerst mit Konzentration auf die größeren Abwassereinleiter (Städte, Abwassergruppen, Industrieinleiter >50.000 EW), dann auch von kleineren Kläranlagen (5-50.000 EW) – lag der Anschlussgrad der Bevölkerung an Kläranlagen im Land Rheinland-Pfalz 1985 bei ca. 83 Prozent. Er erhöhte sich bis 1995 auf rd. 95 Prozent, bis 2004 auf 98 Prozent (MUF RLP 2005). Besonders in den 1990er Jahren stand die Modernisierung und Nachrüstung älterer Anlagen zur Nährstoffelimination im Vordergrund.

Die biologische Gewässergüte hat sich im Untersuchungszeitraum 1985-2003 insgesamt deutlich verbessert. Von den ca. 1.900 Messstellen des landesweiten Messnetzes erreichten Gewässergüteklasse II (mäßig belastet) und besser 1988 79 Prozent, 2000 86 Prozent und 2004 über 90 Prozent.

### 3 Messstellen-Übersicht

Tabelle III.1 enthält eine nach Bearbeitungsgebieten und Gewässern gegliederte Übersicht zu den 172 Messstellen, von denen die in dieser Studie ausgewerteten Gewässerproben aus den Jahren 1985–2003 stammen. Die Reihenfolge der Messstellen entspricht ihrer relativen Lage an den jeweiligen Gewässern.

**Tab. III.1: Messstellen nach Bearbeitungsgebieten, Gewässern, Anzahl der Werte und Messzeitraum**

| Gewässer/<br>Messstel-<br>lennummer | Messstellenbezeichnung                     | Ind. Chem. | PBSM | Werte/<br>Mess-<br>stelle | Messzeit-<br>raum   | Anz. d.<br>Bepro-<br>bungs-<br>Jahre | Werte/<br>Gewäs-<br>ser | Werte/<br>Bear-<br>bei-<br>tungs-<br>gebiet |
|-------------------------------------|--|------------|------|---------------------------|---------------------|--------------------------------------|-------------------------|---|
| <b>Rhein</b>                        |  |            |      |                           |                     |                                      | 32.617                  | 32.617                                      |
| 2511511600                          | Meßstation Mainz, Leitung 1                | x          | x    | 29.595                    | 1989-2003           | 15                                   |                         |   |
| 2511510500                          | Meßstation Mainz, insge-<br>samt           | x          | x    | 2.459                     | 1988-1997           | 10                                   |                         |   |
| 2599511100                          | Koblenz/Rhein (BFG)                        | x          | x    | 563                       | 2001                | 1                                    |                         |   |
| <b>Bearbeitungsgebiet Oberrhein</b> |  |            |      |                           |                     |                                      |                         | 9.112                                       |
| Selz                                |  |            |      |                           |                     |                                      | 5.948                   |   |
| 2521522300                          | Selzquelle bei Orbis                       | x          |      | 39                        | 1991                | 1                                    |                         |   |
| 2521521200                          | Weinheim vor Alzey                         | x          |      | 40                        | 1991                | 1                                    |                         |   |
| 2525510200                          | Alzey                                      | x          | x    | 27                        | 2000                | 1                                    |                         |   |
| 2523523100                          | Gau-Odernheim                              | x          |      | 40                        | 1991                | 1                                    |                         |   |
| 2523521000                          | Bei Framersheim nach KA<br>Alzey           | x          |      | 40                        | 1991                | 1                                    |                         |   |
| 2523522000                          | Nach KA Gau-Odernheim                      | x          |      | 40                        | 1991                | 1                                    |                         |   |
| 2525522800                          | Vor Hahnheim                               | x          |      | 40                        | 1991                | 1                                    |                         |   |
| 2525521700                          | Nach Hahnheim                              | x          |      | 40                        | 1991                | 1                                    |                         |   |
| 2521512000                          | Wahlheimer Hof                             | x          | x    | 27                        | 2000                | 1                                    |                         |   |
| 2521515000                          | Darmstadtsmühle                            | x          | x    | 54                        | 2000                | 1                                    |                         |   |
| 2527522500                          | Vor Nieder-Olm                             | x          |      | 40                        | 1991                | 1                                    |                         |   |
| 2527521400                          | Nach Nieder-Olm                            | x          |      | 40                        | 1991                | 1                                    |                         |   |
| 2521530200                          | Stadecken                                  | x          | x    | 27                        | 2000                | 1                                    |                         |   |
| 2529523300                          | Oberhalb Ingelheim, La-<br>yenmühle        | x          |      | 40                        | 1991                | 1                                    |                         |   |
| 2529522200                          | Ingelheim                                  | x          | x    | 5.374                     | 1991; 1997-<br>2003 | 8                                    |                         |   |
| 2529528800                          | Selz, Mündung                              | x          |      | 40                        | 1991                | 1                                    |                         |   |
| <b>Altrheingraben/Meerwasser</b>    |  |            |      |                           |                     |                                      | 288                     |   |
| 2395508000                          | 0361 Mündung in „Meer-<br>wasser“ bei Eich | x          |      | 80                        | 1992                | 1                                    |                         |   |
| 2395507000                          | Gimbsheim, Altrheingra-<br>ben bei Eich    | x          |      | 80                        | 1992                | 1                                    |                         |   |

| Gewässer/<br>Messstel-<br>lennummer | Messstellenbezeichnung                          | Ind. Chem. | PBSM | Werte/<br>Mess-<br>stelle | Messzeit-<br>raum | Anz. d.<br>Bepro-<br>bungs-<br>Jahre | Werte/<br>Gewäs-<br>ser | Werte/<br>Bear-<br>bei-<br>tungs-<br>gebiet |
|-------------------------------------|---|------------|------|---------------------------|-------------------|--------------------------------------|-------------------------|---|
| 2395506900                          | Ablauf Graben „Meerwas-<br>ser“                 | x          | x    | 128                       | 1992              | 1                                    |                         |   |
| <b>Seegraben</b>                    |   |            |      |                           |                   |                                      | 207                     |   |
| 2395510500                          | Seegraben bei Sandhof<br>(n.a.)                 | x          |      | 79                        | 1992              | 1                                    |                         |   |
| 2395509100                          | 0360 Seegraben zw. Eich<br>und Ibersheim        | x          | x    | 128                       | 1992              | 1                                    |                         |   |
| <b>Seebach und Zuläufe</b>          |   |            |      |                           |                   |                                      | 968                     |   |
| 2393530100                          | Wäschbach, unterhalb<br>Oberflörsheim           | x          |      | 80                        | 1992              | 1                                    |                         |   |
| 2393525400                          | Böllenbach, unterhalb KA<br>Eppelsheim          | x          |      | 80                        | 1992              | 1                                    |                         |   |
| 2393529800                          | Flomborner Bach vor Mün-<br>dung                | x          |      | 80                        | 1992              | 1                                    |                         |   |
| 2393532300                          | Blödesheimer Bach, Mün-<br>dung                 | x          |      | 80                        | 1992              | 1                                    |                         |   |
| 2393531200                          | Seebach, Pegel Gunders-<br>heim                 | x          |      | 80                        | 1992              | 1                                    |                         |   |
| 2393524300                          | Seebach, unterhalb KA<br>Gundersheim            | x          |      | 80                        | 1992              | 1                                    |                         |   |
| 2393523200                          | Seebach, oberhalb West-<br>hofen                | x          | x    | 112                       | 1992              | 1                                    |                         |   |
| 2393528700                          | Seebach, unterhalb KA<br>Westhofen              | x          |      | 80                        | 1992              | 1                                    |                         |   |
| 2393527600                          | Seebach, oberhalb Osth-<br>ofen                 | x          | x    | 136                       | 1992              | 1                                    |                         |   |
| 2393521000                          | Rheindürkheim                                   | x          |      | 80                        | 1992              | 1                                    |                         |   |
| 2393522100                          | Seebach, Mdg. bei Rhein-<br>dürkheim            | x          |      | 80                        | 1992              | 1                                    |                         |   |
| <b>Isenach-Einzugsbereich</b>       |   |            |      |                           |                   |                                      | 1.143                   |   |
| <b>Isenach/Altrheinkanal</b>        |   |            |      |                           |                   |                                      |                         |   |
| 2391533700                          | Isenach, Pegel Bad Dürk-<br>heim, in Hardenburg | x          |      | 40                        | 1990-1992         | 3                                    |                         |   |
| 2391520200                          | Isenach, Eyersheimer<br>Mühle                   | x          | x    | 167                       | 1990-1992         | 3                                    |                         |   |
| 2391529000                          | Isenach vor Lambsheim                           | x          |      | 192                       | 1990-1992         | 3                                    |                         |   |
| 2391530400                          | Isenach, nach KA Lambs-<br>heim                 | x          |      | 264                       | 1990-1992         | 3                                    |                         |   |
| 2391524600                          | Flomersheim-Eppstein                            | x          |      | 116                       | 1990-1992         | 3                                    |                         |   |
| 2391531500                          | Frankenthal (MUEHLAU)                           | x          | x    | 164                       | 1990-1992         | 3                                    |                         |   |
| 2391521300                          | Frankenthal-Mörsch                              | x          |      | 80                        | 1991-1992         | 2                                    |                         |   |
| 2391523500                          | Oberhalb Roxheim (Silber-<br>see)               | x          |      | 80                        | 1991-1992         | 2                                    |                         |   |
| 2391532600                          | Altrhein-Kanal (Mündung)                        | x          |      | 40                        | 1991              | 1                                    |                         |   |

| Gewässer/<br>Messstel-<br>lennummer   | Messstellenbezeichnung                                       | Ind. Chem. | PBSM | Werte/<br>Mess-<br>stelle | Messzeit-<br>raum                    | Anz. d.<br>Bepro-<br>bungs-<br>Jahre | Werte/<br>Gewäs-<br>ser | Werte/<br>Bear-<br>bei-<br>tungs-<br>gebiet |
|---------------------------------------|--|------------|------|---------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|-------------------------|---|
| <b>Isenach-Zuläufe</b>                |  |            |      |                           |                                      |                                      | 286                     |   |
| 2391538100                            | Seegraben, unterh. KA<br>Bad Dürkheim (Zulauf d.<br>Isenach) | x          |      | 40                        | 1992                                 | 1                                    |                         |   |
| 2391544000                            | Triftbach/Flossbach vor<br>Mündung                           | x          | x    | 206                       | 1990-1992                            | 3                                    |                         |   |
| 2391555200                            | Entlastungsgr. Fuchsbach<br>unt. KA Lamsheim                 | x          |      | 40                        | 1992                                 | 1                                    |                         |   |
| <b>Wies-Lauter</b>                    |  |            |      |                           |                                      |                                      | 272                     |   |
| 2372829340                            | 0075 Lauter, Mündung   | x          | x    | 272                       | 1991-1992<br>1994-1998               | 7                                    |                         |   |
| <b>Bearbeitungsgebiet Mittelrhein</b> |  |            |      |                           |                                      |                                      |                         | 52.216                                      |
| <b>rechtsrheinisch:</b>               |  |            |      |                           |                                      |                                      |                         |   |
| <b>Wied</b>                           |  |            |      |                           |                                      |                                      | 429                     |   |
| 2716873640                            | 1822 Neuwied-Irlich  | x          | x    | 429                       | 1991-1997                            | 7                                    |                         |   |
| <b>Einzugsgebiet Lahn</b>             |  |            |      |                           |                                      |                                      |                         |   |
| <b>Lahn</b>                           |  |            |      |                           |                                      |                                      | 15.091                  |   |
| 2587521100                            | 146 Diez   | x          | x    | 2.088                     | <b>1985-1988</b><br><b>1993-2003</b> | 15                                   |                         |   |
| 2589526300                            | Lahn, Schleuse Cramberg                                      | x          |      | 1.331                     | 1993-1997                            | 5                                    |                         |   |
| 2589524100                            | Lahn, Schleuse Scheidt                                       | x          |      | 1.279                     | 1993-1997                            | 5                                    |                         |   |
| 2589551400                            | Lahn, Pegel Kalkofen   | x          |      | 1.335                     | 1993-1997                            | 5                                    |                         |   |
| 2589594400                            | Lahn, Obernhof   | x          |      | 1.324                     | 1993-1997                            | 5                                    |                         |   |
| 2589597700                            | Lahn, unt. Eisenhütte  | x          |      | 1.335                     | 1993-1997                            | 5                                    |                         |   |
| 2589535400                            | 147 Lahnstein  | x          | x    | 6.399                     | <b>1985-1988</b><br><b>1993-2003</b> | 15                                   |                         |   |
| <b>Aar</b>                            |  |            |      |                           |                                      |                                      | 2.514                   |   |
| 2588807540                            | 1643 Aar, b. Niederneisen                                    | x          |      | 1.174                     | 1993-1997                            | 5                                    |                         |   |
| 2588808640                            | 1644 Aar, b. Diez  | x          |      | 1.340                     | 1993-1997                            | 5                                    |                         |   |
| <b>Gelbach</b>                        |  |            |      |                           |                                      |                                      | 2.293                   |   |
| 2589822840                            | 1664 Gelbach, ob. Mon-<br>tabaur                             | x          |      | 319                       | 1992-1994                            | 3                                    |                         |   |
| 2589827240                            | 1669 Gelbach, b. Wirzen-<br>born                             | x          |      | 319                       | 1992-1994                            | 3                                    |                         |   |
| 2589542300                            | 138 Gelbach, Weinähr   | x          |      | 1.655                     | 1992-1996                            | 5                                    |                         |   |
| <b>Dörsbach</b>                       |  |            |      |                           |                                      |                                      | 1.250                   |   |
| 2589817040                            | 1661 Dörsbach, Kloster-<br>mühle                             | x          |      | 1.250                     | 1993-1997                            | 5                                    |                         |   |
| <b>Mühlbach</b>                       |  |            |      |                           |                                      |                                      | 2.448                   |   |
| 2589854540                            | 1686 Mühlbach, ob. Na-<br>stätten                            | x          |      | 1.108                     | 1993-1997                            | 5                                    |                         |   |
| 2589541200                            | Mühlbach, Nassau (Scheu-<br>ern)                             | x          |      | 1.340                     | 1993-1997                            | 5                                    |                         |   |

| Gewässer/<br>Messstel-<br>lennummer | Messstellenbezeichnung               | Ind. Chem. | PBSM | Werte/<br>Mess-<br>stelle | Messzeit-<br>raum      | Anz. d.<br>Bepro-<br>bungs-<br>Jahre | Werte/<br>Gewäs-<br>ser | Werte/<br>Bear-<br>bei-<br>tungs-<br>gebiet |
|-------------------------------------|--------------------------------------|------------|------|---------------------------|------------------------|--------------------------------------|-------------------------|---|
| <b>linksrheinisch:</b>              |                                      |            |      |                           |                        |                                      |                         |   |
| <b>Ahr</b>                          |                                      |            |      |                           |                        |                                      | 322                     |   |
| 2718851840                          | 1596 Sinzig                          | x          | x    | 322                       | 1991-1997              | 7                                    |                         |   |
| <b>Einzugsgebiet Nette</b>          |                                      |            |      |                           |                        |                                      |                         |   |
| <b>Nette</b>                        |                                      |            |      |                           |                        |                                      | 1.932                   |   |
| 2714503800                          | Nette, Quellgebiet                   | x          |      | 80                        | 1992                   | 1                                    |                         |   |
| 2714520900                          | Nette, Bürresheim                    | x          |      | 160                       | 1992                   | 1                                    |                         |   |
| 2714519500                          | Nette, Unterhalb Nette-<br>höfe      | x          | x    | 145                       | 1992                   | 1                                    |                         |   |
| 2714502700                          | Riedener Mühlen                      | x          |      | 40                        | 1992                   | 1                                    |                         |   |
| 2714504900                          | Brachemsühle                         | x          |      | 120                       | 1992                   | 1                                    |                         |   |
| 2714525300                          | Oberhalb Mayen                       | x          | x    | 186                       | 1992                   | 1                                    |                         |   |
| 2714526400                          | Unterhalb Fa. Weig, Pa-<br>piermühle | x          | x    | 186                       | 1992                   | 1                                    |                         |   |
| 2714527500                          | Kirchershof                          | x          |      | 120                       | 1992                   | 1                                    |                         |   |
| 2714505000                          | Trimbs                               | x          |      | 80                        | 1992                   | 1                                    |                         |   |
| 2714506000                          | Nettemühle                           | x          |      | 160                       | 1992                   | 1                                    |                         |   |
| 2714507100                          | Lochbach                             | x          |      | 119                       | 1992                   | 1                                    |                         |   |
| 2714523100                          | 168 Wernerseck                       | x          | x    | 186                       | 1992                   | 1                                    |                         |   |
| 2714528600                          | Nettehammer                          | x          |      | 40                        | 1992                   | 1                                    |                         |   |
| 2714529700                          | Pegel Nettegut, Autobahn-<br>brücke  | x          | x    | 136                       | 1992                   | 1                                    |                         |   |
| 2714530000                          | Nette, Mündung                       | x          |      | 174                       | 1992                   | 1                                    |                         |   |
| <b>Nitzbach</b>                     |                                      |            |      |                           |                        |                                      |                         |   |
|                                     |                                      |            |      |                           |                        |                                      | 186                     |   |
| 2714533300                          | Nitz, Nitzbach                       | x          |      | 40                        | 1992                   | 1                                    |                         |   |
| 2714532200                          | Nitztal, Nitzbach                    | x          | x    | 146                       | 1992                   | 1                                    |                         |   |
| <b>Krufter Bach</b>                 |                                      |            |      |                           |                        |                                      |                         |   |
|                                     |                                      |            |      |                           |                        |                                      | 160                     |   |
| 2714827340                          | 1489 Krufter Bach, ob.<br>Mendig     | x          |      | 40                        | 1992                   | 1                                    |                         |   |
| 2714531100                          | Mündung, Krufter Bach                | x          |      | 120                       | 1992                   | 1                                    |                         |   |
| <b>Einzugsgebiet Nahe</b>           |                                      |            |      |                           |                        |                                      |                         |   |
| <b>Nahe</b>                         |                                      |            |      |                           |                        |                                      | 10.444                  |   |
| 2541520000                          | Nahe, Pegel Heimbach,<br>Bhf.        | x          | x    | 1.206                     | <b>1994-2003</b>       | <b>10</b>                            |                         |   |
| 2541523300                          | 165 Nahbollenbach                    | x          | x    | 1.070                     | 1994-2001              | 8                                    |                         |   |
| 2543522000                          | Nahe, Pegel Martinstein              | x          | x    | 1.008                     | 1994-1998<br>2002-2003 | 7                                    |                         |   |
| 2549523200                          | 163 Grolsheim                        | x          | x    | 6.310                     | <b>1993-2003</b>       | <b>11</b>                            |                         |   |
| 2549521000                          | 164 Bad Münster a. Stein             | x          |      | 850                       | 1994-1998              | 5                                    |                         |   |
| <b>Wiesbach</b>                     |                                      |            |      |                           |                        |                                      |                         |   |
|                                     |                                      |            |      |                           |                        |                                      | 2.697                   |   |
| 2549534500                          | Wiesbach, Quellgebiet                | x          | x    | 134                       | 1991; 1994             | 2                                    |                         |   |
| 2549533400                          | Wiesbach, Rothenkircher-<br>hof      | x          |      | 40                        | 1991                   | 1                                    |                         |   |
| 2549535600                          | Wiesbach, unt. Neumühle              | x          | x    | 205                       | 1991; 1994             | 2                                    |                         |   |

| Gewässer/<br>Messstel-<br>lennummer   | Messstellenbezeichnung                   | Ind. Chem. | PBSM | Werte/<br>Mess-<br>stelle | Messzeit-<br>raum              | Anz. d.<br>Bepro-<br>bungs-<br>Jahre | Werte/<br>Gewäs-<br>ser | Werte/<br>Bear-<br>bei-<br>tungs-<br>gebiet |
|---------------------------------------|--|------------|------|---------------------------|--------------------------------|--------------------------------------|-------------------------|---|
| 2549536700                            | Wiesbach, Wendelsheim                    | x          |      | 40                        | 1991                           | 1                                    |                         |   |
| 2549537800                            | Wiesbach, Pegel Uffhofen                 | x          |      | 40                        | 1991                           | 1                                    |                         |   |
| 2549532300                            | Wiesbach, unterhalb KA<br>Flonheim       | x          |      | 40                        | 1991                           | 1                                    |                         |   |
| 2549538900                            | Wiesbach, in Armsheim                    | x          |      | 40                        | 1991                           | 1                                    |                         |   |
| 2549531200                            | Wiesbach, in Schiemsheim                 | x          |      | 40                        | 1991                           | 1                                    |                         |   |
| 2549539000                            | Wiesbach, nach Wallert-<br>heim          | x          |      | 79                        | 1991                           | 1                                    |                         |   |
| 2549530100                            | Wiesbach, unterhalb KA<br>Gau-Bickelheim | x          | x    | 190                       | 1991; 1994                     | 2                                    |                         |   |
| 2549527600                            | Wiesbach, unterhalb<br>Sprendlingen      | x          | x    | 248                       | 1991; 1994                     | 2                                    |                         |   |
| 2549526500                            | Wiesbach, unterhalb Gen-<br>singen       | x          | x    | 1.601                     | <b>1991-1992<br/>1994-2003</b> | <b>12</b>                            |                         |   |
| <b>Erbach (Zulauf des Guldenbach)</b> |  |            |      |                           |                                |                                      | 226                     |   |
| 2549517400                            | Erbach, Quelle                           | x          | x    | 186                       | 1991-1992                      | 2                                    |                         |   |
| 2549518500                            | Erbach, unterh. KA                       | x          |      | 40                        | 1991                           | 1                                    |                         |   |
| <b>Guldenbach und Zuläufe</b>         |  |            |      |                           |                                |                                      | 3.409                   |   |
| 2549541400                            | Valkenbach                               | x          |      | 40                        | 1991                           | 1                                    |                         |   |
| 2549544700                            | Guldenbach, unterh. Teves                | x          | x    | 278                       | 1991-1992                      | 2                                    |                         |   |
| 2549542500                            | Rheinböllen                              | x          |      | 200                       | 1991-1992                      | 2                                    |                         |   |
| 2549543600                            | Guldenbach unterh. KA<br>Rheinböllen     | x          |      | 200                       | 1991-1992                      | 2                                    |                         |   |
| 2549545800                            | Guldenbach, oberh. Mdg.<br>Seibersbach   | x          |      | 160                       | 1991-1992                      | 2                                    |                         |   |
| 2549546900                            | Seibersbach, Mündung                     | x          | x    | 228                       | 1991-1992                      | 2                                    |                         |   |
| 2549547000                            | Stromberg „Warmer Brun-<br>nen“          | x          |      | 160                       | 1991-1992                      | 2                                    |                         |   |
| 2549548000                            | Guldenbach, unterh. KA<br>Stromberg      | x          |      | 160                       | 1992                           | 1                                    |                         |   |
| 2549549100                            | Steyerbach                               | x          |      | 120                       | 1991-1992                      | 2                                    |                         |   |
| 2549550500                            | Guldenbach, unth. KA<br>Schweppenhausen  | x          | x    | 176                       | 1991-1992                      | 2                                    |                         |   |
| 2549551600                            | Guldenbach, unterh.<br>Windesheim        | x          |      | 160                       | 1991-1992                      | 2                                    |                         |   |
| 2549552700                            | Guldenbach, unterh. KA<br>Guldental      | x          |      | 160                       | 1991-1992                      | 2                                    |                         |   |
| 2549553800                            | Guldenbach, Bretzenheim                  | x          |      | 160                       | 1991-1992                      | 2                                    |                         |   |
| 2549525400                            | Guldenbach, Mündung                      | x          | x    | 1.207                     | 1991-1992<br>1994-1998         | 7                                    |                         |   |
| <b>Simmerbach</b>                     |  |            |      |                           |                                |                                      | 821                     |   |
| 2544519800                            | Simmerbach, bei Simmer-<br>tal, Mdg.     | x          |      | 821                       | 1994-1998                      | 5                                    |                         |   |
| <b>Appelbach</b>                      |  |            |      |                           |                                |                                      | 872                     |   |
| 2549510800                            | Appelbach, Mündung                       | x          |      | 872                       | 1994-1998                      | 5                                    |                         |   |
| <b>Alsenz</b>                         |  |            |      |                           |                                |                                      | 1.992                   |   |
| 2548539600                            | Alsenz, Enkenbach-Alsen-<br>born, ob. KA | x          |      | 80                        | 1992                           | 1                                    |                         |   |

| Gewässer/<br>Messstel-<br>lennummer | Messstellenbezeichnung                  | Ind. Chem. | PBSM | Werte/<br>Mess-<br>stelle | Messzeit-<br>raum   | Anz. d.<br>Bepro-<br>bungs-<br>Jahre | Werte/<br>Gewäs-<br>ser | Werte/<br>Bear-<br>bei-<br>tungs-<br>gebiet |
|-------------------------------------|---|------------|------|---------------------------|---------------------|--------------------------------------|-------------------------|---|
| 2548803340                          | 0726 Alsenz, Bhf. Neu-<br>hemsbach      | x          |      | 80                        | 1992                | 1                                    |                         |   |
| 2548536300                          | Alsenz, Münchweiler (ob.<br>KA)         | x          |      | 80                        | 1992                | 1                                    |                         |   |
| 2548535200                          | Alsenz, Alsenbrück                      | x          |      | 80                        | 1992                | 1                                    |                         |   |
| 2548809940                          | 0732 Alsenz, Eisenschmelz               | x          |      | 80                        | 1992                | 1                                    |                         |   |
| 2548534100                          | Moschelbach, b. Imsweiler               | x          |      | 40                        | 1992                | 1                                    |                         |   |
| 2548525000                          | Alsenz, nach Imsweiler,<br>Pegel        | x          |      | 80                        | 1992                | 1                                    |                         |   |
| 2548820440                          | 0743 Alsenz, unt. Rocken-<br>hausen     | x          |      | 80                        | 1992                | 1                                    |                         |   |
| 2548532000                          | Alsenz, ob. Bayerfeld-<br>Steckweiler   | x          |      | 40                        | 1992                | 1                                    |                         |   |
| 2548523900                          | Vor Cölln                               | x          |      | 79                        | 1992                | 1                                    |                         |   |
| 2548531900                          | Alsenz, bei Oberndorf,<br>(Bogenbrücke) | x          |      | 80                        | 1992                | 1                                    |                         |   |
| 2548530800                          | Alsenz, bei Alsenz ob. KA<br>Alsenz     | x          |      | 80                        | 1992                | 1                                    |                         |   |
| 2548832840                          | 0755 Moschelbach, Mdg.                  | x          |      | 40                        | 1992                | 1                                    |                         |   |
| 2548529400                          | Alsenz, ob. Hochstätten                 | x          |      | 80                        | 1992                | 1                                    |                         |   |
| 2548834040                          | 0757 Alsenz, Altenbam-<br>berg          | x          |      | 40                        | 1992                | 1                                    |                         |   |
| 2548521700                          | 134 Alsenz, Ebernburg                   | x          |      | 953                       | 1992; 1994-<br>1998 | 6                                    |                         |   |
| <b>Glan</b>                         |   |            |      |                           |                     |                                      | 1.661                   |   |
| 2546527500                          | Glan/Lauterecken                        | x          |      | 911                       | 1993-1998           | 6                                    |                         |   |
| 2546539900                          | Glan, Odernheim unterh.<br>KA           | x          |      | 750                       | 1994-1998           | 5                                    |                         |   |
| <b>Lauter (Glan)</b>                |   |            |      |                           |                     |                                      | 3.469                   |   |
| 2546507100                          | Hammerbach, Mündung                     | x          |      | 120                       | 1992                | 1                                    |                         |   |
| 2546515100                          | Lauter, oberh. Mündung                  | x          | x    | 224                       | 1991-1992           | 2                                    |                         |   |
| 2546514000                          | Eselsbach, Mündung                      | x          |      | 160                       | 1991-1992           | 2                                    |                         |   |
| 2546513000                          | Lauter, unterh. KA Kaisers-<br>lautern  | x          | x    | 224                       | 1991-1992           | 2                                    |                         |   |
| 2546512900                          | Otterbach, Mündung                      | x          |      | 160                       | 1991-1992           | 2                                    |                         |   |
| 2549509400                          | Lauter, bei Sembach                     | x          |      | 160                       | 1991-1992           | 2                                    |                         |   |
| 2549508300                          | Lauter, oberh. Katzweiler               | x          |      | 40                        | 1991                | 1                                    |                         |   |
| 2549507200                          | Mehlbach, Mündung                       | x          |      | 160                       | 1991-1992           | 2                                    |                         |   |
| 2546524200                          | Lauter, Hirschhorner Hof                | x          |      | 160                       | 1991-1992           | 2                                    |                         |   |
| 2549506100                          | Mooslauter, Hirschhorner<br>Hof         | x          | x    | 186                       | 1991-1992           | 2                                    |                         |   |
| 2546518400                          | Pegel, Untersulzbach                    | x          |      | 160                       | 1991-1992           | 2                                    |                         |   |
| 2546517300                          | Kreimbach-Kehlbach                      | x          | x    | 66                        | 1991                | 1                                    |                         |   |
| 2546516200                          | Wallacker Hof                           | x          |      | 160                       | 1991-1992           | 2                                    |                         |   |
| 2549505000                          | Lauter, bei Rutsweiler                  | x          |      | 160                       | 1991-1992           | 2                                    |                         |   |
| 2546504900                          | Lauter, Oberweiler                      | x          |      | 160                       | 1991-1992           | 2                                    |                         |   |
| 2546503800                          | Lauter, Heinzenhausen                   | x          |      | 40                        | 1991                | 1                                    |                         |   |

| Gewässer/<br>Messstel-<br>lennummer   | Messstellenbezeichnung           | Ind. Chem. | PBSM | Werte/<br>Mess-<br>stelle | Messzeit-<br>raum               | Anz. d.<br>Bepro-<br>bungs-<br>Jahre | Werte/<br>Gewäs-<br>ser | Werte/<br>Bear-<br>bei-<br>tungs-<br>gebiet |
|---------------------------------------|----------------------------------|------------|------|---------------------------|---------------------------------|--------------------------------------|-------------------------|---|
| 2546523100                            | 148 Lauter/Lauterecken           | x          |      | 931                       | 1991-1992                       | 2                                    |                         |   |
| 2546502700                            | Lauter, Lauterecken Mün-<br>dung | x          | x    | 198                       | 1991-1992                       | 2                                    |                         |   |
| <b>Bearbeitungsgebiet Mosel/Saar</b>  |                                  |            |      |                           |                                 |                                      |                         | 27.405                                      |
| <b>Einzugsgebiet Mosel</b>            |                                  |            |      |                           |                                 |                                      |                         |   |
| <b>Mosel</b>                          |                                  |            |      |                           |                                 |                                      | 18.960                  |   |
| 2619521200                            | 154 Palzem                       | x          | x    | 6.826                     | <b>1985-2003</b>                | <b>19</b>                            |                         |   |
| 2673521800                            | 152 Detzem                       | x          | x    | 3.165                     | <b>1994-2003</b>                | <b>10</b>                            |                         |   |
| 2691510700                            | Messstation Fankel               | (x1)       | x    | 3.561                     | 1996-2003                       | 8                                    |                         |   |
| 2699511700                            | Koblenz/Mosel (BFG)              | x          | x    | 404                       | 2001                            | 1                                    |                         |   |
| 2699521900                            | 153 Koblenz                      | x          | x    | 5.004                     | <b>1985-2003</b>                | <b>19</b>                            |                         |   |
| <b>Lieser</b>                         |                                  |            |      |                           |                                 |                                      | 168                     |   |
| 2678510100                            | Lieser, Mündung                  |            | x    | 168                       | 1996-1997                       | 2                                    |                         |   |
| <b>Kyll</b>                           |                                  |            |      |                           |                                 |                                      | 437                     |   |
| 2669510100                            | Kyll, Mündung                    | (x2)       | x    | 106                       | 1996-1997                       | 2                                    |                         |   |
| 2669802040                            | 1329 Kyll, Mdg.                  | x          | x    | 331                       | 1991-1997                       | 7                                    |                         |   |
| <b>Our</b>                            |                                  |            |      |                           |                                 |                                      | 333                     |   |
| 2626823640                            | 1186 Our, Mdg.                   | x          | x    | 333                       | 1991-1997                       | 7                                    |                         |   |
| <b>Sauer</b>                          |                                  |            |      |                           |                                 |                                      | 416                     |   |
| 2627510000                            | Sauer, Bollendorf                | (x3)       | x    | 201                       | 1996-1997                       | 2                                    |                         |   |
| 2629510100                            | Sauer, Mdg.<br>(Brücke Langsur)  | (x3)       | x    | 215                       | 1996-1997                       | 2                                    |                         |   |
| <b>Saar</b>                           |                                  |            |      |                           |                                 |                                      | 6.828                   |   |
| 2649525000                            | Kanzem                           | x          | x    | 6.828                     | <b>1985-2003</b>                | <b>19</b>                            |                         |   |
| <b>Schwarzbach</b>                    |                                  |            |      |                           |                                 |                                      | 263                     |   |
| 2642851440                            | 0996 Schwarzbach, Einöd          | x          | x    | 263                       | 1991-1992<br>1994-1996;<br>1998 | 6                                    |                         |   |
| <b>Bearbeitungsgebiet Niederrhein</b> |                                  |            |      |                           |                                 |                                      |                         | 973   |
| <b>Sieg</b>                           |                                  |            |      |                           |                                 |                                      | 674                     |   |
| 2721523500                            | Sieg, Mudersbach                 | x          | x    | 329                       | 1993-1997                       | 5                                    |                         |   |
| 2723521000                            | Sieg, Betzdorf/Scheuerfeld       |            | x    | 36                        | 1994-1995                       | 2                                    |                         |   |
| 2725523000                            | Sieg, Hamm                       | x          | x    | 309                       | 1993-1997                       | 5                                    |                         |   |
| <b>Nister</b>                         |                                  |            |      |                           |                                 |                                      | 299                     |   |
| 2724820140                            | 1896 Nister, Mdg.                | x          | x    | 299                       | 1992-1997                       | 6                                    |                         |   |
| <b>Gesamtergebnis</b>                 |                                  |            |      |                           |                                 |                                      | 122.323                 | 122.323                                     |

Hervorhebungen: 1.000 und mehr Werte/Messstelle und 7 und mehr Beprobungsjahre/Messstelle grau unterlegt; 10 und mehr Beprobungsjahre: **fett**.

Anmerkungen: Meßstation Mainz, Leitung 1 und Meßstation Mainz, insgesamt: An der bei Mainz gelegenen Theodor-Heuß-Brücke werden an den vier Brückenpfeilern über Messwasserleitungen kontinuierlich Proben entnommen. Leitung 1 liegt linksrheinisch am ersten Brückenpfeiler. Unter „Meßstation Mainz, insgesamt“ werden Mischproben aus den Leitungen 1-4 erfasst. Leitung 2 und 3 liegen im Hauptstrom, Leitung 4 am rechtsrheinischen Brückenpfeiler im Einzugsbereich der Main-Fahne. Je nach Abfluss enthält Leitung 4 unterschiedliche Anteile von Mainwasser.

Die beiden Messstellen Kyll, Mündung und 1329 Kyll, Mdg. liegen eng beieinander; sie werden hier wie in den Messtabellen getrennt aufgeführt, bei der Dateninterpretation jedoch zusammengefasst. Dies gilt ebenso für die Messstellen 148 Lauter/Lauterecken und Lauter, Lauterecken Mündung.

Spalte Industriechemikalien: <sup>1</sup> Messstation Fankel: Hier wurden bis auf Clofibrinsäure nur PBSM analysiert; <sup>2</sup> Kyll, Mdg.: Bis auf DTPA nur PBSM erfasst. Dies gilt nicht für die Messstelle 1329 Kyll, Mündung. <sup>3</sup> Von den beiden Messstellen an der Sauer liegen bis auf Daten zu den Komplexbildnern NTA, EDTA und DTPA nur PBSM-Daten vor.

Die allgemeinen quantitativen Angaben – Messstellenzahl pro Gewässer, Verteilung der Messwerte nach Gewässern und Bearbeitungsgebieten, Messzeitraum für die einzelnen Gewässer, Zahl der Messstellenzahl mit längerer Beprobungsdauer und mehr als 1.000 Messwerten pro Bearbeitungsgebiet, quantitative Untergliederung der Messstellen nach untersuchten Stoffgruppen und Parameterzahl – waren bereits in Kap.1.4 (Tab. I.2, I.3 und I.4) zusammengefasst worden. Sie werden in Tab. III.1 nur z.T. angeführt (Messwertezahlen pro Gewässer und Bearbeitungsgebiet). Dagegen benennt die Zusammenstellung hier für jedes der untersuchten Gewässer die einzelnen Messstellen mit zugehörigen Messwertzahlen und Messzeiträumen und macht Angaben darüber, wo Industriechemikalien bzw. PBSM analysiert wurden<sup>1</sup>. Hier wird noch einmal ersichtlich, dass sich die Erhebung von Konzentrationsdaten für die PBSM bei den einzelnen Gewässern i.d.R. auf eine im Vergleich zu den Industriechemikalien geringere Zahl ausgewählter Messstellen konzentriert.

Die 27 Messstellen mit mehr als 1.000 Messwerten und die 21 Messstellen mit einer längerfristigen Beprobungsdauer von 7 und mehr Jahren sind hervorgehoben. Zumeist sind diese Messstellen identisch, wobei fünf der 21 längerfristig beprobten Messstellen weniger als 1.000 Messwerte lieferten und 11 Probenahmestellen mit etwas mehr als 1.000 Messwerten nur für fünf Jahre in die Untersuchungen eingeschaltet waren. Die 16 Messstellen mit langer Beprobungsdauer und hoher Messwertzahl sind in Tab. III.2 zusammengestellt.

Es handelt sich um 13 Messstellen an großen und drei an kleinen Flüssen. Sie liegen am Rhein (2), an der Selz-Mündung (1), an Lahn (2), Nahe (4) Wiesbach und Guldenbach (jeweils Mündungsbereich), an Mosel (4) und Saar (1). Auf diese 16 Messstellen mit hoher Wertezahl und Beprobungsdauer entfallen 68,4 Prozent aller Messwerte, wobei die Meßstation Mainz, Leitung 1 mit 24,2 Prozent, also einem Viertel der Werte, hervorsteicht.

Die Beprobungsdauer dieser Messstellen liegt i.d.R. bei 10 und mehr Jahren, z.T. mit mehrjähriger Unterbrechung. Bis auf die Messstation Fankel wurden stets Parameter aus beiden großen Stoffgruppen untersucht.

<sup>1</sup> Bei der Angaben zur Beprobung nach Stoffgruppen gilt die Einschränkung, dass in der Rubrik PBSM Messstellen, an denen von den PBSM nur 1,3-Dichlorpropen-cis und -trans (zu den Nematiziden gerechnet) erfasst wurden, nicht angeführt werden. Zu sonstigen geringfügigen Ausnahmen siehe die Anmerkungen zu Tab. II.1.

**Tab. III.2: 16 Messstellen mit mehr als 1.000 Messwerten und einer Beprobungsdauer von sieben und mehr Jahren**

| Bearbeitungsgebiet/<br>Gewässer | Messstellenbezeichnung             | Ind.<br>Chem. | PBSM            | Anz.<br>Para-<br>meter | Werte/<br>Mess-<br>stelle | Messzeitraum             | Anzahl<br>der Bepro-<br>bungs-Jahre |
|---------------------------------|------------------------------------|---------------|-----------------|------------------------|---------------------------|--------------------------|-------------------------------------|
| Rhein                           | Meßstation Mainz, Lei-<br>tung 1   | x             | x               | 243                    | 29.595                    | 1989-2003                | 15                                  |
| Rhein                           | Meßstation Mainz, insge-<br>samt   | x             | x               | 27                     | 2.459                     | 1988-1997                | 10                                  |
| Oberrhein                       |                                    |               |                 |                        |                           |                          |                                     |
| Selz                            | Ingelheim                          | x             | x               | 116                    | 5.374                     | 1991; 1997-2003          | 8                                   |
| Mittelrhein                     |                                    |               |                 |                        |                           |                          |                                     |
| Lahn                            | 146 Diez                           | x             | x               | 63                     | 2.088                     | 1985-1988; 1993-<br>2003 | 15                                  |
| Lahn                            | 147 Lahnstein                      | x             | x               | 87                     | 6.399                     | 1985-1988; 1993-<br>2003 | 15                                  |
| Nahe                            | Nahe, Pegel Heimbach,<br>Bhf.      | x             | x               | 47                     | 1.206                     | 1994-2003                | 10                                  |
| Nahe                            | 165 Nahbollenbach                  | x             | x               | 56                     | 1.070                     | 1994-2001                | 8                                   |
| Nahe                            | Nahe, Pegel Martinstein            | x             | x               | 47                     | 1.008                     | 1994-1998; 2002-<br>2003 | 7                                   |
| Nahe                            | 163 Grolsheim                      | x             | x               | 202                    | 6.310                     | 1993-2003                | 11                                  |
| Wiesbach                        | Wiesbach, unterhalb Gen-<br>singen | x             | x               | 89                     | 1.601                     | 1991-1992; 1994-<br>2003 | 12                                  |
| Guldenbach                      | Guldenbach, Mündung                | x             | x               | 87                     | 1.207                     | 1991-1992; 1994-<br>1998 | 7                                   |
| Mosel/Saar                      |                                    |               |                 |                        |                           |                          |                                     |
| Mosel                           | 154 Palzem                         | x             | x               | 176                    | 6.826                     | 1985-2003                | 19                                  |
| Mosel                           | 152 Detzem                         | x             | x               | 39                     | 3.165                     | 1994-2003                | 10                                  |
| Mosel                           | Messstation Fankel                 |               | x <sup>1)</sup> | 48                     | 3.561                     | 1996-2003                | 8                                   |
| Mosel                           | 153 Koblenz                        | x             | x               | 99                     | 5.004                     | 1985-2003                | 19                                  |
| Saar                            | Kanzem                             | x             | x               | 176                    | 6.828                     | 1985-2003                | 19                                  |
| Gesamt                          |                                    |               |                 |                        | 83.701                    |                          |                                     |

<sup>1)</sup> Messstation Fankel: Hier wurden bis auf Clofibrinsäure nur PBSM analysiert.

Der hohe Messwertanteil steht nicht nur mit der Länge der Beprobungsdauer in Zusammenhang, sondern in erster Linie mit der Anzahl der erfassten Parameter. Sie liegt zwischen 27 (Meßstation Mainz, insgesamt) und 243 (Meßstation Mainz, Leitung 1). Messstellen mit über hundert Parametern sind neben der Meßstation Mainz, Leitung 1 die Messstellen 163 Grolsheim/Nahe (202), 154 Palzem/Mosel und Kanzem/Saar (176) sowie Ingelheim/Selz (116). Die Anzahl der Messwerte pro Parameter ist bei den beiden Mainzer Messstationen<sup>2</sup> bedeutend größer als bei den anderen Messstellen mit hoher Parameter-Zahl.

<sup>2</sup> Es handelt sich genau genommen nur um eine Messstation, wobei „Meßstation Mainz, Leitung 1“ nur die linksrheinische Probenahmestelle betrifft, während unter „Meßstation Mainz, insgesamt“ Mischproben aller vier automatischen Probenahmestellen dieser Messstation geführt werden (sh. Anmerkung zu Tab. III.1).

## 4 Die untersuchten Stoffe

Insgesamt wurden 173 Industriechemikalien und 157 Pflanzenbehandlungs- und Schädlingsbekämpfungsmittel (PBSM) untersucht, wobei 60 Prozent der Messwerte auf die erste und 40 Prozent auf die zweite Gruppe entfielen (vgl. Tab. I.1). Zu den 157 PBSM gehören neben 144 Wirkstoffen auch 13 Bei- und Abbauprodukte.

Die Stoffe sind in den Übersichts-Tabellen IV.2 (Industriechemikalien) und IV.5 (PBSM) nach Parameter- und Wirkstoffgruppen (chemischer Zugehörigkeit) aufgeführt. Sie werden in den Kapiteln 6 (Industriechemikalien) und 7 (PBSM) im einzelnen hinsichtlich ihres Vorkommens in den Gewässern besprochen. Hier soll vorweg eine kurze Charakterisierung der untersuchten Stoffe gegeben werden.

Auf die (Öko-)Toxizität der 330 Parameter kann im einzelnen aus Raumgründen nicht eingegangen werden. Als Hinweise können die in den beiden Übersichtstabellen aufgeführten Zielwerte<sup>1</sup> (QZ nach 76/464/EWG bzw. QN nach WRRL und LWBÜVO, AA-EQS-Normvorschläge der EU sowie die Zielvorgaben der LAWA für die Schutzgüter Aquatische Lebensgemeinschaften [A] und Trinkwasserversorgung [T]) und die Einstufung der Stoffe nach Wassergefährdungsklassen entsprechend der Verwaltungsvorschrift wassergefährdende Stoffe<sup>2</sup> dienen. Wo keine Einstufungen in WGK vorliegen, werden hilfsweise die für aquatische Organismen relevanten Einstufungen nach GefStoffV (R-Sätze 50/53, 51/53 und 52/53)<sup>3</sup> angeführt.

Qualitätsnormen nach der rheinland-pfälzischen LWBÜVO liegen für 53 der untersuchten PBSM und für 108 der Industriechemikalien vor, zusammen 161 QN bei 330 Parametern.

Die Abgrenzung zwischen Industriechemikalien und PBSM ist in einzelnen Fällen fließend, da z.B. einzelne aliphatische HKW, die unter Industriechemikalien geführt werden, in der Vergangenheit auch als Pestizide Verwendung fanden. Auch bei manchen Pestiziden ist eine funktionale Zuordnung zu verschiedenen Wirkstoffgruppen möglich.<sup>4</sup>

<sup>1</sup> Vgl. UBA 2005; LWBÜVO 2004. Bei Zielwerten werden nur solche für die Wasserphase, nicht für die Schwebstoffphase angegeben. Die auf den Jahresmittelwert bezogenen verbindlichen Zielwerte nach 76/464/EWG einerseits und WRRL und der rheinland-pfälzischen LWBÜVO andererseits sind ihrer Größe nach identisch (Ausnahme: p,p-DDT), gelten jedoch nicht immer für die gleichen Kennwerte. Die LAWA-ZV (A, T) beziehen sich auf 90-Perzentil-Werte.

<sup>2</sup> Vgl. VwVwS 2005, Anhang 1 und 2, sowie Selbsteinstufungen der Hersteller nach Anhang 3 der VwVwS vom 17.5.1999. Die Einstufung in WGK 1-3 nach VwVwS (1999) stützt sich auf vorliegende oder zu ermittelnde Einstufungen in R-Sätze nach europäischem Gefahrstoffrecht (in Deutschland umgesetzt mit der GefStoffV). Dabei wird die R-Satz-Einstufung für akute Toxizität bei Säugern, Toxizität gegenüber aquatischen Organismen (Fisch, Alge, Daphnie), biologische Abbaubarkeit und Bioakkumulationspotential berücksichtigt. Dies gilt auch für bekannte weitere gefährliche Eigenschaften (chronische Effekte, endokrine Wirkung u.a.m.). Neben den Anhängen 1 und 2 der VwVwS und der Dokumentationsliste nach Anhang 3 (vgl. [www.umweltbundesamt.de/wgk.htm](http://www.umweltbundesamt.de/wgk.htm)) werden auch die nach Anhang 3 der VwVwS geforderten Eigeneinstufungen der Hersteller berücksichtigt.

<sup>3</sup> R 50 = sehr giftig für Wasserorganismen; R 51: giftig ...; R 52: schädlich ...; R 53: kann in Gewässern längerfristig schädliche Wirkungen haben. Daten nach Hersteller-Angaben.

<sup>4</sup> Dies gilt für Dichlorethan und Dibromethan als Räuchermittel für Mühlen und Lagerhäuser (Getreide), für 1,2-Dichlorpropan, das zusammen mit 1,3-Dichlorpropan als sog. D-D-Mischung zur Bodenbegasung gegen Nematoden eingesetzt wurde, für Hexachlorbenzol und Pentachlorphenol (früher als Pestizide verwendet) oder für das ebenfalls verbotene Chlorpikrin (Trichlornitromethan), das sowohl zur Raumbegasung in Getreidelagern (gegen Insekten und Nager) wie bis Ende der sechziger Jahre zur Bodenbegasung gegen Nematoden eingesetzt wurde und hier unter Nematiziden geführt wird.

## 4.1 Industriechemikalien

### Allgemeine Gesichtspunkte

Unter „Industriechemikalien“ werden hier organische Spurenstoffe verstanden, die industriell hergestellt werden bzw. als Hilfs- und Zwischenprodukte bei industriellen Synthesen dienen und als Gewässerkontaminanten auftreten können und die in gewerblichen und Konsumprodukten Verwendung finden. Sie werden i.d.R. nicht bestimmungsgemäß in die Umwelt freigesetzt, können aber bei Gebrauch oder Entsorgung in Oberflächengewässer gelangen. Gewässerkontamination ist hier in hohem Maße ein betriebliches, privates (Konsumenten) bzw. kommunales Abfallbehandlungs- und Entsorgungsproblem oder steht mit produktions- und warenbezogenen Transporten in Zusammenhang. Industrielle und kommunale Kläranlagenabläufe stellen wichtige Eintragswege dar.

Es handelt sich um eine nach Herkunft, chemischer Konstitution und Verwendung sehr heterogene Gruppe von Stoffen mit einem hohen Anteil an aromatischen und halogenierten Substanzen (vgl. Tab. IV.1). Auf stoffliche Besonderheiten und Stoffregulierungen während der Untersuchungsperiode (Verbote, Substitution, Produktionseinstellung) wird ggfs. bei der Charakterisierung der einzelnen Stoffgruppen kurz eingegangen.

**Tab. IV.1: Untersuchte Industriechemikalien nach Parameterzahl, Untersuchungsjahren und Anzahl der Messwerte**

| Stoff-/Parametergruppen               | Parameterzahl | Untersuchungsjahre (Zeitraumen) | Anzahl der Messwerte | Anteil an allen Messwerten für Industriechemikalien in % |
|---------------------------------------|---------------|---------------------------------|----------------------|--|
| 01 Aliphatische HKW                   | 27            | 1985-2003                       | 27.754               | 37,8   |
| 02 Aromatische KW                     | 8             | 1989-2003                       | 8.593                | 11,7   |
| 03 Aromatische CKW                    | 17            | 1985-2003                       | 9.856                | 13,4   |
| 04 Polyzyklische aromatische KW (PAK) | 16            | 1990-1997; 2001                 | 2.589                | 3,5  |
| 05 Polychlorierte Biphenyle (PCB)     | 7             | 1990-1992; 2000                 | 280                  | 0,4  |
| 06 Nitroaromaten                      | 26            | 1989-2003                       | 4.682                | 6,4  |
| 07 Chlorphenole                       | 13            | 1995-1996; 2001                 | 314                  | 0,4  |
| 08 Komplexbildner                     | 5             | 1992-2003                       | 4.849                | 6,6  |
| 09 Aniline                            | 28            | 1989-2003                       | 5.380                | 7,3  |
| 10 Nitromoschusverbindungen           | 2             | 1995-2003                       | 1.853                | 2,5  |
| 11 Phosphorsäureester                 | 1             | 2001-2003                       | 45                   | 0,1  |
| 12 Sonstige organische Verbindungen   | 23            | 1989-2003                       | 7.180                | 9,8  |
| 01-12 Industriechemikalien insgesamt  | 173           | 1985-2003                       | 73.375               | 100,0  |

### Parametergruppe 01: Aliphatische halogenierte Kohlenwasserstoffe (HKW)

Bei diesen 27 Parametern handelt es sich um eine Gruppe halogenerter, zumeist leichtflüchtiger Kohlenwasserstoffverbindungen, die fast immer chloriert (25 der 27 Stoffe), in einigen Fällen nur (zwei) oder auch (drei Verbindungen) bromiert sind. Für fast alle liegen wegen ihrer Toxizität für aquatische Organismen Zielwerte vor.<sup>5</sup> 13 von ihnen gehören zu den „besonders gefährlichen Stoffen“ der EG-Richtlinie 76/464/EWG.

<sup>5</sup> Ohne Zielvorgaben bzw. Qualitätsnormen: Bromdichlormethan, Trichlorbrommethan, Dibromchlormethan, Tribrommethan und 1,3-Dichlorpropan (vgl. Tab. IV.5).

Aliphatische HKW sind teils Ausgangs- und Zwischenprodukte industrieller Synthesen, teils wurden sie besonders in der Vergangenheit als Lösungs-, Extraktions- und Reinigungsmittel (z.B. in Klebstoffen, Lacken und Farben, zur Entfettung, Entlackung, Metall- und Textilreinigung u.a.m.) eingesetzt.

Vier Parametern wurden häufig in Oberflächengewässern gefunden (vgl. Abschn. 6.1): Trichlormethan (Chloroform), 1,1,1-Trichlorethan, Trichlorethen und Tetrachlorethen. Alle vier Stoffe sind in WG Klasse 3 (stark wassergefährdend) eingestuft. Während Trichlormethan-Einträge hauptsächlich aus industriellen Quellen (Zwischenprodukt, Chlorbleiche) stammten, war bei 1,1,1-Trichlorethan, Trichlorethen und Tetrachlorethen Haupteintragsquelle ihre Verwendung als gewerbliche Entfettungs- und Reinigungsmittel. Hierfür dürfen sie jedoch schon seit längerem nicht mehr eingesetzt bzw. nur noch in geschlossenen Anlagen eingesetzt werden.

#### Parametergruppe 02: Aromatische Kohlenwasserstoffe (KW):

In dieser Parametergruppe (acht Stoffe) sind Benzol und Benzolabkömmlinge mit Alkylgruppen am Benzolring zusammengefasst, Produkte der Petrochemie. Die sog. BTXE-Aromaten (Benzol, Toluol, Xylol, Ethylbenzol) stellen wichtige, in großem Umfang eingesetzte Vor- und Hilfsprodukte der organisch-chemischen Industrie dar, dienen als Lösemittel und sind in Mineralölkraftstoffen enthalten (Antiklopfmittel). Sie gelangen besonders durch punktförmige Emissionsquellen (Industriestandorte, Tankstellen usw.) und durch diffuse Emissionen (Mineralölverarbeitung, -lagerung und -transport) in die Umwelt. 1,3,5-Trimethylbenzol (Mesitylen) wird ebenfalls als Lösungsmittel und für organischen Synthesen verwendet. Cumol (Isopropylbenzol) dient vornehmlich der Herstellung von Phenolen, aber auch als Lösungsmittel.

Benzol ist gut wasserlöslich, die vom Benzol abgeleiteten Alkylaromaten sind dies in deutlich geringerem Maße; 1,3,5-Trimethylbenzol und Cumol sind kaum wasserlöslich. Das gut wasserlösliche Benzol ist in WGK 3 eingestuft, die anderen in WGK 1 bzw. 2. Mit Ausnahme von 1,3,5-Trimethylbenzol liegen für alle aromatischen Kohlenwasserstoffe QN (WRRL) bzw. QZ (76/464/EWG) vor.

#### Parametergruppe 03: Aromatische Chlorkohlenwasserstoffe (CKW)

Bei den 17 in dieser Gruppe zusammengefassten Chloraromaten ist der Benzolkern bzw. das kondensierte Ringsystem (Naphthalin-Abkömmlinge) chlosubstituiert. Die Stoffe dienen und dienen u.a. als Zwischenprodukte der chemischen Industrie bei der Herstellung von Pharmaka, PBSM, Konservierungs- und Farbstoffen, als biozid wirksame Stoffe, Lösemittel, Korrosionshemmstoffe, Isolatorflüssigkeit (Tetra- und Pentachlorbenzol) u.a.m. Die Chloraromaten sind insgesamt gering bis kaum wasserlöslich, wobei Wasserlöslichkeit und Flüchtigkeit mit wachsendem Chlorgehalt ab-, die Stabilität (Persistenz) dagegen zunimmt.

Die Chloraromaten sind überwiegend in WGK 2 bzw. 3 (Trichlorbenzole, Tetrachlorbenzol, Benzylchlorid) eingestuft. Zielwerte liegen für alle Parameter vor.

#### Parametergruppe 04: Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK)

Bei den 16 untersuchten PAK handelt es sich um aus zwei oder mehreren Benzolringen bestehende Kohlenwasserstoffverbindungen. Die PAK treten i.d.R. als Gemische auf. Sie sind je nach Moleku-

largewicht mäßig bis überhaupt nicht wasserlöslich (höhere Wasserlöslichkeit bei Zwei- und Dreiring-Verbindungen wie Naphthalin, Acenaphthen, Acenaphthylen, Anthracen, Fluoren, Phenantren). Die PAK sind z.T. hochtoxisch. Benzo(a)pyren und Fluoranthen dienen i.d.R. als Leitparameter. Für sechs PAK hat die Trinkwasserverordnung (TVO) von 1990 Grenzwerte festgelegt (sechs „TVO-PAK“).<sup>6</sup> Sie stehen mit den übrigen untersuchten PAK auf einer Liste der US-amerikanischen EPA und werden danach als „EPA-PAK“ bezeichnet.

PAK stammen überwiegend als unerwünschte Nebenprodukte aus Verbrennungsvorgängen (Industrie, Müllverbrennung, Hausbrand, Kraftfahrzeug- und andere Verbrennungsmotoren, Wald- und Flächenbrände). Umwelteinträge stammen auch aus Teer- und Teeröl-belasteten Altlasten, ferner aus Reifenabrieb. Für Gewässereinträge sind insbesondere die trockene und feuchte Deposition sowie Abwässer- und Regenabschwemmungen verantwortlich. PAK wurden in der Vergangenheit z.T. auch als industrielle Zwischenprodukte u.a. bei der Herstellung von Pharmaka, PBSM, Farben, Kunstharzen synthetisiert.

Einstufungen in WGK 2 und 3; für die sechs TVO-PAK und Anthracen liegen Zielwerte vor.

#### Parametergruppe 05: Polychlorierte Biphenyle (PCB)

Polychlorierte Biphenyle (sieben Parameter) bestehen aus zwei Benzolringen mit zwischen 1 und 10 Chloratomen. Es handelt sich um chemisch sehr stabile, schwer entflammbar und schwer flüchtige Öle. Ihre Wasserlöslichkeit ist gering. PCB reichern sich als lipophile Stoffe in der Nahrungskette an. Untersucht wurden die sechs „DIN-PCB“ (drei- bis siebenfach chloriert), die als Leitparameter dienen, und ein sog. „coplanares“ PCB (PCB 194, achtfach chloriert). Coplanare PCB können dioxin-ähnliche toxische Eigenschaften zeigen. PCB sind toxisch und zeigen z.T. endokrine Wirkung.

PCB wurden vor ihrem Verbot in der Bundesrepublik (1989) hauptsächlich in Anlagen und Geräten der Elektrotechnik (Kondensatoren, Transformatoren) sowie in Hydraulikölen des Bergbaus verwendet. Die Anwendung in offenen Systemen (z.B. als Additive in Kunststoffen und Dichtungstoffen) war schon 1978 verboten worden. Als Eintragsquellen in die aquatische Umwelt kommen frühere offene Anwendungen und Altlasten sowie Entsorgungs-Emissionen (Deponien), aber z.B. auch PCB-haltiges kohlefreies Durchschreibpapier, das über das Papierrecycling als Hygienepapier abwasserrelevant wird, in Frage.

PCB sind in WGK 3 eingestuft; für die Wasserphase liegen für die DIN-PCB QN (5 ng/l) vor.

#### Parametergruppe 06: Nitroaromaten

Untersucht wurden 26, zumeist ein- oder mehrfach chlorierte Nitroaromaten (Nitrobenzole), Methyl-nitrobenzole (Nitrotoluole) und Methoxynitrobenzole (Nitroanisole). Nitroaromaten tragen eine oder mehrere Nitro-Gruppen am Benzolring. Sie stellen im wesentlichen industrielle Zwischenprodukte dar, sind meist gering bis schwer wasserlöslich und flüchtig. Sie sind i.d.R. biologisch nicht leicht abbaubar und für aquatische Organismen toxisch.

Häufiger, und zwar faktisch nur im Rhein (bei Mainz), wurden Nitrobenzol, 2-, 3- und 4-Chlornitrobenzol sowie 2-, 3- und 4-Nitrotoluol nachgewiesen (vgl. Abschn. 6.6). Nitrobenzol (relativ gut wasserlöslich) gehört zu den bedeutenden Industriechemikalien, ist Vorprodukt der Anilinherstellung

<sup>6</sup> Die neue Trinkwasserverordnung (2003) setzt die EG-Trinkwasserrichtlinie (98/83/EG) um und betrifft fünf PAK (ohne Fluoranthen).

und damit der Farbstoff-, Pharmaka- und Pestizid-Synthese. Die Chlornitrobenzole wurden in der Vergangenheit im wesentlichen zu Farbstoffen weiter verarbeitet, verloren aber mit der Umstrukturierung der Farbstoffindustrie an Bedeutung. 2- und 4-Nitrotoluol dienen primär als Vorprodukte der Diisocyanat-Herstellung für Polyurethan-Schaum; 3-Nitrotoluol tritt bei der Nitrierung des Toluol nur als Nebenprodukt auf.<sup>7</sup>

Die Nitroaromaten sind i.d.R. als wassergefährdend, z.T. auch als stark wassergefährdend eingestuft. Für die meisten Chlornitrobenzole und Chlornitrotoluole liegen QN vor; dies gilt u.a. nicht für 2-,3- und 4-Chlornitrobenzol. Für 2-,3- und 4-Nitrotoluol bestehen nur Zielvorgaben der LAWA.

#### Parametergruppe 07: Chlorphenole

Chlorphenole spielten in der Vergangenheit wegen ihrer mikrobiziden Wirkung eine Rolle als fungizide Leder-, Holz- und Textilschutzmittel. Dies gilt bis zu seinem Verbot 1989 insbesondere für Pentachlorphenol als mengenmäßig relevanteste Chlorphenol-Verbindung (Holzschutzmittel). Chlorphenole treten außerdem als Zwischenprodukte für chemische und pharmazeutische Synthesen sowie als Folgeprodukte der heute in der Bundesrepublik bedeutungslosen Chlorbleiche auf.

Chlorphenole sind in Wasser relativ schwer löslich. Sie sind in WGK 2 bzw. 3 eingestuft. Für alle 13 untersuchten Chlorphenole liegen Zielwerte (QN) vor.

#### Parametergruppe 08: Komplexbildner

Untersucht wurden fünf Aminopolycarboxylat-Komplexbildner. Komplexbildner haben die Funktion, Metall-Ionen im Wasser abzufangen. Sie werden insbesondere zur Wasserenthärtung und bei Reinigungsprozessen (z.B. Wasch- und Reinigungsmittel incl. Putz- und Pflegemittel, Körperpflegemittel; Verwendung in der Getränkeindustrie und Milchwirtschaft (Flaschenreinigung), in Metallindustrie- und -gewerbe, Foto- und Textil-, Papier- und Zellstoff-Industrie usw.) eingesetzt.

Regelmäßig nachgewiesen wurden die quantitativ bedeutenden Produkte EDTA, NTA und DTPA (vgl. Abschn. 6.8). NTA als schwacher Komplexbildner wird hauptsächlich in Wasch- und Reinigungsmitteln verwendet. EDTA (mengenmäßig dominierend) und DTPA kommen als starke Komplexbildner in zahlreichen Anwendungen vor, DTPA besonders in der Papierindustrie (Bleichzusatz). Der Eintrag in Oberflächengewässer erfolgt in erster Linie über industrielle (z.B. Abwässer aus der Flaschenreinigung von Brauereien) und kommunale Kläranlagen.

Die Toxizität/Ökotoxizität der Aminopolycarboxylat-Komplexbildnern ist i.d.R. gering. Sie belasten jedoch die Trinkwassergewinnung und sie fördern das Algenwachstum.

Komplexbildner sind in WGK 2 eingestuft. Zielwerte liegen nur für das Schutzgut Trinkwassergewinnung vor.

#### Parametergruppe 09: Aniline

Untersucht wurden 19 chlorierte und 9 nichthalogenierte Aniline, Diethylanilin, Methyl- und Dimethylaniline (Toluidine, Xylidine).

<sup>7</sup> Ein wichtiger Standort für die Herstellung von Nitrobenzol, Chlornitrobenzolen und Nitrotoluolen lag bis Mitte der 1990er Jahre am Main bei Griesheim.

Bis in die 1990er Jahre stellten die Anilinderivate eine bedeutende, dann jedoch mengenmäßig z.T. rückläufige Gruppe industrieller Zwischenprodukte dar, die für die Synthese von PBSM, Farbstoffen und Pigmenten, Kunststoffvorprodukten (Isocyanate) und Feinchemikalien (Additive und Hilfsmittel der Kunststoffherstellung), Kosmetika, Fotochemikalien, Pharmaka u.a. Produkten der organischen Chemie Verwendung fanden und finden.

Gewässereinträge resultieren vornehmlich aus behandelten Produktions- und Weiterverarbeitungsabwässern, können aber auch aus der Rückspaltung von Produkten stammen (z.B. ist 3,4-Dichloranilin Ausgangs- wie Abbauprodukt der Phenylharnstoffherbizide Diuron und Linuron).

Häufig nachweisbar – stets nur im Rhein – waren Anilin, 4-Chloranilin, 2,4-Dichloranilin, N,N-Diethyl- und -Dimethylanilin, 2,4- und 2,6-Dimethylanilin. Bedeutende Standorte der Anilin-Herstellung sowie der (großtechnisch nicht aus Anilin, sondern aus Alkylbenzolen und Nitroverbindungen erfolgenden) Herstellung und Weiterverarbeitung von Anilinderivaten lagen im Untersuchungszeitraum sowohl am Main (Griesheim) wie Rhein (Ludwigshafen).

Die Anilinderivate sind i.d.R. ökotoxisch und zumeist in WGK 2 bzw. 3 eingeordnet. Für eine ganze Reihe von Chloranilinen und -toluidinen liegen Zielwerte (QN) vor.

#### Parametergruppe 10: Nitromoschusverbindungen

Von den beiden untersuchten Nitromoschusverbindungen Moschus-Xylol und Moschus-Keton war insbesondere letzteres häufig nachweisbar. Es handelt sich um alkylierte Nitrobenzole mit zwei bzw. drei (Moschus-Xylol) Nitrogruppen, die als Duftstoffe für Waschmittel und Kosmetika Verwendung finden und über Kläranlagenabläufe in Oberflächengewässer gelangen. Sie sind schwer wasserlöslich und toxisch. Nitromoschusverbindungen wurden in der Vergangenheit teils verboten (drei andere Nitromoschusverbindungen dürfen seit 1997 bzw. 2000 in der Bundesrepublik nicht mehr in Verkehr gebracht werden) bzw. durch polyzyklische Moschusverbindungen ersetzt. Für Moschus-Xylol hat der Industrieverband Körperpflege- und Waschmittel (IWK) 1993 eine freiwillige Verzichtserklärung abgegeben. Moschus-Keton ist in WGK 2 eingestuft. Zielwerte liegen nicht vor.

#### Parametergruppe 11: Phosphorsäureester

Einziger Parameter: Tributylphosphat. TBP wird als Lösungsmittel, bei der Herstellung von Kunststoffen, als Flammschutzmittel und Weichmacher, als Zusatz für Betonverflüssiger u.a.m. verwendet. Es ist in WGK 2 eingestuft; Zielwerte liegen vor.

#### Parametergruppe 12: Sonstige organische Verbindungen

In dieser Gruppe sind 23 Parameter zusammengefasst, die hauptsächlich als industrielle Vor- und Zwischenprodukte bzw. Reaktionsmittel bei organischen Synthesen von Pestiziden, Pharmaka, Weichmachern und Flammschutzmitteln, Farbstoffen, Isolier- und Kühlflüssigkeiten, Kunststoffen u.a.m. anfallen, die z.T. als (industrielle) Lösungsmittel Verwendung finden und in einzelnen Fällen Abbauprodukte darstellen. Einzelne Stoffe werden auch als Hilfsstoffe (Additive) eingesetzt wie z.B. p-Methylanisol als Aromastoff für Kosmetika.

Nachweisbar waren aus dieser Gruppe Diaceton-L-Sorbose (Zwischenprodukt der Vitamin-C-Synthese, die im Einzugsbereich des oberen Rheingebiets inzwischen eingestellt worden ist); Triphenyl-

phosphinoxid (Reaktionsmittel der Chlorchemie, Polymerisationshilfsmittel); 2-Chlorpyridin (Zwischenprodukt der Arzneimittelherstellung); Clofibrinsäure (Abbauprodukt von blutfettsenkenden Arzneimitteln); Chloressigsäure, Diethyl- und Dimethylamin (Zwischenprodukte für verschiedene organische Synthesen). Für 13 der 23 Parameter liegen QN vor. Die Einstufungen in WGK bewegen sich zwischen 1 und 3.

**Tab. IV.2: Industriechemikalien – untersuchte Parameter nach Wassergefährdungsklassen und Zielwerten**

| Parameter   | WGK <sup>1</sup> | Zielwerte (µg/l) <sup>2</sup> |         |        |                |                   |
|---|------------------|-------------------------------|---------|--------|----------------|-------------------|
|   |                  | QZ 76/464/<br>EWG             | QN WRRL | AA-EQS | QN LW-<br>BÜVO | ZV LAWA<br>(A, T) |
| <b>Aliphatische halogenierte Kohlenwasserstoffe (HKW)</b> |                  |                               |         |        |                |                   |
| Dichlormethan   | 2                | 10                            | 10      | 20     | 10             | 10 (A) 1 (T)      |
| Trichlormethan (Chloroform)                               | 3                |                               | 12      | 12     | 12             | 0,8 (A) 1 (T)     |
| Tetrachlormethan  | 3                |                               |         | 12     |                | 7 (A) 3 (T)       |
| Bromdichlormethan   | 3                |                               |         |        |                |                   |
| Trichlorbrommethan  |                  |                               |         |        |                |                   |
| Dibromchlormethan   | 3                |                               |         |        |                |                   |
| Tribrommethan   | 3                |                               |         |        |                |                   |
| 1,1-Dichlorethan  | 3                | 10                            | 10      |        | 10             |                   |
| 1,2-Dichlorethan  | 3                |                               | 10      | 10     | 10             | 2 (A) 1 (T)       |
| 1,1-Dichlorethen (Vinylidenchlorid)                       | 3                |                               | 10      |        | 10             |                   |
| 1,2-Dichlorethen  | 2                |                               | 10      |        | 10             |                   |
| 1,2-Dichlorethen-cis                                      | 2                |                               |         |        |                |                   |
| 1,2-Dichlorethen-trans                                    | 2                |                               |         |        |                |                   |
| 1,2-Dibromethan   | 3                | 2                             | 2       |        | 2              |                   |
| 1,1,1-Trichlorethan                                       | 3                | 10                            | 10      |        | 10             | 100 (A) 1 (T)     |
| 1,1,2-Trichlorethan                                       | 3                | 10                            | 10      |        | 10             |                   |
| Trichlorethen (Trichlorethylen)                           | 3                |                               | 10      |        | 10             | 20 (A) 1 (T)      |
| 1,1,2,2-Tetrachlorethan                                   | 3                | 10                            | 10      |        | 10             |                   |
| Tetrachlorethen (Tetrachlorethylen)                       | 3                |                               | 10      |        | 10             | 40 (A) 1 (T)      |
| Hexachlorethan  | 3                | 10                            | 10      |        | 10             |                   |
| 1,1,2-Trichlortrifluorethan                               | 2                | 10                            | 10      |        | 10             |                   |
| 3-Chlorpropen (Allylchlorid)                              | 2                |                               | 10      |        | 10             |                   |
| 1,2-Dichlorpropan   | 3                | 10                            | 10      |        | 10             |                   |
| 1,3-Dichlorpropan   | 1                |                               |         |        |                |                   |
| 2,3-Dichlorpropen   | 3                | 10                            | 10      |        | 10             |                   |
| Hexachlorbutadien   | 3                |                               | 0,1     | 0,003  | 0,1            | 0,5 (A) 1 (T)     |
| Chloropren (2-Chlor-butadien)                             | 1                | 10                            | 10      |        | 10             |                   |
| <b>Aromatische Kohlenwasserstoffe (KW)</b>                |                  |                               |         |        |                |                   |
| Benzol  | 3                | 10                            | 10      |        | 10             |                   |
| Toluol  | 2                | 10                            | 10      |        | 10             |                   |
| Ethylbenzol   | 1                | 10                            | 10      |        | 10             |                   |
| o-Xylol   | 2                | 10                            |         |        |                |                   |
| m-Xylol   | 2                | 10                            |         |        |                |                   |
| p-Xylol   | 2                | 10                            |         |        |                |                   |

| Parameter   | WGK <sup>1</sup> | Zielwerte (µg/l) <sup>2</sup> |         |          |                |                     |
|---|------------------|-------------------------------|---------|----------|----------------|---------------------|
|   |                  | QZ 76/464/<br>EWG             | QN WRRL | AA-EQS   | QN LW-<br>BÜVO | ZV LAWA<br>(A, T)   |
| 1,3,5-Trimethylbenzol                                     | 2                |                               |         |          |                |                     |
| Isopropylbenzol (Cumol)                                   | 1                | 10                            | 10      |          | 10             |                     |
| <b>Aromatische Chlorkohlenwasserstoffe (CKW)</b>          |                  |                               |         |          |                |                     |
| Chlorbenzol   | 2                | 1                             | 1       |          | 1              |                     |
| 1,2-Dichlorbenzol   | 2                | 10                            | 10      |          | 10             |                     |
| 1,3-Dichlorbenzol   | 2                | 10                            | 10      |          | 10             |                     |
| 1,4-Dichlorbenzol   | 2                | 10                            | 10      |          | 10             | 10 (A) 1 (T)        |
| 1,2,3-Trichlorbenzol                                      | 3                | 0,4*                          | 0,4*    |          | 0,4*           | 8 (A) 1 (T)         |
| 1,2,4-Trichlorbenzol                                      | 3                | 0,4*                          | 0,4*    |          | 0,4*           | 4 (A) 1 (T)         |
| 1,3,5-Trichlorbenzol                                      | 3                | 0,4*                          | 0,4*    |          | 0,4*           | 2 (A) 0,1 (T)       |
| HCB (Hexachlorbenzol)                                     | 3                | 0,03                          | 0,03    | 0,0004   | 0,03           | 0,01 (A)<br>0,1 (T) |
| Pentachlorbenzol  | 3                |                               |         | 0,003    |                |                     |
| 1,2,4,5-Tetrachlorbenzol                                  | 3                | 1                             | 1       |          | 1              |                     |
| 2-Chlortoluol   | 2                | 1                             | 1       |          | 1              |                     |
| 3-Chlortoluol   | 2                | 10                            | 10      |          | 10             |                     |
| 4-Chlortoluol   | 2                | 1                             | 1       |          | 1              |                     |
| Benzylchlorid<br>(alpha-Chlortoluol)                      | 3                | 10                            | 10      |          | 10             |                     |
| Benzylidenchlorid   | 1                | 10                            | 10      |          | 10             |                     |
| 1-Chlornaphthalin   | 2                | 1                             | 1       |          | 1              |                     |
| Chlornaphthaline (technische<br>Mischung)                 |                  | 0,01                          | 0,01    |          | 0,01           |                     |
| <b>Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK)</b> |                  |                               |         |          |                |                     |
| Benzo(b)fluoranthren <sup>a)</sup>                        | 3                | 0,025**                       | 0,025   | 0,03     | 0,025          |                     |
| Benzo(k)fluoranthren <sup>a)</sup>                        | 3                | 0,025**                       | 0,025   |          | 0,025          |                     |
| Benzo(ghi)perylen <sup>a)</sup>                           | 3                | 0,025**                       | 0,025   | 0,016*** | 0,025          |                     |
| Benzo(a)pyren <sup>a)</sup>                               | 3                | 0,01                          | 0,01    | 0,05     | 0,01           |                     |
| Fluoranthren <sup>a)</sup>                                | 2                | 0,025**                       | 0,025   | 0,1      | 0,025          |                     |
| Indeno(1,2,3-cd)pyren <sup>a)</sup>                       | 3                | 0,025                         | 0,025   | 0,016*** | 0,025          |                     |
| Naphthalin  | 3                |                               |         |          | 1              |                     |
| Anthracen   | 2                | 0,01                          | 0,01    | 0,1      | 0,01           |                     |
| Acenaphtylen  |                  |                               |         |          |                |                     |
| Acenaphten  |                  |                               |         |          |                |                     |
| Benz(a)anthracen  | 3                |                               |         |          |                |                     |
| Chrysen   | R50/53           |                               |         |          |                |                     |
| Dibenz(a,h)anthracen                                      | 3                |                               |         |          |                |                     |
| Fluoren   |                  |                               |         |          |                |                     |
| Phenanthren   | 2                |                               |         |          |                |                     |
| Pyren   | 2                |                               |         |          |                |                     |
| <b>Polychlorierte Biphenyle (PCB)</b>                     |                  |                               |         |          |                |                     |
| PCB 28  | 3                |                               | 0,0005  |          | 0,0005         |                     |
| PCB 52  | 3                |                               | 0,0005  |          | 0,0005         |                     |
| PCB 101   | 3                |                               | 0,0005  |          | 0,0005         |                     |
| PCB 138   | 3                |                               | 0,0005  |          | 0,0005         |                     |
| PCB 153   | 3                |                               | 0,0005  |          | 0,0005         |                     |

| Parameter                         | WGK <sup>1</sup> | Zielwerte (µg/l) <sup>2</sup> |         |        |                |                   |
|-----------------------------------|------------------|-------------------------------|---------|--------|----------------|-------------------|
|                                   |                  | QZ 76/464/<br>EWG             | QN WRRL | AA-EQS | QN LW-<br>BÜVO | ZV LAWA<br>(A, T) |
| PCB 180                           | 3                |                               | 0,0005  |        | 0,0005         |                   |
| PCB 194                           | 3                |                               |         |        |                |                   |
| <b>Nitroaromaten</b>              |                  |                               |         |        |                |                   |
| Nitrobenzol                       | 2                |                               | 0,1     |        | 0,1            | 0,1 (A)<br>10 (T) |
| 2-Chlornitrobenzol                | 2                |                               |         |        |                |                   |
| 3-Chlornitrobenzol                | 2                |                               |         |        |                |                   |
| 4-Chlornitrobenzol                | 2                |                               |         |        |                |                   |
| 1-Chlor-2-nitrobenzol             | 2                | 10                            | 10      |        | 10             | 10 (A) 1 (T)      |
| 1-Chlor-3-nitrobenzol             | 2                | 1                             | 1       |        | 1              |                   |
| 2,4-Dichlornitrobenzol            | 3                |                               |         |        |                |                   |
| 1,2-Dichlor-4-nitrobenzol         | 3                | 10                            | 10      |        | 10             | 20 (A) 1 (T)      |
| 1,2-Dichlor-3-nitrobenzol         | 3                | 10                            | 10      |        | 10             | 20 (A) 1 (T)      |
| 1,3-Dichlor-4-nitrobenzol         | 3                | 10                            | 10      |        | 10             |                   |
| 1,4-Dichlor-2-nitrobenzol         | 2                | 10                            | 10      |        | 10             | 20 (A) 1 (T)      |
| 1-Chlor-2,4-dinitrobenzol         | 2                | 5                             | 5       |        | 5              |                   |
| Pentachlornitrobenzol             | R50/53           |                               |         |        |                |                   |
| 2-Nitrotoluol                     | 3                |                               |         |        |                | 50 (A) 10 (T)     |
| 3-Nitrotoluol                     | 2                |                               |         |        |                | 50 (A) 10 (T)     |
| 4-Nitrotoluol                     | 2                |                               |         |        |                | 70 (A) 10 (T)     |
| 2-Chlor-4-nitrotoluol             | 2                | 1                             | 1       |        | 1              |                   |
| 2-Chlor-6-nitrotoluol             | 2                | 1                             | 1       |        | 1              |                   |
| 3-Chlor-4-nitrotoluol             |                  | 1                             | 1       |        | 1              |                   |
| 4-Chlor-2-nitrotoluol             |                  | 10                            | 10      |        | 10             | 20 (A) 1 (T)      |
| 4-Chlor-3-nitrotoluol             |                  | 1                             | 1       |        | 1              |                   |
| 5-Chlor-2-nitrotoluol             |                  | 1                             | 1       |        | 1              |                   |
| 2-Amino-4-nitrotoluol             | 3                |                               |         |        |                |                   |
| 2-Amino-6-nitrotoluol             |                  |                               |         |        |                |                   |
| 2-Nitroanisol                     | 3                |                               |         |        |                |                   |
| 4-Nitroanisol                     | 1                |                               |         |        |                |                   |
| <b>Chlorphenole</b>               |                  |                               |         |        |                |                   |
| 2-Monochlorphenol (2-Chlorphenol) | 2                | 10                            | 10      |        | 10             |                   |
| 3-Chlorphenol                     | 2                | 10                            | 10      |        | 10             |                   |
| 4-Chlorphenol                     | 2                | 10                            | 10      |        | 10             |                   |
| 2,4-Dichlorphenol                 | 3                | 10                            | 10      |        | 10             |                   |
| 2,3,4-Trichlorphenol              | 3                | 1                             | 1       |        | 1              |                   |
| 2,3,5-Trichlorphenol              | 3                | 1                             | 1       |        | 1              |                   |
| 2,3,6-Trichlorphenol              | 3                | 1                             | 1       |        | 1              |                   |
| 2,4,5-Trichlorphenol              | 3                | 1                             | 1       |        | 1              |                   |
| 2,4,6-Trichlorphenol              | 2                | 1                             | 1       |        | 1              |                   |
| 3,4,5-Trichlorphenol              | 3                | 1                             | 1       |        | 1              |                   |
| Pentachlorphenol                  | 3                | 2                             | 2       |        | 2              |                   |
| 2-Amino-4-Chlorphenol             | 2                | 10                            | 10      |        | 10             |                   |
| 4-Chlor-3-methylphenol            | 2                | 10                            | 10      |        | 10             |                   |

| Parameter                               | WGK <sup>1</sup> | Zielwerte (µg/l) <sup>2</sup> |         |        |                |                     |
|---|------------------|-------------------------------|---------|--------|----------------|---------------------|
|   |                  | QZ 76/464/<br>EWG             | QN WRRL | AA-EQS | QN LW-<br>BÜVO | ZV LAWA<br>(A, T)   |
| <b>Komplexbildner</b>                   |                  |                               |         |        |                |                     |
| NTA                                     | 2 <sup>b)</sup>  |                               |         |        |                | 10 (T)              |
| EDTA                                    | 2 <sup>b)</sup>  |                               |         |        |                | 10 (T)              |
| DTPA                                    | 2 <sup>c)</sup>  |                               |         |        |                | 10 (T)              |
| ADA                                     |                  |                               |         |        |                |                     |
| PDTA                                    | 2                |                               |         |        |                |                     |
| <b>Aniline</b>                          |                  |                               |         |        |                |                     |
| Anilin                                  | 2                |                               |         |        |                |                     |
| 2-Chloranilin                           | 2                | 3                             | 3       |        | 3              | 3 (A) 1 (T)         |
| 3-Chloranilin                           | 2                | 1                             | 1       |        | 1              | 1 (A) 0,1 (T)       |
| p-Chloranilin                           | 3                | 0,05                          | 0,05    |        | 0,05           | 0,05 (A)<br>0,1 (T) |
| 2,3-Dichloranilin                       | 3                | 1                             | ∑ 2     | 1      | ∑ 2            |                     |
| 2,4-Dichloranilin                       | 3                | 1                             |         | 1      |                |                     |
| 2,5-Dichloranilin                       | 3                | 1                             |         | 1      |                |                     |
| 2,6-Dichloranilin                       | 3                | 1                             |         | 1      |                |                     |
| 3,4-Dichloranilin                       | 3                | 0,5                           | 0,5     |        | 0,5            | 0,5 (T)             |
| 3,5-Dichloranilin                       | 3                | 1                             | 1       |        | 1              |                     |
| 2,4,5-Trichloranilin                    | 3                |                               |         |        |                |                     |
| 2,4,6-Trichloranilin                    | 3                |                               |         |        |                |                     |
| 4-Chlor-2-nitroanilin                   | 2                | 3                             | 3       |        | 3              |                     |
| N,N-Diethylanilin                       | 2                |                               |         |        |                |                     |
| N,N-Dimethylanilin                      | 2                |                               |         |        |                |                     |
| 2,3-Dimethylanilin                      | 2                |                               |         |        |                |                     |
| 2,4-Dimethylanilin                      | 2                |                               |         |        |                |                     |
| 2,5-Dimethylanilin                      | 3                |                               |         |        |                |                     |
| 2,6-Dimethylanilin                      | 2                |                               |         |        |                |                     |
| 3,4-Dimethylanilin                      | 2                |                               |         |        |                |                     |
| 3,5-Dimethylanilin                      | 3                |                               |         |        |                |                     |
| 3-Chlor-2-methylanilin                  | 2                |                               |         |        |                |                     |
| 4-Chlor-2,6-dimethylanilin              |                  |                               |         |        |                |                     |
| 2-Chlor-5-trifluormethylanilin          |                  |                               |         |        |                |                     |
| 2-Chlor-p-toluidin                      | 2                | 10                            | 10      |        | 10             |                     |
| 3-Chlor-o-toluidin                      | 2                | 10                            | 10      |        | 10             |                     |
| 3-Chlor-p-toluidin                      | 2                | 10                            | 10      |        | 10             |                     |
| 5-Chlor-o-toluidin                      | 2                | 10                            | 10      |        | 10             |                     |
| <b>Nitromoschusverbindungen</b>         |                  |                               |         |        |                |                     |
| Moschus-Xylol                           | R50/53           |                               |         |        |                |                     |
| Moschus-Keton                           | 2                |                               |         |        |                |                     |
| <b>Phosphorsäureester</b>               |                  |                               |         |        |                |                     |
| Tributylphosphat                        | 2                | 0,1                           | 10      |        | 10             |                     |
| <b>Sonstige organische Verbindungen</b> |                  |                               |         |        |                |                     |
| Diaceton-L-Sorbose                      |                  |                               |         |        |                |                     |
| p-Methylanisol                          | 1                |                               |         |        |                |                     |
| Tetrahydrofuran                         | 1                |                               |         |        |                |                     |
| Bis(Chlorpropyl)ether                   |                  |                               |         |        |                |                     |

| Parameter                    | WGK <sup>1</sup> | Zielwerte (µg/l) <sup>2</sup> |         |        |                |                   |
|------------------------------|------------------|-------------------------------|---------|--------|----------------|-------------------|
|                              |                  | QZ 76/464/<br>EWG             | QN WRRL | AA-EQS | QN LW-<br>BÜVO | ZV LAWA<br>(A, T) |
| Bis(Chlorbutyl)ether         |                  |                               |         |        |                |                   |
| Bis(Chlorpentyl)ether        |                  |                               |         |        |                |                   |
| 1,4-Dioxan                   | 2                |                               |         |        |                |                   |
| TPPO (Triphenylphosphinoxid) | 2                |                               |         |        |                |                   |
| 2-Chlorpyridin               | 3                |                               |         |        |                |                   |
| Clofibrinsäure               |                  |                               |         |        |                |                   |
| Epichlorhydrin               | 3                | 10                            | 10      |        | 10             |                   |
| Vinylchlorid (Chlorethylen)  | 2                | 2                             | 2       |        | 2              |                   |
| Benzidin                     | 3                | 0,1                           | 0,1     |        | 0,1            |                   |
| Biphenyl                     | 2                | 1                             | 1       |        | 1              |                   |
| Chloralhydrat                | 2                | 10                            | 10      |        | 10             |                   |
| Chloressigsäure              | 2                | 10                            | 10      |        | 10             |                   |
| 2-Chlorethanol               | 3                | 10                            | 10      |        | 10             |                   |
| Cyanurchlorid                | 1                | 0,1                           | 0,1     |        | 0,1            |                   |
| Dichlorbenzidine             | 3                | 10                            | 10      |        | 10             |                   |
| 1,3-Dichlorpropan-2-ol       | 3                | 10                            | 10      |        | 10             |                   |
| Diethylamin                  | 1                | 10                            | 10      |        | 10             |                   |
| Dimethylamin                 | 2                | 10                            | 10      |        | 10             |                   |
| Dichlordiisopropylether      |                  | 10                            | 10      |        | 10             |                   |

a) sechs TVO-PAK; b) NTA, EDTA mit Natrium- und Kaliumsalzen; c) DTPA, Natriumsalz

\* Summe der drei Trichlorbenzole; \*\* Summe der vier PAK = 0,1; \*\*\* Summe Benzo(ghi)perylen und Indeno(1,2,4-cd)pyren = 0,016

<sup>1</sup> Soweit vorliegend. Wassergefährungsklassen: 1 = schwach wassergefährdend; 2 = wassergefährdend; 3 = stark wassergefährdend. Einstufungen nach GefStoffV: R 50 = sehr giftig für Wasserorganismen; R 51: giftig ...; R 52: schädlich ...; R 53: kann in Gewässern längerfristig schädliche Wirkungen haben.

<sup>2</sup> Nach UBA 2005

## 4.2 PBSM

### Allgemeine Gesichtspunkte

Anders als bei den Industriechemikalien handelt es sich bei den zulassungspflichtigen PBSM um eine Gruppe organischer Stoffe, deren Gebrauchswert gerade in ihrer Toxizität für bestimmte Organismengruppen besteht und die bestimmungsgemäß im Freiland (auf Kultur- und Nicht-Kultur-Flächen: Acker-, Gemüse-, Wein- und Obstbau, Grünland, Forstwirtschaft; Betriebs-, Verkehrs- und Siedlungsflächen usw.) freigesetzt werden, von wo aus sie ggfs. in die Hydrosphäre (Grundwasser, Oberflächengewässer) gelangen können. In welchem Ausmaß letzteres der Fall ist, hängt von Einsatzbedingungen (einschl. Anwendungsbeschränkungen nach Pflanzenschutzmittel-Anwendungs-Verordnung) und -mengen sowie von den Stoffeigenschaften der PBSM ab. Daneben sind auch nichtbestimmungsgemäßer Gebrauch und Entsorgungsprobleme zu beachten (Restmengen; Gerätereinigung).

Durch rechtliche Regulierungen auf Landes-, Bundes- und EU-Ebene haben sich in den zurückliegenden zwanzig Jahren die Einsatzbedingungen von PBSM deutlich verändert. Der Untersuchungszeitraum wird in etwa begrenzt durch die Verabschiedung des Pflanzenschutzgesetzes (Bund) im

Jahr 1986 und die Neufassung des Pflanzenschutzgesetzes 1998 mit Veränderung der Zulassungsregelungen (von der Vertriebszulassung zu anwendungsbezogener Indikationszulassung ab 2001; Verkürzung der erlaubten Aufbrauchfristen für nicht mehr zugelassene PBSM) sowie die Umsetzung der Richtlinie 91/414/EWG über das Inverkehrbringen von Pflanzenschutzmitteln, die die Aufnahme zugelassener Wirkstoffe in eine „Positivliste“ (Anhang I der Richtlinie) und die Überprüfung der rd. 800 Altstoffe vorsieht<sup>8</sup>. Im gleichen Zeitraum wurde auch die Möglichkeit der Ausbringung von Pestiziden (insbesondere Totalherbiziden) auf Nicht-Kultur-Flächen/Siedlungsflächen) durch landesgesetzliche Regelungen eingeschränkt. 2006 waren in Rheinland-Pfalz nur noch wenige Wirkstoffe für den Einsatz auf Nicht-Kulturland zugelassen. Der am häufigsten verwendete Wirkstoff ist Glyphosat (37 Produkte); vier Produkte enthalten Diuron (eines davon zusätzlich Propyzamid), je zwei weitere enthalten Glufosinat und Flumioxazin bzw. Quinclamin. Weitere sechs Produkte basieren auf Essigsäure und weitere fünf auf Pelargonsäure, beides leicht abbaubare Naturstoffe.

Zwischen 1987 und 1997 wurden in der Bundesrepublik nach Angaben der BBA 460 Wirkstoffe in meldepflichtigen PBSM-Formulierungen eingesetzt. Davon entfielen auf Herbizide 157 (34,1%), auf Fungizide 112 (24,4%), auf Insektizide 128 (27,8%), auf sonstige Wirkstoffe 42 (9,1%) und auf Wachstumsregler 21 (4,6%).

Beim Pflanzenschutzmittelabsatz (und -einsatz) in der Bundesrepublik dominieren die Herbizide (vgl. Tab. IV.3). Im Zeitverlauf hat deren Bedeutung quantitativ allerdings abgenommen (1987: ca. 21.500 t; 2001: ca. 15.000 t). Die Handelsprodukte stellen meist Wirkstoff-Mischungen dar. Wichtige Einsatzbereiche nach Kulturen sind Getreide, Mais, Raps und Rüben. An zweiter Stelle stehen die Fungizide (1987: ca. 10.200 t; 2001: ca. 8.200 t), besonders von Belang beim Getreideanbau. Die Insektizide (ohne die inerten Begasungsmittel), die gemessen an der Wirkstoffzahl nur wenig nach den Herbiziden und noch vor den Fungiziden rangieren, spielen mengenmäßig nur eine untergeordnete Rolle (1987: ca. 1.300 t; 2001: ca. 740 t). In Rheinland-Pfalz als einem Bundesland mit höherem Anteil von Reb-, Obst- und Gemüseanbau kommt dem Insektizid-Einsatz zwar größere Bedeutung zu, aber auch hier reichen die Einsatzmengen bei weitem nicht an jene der Herbizide und Fungizide heran.

**Tab. IV.3: PBSM-Absatz nach Wirkstoffgruppen 1987, 1997 und 2001 in der BRD (%)**

|  | 1987   | 1997   | 2001   |
|--|--------|--------|--------|
| Herbizide                              | 59,2   | 47,5   | 44,4   |
| Fungizide                              | 28,1   | 27,1   | 24,5   |
| Insektizide (ohne inerte Gase)         | 3,5    | 2,2    | 2,2    |
| Inerte Gase (Kohlendioxid, Stickstoff) | -      | 11,5   | 17,2   |
| Wachstumsregler, Keimhemmungsmittel    | 3,7    | 8,8    | 8,7    |
| Sonstige                               | 5,5    | 3,0    | 3,0    |
| Insgesamt/%                            | 100,0  | 100,0  | 100,0  |
| Insgesamt/t                            | 36.366 | 34.648 | 33.663 |

nach: Schmidt/Holzmann/Alisch 1999; Schmidt 2003

<sup>8</sup> Die Umsetzung der RiLi 91/414/EWG bis Ende 2003 hat EU-weit zum Wegfall von 320 Altstoffen geführt, die zur Überprüfung von den Herstellern nicht mehr eingereicht wurden (vgl. VO 2076/2002/EG). In Deutschland gilt dies für 20 Wirkstoffe. Darunter aus dem in Rheinland-Pfalz untersuchten sample sieben Wirkstoffe: Chlorfenvinphos, Dichlofluanid, Dikegulac, Metobromuron, Metolachlor, Terbutryn und Triazophos. Drei dieser auslaufenden Wirkstoffe dürfen wegen „essential uses“ mit zeitlicher Befristung für bestimmte Indikationen noch bis spätestens zum 31.12.2007 eingesetzt werden. Dies sind Chlorfenvinphos, Dikegulac und Metobromuron.

Zwischen 1987 und 2001 haben sich die Gesamtmenge der in der Bundesrepublik abgesetzten PBSM-Wirkstoffe und der Verbrauch pro Flächeneinheit deutlich vermindert (Tab. IV.3).<sup>9</sup> Zugleich verschob sich die Zusammensetzung nach Wirkstoffgruppen. Nach Angaben der BBA ging der Anteil „risikobehafteter“ Wirkstoff<sup>10</sup> kontinuierlich zurück, während andere Wirkstoffgruppen an Bedeutung gewannen (bei den Herbiziden u.a. Harnstoffverbindungen, Anilide, Carbamate). Vermindert hat sich danach auch der Anteil der als „sehr giftig“ bzw. „giftig“ eingestuften zugelassenen Pflanzenschutzmittel (zwischen 1988 und 1997 von 133 auf 78).

Beim Eintrag von PBSM in Oberflächengewässer sind diffuse und Punktquellen zu unterscheiden. Die wesentlichen diffusen Eintragsquellen sind Oberflächenabfluss („Runoff“), Abdrift und Dränage, d.h. Einträge aus der Anwendung von PBSM im Freiland. Daneben stehen Einträge aus der PBSM-Herstellung bzw. -Formulierung sowie aus der PBSM-Entsorgung (Restmengen und Gerätereinigung, Hofabläufe), die über Kanalisation und Kläranlagen in Oberflächengewässer gelangen können. Die quantitative Bedeutung der einzelnen Eintragspfade aus der Freilandanwendung hängt sehr stark von den regionalen Bedingungen ab – Topographie des Geländes, Witterungsbedingungen, Art der Kulturen, eingesetzte PBSM u.a.m. Aufklärungsmaßnahmen über fachgerechte Gerätereinigung und Restmengenentsorgung haben ausweislich einer Reihe von Forschungsprojekten zu deutlichen Minderungen bei den Hofabläufen geführt.

Bei den diffusen Eintragsquellen scheint der Wirkstoffeintrag in Gewässer durch Oberflächenabfluss nach starken Regenereignissen zu dominieren (gelöste Wirkstoffe; vgl. Bach et al. 2000; Akkan et al. 2003). Dies gilt im Feldbau besonders für „Reihenkulturen“ (Zuckerrüben, Mais) mit einem jahreszeitlichen Maximum im Frühsommer (häufiger Starkregen, noch geringe Bodenbedeckung) und für Kulturen in Hanglagen. Sind die Wirkstoffe gut abbaubar und haben sie eine hohe Bodensorption, ist ihre Runoff-Neigung gering. Fungizide und Insektizide spielen den vorliegenden Untersuchungen zufolge beim Runoff aus Feldkulturen kaum eine Rolle. Der Runoff aus Sonderkulturen (Obst- und Weinbau) ist insgesamt gesehen gering, kann jedoch lokal relativ große Bedeutung haben. Auch hier kommt den Besonderheiten der Anbaukulturen und den Besonderheiten des PBSM-Einsatzes eine entscheidende Rolle zu. Die höchsten flächenbezogenen Wirkstoffausträge über Runoff wurden in der Bundesrepublik für die Rebhänge an der Mosel mit 5 g pro ha und Jahr berechnet (hohe Abflussbereitschaft bei flachgründigen Böden). Für andere Weinbaugebiete von Rheinland-Pfalz (Rheinessen, Weinstraße) wird eine Größenordnung von 3-4 g pro ha und Jahr angenommen. Bei den Punktquellen kommt den sog. Hofabläufen aus der Reinigung von Spritz- und Sprühgeräten und Feldspritzen den Modellrechnungen zufolge große Bedeutung zu. Rheinland-Pfalz gehört zu den Regionen mit hoher Dichte an entsprechenden Geräten für Feld- und Sonderkulturen. In den sich auf Südwestdeutschland beziehenden Modellrechnungen (Bach et al. 2000) sind die Einträge aus Hofabläufen für die Wirkstoff-Jahresfrachten in Fließgewässern entscheidend. Ihr Anteil wurde für diese Regionen bis auf über 90 Prozent geschätzt.

<sup>9</sup> Rückgang des Inlandabsatzes an Wirkstoffen (einschl. inerte Gase im Vorratsschutz) zwischen 1987 (alte Bundesrepublik) und 2001 um 7,4 %. Da in der gleichen Zeit die landwirtschaftlich genutzte Fläche deutlich ausgeweitet wurde, verminderte sich der Wirkstoffeinsatz von 3,65 auf 1,64 kg/ha oder um 55 %. (Daten der BBA: Schmidt 2003)

<sup>10</sup> Darunter werden gefasst herbizide Triazine und Propionsäuren, deren Aufwandmengen durch Verbote (z.B. Atrazin) oder durch Ersatz von Racematen (Mischung aus wirksamen und nichtwirksamen Isomeren) durch die allein wirksamen Isomeren reduziert wurden; bei den Fungiziden Phenylamide und substituierte Aromaten; bei den Insektiziden: Phosphororganika, Carbamate und organische Chlorverbindungen (Schmidt/Holzmann/Alisch 1999; Schmidt 2003).

Tab. IV.4 gibt eine Übersicht zu den untersuchten PBSM nach Parametergruppen und gewonnenen Messwerte-Zahlen.

**Tab. IV.4: Untersuchte PBSM nach Parameterzahl, Untersuchungsjahren und Anzahl der Messwerte**

| Stoff-/Parametergruppen | Parameterzahl | Untersuchungsjahre (Zeitraumen) | Anzahl der Messwerte | Anteil an allen Messwerten für PBSM in % |
|-------------------------|---------------|---------------------------------|----------------------|--|
| 13 Fungizide            | 23            | 1988-2003                       | 3.268                | 6,7                                      |
| 14 Herbizide            | 73            | 1988-2003                       | 36.175               | 73,9                                     |
| 15 Insektizide          | 56            | 1985-2003                       | 7.460                | 15,2                                     |
| 16 Nematizide           | 4             | 1990-1995; 2001                 | 1.938                | 4,0                                      |
| 17 Wachstumsregler      | 1             | 1989-1997                       | 107                  | 0,2                                      |
| 13-17 PBSM insgesamt    | 157           | 1985-2003                       | 48.948               | 100,0                                    |

Von den großen PBSM-Gruppen sind die Herbizide – gemessen an der Anzahl der Parameter und der Messwerte – die mit Abstand am intensivsten untersuchte Gruppe. Sie sind nach Ausbringungsart und -menge besonders gewässerrelevant. Gemessen an der Zahl von 157 zwischen 1987 und 1997 eingesetzten Wirkstoffen (BBA-Angabe, s.o.) wurden ca. 40 Prozent erfasst. Bei den Fungiziden sind es etwa 20 Prozent der im genannten Zeitraum eingesetzten Anzahl Wirkstoffe, bei den Insektiziden gut 40 Prozent.

Eine Übersicht zu den untersuchten PBSM gibt Tab. IV.5. Es werden, soweit verfügbar, wie bei den Industriechemikalien die WGK und Zielwerte angeführt, darüber hinaus auch die Wirkstoffgruppen, die Zulassungsjahre und die Anwendungsbereiche, für die die Wirkstoffe zugelassen wurden.

Bei der Diskussion der Messbefunde in Kap. 7 wird zumindest bei den quantitativ nachgewiesenen PBSM auf anwendungsrelevante Aspekte (Kulturen, Wirkungsweise, bei den Herbiziden auch Jahresrhythmik des Auftretens in Oberflächengewässern) eingegangen. Nachstehend nur einige allgemeine Angaben zur Wirkungsweise und zu den wichtigsten Wirkstoffgruppen der untersuchten Parameter mit Verweis auf die häufiger nachgewiesenen Stoffe.

#### Parametergruppe 13: Fungizide

Untersucht wurden 23 Parameter (darunter 22 Wirkstoffe). Für Fungizide liegen keine Zielwerte vor. Eine ganze Reihe Fungizide ist als wassergefährdend oder stark wassergefährdend eingestuft bzw. durch entsprechende R-Sätze als sehr giftig, giftig oder schädlich für Wasserorganismen ausgewiesen.

Fungizide wirken gegen Pilze bzw. deren Sporen, töten sie oder hemmen ihr Wachstum. Sie werden besonders in Sonderkulturen wie Wein-, Obst- und Gemüseanbau und bei Getreide eingesetzt. Die systemisch wirkenden Fungizide, die von den Pflanzen über Wurzel oder Blattwerk aufgenommen werden, verhindern i.d.R. das Pilzwachstum nach Eindringen des Pilzes in die Pflanze. Die Wirkung kann Pilz-spezifisch sein oder ein breites Spektrum von Pilzen betreffen. Nichtsystemische „Kontakt“-Fungizide gelangen dagegen nicht in das pflanzliche Gewebe, sondern verhindern das Eindringen der Pilze in die Pflanze. Die meisten nichtsystemischen Fungizide haben ein breites Wirkungsspektrum. Die systemischen Fungizide wirken i.d.R. spezifischer, sie können gezielter gegen bestimmte Gattungen oder Arten von Pilzen und meist in geringer Menge pro Flächeneinheit und in

größerem zeitlichen Abstand ausgebracht werden. Andererseits tritt bei ihnen häufiger die Ausbildung von Resistenzen gegen den Wirkstoff auf.

Zu den untersuchten Fungiziden gehörten nur drei nichtsystemische Kontakt-Fungizide: Aus der Gruppe der N-Trihalomethylthio-Verbindungen (Phthalimide) Dichlofluanid und aus der Gruppe der Dicarboximide Iprodion und Vinclozolin, Wirkstoffe aus den 1960er und von Anfang der 1970er Jahre. Von ihnen wurde das gegen den Grauschimmel (*Botrytis*) eingesetzte Iprodion häufiger in Oberflächengewässern nachgewiesen (vgl. Abschn. 7.2.1).

Bei der Masse der untersuchten Fungizide handelte es sich dagegen um systemisch wirkende Substanzen. Die größte Gruppe stellten Azole und Triazolderivate dar (Flusilazol, Propiconazol, Tebuconazol, Triadimenol, Penconazol, Triadimefon, Epoxiconazol, Difenconazol, Prochloraz). Diese Wirkstoffe wurden in den siebziger und achtziger Jahren entwickelt. Einer dieser Wirkstoffe, Tebuconazol, trat gehäuft in verschiedenen Gewässern auf.

Zur Gruppe der Morpholine und Morpholin-Analoga gehören Fenpropimorph, Dimetomorph, Fenpropidin und Spiroxamine. Das Ende der achtziger Jahre entwickelte und in der Bundesrepublik seit 1993 zugelassene Dimetomorph wurde ebenfalls öfter nachgewiesen.

Eine relativ neue, in den 1990er Jahren auf den Markt gekommene Gruppe systemischer Fungizide stellen die Strobilurine dar (Azoxystrobin und Kresoxim-methyl, beide 1996 zugelassen, besonders im Getreide-, Obst- und Weinanbau verwendet). Häufig nachgewiesen: Kresoximsäure als Abbauprodukt.

Weitere untersuchte Parameter: Die Phenylamide Metalaxyl und Oxadixyl, Pyrifenox als Pyridin-Verbindung und das Chinolinderivat Quinoxifen.

#### Parametergruppe 14: Herbizide

Es wurden 73 Parameter untersucht, darunter sieben Abbauprodukte. Von den 66 Wirkstoffen sind mehr als zwei Drittel als wassergefährdend bzw. stark wassergefährdend eingestuft oder als sehr giftig/ giftig/schädlich für Wasserorganismen gekennzeichnet. Für insgesamt 25 der 73 Parameter liegen Zielwerte vor (in 19 Fällen QN nach LWBÜVO).

Kontakt- und Blattherbizide wirken hauptsächlich über das Blattwerk, können daher auch erst bei und nach dessen Ausbildung (in der Auflauf-/Nachauflauf-Phase) ausgebracht werden. Bodenherbizide werden dagegen über die Wurzel aufgenommen und können früher ausgebracht werden. Auch hier ist zwischen systemischer und nichtsystemischer Wirkung zu unterscheiden. Systemisch wirkende Herbizide stören und deregulieren den Stoffwechsel der Pflanzen durch Hemmung der Photosynthese, des Fett- und Proteinstoffwechsels, der Atmung, durch übermäßige Wachstumsförderung usw. Während Totalherbizide artenunspezifisch wirken, werden semitotal wirkenden Herbizide von verholzenden Pflanzen relativ gut vertragen (daher Anwendung im Obst- und Weinbau, Ziergehölzanlagen usw.). Die bedeutendste Gruppe sind demgegenüber die selektiv wirkenden Herbizide, die ausgeprägt spezifische Wirkung gegen einzelne Unkräuter und Ungräser haben und für Kulturpflanzen verträglich sind.

Die wichtigsten hier vertretenen Wirkstoffgruppen bzw. Substanzklassen sind:

- **Carbonsäurederivate** mit 17 Parametern (häufiger nachweisbar: Dichlorprop, Mecoprop, Fluazifop-butyl, 2,4-D, MCPA, Fluroxypyr). Diese Wuchsstoff-Herbizide werden z.T. in großen Mengen

- eingesetzt (bes. in Getreide und auf Dauergrünland). Sie haben relativ niedrige Halbwertszeiten; ihr Auftreten in der Umwelt hängt mit den großen Einsatzmengen zusammen.
- **Triazine**, 14 Parameter (davon häufiger nachweisbar: Terbutylazin, Atrazin, Simazin). Tab. IV.5 zeigt, dass sie zumeist seit Ende der 1980er/Anfang der 1990er Jahre nicht mehr zugelassen sind. Ihr Einsatz (besonders bei Mais, Getreide) ist daher stark zurückgegangen. Trotzdem wurden und werden sie noch nachgewiesen. Triazine sind gut wasserlöslich und relativ persistent. Die Triazine hemmen die Photosynthese, was sie besonders für Algen gefährlich macht.
  - **(Phenyl-)Harnstoffderivate** (acht Vertreter, davon Chlortoluron, Diuron, Isoproturon, Metobromuron häufig nachgewiesen). Sie wirken ebenfalls als Photosynthesehemmer, häufig bei Getreide und als Totalherizide – Diuron – eingesetzt. Isoproturon gehört zu den mengenmäßig am stärksten eingesetzten Herbiziden.
  - **Sulfonylharnstoffderivate** (besonders in Getreide, Mais, Rüben), sieben Parameter. Sie können bei großer Wirksamkeit in sehr geringen Dosen pro Flächeneinheit eingesetzt werden, was nach ihrer Einführung ab den 1980er Jahren zur Reduktion der Aufwandmengen beigetragen hat. Keine Verbindung war häufiger nachweisbar.
  - **Anilide** mit 6 Verbindungen (hier fiel das Raps-Herbizid Metazachlor auf, das wie Metolachlor in recht großen Mengen eingesetzt wird und relativ persistent ist).
  - **Carbamate und Triazinonderivate sowie Pyridazinone** (auffällig: das besonders im Rübenbau eingesetzte Chloridazon) sind mit je 3 Parametern vertreten,
  - die anderen Wirkstoffgruppen mit je einem oder zwei Wirkstoffen (auffällig: Bentazon [Thiadiazin], Ethofumesat [Benzofuranderivat], Glyphosat [Organophosphat]).

#### Parametergruppe 15: Insektizide

Zu den 56 insektiziden Parameter gehören neben 41 Wirkstoffen fünf Abbau- und Beiprodukte.

Die Insektizide liegen in einer großen Wirkstoffzahl vor, ihr mengenmäßiger Absatz ist im Vergleich zu Herbiziden und Fungiziden jedoch bedeutend geringer (Tab. IV.3). Sie werden als Fraß- oder Kontaktgifte, die den Pflanzen äußerlich aufsitzen und die von den Insekten (auch „Nützlingen“) inkorporiert werden, oder als systemische Wirkstoffe, die über Blatt oder Wurzel in die Pflanze gelangen, in ihr mit dem Saftstrom verteilt und ggfs. von pflanzenfressenden Insekten aufgenommen werden, eingesetzt. Alle untersuchten Insektizide sind in WGK 3 (stark wassergefährdend) bzw. als sehr giftig für Wasserorganismen eingestuft (Ausnahme das zur DDT-Gruppe gehörende Methoxychlor, eingestuft als R 40, Irreversibler Schaden möglich). Die vorliegenden Zielwerte sind im Vergleich zu jenen für die anderen PBSM deutlich niedriger, was dem toxischen Potential der Insektizide (gleicher neurotoxischer Mechanismus bei Insekten und anderen Organismen einschl. dem Menschen) geschuldet ist. Ein Problem besteht darin, dass die Zielwerte für Insektizide fast durchgängig unter den analytischen Nachweisgrenzen (BG) liegen. 49 der 56 Parameter waren nicht nachweisbar.

Die untersuchten Insektizide stammen aus vier großen Stoffklassen:

- **Chlorierte Kohlenwasserstoffe (CKW)**: Mit 21 Parametern die zweitgrößte Gruppe. Diese „alten“ Insektizide, zu denen u.a. Lindan (das einzige mit erhöhter Stoffkonzentration häufig nachweisbare Insektizid; seit 2003 Anwendungsverbot), DDT, die Drine, Chlordan, Endosulfan u.a. gehören, haben in Deutschland schon seit längerem keine große praktische Bedeutung mehr. Wegen

Persistenz und Anreicherung in Nahrungsketten wurden sie sukzessive seit den 1970er Jahren aus dem Verkehr gezogen.

- **Phosphor-/Thiophosphorsäureester:** Zu dieser Gruppe gehören 30 Parameter. Phosphorsäureester wirken neurotoxisch durch irreversible Hemmung der Acetylcholinesterase, die den erregungsvermittelnden Neuro-Transmitter Acetylcholin abbaut. Phosphorsäureester sind im Gegensatz zu den CKW-Insektiziden hydrolytisch und biologisch relativ leicht abbaubar.
- Dies gilt auch für die gleichfalls neurotoxisch wirkenden **Carbamate** (drei Parameter), deren Enzym-Hemmung jedoch reversibel ist.
- Aus der Gruppe der **synthetischen Pyrethroide** kommen zwei Parameter (Cypermethrin, Deltamethrin). Es handelt sich ebenfalls um Nervengifte, die die Chitinsynthese hemmen, so dass die Insekten nach Häutung nicht mehr überlebensfähig sind. Die synthetischen Pyrethroide sind starke Gifte, die als DDT- und Lindan-Substitute in relativ geringen Aufwandmengen eingesetzt werden.

#### Parametergruppe 16: Nematizide

Untersucht wurden die seit 1991 zur Anwendung verbotene CKW-Verbindung 1,3-Dichlorpropen, Bestandteil der sehr phytotoxischen, zur Bodenbehandlung gegen Nematoden verwendeten „D-D-Mischung“, sowie das ebenfalls seit langem als Pestizid verbotene Chlorpikrin.

#### Parametergruppe 17: Wachstumsregler

Einziges, häufig nachgewiesener Parameter war hier Dikegulac, das bis Ende der 1990er Jahre auch als abwasserrelevantes Abfallprodukt der Vitamin-C-Synthese anfiel.

**Tab. IV.5: PBSM – untersuchte Parameter nach Wirkstoffgruppe, Zulassung, Anwendungsbereichen, Wassergefährdungsklassen und Zielwerten**

| Parameter        | Wirkstoffgruppe/<br>Substanzklasse | Zulassung <sup>1</sup> | Zugelassene<br>Anwendungen<br>nach<br>BBA <sup>2</sup> | WGK/<br>Einstufung <sup>3</sup> | Zielwerte (µg/l) <sup>3</sup> |         |        |                |                      |
|------------------|------------------------------------|------------------------|--|---------------------------------|-------------------------------|---------|--------|----------------|----------------------|
|                  |                                    |                        |  |                                 | QZ 76/<br>464/EWG             | QN WRRL | AA-EQS | QN LW-<br>BÜVO | ZV LAWA<br>(A und T) |
| <b>Fungizide</b> |                                    |                        |  |                                 |                               |         |        |                |                      |
| Flusilazol       | Azole/Triazolderivate              | ab 1988                | A, O, (W)  | R51/53                          |                               |         |        |                |                      |
| Propiconazol     | Azole/Triazolderivate              | ab 1981                | A  | 3                               |                               |         |        |                |                      |
| Tebuconazol      | Azole/Triazolderivate              | ab 1989                | A, W, (O)  | R51/53                          |                               |         |        |                |                      |
| Triadimenol      | Azole/Triazolderivate              | ab 1979                | A, G, O, W   | 2                               |                               |         |        |                |                      |
| Penconazol       | Azole/Triazolderivate              | ab 1986                | O, W, (Z)  |                                 |                               |         |        |                |                      |
| Triadimefon      | Azole/Triazolderivate              | 1976-2003              | A, O, Z,<br>(W)  | 2                               |                               |         |        |                |                      |
| Epoxiconazol     | Azole/Triazolderivate              | ab 1994                | A  |                                 |                               |         |        |                |                      |
| Difenoconazol    | Azole/Triazolderivate              | ab 1993                | A, G, (O,<br>W, Z)                                     |                                 |                               |         |        |                |                      |
| Prochloraz       | Azole/Imidazolderivate             | ab 1983                | A  | R50/53                          |                               |         |        |                |                      |
| Vinclozolin      | Dicarboximide                      | 1977-2002              | A, G, O,<br>W, Z                                       | R51/53                          |                               |         |        |                |                      |
| Iprodion         | Dicarboximide                      | ab 1976                | A, G, O,<br>W, Z                                       |                                 |                               |         |        |                |                      |

| Parameter                                  | Wirkstoffgruppe/<br>Substanzklasse           | Zulassung <sup>1</sup>                      | Zugelassene<br>Anwendungen<br>nach<br>BBA <sup>2</sup> | WGK/<br>Einstufung <sup>3</sup> | Zielwerte (µg/l) <sup>3</sup> |         |        |                |                      |
|--|--|---|--|---------------------------------|-------------------------------|---------|--------|----------------|----------------------|
|  |  |   |  |                                 | QZ 76/<br>464/EWG             | QN WRRL | AA-EQS | QN LW-<br>BÜVO | ZV LAWA<br>(A und T) |
| Fenpropimorph                              | Morpholine und Analoge                       | ab 1983                                     | A, G   | 3                               |                               |         |        |                |                      |
| Dimethomorph                               | Morpholine und Analoge                       | ab 1993                                     | A, W, (G)  |                                 |                               |         |        |                |                      |
| Fenpropidin                                | Morpholine und Analoge                       | ab 1995                                     | A, (W)   |                                 |                               |         |        |                |                      |
| Spiroxamine                                | Morpholine und Analoge                       | ab 1997                                     | A, (W)   |                                 |                               |         |        |                |                      |
| Metalaxyl                                  | Phenylamide                                  | ab 1979                                     | A, G, H, Z   | R52/53                          |                               |         |        |                |                      |
| Oxadixyl                                   | Phenylamide                                  | 1986-1996                                   | (A, G, O, W)   |                                 |                               |         |        |                |                      |
| Pyrifenox                                  | Pyridinverbindungen                          | 1993-2000                                   | W, (O, Z)  |                                 |                               |         |        |                |                      |
| Dichlofluanid                              | N-Trihalomethylthio-<br>Verbindungen         | 1982-2003                                   | A, G, H, O, W, Z                                       | 3                               |                               |         |        |                |                      |
| Azoxystrobin                               | Strobilurine                                 | ab 1996                                     | A, (G, O, Z)   | R50/53                          |                               |         |        |                |                      |
| Kresoxim-methyl                            | Strobilurine                                 | ab 1996                                     | A, O, W, (G, Z)  | R50/53                          |                               |         |        |                |                      |
| Kresoximsäure<br>(Abbauprodukt)            | Strobilurine                                 |   |  |                                 |                               |         |        |                |                      |
| Quinoxyfen                                 | Chinolinderivate                             | ab 1997                                     | A, (O, W)  | R50/53                          |                               |         |        |                |                      |
| <b>Herbizide</b>                           |  |   |  |                                 |                               |         |        |                |                      |
| Haloxyfop                                  | Carbonsäurederivate/<br>Propionsäurederivate | 1987-1997<br>(Haloxyfop-R bzw. -P; ab 1998) | A, (F, G, O, W, Z) Haloxyfop-R                         |                                 |                               |         |        |                |                      |
| Fenoprop                                   | Carbonsäurederivate/<br>Propionsäurederivate | nicht zugel.                                | (O, R)   | R50/53                          |                               |         |        |                |                      |
| Dichlorprop                                | Carbonsäurederivate/<br>Propionsäurederivate | 1971-1992<br>(Dichlorprop-P ab 1986)        | A  | 2                               | 0,1                           | 0,1     |        | 0,1            | 10 (A)<br>0,1 (T)    |
| Mecoprop (MCP)                             | Carbonsäurederivate/<br>Propionsäurederivate | 1971-1992                                   | A, O, R, W, Z  | 2                               | 0,1                           | 0,1     |        | 0,1            | 50 (A)<br>0,1 (T)    |
| Fluazifop-butyl                            | Carbonsäurederivate/<br>Propionsäurederivate | 1983-1993                                   | A, B, F, G, O, Z, (W) Fluazifop-P                      | R50/53                          |                               |         |        |                |                      |
| Quizalofop (Quizalofop-ethyl)              | Carbonsäurederivate/<br>Propionsäurederivate | 1986-1996                                   | A, (G, O) Quizalofop-P                                 |                                 |                               |         |        |                |                      |
| Fluazifopsäure<br>(Abbauprodukt)           |  |   |  |                                 |                               |         |        |                |                      |
| 2,4-DB (4-(2,4-Dichlorphenoxy)buttersäure) | Carbonsäurederivate/<br>Buttersäurederivate  | nicht zugel.                                | (A)  | R51/53                          |                               |         |        |                |                      |
| MCPB                                       | Carbonsäurederivate/<br>Buttersäurederivate  | 1971-1986                                   | (A, O, R, Z)   | R50/53                          |                               |         |        |                |                      |
| 2,4,5-T (2,4,5-Trichlorphenoxyessigsäure)  | Carbonsäurederivate/<br>Essigsäurederivate   | 1971-1985;<br>Anw. Verb. seit 1988          | (A, N, R)  | 3                               | 0,1                           |         |        | 0,1            |                      |

| Parameter                             | Wirkstoffgruppe/<br>Substanzklasse          | Zulassung <sup>1</sup> | Zugelassene<br>Anwendungen<br>nach<br>BBA <sup>2</sup> | WGK/<br>Einstufung <sup>3</sup> | Zielwerte (µg/l) <sup>3</sup> |         |        |                |                        |
|---------------------------------------|---|------------------------|--|---------------------------------|-------------------------------|---------|--------|----------------|------------------------|
|                                       |   |                        |  |                                 | QZ 76/<br>464/EWG             | QN WRRL | AA-EQS | QN LW-<br>BÜVO | ZV LAWA<br>(A und T)   |
| 2,4-D (2,4-Dichlorphenoxy-essigsäure) | Carbonsäurederivate/<br>Essigsäurederivate  | ab 1971                | A, (O), R, Z   | 2                               | 0,1                           |         |        | 0,1            | 2 (A)<br>0,1 (T)       |
| MCPA                                  | Carbonsäurederivate/<br>Essigsäurederivate  | ab 1971                | A, O, R,<br>W, Z                                       | 2                               | 0,1                           | 0,1     |        | 0,1            | 2 (A)<br>0,1 (T)       |
| Fluroxypyr                            | Carbonsäurederivate/<br>Essigsäurederivate  | ab 1986                | A, R, (O,<br>W)  | R52/53                          |                               |         |        |                |                        |
| TBA (2,3,6-Trichlorbenzoesäure)       | Carbonsäurederivate/<br>Benzoesäurederivate | nicht zugel.           | (A)  | R51/53                          |                               |         |        |                |                        |
| Dichlobenil                           | Carbonsäurederivate                         | ab 1971                | (A), F, (O),<br>R, (W), Z                              | R51/53                          |                               |         |        |                |                        |
| Propyzamid                            | Carbonsäurederivate                         | ab 1972                | A, G, O,<br>W, Z                                       | R50/53                          |                               |         |        |                |                        |
| Quinmerac                             | Carbonsäurederivate                         | ab 1994                | A  | 2                               |                               |         |        |                |                        |
| Bromoxynil                            | Hydroxybenzonnitril-<br>Derivate            | ab 1973                | A, (Z)   | 2                               |                               |         |        |                |                        |
| Bromoxynil-Octanoat                   | Hydroxybenzonnitril-<br>Derivate            | ab 1973                |  |                                 |                               |         |        |                |                        |
| Chlortoluron                          | Harnstoffderivate                           | 1971-2001              | A  | 3                               |                               | 0,4     |        | 0,4            | 0,4 (A)<br>0,1 (T)     |
| Diuron                                | Harnstoffderivate                           | ab 1971                | (G), O,<br>W, Z  | 3                               |                               |         | 0,2    |                | 0,05<br>(A)<br>0,1 (T) |
| Isoproturon                           | Harnstoffderivate                           | ab 1975                | A  | 3                               |                               |         | 0,3    |                | 0,3 (A)<br>0,1 (T)     |
| Methabenzthiazuron                    | Harnstoffderivate                           | 1971-1996              | (A, F, G)  | 2                               |                               | 2       |        | 2              | 2 (A)<br>0,1 (T)       |
| Metobromuron                          | Harnstoffderivate                           | 1971-2004              | A, G, S  |                                 |                               |         |        |                |                        |
| Metoxuron                             | Harnstoffderivate                           | 1974-1989              | (A, G, W)  | R50/53                          |                               |         |        |                |                        |
| Monolinuron                           | Harnstoffderivate                           | 1971-1991              | (A, F, G,<br>W, Z)                                     | 3                               | 0,1                           | 0,1     |        | 0,1            |                        |
| Linuron                               | Harnstoffderivate                           | 1971-1997              | (A, G, O,<br>W, Z)                                     | 3                               | 0,1                           | 0,1     |        | 0,1            | 0,3 (A)<br>0,1 (T)     |
| Amidosulfuron                         | Sulfonylharnstoff-<br>derivate              | ab 1994                | A, R   |                                 |                               |         |        |                |                        |
| Rimsulfuron                           | Sulfonylharnstoff-<br>derivate              | ab 1993                | A  |                                 |                               |         |        |                |                        |
| Tribenuron (Tribenuron-methyl)        | Sulfonylharnstoff-<br>derivate              | ab 1991                | A  |                                 |                               |         |        |                |                        |
| Metsulfuron                           | Sulfonylharnstoff-<br>derivate              | ab 1986                | A  | R50/53<br>[=M.<br>methyl]       |                               |         |        |                |                        |
| Thifensulfuron                        | Sulfonylharnstoff-<br>derivate              | ab 1989                | A, R   |                                 |                               |         |        |                |                        |
| Triflusulfuron                        | Sulfonylharnstoff-<br>derivate              | ab 1995                | A, (G)   |                                 |                               |         |        |                |                        |
| Triasulfuron                          | Sulfonylharnstoff-<br>derivate              | ab 1992                | A  | R50/53                          |                               |         |        |                |                        |
| Pendimethalin                         | Aromatische<br>Nitroverb.                   | ab 1975                | A, G, (Z)  | R50/53                          |                               |         |        |                |                        |

| Parameter  | Wirkstoffgruppe/<br>Substanzklasse | Zulassung <sup>1</sup>                | Zugelassene<br>Anwendungen<br>nach<br>BBA <sup>2</sup> | WGK/<br>Einstufung <sup>3</sup> | Zielwerte (µg/l) <sup>3</sup> |         |        |                |                        |
|--|------------------------------------|---------------------------------------|--|---------------------------------|-------------------------------|---------|--------|----------------|------------------------|
|  |                                    |                                       |  |                                 | QZ 76/<br>464/EWG             | QN WRRL | AA-EQS | QN LW-<br>BÜVO | ZV LAWA<br>(A und T)   |
| Trifluralin  | Aromatische<br>Nitroverb.          | ab 1971                               | A, G   | 2                               |                               |         | 0,03   |                | 0,03<br>(A)<br>0,1 (T) |
| Phenmedipham   | Carbamate                          | ab 1991                               | A, B, G, O   | R50/53                          |                               |         |        |                |                        |
| Triallat   | Carbamate                          | ab 1971                               | A  | R50/53                          |                               |         |        |                |                        |
| Carbetamid   | Carbamate                          | ab 1971                               | A, (G)   |                                 |                               |         |        |                |                        |
| Metolachlor  | Anilide                            | ab 1976                               | A  | R50/53                          |                               | 0,2     |        | 0,2            | 0,2 (A)<br>0,1 (T)     |
| Metazachlor  | Anilide                            | ab 1981                               | A, G, (O)  |                                 |                               | 0,4     |        | 0,4            | 0,4 (A)<br>0,1 (T)     |
| Alachlor   | Anilide                            | 1971-1992                             | (A, G)   | 3                               |                               |         | 0,3    |                |                        |
| Propachlor   | Anilide                            | 1971-1988                             | (A, G, O,<br>Z)  | R50/53                          |                               |         |        |                |                        |
| Propanil   | Anilide                            | nicht zugel.                          | (A)  | 3                               | 0,1                           | 0,1     |        | 0,1            |                        |
| Diflufenican   | Anilide                            | ab 1989                               | A  | R52/53                          |                               |         |        |                |                        |
| Terbutryn  | Triazinderivate                    | 1971-2002                             | A, G   | 2                               |                               |         |        |                |                        |
| Desmetryn  | Triazinderivate                    | 1971-1988                             | (A)  | R50/53                          |                               |         |        |                |                        |
| Ametryn  | Triazinderivate                    | nicht zugel.                          | (A, G)   | R50/53                          |                               | 0,5     |        | 0,5            | 0,5 (A)<br>0,1 (T)     |
| Sebuthylazin   | Triazinderivate                    | 1982-1987                             | (N)  |                                 |                               |         |        |                |                        |
| Terbuthylazin  | Triazinderivate                    | ab 1971                               | A (N, O,<br>W)   |                                 |                               | 0,5     |        | 0,5            | 0,5 (A)<br>0,1 (T)     |
| Desethylterbutyl-<br>azin (Abbaupro-<br>dukt)                                | Triazinderivate                    |                                       |  |                                 |                               |         |        |                |                        |
| Atrazin  | Triazinderivate                    | 1971-1990;<br>Anw. Verb.<br>seit 1991 | (A, N, O,<br>W)  | 3                               |                               |         | 0,6    |                | 0,1 (T)                |
| Desethylatrazin<br>(Abbauprodukt)  | Triazinderivate                    |                                       |  |                                 |                               |         |        |                |                        |
| Desisopropylatra-<br>zin, identisch mit<br>Desethylsimazin<br>(Abbauprodukt) | Triazinderivate                    |                                       |  |                                 |                               |         |        |                |                        |
| Simazin  | Triazinderivate                    | 1971-1998                             | (A), B, F,<br>(N), O (W,<br>Z)                         | 3                               |                               |         | 1      |                | 0,1 (A)<br>0,1 (T)     |
| Propazin   | Triazinderivate                    | 1982-1985                             | (N)  | 1<br>(R50/53)                   |                               |         |        |                | 0,1 (T)                |
| Cyanazin   | Triazinderivate                    | 1974-1989                             | (A)  | R50/53                          |                               |         |        |                |                        |
| Prometryn  | Triazinderivate                    | nicht zugel.                          | (G, Z)   |                                 |                               | 0,5     |        | 0,5            | 0,5 (A)<br>0,1 (T)     |
| Metamitron   | Triazinonderivate                  | ab 1977                               | A, O, (G)  | 2                               |                               |         |        |                |                        |
| Hexazinon  | Triazinonderivate                  | 1976-1991                             | (N, Z)   | R50/53                          |                               | 0,07    |        | 0,07           | 0,07<br>(A)<br>0,1 (T) |
| Metribuzin   | Triazinonderivate                  | ab 1972                               | A, G, (Z)  | R50/53                          |                               |         |        |                |                        |
| Bentazon   | Thiadiazine                        | ab 1972                               | A, G   | 2                               | 0,1                           | 0,1     |        | 0,1            | 70 (A)<br>0,1 (T)      |

| Parameter  | Wirkstoffgruppe/<br>Substanzklasse | Zulassung <sup>1</sup>    | Zugelassene<br>Anwendungen<br>nach<br>BBA <sup>2</sup> | WGK/<br>Einstufung <sup>3</sup> | Zielwerte (µg/l) <sup>3</sup> |         |        |                |                       |
|--|------------------------------------|---------------------------|--|---------------------------------|-------------------------------|---------|--------|----------------|-----------------------|
|  |                                    |                           |  |                                 | QZ 76/<br>464/EWG             | QN WRRL | AA-EQS | QN LW-<br>BÜVO | ZV LAWA<br>(A und T)  |
| AIPA (Anthranilsäure-isopropylamid, Abbauprodukt von Bentazon) |                                    |                           |  |                                 |                               |         |        |                |                       |
| Chloridazon (Pyrazon)  | Pyridazinone                       | ab 1971                   | A, G   | 2                               | 0,1                           | 0,1     |        | 0,1            | 10 (A)<br>0,1 (T)     |
| i-Chloridazon (iso-Chloridazon)                                | Pyridazinone                       | ab 1971 (wie Chloridazon) | A, G   |                                 | 0,1                           | 0,1     |        |                |                       |
| Chloridazon, gesamt  | Pyridazinone                       | ab 1971                   | A, G   |                                 | 0,1                           | 0,1     |        |                |                       |
| Ethofumesat  | Benzofuranderivate                 | ab 1974                   | A, (G)   | R51/53                          |                               |         |        |                |                       |
| Bromacil   | Uracilderivate                     | 1971-1990                 | (N)  |                                 |                               | 0,6     |        | 0,6            | 0,6 (A)               |
| Lenacil  | Uracilderivate                     | 1971-1989                 | (A, G, O, Z)   | 2                               |                               |         |        |                |                       |
| Clomazone  | Isoxazolderivate                   | ab 1997                   | (A)  |                                 |                               |         |        |                |                       |
| Glyphosate   | Aminophosphorsäuren                | ab 1977                   | A, B, F, N, O, R, W, Z                                 | 2                               |                               |         |        |                |                       |
| AMPA (Aminomethylphosphorsäure, Abbauprodukt)                  |                                    |                           |  |                                 |                               |         |        |                |                       |
| <b>Insektizide</b>   |                                    |                           |  |                                 |                               |         |        |                |                       |
| Mevinphos  | Phosphorsäureester                 | 1971-1990                 | (A, G, O, Z)   | 3                               | 0,0002                        | 0,0002  |        | 0,0002         |                       |
| Chlorfenvinphos  | Phosphorsäureester                 | ab 1971                   | A, G, Z  | 3                               |                               |         | 0,1    |                |                       |
| Dichlorvos   | Phosphorsäureester                 | ab 1971                   | (G, Z), V  | 3                               |                               | 0,0006  |        | 0,0006         | 0,0006 (A)<br>0,1 (T) |
| Trichlorfon  | Phosphorsäureester                 | 1971-2000                 | A, (F, W, Z)   | 3                               | 0,002                         | 0,002   |        | 0,002          |                       |
| Fenitrothion   | Thiophosphorsäureester             | 1971-1974                 | (A, G)   | 3                               |                               | 0,009   |        | 0,009          | 0,009 (A)<br>0,1 (T)  |
| Fenthion   | Thiophosphorsäureester             | 1971-1998                 | (O)  | 3                               |                               | 0,004   |        | 0,004          | 0,004 (A)<br>0,1 (T)  |
| Etrimfos (Etrimphos)   | Thiophosphorsäureester             | 1977-1989                 | (A, O, W, Z)   | 3                               |                               |         |        | 0,004          | 0,004 (A)<br>0,1 (T)  |
| Chlorpyrifos   | Thiophosphorsäureester             | ab 1973                   | G, N, (O), Z, (V)                                      | 3                               |                               |         | 0,03   |                |                       |
| Malathion  | Thiophosphorsäureester             | 1971-1992                 | (O, G, Z)  | 3                               |                               | 0,02    |        | 0,02           | 0,02 (A)<br>0,1 (T)   |
| Coumaphos  | Thiophosphorsäureester             | nicht zugel.              | (Ektoparasiten an Vieh)                                | R50/53                          | 0,07                          | 0,07    |        | 0,07           |                       |

| Parameter   | Wirkstoffgruppe/<br>Substanzklasse | Zulassung <sup>1</sup> | Zugelassene<br>Anwendungen<br>nach<br>BBA <sup>2</sup> | WGK/<br>Einstufung <sup>3</sup> | Zielwerte (µg/l) <sup>3</sup> |         |        |                |                      |
|---|------------------------------------|------------------------|--|---------------------------------|-------------------------------|---------|--------|----------------|----------------------|
|   |                                    |                        |  |                                 | QZ 76/<br>464/EWG             | QN WRRL | AA-EQS | QN LW-<br>BÜVO | ZV LAWA<br>(A und T) |
| Propetamphos  | Thiophosphorsäureester             | nicht zugel.           | (Schädlinge im Haushalt; Ektoparasiten an Vieh)        | R50/53                          |                               |         |        |                |                      |
| Parathion-methyl  | Thiophosphorsäureester             | 1971-2003              | A, (G), O, W, (Stallspritzmittel)                      | 3                               |                               | 0,02    |        | 0,02           | 0,02 (A)<br>0,1 (T)  |
| Parathion-ethyl (Parathion)                                 | Thiophosphorsäureester             | 1971-2002              | A, G, O, R, W, Z                                       | 3                               |                               | 0,005   |        | 0,005          | 0,005 (A)<br>0,1 (T) |
| Diazinon  | Thiophosphorsäureester             | 1971-1995              | (A, O)   | 3                               |                               |         |        |                |                      |
| Demeton (Mischung Demeton-O und Demeton-S)                  | Thiophosphorsäureester             | nicht zugel.           | (A, F, G, H, O, Z)                                     | R50                             | 0,1                           | 0,1     |        | 0,1            |                      |
| Demeton-O   | Thiophosphorsäureester             | nicht zugel.           | (A, F, G, H, O, Z)                                     | R50                             | 0,1                           | 0,1     |        | 0,1            |                      |
| Demeton-S   | Thiophosphorsäureester             | 1971-1994              | A, (F, G, H, O, Z)                                     | 3                               | 0,1                           | 0,1     |        | 0,1            |                      |
| Demeton-S-methyl-sulphon                                    | Thiophosphorsäureester             | 1986-1994              | (O,W)  | 2                               | 0,1                           | 0,1     |        | 0,1            |                      |
| Oxydemeton-methyl (auch: Abbauprodukt von Demeton-S-methyl) | Thiophosphorsäureester             | ab 1971                | A, G, O, (S), W, Z                                     | 3                               |                               | 0,1     |        | 0,1            |                      |
| Demeton und Verbindungen                                    | Thiophosphorsäureester             |                        | (A, F, G, H, S, O, Z)                                  | R50                             | 0,1                           | 0,1     |        |                |                      |
| Methamidophos   | Thiophosphorsäureester             | ab 1972                | A, G, (H), (O), Z                                      | 3                               | 0,1                           | 0,1     |        | 0,1            |                      |
| Omethoat  | Thiophosphorsäureester             | ab 1972                | (A), Z   | 3                               | 0,1                           | 0,1     |        | 0,1            |                      |
| Phoxim  | Thiophosphorsäureester             | ab 1971                | V, Z   | 3                               | 0,008                         | 0,008   |        | 0,008          |                      |
| Triazophos  | Thiophosphorsäureester             | 1975-2003              | (A), G, (O), Z   | 3                               | 0,03                          | 0,03    |        | 0,03           | 0,03 (A)<br>0,1 (T)  |
| Disulfoton  | Dithiophosphorsäureester           | 1971-1989              | (A, H)   | 3                               | 0,004                         | 0,004   |        | 0,004          |                      |
| Thiometon   | Dithiophosphorsäureester           | nicht zugel.           | (A, F, H, O, W)  |                                 |                               |         |        |                |                      |
| Dimethoat   | Dithiophosphorsäureester           | ab 1972                | A, (F), G, O, (W), Z                                   | 3                               | 0,1                           | 0,1     |        | 0,2            | 0,2 (A)<br>0,1 (T)   |
| Azinphos-ethyl  | Dithiophosphorsäureester           | 1971-1992              | (A)  | 3                               |                               | 0,01    |        | 0,01           | 0,1 (T)              |
| Azinphos-methyl   | Dithiophosphorsäureester           | 1971-1994              | (A)  | 3                               |                               | 0,01    |        | 0,01           | 0,01 (A)<br>0,1 (T)  |

| Parameter   | Wirkstoffgruppe/<br>Substanzklasse | Zulassung <sup>1</sup>                      | Zugelassene<br>Anwendungen<br>nach<br>BBA <sup>2</sup> | WGK/<br>Einstufung <sup>3</sup> | Zielwerte (µg/l) <sup>3</sup> |         |                         |                |  |
|---|------------------------------------|---|--|---------------------------------|-------------------------------|---------|-------------------------|----------------|--|
|   |                                    |   |  |                                 | QZ 76/<br>464/EWG             | QN WRRL | AA-EQS                  | QN LW-<br>BÜVO | ZV LAWA<br>(A und T)                         |
| Methidathion  | Dithiophosphorsäure-<br>ester      | ab 1971                                     | (A, H, O,<br>W)  | 3                               |                               |         |                         |                |  |
| Pirimicarb  | Carbamate                          | ab 1971                                     | A, F, G,<br>O, Z                                       | R50/53                          |                               |         |                         |                |  |
| Propoxur  | Carbamate                          | 1971-1999                                   | A, (F), G,<br>O, Z                                     | 3                               |                               |         |                         |                |  |
| Carbofuran  | Carbamate                          | ab 1975                                     | A, G, (H,<br>W), Z                                     | 3                               |                               |         |                         |                |  |
| alpha-HCH   | CKW/HCH-Gruppe                     | Anw. Verb.<br>HCH, tech-<br>nisch seit 1977 |  | 3                               |                               | 0,05    |                         | 0,05           |  |
| beta-HCH  | CKW/HCH-Gruppe                     | Anw. Verb.<br>HCH, tech-<br>nisch seit 1977 |  | 3                               |                               | 0,05    |                         | 0,05           |  |
| gamma-HCH (Lin-<br>dan)                                 | CKW/HCH-Gruppe                     | 1971-1999;<br>Anw. Verb.<br>seit 2003*      | (A, F, G,<br>O, V, Z)                                  | 3                               | 0,05                          | 0,05    | 0,02                    | 0,05**         | 0,3 (A)<br>0,1 (T)                           |
| Heptachlor  | CKW/Cyclodiene                     | nicht zugel.;<br>Anw. Verb.<br>seit 1981    | (Getreide-<br>beizmittel;<br>V)                        | 3                               | 0,1***                        | 0,1     |                         | 0,1            |  |
| trans-Heptachlore-<br>poxid (endo-, beta-<br>Heptachl.) |                                    |   |  |                                 | 0,1***                        | 0,1     |                         |                |  |
| cis-Heptachlore-<br>poxid (exo-, alpha-<br>Heptachl.)   |                                    |   |  |                                 | 0,1***                        | 0,1     |                         |                |  |
| Heptachlorepoxid<br>(Summe cis- u.<br>trans-)           |                                    |   |  |                                 | 0,1***                        | 0,1     |                         | 0,1            |  |
| alpha-Endosulfan  | CKW/Cyclodiene                     | 1971-1991                                   | (A, F, G,<br>O, W)                                     | 3                               |                               |         | 0,005 (En-<br>dosulfan) |                | 0,005<br>(A)<br>0,1 (T)<br>(Endo-<br>sulfan) |
| beta-Endosulfan   | CKW/Cyclodiene                     | 1971-1991                                   | (A, F, G,<br>O, W)                                     | 3                               |                               |         | 0,005 (En-<br>dosulfan) |                | 0,005<br>(A)<br>0,1 (T)<br>(Endo-<br>sulfan) |
| Endosulfansulfat<br>(Abbauprodukt)                      |                                    |   |  |                                 |                               |         |                         |                |  |

| Parameter                                      | Wirkstoffgruppe/<br>Substanzklasse | Zulassung <sup>1</sup>                   | Zugelassene<br>Anwendungen<br>nach<br>BBA <sup>2</sup> | WGK/<br>Einstufung <sup>3</sup> | Zielwerte (µg/l) <sup>3</sup> |         |        |                |                      |
|--|------------------------------------|--|--|---------------------------------|-------------------------------|---------|--------|----------------|----------------------|
|  |                                    |  |  |                                 | QZ 76/<br>464/EWG             | QN WRRL | AA-EQS | QN LW-<br>BÜVO | ZV LAWA<br>(A und T) |
| Aldrin   | CKW/Cyclodiene                     | nicht zugel.;<br>Anw. Verb.<br>seit 1980 | (Getreide-<br>beizmittel,<br>V)                        | 3                               | ∑ 0,01                        | ∑ 0,01  | ∑ 0,01 | ∑ 0,01         |                      |
| Dieldrin                                       | CKW/Cyclodiene                     | nicht zugel.;<br>Anw. Verb.<br>seit 1974 | (A, F, Ge-<br>treidebeiz-<br>mittel)                   | 3                               |                               |         |        |                |                      |
| Endrin   | CKW/Cyclodiene                     | nicht zugel.;<br>Anw. Verb.<br>seit 1982 | (A, O)   | 3                               |                               |         |        |                |                      |
| Isodrin  | CKW/Cyclodiene                     | nicht zugel.;<br>Anw. Verb.<br>seit 1974 |  | R50/53                          |                               |         |        |                |                      |
| p,p-DDT (4,4-DDT)                              | CKW/DDT und Ver-<br>wandte         | nicht zugel.;<br>Anw. Verb.<br>seit 1972 | (A, F, G,<br>W)  | 3                               | 0,01                          | 10      | 0,01   | ∑<br>0,025     |                      |
| o,p-DDT Beipro-<br>dukt zu p,p-DDT             | CKW/DDT und Ver-<br>wandte         |  | (A, F, G,<br>W)  |                                 |                               |         |        |                |                      |
| p,p-DDD (Abbau-<br>produkt)                    | CKW/DDT und Ver-<br>wandte         |  |  | 3                               |                               |         |        |                |                      |
| p,p-DDE (Abbau-<br>produkt)                    | CKW/DDT und Ver-<br>wandte         |  |  | 3                               |                               |         |        |                |                      |
| o,p-DDE (Abbau-<br>produkt)                    | CKW/DDT und Ver-<br>wandte         |  |  |                                 |                               |         |        |                |                      |
| Methoxychlor                                   | CKW/DDT und Ver-<br>wandte         | 1971-1989                                | (A, O)   | (R40)                           |                               |         |        |                |                      |
| Chlordan (Summe<br>cis- + trans-Chlor-<br>dan) | CKW/DDT und Ver-<br>wandte         | nicht zugel.                             | (A)  | 3                               | 0,003                         | 0,003   |        | 0,003          |                      |
| Cypermethrin                                   | Pyrethroid                         | 1978-2003                                | A, F, G  | 3                               |                               |         |        |                |                      |
| Deltamethrin                                   | Pyrethroid                         | ab 1978                                  | A, F, G, O,<br>R, W, Z                                 | 3                               |                               |         |        |                |                      |
| <b>Nematizide</b>                              |                                    |  |  |                                 |                               |         |        |                |                      |
| 1,3-Dichlorpropen<br>(gesamt)                  | CKW                                | 1971-1988;<br>Anw. Verb.<br>seit 1991    | (A, G, O,<br>W, Z)                                     | 3                               | 10                            | 10      |        | 10             |                      |
| 1,3-Dichlorpropen-<br>trans                    | CKW                                | 1971-1988;<br>Anw. Verb.<br>seit 1991    | (A, G, O,<br>W, Z)                                     | 3                               |                               |         |        |                |                      |
| 1,3-Dichlorpropen-<br>cis                      | CKW                                | 1971-1988;<br>Anw. Verb.<br>seit 1991    | (A, G, O,<br>W, Z)                                     | 3                               |                               |         |        |                |                      |
| Trichlornitrome-<br>than (Chlorpikrin)         | Nitro-Verbindung                   | Anw. Verb.<br>seit 1980                  | A, G, O  |                                 |                               |         |        |                |                      |
| <b>Wachstumsregler</b>                         |                                    |  |  |                                 |                               |         |        |                |                      |
| Dikegulac                                      |                                    | ab 1979                                  | Z  |                                 |                               |         |        |                |                      |

1 Angaben nach BVL 2005.

2 Stand 1998; Abkürzungen der Einsatzgebiete der PBSM nach BBA/BVL: A: Ackerbau; B: Baumschulen; F: Forst; G: Gemüsebau; H: Hopfenbau; N: Nichtkulturland; O: Obstbau; R: Grünland; V: Vorratsschutz; W: Weinbau; Z: Zierpflanzenbau. Angaben in Klammern: Ergänzungen in Klammern nach Perkow/Ploss 1993 und BWL 2004.

3 Soweit vorliegend. Wassergefährungsklassen: 1 = schwach wassergefährdend; 2 = wassergefährdend; 3 = stark wassergefährdend. Einstufungen nach GefStoffV: R 50 = sehr giftig für Wasserorganismen; R 51: giftig ...; R 52: schädlich ...; R 53: kann in Gewässern längerfristig schädliche Wirkungen haben.

4 Nach UBA 2005.

\* vorher in Anl. 3A PflSchVO, Anwendungsbeschränkung

\*\* HCH gesamt (alle Isomere)

\*\*\* Summe Heptachlor- und Heptachlorepoxyd

## 5 Die Messergebnisse: Datenstruktur, Darstellungsweise und Berechnungsverfahren

Die einzelnen Parameter werden – nach Industriechemikalien und PBSM getrennt – in den Kap. 6 und 7 im Detail hinsichtlich ihres Vorkommens in rheinland-pfälzischen Oberflächengewässern besprochen. Zur besseren Orientierung wird in diesem Kapitel eine kurze Übersicht zur Datenstruktur (Abschnitt 5.1) und zur Darstellungsweise der Messergebnisse (Abschnitt 5.2) mit Erläuterung zur Ermittlung der Jahreskennwerte, d.h. der Bildung von Mittelwerten, 90-Perzentil-Werten und der Frachtberechnungen (Abschnitt 5.3) sowie Verweis auf die der Bewertung der Daten zugrunde zu liegenden Qualitätsnormen und Zielvorgaben (Abschnitt 5.4) vorangestellt.

### 5.1 Datenstruktur nach Parametergruppen, Werten und Nachweisbarkeit der Parameter

Bei der Auswertung der Messdaten ist zuerst von Interesse, welche Parameter nachgewiesen werden konnten und welche oberhalb der Bestimmungsgrenzen nicht gefunden wurden.<sup>1</sup> Hierzu gibt Tab. V.1 eine allgemeine Übersicht.

Insgesamt waren von den 330 Parametern

- 187 Parameter (knapp 57 Prozent) oberhalb der BG nicht nachweisbar, während
- 143 Parameter (43 Prozent) nachgewiesen werden konnten.

Bezogen auf die Gesamtzahl der Proben (122.323) beträgt der Anteil der Werte <BG knapp 85 Prozent, der oberhalb der BG bestimmbaren Werte 15,5 Prozent.

Zum zweiten ist von Interesse, ob es sich bei den Nachweisen der einzelnen Parameter um dauerhafte oder sporadische Gewässerbelastungen handelt.

Von den 330 Parametern traten

- 63 Parameter (34 Industriechemikalien und 29 PBSM, zusammen 19,1 Prozent aller Parameter) wenigstens in einem Jahr an mindestens einer Messstelle mit 50 Prozent der Messwerte und mehr oberhalb der BG auf (Überschreiten der 50%-Quote).

---

<sup>1</sup> Wenn im folgenden davon gesprochen wird, dass ein Stoff nicht nachweisbar war, ist damit gemeint, dass er nicht oberhalb der Bestimmungsgrenze (BG) quantitativ nachweisbar war. Die Bestimmungsgrenze beschreibt die kleinste Konzentration, die mit einer vorgegebenen Genauigkeit gerade noch quantitativ bestimmt werden kann. Von der BG (quantitativer Nachweis) ist die sog. Nachweisgrenze (qualitativer Nachweis) zu unterscheiden. Die Nachweisgrenze für einen Stoff bezeichnet die mit einer Wahrscheinlichkeit von 50 Prozent kleinste qualitativ nachweisbare Analytmenge. Oft wird pragmatisch die dreifache Nachweisgrenze als BG definiert.

Tab. V. 1: Datenstruktur nach Parametergruppen, Werten und Nachweisbarkeit der Parameter

| Nr.  | Stoffgruppe/ Parametergruppe | Werte-Zahl |         | Parameter Zahl |          |          | Parameter mit mehr als 50% der Werte >BG/a an mindestens einer Messstelle |          | Stoffe  |
|--|------------------------------|------------|---------|----------------|----------|----------|---|----------|---|
|  |                              | Insges.    | <BG     | >BG            | ins-ges. | nn (<BG) | >BG   | ins-ges. |   |
| <b>Industriechemikalien</b>  |                              |            |         |                |          |          |   |          |   |
| 1  | Aliphatische HKW             | 27.754     | 24.217  | 3.537          | 27       | 15       | 12  | 4        | Trichlormethan; 1,1,1-Trichlorethan; Trichlorethen; Tetrachlorethen   |
| 2  | Aromatische KW               | 8.593      | 8.589   | 4              | 8        | 6        | 2   | 0        |   |
| 3  | Aromatische CKW              | 9.856      | 9.367   | 489            | 17       | 10       | 7   | 4        | 1,2-Dichlorbenzol; 1,3-Dichlorbenzol; 1,4-Dichlorbenzol; 1,2,4-Trichlorbenzol   |
| 4  | PAK                          | 2.589      | 2.496   | 93             | 16       | 3        | 13  | 0        |   |
| 5  | PCB                          | 280        | 280     | 0              | 7        | 7        | 0   | 0        |   |
| 6  | Nitroaromaten                | 4.682      | 4.232   | 450            | 26       | 15       | 11  | 7        | Nitrobenzol; 2-, 3- und 4-Chlornitrobenzol; 2-, 3- und 4-Nitrotoluol  |
| 7  | Chlorphenole                 | 314        | 312     | 2              | 13       | 12       | 1   | 0        |   |
| 8  | Komplexbildner               | 4.849      | 1.288   | 3.561          | 5        | 0        | 5   | 3        | NTA, EDTA, DTPA   |
| 9  | Aniline                      | 5.380      | 4.586   | 794            | 28       | 12       | 16  | 7        | Anilin; p-Chloranilin; 2,4-Dichloranilin; N,N-Diethylanilin; N,N-Dimethylanilin; 2,4-Dimethylanilin, 2,6-Dimethylanilin   |
| 10   | Nitromoschus-Verb.           | 1.853      | 1.293   | 560            | 2        | 0        | 2   | 2        | Moschus-Keton; Moschus Xylol  |
| 11   | Phosphorsäureester           | 45         | 20      | 25             | 1        | 0        | 1   | 1        | Tributylphosphat  |
| 12   | Sonst. Organ. Verb.          | 7.180      | 6.652   | 528            | 23       | 17       | 6   | 6        | Diaceton-L-Sorbose; TPPO; 2-Chlorpyridin; Clofibrinsäure; Chloressigsäure; Dimethylamin   |
| <b>Pflanzenbehandlungs- und Schädlingsbekämpfungsmittel (PBSM)</b> |                              |            |         |                |          |          |   |          |   |
| 13   | Fungizide                    | 3.268      | 3.008   | 260            | 23       | 9        | 14  | 3        | Tebuconazol; Dimetomorph; Kresoximsäure   |
| 14   | Herbizide                    | 36.175     | 28.125  | 8.050          | 73       | 29       | 44  | 24       | Dichlorprop; Mecoprop; Fluazifop-butyl; 2,4-D; MCPA; Fluoroxypy; Chlortolu-ron; Diuron; Isoproturon; Metobromuron; Metazachlor; Terbutylazin; Atra-zin; Desethylatrazin; Desisopropylatrazin; Simazin; Bentazon; AIPA; Chlori-dazon; i-Chloridazon; Chloridazon gesamt; Ethofumesat; Glyphosate; AMPA |
| 15   | Insektizide                  | 7.460      | 6.896   | 564            | 56       | 49       | 7   | 1        | gamma-HCH (Lindan)  |
| 16   | Nematizide                   | 1.938      | 1.937   | 1              | 4        | 3        | 1   | 0        |   |
| 17   | Wachstumsregulatoren         | 107        | 39      | 68             | 1        | 0        | 1   | 1        | Dikegulac   |
| Insgesamt  |                              | 122.323    | 103.337 | 18.986         | 330      | 187      | 143   | 63       |   |
| Prozent  |                              | 100,00     | 84,5    | 15,5           | 100,00   | 56,7     | 43,3  | 19,1     |   |

Eine solche Überschreitung der 50%-Quote kann als Indiz für ein – zumindest zeitweilig – regelmäßiges Auftreten eines Gewässerkontaminanten gelten. Sie ist Voraussetzung für die Möglichkeit, Jahresmittelwerte zu bilden und ggfs. 90-Perzentil-Werte zu bestimmen (vgl. Abschn. V.3). Andererseits ist bei diskontinuierlich bzw. nur stoßweise eingetragenen Schadstoffen durchaus damit zu rechnen, dass die 50%-Quote an einer Messstelle während eines Jahres nicht überschritten wird, trotzdem aber kurzfristig (z.B. über einige Wochen oder Monate) ökotoxikologisch relevante Gewässerkonzentrationen auftreten. Daher kann sich die Dateninterpretation nicht auf die Konzentrationswerte beschränken, die bei Überschreitung der 50%-Quote auftreten, sondern muss auch Einzelwerte  $>BG$  berücksichtigen. Die Überschreitung der 50%-Quote ist insofern insbesondere unter Emissions-Gesichtspunkten (kontinuierliche Schadstoffeinträge) interessant.

Bei fünf der 17 Parametergruppen – Aromatische Kohlenwasserstoffe, Polyzyklische Aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK), Polychlorierte Biphenyle, Chlorphenole und Nematizide – wurde die 50%-Quote in keinem Fall erreicht. Bei vier dieser Parametergruppen (mit Ausnahme der PAK) waren die einzelnen Parameter trotz z.T. großer Probenzahl oberhalb der BG nicht oder fast nicht zu bestimmen.

## 5.2 Die Daten und ihre Darstellung

In den Kap. 6 und 7 werden die Daten der Parametergruppen in folgender Weise vorgestellt:

### Übersichtstabellen:

Die den jeweiligen Parametergruppen vorangestellten Übersichtstabellen (vgl. z.B. Tab. VI.1.1: Auswertung Industriechemikalien – Parametergruppe 01 Aliphatische HKW) geben an, in welchen Gewässern die der Gruppe zugehörigen Parameter untersucht wurden und in welchen dieser Gewässer sie mit Konzentrationen  $\geq BG^2$  sowie Überschreitungen der 50%-Quote auftraten.

Die Gewässer mit Nachweisen des Parameters und mit Überschreitung der 50%-Quote werden besonders hervorgehoben, so dass sie auf einen Blick zu identifizieren sind. Außerdem werden die Anzahl der Messstellen, die Beprobungsjahre für die Gesamtheit der Messstellen („Zeitrahen“<sup>3</sup>), die Anzahl der Messwerte, die Bestimmungsgrenzen (Spanne von niedrigster und höchster BG im Beprobungszeitraum) und die Anzahl der Messwerte  $\geq BG$  angegeben. Die Angabe des Zeitrahmens bedeutet nicht, dass jedes der Gewässer während der gesamten Zeit untersucht wurde.

### Parameter mit Überschreitung der 50%-Quote:

Für die Parameter mit Überschreitung der 50%-Quote (vgl. z.B. Tab. VI.1.2: Trichlor-methan, Messstellen mit mindestens 50% der Messbefunde  $>BG$  und Frachtberechnung) werden die Messstellen mit mindestens 50 Prozent der Werte  $\geq BG$  tabellarisch nach Beprobungszeitraum, Nachweisjahren, Konzentrationsspannen (Minimum/Maximum der Konzentrationswerte während der Nachweisjahre)

2 Der Einfachheit halber wird in den nachfolgenden Kapiteln i.d.R. von Werten oberhalb der BG (Werte  $>BG$ ) gesprochen, was Werte = BG einschließt.

3 Als „Zeitrahen“ der Beprobung wird der gesamte Zeitraum über alle Messstellen verstanden, in dem ein Parameter beprobt wurde; von „Beprobungszeitraum“ wird i.d.R. mit Bezug auf einzelne Messstellen gesprochen. Beide Begriffe bedeuten nicht, dass der jeweilige Parameter in allen Jahren während des entsprechenden Zeitraums untersucht wurde.

und Jahr des Höchstwertes, nach Mittelwertspanne (niedrigster und höchster Jahresmittelwert im Rahmen der Nachweisjahre) und Frachten (Minimum/Maximum während der Nachweisjahre) ausgewiesen.

In diesen Tabellen werden nur die Jahresreihen mit ihren zugehörigen Messdaten bzw. Jahreskennwerten erfasst, bei denen die 50%-Quote überschritten wurde. Die für einen Stoff an der jeweiligen Messstelle gemessene Höchstkonzentration (Maximalwert aus allen Jahresreihen) muss nicht unbedingt in ein Jahr mit Überschreitung der 50%-Quote fallen.

Die Frachten werden nur für ausgewählte Messstellen abgeschätzt (Übers. V.1). Die Frachtspannen (Minimum und Maximum der Nachweisjahre)<sup>4</sup> werden doppelt angegeben, und zwar einmal ohne Berücksichtigung der Werte <BG und einmal mit Berücksichtigung dieser Werte, die mit ½ BG eingerechnet werden. Bei Parametern mit Überschreitung der 50%-Quote ohne Frachtberechnung werden die entsprechenden Daten in geraffter Form angegeben (vgl. z.B. Tab. VI.1.3: Trichlormethan, Messstellen mit mindestens 50% der Messbefunde >BG ohne Frachtberechnung).

#### Übersicht V.1: Messstationen mit Frachtberechnung

| Gewässer | Messstellen mit Frachtberechnung  |
|----------|---|
| Rhein    | Meßstation Mainz, insgesamt;<br>Meßstation Mainz, Leitung 1                             |
| Selz     | Ingelheim   |
| Lahn     | 146 Diez;<br>147 Lahnstein  |
| Nahe     | Nahe, Pegel Heimbach, Bhf.;<br>Nahe, Pegel Martinstein;<br>163 Grolsheim                |
| Wiesbach | Wiesbach, unterhalb Gensingen   |
| Mosel    | 154 Palzem;<br>152 Detzem;<br>Messtation Fankel;<br>Koblenz/Mosel (BFG);<br>153 Koblenz |
| Saar     | Kanzem  |

Gesamttabelle der Auswertungsdaten:

In einer Gesamttabelle der Auswertungsdaten (CD-ROM) werden die Messwerte und Jahreskennwerte für die einzelnen Parameter nach Messstellen und Probenahmejahren grundsätzlich wie folgt aufgeführt (vgl. als Beispiel Tab. V.2, Trichlormethan, Messstelle 147 Lahnstein):

- Parameter mit Parameter-Nr./
- Gewässer/
- Messstelle/
- Bestimmungsgrenze (Spanne der BG)/
- Probeart/

<sup>4</sup> Sofern nur in einem Jahr („Nachweisjahr“) die 50%-Quote überschritten wurde, sind die Minimum- und Maximum-Werte identisch, da die Frachten (Angabe in g/d) auf Basis des Jahresmittelwerts berechnet werden.

- Probenahmejahre (Jahresreihen), jeweils mit folgenden Mess- bzw. Jahreskennwerten:
  - Anzahl Messwerte,
  - Anzahl Messwerte  $<BG$ ,
  - Anzahl Messwerte  $\geq BG$ ,
  - Minimumwert,
  - Mittelwert,
  - 90-Perzentil-Wert,
  - Maximumwert,
  - Jahresmittel (= Mittelwert, gerundet)
  - Fracht ohne Berücksichtigung der BG und
  - Fracht mit Berücksichtigung der  $\frac{1}{2} BG$ .

Welche Mess- bzw. Jahreskennwerte benannt werden, hängt von der Anzahl der verfügbaren Messwerte und der Messwerte  $\geq BG$  ab:

Sind Messwerte  $\geq BG$  vorhanden, dann werden neben den Minimum- und Maximum-Werten der Jahresreihe der Jahresmittelwert und der 90-Perzentil-Wert unter der Voraussetzung angegeben, dass der Anteil der Messwerte  $\geq BG$  die Hälfte und mehr der Messwerte der Jahresreihe ausmacht, wobei die Mittelwertbildung ab 3 Werten  $\geq BG$  und die Angabe des 90-Perzentil-Werts ab 6 Werten erfolgt, wenn mindestens die Hälfte der Werte  $\geq BG$  ist.

Frachtangaben erfolgen nur für ausgewählte Messstellen (vgl. Übers. V.1), nur für Stichproben und 14-d-Mischproben (Probenarten 1 und 7), nicht für die zahlenmäßig wenig ins Gewicht fallenden 28-d-Mischproben (Probenart 20) und nur dann, wenn die Anzahl der Messwerte pro Jahr  $>10$  ist (mindestens einmal in der Jahresreihe), und wenn die Anzahl der Messwerte  $>BG$  mindestens 50 Prozent ist.

In Tab. V.2. werden die Mess- und Jahreskennwerte für Trichlormethan (Chloroform) in der Lahn, Messstelle 147 Lahnstein, als Darstellungsbeispiel für die Gesamttabelle angeführt.

Die Lahn gehört zum Bearbeitungsgebiet Mittelrhein, die Messstelle 147 Lahnstein zu den 8 Messstellen des Bearbeitungsgebietes mit Langfristuntersuchung (vgl. Übers. II.3).

Die BG beträgt  $0,1 \mu\text{g/l}$ . Alle drei Probearten sind vertreten, wobei Stichproben dominieren. Der Beprobungszeitraum reicht von 1985 bis 2003, wobei nicht für alle Jahre Proben vorliegen (es fehlen die Jahre 1989-1992). Die Anzahl der Proben bzw. Messwerte variiert zwischen 1 und 27, die Anzahl der Messwerte  $<BG$  nimmt im Verlauf der Jahre im Verhältnis zur Anzahl der Messwerte insgesamt zu (ab 2001 sind alle Messwerte  $<BG$ ), während umgekehrt die Anzahl der Messwerte  $>BG$  relativ abnimmt. Beides ist Indiz für den Belastungsrückgang in der Lahn. Die Höhe der jährlichen Maxima geht gleichfalls sukzessive, wenn auch mit Schwankungen, zurück.

Tab. V.2: Gesamttabelle – Darstellungsbeispiel Trichlormethan (Chloroform) in der Lahn, Messstelle 147 Lahnstein

| Parameter-Nr | Parameter                    | Ge-wäs-ser | Messstelle     | BG (µg/l) | Probe-art | Jahr | Anz. Mess-werte <BG | Anz. Mess-werte >BG | Min (µg/l) | MW (µg/l) | 90-Perz (µg/l) | Max (µg/l) | Fracht mit <BG 0 (g/d) | Fracht mit <BG 1/2 (g/d) |
|--------------|------------------------------|------------|----------------|-----------|-----------|------|---------------------|---------------------|------------|-----------|----------------|------------|------------------------|--------------------------|
| 40170        | Trichlor-methan (Chloroform) | Lahn       | 147 Lahn-stein | 0,1       | 1         | 1985 | 4                   | 0                   | 0,2        | 6,195     |                | 23,9       | 26008,6                | 26008,6                  |
|              |                              |            |                |           | 1         | 1986 | 4                   | 0                   | 0,37       | 0,418     |                | 0,49       | 3433,8                 | 3433,8                   |
|              |                              |            |                |           | 1         | 1987 | 4                   | 0                   | 0,25       | 0,963     |                | 2,7        | 2523,7                 | 2523,7                   |
|              |                              |            |                |           | 1         | 1988 | 4                   | 0                   | 0,4        | 0,775     |                | 1,5        | 13041,4                | 13041,4                  |
|              |                              |            |                |           | 1         | 1993 | 8                   | 1                   | <0,1       | 0,169     | 0,484          | 0,6        | 310,1                  | 338,5                    |
|              |                              |            |                |           | 1         | 1994 | 12                  | 4                   | <0,1       | 0,108     | 0,200          | 0,2        | 396,8                  | 463,8                    |
|              |                              |            |                |           | 7         | 1994 | 16                  | 9                   | <0,1       |           |                | 9,6        |                        |                          |
|              |                              |            |                |           | 20        | 1994 | 1                   | 1                   |            |           |                |            |                        |                          |
|              |                              |            |                |           | 1         | 1995 | 27                  | 16                  | <0,1       |           |                | 0,4        |                        |                          |
|              |                              |            |                |           | 20        | 1995 | 1                   | 0                   | 0,4        |           |                | 0,4        |                        |                          |
|              |                              |            |                |           | 1         | 1996 | 21                  | 11                  | <0,1       |           |                | 0,25       |                        |                          |
|              |                              |            |                |           | 7         | 1996 | 2                   | 0                   | 0,1        |           |                | 0,2        |                        |                          |
|              |                              |            |                |           | 1         | 1997 | 26                  | 18                  | <0,1       |           |                | 0,5        |                        |                          |
|              |                              |            |                |           | 1         | 1998 | 20                  | 17                  | <0,1       |           |                | 0,2        |                        |                          |
|              |                              |            |                |           | 1         | 1999 | 14                  | 11                  | <0,1       |           |                | 0,1        |                        |                          |
|              |                              |            |                |           | 1         | 2000 | 13                  | 11                  | <0,1       |           |                | 0,2        |                        |                          |
|              |                              |            |                |           | 1         | 2001 | 13                  | 13                  |            |           |                |            |                        |                          |
|              |                              |            |                |           | 1         | 2002 | 13                  | 13                  |            |           |                |            |                        |                          |
|              |                              |            |                |           | 1         | 2003 | 13                  | 13                  |            |           |                |            |                        |                          |

Anmerkung Probearten: 1= Stichprobe (Einzelmessung); 7 = 14-Tage-Mittel, 14-Tage-Mischprobe; 20 = 28-Tage-Mischprobe

Mittelwerte konnten nur für die Jahre bis 1994 gebildet werden – danach ist die Anzahl der Messwerte  $>BG$  stets kleiner als die Hälfte der Messwerte. Auffällig bei den Mittelwerten sind der sehr hohe Wert 1985, das vergleichbare Niveau 1986-1988 und der Sprung zwischen diesen Jahren und den späteren Jahren 1993/1994 mit deutlich niedrigerem Niveau. Eine ausreichende Wertezahl für die Angabe des 90-Perzentil-Wertes (mindestens 6 Messwerte) bei gleichzeitigem Anteil der Messwerte  $>BG$  von mindestens 50 Prozent liegt nur für 1993 und 1994 vor. Lahnstein gehört zu jenen Messstellen, für die Frachtberechnungen durchgeführt wurden. Sie basieren auf dem Jahresmittelwert und werden einmal ohne Berücksichtigung der Werte  $<BG$  und einmal unter Berücksichtigung dieser Werte mit dem halben Wert der BG angegeben. Sofern keine Werte  $<BG$  vorliegen, sind beide Frachtangaben identisch (1985-1988), andernfalls differieren sie (1993-1994).

Es bleibt festzuhalten, dass die Gesamttabelle nicht die Gesamtheit der Messwerte enthält, sondern bereits eine Auswertung darstellt, da nur die „Eckwerte“ (Minimum und Maximum) sowie die berechneten Jahreskennwerte als verallgemeinerte Größen (Mittelwert, 90-Perzentil) angegeben werden.

Auf diese Gesamttabelle wird bei der Interpretation als Quelle für Einzelangaben zu Konzentrationen, Höhe der BG, Messstellen, Frachten usw. häufig Bezug genommen. Will man z.B. wissen, wie hoch die BG für einen bestimmten Parameter an einer bestimmten Messstelle war, muss man in der Gesamttabelle nachsehen, da die Übersichtstabelle zu den Parametergruppen nur die Spanne der BG über alle Probenahmejahre und Messstellen angibt.

Gesamtheit der Messwerte und Jahreskennwerte:

Die der Gesamttabelle zu Grunde liegenden Originaldaten, d.h. die Gesamtheit der Messwerte einschließlich Angabe der Probenahmezeiten, sind als zwei gesonderte Dateien (Gliederung nach Stoff-Nr.) ebenfalls auf der CD-ROM enthalten. Die in Kap. 7 enthaltenen Abbildungen zu Pestizid-Messwerten  $>BG$  im Jahresverlauf beruhen z.B. auf einer Auswertung der Dateien mit den Originaldaten und können nicht aus der Gesamttabelle abgeleitet werden. Die berechneten Jahreskennwerte (Mittelwerte, verschiedene Perzentile) sind in einer eigenen Datei enthaltenen.

### 5.3 Erläuterung zur Berechnung der Jahreskennwerte und Frachten

Die Jahreskennwerte der organischen Spurenstoffe (Mittelwerte, Perzentile) wurden in einem automatisierten Verfahren ermittelt. Zur Berechnung der Perzentile wurde die Routine „Quand400.xls“ der Bundesanstalt für Gewässerkunde verwendet. Messwerte  $<BG$  wurden bei der Ermittlung der Jahreskennwerte mit dem halben Zahlenwert der BG berücksichtigt.

Frachtabschätzungen erfolgten nur dann, wenn die Anzahl der Messwerte pro Jahr  $>10$  (mindestens einmal in der Jahresreihe) und wenn die Anzahl der Messwerte  $>BG$  mindestens 50 Prozent war. Die Abschätzung der Jahresmittelwerte der Frachten erfolgte in zwei Varianten. Bei der einen Variante wurden Messwerte  $<BG$  gleich Null gesetzt; bei der anderen Variante gingen Messwerte  $<BG$  mit der Hälfte des Zahlenwertes der BG in die Frachtberechnung ein. Mischproben, mit deren Entnahme Ende Dezember begonnen wurde, wurden bei den Frachtabschätzungen dann zum Folgejahr gerechnet, wenn mehr als die Hälfte der Entnahmetage im Januar des nächsten Jahres lagen.

## 5.4 Bewertungsgrundlagen (Qualitätsnormen und Zielvorgaben)

Für die Bewertung der Gewässerkonzentrationen werden die Qualitätsnormen der Landesgewässerbestandsaufnahme- und –zustandsüberwachungs-Verordnung (LWBÜVO) für Rheinland-Pfalz vom 6. Oktober 2004 (LWBÜVO 2004), die von der EU vorgeschlagenen AA-EQS-Werte (Annual Average Environmental Quality Standards) (EC 2004) sowie die Zielvorgaben der LAWA (Länderarbeitsgemeinschaft Wasser) (UBA 2005) herangezogen. Die QN nach LWBÜVO und die EQS-Werte beziehen sich auf die Jahresmittelwerte, die LAWA-Zielvorgaben (Schutzgüter Aquatische Lebensgemeinschaften und Trinkwasserversorgung) auf die 90-Perzentil-Werte.

Alle für die einzelnen Parameter vorgegebenen Zielwerte einschließlich der Qualitätsziele nach 76/464/EWG und der Qualitätsnormen nach WRRL, die als QN mit der LWBÜVO übernommen worden sind, können den tabellarischen Übersichten in Tab. IV.2 (Industriechemikalien) und Tab. IV.5 (PBSM) entnommen werden. Sie werden zudem bei der Besprechung und Bewertung der jeweiligen Parameter in den Kap. 6 und 7 vorab angeführt.

## 6 Industriechemikalien

### 6.1 Aliphatische halogenierte Kohlenwasserstoffe (HKW)

#### Untersuchte Parameter und Gewässer

Aus der Stoffgruppe der Industriechemikalien liegen zu der Parametergruppe der aliphatischen Halogenkohlenwasserstoffe die meisten Werte vor (27.754 Messdaten). Untersucht wurden 27 Parameter, darunter 16 besonders intensiv (vgl. Tab. VI.1.1).

Für alle 27 Parameter sind mit geringfügigen Ausnahmen Daten verfügbar vom Rhein sowie von der Mosel und der Saar. Für 16 Parameter liegen Konzentrationswerte aus 6 Gewässern des Oberrheingebietes und 18 Gewässern des Mittelrheingebietes vor, im Maximum aus 26 Gewässern.

Die Messdaten stammen bei den 16 Parametern von zwischen 148 und 152 Messstellen. Die Wertezahl liegt zwischen 1.109 und 3.077. Bei den restlichen 11 Parametern ist sie mit 8 -174 wesentlich geringer; wobei die Messdaten an 1-6 Messstellen gewonnen wurden.

Untersucht wurde meist von Mitte der 1980er Jahre bis in die zweite Hälfte der 1990er Jahre, z.T. auch 2001 und für einige Parameter durchgehend bis 2003. Aus der Gruppe der 11 weniger intensiv untersuchten Parameter wurden 8 Stoffe nur in 2001 untersucht. Details sind der Tab. VI.1.1 zu entnehmen.

#### Ergebnisse im Überblick

Oberhalb der BG *nicht nachweisbar* waren:

- alle 11 in geringfügigerem Maße untersuchten Parameter: 1,2-Dichlorethen; 1,2-Dichlorethen-trans; 1,1,2,2-Tetrachlorethan; Hexachlorethan; 1,1,2-Trichlortrifluorethan; 3-Chlorpropen; 1,3-Dichlorpropan; 2,3-Dichlorpropan; Hexachlorbutadien; Chloropren
- sowie 4 Parameter aus der Gruppe der 16 intensiv untersuchten Stoffe: Dichlormethan; 1,1-Dichlorethan; 1,2-Dichlorethan; 1,1-Dichlorethen; 1,2-Dichlorpropan.

*Sehr geringfügige Nachweise* mit zwischen 1 und 5 Werten oberhalb der BG (insgesamt unter 0,5 Prozent aller Messwerte für den jeweiligen Parameter) ergaben sich für sechs der 16 gut untersuchten Stoffe, nämlich:

- Trichlorbrommethan; Dibromchlormethan; Tribrommethan; 1-2, Dichlorethen-cis; 1,2-Dibromethan; 1,1,2-Trichlorethan.

Bei den restlichen sechs Parametern lagen zwischen 1,6 und 51,9 Prozent aller Messwerte je Parameter oberhalb der BG. Dies waren (Prozentanteil in Klammern):

- Trichlormethan (51,9%); Tetrachlormethan (6,5%); Bromdichlormethan (1,6%); 1,1,1-Trichlorethan (12,7%); Trichlorethen (17,9%) und Tetrachlorethen (40,4%).

Tab. VI.1.1: Auswertung Industriechemikalien – Parametergruppe 01 Aliphatische HKW

| Parameter                   | Untersuchte Gewässer nach |  | Bearbeitungsgebieten  |                    | Anzahl der Messstellen | Beprobungs-Jahre | Anzahl Messwerte | Bestimmungsgrenze (µg/l) | Anzahl Messwerte >BG | Anteil Messwerte >BG (%) |
|-----------------------------|---------------------------|--|---|--------------------|------------------------|------------------|------------------|--------------------------|----------------------|--------------------------|
|                             | Rhein                     | Oberrhein  | Mittelrhein   | Mosel/Saar         |                        |                  |                  |                          |                      |                          |
| Dichlormethan               | Rhein                     | Selz, Altrheingraben/ Meerwasser, Seegraben, Seebach, Isenach/Altrheinkanal, Isenach-Zuläufe | Lahn, Aar, Gelbach, Dörsbach, Mühlbach, Nette, Nitzbach, Kruffter Bach, Nahe, Wiesbach, Erbach, Guldenbach, Simmerbach, Appelbach, Aلسenz, Glan, Lauter (Glan)        | Mosel, Saar        | 152                    | 1987-1997; 2001  | 1481             | 0,1-5                    | 0                    | 0,0                      |
| Trichloroethan (Chloroform) | <u>Rhein</u>              | Selz, Altrheingraben/ Meerwasser, Seegraben, Seebach, Isenach/Altrheinkanal, Isenach-Zuläufe | <u>Lahn, Aar, Gelbach, Dörsbach, Mühlbach, Nette, Nitzbach, Kruffter Bach, Nahe, Wiesbach, Erbach, Guldenbach, Simmerbach, Appelbach, Aلسenz, Glan, Lauter (Glan)</u> | <u>Mosel, Saar</u> | 152                    | 1985-2003        | 3077             | 0,01-0,3                 | 1596                 | 51,9                     |
| Tetrachlormethan            | Rhein                     | Selz, Altrheingraben/ Meerwasser, Seegraben, Seebach, Isenach/Altrheinkanal, Isenach-Zuläufe | Lahn, Aar, Gelbach, Dörsbach, Mühlbach, Nette, Nitzbach, Kruffter Bach, Nahe, Wiesbach, Erbach, Guldenbach, Simmerbach, Appelbach, Aلسenz, Glan, Lauter (Glan)        | Mosel, Saar        | 152                    | 1985-1998; 2001  | 2161             | 0,05-0,5                 | 140                  | 6,5                      |
| Bromdichlormethan           | Rhein                     | Selz, Altrheingraben/ Meerwasser, Seegraben, Seebach, Isenach/Altrheinkanal, Isenach-Zuläufe | Lahn, Aar, Gelbach, Dörsbach, Mühlbach, Nette, Nitzbach, Kruffter Bach, Nahe, Wiesbach, Erbach, Guldenbach, Simmerbach, Appelbach, Aلسenz, Glan, Lauter (Glan)        | Mosel, Saar        | 151                    | 1987-1996        | 1249             | 0,01-10                  | 20                   | 1,6                      |
| Trichlorobromethan          |                           | Selz, Altrheingraben/ Meerwasser, Seegraben, Seebach, Isenach/Altrheinkanal, Isenach-Zuläufe | Lahn, Aar, Gelbach, Dörsbach, Mühlbach, Nette, Nitzbach, Kruffter Bach, Nahe, Wiesbach, Erbach, Guldenbach, Simmerbach, Appelbach, Aلسenz, Glan, Lauter (Glan)        | Mosel, Saar        | 148                    | 1987-1995        | 1173             | 0,006-6                  | 1                    | 0,1                      |

| Parameter                           | Untersuchte Gewässer nach Bearbeitungsbereichen |   | Bearbeitungsgebiete  |             |             |     | Anzahl Messstellen | Beprobungsjahre | Anzahl Messwerte | Bestimmungsgrenze (µg/l) | Anzahl Messwerte >BG | Anteil Messwerte >BG (%) |
|-------------------------------------|---|---|--|-------------|-------------|-----|--------------------|-----------------|------------------|--------------------------|----------------------|--------------------------|
|                                     | Rhein   | Oberrhein   | Mittelrhein  | Mosel/Saar  | Niederrhein |     |                    |                 |                  |                          |                      |                          |
| Dibromchloroethan                   | Rhein   | Selz, <b>Altrheingraben/ Meerwasser, Seegraben, Seebach, Isenach/Altrheinkanal, Isenach-Zuläufe</b> | Lahn, Aar, Gelbach, Dörsbach, Mühlbach, Nette, Nitzbach, Kruffter Bach, Nahe, <b>Wiesbach</b> , Erbach, Guldenbach, Simmerbach, Appelbach, AIsensenz, <b>Glan, Lauter (Glan)</b>         | Mosel, Saar |             | 149 | 1987-1995          | 1255            | 0,1-0,4          | 5                        | 0,4                  |                          |
| Tribromethan                        | Rhein   | Selz, Altrheingraben/ Meerwasser, Seegraben, Seebach, <b>Isenach/Altrheinkanal, Isenach-Zuläufe</b> | Lahn, <b>Aar</b> , Gelbach, Dörsbach, Mühlbach, Nette, Nitzbach, Kruffter Bach, <b>Nahe, Wiesbach</b> , Erbach, Guldenbach, Simmerbach, Appelbach, AIsensenz, <b>Glan, Lauter (Glan)</b> | Mosel, Saar |             | 149 | 1987-1995          | 1256            | 0,02-2           | 5                        | 0,4                  |                          |
| 1,1-Dichloroethan                   | Rhein   | Selz, Altrheingraben/ Meerwasser, Seegraben, Seebach, Isenach/Altrheinkanal, Isenach-Zuläufe        | Lahn, Aar, Gelbach, Dörsbach, Mühlbach, Nette, Nitzbach, Kruffter Bach, Nahe, Wiesbach, Erbach, Guldenbach, Simmerbach, Appelbach, AIsensenz, <b>Glan, Lauter (Glan)</b>                 | Mosel, Saar |             | 151 | 1989-1995; 2001    | 1109            | 1-5              | 0                        | 0,0                  |                          |
| 1,2-Dichloroethan                   | Rhein   | Selz, Altrheingraben/ Meerwasser, Seegraben, Seebach, Isenach/Altrheinkanal, Isenach-Zuläufe        | Lahn, Aar, Gelbach, Dörsbach, Mühlbach, Nette, Nitzbach, Kruffter Bach, Nahe, Wiesbach, Erbach, Guldenbach, Simmerbach, Appelbach, AIsensenz, <b>Glan, Lauter (Glan)</b>                 | Mosel, Saar |             | 152 | 1987-2003          | 1835            | 0,1-5            | 0                        | 0,0                  |                          |
| 1,1-Dichlorethen (Vinylidenchlorid) | Rhein   |   | Nahe   | Mosel, Saar |             | 6   | 1989-1992; 2001    | 122             | 1                | 0                        | 0,0                  |                          |
| 1,2-Dichlorethen                    | Rhein   |   |  | Mosel       |             | 2   | 2001               | 8               | 5                | 0                        | 0,0                  |                          |
| 1,2-Dichlorethen-cis                | Rhein   | Selz, Altrheingraben/ Meerwasser, Seegraben, Seebach, Isenach/Altrheinkanal, Isenach-Zuläufe        | Lahn, Aar, Gelbach, Dörsbach, Mühlbach, Nette, Nitzbach, Kruffter Bach, Nahe, Wiesbach, Erbach, Guldenbach, Simmerbach, Appelbach, AIsensenz, <b>Glan, Lauter (Glan)</b>                 | Mosel, Saar |             | 151 | 1988-1997; 2001    | 1445            | 0,1-5            | 2                        | 0,1                  |                          |

| Parameter                    | Untersuchte Gewässer nach Bearbeitungsgebieten |  |  |                    | Anzahl der Messstellen | Beprobungsjahre | Anzahl Messwerte | Bestimmungsgrenze (µg/l) | Anzahl Messwerte >BG | Anteil Messwerte >BG (%) |
|------------------------------|--|--|--|--------------------|------------------------|-----------------|------------------|--------------------------|----------------------|--------------------------|
|                              | Rhein  | Oberrhein  | Mittelrhein  | Mosel/Saar         |                        |                 |                  |                          |                      |                          |
| 1,2-Dichlor-ethen-trans      | Rhein  |  |  |                    | 1                      | 1989-1992       | 98               | 5                        | 0                    | 0,0                      |
| 1,2-Dibromethan              | Rhein  | Selz, Altrheingraben/ Meerwasser, Seegraben, Seebach, Isenach/Altrheinkanal, Isenach-Zuläufe         | Lahn, Aar, Gelbach, Dörsbach, Mühlbach, Nette, Nitzbach, Kruffter Bach, <b>Nahe</b> , Wiesbach, Erbach, Guldenbach, Simmerbach, Appelbach, Aلسenz, Glan, Lauter (Glan) | Mosel, Saar        | 151                    | 1987-1995; 2001 | 1200             | 0,1-0,3                  | 2                    | 0,2                      |
| 1,1,1-Trichlorethan          | Rhein  | Selz, <b>Altrheingraben/ Meerwasser, Seegraben, Seebach</b> , Isenach/Altrheinkanal, Isenach-Zuläufe | <b>Lahn, Aar, Gelbach, Dörsbach, Mühlbach, Nette, Nitzbach, Kruffter Bach, Nahe, Wiesbach, Erbach, Guldenbach, Simmerbach, Appelbach, Aلسenz, Glan, Lauter (Glan)</b>  | <b>Mosel, Saar</b> | 152                    | 1985-1998; 2001 | 2195             | 0,01-1                   | 278                  | 12,7                     |
| 1,1,2-Trichlorethan          | Rhein  | Selz, Altrheingraben/ Meerwasser, Seegraben, Seebach, Isenach/Altrheinkanal, Isenach-Zuläufe         | Lahn, Aar, Gelbach, Dörsbach, Mühlbach, Nette, Nitzbach, Kruffter Bach, <b>Nahe</b> , Wiesbach, Erbach, Guldenbach, Simmerbach, Appelbach, Aلسenz, Glan, Lauter (Glan) | <b>Mosel, Saar</b> | 151                    | 1987-1995; 2001 | 1321             | 0,04-0,5                 | 2                    | 0,2                      |
| Trichloren (Trichlorethylen) | Rhein  | Selz, <b>Altrheingraben/ Meerwasser, Seegraben, Seebach</b> , Isenach/Altrheinkanal, Isenach-Zuläufe | <b>Lahn, Aar, Gelbach, Dörsbach, Mühlbach, Nette, Nitzbach, Kruffter Bach, Nahe, Wiesbach, Erbach, Guldenbach, Simmerbach, Appelbach, Aلسenz, Glan, Lauter (Glan)</b>  | <b>Mosel, Saar</b> | 152                    | 1985-2001       | 2555             | 0,02-0,1                 | 457                  | 17,9                     |
| 1,1,2,2-Tetrachlorethan      | Rhein  |  | Nahe   | Mosel, Saar        | 6                      | 2001            | 24               | 0,1-0,5                  | 0                    | 0,0                      |

| Parameter                    | Untersuchte Gewässer nach Bearbeitungsgebieten |  | Anzahl der Messstellen  | Beprobungsjahre | Anzahl Messwerte | Bestimmungsgrenze (µg/l) | Anzahl Messwerte >BG | Anteil Messwerte >BG (%) |
|------------------------------|--|--|---|-----------------|------------------|--------------------------|----------------------|--------------------------|
|                              | Rhein  | Oberrhein  |   |                 |                  |                          |                      |                          |
| Tetrachlorethylen            | <b>Rhein</b>                                   | Selz, Altrheingraben/Meerwasser, Seegraben, Seebach, <b>Isenbach/Altrheinkanal</b> , Isenach-Zuläufe | <b>Lahn, Aar, Gelbach, Dörsbach, Mühlbach, Nette, Nitzbach, Kruffter Bach, Nahe, Wiesbach, Erbach, Guldenbach, Simmerbach, Appelbach, Aلسenz, Glan, Lauter (Glan)</b> | 152             | 2550             | 0,02-1                   | 1029                 | 40,4                     |
| Hexachlorethan               | Rhein  |  | Nahe  | 6               | 24               | 0,1                      | 0                    | 0,0                      |
| 1,1,2-Trichlorfluorethan     | Rhein  |  | Nahe  | 6               | 24               | 0,1                      | 0                    | 0,0                      |
| 3-Chlorpropan (Allylchlorid) | Rhein  |  | Nahe  | 6               | 24               | 0,1                      | 0                    | 0,0                      |
| 1,2-Dichlorpropan            | Rhein  | Selz, Altrheingraben/ Meerwasser, Seegraben, Seebach, Isenach/Altrheinkanal, Isenach-Zuläufe         | Lahn, Aar, Gelbach, Dörsbach, Mühlbach, Nette, Nitzbach, Kruffter Bach, Nahe, Wiesbach, Erbach, Guldenbach, Simmerbach, Appelbach, Aلسenz, Glan, Lauter (Glan)        | 151             | 1322             | 0,05-5                   | 0                    | 0,0                      |
| 1,3-Dichlorpropan            | Rhein  |  | Nahe  | 6               | 22               | 1                        | 0                    | 0,0                      |
| 2,3-Dichlorpropan            | Rhein  |  | Nahe  | 6               | 24               | 0,5                      | 0                    | 0,0                      |
| Hexachlorbutadien            | Rhein  |  |   | 1               | 176              | 0,01                     | 0                    | 0,0                      |
| Chloropren                   | Rhein  |  | Nahe  | 6               | 24               | 1                        | 0                    | 0,0                      |

Anmerkung Gewässer: Ohne Hervorhebung = Gewässer ohne Nachweis des betreffenden Parameters oberhalb der BG; **fett** = Gewässer, in denen der betreffende Parameter an einer oder mehreren Messstellen mit Einzelwerten oberhalb der BG nachgewiesen wurde; **fett** = Gewässer, in denen der betreffende Parameter an einer oder mehreren Messstellen mit mehr als 50 Prozent der Messwerte oberhalb der BG nachgewiesen wurde.

Vier dieser Parameter waren an einer oder mehreren Messstellen mit mehr als 50 Prozent der Befunde oberhalb der BG nachweisbar: **Trichlormethan, 1,1,1-Trichlorethan, Trichlorethen und Tetrachlorethen**. Die entsprechenden Befunde werden in den nachstehenden Tabellen VI.1.2 und 3 genauer dokumentiert.

### Trichlormethan

Konzentrationshöhen: Mit mehr als 50 Prozent der Messwerte oberhalb der BG von 0,01-0,03 µg/l wurde **Trichlormethan** bei 46 von 152 Messstellen (30,3%) in 17 von 26 untersuchten Gewässern (65,4%) nachgewiesen (Tab. VI.1.2 und 3).

An den in Tab. VI.1.2 zusammengefassten 11 Messstellen an 6 Gewässern reichte die Beprobung in 10 Fällen bis 2003. Letzte Nachweisjahre waren 1997 (Lahn, Nahe, Wiesbach, Mosel), 1998 (Rhein) und 2001 (Saar). Die Maximalwerte streuen zwischen 0,2 µg/l (Nahe/163 Grolsheim) und 42,0 µg/l (Mosel/154 Palzem). Sie wurden durchgängig in frühen Beprobungsjahren erreicht, mehrheitlich in den 1980er Jahren und an keiner Messstelle nach 1997. Die Konzentrationsmittelwerte lagen in Rhein, Nahe und Wiesbach unter 1 µg/l, in Lahn, Mosel und Saar z.T. deutlich darüber.

Frachten: Die sich anhand der Konzentrationen errechnenden Tagesfrachten liegen bei Nahe und Wiesbach im g-Bereich, in den anderen Gewässern im kg-Bereich und sind am höchsten im Rhein (Maximum 92,3 kg/d) und in der Mosel (Maximum 75,5 kg/d, Palzem).

**Tab. VI.1.2: Trichlormethan (Chloroform), Messstellen mit mindestens 50 Prozent der Messbefunde >BG und Frachtberechnung**

| Gewässer | Messstellen m. mind. 50% d. Messbefunde >BG und Frachtberechnung | Beprobungszeitraum | Nachweisjahre        | Konz.-Spanne (µg/l) |      |            | Mittelwert-Spanne (µg/l) |      | Fracht-Spanne mit <BG 0 (g/d) |         | Fracht-Spanne mit <BG 1/2 (g/d) |         |
|----------|--|--------------------|----------------------|---------------------|------|------------|--------------------------|------|-------------------------------|---------|---------------------------------|---------|
|          |  |                    |                      | Min                 | Max  | Max-(Jahr) | Min                      | Max  | Min                           | Max     | Min                             | Max     |
| Rhein    | Meßstation Mainz, Leitung 1                                      | 1989-2003          | 1989; 1991-1998      | <0,1                | 2,0  | 1989       | 0,10                     | 0,88 | 9735,3                        | 92262,0 | 11681,3                         | 92262,0 |
| Lahn     | 146 Diez   | 1985-2003          | 1985-1997            | <0,1                | 6,1  | 1987       | 0,09                     | 2,73 | 128,1                         | 7726,5  | 204,6                           | 7726,5  |
|          | 147 Lahnstein  | 1985-2003          | 1985-1994            | <0,1                | 23,9 | 1985       | 0,11                     | 6,20 | 310,1                         | 26008,6 | 338,5                           | 26008,6 |
| Nahe     | Nahe, Pegel Heimbach, Bhf.                                       | 1994-2003          | 1994-1997            | <0,1                | 0,3  | 1994/1995  | 0,10                     | 0,17 | 6,0                           | 25,0    | 12,0                            | 28,9    |
|          | Nahe, Pegel Martinstein  | 1994-2003          | 1994-1996            | <0,1                | 0,3  | 1994       | 0,08                     | 0,13 | 26,3                          | 101,2   | 46,6                            | 112,5   |
|          | 163 Grolsheim  | 1993-2003          | 1996                 | <0,1                | 0,2  | 1996       | 0,09                     | 0,09 | 44,1                          | 44,1    | 94,2                            | 94,2    |
| Wiesbach | Wiesbach, unterhalb Gensingen                                    | 1991-2003          | 1995-1997            | <0,1                | 0,3  | 1997       | 0,09                     | 0,10 | 1,0                           | 3,0     | 1,3                             | 3,6     |
| Mosel    | 154 Palzem   | 1985-2003          | 1985-1997            | <0,1                | 42,0 | 1987       | 0,09                     | 3,99 | 656,8                         | 75545,1 | 822,7                           | 75545,1 |
|          | 152 Detzem   | 1994-2003          | 1994-1997            | <0,1                | 0,4  | 1997       | 0,08                     | 0,11 | 751,2                         | 3080,1  | 1245,5                          | 3498,5  |
|          | 153 Koblenz  | 1985-1993          | 1985-1993            | <0,1                | 8,0  | 1989       | 0,09                     | 1,43 | 490,5                         | 39103,9 | 1365,2                          | 39103,9 |
| Saar     | Kanzem   | 1985-2003          | 1986-1998; 2000-2001 | <0,1                | 3,9  | 1987       | 0,08                     | 1,14 | 47,7                          | 7292,5  | 374,5                           | 7292,5  |

Tab. VI.1.3 führt 35 Messstellen an 11 weiteren Fließgewässern sowie der Lahn und der Nahe an, bei denen ebenfalls mehr als 50 Prozent der Befunde oberhalb der BG lagen. Die Nachweise stammen aus den 1990er Jahren. Das letzte Nachweisjahr war 1997. Die Konzentrationsmittelwerte überschritten an diesen Messstellen 0,6 µg/l nicht, die Konzentrationsmaxima lagen i.d.R. unter oder um 1 µg/l und erreichten nur in Aar und Lahn mit maximal 6,1 µg/l höhere Werte.

**Tab. VI.1.3: Trichlormethan (Chloroform), Messstellen mit mindestens 50 Prozent der Messbefunde >BG ohne Frachtberechnung**

| Gewässer               | Messstellen mit mind. 50 % der Messbefunde >BG ohne Frachtberechnung   | Nachweis-Jahre          | Konz.-Max (µg/l) | Mittelwert-Spanne (µg/l) |     |
|------------------------|--|-------------------------|------------------|--------------------------|-----|
|                        |  |                         |                  | Min                      | Max |
| Lahn                   | Lahn Schleuse Cramberg; Lahn Schleuse Scheidt; Lahn Pegel Kalkofen; Lahn Obernhof; Lahn unt. Elisenhütte   | 1993-1997               | 6,1              | 0,1                      | 0,6 |
| Aar                    | 1643 Aar, b. Niederneisen; 1644 Ar, b. Diez  | 1993-1997               | 3,4              | 0,1                      | 0,4 |
| Gelbach                | 138 Gelbach, Weinähr   | 1993-1995               | 0,6              | 0,1                      | 0,1 |
| Dörsbach               | 1661 Dörsbach, Klostermühle  | 1993-1994               | 0,5              | 0,1                      | 0,1 |
| Mühlbach               | 1686 Mühlbach, ob. Nastätten; Mühlbach Nassau (Scheuern)   | 1993-1997               | 1,0              | 0,1                      | 0,3 |
| Nette                  | Nette Bürresheim; Oberhalb Mayen; Unterhalb Fa. Weig, Papiermühle  | 1992                    | 1,2              | 0,3                      | 0,4 |
| Nahe                   | 165 Nahbollenbach; 164 Bad Münster a. Stein  | 1994-1997               | 0,3              | 0,1                      | 0,1 |
| Erbach                 | Erbach, Quelle   | 1992                    | 0,3              | 0,3                      | 0,3 |
| Guldenbach und Zuläufe | Guldenbach, unterh. Teves; Rheinböllen; Guldenbach unterh. KA Rheinböllen; Guldenbach oberh. Mdg. Seibersbach; Seibersbach Mündung; Stromberg „Warmer Brunnen“; Guldenbach, unterh. KA Stromberg; Steyerbach; Guldenbach, unterh. KA Schweppenhausen; Guldenbach, unterh. Windesheim; Guldenbach unterh. KA Guldental; Guldenbach, Bretzenheim; Guldenbach Mündung | 1992-1996               | 0,5              | 0,1                      | 0,4 |
| Simmerbach             | b. Simmertal, Mdg  | 1994-1996               | 0,5              | 0,1                      | 0,1 |
| Appelbach              | Mündung  | 1996                    | 0,3              | 0,1                      | 0,1 |
| Alsenz                 | 134 Alsenz, Ebernburg  | 1994, 1996              | 0,5              | 0,1                      | 0,2 |
| Glan                   | Glan/Lauterecken; Glan, Odernheim unterh. KA   | 1994-1997               | 0,2              | 0,1                      | 0,1 |
| Lauter (Glan)          | Hammerbach, Mündung; Lauter, oberh. Mündung; Lauter, unterh. KA Kaiserslautern; Otterbach Mündung; Lauter, bei Sembach; Lauter, Hirschhorner Hof; Pegel, Untersulzbach; Wallacker Hof; Lauter, bei Rutsweiler; Lauter, Oberweiler; 148 Lauter/Lauterecken; Lauter, Lautercken Mündung  | 1991-1992;<br>1994-1997 | 0,9              | 0,1                      | 0,6 |
| Isenach/Altrheinkanal  | Isenach, nach KA Lamsbheim   | 1990                    | 1,0              | 0,6                      | 0,6 |

### 1,1,1-Trichlorethan

Konzentrationshöhen: An insgesamt 8 von 152 Messstellen (5,3%) in 6 Gewässern wurde 1,1,1-Trichlorethan mit mehr als 50 Prozent der Messwerte oberhalb der BG gefunden (Tab. VI.1.4 und 5). In Mosel und Saar war dies letztmalig 1988 bzw. 1994 (Mosel/154 Palzem) der Fall, in späteren Jahren bis 2001 nicht mehr. Die zwischen 1985 und 1987 aufgetretenen Konzentrationsmaxima waren stets  $<1 \mu\text{g/l}$ .

Frachten: Die Höchstfrachten lagen in der Saar bei 0,7 kg/d, in der Mosel um 4-6 kg/d.

**Tab. VI.1.4: 1,1,1-Trichlorethan, Messstellen mit mindestens 50 Prozent der Messbefunde >BG und Frachtberechnung**

| Gewässer | Messstellen mit mind. 50% der Messbefunde >BG und Frachtberechnung | Beprobungszeitraum | Nachweis-Jahre       | Konz.-Spanne ( $\mu\text{g/l}$ ) |     | Max (Jahr) | Mittelwert-Spanne ( $\mu\text{g/l}$ ) |      | Fracht-Spanne mit <BG 0 (g/d) |        | Fracht-Spanne mit <BG 1/2 (g/d) |        |
|----------|--|--------------------|----------------------|----------------------------------|-----|------------|---------------------------------------|------|-------------------------------|--------|---------------------------------|--------|
|          |  |                    |                      | Min                              | Max |            | Min                                   | Max  | Min                           | Max    | Min                             | Max    |
| Mosel    | 154 Palzem   | 1985-1997; 2001    | 1988-1989; 1991-1994 | <0,1                             | 0,9 | 1986       | 0,09                                  | 0,37 | 339,8                         | 4204,6 | 528,1                           | 4204,6 |
|          | 153 Koblenz  | 1985-1993; 2001    | 1985-1988            | <0,1                             | 0,5 | 1987       | 0,11                                  | 0,15 | 2293,3                        | 5626,3 | 2714,8                          | 6320,8 |
| Saar     | Kanzem   | 1985-1997; 2001    | 1985, 1988           | <0,1                             | 0,4 | 1985       | 0,09                                  | 0,18 | 306,9                         | 681,2  | 533,2                           | 704,6  |

1992 bzw. 1994 wurde **1,1,1-Trichlorethan** mit mehr als 50 Prozent der Werte oberhalb der BG auch in Erbach, Guldenbach, Alsenz und Lauter (Glan) gefunden, wobei die Konzentrationsmaxima ebenfalls unter  $1 \mu\text{g/l}$  lagen (Tab. VI.1.5).

**Tab. VI.1.5: 1,1,1-Trichlorethan, Messstellen mit mindestens 50 Prozent der Messbefunde >BG ohne Frachtberechnung**

| Gewässer               | Messstellen mit mind. 50 % der Messbefunde >BG ohne Frachtberechnung | Nachweis-Jahre | Konz.-Max ( $\mu\text{g/l}$ ) | Mittelwert-Spanne ( $\mu\text{g/l}$ ) |     |
|------------------------|--|----------------|-------------------------------|---------------------------------------|-----|
|                        |  |                |                               | Min                                   | Max |
| Erbach                 | Erbach, Quelle   | 1992           | 0,1                           | 0,1                                   | 0,1 |
| Guldenbach und Zuläufe | Rheinböllen  | 1992           | 0,1                           | 0,1                                   | 0,1 |
| Alsenz                 | 134 Alsenz, Eberburg   | 1994           | 0,5                           | 0,2                                   | 0,2 |
| Lauter (Glan)          | Hammerbach, Mündung; Lauter, oberh. Mündung                          | 1992           | 0,6                           | 0,2                                   | 0,6 |

## Trichlorethen

**Tab. VI.1.6: Trichlorethen (Trichlorethylen), Messstellen mit mindestens 50 Prozent der Messbefunde >BG und Frachtberechnung**

| Gewässer | Messstellen mit mind. 50% der Messbefunde >BG und Frachtberechnung | Beprobungszeitraum   | Nachweisjahre         | Konz.-Spanne (µg/l) |     |            | Mittelwert-Spanne (µg/l) |      | Fracht-Spanne mit <BG 0 (g/d) |        | Fracht-Spanne mit <BG 1/2 (g/d) |        |
|----------|--|----------------------|-----------------------|---------------------|-----|------------|--------------------------|------|-------------------------------|--------|---------------------------------|--------|
|          |  |                      |                       | Min                 | Max | Max (Jahr) | Min                      | Max  | Min                           | Max    | Min                             | Max    |
| Lahn     | 146 Diez   | 1985-1988; 1993-2003 | 1986-1987             | <0,1                | 0,3 | 1987       | 0,10                     | 0,18 | 597,7                         | 783,0  | 597,7                           | 896,4  |
|          | 147 Lahnstein  | 1985-1988; 1993-2003 | 1985, 1987, 1993-1996 | <0,1                | 0,6 | 1985       | 0,08                     | 0,41 | 116,4                         | 2103,9 | 196,8                           | 2103,9 |
| Wiesbach | Wiesbach, unterhalb Gensingen                                      | 1991-1992; 1994-2003 | 1994-1995             | <0,1                | 0,2 | 1994       | 0,08                     | 0,09 | 1,0                           | 3,2    | 1,3                             | 3,6    |
| Mosel    | 154 Palzem   | 1985-1997            | 1985-1989; 1993       | <0,1                | 1,0 | 1985       | 0,08                     | 0,25 | 492,8                         | 2814,8 | 579,8                           | 2830,3 |
| Saar     | Kanzem   | 1985-1997            | 1985                  | <0,1                | 0,3 | 1985       | 0,11                     | 0,11 | 440,4                         | 440,4  | 528,0                           | 528,0  |

Konzentrationshöhen: An insgesamt 20 von 152 Messstellen (13,2%) in 7 Gewässern wurde **Trichlorethen** mit mehr als 50 Prozent der Messwerte oberhalb der BG gefunden (Tab. VI.1.6 und 7).

In Lahn und Wiesbach, die bis 2003 beprobt wurden, waren die letzten Nachweisjahre 1995/1996, in Mosel und Saar (bis 1997 beprobt) 1993 und 1985. Die Konzentrationsmaxima von Mitte der 1980er Jahre (Wiesbach: 1994) erreichten bis zu 1 µg/l (Mosel/154 Palzem; Tab. VI.1.6).

Frachten: Die Höchstfrachten lagen in der Lahn bei 2,1 kg/d, in der Mosel bei 2,8 kg/d, in der Saar bei 0,5 kg. Im Wiesbach überstiegen sie 3,6 g/d nicht.

Auch bei den anderen Messstellen, an denen **Trichlorethen** zwischen 1992 und 1997 oberhalb der BG nachgewiesen wurde, waren die Konzentrationen normalerweise <0,8 µg/l (vgl. Tab. VI.1.7). Ausnahmen wurden in der Lauter (Glan) registriert: 1991 an der Messstelle Hammerbach, Mündung mit 6 µg/l; oberhalb des Ablaufs der Kläranlage Kaiserslautern (Messstelle Lauter, oberh. Mündung) 1991/1992 in vier aufeinanderfolgenden Untersuchungen zweimal mit 12 µg/l, einmal mit 8,7 µg/l und einmal mit 1,6 µg/l; ferner 1991 bei den Messstellen Eselsbach, Mündung (1,3 µg/L) und Lauter, unterh. Kaiserslautern, mit 1,1 µg/l.

**Tab. VI.1.7: Trichlorethen (Trichlorethylen), Messstellen mit mindestens 50 Prozent der Messbefunde >BG ohne Frachtberechnung**

| Gewässer      | Messstellen mit mind. 50 % der Messbefunde >BG ohne Frachtberechnung  | Nachweis-Jahre | Konz.-Max (µg/l) | Mittelwert-Spanne (µg/l) |     |
|---------------|---|----------------|------------------|--------------------------|-----|
|               |   |                |                  | Min                      | Max |
| Lahn          | Lahn unt. Eisenhütte  | 1993-1997      | 0,6              | 0,1                      | 0,4 |
| Nahe          | 165 Nahbollenbach   | 1994-1996      | 0,2              | 0,1                      | 0,1 |
| Alsenz        | 134 Alsenz, Ebernburg   | 1994           | 0,8              | 0,3                      | 0,3 |
| Lauter (Glan) | Hammerbach, Mündung; Lauter, oberh. Mündung; Eselsbach, Mündung; Lauter, unterh. KA Kaiserslautern; Lauter, bei Sembach; Mooslauter, Hirschhorner Hof; Lauter, Hirschhorner Hof; Pegel, Untersulzbach; Wallacker Hof; Lauter, bei Rutweiler; Lauter, Oberweiler | 1991/1992      | 12,0             | 0,1                      | 7,4 |

### Tetrachlorethen

Konzentrationshöhen: Bei insgesamt 30 von 152 Messstellen (19,7%) an 10 von 26 untersuchten Gewässern lagen über 50 Prozent der Konzentrationswerte für **Tetrachlorethen** oberhalb der BG (0,02-1 µg/l; vgl. Tab. VI.1.8 und 9).

Der letzte entsprechende Nachweis erfolgte bei den in Tab. VI.1.8 zusammengestellten Messstellen, die bis 2003 Tetrachlorethen-Werte lieferten, an der Lahn 1995 bzw. 1997, an der Nahe 1994 (Grolsheim) bzw. 2002 (Pegel Martinstein) und bei der Messstelle Wiesbach, unterh. Gensingen 2003. Im Gegensatz zu den anderen HKW ist **Tetrachlorethen** verschiedentlich also noch 2002/2003 oberhalb der BG nachweisbar. Auch Tab. VI.1.9 weist aus der Nahe noch einen Befund von 2001 aus.

Konzentrationsmaxima lagen meist unter 1 µg/l, in einer ganzen Reihe von Fällen aber deutlich darüber: So u.a. in der Lahn und in der Nahe mit max. 18 µg/l, im Wiesbach (5,0 µg/l) oder in der Lauter (Glan) mit 14,5 µg/l. Die Maximalwerte stammen aus den Jahren 1987-1995; im Fall der Nahe (Pegel Martinstein) auch von 2002/2003, jedoch auf einem sehr niedrigen Niveau (0,2 µg/l). Für Lahn, Wiesbach, Nahe und Lauter ergaben sich auch Konzentrationsmittelwerte im Maximum zwischen 2,3 und 9,5 µg/l.

Frachten: Die Frachtberechnungen ergaben für den Rhein im Maximum 15 kg/d, für Lahn, Mosel und Saar Werte zwischen 2,5 und 4,3 kg/d (Tab. VI.1.8). Dagegen bleibt wegen des vergleichsweise geringen Abflussvolumens der Höchstwert im Wiesbach trotz nicht ganz unerheblicher Konzentration von max. 5 µg/l unter 90 g/d.

Tab. VI.1.8: Tetrachlorethen (Tetrachlorethylen), Messstellen mit mindestens 50 Prozent der Messbefunde &gt;BG und Frachtberechnung

| Gewässer | Messstellen mit mind. 50% der Messbefunde >BG und Frachtberechnung | Beprobungszeitraum   | Nachweis-Jahre              | Konz.-Spanne (µg/l) |      | Mittelwert-Spanne (µg/l) |      | Fracht-Spanne mit <BG 0 (g/d) |         | Fracht-Spanne mit <BG 1/2 (g/d) |         |
|----------|--|----------------------|-----------------------------|---------------------|------|--------------------------|------|-------------------------------|---------|---------------------------------|---------|
|          |  |                      |                             | Min                 | Max  | Min                      | Max  | Min                           | Max     | Min                             | Max     |
| Rhein    | Meßstation Mainz, Leitung 1  | 1989-1992            | 1992                        | <0,1                | 0,9  | 0,11                     | 0,11 | 15127,6                       | 15127,6 | 15337,9                         | 15337,9 |
| Lahn     | 146 Diez   | 1985-1988; 1993-2003 | 1986-1987; 1993-1995; 1997  | <0,1                | 18,0 | 0,05                     | 2,34 | 33,2                          | 3237,8  | 186,7                           | 3260,0  |
| Nahe     | 147 Lahnstein  | 1985-1988; 1993-2003 | 1986-1988; 1993-1995        | <0,1                | 4,0  | 0,08                     | 0,46 | 105,6                         | 3789,1  | 254,9                           | 3828,8  |
|          | Nahe, Pegel Martinstein  | 1994-1998; 2002-2003 | 1998; 2002                  | <0,1                | 0,2  | 0,08                     | 0,09 | 82,5                          | 409,1   | 85,1                            | 436,0   |
|          | 163 Grolsheim  | 1993-1994; 1998-2003 | 1994                        | <0,1                | 0,3  | 0,10                     | 0,10 | 128,4                         | 128,4   | 139,4                           | 139,4   |
| Wiesbach | Wiesbach, unterhalb Gensingen                                      | 1991-1992; 1994-2003 | 1991; 1994-2003             | <0,1                | 5,0  | 0,2                      | 3,2  | 3,8                           | 89,3    | 3,8                             | 89,3    |
| Mosel    | 154 Palzem   | 1985-1997            | 1985-1988; 1990-1997        | <0,1                | 1,8  | 0,08                     | 0,27 | 528,7                         | 3193,3  | 728,8                           | 3272,0  |
|          | 152 Detzem   | 1994-1997            | 1994-1997                   | <0,1                | 0,4  | 0,10                     | 0,12 | 1531,6                        | 3967,8  | 1591,0                          | 4278,8  |
|          | 153 Koblenz  | 1985-1993            | 1985; 1987-1989; 1991; 1993 | <0,1                | 0,6  | 0,08                     | 0,14 | 622,4                         | 3476,1  | 1085,8                          | 4100,0  |
| Saar     | Kanzem   | 1985-1997            | 1985-1997                   | <0,1                | 1,8  | 0,08                     | 0,41 | 312,9                         | 2436,2  | 375,4                           | 2459,6  |

Tab. VI.1.9: Tetrachlorethen (Tetrachlorethylen), Messstellen mit mindestens 50 Prozent der Messbefunde &gt;BG ohne Frachtberechnung

| Gewässer      | Messstellen mit mind. 50 % der Messbefunde >BG ohne Frachtberechnung   | Nachweis-Jahre | Konz.-Max (µg/l) | Mittelwert-Spanne (µg/l) |     |
|---------------|--|----------------|------------------|--------------------------|-----|
|               |  |                |                  | Min                      | Max |
| Lahn          | Lahn Schleuse Cramberg; Lahn Schleuse Scheidt; Lahn Pegel Kalkofen; Lahn Obernhof; Lahn unt. Elisenhütte   | 1993-1997      | 6,1              | 0,1                      | 0,6 |
| Nahe          | 165 Nahbollenbach; 164 Bad Münster a. Stein  | 1994-2001      | 18,0             | 0,1                      | 5,2 |
| Appelbach     | Mündung  | 1994           | 0,1              | 0,1                      | 0,1 |
| Alsenz        | 134 Alsenz, Ebernburg  | 1994           | 0,5              | 0,2                      | 0,2 |
| Glan          | Glan/Lauterecken   | 1994-1997      | 2,5              | 0,1                      | 0,4 |
| Lauter (Glan) | Hammerbach, Mündung; Lauter, oberh. Mündung; Eselsbach, Mündung; Lauter, unterh. KA Kaiserslautern; Lauter, bei Sembach; Lauter, Hirschhorner Hof; Pegel, Untersulzbach; Wallacker Hof; Lauter, bei Rutsweiler; 148 Lauter/Lauterecken | 1992, 1995     | 14,5             | 0,1                      | 9,5 |

Tab. VI.1.10: Trenddaten für Trichlormethan, 1,1,1-Trichlorethan, Trichlorethen und Tetrachlormethan

| Gewässer   | Messtelle           | Trichlormethan         |  | 1,1,1-Trichlorethan    |  | Trichlorethen          |  | Tetrachlorethen        |  |
|------------|---------------------|------------------------|--|------------------------|--|------------------------|--|------------------------|--|
|            |                     | Beprobungszeit (Jahre) | Konzentrationsmaxima im ersten und letzten Beprobungsjahr (µg/l) | Beprobungszeit (Jahre) | Konzentrationsmaxima im ersten und letzten Beprobungsjahr (µg/l) | Beprobungszeit (Jahre) | Konzentrationsmaxima im ersten und letzten Beprobungsjahr (µg/l) | Beprobungszeit (Jahre) | Konzentrationsmaxima im ersten und letzten Beprobungsjahr (µg/l) |
| Rhein      | Mainz. Leitung<br>1 | 1989-2003              | 2<br>0,1   | 1989-1992;2001         | nn   | nn                     | 1989-1992  | nn                     | 0,9  |
| Lahn       | 146 Diez            | 1985-2003              | 0,6  | 1985-1998              | 0,14   | nn                     | 1985-2003  | nn                     | 0,34   |
|            | 147 Lahnstein       | 1985-2003              | 23,9   | 1985-1998              | nn   | nn                     | 1985-2003  | nn                     | 0,32   |
| Nahe       | 163 Groisheim       | 1993-2003              | 0,2  | 1993-1998; 2001        | 0,1  | nn                     | 1993-1994; 1998-2003   | nn                     | 0,1  |
| Wiesbach   | unterh. Gensingen   | 1991-2003              | 0,1  | 1991-1998              | nn   | nn                     | 1991-2003  | 0,1                    | 0,5  |
| Guldenbach | Guldenbach, Mündung | 1991-1998              | nn   | 1991-1998              | nn   | nn                     | 1991-1998  | nn                     | nn   |
| Glan       | Glan/Lauterecken    | 1993-1998              | 0,1  | 1993-1998              | nn   | nn                     | 1993-1998  | nn                     | 0,1  |
| Mosel      | 154 Palzem          | 1985-2003              | 0,9  | 1985-1997; 2001        | 0,76   | nn                     | 1985-1997  | 0,1                    | 0,1  |
| Saar       | Kanzem              | 1985-2003              | 0,8  | 1985-1997; 2001        | 0,38   | nn                     | 1985-1997  | nn                     | 0,3  |

nn: nicht nachweisbar oberhalb der BG

### Aliphatische Halogenkohlenwasserstoffe: Zusammenfassung, Trend, Bewertung

**Zusammenfassung:** Von 27 untersuchten Parametern waren 15 überhaupt nicht und sechs weitere nur in wenigen Fällen oberhalb der BG nachweisbar. Bei sechs Parametern lagen die Messwerte insgesamt in 1,6 bis 51,9 Prozent der Fälle oberhalb der BG, wobei vier von ihnen – Trichlormethan, 1,1,1-Trichlorethan, Trichlorethen und Tetrachlorethen – an zwischen 8 und 46 Messstellen (jeweils zwischen 5,3 und 30,3 Prozent aller Messstellen) mit mehr als 50 Prozent der Werte oberhalb der BG bestimmt werden konnten.

**Konzentrationsmaxima:** 0,2-42,0 µg/l (Trichlormethan), ≤1 µg/l (1,1,1-Trichlorethan, Trichlorethen), 0,1-18,0 µg/l (Tetrachlorethen). Die höchsten jährlichen Konzentrationsmittelwerte, die an diesen Messstellen für den jeweiligen Parameter festgestellt wurden, bewegten sich bei Trichlormethan zwischen 0,1 und 6,2 µg/l, bei 1,1,1-Trichlorethan zwischen 0,1 und 0,9 µg/l, bei Trichlorethen zwischen 0,1 und 1 (Ausreißer bei 7,4) µg/l und bei Tetrachlorethen zwischen 0,1 und 18 µg/l.

**Fazit:** Einzelkonzentrationen und Konzentrationsmittelwerte > 1 µg/l traten an diesen Messstellen häufiger nur bei Trichlormethan und Tetrachlorethen auf. Solche erhöhten Werte wurden im Fall von Trichlormethan in Rhein, Lahn, Mosel und Saar als größeren Fließgewässern sowie in Aar, Mühlbach, Nette, Isenach/Altrheinkanal als kleineren Gewässern mit geringerem Abfluss gemessen. Im Fall von Tetrachlorethen waren dies Lahn, Mosel, Saar, Nahe sowie Glan und Lauter (Glan).

**Trend:** Für die vier Parameter zeigt sich bei den in Tab. VI.1.10 angeführten Messstellen mit längerer Beprobungsdauer und entsprechenden Messreihen im Verlauf der Beprobungszeit entweder ein mehr oder weniger deutlicher Rückgang der Konzentrationswerte (wobei die Maximalwerte i.d.R. in frühen Beprobungsjahren zu finden sind), oder die Konzentrationen verharren auf niedrigem Niveau. (Für Tri- und Tetrachlorethen im Rhein bei Mainz liegen keine Langfristdaten vor.)

**Bewertung:** Die Qualitätsnormen<sup>1</sup> nach LWBÜVO und die AA-EQS-Qualitätsnormvorschläge der EU betragen für Trichlormethan 12 µg/l, für 1,1,1-Trichlorethan, Trichlorethen und Tetrachlorethen jeweils 10 µg/l. Bezugspunkt ist jeweils der Jahresmittelwert. Diese heute gültigen Zielvorgaben wurden in der Vergangenheit in keinem Fall überschritten.

Die Zielvorgaben der LAWA (Schutzgut Aquatische Lebensgemeinschaften) betragen für Trichlormethan 0,8 µg/l, für 1,1,1-Trichlorethan 100 µg/l, für Trichlorethen 20 µg/l und für Tetrachlorethen 40 µg/l (jeweils 90-Perzentil). Als ZV für das Schutzgut Trinkwasserversorgung gilt durchgehend 1 µg/l (ebenfalls 90-Perzentil).

**Trichlormethan:** Die 0,8 µg/l-ZV wurde im Rhein bei Mainz 1989 und 1991, in der Lahn 1993 und 1994 (Schleuse Scheidt; unterh. Elisenhütte), in der Aar bei Diez 1994, im Mühlbach 1993 sowie in den Jahren 1986-1988 und 1992 in der Mosel bei Palzem und bei 153 Koblenz und in der Saar bei Kanzem überschritten, in späteren Jahren (soweit untersucht) nicht mehr. Überschreitungen der 1 µg/l-ZV traten ebenfalls auf.

Die ZV für 1,1,1-Trichlorethan und Trichlorethen wurden eingehalten. Im Fall von Tetrachlorethen wurde die ZV von 1 µg/l (Trinkwasserversorgung) in der Lahn 1994, in der Nahe (Nahbollenbach) von 1995-2001, im Wiesbach (unterh. Gensingen) 1994-1996, im Glan 1996 und in der Saar (Kanzem) 1987 und 1989 überschritten, in späteren Jahren nicht mehr.

<sup>1</sup> Vgl. LWBÜVO 2004, EC 2004 (AA-EQS-Qualitätsnormvorschläge der EU) sowie UBA 2005 (LAWA-Zielvorgaben).

## 6.2 Aromatische KW

### Untersuchte Parameter und Gewässer

Aus der Parametergruppe der aromatischen Kohlenwasserstoffe (halogenfrei) liegen zu 8 Parametern 8.593 Werte vor, was 7 Prozent aller Messwerte und rd. 11,7 Prozent der Messwerte für Industriechemikalien entspricht (vgl. Tab. VI.2.1).

Über längere Zeit und an zahlreichen Messstellen (zwischen 145 und 152) untersucht wurden Benzol, Toluol, Ethylbenzol, die o-, m- und p-Isomeren des Xylol sowie 1,3,5-Trimethylbenzol, während Cumol nur in einem Jahr (2001) an 6 Messstellen überprüft wurde. Für Benzol, Toluol und die Xylol-Isomere liegen, z.T. mit Unterbrechungen, Daten aus den Jahren 1989-2003 vor, für Ethylbenzol von 1989-1995 und aus 2001, für 1,3,5-Trimethylbenzol aus den Jahren 1990 bis 1995, für Isopropylbenzol (Cumol) dagegen nur aus dem Jahr 2001.

Untersuchte Gewässer waren in allen Fällen mit Ausnahme von Cumol (Messstellen an Rhein, Nahe, Mosel und Saar) neben dem Rhein 6 Fließgewässer aus der Oberrheinregion, 17 Gewässer aus dem Gebiet Mittelrhein sowie Mosel und Saar (26 Gewässer). Die Wertezahlen liegen zwischen 913 und 1.666, im Fall von Cumol bei 24. Details sind der Tab. VI.2.1 zu entnehmen.

### Ergebnisse im Überblick

Die Bestimmungsgrenzen (vgl. Tab. VI.2.1 und die Gesamttabelle) reichten von 0,01 bis 7 µg/l und lagen in den allermeisten Fällen deutlich über 1 µg/l.

- Oberhalb der BG war bis auf geringfügige Nachweise von Toluol und Ethylbenzol (zusammen 4 von 2.376 Werten oder 0,2 Prozent; Maximum: Einzelwert für Toluol von 8,9 µg/l 1992, Messstelle Seebach, oberh. Osthofen) keiner der Parameter nachweisbar.

### Aromatische Kohlenwasserstoffe: Zusammenfassung, Trend, Bewertung

Zusammenfassung: Bei den untersuchten aromatischen KW traten Konzentrationen oberhalb der BG de facto nicht auf.

Trend: Eine Trendaussage ist nicht möglich.

Bewertung: Die für Benzol, Toluol, Ethylbenzol und Isopropylbenzol (Cumol) vorliegenden Qualitätsnormen von 10 µg/l (LWBÜVO, Jahresmittelwert) wurden stets eingehalten, ebenso der EQS-QN-Vorschlag der EU von 1,7 µg/l für Benzol.

Tab. VI.2.1: Auswertung Industriechemikalien – Parametergruppe 02 Aromatische Kohlenwasserstoffe

| Parameter               | Untersuchte Gewässer nach Bearbeitungsgebieten |   | Mittelrhein   | Mosel/Saar  | Niederrhein | Azahl der Messstellen | Beprobungsjahre      | Anzahl Messwerte | Bestimmungsgrenze (µg/l) | Anzahl Messwerte >BG | Anteil Messwerte >BG (%) |
|-------------------------|--|---|---|-------------|-------------|-----------------------|----------------------|------------------|--------------------------|----------------------|--------------------------|
|                         | Rhein  | Oberrhein   |   |             |             |                       |                      |                  |                          |                      |                          |
| Benzol                  | Rhein  | Selz, Altrheingraben/Meerwasser, Seegraben, Seebach, Isenach/Altrheinkanal, Isenach-Zuläufe         | Lahn, Aar, Gelbach, Dörsbach, Mühlbach, Nette, Nitzbach, Krufter Bach, Nahe, Wiesbach, Erbach, Guldenbach, Simmerbach, Appelbach, Aلسenz, Glan, Lauter (Glan)         | Mosel, Saar |             | 152                   | 1989-2003            | 1666             | 0,05-5                   | 0                    | 0,0                      |
| Toluol                  | <b>Rhein</b>                                   | Selz, Altrheingraben/Meerwasser, Seegraben, <b>Seebach</b> , Isenach/Altrheinkanal, Isenach-Zuläufe | Lahn, Aar, <b>Gelbach</b> , Dörsbach, Mühlbach, Nette, Nitzbach, Krufter Bach, Nahe, Wiesbach, Erbach, Guldenbach, Simmerbach, Appelbach, Aلسenz, Glan, Lauter (Glan) | Mosel, Saar |             | 151                   | 1989-1995; 1997-2003 | 1264             | 0,01-5                   | 3                    | 0,2                      |
| Ethylbenzol             | <b>Rhein</b>                                   | Selz, Altrheingraben/Meerwasser, Seegraben, Seebach, Isenach/Altrheinkanal, Isenach-Zuläufe         | Lahn, Aar, Gelbach, Dörsbach, Mühlbach, Nette, Nitzbach, Krufter Bach, Nahe, Wiesbach, Erbach, Guldenbach, Simmerbach, Appelbach, Aلسenz, Glan, Lauter (Glan)         | Mosel, Saar |             | 151                   | 1989-1995; 2001      | 1112             | 0,01-5                   | 1                    | 0,1                      |
| o-Xylol                 | Rhein  | Selz, Altrheingraben/Meerwasser, Seegraben, Seebach, Isenach/Altrheinkanal, Isenach-Zuläufe         | Lahn, Aar, Gelbach, Dörsbach, Mühlbach, Nette, Nitzbach, Krufter Bach, Nahe, Wiesbach, Erbach, Guldenbach, Simmerbach, Appelbach, Aلسenz, Glan, Lauter (Glan)         | Mosel, Saar |             | 151                   | 1989-1995; 1997-2003 | 1272             | 0,2-5                    | 0                    | 0,0                      |
| m-Xylol                 | Rhein  | Selz, Altrheingraben/Meerwasser, Seegraben, Seebach, Isenach/Altrheinkanal, Isenach-Zuläufe         | Lahn, Aar, Gelbach, Dörsbach, Mühlbach, Nette, Nitzbach, Krufter Bach, Nahe, Wiesbach, Erbach, Guldenbach, Simmerbach, Appelbach, Aلسenz, Glan, Lauter (Glan)         | Mosel, Saar |             | 151                   | 1989-1995; 1997-2003 | 1171             | 0,2-6                    | 0                    | 0,0                      |
| p-Xylol                 | Rhein  | Selz, Altrheingraben/Meerwasser, Seegraben, Seebach, Isenach/Altrheinkanal, Isenach-Zuläufe         | Lahn, Aar, Gelbach, Dörsbach, Mühlbach, Nette, Nitzbach, Krufter Bach, Nahe, Wiesbach, Erbach, Guldenbach, Simmerbach, Appelbach, Aلسenz, Glan, Lauter (Glan)         | Mosel, Saar |             | 151                   | 1989-1995; 1997-2003 | 1171             | 0,2-6                    | 0                    | 0,0                      |
| 1,3,5-Trime-thylbenzol  |  | Selz, Altrheingraben/Meerwasser, Seegraben, Seebach, Isenach/Altrheinkanal, Isenach-Zuläufe         | Lahn, Aar, Gelbach, Dörsbach, Mühlbach, Nette, Nitzbach, Krufter Bach, Nahe, Wiesbach, Erbach, Guldenbach, Simmerbach, Appelbach, Aلسenz, Glan, Lauter (Glan)         |             |             | 145                   | 1990-1995            | 913              | 2-7                      | 0                    | 0,0                      |
| Isopropylbenzol (Cumol) | Rhein  |   | Nahe  | Mosel, Saar |             | 6                     | 2001                 | 24               | 0,2                      | 0                    | 0,0                      |

Anmerkung Gewässer: Ohne Hervorhebung = Gewässer ohne Nachweis des betreffenden Parameters oberhalb der BG; **fett** = Gewässer, in denen der betreffende Parameter an einer oder mehreren Messstellen mit Einzelwerten oberhalb der BG nachgewiesen wurde.

### 6.3 Aromatische CKW

#### Untersuchte Parameter und Gewässer

Untersucht wurden insgesamt 17 aromatische Chlorkohlenwasserstoffe. Nach Anzahl der untersuchten Gewässer und einbezogenen Messstellen sind drei Gruppen zu unterscheiden (vgl. Tab. VI.3.1):

- Chlorbenzol sowie die Dichlor- und Trichlorbenzole mit längerfristiger Untersuchung (meist 1989 bis 2000/2003; Chlorbenzol 1990-1995 und 2001), zwischen ca. 1.000 und 1.500 Messdaten von 148 bis 152 Messstellen an insgesamt 26 Gewässern (Rhein; 6 Gewässer aus dem Oberrhein-, 17 aus dem Mittelrheingebiet sowie Mosel und Saar);
- HCB, Penta- und 1,2,4,5-Tetrachlorbenzol mit deutlich kürzerer Beprobungsdauer an zwischen 26 und 34 Messstellen von maximal 13 Fließgewässern und reduzierter Anzahl von 40-329 Messwerten;
- die Chlor- und Dichlortoluole sowie Chlornaphthaline, die in Rhein, Nahe, Mosel und Saar 1990-1998 und 2001 (2-, 3- und 4-Chlortoluol, jeweils 4 Messstellen und 192 Werte) bzw. nur 2001 (jeweils 6 Messstellen und 24 Werte) untersucht wurden.

Details sind der Tab. VI.3.1 zu entnehmen.

#### Ergebnisse im Überblick

- Nicht nachweisbar: Oberhalb der BG von maximal 0,5 µg/l (für Benzyl- und Benzylidenchlorid: 1 µg/l) nicht nachweisbar waren Hexachlorbenzol, Pentachlorbenzol, 1,2,4,5-Tetrachlorbenzol, 2-, 3- und 4-Chlortoluol, Benzyl- und Benzylidenchlorid sowie 1-Chlornaphthalin und Chlornaphthaline (technische Mischung).
- Geringfügig nachweisbar: Für **Chlorbenzol** (BG: 0,02-5 µg/l) liegt nur ein einziger Messwert oberhalb der BG vor, für **1,2,3-Trichlorbenzol** (BG i.d.R. 0,01-0,5 µg/l) und **1,3,5-Trichlorbenzol** (BG i.d.R. 0,01-1 µg/l) sind es jeweils insgesamt 16 von über 1.160 Messwerten (1,4 Prozent).
- Häufiger nachweisbar: Bei **1,2-, 1,3- und 1,4-Dichlorbenzol** sowie **1,2,4-Trichlorbenzol** ist der Anteil der positiven Messwerte am Datenkollektiv mit ca. 4-15 Prozent größer. Die BG liegt hier zwischen 0,01 und 5 µg/l, in wenigen Ausnahmefällen noch deutlich darüber (vgl. Tab. VI.3.1). Diese vier Parameter wurden an 150-152 Messstellen untersucht. Sie überschreiten in einer Reihe von Jahren an der Messstelle Mainz, Leitung 1 (Rhein) die BG mit mehr als der Hälfte der Messwerte (vgl. Tab. VI.3.2). In allen anderen Gewässern trat keine vergleichbare Häufung der BG-Überschreitung auf.

**1,2-Dichlorbenzol:** In den Jahren 1989-1992 und 1994-1998 lagen 50 Prozent und mehr der Messwerte oberhalb der BG. Das Maximum betrug 0,44 µg/l (1989).

**1,3-Dichlorbenzol:** Bei einem Beprobungszeitraum von 1989-2001 lagen 1989-1991 mehr als die Hälfte der Messwerte oberhalb der BG. Maximum 1989 mit 0,04 µg/l.

Tab. VI.3.1: Auswertung Industriechemikalien – Parametergruppe 03 Aromatische CKW

| Parameter                 | Untersuchte Gewässer nach Bearbeitungsgebieten |  | Nieder-<br>rhein | Anzahl<br>der<br>Mess-<br>stellen | Bepro-<br>bungs-<br>Jahre | Anzahl<br>Mess-<br>werte | Bestim-<br>mungs-<br>grenze<br>(µg/l) | Anzahl<br>Mess-<br>werte<br>>BG | Anteil<br>Mess-<br>werte<br>>BG (%) |
|---------------------------|--|--|------------------|-----------------------------------|---------------------------|--------------------------|---------------------------------------|---------------------------------|-------------------------------------|
|                           | Rhein  | Mittelrhein<br>/<br>Oberrhein  |                  |                                   |                           |                          |                                       |                                 |                                     |
| Chlorbenzol               | <b>Rhein</b>                                   | Selz, Altrheingraben/<br>Meerwasser, Seegra-<br>ben, Seebach, Isen-<br>ach/Altrheinkanal,<br>Isenach-Zuläufe | Mosel,<br>Saar   | 151                               | 1990-<br>1995;<br>2001    | 1027                     | 0,02-5                                | 1                               | 0,1                                 |
| 1,2-Dichlor-<br>benzol    | <b>Rhein</b>                                   | Selz, Altrheingraben/<br>Meerwasser, Seegra-<br>ben, Seebach, Isen-<br>ach/Altrheinkanal,<br>Isenach-Zuläufe | Mosel,<br>Saar   | 150                               | 1989-2003                 | 1425                     | 0,01-5                                | 216                             | 15,2                                |
| 1,3-Dichlor-<br>benzol    | <b>Rhein</b>                                   | Selz, Altrheingraben/<br>Meerwasser, Seegra-<br>ben, Seebach, Isen-<br>ach/Altrheinkanal,<br>Isenach-Zuläufe | Mosel,<br>Saar   | 150                               | 1989-2001                 | 1247                     | 0,01-3                                | 50                              | 4,0                                 |
| 1,4-Dichlor-<br>benzol    | <b>Rhein</b>                                   | Selz, Altrheingraben/<br>Meerwasser, Seegra-<br>ben, Seebach, Isen-<br>ach/Altrheinkanal,<br>Isenach-Zuläufe | Mosel,<br>Saar   | 151                               | 1989-2003                 | 1519                     | 0,01-3                                | 129                             | 8,5                                 |
| 1,2,3-Trichlor-<br>benzol | <b>Rhein</b>                                   | Selz, Altrheingraben/<br>Meerwasser, Seegra-<br>ben, Seebach, Isen-<br>ach/Altrheinkanal,<br>Isenach-Zuläufe | Mosel,<br>Saar   | 149                               | 1989-1998                 | 1166                     | 0,01-0,5;<br>11*                      | 16                              | 1,4                                 |
| 1,2,4-Trichlor-<br>benzol | <b>Rhein</b>                                   | Selz, Altrheingraben/<br>Meerwasser, Seegra-<br>ben, Seebach, Isen-<br>ach/Altrheinkanal,<br>Isenach-Zuläufe | Mosel,<br>Saar   | 152                               | 1989-<br>2000             | 1194                     | 0,01-0,9;<br>30*                      | 61                              | 5,1                                 |

|  | Rhein | Selz, Altrheingraben/<br>Meerwasser, Seegraben,<br>Seebach, Isenbach/<br>Altrheinkanal,<br>Isenach-Zuläufe | Lahn, Aar, Gelbach, Dörsbach,<br>Mühlbach, Nette, Nitzbach, Kruffter<br>Bach, Nahe, Wiesbach, Erbach,<br>Guldenbach, Simmerbach, Appel-<br>bach, Aلسenz, Glan, <b>Lauter (Glan)</b> | Mosel,<br>Saar | 148 | 1989-1998            | 1169 | 0,01-1;<br>20* | 16 | 1,4 |
|--|-------|--|---|----------------|-----|----------------------|------|----------------|----|-----|
| 1,3,5-Trichlorbenzol                   | Rhein | Selz, Isenach/Altrheinkanal, Isenach-Zuläufe   | Lahn, Nette, Nitzbach, Wiesbach, Erbach, Guldenbach, Lauter (Glan)  | Mosel, Saar    | 32  | 1985-1993; 2000-2001 | 329  | 0,1-0,2        | 0  | 0,0 |
| HCB (Hexachlorbenzol)                  | Rhein | Selz, Isenach/Altrheinkanal, Isenach-Zuläufe   | Lahn, Nette, Nitzbach, Wiesbach, Erbach, Guldenbach, Lauter (Glan)  | Mosel, Saar    | 26  | 1990-1992; 2000      | 40   | 0,01-0,05      | 0  | 0,0 |
| Pentachlorbenzol                       | Rhein | Selz, Isenach/Altrheinkanal, Isenach-Zuläufe   | Nette, Nitzbach, Wiesbach, Erbach, Guldenbach, Lauter (Glan)  | Mosel, Saar    | 34  | 1990-1992; 2000-2001 | 69   | 0,02-0,5       | 0  | 0,0 |
| 1,2,4,5-Tetrachlorbenzol               | Rhein | Selz, Isenach/Altrheinkanal, Isenach-Zuläufe   | Nette, Nitzbach, Nahe, Wiesbach, Erbach, Guldenbach, Lauter (Glan)  | Mosel, Saar    | 4   | 1990-1998; 2001      | 192  | 0,02-0,1       | 0  | 0,0 |
| 2-Chlortoluol                          | Rhein |  | Nahe  | Mosel, Saar    | 4   | 1990-1998; 2001      | 191  | 0,02-0,1       | 0  | 0,0 |
| 3-Chlortoluol                          | Rhein |  | Nahe  | Mosel, Saar    | 4   | 1990-1998; 2001      | 192  | 0,02-0,1       | 0  | 0,0 |
| 4-Chlortoluol                          | Rhein |  | Nahe  | Mosel, Saar    | 6   | 2001                 | 24   | 1              | 0  | 0,0 |
| Benzylchlorid (alpha-Chlortoluol)      | Rhein |  | Nahe  | Mosel, Saar    | 6   | 2001                 | 24   | 1              | 0  | 0,0 |
| Benzylidenchlorid                      | Rhein |  | Nahe  | Mosel, Saar    | 6   | 2001                 | 24   | 0,1            | 0  | 0,0 |
| 1-Chlornaphthalin                      | Rhein |  | Nahe  | Mosel, Saar    | 6   | 2001                 | 24   | 0,1            | 0  | 0,0 |
| Chlornaphthaline (technische Mischung) | Rhein |  | Nahe  | Mosel, Saar    | 6   | 2001                 | 24   | 0,1            | 0  | 0,0 |

\* insgesamt 8 Proben

Anmerkung Gewässer: Ohne Hervorhebung = Gewässer ohne Nachweis des betreffenden Parameters oberhalb der BG; **fett** = Gewässer, in denen der betreffende Parameter an einer oder mehreren Messstellen mit Einzelwerten oberhalb der BG nachgewiesen wurde; **fett** = Gewässer, in denen der betreffende Parameter an einer oder mehreren Messstellen mit mehr als 50 Prozent der Messwerte oberhalb der BG nachgewiesen wurde.

**1,4-Dichlorbenzol:** Nachweisjahre mit mehr als 50 Prozent der Messwerte >BG 1989-1992 und 1994/1995. Höchstwert 0,29 µg/l im Jahr 1991.

**1,2,4-Trichlorbenzol:** 1989-1991 mit mehr als der Hälfte der Werte oberhalb der BG, danach bis 1999 (Untersuchungsende) nicht mehr. Maximum 1989 mit 0,05 µg/l.

Frachten: Bei diesen vier Parametern werden die höchsten Frachtwerte im Rhein bei Mainz durchgängig 1989 erreicht. Sie liegen im Maximum zwischen 1,8 (1,3-Dichlorbenzol) und 16,3 kg/d (1,2-Dichlorbenzol).

**Tab. VI.3.2: 1,2-, 1,3- und 1,4-Dichlorbenzol, 1,2,4-Trichlorbenzol, Messstellen mit mindestens 50 Prozent der Messbefunde >BG und Frachtberechnung**

| Gewässer                    | Messstellen mit mind. 50% der Messbefunde >BG und Frachtberechnung | Beprobungszeitraum | Nachweisjahre        | Konz.-Spanne (µg/l) |      |            | Mittelwert-Spanne (µg/l) |      | Fracht-Spanne mit <BG 0 (g/d) |         | Fracht-Spanne mit <BG 1/2 (g/d) |         |
|-----------------------------|--|--------------------|----------------------|---------------------|------|------------|--------------------------|------|-------------------------------|---------|---------------------------------|---------|
|                             |  |                    |                      | Min                 | Max  | Max (Jahr) | Min                      | Max  | Min                           | Max     | Min                             | Max     |
| <b>1,2-Dichlorbenzol</b>    |  |                    |                      |                     |      |            |                          |      |                               |         |                                 |         |
| Rhein                       | Meßstation Mainz, Leitung 1  | 1989-2003          | 1989-1992; 1994-1998 | <0,01               | 0,44 | 1989       | 0,01                     | 0,16 | 860,5                         | 16270,0 | 1048,7                          | 16316,5 |
| <b>1,3-Dichlorbenzol</b>    |  |                    |                      |                     |      |            |                          |      |                               |         |                                 |         |
| Rhein                       | Meßstation Mainz, Leitung 1  | 1989-2001          | 1989-1991            | <0,01               | 0,04 | 1989       | 0,01                     | 0,02 | 444,4                         | 1715,5  | 742,1                           | 1843,8  |
| <b>1,4-Dichlorbenzol</b>    |  |                    |                      |                     |      |            |                          |      |                               |         |                                 |         |
| Rhein                       | Meßstation Mainz, Leitung 1  | 1989-2003          | 1989-1992; 1994-1995 | <0,010              | 0,29 | 1991       | 0,01                     | 0,09 | 826,4                         | 9276,1  | 1156,7                          | 9366,8  |
| <b>1,2,4-Trichlorbenzol</b> |  |                    |                      |                     |      |            |                          |      |                               |         |                                 |         |
| Rhein                       | Meßstation Mainz, Leitung 1  | 1989-1999          | 1989-1991            | <0,01               | 0,05 | 1989       | 0,01                     | 0,02 | 611,7                         | 2304,9  | 845,3                           | 2392,9  |

### Aromatische Chlorkohlenwasserstoffe: Zusammenfassung, Trend, Bewertung

Zusammenfassung: Von 17 untersuchten aromatischen CKW waren 10 Parameter oberhalb der BG nicht nachweisbar und 3 Parameter wurden nur in Einzelfällen mit Werten >BG bestimmt.

Die Befunde für 1,2-, 1,3- und 1,4-Dichlorbenzol sowie 1,2,4-Trichlorbenzol lagen öfter oberhalb der BG, an einer von ca. 150 Messstellen 1989 bzw. 1991 auch mit mehr als 50 Prozent der Werte (Rhein, Messstation Mainz, Leitung 1). Der höchste gemessene Einzelwert betrug 0,44 µg/l (1,2 Dichlorbenzol, 1989).

Trend: Die höchsten Konzentrationswerte stehen am Anfang der Messreihen (1989 bzw. 1991). Positive Befunde traten nach 1991 (1,2-Dichlorbenzol und 1,2,4-Trichlorbenzol) bzw. 1995 (1,4-Dichlorbenzol) und 1998 (1,2-Dichlorbenzol) nicht mehr auf.

Bewertung: Für 1,2-, 1,3- und 1,4-Dichlorbenzol beträgt die Qualitätsnorm nach LWBÜVO jeweils 10 µg/l (Jahresmittelwert). Diese Werte wurden eingehalten und auch von den Maximalwerten weit

unterschritten. Die QN für die drei Trichlorbenzole beträgt in der Summe 0,4 µg/l (Jahresmittelwert). Da die BG für die drei Parameter jeweils z.T. oberhalb von 0,4 µg/l lag, ist eine Aussage hier nicht möglich, wenn auch eine Überschreitung der QN angesichts der sehr niedrigen gemessenen Werte unwahrscheinlich ist.

Die LAWA-ZV (Schutzgut Aquatische Lebensgemeinschaften) für 1,4-Dichlorbenzol von 10 µg/l und von 4 µg/l für 1,2,4-Trichlorbenzol (jeweils 90-Perzentil) resp. von 1 µg/l (Schutzgut Trinkwasserversorgung) für beide waren nicht kritisch. Das gilt allerdings nicht für die LAWA-ZV von 0,02 µg/l (Schutzgut Sport- und Berufsfischerei). Dieser 90-Perzentil-Wert wurde 1989-1991 und 1994 im Rhein bei Mainz überschritten.

## 6.4 Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK)

### Untersuchte Parameter und Gewässer

Aus der Übersichts-Tab. VI.4.1 kann entnommen werden:

- Die sechs polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe der Trinkwasserverordnung (TVO-PAK) – Fluoranthen, Benzo(b)fluoranthen, Benzo(k)fluoranthen, Benzo(ghi)perylen, Benzo(a)pyren und Indeno(1,2,3-cd)pyren – wurden in den Jahren 1991-1997 und 2001 an 20 Messstellen von 15 Gewässern untersucht (jeweils zwischen 137 und 139 Messwerte).
- Von den 10 weiteren PAK, die zusammen mit den TVO-PAK auf der sog. EPA-Liste stehen (EPA-PAK), wurde Naphthalin 1991-1995 und 2001 umfangreich beprobt (33 Gewässer, 159 Messstellen, über 1.000 Messwerte), während für die anderen Parameter zwischen 62 und 100 Messwerte von 11-15 Messstellen aus i.d.R. 12 Gewässern (bis auf Anthracen ohne den Rhein) vorliegen. Untersuchungsjahre waren hier 1993-1995.

### Ergebnisse im Überblick

Die Bestimmungsgrenzen für die einzelnen PAK-Parameter (vgl. Tab. VI.4.1 und im Detail die Gesamttabelle) waren stets <0,1 µg/l mit Ausnahme von Naphthalin, wo sie in den meisten Fällen 7 µg/l betrug.

- Für alle PAK-Parameter gilt: An allen Messstellen lag die Anzahl der Messwerte >BG in allen Jahren unter 50 Prozent.
- Nicht nachweisbar: Acenaphtylen, Dibenz(a,h)anthracen und Phenantren konnten oberhalb der BG nicht nachgewiesen werden.
- Geringfügige Nachweise (5 Prozent und weniger der Messwerte oberhalb der BG) ergaben sich für alle anderen PAK mit Ausnahme von vier Parametern, die relativ häufig oberhalb der BG gefunden wurden.
- Häufigere Nachweise: Diese vier PAK waren (Prozent-Anteil der positiven Messwerte an allen Messwerten in Klammern): Benzo(b)fluoranthen (12,2%), Benzo(k)fluoranthen (10,1%), Benzo(a)pyren (6,5%) und Fluoranthen (18,8%). Es handelt sich jedoch bei diesen Nachweisen von TVO-Paks angesichts der relativ geringen Messwertzahl (jeweils zwischen 137 und 139 Werte insgesamt) um nur kleine Fallzahlen von jeweils 9 bis 26 positiven Befunden.

Tab. VI.4.1: Auswertung Industriechemikalien – Parametergruppe 04 Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK)

| Parameter             | Untersuchte Gewässer nach Bearbeitungsgebieten |   |  | Anzahl der Messstellen | Beprobungsjahre | Anzahl Messwerte | Bestimmungsgrenze (µg/l) | Anzahl Messwerte >BG | Anteil Messwerte >BG (%) |
|-----------------------|--|---|--|------------------------|-----------------|------------------|--------------------------|----------------------|--------------------------|
|                       | Rhein  | Oberrhein   | Mittelrhein  |                        |                 |                  |                          |                      |                          |
| Benzo(b)fluoranthen   | Rhein  | (Wies-)Lauter   | Wied, Lahn, Ahr, Nette, Nahe, Lauter (Glan)  | 20                     | 1991-1997; 2001 | 139              | 0,007-0,035              | 17                   | 12,2                     |
| Benzo(k)fluoranthen   | Rhein  | (Wies-)Lauter   | Wied, Lahn, Ahr, Nette, Nahe, Lauter (Glan)  | 20                     | 1991-1997; 2001 | 139              | 0,006-0,018              | 14                   | 10,1                     |
| Benzo(ghi)perylen     | Rhein  | (Wies-)Lauter   | Wied, Lahn, Ahr, Nette, Nahe, Lauter (Glan)  | 20                     | 1991-1997; 2001 | 138              | 0,031-0,061              | 1                    | 0,7                      |
| Benzo(a)pyren         | Rhein  | (Wies-)Lauter   | Wied, Lahn, Ahr, Nette, Nahe, Lauter (Glan)  | 20                     | 1991-1997; 2001 | 138              | 0,009-0,053              | 9                    | 6,5                      |
| Fluoranthen           | Rhein  | (Wies-)Lauter   | Wied, Lahn, Ahr, Nette, Nahe, Lauter (Glan)  | 20                     | 1991-1997; 2001 | 138              | 0,007-0,056; 7*          | 26                   | 18,8                     |
| Indeno(1,2,3-cd)pyren | Rhein  | (Wies-)Lauter   | Wied, Lahn, Ahr, Nette, Nahe, Lauter (Glan)  | 20                     | 1991-1997; 2001 | 137              | 0,033-0,09               | 4                    | 2,9                      |
| Naphthalin            | Rhein  | Selz, Altrheingraben/ Meerwasser, Seegraben, Seebach, Isenach/ Altrheinkanal, Isenach-Zuläufe, (Wies-) Lauter | Lahn, Aar, Gelbach, Dörsbach, Mühlbach, Ahr, Nette, Nitzbach, Krufter Bach, Nahe, Wiesbach, Erbach, Guldenbach, Simmerbach, Appelbach, Alsenz, Glan, Lauter (Glan) | 159                    | 1991-1995; 2001 | 1052             | 0,01-7                   | 9                    | 0,9                      |
| Anthracen             | Rhein  | (Wies-)Lauter   | Wied, Lahn, Ahr, Nahe  | 15                     | 1993-1995; 2001 | 100              | 0,003-0,033              | 5                    | 5,0                      |
| Acenaphthylen         | (Wies-)Lauter                                  | (Wies-)Lauter   | Wied, Lahn, Ahr, Nahe  | 11                     | 1993-1995       | 62               | 0,031-0,05               | 0                    | 0,0                      |

| Parameter            | Untersuchte Gewässer nach Bearbeitungsgebieten |               |                               | Anzahl der Messstellen | Beprobungs-Jahre | Anzahl Messwerte | Bestimmungsgrenze (µg/l) | Anzahl Messwerte >BG | Anteil Messwerte >BG (%) |
|----------------------|--|---------------|-------------------------------|------------------------|------------------|------------------|--------------------------|----------------------|--------------------------|
|                      | Rhein  | Oberrhein     | Mittelrhein                   |                        |                  |                  |                          |                      |                          |
| Acenaphthen          |  | (Wies-)Lauter | Wied, <b>Lahn</b> , Ahr, Nahe | 11                     | 1993-1995        | 78               | 0,028-0,045              | 1                    | 1,3                      |
| Benz(a)anthracen     |  | (Wies-)Lauter | Wied, Lahn, Ahr, Nahe         | 11                     | 1993-1995        | 78               | 0,041-0,066              | 1                    | 1,3                      |
| Chrysen              |  | (Wies-)Lauter | Wied, Lahn, Ahr, Nahe         | 11                     | 1993-1995        | 78               | 0,045-0,072              | 3                    | 3,8                      |
| Dibenz(a,h)anthracen |  | (Wies-)Lauter | Wied, Lahn, Ahr, Nahe         | 11                     | 1993-1995        | 78               | 0,038-0,088              | 0                    | 0,0                      |
| Fluoren              |  | (Wies-)Lauter | Wied, Lahn, Ahr, <b>Nahe</b>  | 11                     | 1993-1995        | 78               | 0,038-0,072              | 1                    | 1,3                      |
| Phenanthren          |  | (Wies-)Lauter | Wied, Lahn, Ahr, Nahe         | 11                     | 1993-1995        | 78               | 0,043-0,069              | 0                    | 0,0                      |
| Pyren                |  | (Wies-)Lauter | Wied, Lahn, Ahr, <b>Nahe</b>  | 11                     | 1993-1995        | 78               | 0,059-0,094              | 2                    | 2,6                      |

\* eine Probe

Anmerkung Gewässer: Ohne Hervorhebung = Gewässer ohne Nachweis des betreffenden Parameters oberhalb der BG; **fett** = Gewässer, in denen der betreffende Parameter an einer oder mehreren Messstellen mit Einzelwerten oberhalb der BG nachgewiesen wurde.

## Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe: Zusammenfassung, Trend, Bewertung

Zusammenfassung: Mit Ausnahme von vier Parametern aus der Gruppe der TVO-PAK waren die PAK in den 1990er Jahren und ggfs. 2001 oberhalb der BG nicht oder nur äußerst selten zu bestimmen. Die vier Parameter Benzo(b)fluoranthen, Benzo(k)fluoranthen, Benzo(a)pyren und Fluoranthen traten an keiner Messstelle mit mehr als 50 Prozent der Messwerte >BG auf.

Trend: Bei der geringen Zahl der positiven Messwerte ist ein Trend nicht zu erkennen.

Bewertung: Die LWBÜVO schreibt für 8 der 16 PAK Qualitätsnormen vor (Jahresmittelwert). Sie betragen für Benzo(b)fluoranthen, Benzo(k)fluoranthen, Benzo(ghi)perylen, Fluoranthen und Indeno(1,2,3-cd)pyren 0,025 µg/l, für Benzo(a)pyren und Anthracen 0,01 µg/l und für Naphthalin 1 µg/l. Die jeweilige BG lag z.T. oberhalb dieser Zielvorgaben. Jahresmittelwerte oberhalb der Zielvorgaben traten nicht auf.

Gleiches gilt für die hiervon leicht abweichenden EQS-QN-Vorschläge der EU. Sie betragen für Benzo(b)fluoranthen und Benzo(k)fluoranthen 0,03 µg/l, für Benzo(ghi)perylen und Indeno(1,2,3-cd)pyren 0,016 µg/l, für Benzo(a)pyren 0,05 µg/l, für Fluoranthen 0,09 µg/l, für Naphthalin 2,4 und für Anthracen 0,1 µg/l.

## 6.5 Polychlorierte Biphenyle (PCB)

### Untersuchte Parameter und Gewässer

Die sechs drei- bis siebenfach chlorierten sog. DIN-PCB (PCB 28, 52, 101, 138, 153 und 180) und das achtfach chlorierte PCB 194 wurden 1990-1992 und 2000 an 25 Messstellen im Oberrheingebiet (3 kleinere Gewässer) und im Mittelrheingebiet (6 kleinere Gewässer) untersucht. Es liegen jeweils 40 Messwerte vor. Die BG betrug 0,02-0,05 µg/l (vgl. Tab. VI.5.1).

### Ergebnisse im Überblick und Bewertung

- Keines der PCB-Kongener war oberhalb der BG nachzuweisen.

Bewertung: Die Zielvorgabe für die sechs DIN-PCB beträgt nach LWBÜVO je Kongener 0,5 ng/l (Jahresmittelwert). Da die BG im besten Fall bei 0,02 µg/l bzw. 20 ng/l lag, also deutlich über dieser Zielvorgabe, ist eine Bewertung nicht möglich.

Tab. VI.5.1: Auswertung Industriechemikalien – Parametergruppe 05 Polychlorierte Biphenyle (PCB)

| Parameter | Untersuchte Gewässer nach Bearbeitungsgebieten |  |  | Anzahl der Messstellen | Beprobungsjahre | Anzahl Messwerte | Bestimmungsgrenze (µg/l) | Anzahl Messwerte >BG | Anteil Messwerte >BG (%) |
|-----------|--|--|--|------------------------|-----------------|------------------|--------------------------|----------------------|--------------------------|
|           | Rhein  | Oberrhein                                      | Mittelrhein  |                        |                 |                  |                          |                      |                          |
| PCB 28    |  | Selz, Isenach/ Altrheinkanal, Isenach-Zuläufe, | Nette, Nitzbach, Wiesbach, Erbach, Guldenbach, Lauter (Glan) |                        | 25              | 40               | 0,02-0,05                | 0                    | 0,0                      |
| PCB 52    |  | Selz, Isenach/ Altrheinkanal, Isenach-Zuläufe, | Nette, Nitzbach, Wiesbach, Erbach, Guldenbach, Lauter (Glan) |                        | 25              | 40               | 0,01-0,05                | 0                    | 0,0                      |
| PCB 101   |  | Selz, Isenach/ Altrheinkanal, Isenach-Zuläufe, | Nette, Nitzbach, Wiesbach, Erbach, Guldenbach, Lauter (Glan) |                        | 25              | 40               | 0,02-0,05                | 0                    | 0,0                      |
| PCB 138   |  | Selz, Isenach/ Altrheinkanal, Isenach-Zuläufe, | Nette, Nitzbach, Wiesbach, Erbach, Guldenbach, Lauter (Glan) |                        | 25              | 40               | 0,02-0,05                | 0                    | 0,0                      |
| PCB 153   |  | Selz, Isenach/ Altrheinkanal, Isenach-Zuläufe, | Nette, Nitzbach, Wiesbach, Erbach, Guldenbach, Lauter (Glan) |                        | 25              | 40               | 0,02-0,05                | 0                    | 0,0                      |
| PCB 180   |  | Selz, Isenach/ Altrheinkanal, Isenach-Zuläufe, | Nette, Nitzbach, Wiesbach, Erbach, Guldenbach, Lauter (Glan) |                        | 25              | 40               | 0,02-0,05                | 0                    | 0,0                      |
| PCB 194   |  | Selz, Isenach/ Altrheinkanal, Isenach-Zuläufe, | Nette, Nitzbach, Wiesbach, Erbach, Guldenbach, Lauter (Glan) |                        | 25              | 40               | 0,02-0,05                | 0                    | 0,0                      |

## 6.6 Nitroaromaten

### Untersuchte Parameter und Gewässer

Von 26 Nitroaromaten (vgl. Tab. VI.6.1) wurde Nitrobenzol sehr umfassend untersucht. Die Daten stammen von insgesamt 149 Messstellen, die am Rhein, an sechs kleineren Oberflächengewässern des Oberrheingebiets und 17 Gewässern des Mittelrhein sowie an Mosel und Saar liegen. Die Beprobungszeit umfasst die Jahre 1989 bis 2003. Die Anzahl der Messwerte ist mit 1.384 recht hoch. Bei den anderen Nitroaromaten ist die Zahl der Messstellen (1-7) und Gewässer (stets Rhein, häufig Nahe, Mosel und Saar) sowie der Werte (16-258) sehr viel geringer. Pentachlornitrobenzol (40 Messwerte) wurde an 25 Messstellen von kleineren Fließgewässern des Ober- und Mittelrheingebietes bestimmt. Bei den Proben handelt es sich – anders als bei den meisten Industriechemikalien – mehrheitlich (67 Prozent, vgl. Tab. I.8) um 14-d-Mischproben (Probenart 7), was mit dem hohen Anteil der Proben vom Rhein (Messstation Mainz, Leitung 1) und der hohen Probenstabilität zusammenhängt.

### Ergebnisse im Überblick

Die Bestimmungsgrenzen übersteigen i.d.R. nicht 0,1 µg/l. Ausnahmen machen Nitrobenzol mit bis zu 2 µg/l, 1-Chlor-2,4-dinitrobenzol mit bis zu 2,5 µg/l sowie 3-Chlor-4-nitrotoluol und 5-Chlor-2-nitrotoluol.

- Nicht nachweisbar: 15 der 26 Parameter konnten oberhalb der BG nicht nachgewiesen werden (Parameter sh. Tab. VI.6.1).
- Geringfügig nachweisbar: Vier weitere Parameter konnten nur mit sehr wenigen Einzelwerten (zwischen 1 und 4 Werten, stets Messstation Mainz, Leitung 1) bestimmt werden (Parameter sh. Tab., VI.6.1).
- Häufiger nachweisbar: Bei 7 Parametern lag der Anteil der Messwerte >BG zwischen 6,3 und 48,6 Prozent aller Messwerte. Es waren dies **Nitrobenzol**, **2-, 3- und 4-Chlornitrobenzol** sowie **2-, 3- und 4-Nitrotoluol**. Fünf dieser Parameter wurden nur an der Messstelle Rhein/Mainz, Leitung 1, bestimmt; Nitrobenzol dagegen wie o.a. an 149 Messstellen und 4-Chlornitrobenzol an 4 Messstellen von vier Gewässern. Auch hier betreffen alle positiven Nachweise nur die Messstelle Rhein/Mainz, Leitung 1. Ausnahmsweise wurde Nitrobenzol einmal in der Aar bei Diez (1993, 0,4 µg/l) nachgewiesen. Die letzten positiven Einzelwerte datieren aus den Jahren 1992 (3-Nitrobenzol), 1996 (3-Chlornitrobenzol), 1997 (2-Nitrotoluol), 1998 (4-Chlornitrobenzol) und 1999 (Nitrobenzol; 2-Chlornitrobenzol und 4-Nitrotoluol; vgl. Gesamttabelle).

Alle sieben Parametern wurden während einiger Jahre im Rhein an der Messstelle Mainz, Leitung 1, mit mehr als 50 Prozent der Messwerte oberhalb der BG bestimmt (Tab. VI.6.2). Überschreitungen der 50%-Quote sind bei längeren Beprobungszeiträumen (von 1989 bis 1998, 1999 resp. 2001 oder 2003) nicht mehr nachweisbar nach den Jahren 1989 (**3-Chlornitrobenzol**), 1991 (**3- und 4-Nitrotoluol**), nach 1992 (**2-Nitrotoluol**), nach 1994 (**Nitrobenzol**, **2-Chlornitrobenzol**) und nach 1995 (**4-Chlornitrobenzol**). Die Konzentrationsmaxima liegen in den Jahren 1989 bzw. (3- und 4-Nitrotoluol) 1991. Sie betragen für die einzelnen Parameter zwischen 0,05 und 0,58 µg/l (Nitrobenzol). Das Maximum des jährlichen Mittelwertes liegt für Nitrobenzol bei 0,13 µg/l, für alle anderen Nitroaromaten unter 0,1 µg/l. Die Frachten bewegen sich im Maximum zwischen 1,5 kg/d (4-Chlornitrobenzol) und 12,0 kg/d (Nitrobenzol).

Tab. VI.6.1: Auswertung Industriechemikalien – Parametergruppe 06 Nitroaromaten

| Parameter                 | Untersuchte Gewässer nach Bearbeitungsgebieten |  |  | Anzahl der Messstellen | Beprobungs-Jahre                 | Anzahl Messwerte | Bestimmungsgrenze (µg/l) | Anzahl Messwerte >BG | Anteil Messwerte >BG (%) |
|---------------------------|--|--|--|------------------------|----------------------------------|------------------|--------------------------|----------------------|--------------------------|
|                           | Rhein  | Oberrhein  | Mittlerrhein   |                        |                                  |                  |                          |                      |                          |
| Nitrobenzol               | <b>Rhein</b>                                   | Selz, Altrheingraben/Meerwasser, Seegraben, Seebach, Isenach/ Altrheinkanal, Isenach-Zuläufe | Lahn, Aar, Gelbach, Dörsbach, Mühlbach, Nette, Nitzbach, Kruf-ter Bach, Nahe, Wiesbach, Erbach, Guldenbach, Simmerbach, Appelbach, Aلسenz, Glan, Lauter (Glan) | 149                    | 1989-2003                        | 1384             | 0,01-2                   | 87                   | 6,3                      |
| 2-Chlornitrobenzol        | <b>Rhein</b>                                   |  |  | 1                      | 1989-1999                        | 251              | 0,01-0,02                | 122                  | 48,6                     |
| 3-Chlornitrobenzol        | <b>Rhein</b>                                   |  |  | 1                      | 1989-1998                        | 229              | 0,01-0,05                | 20                   | 8,7                      |
| 4-Chlornitrobenzol        | <b>Rhein</b>                                   |  | Nahe   | 4                      | 1989-1999; 2001                  | 258              | 0,01-0,1                 | 57                   | 22,1                     |
| 1-Chlor-2-nitrobenzol     | Rhein  |  | Nahe   | 4                      | 2000-2003                        | 113              | 0,01-0,1                 | 0                    | 0,0                      |
| 1-Chlor-3-nitrobenzol     | Rhein  |  | Nahe   | 4                      | 2001                             | 16               | 0,100                    | 0                    | 0,0                      |
| 2,4-Dichlornitrobenzol    | Rhein  |  |  | 1                      | 1994-1998                        | 90               | 0,020                    | 0                    | 0,0                      |
| 1,2-Dichlor-4-nitrobenzol | Rhein  |  | Nahe   | 6                      | 1994-1998; 2001                  | 123              | 0,02-0,1                 | 0                    | 0,0                      |
| 1,2-Dichlor-3-nitrobenzol | <b>Rhein</b>                                   |  | Nahe   | 4                      | 1990; 1993-1994; 1997-1998; 2001 | 76               | 0,01-0,1                 | 2                    | 2,6                      |
| 1,3-Dichlor-4-nitrobenzol | Rhein  |  | Nahe   | 6                      | 1998; 2001                       | 33               | 0,02-0,1                 | 0                    | 0,0                      |
| 1,4-Dichlor-2-nitrobenzol | Rhein  |  | Nahe   | 6                      | 2001                             | 24               | 0,100                    | 0                    | 0,0                      |
| 1-Chlor-2,4-dinitrobenzol | Rhein  |  | Nahe   | 6                      | 1990-1997; 2001                  | 176              | 0,01-2,5                 | 0                    | 0,0                      |

| Parameter             | Untersuchte Gewässer nach Bearbeitungsgebieten |  |  | Anzahl der Messstellen | Beprobungsjahre      | Anzahl Messwerte | Bestimmungsgrenze (µg/l) | Anzahl Messwerte >BG | Anteil Messwerte >BG (%) |
|-----------------------|--|--|--|------------------------|----------------------|------------------|--------------------------|----------------------|--------------------------|
|                       | Rhein  | Oberrhein                                    | Mittlrhein   |                        |                      |                  |                          |                      |                          |
| Pentachlornitrobenzol |  | Selz, Isenach/Altrheinkanal, Isenach-Zuläufe | Nette, Nitzbach, Wiesbach, Guldenbach, Lauter (Glan) | 25                     | 1990-1992; 2000      | 40               | 0,01-0,05                | 0                    | 0,0                      |
| 2-Nitrotoluol         | <b>Rhein</b>                                   |  |  | 1                      | 1989-1998; 2000-2003 | 328              | 0,01-0,02                | 74                   | 22,6                     |
| 3-Nitrotoluol         | <b>Rhein</b>                                   |  |  | 1                      | 1989-1998            | 228              | 0,01-0,02                | 29                   | 12,7                     |
| 4-Nitrotoluol         | <b>Rhein</b>                                   |  |  | 1                      | 1989-1999            | 241              | 0,01-0,02                | 53                   | 22,0                     |
| 2-Chlor-4-nitrotoluol | <b>Rhein</b>                                   |  | Nahe   | 4                      | 1990-1998; 2001      | 232              | 0,02-0,1                 | 1                    | 0,4                      |
| 2-Chlor-6-nitrotoluol | Rhein  |  | Nahe   | 4                      | 2001                 | 24               | 0,100                    | 0                    | 0,0                      |
| 3-Chlor-4-nitrotoluol | Rhein  |  | Nahe   | 7                      | 2001                 | 30               | 0,02-0,5                 | 0                    | 0,0                      |
| 4-Chlor-2-nitrotoluol | <b>Rhein</b>                                   |  | Nahe   | 4                      | 1990-1998; 2001      | 232              | 0,02-0,1                 | 4                    | 1,7                      |
| 4-Chlor-3-nitrotoluol | Rhein  |  | Nahe   | 6                      | 2001                 | 24               | 0,100                    | 0                    | 0,0                      |
| 5-Chlor-2-nitrotoluol | Rhein  |  | Nahe   | 7                      | 2001                 | 30               | 0,02-0,5                 | 0                    | 0,0                      |
| 2-Amino-4-nitrotoluol | Rhein  |  |  | 1                      | 1993-1998            | 125              | 0,050                    | 0                    | 0,0                      |
| 2-Amino-6-nitrotoluol | Rhein  |  |  | 1                      | 1993-1998            | 125              | 0,050                    | 0                    | 0,0                      |
| 2-Nitroanisol         | Rhein  |  |  | 1                      | 1993-1998            | 125              | 0,050                    | 0                    | 0,0                      |
| 4-Nitroanisol         | <b>Rhein</b>                                   |  |  | 1                      | 1993-1998            | 125              | 0,050                    | 1                    | 0,8                      |

Anmerkung Gewässer: Ohne Hervorhebung = Gewässer ohne Nachweis des betreffenden Parameters oberhalb der BG; **fett** = Gewässer, in denen der betreffende Parameter an einer oder mehreren Messstellen mit Einzelwerten oberhalb der BG nachgewiesen wurde; **fett** = Gewässer, in denen der betreffende Parameter an einer oder mehreren Messstellen mit mehr als 50 Prozent der Messwerte oberhalb der BG nachgewiesen wurde.

Tab. VI.6.2: Nitroaromaten, Messstellen mit mindestens 50 Prozent der Messbefunde &gt;BG und Frachtberechnung

| Gewässer                  | Messstellen mit mind. 50% der Messbefunde >BG und Frachtberechnung | Beprobungszeitraum   | Nachweisjahre   | Konz.-Spanne (µg/l) |      | Mittelwert-Spanne (µg/l) |       | Fracht-Spanne mit <BG 0 (g/d) |        | Fracht-Spanne mit <BG 1/2 (g/d) |        |         |
|---------------------------|--|----------------------|-----------------|---------------------|------|--------------------------|-------|-------------------------------|--------|---------------------------------|--------|---------|
|                           |  |                      |                 | Min                 | Max  | Max (Jahr)               | Min   | Max                           | Min    | Max                             | Min    | Max     |
| <b>Nitrobenzol</b>        |  |                      |                 |                     |      |                          |       |                               |        |                                 |        |         |
| Rhein                     | Meßstation Mainz, Leitung 1  | 1989-2003            | 1989-1991; 1994 | <0,05               | 0,58 | 1989                     | 0,069 | 0,129                         | 5141,1 | 11894,3                         | 6117,4 | 12022,6 |
| <b>2-Chlornitrobenzol</b> |  |                      |                 |                     |      |                          |       |                               |        |                                 |        |         |
| Rhein                     | Meßstation Mainz, Leitung 1  | 1989-1999            | 1989-1992; 1994 | <0,01               | 0,17 | 1989                     | 0,014 | 0,074                         | 1395,0 | 7336,0                          | 1619,3 | 7464,3  |
| <b>3-Chlornitrobenzol</b> |  |                      |                 |                     |      |                          |       |                               |        |                                 |        |         |
| Rhein                     | Meßstation Mainz, Leitung 1  | 1989-1998            | 1989            | <0,01               | 0,08 | 1989                     | 0,017 | 0,017                         | 1447,7 | 1447,7                          | 1641,0 | 1641,0  |
| <b>4-Chlornitrobenzol</b> |  |                      |                 |                     |      |                          |       |                               |        |                                 |        |         |
| Rhein                     | Meßstation Mainz, Leitung 1  | 1989-1999; 2001      | 1989; 1995      | <0,01               | 0,05 | 1989                     | 0,010 | 0,016                         | 1192,2 | 1274,0                          | 1465,9 | 1498,4  |
| <b>2-Nitrotoluol</b>      |  |                      |                 |                     |      |                          |       |                               |        |                                 |        |         |
| Rhein                     | Meßstation Mainz, Leitung 1  | 1989-1998; 2000-2003 | 1989-1992       | <0,01               | 0,37 | 1989                     | 0,018 | 0,064                         | 1470,5 | 5294,4                          | 2040,8 | 5535,5  |
| <b>3-Nitrotoluol</b>      |  |                      |                 |                     |      |                          |       |                               |        |                                 |        |         |
| Rhein                     | Meßstation Mainz, Leitung 1  | 1989-1998            | 1991            | <0,02               | 0,05 | 1991                     | 0,020 | 0,020                         | 1390,6 | 1390,6                          | 1851,2 | 1851,2  |
| <b>4-Nitrotoluol</b>      |  |                      |                 |                     |      |                          |       |                               |        |                                 |        |         |
| Rhein                     | Meßstation Mainz, Leitung 1  | 1989-1999            | 1990-1991       | <0,02               | 0,06 | 1991                     | 0,021 | 0,031                         | 1804,5 | 2961,2                          | 2136,7 | 3148,1  |

## Nitroaromaten: Zusammenfassung, Trend, Bewertung

**Zusammenfassung:** Von 26 Parametern konnten 15 überhaupt nicht und 4 nur geringfügig oberhalb der BG nachgewiesen werden. 7 Parameter traten Anfang der 1990er Jahre bis 1995 (Nitrobenzol) im Rhein (Messstation Mainz, Leitung 1) mit Überschreitung der 50%-Quote häufiger auf: Nitrobenzol, 2-,3- und 4-Chlornitrobenzol, 2-,3- und 4-Nitrotoluol. Einzelnachweise im Rhein erfolgten auch noch in späteren Jahren bis 1999. Die Höchstwerte wurden in den Jahren 1989 bzw. 1991 gemessen. Die Konzentration der Belastung auf den Rhein auch bei jenen Parametern, die in anderen Fließgewässern untersucht worden waren, verweist auf produktionspezifische Abwassereinträge.

**Trend:** Die Höchstwerte und die Nachweise mit mehr als 50 Prozent der Werte oberhalb der BG fallen durchweg auf Ende der 1980er/Anfang der 1990er Jahre. Die letzten Einzelfunde stammen aus der 2. Hälfte der 1990er Jahre. Insgesamt ist bei den Stoffen mit längerfristiger Beprobung von einer rückläufigen Belastung des Rhein auszugehen.

**Bewertung:** Die LWBÜVO schreibt für 4 der mit Einzelwerten oder häufiger nachweisbaren Nitroaromaten Qualitätsnormen vor (Jahresmittelwert). Sie betragen für Nitrobenzol 0,1 µg/l, 1,2-Dichlor-3-nitrobenzol 10 µg/l, für 2-Chlor-4-nitrotoluol 1 µg/l und für 4-Chlor-2-nitrotoluol 10 µg/l. Bei Nitrobenzol lag die BG mit bis zu 2 µg/l bei allen Messstellen mit Ausnahme der Rheinbeprobungen (BG 0,01-0,4 µg/l) oberhalb der Zielvorgabe. An der Messstation Mainz, Leitung 1, wurde der Jahresmittelwert von 0,1 µg/l 1989 und 1994 geringfügig überschritten. Bei den anderen Parametern traten Überschreitungen des heute gültigen QN-Wertes nicht auf.

## 6.7 Chlorphenole

### Untersuchte Parameter und Gewässer

Untersucht wurden insgesamt 13 Vertreter der Parametergruppe Chlorphenole.

Zu 12 der Chlorphenole wurden an jeweils 6 Messstellen (Rhein/Messstation Mainz, Leitung 1; Koblenz/Rhein [BFG]; Nahe/163 Grolsheim; Mosel/154 Palzem; Koblenz/Mosel [BFG]; Saar/Kanzem) im Jahr 2001 Konzentrationswerte bestimmt. Für 11 der 12 Stoffe sind jeweils 24 Messwerte verfügbar, für 3,4,5-Trichlorphenol 16 Werte.

Zu Pentachlorphenol als dreizehntem Vertreter der Gruppe liegen Messdaten aus den Jahren 1995-1996 und 2001 von 3 Messstellen an Rhein und Mosel vor. Für Pentachlorphenol bestanden in den Jahren 1971-1985 Zulassungen als Wirkstoff für PBSM. Es ist seit 1986 in der Bundesrepublik als Wirkstoff in PBSM verboten (Anl. 1 PflSchAnwVO)<sup>2</sup>.

Die BG betrug i.d.R. 0,5 µg/l, für 2,4-Dichlorphenol 0,1 und für Pentachlorphenol 0,02-0,5 µg/l (vgl. Tab. VI.7.1).

<sup>2</sup> Vgl. BVL 2005.

Tab. VI.7.1: Auswertung Industriechemikalien – Parametergruppe 07 Chlorphenole

| Parameter                         | Untersuchte Gewässer nach Bearbeitungs- |            |             | Anzahl der Messstellen | Beprobungs-Jahre | Anzahl Messwerte | Bestimmungsgrenze (µg/l) | Anzahl Messwerte >BG | Anteil Messwerte >BG (%) |
|-----------------------------------|---|------------|-------------|------------------------|------------------|------------------|--------------------------|----------------------|--------------------------|
|                                   | Rhein                                   | Ober-rhein | Mittelrhein |                        |                  |                  |                          |                      |                          |
| 2-Monochlorphenol (2-Chlorphenol) | Rhein                                   |            | Nahe        | Mosel/Saar             |                  | 24               | 0,500                    | 0                    | 0,0                      |
| 3-Chlorphenol                     | Rhein                                   |            | Nahe        | Mosel/Saar             |                  | 24               | 0,500                    | 0                    | 0,0                      |
| 4-Chlorphenol                     | Rhein                                   |            | Nahe        | Mosel/Saar             |                  | 24               | 0,500                    | 0                    | 0,0                      |
| 2,4-Dichlorphenol                 | Rhein                                   |            | Nahe        | Mosel/Saar             |                  | 24               | 0,100                    | 0                    | 0,0                      |
| 2,3,4-Trichlorphenol              | Rhein                                   |            | Nahe        | Mosel/Saar             |                  | 24               | 0,500                    | 0                    | 0,0                      |
| 2,3,5-Trichlorphenol              | Rhein                                   |            | Nahe        | Mosel/Saar             |                  | 24               | 0,500                    | 0                    | 0,0                      |
| 2,3,6-Trichlorphenol              | Rhein                                   |            | Nahe        | Mosel/Saar             |                  | 24               | 0,500                    | 0                    | 0,0                      |
| 2,4,5-Trichlorphenol              | Rhein                                   |            | Nahe        | Mosel/Saar             |                  | 24               | 0,500                    | 0                    | 0,0                      |
| 2,4,6-Trichlorphenol              | Rhein                                   |            | Nahe        | Mosel/Saar             |                  | 24               | 0,500                    | 0                    | 0,0                      |
| 3,4,5-Trichlorphenol              | Rhein                                   |            | Nahe        | Mosel/Saar             |                  | 16               | 0,500                    | 0                    | 0,0                      |
| Pentachlorphenol                  | <b>Rhein</b>                            |            |             | Mosel                  |                  | 34               | 0,02-0,5                 | 2                    | 5,9                      |
| 2-Amino-4-Chlorphenol             | Rhein                                   |            | Nahe        | Mosel/Saar             |                  | 24               | 0,500                    | 0                    | 0,0                      |
| 4-Chlor-3-methylphenol            | Rhein                                   |            | Nahe        | Mosel/Saar             |                  | 24               | 0,500                    | 0                    | 0,0                      |

## Ergebnisse im Überblick und Bewertung

Oberhalb der BG konnten die Chlorphenole mit Ausnahme von Pentachlorphenol (zwei positive Befunde 1995, Rhein/Messstation Mainz, Leitung 1 mit 0,03 µg/l als Maximum) nicht nachgewiesen werden.

Eine Trendaussage ist nicht möglich (bis auf Pentachlorphenol nur ein Beprobungsjahr). Bei Pentachlorphenol fällt der einzige Nachweis in das erste Beprobungsjahr (1995).

Die BG liegt deutlich unter den Qualitätsnormwerten nach LWBÜVO von 10 µg/l (2-, 3-, 4-Chlorphenol, 2,4-Dichlorphenol, 4-Chlor-3-methylphenol) bzw. 1 µg/l (2,3,4-, 2,3,5-, 2,3,6-, 2,4,5-, 2,4,6- und 3,4,5-Trichlorphenol) sowie 2 µg/l für Pentachlorphenol (jeweils Jahresmittelwert). Diese QN-Vorgaben wurden mithin deutlich unterschritten.

Für Pentachlorphenol beträgt der EQS-QN-Vorschlag der EU 0,2 µg/l (Jahresmittel). Dieser Wert wurde im Rhein (Messstation Mainz, Leitung 1) bei einer BG von 0,02 µg/l 1995/1996 deutlich unterschritten. Bei den anderen Proben aus Rhein und Mosel (Messstation Koblenz, BFG, 2001) betrug die BG 0,5 µg/l, so dass eine Aussage über Einhaltung des QN-Vorschlags nicht möglich ist.

## 6.8 Komplexbildner

### Untersuchte Parameter und Gewässer

In den Jahren 1992 bis 2003 wurden Gewässerkonzentrationen der drei in der Bundesrepublik in hoher Tonnagenzahl eingesetzten Komplexbildner NTA (Nitrilotriessigsäure), EDTA (Ethyldiamintetraessigsäure) und DTPA (Diethylentriaminpentaessigsäure) in 21 Gewässern aus allen Bearbeitungsgebieten an insgesamt 31 Messstellen bestimmt. Es liegen für die drei Parameter jeweils über 1.400 Messwerte vor. Dabei wurden eine Reihe kleinerer Gewässer nur 1996 bzw. 1996-1997<sup>3</sup> oder über vier Jahre (1994-1997 bzw. 1994-1996 und 1998)<sup>4</sup> stichprobenhaft untersucht. Längerfristige Messreihen sind mithin nur für Messstellen von Rhein, Lahn, Nahe, Mosel und Saar verfügbar, von denen auch die Masse der Daten stammt.

Die beiden nur in kleineren Mengen verwendeten Komplexbildner ADA (Alanindiessigsäure) und PDTA (Propylendiamintetraessigsäure) wurden von 1995 bis 2003 an einer Messstelle (Rhein/Messstation Mainz, Leitung 1) bestimmt. Sie sind mit jeweils 260 Messwerte repräsentiert.

Tab. VI.8.1 fasst die Ergebnisse zusammen. Bei den Proben handelt es sich mehrheitlich (54 Prozent) um 14-d-Mischproben (anders als bei den meisten sonstigen Industriechemikalien, vgl. Tab. I.8), hauptsächlich von Rhein und Mosel.

3 Nur 1996: Wiesbach, Guldenbach, Simmerbach, Appelbach, Alsenz, Glan, Lauter (Glan); 1996-1997: Sauer (vgl. Gesamttabelle).

4 Nister, Wied, Ahr, Kyll, Our, Schwarzbach und (Wies-)Lauter (vgl. Gesamttabelle).

Tab. VI.8.1: Auswertung Industriechemikalien – Parametergruppe 07 Komplexbildner

| Parameter | Untersuchte Gewässer nach Bearbeitungsgebieten |               |   | Anzahl der Messstellen                     | Beprobungsjahre | Anzahl Messwerte | Bestimmungsgrenze (µg/l) | Anzahl Messwerte >BG | Anteil Messwerte >BG (%) |
|-----------|--|---------------|---|--|-----------------|------------------|--------------------------|----------------------|--------------------------|
|           | Rhein  | Oberrhein     | Mittelrhein   |  |                 |                  |                          |                      |                          |
| NTA       | <b>Rhein</b>                                   | (Wies-)Lauter | Wied, Lahn, Ahr, Nahe, Wiesbach, Guldenbach, Simmerbach, Appelbach, Aلسenz, Gлан, Lauter (Glan) | Mosel, Kyll, Our, Sauer, Saar, Schwarzbach | Sieg, Nister    | 1461             | 0,4-0,6                  | 1369                 | 93,7                     |
| EDTA      | <b>Rhein</b>                                   | (Wies-)Lauter | Wied, Lahn, Ahr, Nahe, Wiesbach, Guldenbach, Simmerbach, Appelbach, Aلسenz, Gлан, Lauter (Glan) | Mosel, Kyll, Our, Sauer, Saar, Schwarzbach | Sieg, Nister    | 1446             | 0,4                      | 1433                 | 99,1                     |
| DTPA      | <b>Rhein</b>                                   | (Wies-)Lauter | Wied, Lahn, Ahr, Nahe, Wiesbach, Guldenbach, Simmerbach, Appelbach, Aلسenz, Gлан, Lauter (Glan) | Mosel, Kyll, Our, Sauer, Saar, Schwarzbach | Sieg, Nister    | 1422             | 0,04*-2                  | 751                  | 52,8                     |
| ADA       | <b>Rhein</b>                                   |               |   |  |                 | 260              | 0,4-1                    | 6                    | 2,3                      |
| PDTA      | <b>Rhein</b>                                   |               |   |  |                 | 260              | 0,4-1                    | 2                    | 0,8                      |

Anmerkung Gewässer: Ohne Hervorhebung = Gewässer ohne Nachweis des betreffenden Parameters oberhalb der BG; **fett** = Gewässer, in denen der betreffende Parameter an einer oder mehreren Messstellen mit Einzelwerten oberhalb der BG nachgewiesen wurde; **fett** = Gewässer, in denen der betreffende Parameter an einer oder mehreren Messstellen mit mehr als 50 Prozent der Messwerte oberhalb der BG nachgewiesen wurde.\* BG 0,04 bzw. 0,3 µg/l insgesamt & Werte.

## Ergebnisse im Überblick

Bestimmungsgrenzen: NTA und EDTA 0,4-0,6 µg/l, DTPA 0,04-2 µg/l (jeweils 4 Werte <0,04 und <0,3 µg/l; sonst beträgt die kleinste BG 0,4 µg/l), ADA bzw. PDTA 0,4-1 µg/l. Komplexbildner sind im niedrigen Konzentrationsbereich nur schwer genau und reproduzierbar nachzuweisen. Insbesondere die älteren Werte sind nicht unbedingt zuverlässig.<sup>5</sup>

- Durchgängig nachweisbar waren **NTA** und **EDTA** mit 94-99 Prozent aller Messwerte oberhalb der BG.
- Auch **DTPA** wurde mit Ausnahme einzelner Messstellen fast immer nachgewiesen. 53 Prozent der Messwerte waren >BG.
- Demgegenüber konnten die 1995-2003 an der Messstation Rhein/Mainz, Leitung 1, untersuchten beiden Parameter **ADA** und **PDTA** bis auf wenige Einzelfälle quantitativ nicht bestimmt werden. ADA war bei sechs von 260 Proben oberhalb der BG mit maximal 1,6 µg/l bestimmbar, PDTA bei 2 von 260 Proben (Höchstwert 1,2 µg/l).

**NTA** und **EDTA** (Tab. VI.8.2 - VI.8.5): Diese beiden Parameter waren an allen Messstellen und in allen Beprobungsjahren (mit ganz geringfügigen Ausnahmen, vgl. Gesamttabelle) oberhalb der BG bestimmbar. An jeweils 22 der 31 Messstellen lagen bei beiden Parametern mehr als 50 Prozent der Messbefunde oberhalb der BG. Alle Beprobungsjahre waren hierbei auch Nachweisjahre.

Die 50%-Quote wurde an 9 Messstellen von 8 Gewässern, in denen beide Parameter ebenfalls nachweisbar waren, nicht überschritten. Dies betraf Sieg, Nister, Wied, Ahr, Our, Schwarzbach und (Wies-)Lauter, sowie die Messstelle Nahe/Pegel Heimbach Bhf.

NTA und EDTA weisen also das gleiche Muster hinsichtlich ihres Vorkommens auf. Die Konzentrationsmaxima liegen bei beiden Parametern zwischen 1993 (EDTA) bzw. 1994 (NTA) und 2003 mit Häufungen (jeweils 4 Werte) in 2000 (NTA) bzw. 2003 (EDTA) an Messstellen von Lahn, Mosel und Saar. Unterschiede betreffen jedoch die Konzentrationshöhen, die Frachten und die zeitliche Lage der Maximalwerte im einzelnen.

Konzentrationshöhen: Bei **NTA** bewegen sich die Konzentrationsmaxima bei den längerfristig bis 2003 beprobten Messstellen oberhalb der 50%-Quote mit Frachtberechnung (Tab. VI.8.2) zwischen 1,5 und 72 µg/l, bei den 1996 bzw. 1996/1997 beprobten Messstellen ohne Frachtberechnung (Tab. VI.8.3) zwischen 3,4 und 80 µg/l, also im gleichen Korridor.

Die Spanne der jährlichen Mittelwerte (bezogen auf die höchsten Mittelwerte der einzelnen Messstellen) reicht bei der ersten Gruppe (Tab. VI.8.2) von 1,3-9,5 µg/l, bei den nur 1996 bzw. 1996/97 untersuchten Messstellen (Tab. VI.8.3) von 2,4-10,6, in einem Fall (Nahe, Pegel Martinstein, 1996) 32,1 µg/l. Die Mittelwerte liegen also fast immer unter 10 µg/l. Rund 20 Prozent der NTA-Höchstwerte waren dagegen  $\geq 10$  µg/l (25 von 124 Werten).

<sup>5</sup> Vgl. Schmidt/Brauch 2003.

Tab. VI.8.2: NTA, Messstellen mit mindestens 50 Prozent der Messbefunde &gt;BG und Frachtberechnung

| Gewässer | Messstellen mit mind. 50% der Messbefunde >BG und Frachtberechnung | Beprobungszeitraum      | Nachweisjahre           | Konz.-Spanne (µg/l) |       | Mittelwert-Spanne (µg/l) |       | Fracht-Spanne mit <BG 0 (g/d) |         | Fracht-Spanne mit <BG 1/2 (g/d) |         |          |
|----------|--|-------------------------|-------------------------|---------------------|-------|--------------------------|-------|-------------------------------|---------|---------------------------------|---------|----------|
|          |  |                         |                         | Min                 | Max   | Min                      | Max   | Min                           | Max     | Min                             | Max     |          |
| Rhein    | Meßstation Mainz, Leitung 1  | 1992-2003               | 1992-2003               | <0,4                | 21,00 | 1999                     | 0,679 | 7,185                         | 88378,3 | 740464,9                        | 88378,3 | 740464,9 |
| Lahn     | 146 Diez   | 2003                    | 2003                    | 0,57                | 3,10  | 2003                     | 1,291 | 1,291                         | 3646,5  | 3646,5                          | 3646,5  | 3646,5   |
|          | 147 Lahnstein  | 1994-1995;<br>1997-2003 | 1994-1995;<br>1997-2003 | <0,4                | 23,00 | 2000                     | 1,194 | 7,832                         | 5237,6  | 29608,4                         | 5237,6  | 29608,4  |
|          | 163 Grolsheim  | 1994-2003               | 1994-2003               | <0,4                | 72,00 | 1998                     | 1,372 | 9,450                         | 1943,1  | 192346,1                        | 1943,1  | 192346,1 |
| Mosel    | 154 Palzem   | 1994-1995;<br>1998-2003 | 1994-1995;<br>1998-2003 | <0,4                | 8,70  | 1998, 1999, 2000         | 0,85  | 3,162                         | 7681,6  | 100000,0                        | 8238,5  | 100000,0 |
|          | 152 Detzem   | 1994-1995               | 1994-1995               | <0,4                | 3,50  | 1994                     | 1,011 | 1,634                         | 21490,8 | 70758,0                         | 23390,3 | 70758,0  |
|          | 153 Koblenz  | 1994-1995;<br>1998-2003 | 1994-1995;<br>1998-2003 | <0,4                | 29,00 | 2000                     | 0,707 | 5,045                         | 22328,6 | 186739,9                        | 22445,4 | 186739,9 |
| Saar     | Kanzem   | 1994-1995;<br>1998-2003 | 1994-1995;<br>1998-2003 | <0,4                | 1,50  | 2000                     | 1,813 | 6,882                         | 11593,6 | 87710,0                         | 11608,1 | 87710,0  |

Tab. VI.8.3: NTA, Messstellen mit mindestens 50 Prozent der Messbefunde &gt;BG ohne Frachtberechnung

| Gewässer               | Messstellen mit mind. 50 % der Messbefunde >BG ohne Frachtberechnung | Nachweisjahre | Konz.-Max (µg/l) | Mittelwert-Spanne (µg/l) |        |
|------------------------|--|---------------|------------------|--------------------------|--------|
|                        |  |               |                  | Min                      | Max    |
| Nahe                   | 165 Nahbollenbach; Nahe, Pegel Martinstein; 164 Bad Münster am Stein | 1996          | 80,0             | 4,767                    | 32,133 |
| Wiesbach               | Wiesbach, unterhalb Gensingen  | 1996          | 3,4              | 2,467                    | 2,467  |
| Guldenbach und Zuläufe | Guldenbach, Mündung  | 1996          | 6,8              | 3,600                    | 3,600  |
| Simmerbach             | Simmerbach, bei Simmertal, Mdg.                                      | 1996          | 5,0              | 3,967                    | 3,967  |
| Appelbach              | Appelbach, Mündung   | 1996          | 3,8              | 2,367                    | 2,367  |
| Alsenz                 | 134 Alsenz, Ebernburg  | 1996          | 5,6              | 4,600                    | 4,600  |
| Glan                   | Glan/Lauterecken; Glan, Odernheim unterh. KA                         | 1996          | 11,0             | 2,733                    | 7,533  |
| Lauter (Glan)          | 148 Lauter/Lauterecken   | 1996          | 16,0             | 10,600                   | 10,600 |
| Kyll                   | 1329, Kyll Mündung   | 1996-1997     | 27,0             | 3,883                    | 8,180  |
| Sauer                  | Sauer, Bollendorf; Sauer Mdg. (Brücke Langsur)                       | 1996-1997     | 23,0             | 4,250                    | 9,250  |

Für die Messstellen mit längerfristigen Messreihen (Rhein/Messstation Mainz, Leitung 1; Lahn/147 Lahnstein; Nahe/163 Grolsheim; Mosel/154 Palzem und 153 Koblenz; Saar/Kanzem) kann anhand der NTA-Mittelwerte kein eindeutiger Trend nachgewiesen werden. Allerdings tritt eine Häufung hoher Werte beim Rhein 1992/1993, bei allen anderen Messstellen in der zweiten Hälfte der 1990er Jahre auf. Im Rhein ist gegenüber den sehr hohen Werten 1992/1993 eine allmähliche Reduzierung der NTA-Konzentrationen zu beobachten (vgl. Gesamttabelle, Bezug Mittelwerte und 90-Perzentilwerte). Dies kann für Nahe, Mosel, Saar und Lahn nicht gesagt werden.

Der Durchschnitt aller NTA-Mittelwerte für 1994-2003 an den genannten Messstellen kann als Hinweis für einen Belastungsvergleich der Gewässer genommen werden. Er beträgt für den Rhein 1,57 µg/l, für die Mosel (Palzem, Koblenz) 1,76-1,92 µg/l, für die Lahn 2,98 µg/l und für die Nahe 3,72 µg/l. Wie erwähnt sind aus kleineren Gewässern leider keine längerfristigen Messreihen vorhanden. Soweit ausreichend Werte für eine Mittelwertbildung vorlagen, sind die Mittelwerte in Tab. VI.8.3 angeführt. Sie liegen abflussbedingt z.T. noch deutlich über den Werten für die größeren Gewässer.

Bei **EDTA** bewegen sich die Konzentrationsmaxima bei den bis 2003 beprobten Messstellen oberhalb der 50%-Quote (Tab. VI.8.4) zwischen 17 und 48 µg/l. In einem Fall (Saar/Kanzem, 2003) beträgt das Maximum stark abweichend 383 µg/l, wobei es in den Vorjahren zwischen 7,5 und 29 µg/l lag (vgl. Gesamttabelle). Bei den nur 1996/1997 beprobten Messstellen ohne (Tab. VI.8.5) erreichen die Werte zwischen 9,7 und 72 µg/l.

Die Spanne der jährlichen Mittelwerte (auch hier bezogen auf die höchsten Mittelwerte) reicht bei der ersten Gruppe (Tab. VI.8.4) von 6,0-18,9 µg/l. Bei der Messstelle Saar/Kanzem beträgt der höchste jährliche Mittelwert 13,8 µg/l, wenn von dem „Extremjahr“ 2003 (Maximum 383 µg/l, Jahresmittel 40,7 µg/l) abgesehen wird. Bei den nur 1996 bzw. 1996/97 untersuchten Messstellen (Tab. VI.8.5) reicht die Spanne der jährlichen Mittelwerte (höchste Mittelwerte für das jeweilige Gewässer) von 5,6-48,7 µg/l.

Die jährlichen EDTA-Mittelwerte liegen mithin meistens bei oder über 10 µg/l, sind also deutlich um das zwei- bis dreifache größer als die NTA-Werte. Dies zeigt sich auch in einem mehr als doppelt so großen Anteil der Maximalwerte  $\geq 10$  µg/l von über 54 Prozent (69 von 127 Werten).

Bei EDTA kann für die Messstellen mit längerfristigen Messreihen (Rhein/Messstation Mainz, Leitung 1; Lahn/147 Lahnstein; Nahe/163 Grolsheim; Mosel/154 Palzem und 153 Koblenz; Saar/Kanzem) anhand der Mittelwerte wie bei NTA kein eindeutiger Trend nachgewiesen werden. Der Durchschnitt der Mittelwerte (i.d.R. 1994-2003) liegt bei diesen Messstellen deutlich über jenem für NTA. Er beträgt für den Rhein 5,68 µg/l, für die Mosel (Koblenz, Palzem) 6,35-6,44 µg/l, für die Lahn 4,04, für die Nahe 12,28 und für die Saar (Kanzem) ohne 2003 9,12 µg/l, mit 2003 12,28 µg/l. Auch hier sind die Konzentrationsmittelwerte aus kleineren, meist 1996 nur stichprobenhaft untersuchten Gewässern z.T. noch deutlich höher. Die EDTA-Konzentrationen (Bezug 90-Perzentilwerte) gehen im Rhein bei Mainz von 1992 bis 2002 sukzessive zurück (etwa Halbierung), liegen 2003 aber wieder auf dem Ausgangsniveau. Bei Lahn, Nahe, Mosel und Saar zeigt sich kein Trend.

Tab. VI.8.4: EDTA, Messstellen mit mindestens 50 Prozent der Messbefunde &gt;BG und Frachtberechnung

| Gewässer | Messstellen mit mind. 50% der Messbefunde >BG und Frachtberechnung | Beprobungsraum          | Nachweisjahre           | Konz.-Spanne (µg/l) |        | Mittelwert-Spanne (µg/l) |       | Fracht-Spanne mit <BG 0 (g/d) |          | Fracht-Spanne mit <BG 1/2 (g/d) |          |           |
|----------|--|-------------------------|-------------------------|---------------------|--------|--------------------------|-------|-------------------------------|----------|---------------------------------|----------|-----------|
|          |  |                         |                         | Min                 | Max    | Min                      | Max   | Min                           | Max      | Min                             | Max      |           |
| Rhein    | Meßstation Mainz, Leitung 1  | 1992-2003               | 1992-2003               | 0,55                | 21,00  | 1993                     | 3,581 | 10,176                        | 539614,5 | 1092859,0                       | 539614,5 | 1092859,0 |
| Lahn     | 146 Diez   | 2003                    | 2003                    | 0,93                | 18,00  | 2003                     | 6,039 | 6,039                         | 10911,4  | 10911,4                         | 10911,4  | 10911,4   |
|          | 147 Lahnstein  | 1994-1995;<br>1997-2003 | 1994-1995;<br>1997-2003 | <0,4                | 17,00  | 1994                     | 1,656 | 7,594                         | 5615,3   | 19115,9                         | 6086,8   | 19115,9   |
|          | 163 Grolsheim  | 1994-2003               | 1994-2003               | 0,44                | 48,00  | 1997                     | 5,705 | 18,917                        | 11262,2  | 20112,7                         | 11262,2  | 20112,7   |
| Mosel    | 154 Palzem   | 1994-1995;<br>1998-2003 | 1994-1995;<br>1998-2003 | <0,4                | 25,00  | 2003                     | 4,019 | 9,132                         | 40143,9  | 117738,7                        | 40143,9  | 117738,7  |
|          | 152 Detzem   | 1994-1995               | 1994-1995               | <0,4                | 21,00  | 1994                     | 3,52  | 9,469                         | 81731,7  | 263232,9                        | 81961,7  | 263232,9  |
|          | 153 Koblenz  | 1994-1995;<br>1998-2003 | 1994-1995;<br>1998-2003 | <0,4                | 33,00  | 2003                     | 4,04  | 11,339                        | 105135,1 | 179340,5                        | 105135,1 | 179340,5  |
| Saar     | Kanzern  | 1994-1995;<br>1998-2003 | 1994-1995;<br>1998-2003 | <0,4                | 383,00 | 2003                     | 4,320 | 40,740                        | 25460,4  | 112131,8                        | 25499,6  | 112131,8  |

Tab. VI.8.5: EDTA, Messstellen mit mindestens 50 Prozent der Messbefunde &gt;BG ohne Frachtberechnung

| Gewässer               | Messstellen mit mind. 50 % der Messbefunde >BG ohne Frachtberechnung | Nachweisjahre | Konz.- Max (µg/l) | Mittelwert-Spanne (µg/l) |        |
|------------------------|--|---------------|-------------------|--------------------------|--------|
|                        |  |               |                   | Min                      | Max    |
| Nahe                   | 165 Nahbollenbach; Nahe, Pegel Martinstein; 164 Bad Münster am Stein | 1996          | 38,0              | 6,033                    | 30,333 |
| Wiesbach               | Wiesbach, unterhalb Gensingen  | 1996          | 33,0              | 24,600                   | 24,600 |
| Guldenbach und Zuläufe | Guldenbach, Mündung  | 1996          | 15,0              | 10,167                   | 10,167 |
| Simmerbach             | Simmerbach, bei Simmertal, Mdg.                                      | 1996          | 29,0              | 19,333                   | 19,333 |
| Appelbach              | Appelbach, Mündung   | 1996          | 13,0              | 7,067                    | 7,067  |
| Alsenz                 | 134 Alsenz, Ebernburg  | 1996          | 14,0              | 9,200                    | 9,200  |
| Glan                   | Glan/Lauterecken; Glan, Odernheim unterh. KA                         | 1996          | 65,0              | 11,167                   | 43,667 |
| Lauter (Glan)          | 148 Lauter/Lauterecken   | 1996          | 72,0              | 48,667                   | 48,667 |
| Kyll                   | 1329, Kyll Mündung   | 1996-1997     | 46,0              | 4,983                    | 7,120  |
| Sauer                  | Sauer, Bollendorf; Sauer Mdg. (Brücke Langsur)                       | 1996-1997     | 9,7               | 3,170                    | 5,617  |

Tab. VI.8.6: DTPA, Messstellen mit mindestens 50 Prozent der Messbefunde &gt;BG und Frachtberechnung

| Gewässer | Messstellen mit mind. 50% der Messbefunde >BG und Frachtberechnung | Beprobungszeitraum   | Nachweis-Jahre              | Konz.-Spanne (µg/l) |            | Mittelwert-Spanne (µg/l) |       | Fracht-Spanne mit <BG 0 (g/d) |          | Fracht-Spanne mit <BG 1/2 (g/d) |          |
|----------|--|----------------------|-----------------------------|---------------------|------------|--------------------------|-------|-------------------------------|----------|---------------------------------|----------|
|          |  |                      |                             | Min                 | Max (Jahr) | Min                      | Max   | Min                           | Max      | Min                             | Max      |
| Rhein    | Meßstation Mainz, Leitung 1  | 1993-2003            | 1994; 1996-2003             | <0,4                | 6,60 1994  | 0,765                    | 3,264 | 100680,3                      | 353103,2 | 112437,3                        | 353103,2 |
| Lahn     | 146 Diez   | 2003                 | 2003                        | <0,4                | 1,20 2003  | 0,525                    | 0,525 | 642,3                         | 642,3    | 1039,2                          | 1039,2   |
|          | 147 Lahnstein  | 1994-1995; 1997-2003 | 1998; 2003                  | <0,4                | 5,30 1998  | 0,495                    | 5,300 | 692,1                         | 3037,7   | 1170,3                          | 3684,4   |
| Nahe     | 163 Grolsheim  | 1994-2003            | 1994; 1996; 1998; 2002-2003 | <0,4                | 4,00 1995  | 0,493                    | 1,177 | 415,6                         | 1182,5   | 540,7                           | 2240,3   |
| Mosel    | 154 Palzem   | 1994-1995; 1998-2003 | 1998; 2003                  | <0,4                | 4,10 2003  | 0,896                    | 1,086 | 2712,4                        | 5041,9   | 3909,2                          | 7774,8   |
|          | 153 Koblenz  | 1994-1995; 1998-2003 | 1998; 2001; 2003            | <0,4                | 3,20 2003  | 0,511                    | 1,105 | 14540,2                       | 17551,5  | 18036,8                         | 20982,9  |
| Saar     | Kanzern  | 1994-1995; 1998-2003 | 1994; 1998-2003             | <0,4                | 8,30 1998  | 0,515                    | 2,288 | 2283,3                        | 9581,8   | 3304,1                          | 9282,7   |

Tab. VI.8.7: DTPA, Messstellen mit mindestens 50 Prozent der Messbefunde &gt;BG ohne Frachtberechnung

| Gewässer      | Messstellen mit mind. 50 % der Messbefunde >BG ohne Frachtberechnung | Nachweis-Jahre | Konz.-Max (µg/l) | Mittelwert-Spanne (µg/l) |       |
|---------------|--|----------------|------------------|--------------------------|-------|
|               |  |                |                  | Min                      | Max   |
| Nahe          | 164 Bad Münster am Stein   | 1996           | 0,53             | 0,500                    | 0,500 |
| Glan          | Glan, Odernheim unterh. KA   | 1996           | 1,9              | 1,017                    | 1,017 |
| Lauter (Glan) | 148 Lauter/Lauterecken   | 1996           | 5,0              | 2,840                    | 2,840 |
| Sauer         | Sauer Mdg. (Brücke Langsur)  | 1996           | 1,7              | 0,677                    | 0,677 |

Frachten: Die NTA- und EDTA-Frachtschätzungen für die 8 genannten Messstellen sind in den Tab. VI.8.2 und 4 zusammengestellt (Frachtspannen in g/d). Hier können nur die Eckwerte über die gesamte Beprobungsdauer (niedrigster Schätzwert ohne BG, höchster Wert einschl.  $\frac{1}{2}$  BG) wiedergegeben werden. Es sticht hier anders als bei den Konzentrationswerten die Belastung des Rheins bei Mainz mit NTA-Frachten zwischen 88 und 741 kg/d und EDTA-Frachten von 540-1.093 kg/d hervor.<sup>6</sup> Der Rhein ist Vorfluter für den einzigen Hersteller von Komplexbildnern in der Bundesrepublik. Die Werte für die Lahn betragen knapp 4 (146 Diez) bis etwa 30 kg/d (147 Lahnstein) für NTA und annähernd 6 bis 19 kg/d (Lahnstein) für EDTA. In der Nahe (Grolsheim) bewegen sich die Schätzungen zwischen 2 und 192 kg/d für NTA und 11 und 20 kg für EDTA. Für die Mosel betragen die NTA-Eckwerte etwa 8 (Palzem) bis 187 kg/d (Koblenz) bzw. 40 (Palzem) bis 263 kg/d (Detzem) für EDTA. Für die Saar (Kanzem) ist von 12-88 kg/d (NTA) und von 26-112 kg/d (EDTA) auszugehen. In Rhein, Mosel und Saar sind die geschätzten EDTA-Frachten also größer als die NTA-Frachten; in der Lahn sind beide etwa gleich groß, in der Nahe fällt zumindest die Maximal-Schätzung für NTA deutlich höher aus als für EDTA.

**DTPA** konnte oberhalb der BG an 28 der 31 Messstellen zumindest einmal, an 11 Messstellen dagegen mit 50 Prozent und mehr der Befunde (751 oder 52,8 % aller Messwerte) nachgewiesen werden. Insgesamt trat es also bedeutend seltener auf als NTA und EDTA.

Die 50%-Quote wurde, auch dies anders als bei NTA und EDTA, bei den 7 Messstellen der Tab. VI.8.6 und der zweijährig beprobten Messstelle Sauer Mdg. (Tab. VI.8.7) nicht in allen Beprobungsjahren erreicht. Bei den längerfristig herangezogenen Messstellen sind die Maxima über den gesamten Beprobungszeitraum verteilt; sie fielen auf 1994 (Rhein bei Mainz), Saar bei Kanzem), 1995 (Nahe/Grolsheim), 1998 (Lahn/147 Lahnstein; Saar/Kanzem) sowie 2003 (Lahn/146 Diez; Mosel/154 Palzem).

Die Konzentrationsmaxima erreichten Werte zwischen 0,5  $\mu\text{g/l}$  (Nahe/164 Bad Münster am Stein, 1996) und 8,3  $\mu\text{g/l}$  (Saar bei Kanzem, 1998), die höchsten Mittelwerte lagen in der gleichen Größenordnung (0,5-5,3  $\mu\text{g/l}$ ). Bei den beiden Messstellen mit längeren Messreihen (Mainz, Leitung 1; Kanzem) ist ein Trend nicht festzustellen. Im Rhein gehen die DTPA-Gehalte in der 2. Hälfte der 1990er Jahre zurück, um dann wieder einen leicht ansteigenden Tendenz zu zeigen.

### Komplexbildner: Zusammenfassung, Trend, Bewertung

**Zusammenfassung:** Von den fünf untersuchten Komplexbildnern waren die in großen Verbrauchsmengen u.a. in häuslichen und industriell-gewerblichen Reinigungsmitteln eingesetzten Verbindungen NTA und EDTA durchgängig und zumeist mit mehr als 50 Prozent der Messwerte oberhalb der BG nachweisbar. DTPA, das seit der zweiten Hälfte der 1990er Jahre an Bedeutung gewonnen hat und vornehmlich im industriellen Bereich Verwendung findet (z.B. als Bleichzusatz in der Papierindustrie), wurde ebenfalls fast immer nachgewiesen, jedoch nur mit der Hälfte der Werte oberhalb der BG. Die nur in kleineren Mengen verwendeten Verbindungen ADA und PDTA konnten nur in Einzelfällen bestimmt werden.

Die NTA-Konzentrationen überstiegen im Mittel (Durchschnitt der höchsten Mittelwerte der einzelnen Messstellen) 10  $\mu\text{g/l}$  nicht, während die vergleichbaren EDTA-Mittelwerte um und über 10  $\mu\text{g/l}$

<sup>6</sup> Diese Werte erscheinen sehr hoch, jedoch ist die Einsatzmenge der Komplexbildner in der Bundesrepublik zu berücksichtigen. Sie betrug im Jahr 2000 für NTA ca. 2.600 und für EDTA ca. 4.100 Tonnen (Knepper u.a. 2002; Schmidt/Brauch 2003).

lagen. Die EDTA-Konzentrationen waren deutlich größer als die NTA-Konzentrationen. Dies zeigt sich zumeist auch bei den Frachtschätzungen. Bei der Beurteilung der Werte ist neben den erwähnten Problemen der Analytik zu berücksichtigen, dass sich im Untersuchungszeitraum das Verhältnis der Einsatzmengen von NTA und EDTA veränderte. Der EDTA-Verbrauch ging in den 1990er Jahren zurück, stieg gegen deren Ende dann aber wieder an. Der NTA-Einsatz nahm in der gleichen Periode (z.T. als EDTA-Ersatz) zu. Die DTPA-Konzentrationen lagen i.d.R. deutlich unter 5 µg/l (höchste Mittelwerte der Messstellen) und damit auch deutlich unter den NTA-Konzentrationen.

Trend: Ein eindeutiger, gewässerübergreifender Trend ist für die genannten Komplexbildner nicht feststellbar. Bei NTA wurden Maximalwerte >10 µg/l gehäuft in den Jahren 1996-1998 gemessen. Bei EDTA traten solche Überschreitungen bei den Messstellen mit längerfristiger Beprobung eher durchgehend auf. Im Rhein ist gegenüber den sehr hohen Werten 1992/1993 eine allmähliche Reduzierung der NTA-Konzentrationen zu beobachten, für Nahe, Mosel, Saar und Lahn gilt dies nicht. Im großen und ganzen rückläufigen EDTA-Konzentrationen im Rhein bei Mainz von 1992 bis 2002 stehen 2003, einem Jahr mit im Sommer anhaltend niedrigen Wasserständen, wieder erhöhte Werte gegenüber. Bei Lahn, Nahe, Mosel und Saar zeigt sich kein Trend. Die DTPA-Werte lassen beim Rhein ebenfalls keinen Trend erkennen (zeitweiliger Rückgang, dann wieder Anstieg der Konzentrationen auf niedrigem Niveau).

Bewertung: Die LWBÜVO enthält keine Qualitätsnormen für Komplexbildner. Die LAWA gibt für EDTA, NTA und DTPA für das Schutzgut Trinkwasser ein Ziel von 10 µg/l vor (Bezug: 90-Perzentil). Der ebenfalls auf die Trinkwassergewinnung bezogene Zielwert der IAWR beträgt für EDTA und DTPA 5 µg/l, für ADA 10 µg/l (gleichfalls 90-Perzentil).

Der 10 µg/l-Wert der LAWA wurde im 90-Perzentil (90-Perzentilwerte liegen nur für Messstellen mit mehr als 6 Messwerten/Jahr vor) bei NTA im Rhein bei Mainz 1993, in der Lahn (Lahnstein) 1997 und 2000, in der Nahe (Grolsheim) 1996-1998 und 2002, in der Mosel bei Koblenz 1998, in der Sauer 1996-1997 und in der Saar (Kanzem) 1998 überschritten. Bei EDTA traten folgende Überschreitungen auf: Rhein – 1992-1996, 2003; Lahn 1994 (Lahnstein), 2003 (Diez); Nahe (Grolsheim) – 1994-2003; Mosel bei Palzem – 1994, 1998 und 2002-2003; bei Detzem – 1994; bei Koblenz – 1994, 1998, 2002, 2003; Kyll, Mdg – 1997; Saar (Kanzem) – 1994; 1998-2003. DTPA überstieg 10 µg/l nirgendwo, und auch der 5 µg/l-Wert für DTPA (IAWR) wurde im 90-Perzentil nur einmal (1998) in der Saar bei Kanzem überschritten.

Diese Konzentrationswerte weisen darauf hin, dass unter Gesichtspunkten der Trinkwassergewinnung insbesondere die EDTA-Gehalte in vielen Fließgewässern nicht unproblematisch sind. Unter ökotoxikologischen Gesichtspunkten ist zu bedenken, dass EDTA und NTA bei Konzentrationen ab 10-20 µg/l eine eutrophierende Wirkung haben können (Stimulierung von Algenwachstum, ggfs. auch Verschiebungen im Artenspektrum; vgl. Schmidt/Brauch 2003), die gleichfalls nicht erwünscht ist.

## 6.9 Aniline

### Untersuchte Parameter und Gewässer

Bei den 28 untersuchten Anilinen handelt es sich um 19 chlorierte und 9 nichthalogenierte Verbindungen. Sie wurden zu sehr unterschiedlichen Zeiten in die Untersuchungsprogramme aufgenommen.

men. Für 14 Parameter liegen Daten aus 1-6 Jahren, für die übrigen 14 Parameter aus 8-15 Jahren vor (vgl. Tab. VI.9.1). Bei 14 chlorierten Anilinen erfolgten Beprobungen an Rhein, Nahe, Mosel und Saar zumeist an 6, in zwei Fällen an 7 Messstellen (auch hier sehr unterschiedliche Beprobungszeiten zwischen 1 und 14 Jahren). Die Daten für die restlichen 14 Parameter stammen ausschließlich von der Messstation Mainz, Leitung 1 (Rhein).

Auf Grund der unterschiedlichen Beprobungsdauer und Zahl der einbezogenen Messstellen sind auch die Datenkollektive mit zwischen 24 und 436 Werten unterschiedlich groß. Sie betragen bei den Parametern mit 1-6 Jahren Beprobungsdauer 24-162 Werte, beim Rest 190-436 Werte. Probenart: zu 84 Prozent 14-d-Mischproben (ausnahmslos vom Rhein, Meßstation Mainz, Leitung 1).

### Ergebnisse im Überblick

Die Bestimmungsgrenzen variieren je nach Parameter zwischen 0,01 und 0,1 µg/l.

- Generell gilt: Nachweise oberhalb der BG erfolgten nur im Rhein (Messstation Mainz, Leitung 1).
- Nicht nachweisbar oberhalb der BG waren insgesamt 12 Parameter (3,5-Dichloranilin; 2,4,5-Trichloranilin; 4-Chlor-2-nitroanilin; 2,3-, 3,4- und 3,5-Dimethylanilin; 3-Chlor-2-methylanilin; 2-Chlor-5-trifluormethylanilin und alle vier Chlortoluidine).
- Nur geringfügig nachweisbar (weniger als 5 Prozent der Messwerte >BG) waren weitere 6 Parameter (3-Chloranilin; 2,3-, 2,5- und 2,6-Dichloranilin; 2,4,6-Trichloranilin und 2,5-Dimethylanilin).
- Die restlichen 10 Parameter waren gelegentlich bis häufiger nachweisbar (vgl. Tab. VI.9.1 und Gesamttabelle). Bei drei dieser zehn Verbindungen wurden nur Einzelwerte oberhalb der BG gefunden (2-Chloranilin; 3,4-Dichloranilin und 4-Chlor-2,6-Dimethylanilin).

Der Anteil Messwerte >BG an allen Messwerten betrug bei **2-Chloranilin** 5,4 Prozent, bei 3,4-Dichloranilin 8,4 Prozent und bei 4-Chlor-2,6-Dimethylanilin 12,2 Prozent. 2-Chloranilin (untersucht in Rhein, Nahe, Mosel und Saar) war im Rhein (Messstation Mainz, Leitung 1) in 9 von 14 Beprobungsjahren mit Einzelwerten nachweisbar. Die Höchstwerte lagen stets bei oder unterhalb 0,08 µg/l mit Ausnahme von 1999 (0,26 µg/l). **3,4-Dichloranilin** (ebenfalls in Rhein, Nahe, Mosel und Saar untersucht) war gleichfalls nur im Rhein mit Einzelwerten nachweisbar (9 von 12 Jahren), wobei die Höchstwerte 1995 und 2001 0,19 bzw. 1,13 µg/l betrugten und sonst >0,1 µg/l waren. **4-Chlor-2,6-Dimethylanilin** wurde 1990-1993 im Rhein (Mainz, Leitung 1) überprüft und war in 3 der vier Jahre nachweisbar mit Einzelwerten zwischen 0,27 und 0,85 µg/l.

- Mit zumindest in einem Jahr mehr als der Hälfte der Messwerte oberhalb der BG traten sieben Verbindungen auf: **Anilin** (nur im Rhein 2000-2003 untersucht, 3 Nachweisjahre, 70,5 Prozent der Messwerte >BG); **p-Chloranilin** und **2,4-Dichloranilin** (jeweils 6 Messstellen an Rhein, Nahe, Mosel und Saar, Werte aus 11 bzw. 8 Jahren; nur 2000 bzw. 1992 oberhalb der 50%-Quote, 12,7 resp. 9,4 Prozent der Werte >BG) sowie die nur im Rhein längerfristig untersuchten Stoffe **N,N-Diethylanilin** (5 Nachweisjahre, 31,7 Prozent der Werte >BG), **N,N-Dimethylanilin** (4 Nachweisjahre, 36,2 Prozent der Werte >BG), **2,4-Dimethylanilin** (6 Nachweisjahre, 54,1 Prozent der Werte >BG) und **2,6-Dimethylanilin** (8 Nachweisjahre, 55,4 Prozent der Werte >BG).

Tab. VI.9.1: Auswertung Industriechemikalien – Parametergruppe 09 Aniline

| Parameter              | Untersuchte Gewässer nach Bearbeitungsgebieten |            |              |             | Anzahl der Messstellen | Beprobungs-Jahre                      | Anzahl Messwerte | Bestimmungsgrenze (µg/l) | Anzahl Messwerte >BG | Anteil Messwerte >BG (%) |
|------------------------|--|------------|--------------|-------------|------------------------|---------------------------------------|------------------|--------------------------|----------------------|--------------------------|
|                        | Rhein  | Ober-rhein | Mittel-rhein | Mosel/Saar  |                        |                                       |                  |                          |                      |                          |
| Anilin                 | <u>Rhein</u>                                   |            |              |             | 1                      | 2000-2003                             | 132              | 0,02-0,03                | 93                   | 70,5                     |
| 2-Chloranilin          | <u>Rhein</u>                                   |            | Nahe         | Mosel, Saar | 6                      | 1990-2003                             | 424              | 0,02-0,055               | 23                   | 5,4                      |
| 3-Chloranilin          | <u>Rhein</u>                                   |            | Nahe         | Mosel, Saar | 6                      | 1990-2003                             | 395              | 0,03-0,05                | 14                   | 3,5                      |
| p-Chloranilin          | <u>Rhein</u>                                   |            | Nahe         | Mosel, Saar | 6                      | 1990-1991;<br>1994-1995;<br>1997-2003 | 276              | 0,03-0,05                | 35                   | 12,7                     |
| 2,3-Dichloranilin      | <u>Rhein</u>                                   |            | Nahe         | Mosel, Saar | 7                      | 2000-2003                             | 162              | 0,05-0,1                 | 5                    | 3,1                      |
| 2,4-Dichloranilin      | <u>Rhein</u>                                   |            | Nahe         | Mosel, Saar | 6                      | 1990-1993;<br>2000-2003               | 245              | 0,05-0,07                | 23                   | 9,4                      |
| 2,5-Dichloranilin      | <u>Rhein</u>                                   |            | Nahe         | Mosel, Saar | 6                      | 2000-2003                             | 154              | 0,050                    | 1                    | 0,6                      |
| 2,6-Dichloranilin      | <u>Rhein</u>                                   |            | Nahe         | Mosel, Saar | 6                      | 1990-1998;<br>2000-2003               | 370              | 0,050                    | 4                    | 1,1                      |
| 3,4-Dichloranilin      | <u>Rhein</u>                                   |            | Nahe         | Mosel, Saar | 6                      | 1992-2003                             | 356              | 0,03-0,05                | 30                   | 8,4                      |
| 3,5-Dichloranilin      | Rhein  |            | Nahe         | Mosel, Saar | 7                      | 2001                                  | 29               | 0,05-0,1                 | 0                    | 0,0                      |
| 2,4,5-Trichloranilin   | Rhein  |            |              |             | 1                      | 1993-1998                             | 125              | 0,050                    | 0                    | 0,0                      |
| 2,4,6-Trichloranilin   | <u>Rhein</u>                                   |            |              |             | 1                      | 1993-1998                             | 125              | 0,050                    | 2                    | 1,6                      |
| 4-Chlor-2-nitroanilin  | Rhein  |            | Nahe         | Mosel, Saar | 6                      | 2001                                  | 24               | 0,05-0,1                 | 0                    | 0,0                      |
| N,N-Diethylanilin      | <u>Rhein</u>                                   |            |              |             | 1                      | 1989-2003                             | 436              | 0,01-0,05                | 138                  | 31,7                     |
| N,N-Dimethylanilin     | <u>Rhein</u>                                   |            |              |             | 1                      | 1989-2003                             | 403              | 0,01-0,05                | 146                  | 36,2                     |
| 2,3-Dimethylanilin     | Rhein  |            |              |             | 1                      | 1990-1998                             | 190              | 0,050                    | 0                    | 0,0                      |
| 2,4-Dimethylanilin     | <u>Rhein</u>                                   |            |              |             | 1                      | 1990-1991;<br>1994-1996;<br>1998-2003 | 268              | 0,02-0,2                 | 145                  | 54,1                     |
| 2,5-Dimethylanilin     | <u>Rhein</u>                                   |            |              |             | 1                      | 1990-1998                             | 216              | 0,050                    | 1                    | 0,5                      |
| 2,6-Dimethylanilin     | <u>Rhein</u>                                   |            |              |             | 1                      | 1990-1991;<br>1998-2003               | 222              | 0,01-0,05                | 123                  | 55,4                     |
| 3,4-Dimethylanilin     | Rhein  |            |              |             | 1                      | 1989-1998                             | 202              | 0,01-0,05                | 0                    | 0,0                      |
| 3,5-Dimethylanilin     | Rhein  |            |              |             | 1                      | 1990-1998                             | 216              | 0,050                    | 0                    | 0,0                      |
| 3-Chlor-2-methylanilin | Rhein  |            |              |             | 1                      | 1993-1998                             | 125              | 0,050                    | 0                    | 0,0                      |

| Parameter                      | Untersuchte Gewässer nach Bearbeitungsgebieten |           |              |             | Anzahl der Messstellen | Beprobungsjahre | Anzahl Messwerte | Bestimmungsgrenze (µg/l) | Anzahl Messwerte >BG | Anteil Messwerte >BG (%) |
|--------------------------------|--|-----------|--------------|-------------|------------------------|-----------------|------------------|--------------------------|----------------------|--------------------------|
|                                | Rhein  | Oberrhein | Mittlerrhein | Mosel/Saar  |                        |                 |                  |                          |                      |                          |
| 4-Chlor-2,6-dimethylanilin     | Rhein  |           |              |             | 1                      | 1990-1993       | 90               | 0,050                    | 11                   | 12,2                     |
| 2-Chlor-5-trifluormethylanilin | Rhein  |           |              |             | 1                      | 1994-1998       | 99               | 0,050                    | 0                    | 0,0                      |
| 2-Chlor-p-toluidin             | Rhein  |           | Nahe         | Mosel, Saar | 6                      | 2001            | 24               | 0,100                    | 0                    | 0,0                      |
| 3-Chlor-o-toluidin             | Rhein  |           | Nahe         | Mosel, Saar | 6                      | 2001            | 24               | 0,100                    | 0                    | 0,0                      |
| 3-Chlor-p-toluidin             | Rhein  |           | Nahe         | Mosel, Saar | 6                      | 2001            | 24               | 0,100                    | 0                    | 0,0                      |
| 5-Chlor-o-toluidin             | Rhein  |           | Nahe         | Mosel, Saar | 6                      | 2001            | 24               | 0,100                    | 0                    | 0,0                      |

Anmerkung Gewässer: Ohne Hervorhebung = Gewässer ohne Nachweis des betreffenden Parameters oberhalb der BG; **fett** = Gewässer, in denen der betreffende Parameter an einer oder mehreren Messstellen mit Einzelwerten oberhalb der BG nachgewiesen wurde; **fett** = Gewässer, in denen der betreffende Parameter an einer oder mehreren Messstellen mit mehr als 50 Prozent der Messwerte oberhalb der BG nachgewiesen wurde.

**Tab. VI.9.2: Anilin, p-Chloranilin, 2,4-Dichloranilin, N,N-Diethylanilin, N,N-Dimethylanilin, 2,4- und 2,6-Dimethylanilin – Messstellen mit mindestens 50 Prozent der Messbefunde >BG und Frachtberechnung**

| Gewässer                  | Messstellen mit mind. 50% der Messbefunde >BG und Frachtberechnung | Beprobungszeitraum              | Nachweisjahre                    | Konz.-Spanne (µg/l) |      |            | Mittelwert-Spanne (µg/l) |       | Fracht-Spanne mit <BG 0 (g/d) |         | Fracht-Spanne mit <BG 1/2 (g/d) |         |
|---------------------------|--|---------------------------------|----------------------------------|---------------------|------|------------|--------------------------|-------|-------------------------------|---------|---------------------------------|---------|
|                           |  |                                 |                                  | Min                 | Max  | Max (Jahr) | Min                      | Max   | Min                           | Max     | Min                             | Max     |
| <b>Anilin</b>             |  |                                 |                                  |                     |      |            |                          |       |                               |         |                                 |         |
| Rhein                     | Meßstation Mainz, Leitung 1  | 2000-2003                       | 2000-2001; 2003                  | <0,020              | 0,38 | 2001       | 0,044                    | 0,103 | 3544,5                        | 19241,6 | 3841,4                          | 19733,7 |
| <b>p-Chloranilin</b>      |  |                                 |                                  |                     |      |            |                          |       |                               |         |                                 |         |
| Rhein                     | Meßstation Mainz, Leitung 1  | 1990-1991; 1994-1995; 1997-2003 | 2000                             | <0,03               | 0,31 | 2000       | 0,055                    | 0,060 | 5626,5                        | 6606,3  | 6512,4                          | 7311,1  |
| <b>2,4-Dichloranilin</b>  |  |                                 |                                  |                     |      |            |                          |       |                               |         |                                 |         |
| Rhein                     | Meßstation Mainz, Leitung 1  | 1991-1993; 2000-2003            | 1991                             | <0,05               | 0,08 | 1991       | 0,044                    | 0,044 | 2968,1                        | 2968,1  | 4273,2                          | 4273,2  |
| <b>N,N-Diethylanilin</b>  |  |                                 |                                  |                     |      |            |                          |       |                               |         |                                 |         |
| Rhein                     | Meßstation Mainz, Leitung 1  | 1989-2003                       | 1989; 1991; 1994; 1997; 1999     | <0,01               | 0,84 | 1989       | 0,035                    | 0,188 | 4049,5                        | 18189,6 | 4869,9                          | 18400,2 |
| <b>N,N-Dimethylanilin</b> |  |                                 |                                  |                     |      |            |                          |       |                               |         |                                 |         |
| Rhein                     | Meßstation Mainz, Leitung 1  | 1989-2003                       | 1989; 1994; 1999-2001            | <0,01               | 0,35 | 1994       | 0,028                    | 0,101 | 3719,1                        | 12212,2 | 3948,4                          | 12212,2 |
| <b>2,4-Dimethylanilin</b> |  |                                 |                                  |                     |      |            |                          |       |                               |         |                                 |         |
| Rhein                     | Meßstation Mainz, Leitung 1  | 1990-1991; 1994-1996; 1998-2003 | 1990-1991; 1994; 1996; 2000-2001 | <0,02               | 1,9  | 1994       | 0,038                    | 0,268 | 5932,0                        | 33938,0 | 6407,3                          | 33938,0 |
| <b>2,6-Dimethylanilin</b> |  |                                 |                                  |                     |      |            |                          |       |                               |         |                                 |         |
| Rhein                     | Meßstation Mainz, Leitung 1  | 1990-1991; 1998-2003            | 1998-2001; 2003                  | <0,01               | 0,54 | 2000       | 0,026                    | 0,109 | 2863,9                        | 13563,9 | 2947,1                          | 13587,4 |

**Anilin** wird heute im wesentlichen als Vorprodukt für die Polyurethansynthese hergestellt, wobei Ludwigshafen ein wesentlicher Standort ist. Es wurde in den Untersuchungsjahren 2000-2003 im Rhein bei Mainz regelmäßig nachgewiesen. Die Höchstkonzentration lag bei 0,38 µg/l (2001). Die

Mittelwerte aus den Nachweisjahren mit mehr als 50 Prozent der Werte oberhalb der BG erreichten im Maximum 0,103 µg/l (Tab. VI.9.2). Die Spanne der Frachtschätzung reicht von 3,5 kg/d bis maximal 19,7 kg/d.

Monochloraniline, zu denen p- oder 4-Chloranilin gehört, sind Vorprodukte für PBSM und andere Industriechemikalien. **p-Chloranilin** wurde zwischen 1990 und 2003 untersucht und konnte nur in den Jahren 1999-2003 quantitativ bestimmt werden, wobei nur im Jahr 2000 mehr als die Hälfte der Werte die BG überstiegen. Der Mittelwert lag unter 0,1 µg/l, das Maximum betrug 0,31 µg/l. Die Spanne der Frachtschätzungen reicht von 5,6-7,3 kg/d.

**2,4-Dichloranilin** (Farbstoff-Vorprodukt) lag nur in einem Jahr (1991, Mainz, Leitung1) mit mehr als der Hälfte der Werte oberhalb der BG; das Konzentrationsmaximum betrug 0,08 µg/l (1991; Einzelwert 1993 von 0,11 µg/L), der Mittelwert 0,044 µg/l. Frachtspanne: 3-4 kg/d. Häufiger im Rhein bei Mainz gefunden wurden die beiden Farbstoff-Vorprodukte **N,N-Diethyl- und N,N-Dimethylanilin**. Konzentrationsmaxima: 1989 bzw. 1991 (0,84 bzw. 0,63 µg/l; Gesamttabelle). Die 50%-Quote wurde bei beiden Stoffen in mehreren Jahren überschritten, wobei die Mittelwerte in diesen Jahren im Maximum bei 0,2 bzw. 0,1 µg/l lagen und bis auf 0,035 µg/l (N,N-Diethylanilin, 1999) bzw. 0,028 µg/l (N,N-Dimethylanilin, 2001) zurückgingen. Die geschätzten Frachten erreichten ca. 4 bis 18 (N,N-Diethylanilin) bzw. 12 kg/d (N,N-Dimethylanilin). **2,4- und 2,6-Dimethylanilin** wurden ebenfalls häufig im Rhein nachgewiesen; als Maximalkonzentrationen ergaben sich 0,36 (1990) bzw. 0,54 (2000) µg/l. Die Mittelwerte überstiegen in den Nachweisjahren mit mehr als 50 Prozent der Werte >BG 0,27 bzw. 0,1 µg/l nicht. Als Frachten ergeben sich für 2,4-Dimethylanilin zwischen 6 und 34 kg/d, für 2,6-Dimethylanilin zwischen 2,9 und 13,6 kg/d.

#### Aniline: Zusammenfassung, Trend, Bewertung

Zusammenfassung: Von 28 Anilinverbindungen, die Vor- und Zwischenprodukte für industrielle Synthese u.a. der Polyurethan-, Farbstoff-, Herbizidherstellung darstellen, konnten 6 geringfügig und 10 oft bis sehr häufig bei Mainz im Rhein nachgewiesen werden. Soweit erfolgt blieben Probenahmen aus Nahe, Mosel und Saar ohne Nachweis. In den Nachweisjahren mit mehr als 50 Prozent der Werte >BG erreichten die Konzentrationen der in Tab. VI.9.2 aufgeführten sieben Anilin-Verbindungen im Rhein im Maximum Werte zwischen 0,3 und 0,84 µg/l. Die Mittelwerte bleiben unter 0,3 µg/l. Die Frachten für die einzelnen Stoffe wurden auf zwischen 3 und maximal 33 kg/d berechnet.

Trend: Trendaussagen sind wegen der z.T. kurzen Beprobungszeit (Anilin, kein Trend erkennbar) oder nur begrenzter Wertezahlen nur schwer zu treffen. Bei p-Chloranilin fällt auf, dass es bei seit 1990 vorliegenden Proben erst ab 1999 quantitative Nachweise gibt. Bei anderen Anilin-Verbindungen zeigt sich anhand der Mittelwerte oder der Maximalwerte eine leicht rückläufige Tendenz der Konzentrationen, was für 2,4- und 2,6-Dimethylanilin nicht gesagt werden kann (vgl. Gesamttabelle).

Bewertung: Die Qualitätsnormen nach LWBÜVO betragen 10 µg/l für die Chlortoluidine, 3 µg/l für 2-Chloranilin und 4-Chlor-2-nitroanilin, 1 µg/l für 3-Chloranilin, 2,3-, 2,4-, 2,5-, 2,6- und 3,5-Dichloranilin, 0,5 µg/l für 3,4-Dichloranilin und 0,05 µg/l für p-Chloranilin (Bezug: Jahresmittelwerte). Sie wurden, soweit entsprechende Werte vorliegen, stets unterschritten. Eine Ausnahme macht p-Chloranilin mit einem Mittelwert im Jahr 2000 von 0,06 µg/l. (Die Maxima 1999-2003 sind stets >0,05 µg/l; vgl. Gesamttabelle).

## 6.10 Nitromoschusverbindungen

### Untersuchte Parameter und Gewässer

Konzentrationsdaten für die beiden Nitromoschusverbindungen Moschus-Xylol und Moschus-Keton sind aus den Jahren 1995-2001 bzw. 2003 von jeweils 19 Messstellen an neun Gewässern der Region Mittelrhein (neben Lahn und Nahe vier kleinere Gewässer) sowie an Mosel und Saar verfügbar. Moschus-Xylol wurde in der Mosel (154 Palzem; 152 Detzem) und in der Saar (Kanzem) von 1995 bis 2001, sonst nur bis 1998 untersucht. Bei Moschus-Keton gilt die gleiche Beprobungszeit für die Messstellen an Mosel und Saar. An Lahn und Nahe sowie im Wiesbach wurden dagegen z.T. bis 2003 Konzentrationen bestimmt, an den anderen Messstellen i.d.R. auch nur bis 1998. Die jeweilige Gesamtwertezahl unterscheidet sich wegen dieser unterschiedlichen Beprobungsdauer (732 Werte für Moschus-Xylol, 1121 für Moschus-Keton).

### Ergebnisse im Überblick

Die Bestimmungsgrenzen lagen bei 0,01 µg/l für Moschus-Xylol und bei 0,01-0,015 µg/l für Moschus-Keton. Beide Moschus-Verbindungen konnten mit Einzelwerten häufig (Moschus-Xylol) bzw. sehr häufig (Moschus-Keton) nachgewiesen werden. Moschus-Keton wurde jedoch sehr viel häufiger gefunden.

Während bei **Moschus-Xylol** der Anteil der Messwerte oberhalb der BG knapp 14 Prozent beträgt, macht er bei **Moschus-Keton** fast 41 Prozent aus (vgl. Tab. VI.10.1). Mit mehr als 50 Prozent der Messwerte oberhalb der BG wurde Moschus-Xylol nur 1996/1997 an der Messstelle Guldenbach, Mündung nachgewiesen (Tab. VI.10.2), Moschus-Keton dagegen an verschiedenen Messstellen an Lahn, Nahe, Wiesbach sowie Mosel und Saar in unterschiedlichem Maße 1995-1998 (vgl. Tab. VI.10.3).

**Tab. VI.10.1: Auswertung Industriechemikalien – Parametergruppe 10 Nitromoschusverbindungen**

| Parameter     | Untersuchte Gewässer nach Bearbeitungsgebieten |           |   |                    |             | Anzahl der Messstellen | Beprobungs-Jahre | Anzahl Messwerte | Bestimmungsgrenze (µg/l) | Anzahl Messwerte >BG | Anteil Messwerte >BG (%) |
|---------------|--|-----------|---|--------------------|-------------|------------------------|------------------|------------------|--------------------------|----------------------|--------------------------|
|               | Rhein  | Oberrhein | Mittelrhein   | Mosel/Saar         | Niederrhein |                        |                  |                  |                          |                      |                          |
| Moschus-Xylol |  |           | Lahn, Nahe, <u>Guldenbach und Zuläufe</u> , Simmerbach, Appelbach, Alsenz, Glan, Lauter (Glan)          | Mosel, Saar        |             | 19                     | 1995-2001        | 732              | 0,01                     | 102                  | 13,9                     |
| Moschus-Keton |  |           | <u>Lahn. Nahe. Wiesbach. Guldenbach und Zuläufe. Simmerbach. Appelbach. Alsenz. Glan. Lauter (Glan)</u> | <u>Mosel. Saar</u> |             | 19                     | 1995-2003        | 1121             | 0,01-0,015               | 458                  | 40,9                     |

Anmerkung Gewässer: Ohne Hervorhebung = Gewässer ohne Nachweis des betreffenden Parameters oberhalb der BG; **fett** = Gewässer, in denen der betreffende Parameter an einer oder mehreren Messstellen mit Einzelwerten oberhalb der BG nachgewiesen wurde; **fett** = Gewässer, in denen der betreffende Parameter an einer oder mehreren Messstellen mit mehr als 50 Prozent der Messwerte oberhalb der BG nachgewiesen wurde.

**Moschus-Xylol:** Die Konzentrationen überstiegen 0,07 µg/l (Lauter [Glan] 1996) nicht, mit Ausnahme eines Wertes von 0,21 µg/l, der 2000 in der Saar bei Kanzem gemessen wurde (Gesamttabelle). Die Mittelwerte im Guldenbach 1996/1997 (mehr als 50 Prozent der Werte >BG) lagen zwischen 0,02 und 0,026 µg/l (Tab. VI.10.2). Ein Trend ist bei Moschus-Xylol angesichts der meist kurzen Beprobungsdauer und dem Fehlen von Mittelwerten nicht festzustellen, doch fällt auf, dass meistens die letzten Probenahmejahre (1998 bzw. in der Mosel 2000/2001) ohne Nachweis blieben.

**Moschus-Keton:** Die Maxima unterschreiten i.d.R. 0,05 µg/l und stets 0,1 µg/l, mit Ausnahme eines Wertes im Wiesbach unterh. Gensingen (1996) von 0,132 µg/l. Hier wurde auch der höchste jährliche Mittelwert mit 0,043 µg/l für die Messstellen, bei den die 50%-Quote erreicht wurde, registriert, was abflussbedingt sein dürfte (relativ hoher Abwasseranteil). Die Moschus-Keton-Konzentrationen sind mithin etwas höher als die von Moschus-Xylol, was sich auch in der größten Nachweisdichte niederschlägt. Die längere Beprobungsdauer und größere Nachweisdichte bei Moschus-Keton erlauben auch eine Trenderklärung, da bei Moschus-Keton sowohl in den bis 1998, deutlicher aber in den bis 2003 untersuchten Gewässern das bzw. die letzten Beprobungsjahre ohne Nachweis blieben und sich auch bei den Mittelwerten, soweit sie gebildet werden konnten, fast immer eine Konzentrationsminderung zeigt. Die Konzentrationsmaxima liegen überall zeitlich weit zurück (1996-1998; vgl. Tab. VI.10.3).

**Tab. VI.10.2: Moschus-Xylol, Messstellen mit mindestens 50 Prozent der Messbefunde >BG ohne Frachtberechnung**

| Gewässer               | Messstellen mit mind. 50 % der Messbefunde >BG ohne Frachtberechnung | Nachweis-Jahre | Konz.-Max (µg/l) | Mittelwert-Spanne (µg/l) |       |
|------------------------|--|----------------|------------------|--------------------------|-------|
|                        |  |                |                  | Min                      | Max   |
| Guldenbach und Zuläufe | Guldenbach, Mündung  | 1996-1997      | 0,036            | 0,020                    | 0,026 |

**Tab. VI.10.3: Moschus-Keton, Messstellen mit mindestens 50 Prozent der Messbefunde >BG und Frachtberechnung**

| Gewässer | Messstellen mit mind. 50% der Messbefunde >BG und Frachtberechnung | Beprobungszeitraum   | Nachweis-Jahre | Konz.-Spanne (µg/l) |       |            | Mittelwert-Spanne (µg/l) |       | Fracht-Spanne mit <BG 0 (g/d) |        | Fracht-Spanne mit <BG 1/2 (g/d) |        |
|----------|--|----------------------|----------------|---------------------|-------|------------|--------------------------|-------|-------------------------------|--------|---------------------------------|--------|
|          |  |                      |                | Min                 | Max   | Max (Jahr) | Min                      | Max   | Min                           | Max    | Min                             | Max    |
| Lahn     | 146 Diez   | 1998-2003            | 1998           | <0,01               | 0,033 | 1998       | 0,015                    | 0,015 | 39,850                        | 39,850 | 47,577                          | 47,577 |
|          | 147 Lahnstein  | 1995-2003            | 1996-1998      | <0,01               | 0,046 | 1996       | 0,011                    | 0,021 | 44,789                        | 56,920 | 50,769                          | 60,626 |
| Nahe     | Nahe, Pegel Heimbach, Bhf.   | 1995-2003            | 1996-1997      | <0,01               | 0,042 | 1997       | 0,015                    | 0,016 | 2,336                         | 2,837  | 2,727                           | 3,041  |
|          | Nahe, Pegel Martinstein  | 1995-1998; 2002-2003 | 1996           | <0,01               | 0,055 | 1996       | 0,022                    | 0,022 | 14,945                        | 14,945 | 15,906                          | 15,906 |
|          | 163 Grolsheim  | 1995; 1997-2003      | 1997           | <0,01               | 0,039 | 1997       | 0,014                    | 0,014 | 33,213                        | 33,213 | 34,870                          | 34,870 |
| Wiesbach | Wiesbach, unterhalb Gensingen                                      | 1995-2003            | 1996-1998      | <0,01               | 0,132 | 1996       | 0,012                    | 0,043 | 0,3                           | 1,2    | 0,3                             | 1,3    |
| Mosel    | 154 Palzem   | 1995-2001            | 1996-1998      | <0,01               | 0,045 | 1996       | 0,01                     | 0,018 | 72,7                          | 132,7  | 106,2                           | 140,9  |
|          | 152 Detzem   | 1995-2001            | 1996           | <0,01               | 0,034 | 1996       | 0,015                    | 0,015 | 214,2                         | 214,2  | 230,6                           | 230,6  |

| Gewässer | Messstellen mit mind. 50% der Messbefunde >BG und Frachtberechnung | Beprobungszeitraum | Nachweis-Jahre | Konz.-Spanne (µg/l) |       |            | Mittelwert-Spanne (µg/l) |       | Fracht-Spanne mit <BG 0 (g/d) |      | Fracht-Spanne mit <BG 1/2 (g/d) |      |
|----------|--|--------------------|----------------|---------------------|-------|------------|--------------------------|-------|-------------------------------|------|---------------------------------|------|
|          |  |                    |                | Min                 | Max   | Max (Jahr) | Min                      | Max   | Min                           | Max  | Min                             | Max  |
| Saar     | Kanzem   | 1995-2001          | 1995-1998      | <0,01               | 0,035 | 1996       | 0,011                    | 0,018 | 56,0                          | 83,3 | 74,8                            | 85,7 |

**Tab. VI.10.4: Moschus-Keton, Messstellen mit mindestens 50 Prozent der Messbefunde >BG ohne Frachtberechnung**

| Gewässer               | Messstellen mit mind. 50 % der Messbefunde >BG ohne Frachtberechnung | Nachweis-Jahre | Konz.-Max (µg/l) | Mittelwert-Spanne (µg/l) |       |
|------------------------|--|----------------|------------------|--------------------------|-------|
|                        |  |                |                  | Min                      | Max   |
| Nahe                   | 165 Nahbollenbach; 164 Bad Münster a. Stein                          | 1996-1998      | 0,053            | 0,013                    | 0,021 |
| Guldenbach und Zuläufe | Guldenbach, Mündung  | 1996-1997      | 0,044            | 0,019                    | 0,027 |
| Simmerbach             | Simmerbach, bei Simmertal, Mdg.                                      | 1996           | 0,04             | 0,017                    | 0,017 |
| Appelbach              | Appelbach, Mündung   | 1996-1997      | 0,037            | 0,015                    | 0,022 |
| Alsenz                 | 134 Alsenz, Eberburg   | 1996-1997      | 0,046            | 0,014                    | 0,021 |
| Glan                   | Glan/Lauterecken; Glan, Odernheim unterh. KA                         | 1996-1997      | 0,054            | 0,012                    | 0,027 |
| Lauter (Glan)          | 148 Lauter/Lauterecken   | 1996-1998      | 0,1              | 0,015                    | 0,041 |

Frachten: Die für Moschus-Keton bestimmten Frachten (Tab. VI.10.3) erreichen in den größeren Fließgewässern (Lahn, Nahe, Mosel und Saar) je nach Berechnungsverfahren zwischen 2,3 g/d (Nahe, Pegel Heimbach Bhf. 1997) und 141 g/d (Mosel, 154 Palzem, 1996). Ein höherer Frachtwert wurde mit 231 g/d für die Mosel bei Detzem 1996 bestimmt, jedoch war dies das einzige Jahr, in dem an dieser Messstelle die 50%-Quote überschritten wurde).

#### Nitromoschusverbindungen: Zusammenfassung, Trend, Bewertung

Zusammenfassung: Die beiden in unterschiedlicher Intensität zwischen 1995 und 2001 bzw. 2003 untersuchten Parameter Moschus-Xylol und Moschus-Keton waren an größeren (Lahn, Nahe, Mosel, Saar) und kleineren Fließgewässern mit Einzelwerten häufig bis sehr häufig, mit mehr als 50 Prozent der Messwerte oberhalb der BG im Fall von Moschus-Keton bis in die zweite Hälfte der 1990er Jahre häufig nachweisbar. Die Konzentrationen waren, gemessen an den Maxima, bei Moschus-Xylol deutlich <0,07 µg/l, bei Moschus-Keton < 0,1 µg/l. Bei Moschus-Keton lagen die höchsten Jahres-Mittelwerte der einzelnen Messstellen zwischen 0,014 und 0,044 µg/l.

Trend: Während für Moschus-Xylol wegen zu geringer Datendichte keine Aussage möglich ist, zeigt sich bei Moschus-Keton im Beprobungszeitraum eine Konzentrationsabnahme. Seit Ende der 1990er Jahre ist Moschus-Keton meist nicht mehr oberhalb der BG nachweisbar, was auf eine Substitution der umstrittenen Moschus-Duftstoffe (in Waschmitteln und anderen Produkten) schließen lässt.

Bewertung: Die LWBÜVO enthält keine Qualitätsnormen für beide Nitromoschus-Verbindungen.

## 6.11 Phosphorsäureester

### Untersuchte Parameter und Gewässer

Einzig untersuchter Parameter ist Tributylphosphat, für das Konzentrationswerte 2001 in Rhein (Meßstation Mainz, Leitung 1; Koblenz/Rhein [BFG]), Mosel (154 Palzem; Koblenz/Mosel [BFG]) und Saar (Kanzem) sowie 2001-2003 in der Nahe bei Grolsheim bestimmt wurden, also an insgesamt 6 Messstellen mit zusammen 45 Werten (vgl. Tab. VI.11.1)

### Ergebnisse im Überblick

Die Bestimmungsgrenze lagen bei 0,1 µg/l, in der Nahe (Grolsheim) bei 0,02-0,1 µg/l.

Tributylphosphat konnte stets mit Einzelwerten >BG bestimmt werden, 2002 und 2003 in der Nahe auch mit mehr als 50 Prozent der Werte oberhalb der BG. Insgesamt waren 25 von 45 Messwerten (56 Prozent) >BG.

Konzentrationshöhen: Die Maxima lagen zwischen 0,05 µg/l (Koblenz/Mosel [BFG]) und 0,15 µg/l (Grolsheim, 2002), die Mittelwerte in der Nahe 2001-2003 zwischen 0,048 und 0,105 µg/l (Tab. VI.11.2). Wegen der kurzen Beprobungsdauer sind Trendaussagen nicht möglich.

Frachten: Für Grolsheim ergeben sich Frachtschätzungen zwischen 39 und 762 g/d (Tab. VI.11.2).

### Phosphorsäureester: Bewertung

Die Qualitätsnorm nach LWBÜVO von 10 µg/l (Jahresmittelwert) für Tributylphosphat wird deutlich unterschritten.

**Tab. VI.11.1: Auswertung Industriechemikalien – Parametergruppe 11 Phosphorsäureester**

| Parameter        | Untersuchte Gewässer nach Bearbeitungsgebieten |            |              |             |              | Anzahl der Messstellen | Beprobungs-Jahre | Anzahl Messwerte | Bestimmungsgrenze (µg/l) | Anzahl Messwerte >BG | Anteil Messwerte >BG (%) |
|------------------|--|------------|--------------|-------------|--------------|------------------------|------------------|------------------|--------------------------|----------------------|--------------------------|
|                  | Rhein  | Ober-rhein | Mittel-rhein | Mosel/Saar  | Nieder-rhein |                        |                  |                  |                          |                      |                          |
| Tributylphosphat | Rhein  |            | <b>Nahe</b>  | Mosel, Saar |              | 6                      | 2001-2003        | 45               | 0,02-0,1                 | 25                   | 55,6                     |

Anmerkung Gewässer: Ohne Hervorhebung = Gewässer ohne Nachweis des betreffenden Parameters oberhalb der BG; **fett** = Gewässer, in denen der betreffende Parameter an einer oder mehreren Messstellen mit Einzelwerten oberhalb der BG nachgewiesen wurde; **fett** = Gewässer, in denen der betreffende Parameter an einer oder mehreren Messstellen mit mehr als 50 Prozent der Messwerte oberhalb der BG nachgewiesen wurde.

**Tab. VI.11.2: Tributylphosphat, Messstellen mit mindestens 50 Prozent der Messbefunde >BG und Frachtberechnung**

| Gewässer | Messstellen mit mind. 50% der Messbefunde >BG und Frachtberechnung | Beprobungszeitraum | Nachweis-Jahre | Konz.-Spanne (µg/l) |      |            | Mittelwert-Spanne (µg/l) |       | Fracht-Spanne mit <BG 0 (g/d) |       | Fracht-Spanne mit <BG 1/2 (g/d) |       |
|----------|--|--------------------|----------------|---------------------|------|------------|--------------------------|-------|-------------------------------|-------|---------------------------------|-------|
|          |  |                    |                | Min                 | Max  | Max (Jahr) | Min                      | Max   | Min                           | Max   | Min                             | Max   |
| Nahe     | 163 Grolsheim  | 2001-2003          | 2001-2003      | <0,02               | 0,15 | 2002       | 0,048                    | 0,105 | 38,7                          | 743,5 | 42,1                            | 761,9 |

## 6.12 Sonstige organische Verbindungen

### Untersuchte Parameter und Gewässer

In dieser Sammelgruppe sind 23 Parameter zusammengefasst, für die insgesamt 7.180 Werte gewonnen wurden (rd. 9,8 Prozent der Industriechemikalien; vgl. Tab. VI.12.1).

Nach Beprobungszeiten und untersuchten Gewässern lassen sich folgende Parametergruppen unterscheiden:

- Für 7 Parameter liegen Daten aus den 1990er Jahren vor:
  - Diaceton-L-Ribose (Zwischenprodukt der Vitamin-C-Herstellung), das im Rhein (Meßstation Mainz, insgesamt) von 1989 bis 1997 überprüft wurde. Wertezahl: 107.
  - Sechs Verbindungen, die an 23 meist kleineren Gewässern der Bearbeitungsgebiete Ober- und Mittelrhein zwischen 1990/1991 und 1995 auf ihr Vorkommen hin untersucht wurden (145 Messstellen): p-Methylanisol, Bis(Chlorpropyl)-, Bis(Chlorbutyl)- und Bis(Chlorpenty)ether, 1,4-Dioxan (ab 1991) sowie Tetrahydrofuran, letzteres mit 148 Messstellen an 25 Gewässern. Wertezahl: zwischen 899 und 952.
- Bei zwei Parametern – TPPO (Triphenylphosphinoxid) und 2-Chlorpyridin – sind Langfristdaten von der Meßstation Mainz, Leitung 1, aus dem Rhein für die Jahre 1993 (bzw. 1994: 2-Chlorpyridin) bis 2003 verfügbar. Wertezahl: 320 (TPPO) bzw. 262 (2-Chlorpyridin).
- Orientierende Untersuchungen aus den Jahren ab 2000 betreffen insgesamt 14 Verbindungen:
  - Cyanurchlorid – 2001 untersucht in Rhein und Mosel mit 8 Werten.
  - Clofibrinsäure als Zwischen- und Abbauprodukt eines Arzneimittels – 8 Messstellen an Rhein, Selz, Lahn und Nahe, Mosel und Saar aus den Jahren 2000-2003 (556 Werte).
  - 12 weitere Verbindungen (sh. Tab. VI.12.1), die 2001 an 6 Messstellen an Rhein, Nahe, Mosel und Saar stichprobenhaft mit je 24 Werten erfasst wurden.

### Ergebnisse im Überblick

Die Bestimmungsgrenzen variieren stark (vgl. Tab. VI.12.1 und Gesamttabelle). Bei zehn Verbindungen, die allesamt nicht oberhalb der BG nachweisbar waren, beträgt sie stets 2 bzw. 5 µg/l oder mehr. Bei den in Tab. VI.12.1 angegebenen BG-Spannen dominiert bei diesen Parametern stets der größte Wert, d.h. bei Tetrahydrofuran und Bis(Chlorpropyl)ether fast immer 50 µg/l, bei Bis(Chlorbutyl)- und -(Chlorpenty)ether 18 bzw. 11 µg/l und bei 1,4-Dioxan meist 2 g/l. In diesen Fällen kann der fehlende Nachweis u.U. auch auf die hohe BG zurückgehen.

Tab. VI.12.1: Auswertung Industriechemikalien – Parametergruppe 12 Sonstige organische Verbindungen

| Parameter             | Untersuchte Gewässer nach Bearbeitungsgebieten |   |   | Anzahl der Messstellen | Beprobungs-Jahre | Anzahl Messwerte | Bestimmungsgrenze (µg/l) | Anzahl Messwerte >BG | Anteil Messwerte >BG (%) |
|-----------------------|--|---|---|------------------------|------------------|------------------|--------------------------|----------------------|--------------------------|
|                       | Rhein  | Oberrhein   | Mittelrhein   |                        |                  |                  |                          |                      |                          |
| Diaceton-L-Sorbose    | <b>Rhein</b>                                   |   |   | 1                      | 1989-1997        | 107              | 0,02-0,05                | 73                   | 68,2                     |
| p-Methylanisol        |  | Selz, Altrheingraben/Meerwasser, Seegraben, Seebach und Zulaufe, Isenach/Altrheinkanal, Isenach-Zulaufe | Lahn, Aar, Gelbach, Dörsbach, Mühlbach, Nette, Nitzbach, Krufter Bach, Nahe, Wiesbach, Erbach, Guldenbach und Zulaufe, Simmerbach, Appelbach, Aلسenz, Glan, Lauter (Glan) | 145                    | 1990-1995        | 948              | 5                        | 0                    | 0,0                      |
| Tetrahydrofuran       |  | Selz, Altrheingraben/Meerwasser, Seegraben, Seebach und Zulaufe, Isenach/Altrheinkanal, Isenach-Zulaufe | Lahn, Aar, Gelbach, Dörsbach, Mühlbach, Nette, Nitzbach, Krufter Bach, Nahe, Wiesbach, Erbach, Guldenbach und Zulaufe, Simmerbach, Appelbach, Aلسenz, Glan, Lauter (Glan) | 148                    | 1990-1995        | 952              | 5-50                     | 0                    | 0,0                      |
| Bis(Chlorpropyl)ether |  | Selz, Altrheingraben/Meerwasser, Seegraben, Seebach und Zulaufe, Isenach/Altrheinkanal, Isenach-Zulaufe | Lahn, Aar, Gelbach, Dörsbach, Mühlbach, Nette, Nitzbach, Krufter Bach, Nahe, Wiesbach, Erbach, Guldenbach und Zulaufe, Simmerbach, Appelbach, Aلسenz, Glan, Lauter (Glan) | 145                    | 1990-1995        | 946              | 1-50                     | 0                    | 0,0                      |
| Bis(Chlorbutyl)ether  |  | Selz, Altrheingraben/Meerwasser, Seegraben, Seebach, Isenach/Altrheinkanal, Isenach-Zulaufe             | Lahn, Aar, Gelbach, Dörsbach, Mühlbach, Nette, Nitzbach, Krufter Bach, Nahe, Wiesbach, Erbach, Guldenbach und Zulaufe, Simmerbach, Appelbach, Aلسenz, Glan, Lauter (Glan) | 145                    | 1990-1995        | 946              | 1-18                     | 0                    | 0,0                      |

| Parameter                    | Untersuchte Gewässer nach Bearbeitungsgebieten |   |   | Anzahl der Messstellen | Beprobungsjahre | Anzahl Messwerte | Bestimmungsgrenze (µg/l) | Anzahl Messwerte >BG | Anteil Messwerte >BG (%) |
|------------------------------|--|---|---|------------------------|-----------------|------------------|--------------------------|----------------------|--------------------------|
|                              | Rhein  | Oberrhein   | Mittelrhein   |                        |                 |                  |                          |                      |                          |
| Bis(Chlorpenty)ether         |  | Selz, Altrheingraben/Meerwasser, Seegraben, Seebach, Isenach/Altrheinkanal, Isenach-Zuläufe | Lahn, Aar, Gelbach, Dörsbach, Mühlbach, Nette, Nitzbach, Krufter Bach, Nahe, Wiesbach, Erbach, Guldenbach und Zuläufe, Simmerbach, Appelbach, Alsenz, Glan, Lauter (Glan) | 145                    | 1990-1995       | 948              | 11                       | 0                    | 0,0                      |
| 1,4-Dioxan                   |  | Selz, Altrheingraben/Meerwasser, Seegraben, Seebach, Isenach/Altrheinkanal, Isenach-Zuläufe | Lahn, Aar, Gelbach, Dörsbach, Mühlbach, Nette, Nitzbach, Krufter Bach, Nahe, Wiesbach, Erbach, Guldenbach und Zuläufe, Simmerbach, Appelbach, Alsenz, Glan, Lauter (Glan) | 145                    | 1991-1995       | 899              | 320-2000                 | 0                    | 0,0                      |
| TPPO (Triphenylphosphinoxid) | <b>Rhein</b>                                   |   |   | 1                      | 1993-2003       | 320              | 0,04-2,6                 | 288                  | 90,0                     |
| 2-Chlorpyridin               | <b>Rhein</b>                                   |   |   | 1                      | 1994-2003       | 262              | 0,02-0,05                | 68                   | 26,0                     |
| Clofibrinsäure               | <b>Rhein</b>                                   | <b>Selz</b>   | <b>Lahn, Nahe</b>   | 8                      | 2000-2003       | 556              | 0,03-0,06                | 67                   | 12,1                     |
| Epichlorhydrin               | Rhein  |   | Nahe  | 6                      | 2001            | 24               | 0,5                      | 0                    | 0,0                      |
| Vinylchlorid (Chlorthylen)   | Rhein  |   | Nahe  | 6                      | 2001            | 24               | 0,1                      | 0                    | 0,0                      |
| Benzidin                     | Rhein  |   | Nahe  | 6                      | 2001            | 24               | 0,1                      | 0                    | 0,0                      |
| Biphenyl                     | Rhein  |   | Nahe  | 6                      | 2001            | 24               | 0,2                      | 0                    | 0,0                      |
| Chloralhydrat                | Rhein  |   | Nahe  | 6                      | 2001            | 24               | 5                        | 0                    | 0,0                      |
| Chloressigsäure              | <b>Rhein</b>                                   |   | <b>Nahe</b>   | 6                      | 2001            | 24               | 0,1                      | 22                   | 91,7                     |
| 2-Chlorethanol               | Rhein  |   | Nahe  | 6                      | 2001            | 24               | 5                        | 0                    | 0,0                      |

| Parameter               | Untersuchte Gewässer nach Bearbeitungsgebieten |           | Anzahl der Messstellen | Beprobungsjahre | Anzahl Messwerte | Bestimmungsgrenze (µg/l) | Anzahl Messwerte >BG | Anteil Messwerte >BG (%) |
|-------------------------|--|-----------|------------------------|-----------------|------------------|--------------------------|----------------------|--------------------------|
|                         | Rhein  | Oberrhein |                        |                 |                  |                          |                      |                          |
| Cyanurchlorid           | Rhein  |           |                        | 2001            | 8                | 0,1                      | 0                    | 0,0                      |
| Dichlorbenzidine        | Rhein  |           |                        | 2001            | 24               | 5                        | 0                    | 0,0                      |
| 1,3-Dichlorpropan-2-ol  | Rhein  |           |                        | 2001            | 24               | 1                        | 0                    | 0,0                      |
| Diethylamin             | <b>Rhein</b>                                   |           |                        | 2001            | 24               | 0,15                     | 2                    | 8,3                      |
| Dimethylamin            | <b>Rhein</b>                                   |           |                        | 2001            | 24               | 0,1                      | 8                    | 33,3                     |
| Dichlordiisopropylether | Rhein  |           |                        | 2001            | 24               | 2                        | 0                    | 0,0                      |

Anmerkung Gewässer: Ohne Hervorhebung = Gewässer ohne Nachweis des betreffenden Parameters oberhalb der BG; **fett** = Gewässer, in denen der betreffende Parameter an einer oder mehreren Messstellen mit Einzelwerten oberhalb der BG nachgewiesen wurde; **fett** = Gewässer, in denen der betreffende Parameter an einer oder mehreren Messstellen mit mehr als 50 Prozent der Messwerte oberhalb der BG nachgewiesen wurde.

Die BG für TPPO liegt bei 0,04-2,6 µg/l, wobei TPPO stets oberhalb der BG nachweisbar war.

Mit Ausnahme von 1,3-Dichlorpropan-2-ol (BG 1 µg/l) beträgt die BG sonst maximal 0,5 µg/l.

- Nicht nachweisbar oberhalb der BG waren insgesamt 16 der 23 Parameter (BG in Klammern angeführt): p-Methylanisol (5 µg/l), Tetrahydrofuran (5-50 µg/l), Bis(Chlorpropyl)ether (1-50 µg/l), Bis(Chlorbutyl)ether (1-18 µg/l), Bis(Chlorpentyl)ether (11 µg/l), 1,4-Dioxan (320-2000 µg/l), Epichlorhydrin (0,5 µg/l), Vinylchlorid (0,1 µg/l), Benzidin (0,1 µg/l), Biphenyl (0,2 µg/l), Chloralhydrat (5 µg/l), 2-Chlorethanol (5 µg/l), Cyanurchlorid (0,1 µg/l), Dichlorbenzidine (5 µg/l), 1,3-Dichlorpropan-2-ol (1 µg/l) sowie Dichlordiisopropylether (2 µg/l).
- Geringfügig nachweisbar oberhalb der BG mit 2 von insgesamt 24 Messwerten in 2001 war **Diet-hylamin** (0,15 µg/l).
- Oft oder stets nachweisbar: Die übrigen sechs Parameter wiesen Konzentrationen oberhalb der BG bei 12 bis 89 Prozent der Messwerte auf. Dies betrifft (Prozentanteil der Werte >BG in Klammern) **Diaceton-L-Sorbose** (68%), **TPPO** (90%), **2-Chlorpyridin** (26%) **Clofibrinsäure** (12%), **Chlor-essigsäure** (rd. 92%), **Dimethylamid** (über 33%).

#### Im einzelnen:

**Diaceton-L-Sorbose** als industrielles Zwischenprodukt der Synthese von L-Ascorbinsäure (Vitamin C) wurde im Rhein (Meßstation Mainz, insgesamt) von 1989 bis 1997 untersucht (vgl. Tab. VI.12.2 und Gesamttabelle).<sup>7</sup> Es war mit Einzelwerten stets oberhalb der BG nachweisbar, mit mehr als 50 Prozent der Messwerte >BG 1989 bis 1994. Die Höchstkonzentration trat 1989 mit 5,56 µg/l auf, der höchste Mittelwert ebenfalls in diesem Jahr mit 2,57 µg/l. Die Konzentrationen gingen in den Folgejahren kontinuierlich zurück und fielen auf einen Mittelwert von 0,099 µg/l (1994) bzw. einen Maximalwert von 0,02 µg/l (1997). Die berechneten Frachten verminderten sich von ca. 222 kg/d 1989 auf 15 kg/d 1994 (letztes Jahr, für das eine Berechnung möglich war).

**Tab. VI. 12.2: Diaceton-L-Sorbose, Messstellen mit mindestens 50 Prozent der Messbefunde >BG und Frachtberechnung**

| Gewässer | Messstellen mit mind. 50% der Messbefunde >BG und Frachtberechnung | Beprobungszeitraum | Nachweisjahre | Konz.-Spanne (µg/l) |       |            | Mittelwert-Spanne (µg/l) |       | Fracht-Spanne mit <BG 0 (g/d) |          | Fracht-Spanne mit <BG 1/2 (g/d) |          |
|----------|--|--------------------|---------------|---------------------|-------|------------|--------------------------|-------|-------------------------------|----------|---------------------------------|----------|
|          |  |                    |               | Min                 | Max   | Max (Jahr) | Min                      | Max   | Min                           | Max      | Min                             | Max      |
| Rhein    | Meßstation Mainz, insgesamt  | 1989-1997          | 1989-1994     | <0,02               | 5,560 | 1989       | 0,099                    | 2,572 | 15007,015                     | 221513,4 | 15216,369                       | 221513,4 |

<sup>7</sup> Die Herstellung von Vitamin C wurde bei den beiden im Einzugsbereich des oberen Rhein gelegenen Hersteller-Betrieben 1994 eingestellt bzw. 1999 verfahrenstechnisch umgestellt, so dass keine Acetonierungsprodukte von Sorbose aus diesem Prozess mehr anfielen.

**Triphenylphosphinoxid (TPPO)** wurde nur im Rhein (Meßstation Mainz, Leitung 1) untersucht und war mit Ausnahme von 1993 in allen Prüffahren (1993-2003) mit mehr als 50 Prozent der Werte oberhalb der BG nachweisbar (Tab. VI.12.3 und Gesamttabelle). Höchstkonzentration (2,6 µg/l) und höchster Mittelwert (1,5 µg/l) fallen ins Jahr 1994 und gehen in den Folgejahren bis 2003 (Maximum: 0,47; Mittelwert: 0,29 µg/l) sukzessive zurück, was als Trend interpretiert werden kann. Berechnete Frachten: im Maximum (1994) rd. 181 kg/d, im Minimum 24 kg/d (2003).

**2-Chlorpyridin:** Ebenfalls nur im Rhein bei Mainz (Leitung 1) von 1994-2003 untersucht (vgl. Tab. VI.12.3 und Gesamttabelle). 1995-1998 und 2001-2003 sind die Jahre, in denen 2-Chlorpyridin mit Einzelwerten oder – 1996/1997 – mit mehr als 50 Prozent der Werte oberhalb der BG nachweisbar war. Die Mittelwerte liegen 1996/1997 bei 0,056-0,08 µg/l. Als Höchstwert wurden 1995 0,28 µg/l gemessen. Eine Tendaussage ist nicht möglich (zu wenige Mittelwerte), wobei die Maximalwerte bis 2003 (0,028 µg/l) bei Schwankungen per saldo zurückgehen. Frachtwerte konnten für 1996/1997 mit 4,6 bis 8,2 kg/d berechnet werden.

**Tab. VI. 12.3: TPPO (Triphenylphosphinoxid), 2-Chlorpyridin, Clofibrinsäure – Messstellen mit mindestens 50 Prozent der Messbefunde >BG und Frachtberechnung**

| Gewässer                            | Messstellen mit mind. 50% der Messbefunde >BG und Frachtberechnung | Beprobungszeitraum | Nachweis-Jahre | Konz.-Spanne (µg/l) |       |            | Mittelwert-Spanne (µg/l) |       | Fracht-Spanne mit <BG 0 (g/d) |          | Fracht-Spanne mit <BG 1/2 (g/d) |          |
|-------------------------------------|--|--------------------|----------------|---------------------|-------|------------|--------------------------|-------|-------------------------------|----------|---------------------------------|----------|
|                                     |  |                    |                | Min                 | Max   | Max (Jahr) | Min                      | Max   | Min                           | Max      | Min                             | Max      |
| <b>TPPO (Triphenylphosphinoxid)</b> |  |                    |                |                     |       |            |                          |       |                               |          |                                 |          |
| Rhein                               | Meßstation Mainz, Leitung 1  | 1993-2003          | 1994-2003      | <0,04               | 2,600 | 1994       | 0,211                    | 1,515 | 24215,8                       | 180660,4 | 24323,4                         | 180660,4 |
| <b>2-Chlorpyridin</b>               |  |                    |                |                     |       |            |                          |       |                               |          |                                 |          |
| Rhein                               | Meßstation Mainz, Leitung 1  | 1994-2003          | 1996-1997      | <0,02               | 0,280 | 1995       | 0,056                    | 0,080 | 4614,8                        | 8012,4   | 5512,7                          | 8244,4   |
| <b>Clofibrinsäure</b>               |  |                    |                |                     |       |            |                          |       |                               |          |                                 |          |
| Lahn                                | 147 Lahnstein  | 2000-2003          | 2000           | <0,03               | 0,093 | 2000       | 0,040                    | 0,040 | 78,8                          | 78,8     | 122,3                           | 122,3    |

**Clofibrinsäure** ist ein Arzneimittelrückstand, der über Kläranlagen in Oberflächengewässer eingetragen werden kann. Die Untersuchung erstreckte sich auf Rhein (Mainz, Leitung 1), Lahn (Lahnstein), Nahe (Grolsheim), Mosel (Palzem, Fankel und 153 Koblenz) sowie Saar (Kanzem) und Selz (Ingelheim), jeweils über vier Jahre von 2000-2003 (Tab. VI.12c und Gesamttabelle). Einzelnachweise oberhalb der BG von max. 0,06 µg/l betreffen alle sechs Gewässer und 7 der 8 Messstellen (Ausnahme: Mosel/Fankel). Die Höchstkonzentrationen an den einzelnen Messstellen liegen zwischen 0,041 (Mosel/Koblenz, 2002) und 0,093 (Lahn/Lahnstein, 2000), in einem Fall (Nahe/Grolsheim, 2003) bei 0,11 µg/l. Die 50%-Quote wird nur 2000 in der Lahn bei Lahnstein erreicht (Mittelwert: 0,04 µg/l). Die errechnete Fracht beträgt hier zwischen 79 und 122 g/d (Tab. VI.12.3).

Von den zwölf 2001 in Rhein, Nahe, Mosel und Saar an sechs Messstellen mit Stichproben (je vier Wert/Messstelle) untersuchten Parametern wurde Chloressigsäure überall gefunden (Tab. VI.12.4). Die Konzentrationsmittelwerte bewegen sich zwischen 0,16 (Rhein, Koblenz) und 1,2 µg/l (Selz); als Maximum wurde im abflussschwächsten der genannten Gewässer, der Selz, 2 µg/l bestimmt.

**Tab. VI.12.4: Chloressigsäure, Messstellen mit mindestens 50 Prozent der Messbefunde >BG ohne Frachtberechnung**

| Gewässer | Messstellen mit mind. 50 % der Messbefunde >BG ohne Frachtberechnung | Nachweis-Jahre | Konz.-Max (µg/l) | Mittelwert-Spanne (µg/l) |       |
|----------|--|----------------|------------------|--------------------------|-------|
|          |  |                |                  | Min                      | Max   |
| Rhein    | Meßstation Mainz, Leitung 1; Koblenz/Rhein (BFG)                     | 2001           | 0,4              | 0,163                    | 0,238 |
| Nahe     | 163 Grolsheim  | 2001           | 0,3              | 0,250                    | 0,250 |
| Mosel    | 154 Palzem; Koblenz/Mosel (BFG)                                      | 2001           | 1,3              | 0,500                    | 0,900 |
| Saar     | Kanzem   | 2001           | 2,0              | 1,175                    | 1,175 |

**Diethylamin** (vgl. Gesamttabelle) trat oberhalb der BG nur 2001 im Rhein mit je einem von vier Werten bei Mainz (0,74 µg/l) und Koblenz (0,29 mg/l) auf. Alle anderen Proben waren <BG.

Im Fall von **Dimethylamin** (Tab. VI.12.5) waren 8 der insgesamt 24 2001 gewonnenen Werte >BG. Dies betraf den Rhein (Mainz, Leitung 1, Mittelwert 0,13 µg/l und Koblenz, Maximum 0,1 µg/l), die Nahe bei Grolsheim (Maximum: 0,4 µg/l) und die Saar bei Kanzem (Maximum 0,13 µg/l).

**Tab. VI.12.5: Dimethylamin, Messstellen mit mindestens 50 Prozent der Messbefunde >BG ohne Frachtberechnung**

| Gewässer | Messstellen mit mind. 50 % der Messbefunde >BG ohne Frachtberechnung | Nachweis-Jahre | Konz.-Max (µg/l) | Mittelwert-Spanne (µg/l) |       |
|----------|--|----------------|------------------|--------------------------|-------|
|          |  |                |                  | Min                      | Max   |
| Rhein    | Meßstation Mainz, Leitung 1  | 2001           | 0,14             | 0,103                    | 0,103 |

### Sonstige organische Verbindungen: Zusammenfassung, Trend, Bewertung

Von den 23, regional und zeitlich in sehr unterschiedlichem Ausmaß untersuchten Parametern dieser Sammelgruppe konnten – bei z.T. sehr hoher BG – 16 Stoffe überhaupt nicht und ein Stoff nur in geringfügigem Maße oberhalb der BG nachgewiesen werden. Dagegen traten 6 Stoffe oft oder stets auf. Drei von ihnen wurden nur im Rhein bei Mainz untersucht (Diaceton-L-Sorbose, TPPO, 2-Chlorpyridin), die anderen in Rhein, Nahe, Mosel und Saar (Chloressigsäure, Dimethylamin) sowie außerdem in Lahn und Selz (Clofibrinsäure). Die Maximalwerte lagen zwischen 0,11 und 0,4 µg/l (Clofibrinsäure, 2-Chlorpyridin, Dimethylamin) bzw. zwischen 2 und 5,56 µg/l (Chloressigsäure, TPPO, Diaceton-L-Sorbose), die Mittelwerte, soweit sie gebildet werden konnten, für die erste Gruppe höchstens bei oder unterhalb von 0,1 µg/l, für die zweite Gruppe zwischen 1,2 und 2,57 µg/l.

Trend: Tendaussagen sind wegen sonst zu kurzer Beprobungszeiten nur für TPPO (1993-2003 untersucht) und für Diaceton-L-Sorbose (1989-1997 untersucht) möglich. In beiden Fällen gingen die Konzentrationen im Rhein bei Mainz kontinuierlich zurück.

Bewertung: Die Qualitätsnormen nach LWBÜVO (Jahresmittelwert als Bezug) betragen für Benzidin und Cyanurchlorid 0,1 µg/l, für Biphenyl 1 µg/l, für Vinylchlorid (Chlorethylen) 2 µg/l und für Epichlorhydrin, Chloralhydrat, Chloressigsäure, 2-Chlorethanol, Dichlorbenzidine, 1,3-Dichlorpropan-2-ol, Diethylamin, Dimethylamin sowie Dichlordiisopropylether 10 µg/l. Diese heute gültigen QN wurden bei den vorliegenden Messdaten nicht überschritten.

## 7 Pflanzenbehandlungs- und Schädlingsbekämpfungsmittel

### 7.1 Fungizide

#### 7.1.1 Überblick zur Stoffgruppe

##### Untersuchte Parameter und Gewässer

23 Fungizide wurden in insgesamt 22 Gewässern untersucht (vgl. Tab. VII.1.1). Dabei konzentrierte sich die Datenerhebung im wesentlichen auf

- die Selz (Ingelheim, 20 Parameter),
- den Rhein (Meßstation Mainz, Leitung 1, 10 Parameter),
- die Nahe bei Grolsheim (10 Parameter) und
- die Mosel (Fankel, 9 Parameter).

Alle 18 anderen in die Untersuchung einbezogenen Gewässer wurden nur auf ein bis zwei Parameter (Tebuconazol; Vinclozolin; Fenpropimorph) hin untersucht. Für 20 der 23 Parameter liegen Konzentrationswerte aus 1-4 Gewässern und von 1-4 Messstellen vor: drei wurden nur im Rhein, neun nur in der Selz untersucht, zwei in Rhein und Selz resp. Selz und Nahe, drei in Selz, Nahe und Mosel und drei weitere in Rhein, Selz, Nahe und Mosel.

Aus dem Rahmen fallen die übrigen drei breiter untersuchten Fungizide: Tebuconazol mit 9 Messstellen an sechs Gewässern, Vinclozolin mit 12 Messstellen an 9 Gewässern und Fenpropimorph mit 31 Messstellen an 19 Gewässern.

Längere Messreihen liegen von folgenden Probenahmestellen und für folgende Parameter vor:

- Messstation Mainz, Leitung 1: 10 Parameter für die sechs Jahre 1993-1998 (Propiconazol, Tebuconazol, Triadimenol, Penconazol, Triadimefon, Vinclozolin, Fenpropimorph, Metalaxyl, Oxadixyl und Dichlofluanid);
- Messstation Mainz insgesamt: Vinclozolin (10 Jahre von 1988-1997);
- Messstelle Selz/Ingelheim: Tebuconazol (7 Jahre, 1997-2003);
- Messstelle Wied/Neuwied-Irlich: Fenpropimorph mit orientierenden Daten für 6 Jahre (1991-1996).

Bei den Proben handelt es sich weitgehend (und an Rhein und Selz fast immer) um 14-d-Mischproben (Probenart 7, 84 Prozent, vgl. Tab. I.8). Die Probenahmen fanden mit wenigen Ausnahmen in den 1990er Jahren statt, vornehmlich in deren zweiter Hälfte bis zum Jahr 2000. Weiter zurück reichen die Vinclozolin-Untersuchungen (ab 1988). Für Tebuconazol wurden Daten bis 2003 erhoben (vgl. Tab. VII.1.1). Die Unterschiede bei Beprobungsdauer und Anzahl der einbezogenen Messstellen führen zu recht unterschiedlichen Messwertzahlen für die einzelnen Parameter. Für 11 der 23 Parameter sind 27-69 Messwerte verfügbar, für 12 Parameter 100-625 Werte.

Die Reihenfolge der Parameter in Tab. VII.1.1 folgt ihrer Zugehörigkeit zu Wirkstoffgruppen.

Tab. VII.1.1: Auswertung PBSM – Parametergruppe 13 Fungizide

| Parameter     | Untersuchte Gewässer nach Bearbeitungsgebieten |   |  |                               | Anzahl der Messstellen | Beprobungsjahre | Anzahl Messwerte | Bestimmungsgrenze (µg/l) | Anzahl Messwerte >BG | Anteil Messwerte >BG (%) |
|---------------|--|---|--|-------------------------------|------------------------|-----------------|------------------|--------------------------|----------------------|--------------------------|
|               | Rhein  | Oberrhein   | Mittelrhein                                  | Mosel/ Saar                   |                        |                 |                  |                          |                      |                          |
| Flusilazol    |  | Selz  |  |                               | 1                      | 1999-2000       | 27               | 0,03                     | 0                    | 0,0                      |
| Propiconazol  | Rhein  | <b>Selz</b>   | Nahe   | Mosel                         | 4                      | 1993-1998       | 200              | 0,03-0,1                 | 6                    | 3,0                      |
| Tebuconazol   | Rhein  | <b>Selz</b>   | Lahn, <b>Nahe</b>                            | <b>Mosel</b> , Saar           | 9                      | 1993-2003       | 625              | 0,03-0,05                | 170                  | 27,2                     |
| Triadimenol   | Rhein  |   |  |                               | 1                      | 1993-1998       | 125              | 0,05                     | 0                    | 0,0                      |
| Penconazol    | Rhein  | <b>Selz</b>   |  |                               | 2                      | 1993-1998       | 158              | 0,03-0,1                 | 1                    | 0,6                      |
| Triadimefon   | Rhein  |   |  |                               | 1                      | 1993-1998       | 125              | 0,05                     | 0                    | 0,0                      |
| Epoxiconazol  |  | <b>Selz</b>   | Nahe   | Mosel                         | 3                      | 1996-1998; 2000 | 125              | 0,03                     | 2                    | 1,6                      |
| Difenoconazol |  | Selz  |  |                               | 1                      | 1999-2000       | 52               | 0,03                     | 0                    | 0,0                      |
| Prochloraz    |  | Selz  | Nahe   |                               | 2                      | 1996-1998       | 49               | 0,03-0,05                | 0                    | 0,0                      |
| Vinclozolin   | Rhein  | Selz, Wies-Lauter   | Wied, Nahe                                   | Mosel, <b>Schwarzbach</b>     | 12                     | 1988-1998       | 369              | 0,02-0,061               | 2                    | 0,5                      |
| Iprodion      |  | <b>Selz</b>   | <b>Nahe</b>                                  | <b>Mosel</b>                  | 3                      | 1996-1998       | 100              | 0,03-0,05                | 20                   | 20,0                     |
| Fenpropimorph | Rhein  | <b>Selz</b> , Altrheingraben/ Meerwasser, Seegraben, Seebach, Isenach/Altrheinkanal, Isenach-Zuläufe, Wies-Lauter | Wied, Ahr, Nette, Nahe, Wiesbach, Guldenbach | Mosel, Kyll, Our, Schwarzbach | 31                     | 1990-1998       | 374              | 0,02-0,6                 | 1                    | 0,3                      |
| Dimethomorph  |  | <b>Selz</b>   |  |                               | 1                      | 1999-2000       | 52               | 0,03-0,05                | 26                   | 50,0                     |

| Parameter                    | Untersuchte Gewässer nach Bearbeitungsgebieten |             |             |             | Anzahl der Messstellen | Beprobungsjahre | Anzahl Messwerte | Bestimmungsgrenze (µg/l) | Anzahl Messwerte >BG | Anteil Messwerte >BG (%) |
|------------------------------|--|-------------|-------------|-------------|------------------------|-----------------|------------------|--------------------------|----------------------|--------------------------|
|                              | Rhein  | Oberrhein   | Mittelrhein | Mosel/ Saar |                        |                 |                  |                          |                      |                          |
| Fenpropridin                 |  | <b>Selz</b> | Nahe        | Mosel       | 3                      | 1996-1998       | 69               | 0,03-0,05                | 4                    | 5,8                      |
| Spiroxamine                  |  | Selz        |             |             | 1                      | 1999-2000       | 27               | 0,03                     | 0                    | 0,0                      |
| Metalaxyl                    | Rhein  | <b>Selz</b> | Nahe        | Mosel       | 4                      | 1993-1998       | 225              | 0,03-0,05                | 1                    | 0,4                      |
| Oxadixyl                     | Rhein  |             |             |             | 1                      | 1993-1998       | 125              | 0,05                     | 0                    | 0,0                      |
| Pyrifenox                    |  | <b>Selz</b> |             |             | 1                      | 1999-2000       | 52               | 0,03-0,05                | 3                    | 5,8                      |
| Dichlofluanid                | Rhein  | Selz        | Nahe        | Mosel       | 4                      | 1993-1998       | 194              | 0,03-0,1                 | 0                    | 0,0                      |
| Azoxystrobin                 |  | <b>Selz</b> |             |             | 1                      | 1997-1998; 2000 | 58               | 0,03-0,05                | 1                    | 1,7                      |
| Kresoxim-methyl              |  | Selz        |             |             | 1                      | 1997-1998       | 33               | 0,03                     | 0                    | 0,0                      |
| Kresoximsäure (Abbauprodukt) |  | <b>Selz</b> |             |             | 1                      | 1999-2000       | 52               | 0,03-0,05                | 21                   | 40,4                     |
| Quinoxyfen                   |  | <b>Selz</b> |             |             | 1                      | 1999-2000       | 52               | 0,03-0,05                | 2                    | 3,8                      |

Anmerkung Gewässer: Ohne Hervorhebung = Gewässer ohne Nachweis des betreffenden Parameters oberhalb der BG; **fett** = Gewässer, in denen der betreffende Parameter an einer oder mehreren Messstellen mit Einzelwerten oberhalb der BG nachgewiesen wurde; **fett** = Gewässer, in denen der betreffende Parameter an einer oder mehreren Messstellen mit mehr als 50 Prozent der Messwerte oberhalb der BG nachgewiesen wurde.

## Ergebnisse im Überblick

Die Bestimmungsgrenzen für die einzelnen Fungizide bewegten sich i.d.R. zwischen 0,02 und 0,1 µg/l. Bei Fenpropimorph reichte die BG bis zu 0,6 µg/l.

- Nicht nachweisbar oberhalb der BG: In diese Kategorie fallen 9 Parameter, und zwar Flusilazol, Triadimenol, Triadimefon, Difenoconazol, Prochloraz, Spiroxamine, Oxadixyl, Dichlofluanid und Kresoxim-methyl. Aber: Kresoximsäure als Abbauprodukt von Kresoxim-methyl war häufig nachweisbar.
- Nur in geringfügigem Maße nachweisbar: Mit jeweils weniger als 6 Prozent der Messwerte >BG konnten 10 der 23 Parameter nachgewiesen werden. Dies waren Propiconazol, Penconazol, Epoxiconazol, Vinclozolin, Fenpropimorph (das der Gewässerzahl nach am intensivsten untersuchte Fungizid), Fenpropidin, Metalaxyl, Pyrifenox, Azoxystrobin und Quinoxifen. Bei diesen geringfügig nachgewiesenen Fungiziden wurden nur Einzelwerte oberhalb der BG registriert und die 50%-Quote nirgendwo erfüllt. Einzelwerte >0,1 µg/l ergaben sich für Propiconazol (Selz/Ingelheim 1997, 0,11 µg/l); Vinclozolin (Sieg/Hamm 1995, 0,23 µg/l); Fenpropimorph (Selz/Ingelheim 1997, 0,2 µg/l); Fenpropidin (Selz/Ingelheim 1997, 0,14 µg/l).
- Häufig nachweisbar mit 20-50 Prozent der Messwerte oberhalb der BG waren vier Parameter:
  - **Tebuconazol** (27,2 Prozent der Messwerte >BG);
  - **Iprodion** (20,0 Prozent der Messwerte >BG);
  - **Dimethomorph** (50,0 Prozent der Messwerte >BG);
  - **Kresoximsäure** (Abbauprodukt von Kresoxim-methyl; 40,4 Prozent der Messwerte >BG).

**Tebuconazol, Dimethomorph und Kresoximsäure** überschritten in der Selz bei Ingelheim in allen Untersuchungsjahren (Tebuconazol, Dimethomorph) bzw. in einem von zwei Untersuchungsjahren (Kresoximsäure) die 50%-Quote, so dass auch Frachten bestimmt werden konnten.

**Tab. VII.1.2: Nachweisbare Fungizide nach Wirkstoffgruppen**

| Wirkstoffgruppe                  | Anzahl der untersuchten Parameter |               | davon nachweisbar | darunter mit Überschreitung der 50%-Quote an mindestens einer Messstelle |
|----------------------------------|-----------------------------------|---------------|-------------------|--|
|                                  | Wirkstoffe                        | Abbauprodukte |                   |  |
| Azole/Triazolderivate            | 8                                 | -             | 4                 | 1  |
| Azole/Imidazolderivate           | 1                                 | -             | -                 | -  |
| Dicarboximide                    | 2                                 | -             | 2                 | -  |
| Morpholine und Analoge           | 4                                 | -             | 3                 | 1  |
| Phenylamide                      | 2                                 | -             | 1                 | -  |
| Pyridinverbindungen              | 1                                 | -             | 1                 | -  |
| N-Trihalomethylthio-Verbindungen | 1                                 | -             | -                 | -  |
| Strobilurine                     | 2                                 | 1             | 2                 | 1  |
| Chinolinderivate                 | 1                                 | -             | 1                 | -  |
| Insgesamt                        | 22                                | 1             | 14                | 3  |

Zusammengefasst: Von 23 untersuchten Parametern (22 Wirkstoffe und 1 Abbauprodukt) waren 9 Parameter nicht nachweisbar und 14 Parameter nachweisbar. Von den 14 nachweisbaren Parametern überschritten drei an einer Messstelle die 50%-Quote. In Tab. VII.1.2 wird dieses Ergebnis nach Wirkstoffgruppen aufgegliedert.

### Stoffnachweise nach Gewässern

Insgesamt wurden 22 Gewässer auf Fungizide untersucht (vgl. Tab. VII.1.1).

- Ohne Nachweis oberhalb der jeweiligen BG blieben 18 Gewässer (in Klammern: Anzahl der untersuchten Parameter): Rhein (10); Altrheingraben/Meerwasser, Seegraben, Seebach, Isenach/Altrheinkanal, Isenach-Zuläufe (jeweils 1); Wies-Lauter (2); Wied (2); Lahn, Ahr, Nette, Wiesbach, Guldenbach, Kyll, Our, Saar (jeweils 1); Schwarzbach, Nister (jeweils 2).
- Einzelfunde oberhalb der BG traten in 4 Gewässern auf (zusammengefasst in Tab. VII.1.3): In der Selz wurden 13 Fungizide mehr oder weniger häufig nachgewiesen, in Nahe und Mosel jeweils 2 und in der Sieg 1 Parameter.
- Messstellen mit mehr als 50 Prozent der Werte >BG: In der Selz bei Ingelheim überschritten drei Parameter (Tebuconazol, Dimethomorph und Kresoximsäure) die 50%-Quote.

Tab. VII.1.3: Fungizide – Stoffnachweise nach Gewässern

| Gewässer | Anzahl der untersuchten Parameter | Anzahl Parameter                  |                             |   |
|----------|-----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------|---|
|          |                                   | nicht nachweisbar oberhalb der BG | nachweisbar oberhalb der BG | mit mehr als 50% der Messwerte >BG an mindestens einer Messstelle |
| Selz     | 20                                | 7                                 | 13                          | 3   |
| Nahe     | 10                                | 8                                 | 2                           | -   |
| Mosel    | 9                                 | 7                                 | 2                           | -   |
| Sieg     | 2                                 | 1                                 | 1                           | -   |

### 7.1.2 Erhöhte Stoffkonzentrationen und Frachten

Im folgenden wird näher auf die vier häufig nachweisbaren Parameter Tebuconazol, Dimethomorph und Kresoximsäure sowie Iprodion eingegangen<sup>1</sup>. Bei den ersten drei wurde die 50%-Quote in der Selz bei Ingelheim überschritten (vgl. Tab. VII.1.4).

#### • Tebuconazol (1-[4-Chlorphenyl]-4,4-dimethyl-3-[1,2,4]triazol-1-ylmethyl-pentan-3-ol)

Tebuconazol ist ein Triazolderivat. Es hat systemische Wirkung und wird sowohl vorbeugend wie nach Pilzbefall eingesetzt (protektiv, kurativ, eradikativ). Es wirkt gegen zahlreiche pilzliche Krankheitserreger in unterschiedlichen Kulturen in Ackerbau, Wein- und Obstbau. Tebuconazol wurde in der Bundesrepublik 1989 zugelassen.

Zu Tebuconazol sind insgesamt 625 Messwerten aus den Jahren 1993-2003 von 9 Entnahmestellen an Rhein (Meßstation Mainz, Leitung 1), Lahn (Lahnstein), Nahe (Grolsheim), Mosel (Palzem, Det-

<sup>1</sup> Chemische Konstitution der Wirkstoffe nach IVA 2000, Anwendungsbereiche nach BBA/BVL für 1998 und Perkow/Ploss 1993, Zulassungsdaten nach Angaben des BVL (vgl. auch Kap. 4.2, Tab. IV.5).

zem, Fankel und 153 Koblenz), Saar (Kanzem) und Selz (Ingelheim) verfügbar. Mehr als ein Viertel der Messwerte lag oberhalb der BG (0,03-0,05 µg/l). 1997-2003 waren in der Selz (Ingelheim) regelmäßig über 50 Prozent der Messwerte >BG. Die Konzentrationen (vgl. Tab. VII.1.4 und Gesamttabelle) erreichten dort im Mittel Werte zwischen 0,075 und 0,53 µg/l (höchster Mittelwert 1998). Die jährlichen Höchstwerte reichten in der Selz von 0,18 (2003) bis 4,7 µg/l (2001), in der Nahe (Grolsheim) von 0,07 (1996 und 2002) bis 0,34 µg/l (2002). In der Mosel bei Fankel war Tebuconazol nur 1996 (0,03-0,05 µg/l) bestimmbar.

Die für Tebuconazol in der Selz bei Ingelheim berechneten Frachten liegen in einem Korridor von 2,6-19,3 g/d.

Trend: In der Selz verminderten sich die Tebuconazol-Konzentrationen (Mittelwerte, 90-Perzentilwerte und Maxima) zwischen 1997 und 2003 bei ausgeprägten Schwankungen (vgl. Gesamttabelle: höchster Mittelwert 1998 mit 0,530 µg/l, niedrigster Mittelwert 2003 mit 0,075 µg/l).

**Tab. VII.1.4: Tebuconazol, Dimethomorph, Kresoximsäure – Messstellen mit mindestens 50 Prozent der Messbefunde >BG und Frachtberechnung**

| Gewässer      | Messstellen mit mind. 50% der Messbefunde >BG und Frachtberechnung | Beprobungszeitraum | Nachweis-Jahre | Konz.-Spanne (µg/l) |       |            | Mittelwert-Spanne (µg/l) |       | Fracht-Spanne mit <BG 0 (g/d) |      | Fracht-Spanne mit <BG 1/2 (g/d) |      |
|---------------|--|--------------------|----------------|---------------------|-------|------------|--------------------------|-------|-------------------------------|------|---------------------------------|------|
|               |  |                    |                | Min                 | Max   | Max-(Jahr) | Min                      | Max   | Min                           | Max  | Min                             | Max  |
| Tebuconazol   |  |                    |                |                     |       |            |                          |       |                               |      |                                 |      |
| Selz          | Ingelheim  | 1997-2003          | 1997-2003      | <0,03               | 4,700 | 2001       | 0,075                    | 0,530 | 2,6                           | 15,5 | 3,6                             | 15,5 |
| Dimethomorph  |  |                    |                |                     |       |            |                          |       |                               |      |                                 |      |
| Selz          | Ingelheim  | 1999-2000          | 1999-2000      | <0,03               | 0,680 | 2000       | 0,119                    | 0,128 | 3,7                           | 5,1  | 4,3                             | 5,7  |
| Kresoximsäure |  |                    |                |                     |       |            |                          |       |                               |      |                                 |      |
| Selz          | Ingelheim  | 1999-2000          | 1999           | <0,03               | 0,560 | 1999       | 0,139                    | 0,139 | 4,7                           | 4,7  | 5,4                             | 5,4  |

• **Dimethomorph (E,Z)-4-[3-(4-Chlorphenyl)-3-(3,4-dimethoxyphenyl)acryloyl]morpholin**

Dimethomorph (Zulassung seit 1993) gehört zur Gruppe der Morpholine (systemisch wirksame Fungizide vorrangig gegen Mehltau und Rostpilze). Einsatzbereiche sind Ackerbau (z.B. Krautfäule bei Kartoffeln), Weinbau und Gemüseanbau.

Dimethomorph wurde nur 1999 und 2000 in der Selz bei Ingelheim untersucht. In beiden Jahren lagen gerade 50 Prozent der Messwerte oberhalb der BG. Die Konzentrationen erreichten im Mittel etwas über 0,1 µg/l, im Maximum knapp 0,7 µg/l (Tab. VII.1.4 und Gesamttabelle). Die Frachten berechneten sich auf 3,7-5,7 g/d. Eine Trendaussage ist wegen der zu kurzen Beprobungsdauer nicht möglich.

- **Kresoximsäure**

Kresoxim-methyl<sup>2</sup> (Zulassung seit 1996) ist ein systemisches Fungizid mit breitem Wirkungsspektrum aus der Gruppe der Strobilurine. Es kann im Ackerbau (Kartoffeln, Zuckerrüben, Getreide), im Wein-, Obst- und Gemüsebau u.a. gegen echten Mehltau eingesetzt werden.

Während Kresoxim-methyl als Muttersubstanz nicht nachgewiesen wurde, fand sich dessen demethyliertes Abbauprodukt Kresoximsäure in beiden Untersuchungsjahren in der Selz bei Ingelheim mit bis zu 0,73 µg/l (2000). 1999 wurde die 50%-Quote erreicht (Tab. VII.1.4). Der Mittelwert lag bei 0,14, das Maximum bei annähernd 0,6 µg/l.

- **Iprodion (3-[3,5-Dichlorphenyl]-N-isopropyl-2,4-dioxoimidazolidin-1-carboxamid)**

Iprodion (Erstzulassung 1976) ist ein nicht systemisch wirkendes Kontaktfungizid insbesondere gegen den Grauschimmel *Botrytis cinerea* im Gemüse-, Erbeer-, Wein- und Zierpflanzenbau sowie im Obstbau.

Iprodion wurde 1996/1997 in Nahe und Mosel, 1997/98 in der Selz untersucht und trat mit Einzelwerten oberhalb der BG von 0,03-0,05 µg/l auf (20 Prozent der Proben). Die 50%-Quote wurde nirgendwo erreicht. Höchstkonzentration 0,08 µg/l (Mosel bei Fankel 1996; Selz/Ingelheim 1997).

### 7.1.3 Fungizide: Zusammenfassung, Trend, Bewertung

Zusammenfassung: Von 23 in den 1990er Jahren vornehmlich in Rhein, Selz, Nahe und Mosel untersuchten Fungiziden konnten neun Stoffe überhaupt nicht und weitere zehn nur in geringfügigem Maße nachgewiesen werden. Betroffene Gewässer waren Selz, Nahe, Mosel und Sieg; in den restlichen 18 Gewässern konnten keine Fungizide oberhalb der BG nachgewiesen werden. Häufiger nachweisbar waren Tebuconazol, Iprodion, Dimethomorph und Kresoximsäure als Abbauprodukt von Kresoxim-methyl. Die 50%-Quote wurde von dreien dieser Stoffe (Ausnahme Iprodion) in der Selz bei Ingelheim regelmäßig oder zeitweilig überschritten. Die Mittelwerte lagen im Maximum bei 0,53 µg/l (Tebuconazol), sonst wenig über 0,1 µg/l, die Höchstkonzentrationen bei 4,7 für Tebuconazol und 0,6-0,7 µg/l für die beiden anderen Stoffe.

Trend: Trendaussagen sind i.d.R. wegen zu kurzer Beprobungsdauer nicht möglich. Die Tebuconazol-Werte in der Selz bei Ingelheim sind – unter Schwankungen – von 1997-2003 rückläufig.

Bewertung: Zielvorgaben liegen für die genannten Fungizide nicht vor.

## 7.2 Herbizide

### 7.2.1 Überblick zur Stoffgruppe

#### Untersuchte Parameter und Gewässer

Mit 73 Parametern und rd. 20 Prozent der Werte stellen die Herbizide die größte Stoffgruppe des gesamten Datenkollektivs dar (vgl. Tab. VII.2.1). Der Anteil der oberhalb der BG nachweisbaren Konzentrationswerte (22,3 Prozent) ist überdurchschnittlich groß (Anteil bei allen 122.323 Werten: 14,5

<sup>2</sup> (E)-Methyl-2-methoxyimino-2-[2-(o-tolyloxymethyl)phenyl]acetat

Prozent). In die Untersuchung wurden insgesamt 24 Gewässer mit maximal 42 Messstellen einbezogen.

Wegen der Größe der Stoffgruppe werden in Übersicht VII.2.1 einige Struktur-Angaben (Messstellen, Gewässer, Untersuchungszeiten, intensiver untersuchte Stoffe mit mehr als 500 Messwerten) vorangestellt.

#### Übersicht VII.2.1: Untersuchte Herbizide nach Anzahl der Messstellen und Gewässer

| Messstellen | Parameter | Gewässer | Gewässer (nach Anzahl der Parameter)   |
|-------------|-----------|----------|--|
| 1           | 29        | 1        | Rhein (15), Selz (13), Nahe (1)  |
| 2           | 3         | 2        | Selz/Nahe (3)  |
| 3           | 5         | 3        | Selz/Nahe/Mosel (3); Rhein/Lahn/Nahe (1); Rhein/Mosel/Saar (1)   |
| 4           | 5         | 4        | Rhein/Selz/Nahe/Mosel  |
| 5           | 3         | 4        | Rhein/Selz/Nahe/Mosel  |
| 6           | 2         | 3, 5     | Nahe/Mosel/Saar (1); Rhein/Selz/Nahe/Mosel/Saar (1)  |
| 7           | 2         | 4        | Rhein/Selz/Mosel/Saar  |
| 9           | 1         | 5        | Rhein/Selz/Nahe/Mosel/Saar   |
| 10          | 2         | 6        | Rhein/Selz/Lahn/Nahe/Mosel/Saar  |
| 11          | 2         | 5, 8     | Rhein/Selz/Lahn/Nahe/Mosel/Saar (1); Rhein/Isenach-Altrheinkanal/ Isenach-Zuläufe/Wies-Lauter/Wied/Schwarzbach/ Sieg/Nister (1)  |
| 13          | 1         | 9        | Rhein/Selz/Wies-Lauter/Wied/Mosel/Saar/Schwarzbach/Sieg/Nister   |
| 16          | 1         | 9        | Rhein/Selz/Lahn/Nahe/Mosel/Lieser/Kyll/Sauer/Saar  |
| 17          | 5         | 9, 12    | Rhein/Selz/Lahn/Nahe/Mosel/Lieser/Kyll/Sauer/Saar (4); Rhein/Selz/Wies-Lauter/Wies/Mosel/Lieser, Kyll/Sauer/Saar/Schwarzbach/Sieg/ Nister (1)  |
| 19          | 2         | 10       | Rhein/Selz/Lahn/Nahe/Wiesbach/Mosel/Lieser/Kyll/Sauer/Saar   |
| 28          | 1         | 18       | Rhein/Altrheingraben-Meerwasser/Seegraben/Seebach/Isenach-Altrheinkanal/ Isenach-Zuläufe/Wies-Lauter/Wied/Lahn/Ahr/Nette/Wiesbach/ Guldenbach-Zuläufe/Kyll/Our/Schwarzbach/Sieg/Nister                                       |
| 30          | 1         | 19       | Rhein/Altrheingraben-Meerwasser/Seegraben/Seebach/Isenach-Altrheinkanal/ Isenach-Zuläufe/Wies-Lauter/Wied/Lahn/Ahr/Nette/Nahe/Wiesbach/ Guldenbach-Zuläufe/Kyll/Our/Schwarzbach/Sieg/Nister                                  |
| 31          | 1         | 19       | Rhein/Selz/Altrheingraben-Meerwasser/Seegraben/Seebach/Isenach-Altrheinkanal/Isenach-Zuläufe/Wies-Lauter/Wied/Lahn/Ahr/Nette/Nahe/ Wiesbach/Guldenbach-Zuläufe/Kyll/Our/Schwarzbach/Sieg/Nister                              |
| 38          | 2         | 23, 24   | (Rhein/)Selz/Altrheingraben-Meerwasser/Seegraben/Seebach/Isenach-Altrheinkanal/Isenach-Zuläufe/Wies-Lauter/Wied/Lahn/Ahr/Nette/ Nahe/ Wiesbach/Guldenbach-Zuläufe/Mosel/Lieser/Kyll/Our/Sauer/Saar/ Schwarzbach/ Sieg/Nister |
| 39          | 1         | 23       | Rhein/Altrheingraben-Meerwasser/Seegraben/Seebach/Isenach-Altrheinkanal/Isenach-Zuläufe/Wies-Lauter/Wied/Lahn/Ahr/Nette/Nahe/ Wiesbach/Guldenbach-Zuläufe/Mosel/Lieser/Kyll/Our/Sauer/Saar/Schwarzbach/ Sieg/Nister          |
| 41          | 1         | 24       | Rhein/Selz/Altrheingraben-Meerwasser/Seegraben/Seebach/Isenach-Altrheinkanal/Isenach-Zuläufe/Wies-Lauter/Wied/Lahn/Ahr/Nette/Nahe/ Wiesbach/Guldenbach-Zuläufe/Mosel/Lieser/Kyll/Our/Sauer/Saar/ Schwarzbach/ Sieg/Nister    |
| 42          | 3         | 24       | Rhein/Selz/Altrheingraben-Meerwasser/Seegraben/Seebach/Isenach-Altrheinkanal/Isenach-Zuläufe/Wies-Lauter/Wied/Lahn/Ahr/Nette/Nahe/ Wiesbach/Guldenbach-Zuläufe/Mosel/Lieser/Kyll/Our/Sauer/Saar/ Schwarzbach/ Sieg/Nister    |

Gruppiert man die in Übersicht VII.2.1 erfassten 73 Herbizid-Parameter nach Anzahl der Messstellen und untersuchten Gewässer, so ergeben sich vier Hauptgruppen:

- **29 Parameter** wurden nur in einem Gewässer und an nur einer Messstelle untersucht, davon 15 im Rhein bei Mainz und 13 in der Selz (Ingelheim) sowie ein Stoff in der Nahe (Grolsheim). Der Zeitrahmen<sup>3</sup>, in den die Beprobungen fielen, reicht hier von 1 bis 6 Jahre (14 der 29 Parameter wurden zwischen 1993 und 1998 untersucht).
- **Bei 26 Parametern** waren es 2-13 Messstellen und zwischen 2 und 9 Gewässern. Hier handelt es sich zumeist um Rhein, Selz, Nahe, Mosel und Saar, ferner die Lahn und eine Reihe kleinere Gewässer. Der Zeitrahmen reicht von 1 bis 14 Jahre (die Daten für 6 Parameter stammen aus 7, für 4 Parameter aus 10 Jahren).
- **Für 8 Parameter** wurden an 16-19 Messstellen in 9-12 Gewässern (Rhein, Selz, Lahn, Nahe, Mosel, Lieser, Kyll, Sauer und Saar sowie wenige andere) Konzentrationen bestimmt, wobei der Zeitrahmen hier 4 mal 11 Jahre und vier mal 16 Jahre beträgt.
- **Für weitere 10 Parameter** liegen Daten von zwischen 28 und 42 Messstellen an 18-24 Gewässern vor. Die letztgenannte Gruppe unterscheidet sich von den vorhergehenden deutlich, da hier neben Rhein, Lahn, Kyll und Our zumeist Gewässer aus den Bearbeitungsgebieten Ober- und Mittelrhein untersucht wurden, die in den anderen samples nicht enthalten waren (vgl. Tab. VII.2.1). Zeitrahmen: 8 bis 16 Jahre, darunter vier mal 14 und 3 mal 16 Jahre.

Die an einer größeren Zahl von Messstellen erfassten Parameter wurden meist auch über längere Zeiträume analysiert als jene, für die nur an einer oder wenigen Messstellen Proben genommen wurden.

#### Übersicht VII.2.2: Untersuchte Herbizide (Parameter-Zahlen) nach Jahren (Zeitraumen)

| Zeitraumen (Jahre) | Anzahl Parameter | Jahre   |
|--------------------|------------------|---|
| 14-16              | 14               | 1988-2003; 1989-2003; 1990-2003   |
| 10-11              | 10               | 1993-2003; 1994-2003  |
| 7-9                | 11               | 1990-1998; 1991-1998; 1993-1999; 1993-2000; 1993-1998+2000; 1997-2003; 1988-1989+1996-2000. |
| 5-6                | 20               | 1993-1998; 1994-1998; 1996-2000   |
| 1-3                | 18               | 1996-1997; 1996-1998; 1997; 1999-2000; 2000; 2001   |

Gliedert man die untersuchten Parameter nach dem Zeitrahmen, innerhalb dessen die Daten gewonnen wurden (Übersicht VII.2.2) – so stehen sich hier gegenüber:

- 24 längerfristig beprobte Parameter (10 und mehr Jahre), bei denen der Zeitrahmen durchgehend vom Ende der 1980er Jahre bis 2003 reicht;
- 31 mittelfristig beprobte Parameter (5-9 Jahre), deren Untersuchung in den Zeitraum von 1990 bis 2000, bei zwei Parametern bis 2003, fällt;

<sup>3</sup> Vgl. Angaben in Tab. VII.2.1, Beprobungsjahre. Auch hier gilt die Einschränkung, dass die Angabe der Jahresspannen nicht bedeutet, dass die Parameter an jeder der Messstellen kontinuierlich während der genannten Jahre gemessen wurden, sondern nur, dass die Messungen in diesen Zeiträumen fielen.

- 18 nur kurzfristig beprobte Parameter (1-3 Jahre, darunter bei 10 Parametern nur ein Jahr) mit Probenahmen aus der zweiten Hälfte der 1990er Jahre bis 2001.

Unter die 19 intensiv untersuchten Parameter mit mehr als 500 Messwerten (Übersicht VII.2.3) fallen bis auf vier alle der 23 Parameter mit mehr als 10 Messstellen<sup>4</sup> sowie alle in einem Zeitrahmen von 14-16 Jahren untersuchten Parameter. Dazu kommt die Hälfte der Parameter mit einem Zeitrahmen von 10-11 Jahren (vgl. Übers. VII.2.2). Überdurchschnittlich viele Werte liegen also vor für die Stoffe, die während eines längeren Zeitraums und zugleich an einer größeren Zahl von Messstellen (und Gewässern) untersucht wurden. Für alle liegen von einer Reihe von Messstellen durchgehende Messreihen meist ab 1993 bis 2003 vor.

### Übersicht VII.2.3: Herbizid-Parameter mit mehr als 500 Messwerten

| Parameter                            | Anzahl Messstellen | Zeitraumen (Jahre) | Wertezahl | Anzahl Messwerte >BG (%) |
|--------------------------------------|--------------------|--------------------|-----------|--------------------------|
| Isoproturon                          | 19                 | 1993-2003          | 1998      | 38,1                     |
| Diuron                               | 19                 | 1993-2003          | 1990      | 43,5                     |
| Metazachlor                          | 41                 | 1988-2003          | 1929      | 5,7                      |
| Atrazin                              | 42                 | 1988-2003          | 1915      | 69,7                     |
| Simazin                              | 42                 | 1990-2003          | 1849      | 39,2                     |
| Desethylatrazin (Abbauprodukt)       | 42                 | 1990-2003          | 1834      | 44,5                     |
| MCPA                                 | 17                 | 1988-2003          | 1785      | 18,2                     |
| Mecoprop (MCP)                       | 17                 | 1988-2003          | 1784      | 36,3                     |
| 2,4-D (2,4-Dichlorphenoxyessigsäure) | 17                 | 1988-2003          | 1781      | 7,0                      |
| Dichlorprop                          | 17                 | 1988-2003          | 1772      | 24,4                     |
| Terbutylazin                         | 38                 | 1990-2003          | 1537      | 17,6                     |
| Chlortoluron                         | 16                 | 1993-2003          | 1508      | 15,5                     |
| Bentazon                             | 11                 | 1988-2003          | 1334      | 31,4                     |
| Metolachlor                          | 39                 | 1988-2003          | 1130      | 4,2                      |
| Trifluralin                          | 17                 | 1993-2003          | 1072      | 3,1                      |
| Desisopropylatrazin (Abbauprodukt)   | 38                 | 1990-2003          | 1021      | 7,9                      |
| i-Chloridazon (iso-Chloridazon)      | 31                 | 1990-2003          | 699       | 22,9                     |
| AIPA (Abbauprodukt)                  | 13                 | 1989; 1991-2003    | 669       | 12,4                     |
| 2,4,5-T                              | 10                 | 1994-2003          | 629       | 0,5                      |

Probenarten: Der Anteil der 14-d-Mischproben (Probenart 7) macht gut 60 Prozent aus; bei den restlichen Proben handelt es sich fast ausnahmslos um Stichproben (37 Prozent; vgl. Tab. I.8).

Die Details zu den einzelnen Parametern müssen auch hier der Tab. VII.2.1 und, bezogen auf die einzelnen Messstellen, der Gesamttabelle entnommen werden.

<sup>4</sup> Die übrigen vier Parameter mit 10 und mehr Messstellen sind (in Klammern: Messstellen/Werte): Linuron (10/474), Propazin (30/307), Prometryn (28/256) und Cyanazin (11/158).

Tab. VII.2.1: Auswertung PBSM – Parametergruppe 14 Herbizide

| Parameter                                  | Untersuchte Gewässer nach Bearbeitungsgebieten |           |             | Anzahl der Messstellen | Beprobungsjahre | Anzahl Messwerte | Bestimmungsgrenze (µg/l) | Anzahl Messwerte >BG | Anteil Messwerte >BG (%) |
|--|--|-----------|-------------|------------------------|-----------------|------------------|--------------------------|----------------------|--------------------------|
|  | Rhein  | Oberrhein | Mittelrhein |                        |                 |                  |                          |                      |                          |
| Haloxifop                                  |  | Selz      |             | 1                      | 2000            | 25               | 0,03-0,05                | 3                    | 12,0                     |
| Fenoprop                                   | Rhein  |           |             | 1                      | 1994-1998       | 110              | 0,05                     | 0                    | 0,0                      |
| Dichlorprop                                | Rhein  | Selz      | Lahn, Nahe  | 17                     | 1988-2003       | 1772             | 0,016-0,16               | 432                  | 24,4                     |
| Mecoprop (MCP)                             | Rhein  | Selz      | Lahn, Nahe  | 17                     | 1988-2003       | 1784             | 0,02-0,095               | 647                  | 36,3                     |
| Fluzifop-butyl                             | Rhein  |           |             | 1                      | 1993-1998       | 129              | 0,05                     | 4                    | 3,1                      |
| Quizalofop (Quizalofop-ethyl)              |  | Selz      |             | 1                      | 2000            | 25               | 0,03                     | 0                    | 0,0                      |
| Fluzifop-säure (Abbauprodukt)              |  | Selz      |             | 1                      | 1999-2000       | 52               | 0,03-0,05                | 5                    | 9,6                      |
| 2,4-DB (4-(2,4-Dichlorphenoxy)buttersäure) | Rhein  |           |             | 1                      | 1994-1998       | 110              | 0,05                     | 0                    | 0,0                      |
| MCPB                                       | Rhein  |           | Lahn, Nahe  | 3                      | 1994-1998       | 143              | 0,009-0,09               | 3                    | 2,1                      |
| 2,4,5-T (2,4,5-Trichlorphenoxyessigsäure)  | Rhein  | Selz      | Lahn, Nahe  | 10                     | 1994-2003       | 629              | 0,012-0,125              | 3                    | 0,5                      |
| 2,4-D (2,4-Dichlorphenoxyessigsäure)       | Rhein  | Selz      | Lahn, Nahe  | 17                     | 1988-2003       | 1781             | 0,01-0,12                | 125                  | 7,0                      |
| MCPA                                       | Rhein  | Selz      | Lahn, Nahe  | 17                     | 1988-2003       | 1785             | 0,022-0,52               | 325                  | 18,2                     |
| Fluroxypyr                                 |  | Selz      | Nahe        | 3                      | 1996-2000       | 151              | 0,03                     | 59                   | 39,1                     |

| Parameter                       | Untersuchte Gewässer nach Bearbeitungsgebieten |             |                             | Anzahl der Messstellen | Beprüfungs-Jahre     | Anzahl Messwerte | Bestimmungsgrenze (µg/l) | Anzahl Messwerte >BG | Anteil Messwerte >BG (%) |
|---------------------------------|--|-------------|-----------------------------|------------------------|----------------------|------------------|--------------------------|----------------------|--------------------------|
|                                 | Rhein  | Oberrhein   | Mittelrhein                 |                        |                      |                  |                          |                      |                          |
| TBA (2,3,6-Trichlorbenzoesäure) |  |             | Nahe                        | 1                      | 1996-1997            | 27               | 0,03                     | 0                    | 0,0                      |
| Dichlobenil                     | Rhein  |             |                             | 1                      | 1993-1998            | 116              | 0,05                     | 0                    | 0,0                      |
| Propylamid                      |  | <b>Selz</b> | <b>Nahe</b>                 | 3                      | 1996-1998            | 100              | 0,03-0,05                | 6                    | 6,0                      |
| Quinmerac                       |  | <b>Selz</b> |                             | 1                      | 1999-2000            | 52               | 0,03                     | 4                    | 7,7                      |
| Bromoxynil                      |  | Selz        | Nahe                        | 3                      | 1996-1998            | 68               | 0,03-0,05                | 0                    | 0,0                      |
| Bromoxynil-Octanoat             |  | Selz        | Nahe                        | 2                      | 1996-1998            | 57               | 0,03                     | 0                    | 0,0                      |
| Chlortoluron                    | <b>Rhein</b>                                   | <b>Selz</b> | <b>Lahn, Nahe</b>           | 16                     | 1993-2003            | 1508             | 0,005-0,5                | 234                  | 15,5                     |
| Diuron                          | <b>Rhein</b>                                   | <b>Selz</b> | <b>Lahn, Nahe, Wiesbach</b> | 19                     | 1993-2003            | 1990             | 0,005-0,1                | 865                  | 43,5                     |
| Isoproturon                     | <b>Rhein</b>                                   | <b>Selz</b> | <b>Lahn, Nahe, Wiesbach</b> | 19                     | 1993-2003            | 1998             | 0,005-0,1                | 761                  | 38,1                     |
| Methabenzthiazuron              | Rhein  | Selz        |                             | 7                      | 1993-1998; 2000-2003 | 399              | 0,04-0,08                | 0                    | 0,0                      |
| Metobromuron                    | Rhein  | <b>Selz</b> | <b>Nahe</b>                 | 5                      | 1993-2003            | 451              | 0,01-0,05                | 47                   | 10,4                     |
| Metoxuron                       | <b>Rhein</b>                                   |             | <b>Nahe</b>                 | 7                      | 1993-1999            | 254              | 0,05                     | 2                    | 0,8                      |
| Monolinuron                     | Rhein  | Selz        | Nahe                        | 9                      | 1993-1998; 2000-2003 | 421              | 0,04-0,05                | 0                    | 0,0                      |
| Linuron                         | <b>Rhein</b>                                   | Selz        | Nahe                        | 10                     | 1993-1998; 2000-2003 | 474              | 0,005-0,05               | 5                    | 1,1                      |
| Amidosulfuron                   |  | Selz        |                             | 1                      | 1997                 | 12               | 0,03                     | 0                    | 0,0                      |
| Rimsulfuron                     |  | Selz        |                             | 1                      | 1997                 | 12               | 0,03                     | 0                    | 0,0                      |

| Parameter                      | Untersuchte Gewässer nach Bearbeitungsgebieten |  |  |   |              |    | Anzahl der Messstellen | Beprobungs-Jahre | Anzahl Messwerte | Bestimmungsgrenze (µg/l) | Anzahl Messwerte >BG | Anteil Messwerte >BG (%) |
|--------------------------------|--|--|--|---|--------------|----|------------------------|------------------|------------------|--------------------------|----------------------|--------------------------|
|                                | Rhein  | Oberrhein  | Mittelrhein  | Mosel/ Saar   | Niederrhein  |    |                        |                  |                  |                          |                      |                          |
| Tribenuron (Tribenuron-methyl) |  | Selz   |  |   |              | 1  | 1997                   | 12               | 0,03             | 0                        | 0,0                  |                          |
| Metsulfuron                    |  | Selz   |  |   |              | 1  | 1997                   | 12               | 0,03             | 0                        | 0,0                  |                          |
| Thifensulfuron                 |  | Selz   |  |   |              | 1  | 1997                   | 12               | 0,03             | 0                        | 0,0                  |                          |
| Triflusulfuron                 |  | Selz   |  |   |              | 1  | 1997                   | 12               | 0,03             | 0                        | 0,0                  |                          |
| Triasulfuron                   |  | Selz   |  |   |              | 1  | 1997                   | 12               | 0,03             | 0                        | 0,0                  |                          |
| Pendimethalin                  | Rhein  | <b>Selz</b>  | Nahe   | Mosel   |              | 4  | 1993-1998; 2000        | 250              | 0,01-0,05        | 2                        | 0,8                  |                          |
| Trifluralin                    | <b>Rhein</b>                                   | Selz, Wies-Lauter  | Wied   | <b>Mosel</b> , Lieser, Kyll, Sauer, <b>Saar</b> , Schwarzbach             | Sieg, Nister | 17 | 1993-2003              | 1072             | 0,005-0,083      | 33                       | 3,1                  |                          |
| Phenmedipham                   | Rhein  | <b>Selz</b>  | Nahe   | Mosel   |              | 4  | 1993-1998; 2000        | 225              | 0,01-0,05        | 6                        | 2,7                  |                          |
| Triallat                       | Rhein  |  |  |   |              | 1  | 1993-1998              | 125              | 0,05             | 0                        | 0,0                  |                          |
| Carbetamid                     | <b>Rhein</b>                                   |  |  |   |              | 1  | 1993-1998              | 125              | 0,1              | 1                        | 0,8                  |                          |
| Metolachlor                    | <b>Rhein</b>                                   | Altrheingraben/ Meerwasser, Seegraben, Seebach, Isenach/Altrheinkanal, Isenach-Zuläufe, Wies-Lauter              | Wied, Lahn, Ahr, Nette, <b>Nahe</b> , Wiesbach, Guldenbach und Zuläufe         | <b>Mosel</b> , Lieser, Kyll, Our, Sauer, Saar, Schwarzbach                | Sieg, Nister | 39 | 1988-2003              | 1130             | 0,01-0,3         | 48                       | 4,2                  |                          |
| Metazachlor                    | <b>Rhein</b>                                   | <b>Selz</b> , Altrheingraben/Meerwasser, Seegraben, Seebach, Isenach/Altrheinkanal, Isenach-Zuläufe, Wies-Lauter | Wied, <b>Lahn</b> , Ahr, Nette, <b>Nahe</b> , Wiesbach, Guldenbach und Zuläufe | <b>Mosel</b> , Lieser, Kyll, Our, Sauer, <b>Saar</b> , <b>Schwarzbach</b> | Sieg, Nister | 41 | 1988-2003              | 1929             | 0,01-0,12        | 109                      | 5,7                  |                          |
| Alachlor                       | <b>Rhein</b>                                   |  |  | Mosel, Saar   |              | 3  | 1993-1998              | 230              | 0,04-0,05        | 3                        | 1,3                  |                          |
| Propachlor                     | Rhein  |  |  |   |              | 1  | 1993-1998              | 125              | 0,05             | 0                        | 0,0                  |                          |
| Propanil                       | Rhein  |  | Nahe   | Mosel, Saar   |              | 6  | 2001                   | 24               | 0,1              | 0                        | 0,0                  |                          |

| Parameter                           | Untersuchte Gewässer nach Bearbeitungsgebieten |   |  |   | Anzahl der Messstellen | Beprüfungs-Jahre | Anzahl Messwerte | Bestimmungsgrenze (µg/l) | Anzahl Messwerte >BG | Anteil Messwerte >BG (%) |
|-------------------------------------|--|---|--|---|------------------------|------------------|------------------|--------------------------|----------------------|--------------------------|
|                                     | Rhein  | Oberrhein   | Mittlrhein   | Mosel/ Saar   |                        |                  |                  |                          |                      |                          |
| Diflufenican                        |  | Selz  |  |   | 1                      | 1999-2000        | 52               | 0,03                     | 0                    | 0,0                      |
| Terbutryn                           | <b>Rhein</b>                                   |   |  |   | 1                      | 1993-1998        | 151              | 0,03                     | 5                    | 3,3                      |
| Desmetryn                           | Rhein  |   |  |   | 1                      | 1993-1998        | 125              | 0,03                     | 0                    | 0,0                      |
| Ametryn                             | <b>Rhein</b>                                   |   |  |   | 1                      | 1993-1998        | 127              | 0,03-0,04                | 3                    | 2,4                      |
| Sebuthylazin                        | Rhein  |   |  |   | 1                      | 1993-1998        | 125              | 0,01                     | 0                    | 0,0                      |
| Terbutylazin                        | <b>Rhein</b>                                   | <b>Selz</b> , Altrheingraben/Meerwasser, Seegraben, Seebach, Isenach/Altrheinkanal, Isenach-Zuläufe, Wies-Lauter                | Wied, <b>Lahn</b> , Ahr, Nette, <b>Nahe</b> , <b>Wiesbach</b> , Guldenbach und Zuläufe                         | <b>Mosel</b> , Lieser, <b>Kyll</b> , Our, <b>Sauer</b> , <b>Saar</b> , <b>Schwarzbach</b>                 | Sieg, Nister           | 1990-2003        | 1537             | 0,01-0,1                 | 271                  | 17,6                     |
| Desethylterbutylazin (Abbauprodukt) | Rhein  | Selz  | Nahe   | Mosel   | 5                      | 1993-1998        | 224              | 0,03-0,05                | 0                    | 0,0                      |
| Atrazin                             | <b>Rhein</b>                                   | <b>Selz</b> , Altrheingraben/Meerwasser, Seegraben, Seebach, Isenach/Altrheinkanal, Isenach-Zuläufe, <b>Wies-Lauter</b>         | <b>Wied</b> , <b>Lahn</b> , <b>Ahr</b> , <b>Nette</b> , <b>Nahe</b> , <b>Wiesbach</b> , Guldenbach und Zuläufe | <b>Mosel</b> , <b>Lieser</b> , <b>Kyll</b> , <b>Our</b> , <b>Sauer</b> , <b>Saar</b> , <b>Schwarzbach</b> | <b>Sieg</b> , Nister   | 1988-2003        | 1915             | 0,01-0,55                | 1335                 | 69,7                     |
| Desethylatrazin (Abbauprodukt)      | <b>Rhein</b>                                   | <b>Selz</b> , Altrheingraben/Meerwasser, Seegraben, <b>Seebach</b> , Isenach/Altrheinkanal, Isenach-Zuläufe, <b>Wies-Lauter</b> | <b>Wied</b> , <b>Lahn</b> , Ahr, Nette, <b>Nahe</b> , Wiesbach, Guldenbach und Zuläufe                         | <b>Mosel</b> , <b>Lieser</b> , <b>Kyll</b> , <b>Our</b> , <b>Sauer</b> , <b>Saar</b> , <b>Schwarzbach</b> | Sieg, Nister           | 1990-2003        | 1834             | 0,01-0,1                 | 816                  | 44,5                     |
| Desisopropylatrazin (Abbauprodukt)* |  | <b>Selz</b> , Altrheingraben/Meerwasser, Seegraben, <b>Seebach</b> , Isenach/Altrheinkanal, Isenach-Zuläufe, Wies-Lauter        | <b>Wied</b> , <b>Lahn</b> , Ahr, Nette, <b>Nahe</b> , <b>Wiesbach</b> , Guldenbach und Zuläufe                 | <b>Mosel</b> , <b>Lieser</b> , <b>Kyll</b> , <b>Our</b> , <b>Sauer</b> , <b>Saar</b> , <b>Schwarzbach</b> | Sieg, Nister           | 1990-2003        | 1021             | 0,021-0,16               | 81                   | 7,9                      |

| Parameter   | Untersuchte Gewässer nach Bearbeitungsgebieten |   |  |   |                             |  | Anzahl der Messstellen | Beprobungs-Jahre | Anzahl Messwerte | Bestimmungsgrenze (µg/l) | Anzahl Messwerte >BG | Anteil Messwerte >BG (%) |
|---|--|---|--|---|-----------------------------|--|------------------------|------------------|------------------|--------------------------|----------------------|--------------------------|
|   | Rhein  | Oberrhein   | Mittelrhein  | Mosel/ Saar   | Niederrhein                 |  |                        |                  |                  |                          |                      |                          |
| Simazin   | <b>Rhein</b>                                   | <b>Selz</b> , Altrheingraben/Meerwasser, <b>Seegraben</b> , <b>Seebach</b> , <b>Isenach/Altrhein</b> kanal, Isenach-Zuläufe, <b>Wies-Lauter</b> | <b>Wied</b> , <b>Lahn</b> , <b>Ahr</b> , <b>Nette</b> , <b>Nahe</b> , <b>Wiesbach</b> , <b>Guldenbach</b> und <b>Zuläufe</b> | <b>Mosel</b> , <b>Lieser</b> , <b>Kyll</b> , <b>Our</b> , <b>Sauer</b> , <b>Saar</b> , <b>Schwarzbach</b> | <b>Sieg</b> , <b>Nister</b> |  | 42                     | 1990-2003        | 1849             | 0,01-0,1                 | 724                  | 39,2                     |
| Desethylsimazin (Abbauprodukt)*                               | Rhein  |   |  |   |                             |  | 1                      | 1993-1998        | 125              | 0,1                      | 0                    | 0,0                      |
| Propazin  | Rhein  | Altrheingraben/Meerwasser, <b>Seegraben</b> , <b>Seebach</b> , <b>Isenach/Altrhein</b> kanal, Isenach-Zuläufe, <b>Wies-Lauter</b>               | <b>Wied</b> , <b>Lahn</b> , <b>Ahr</b> , <b>Nette</b> , <b>Nahe</b> , <b>Wiesbach</b> , <b>Guldenbach</b> und <b>Zuläufe</b> | <b>Kyll</b> , <b>Our</b> , <b>Schwarzbach</b>   | <b>Sieg</b> , <b>Nister</b> |  | 30                     | 1990-1998        | 307              | 0,013-0,6                | 1                    | 0,3                      |
| Cyanazin  | <b>Rhein</b>                                   | Isenach/Altrheinkanal, Isenach-Zuläufe, <b>Wies-Lauter</b>  | <b>Wied</b>  | <b>Schwarzbach</b>  | <b>Sieg</b> , <b>Nister</b> |  | 11                     | 1990-1998        | 158              | 0,01-0,1                 | 2                    | 1,3                      |
| Prometryn   | Rhein  | Altrheingraben/Meerwasser, <b>Seegraben</b> , <b>Seebach</b> , <b>Isenach/Altrhein</b> kanal, Isenach-Zuläufe, <b>Wies-Lauter</b>               | <b>Wied</b> , <b>Lahn</b> , <b>Ahr</b> , <b>Nette</b> , <b>Wiesbach</b> , <b>Guldenbach</b> und <b>Zuläufe</b>               | <b>Kyll</b> , <b>Our</b> , <b>Schwarzbach</b>   | <b>Sieg</b> , <b>Nister</b> |  | 28                     | 1991-1998        | 256              | 0,02-0,07                | 0                    | 0,0                      |
| Metamitron  | Rhein  | <b>Selz</b>   | <b>Nahe</b>  | <b>Mosel</b>  |                             |  | 4                      | 1993-2000        | 277              | 0,03-0,1                 | 25                   | 9,0                      |
| Hexazinon   | Rhein  |   |  |   |                             |  | 1                      | 1993-1998        | 125              | 0,05                     | 0                    | 0,0                      |
| Metribuzin  | Rhein  | <b>Selz</b>   | <b>Nahe</b>  | <b>Mosel</b>  |                             |  | 4                      | 1993-1998        | 224              | 0,03                     | 7                    | 3,1                      |
| Bentazon  | <b>Rhein</b>                                   | <b>Selz</b>   | <b>Lahn</b> , <b>Nahe</b>  | <b>Mosel</b> , <b>Saar</b>  |                             |  | 11                     | 1988-2003        | 1334             | 0,02-0,1                 | 419                  | 31,4                     |
| AIPA (Anthranilsäureisopropylamid, Abbauprodukt von Bentazon) | <b>Rhein</b>                                   | <b>Selz</b> , <b>Wies-Lauter</b>  | <b>Wied</b>  | <b>Mosel</b> , <b>Saar</b> , <b>Schwarzbach</b>   | <b>Sieg</b> , <b>Nister</b> |  | 13                     | 1989; 1991-2003  | 669              | 0,01-0,1                 | 83                   | 12,4                     |

| Parameter                                     | Untersuchte Gewässer nach Bearbeitungsgebieten |  |   |                               |              | Anzahl der Messstellen | Beprobungs-Jahre        | Anzahl Messwerte | Bestimmungsgrenze (µg/l) | Anzahl Messwerte >BG | Anteil Messwerte >BG (%) |
|---|--|--|---|-------------------------------|--------------|------------------------|-------------------------|------------------|--------------------------|----------------------|--------------------------|
|   | Rhein  | Oberrhein  | Mittlerrhein  | Mosel/ Saar                   | Niederrhein  |                        |                         |                  |                          |                      |                          |
| Chloridazon (Pyrazon)                         | <b>Rhein</b>                                   | <b>Selz</b>  | Nahe  | Mosel, Saar                   |              | 6                      | 1993-1999;<br>2001-2003 | 344              | 0,02-0,1                 | 53                   | 15,4                     |
| i-Chloridazon (iso-Chloridazon)               | <b>Rhein</b>                                   | Selz, Altrheingraben/Meerwasser, Seegraben, Seebach, Isenach/Altrheinkanal, Isenach-Zuläufe, Wies-Lauter | Wied, Ahr, Netzte, Wiesbach, Guldenbach und Zuläufe | Mosel, Kyll, Our, Schwarzbach | Sieg, Nister | 31                     | 1990-2003               | 699              | 0,02-0,76                | 160                  | 22,9                     |
| Chloridazon, gesamt                           | <b>Rhein</b>                                   | <b>Selz</b>  | <b>Nahe</b>   | <b>Mosel</b>                  |              | 5                      | 1988-1989;<br>1996-2000 | 184              | 0,01-0,05                | 51                   | 27,7                     |
| Ethofumesat                                   | Rhein  | <b>Selz</b>  | <b>Nahe</b>   | <b>Mosel</b>                  |              | 4                      | 1993-2000               | 276              | 0,03-0,1                 | 58                   | 21,0                     |
| Bromacil                                      | Rhein  |  |   |                               |              | 1                      | 1993-1998               | 125              | 0,05                     | 0                    | 0,0                      |
| Lenacil                                       | Rhein  |  |   |                               |              | 1                      | 1993-1998               | 125              | 0,1                      | 0                    | 0,0                      |
| Clomazone                                     |  | Selz   |   |                               |              | 1                      | 1999-2000               | 27               | 0,03                     | 0                    | 0,0                      |
| Glyphosat                                     |  | <b>Selz</b>  | <b>Nahe</b>   |                               |              | 2                      | 1997-2003               | 115              | 0,03-0,05                | 108                  | 93,9                     |
| AMPA (Aminomethylphosphonsäure, Abbauprodukt) |  | <b>Selz</b>  | <b>Nahe</b>   |                               |              | 2                      | 1997-2003               | 115              | k.A.                     | 115                  | 100,0                    |

Anmerkung Gewässer: Ohne Hervorhebung = Gewässer ohne Nachweis des betreffenden Parameters oberhalb der BG; **fett** = Gewässer, in denen der betreffende Parameter an einer oder mehreren Messstellen mit Einzelwerten oberhalb der BG nachgewiesen wurde; **fett** = Gewässer, in denen der betreffende Parameter an einer oder mehreren Messstellen mit mehr als 50 Prozent der Messwerte oberhalb der BG nachgewiesen wurde.

\* Desisopropylatrazin und Desethylisimazin sind strukturgleiche Abbauprodukte von Atrazin und Simazin. Die Beprobung auf Desethylisimazin fällt in einen Zeitraum (1993-1998), zu dem Atrazin in der Bundesrepublik bereits verboten war (ab 1991); daher die Verwendung dieses Parameter-Namens in dem betreffenden Untersuchungsprogramm. Da die Substanz unter beiden Bezeichnungen in verschiedenen Gewässern und zu verschiedenen Zeiten erfasst und entsprechend in den Basis-Tabellen und der Gesamtabelle aufgeführt wird, erscheint sie hier auch unter beiden Parameter-Namen. Bei der Auswertung werden beide Parameter gemeinsam behandelt.

## Ergebnisse im Überblick

Die Bestimmungsgrenzen lagen i.d.R. deutlich unter 0,1 µg/l (47 Parameter; vgl. im einzelnen Tab. VII.2.1 und Gesamttabelle). Sie betragen für 11 Parameter an einzelnen Messstellen als Maximum 0,1 µg/l, für vier Stoffe (Carbetamid, Propanil, Desethylsimazin und Lenacil) durchgehend 0,1 µg/l. Bei 11 anderen Parametern mit i.d.R. kleinerer BG bewegte sich deren Maximum an einzelnen Probenahmestellen zwischen >0,1 µg/l und 0,76 µg/l (i-Chloridazon: Schwarzbach, Einöd). In einem Fall (AMPA, Glyphosat-Abbauprodukt, keine Angabe der BG) waren alle Messwerte bestimmbar.

- Nicht nachweisbar oberhalb der jeweiligen BG waren 28 Parameter (vgl. Übers. VII.2.4). Die BG erreichte hier im Maximum bei drei Parametern 0,1 µg/l und war sonst kleiner. 21 dieser Parameter wurden nur an einer Messstelle erfasst – 10 mal im Rhein bei Mainz, 10 mal in der Selz bei Ingelheim und einmal in der Nahe (Grolsheim). Die Anzahl der verfügbaren Messwerte war relativ gering. Sie überstieg i.d.R. nicht 125 Werte, bei vier Parametern lag sie bei 224-421 Werten. Zu den nicht nachweisbaren Parametern gehört auch Desethylterbuthylazin als Abbauprodukt des gelegentlich nachweisbaren Terbuthylazin.
- Als kaum bis geringfügig nachweisbar mit bis zu 5% der Werte oberhalb der BG sind 16 Stoffe einzustufen. Die BG war, mit Ausnahme von vier Parametern, stets <0,1 µg/l. Ausnahmen machten Carbetamid (0,1 µg/l), Cyanazin (0,01-0,1 µg/l), 2,4,5-T (0,012-0,125 µg/l) und Propazin (0,013-0,6 µg/l). Es handelt sich sowohl um kurz- wie langfristig untersuchte Parameter mit sehr unterschiedlicher Zahl der Messwerte, die von 125 (Carbetamid) bis zu 1.130 (Metolachlor) reicht. Die Zahl der einbezogenen Messstellen variiert von 1 (stets Rhein bei Mainz: Carbetamid, Ametryn, Fluazifop-butyl, Terbutryn) bis zu 39 (Metolachlor); 6 der 16 Stoffe wurden an 10 und mehr Probenahmestellen (5 bis 24 Gewässer) untersucht. Der Anteil der Messwerte >BG beträgt zwischen 0,3 Prozent (1 Messwert von 307, Propazin) bis zu 4,2 Prozent (Metolachlor, 48 Messwerte von 1.130).

Auffällige Einzelkonzentrationen sind kaum zu registrieren. In einzelnen Fällen wurden Konzentrationen  $\geq 0,1$  bis zu 0,25 µg/l, in einem Fall (Metoxuron, Nahe/Grolsheim 1999; einziger Messwert von dieser Messstelle) auch 0,76 µg/l gemessen (Tab. VII.2.2 und Gesamttabelle). Bei **Fluazifop-butyl** liegen 1994 alle vier Messwerte oberhalb der BG (Details s.u., Tab. VII.2.8). Insgesamt sind diese Nachweise nicht wegen der jeweiligen Konzentrationshöhe, sondern nur als grundsätzlicher Hinweis auf das gelegentliche Vorkommen dieser Herbizide in kleinen und großen Oberflächengewässern von Belang. Die jeweiligen Gewässer können Tab. VII.2.1 entnommen werden.

### Übersicht VII.2.4: Nicht, kaum, gelegentlich und häufig nachweisbare Herbizide<sup>1</sup>

| Oberhalb der BG nicht nachweisbare Parameter | Kaum bis geringfügig nachweisbare Parameter (>0% und <5% der Messwerte oberhalb der BG) | Gelegentlich nachweisbare Parameter (>5% - <20% der Messwerte oberhalb der BG) | Häufig nachweisbare Parameter (>20% der Messwerte oberhalb der BG) |
|--|---|--|--|
| Fenoprop                                     | <b>Fluazifop-butyl</b>  | Haloxyfop  | <b>Dichlorprop</b>   |
| Quizalofop (Quizalofop-ethyl)                | MCPB  | Fluazifopsäure (Abbauprodukt)  | <b>Mecoprop (MCP)</b>  |
| 2,4-DB (4-(2,4-Dichlorphenoxy)buttersäure)   | 2,4,5-T (2,4,5-Trichlorphenoxyessigsäure)   | <b>2,4-D (2,4-Dichlorphenoxyessigsäure)</b>                                    | <b>Fluroxypyr</b>  |
| TBA (2,3,6-Trichlorbenzoesäure)              | Metoxuron   | Propyzamid   | <b>Diuron</b>  |
| Dichlobenil                                  | Linuron   | Quinmerac  | <b>Isoproturon</b>   |

| Oberhalb der BG nicht nachweisbare Parameter | Kaum bis geringfügig nachweisbare Parameter (>0% und <5% der Messwerte oberhalb der BG) | Gelegentlich nachweisbare Parameter (>5% - <20% der Messwerte oberhalb der BG) | Häufig nachweisbare Parameter (>20% der Messwerte oberhalb der BG) |
|--|---|--|--|
| Bromoxynil                                   | Pendimethalin   | MCPA   | Atrazin  |
| Bromoxynil-Octanoat                          | Trifluralin   | Chlortoluron   | Desethylatrazin (Abbauprodukt)                                     |
| Methabenzthiazuron                           | Phenmedipham  | Metobromuron   | Simazin  |
| Monolinuron                                  | Carbetamid  | Metazachlor  | Bentazon   |
| Amidosulfuron                                | Alachlor  | Terbuthylazin  | i-Chloridazon (iso-Chloridazon)                                    |
| Rimsulfuron                                  | Terbutryn   | Desisopropylatrazin/Desethylsimazin (Abbauprodukt)                             | Chloridazon, gesamt  |
| Tribenuron (Tribenuron-methyl)               | Ametryn   | Metamitron   | Ethofumesat  |
| Metsulfuron                                  | Propazin  | AIPA (Anthranilsäureisopropylamid, Abbauprodukt von Bentazon)                  | Glyphosat  |
| Thifensulfuron                               | Cyanazin  | Chloridazon (Pyrazon)  | AMPA (Aminomethylphosphon-säure, Abbauprodukt)                     |
| Triflursulfuron                              | Metribuzin  |  |  |
| Triasulfuron                                 | Metolachlor   |  |  |
| Triallat                                     |   |  |  |
| Propachlor                                   |   |  |  |
| Propanil                                     |   |  |  |
| Diflufenican                                 |   |  |  |
| Desmetryn                                    |   |  |  |
| Sebuthylazin                                 |   |  |  |
| Desethylterbuthylazin (Abbauprodukt)         |   |  |  |
| Prometryn                                    |   |  |  |
| Hexazinon                                    |   |  |  |
| Bromacil                                     |   |  |  |
| Lenacil                                      |   |  |  |
| Clomazone                                    |   |  |  |

1 hervorgehoben: 24 Parameter mit mehr als 50% der Werte oberhalb der BG (50%-Quote) an mindestens einer Messstelle

**Tab. VII.2.2: Kaum bis geringfügig nachweisbare Herbizide – Höchstwerte  $\geq 0,1 \mu\text{g/l}$**

| Parameter    | Konzentration ( $\mu\text{g/l}$ ) | Messstelle                        | Jahr |
|--------------|-----------------------------------|-----------------------------------|------|
| MCPB         | 0,1                               | Nahe/Grolsheim                    | 1994 |
| 2,4,5-T      | 0,2                               | Selz/Ingelheim                    | 2003 |
| Metoxuron    | 0,76                              | Nahe/Grolsheim                    | 1999 |
| Trifluralin  | 0,17                              | Mosel/Palzem                      | 1994 |
|              | 0,11                              | Mosel/Koblenz                     | 1994 |
| Phenmedipham | 0,19                              | Selz/Ingelheim                    | 1997 |
| Carbetamid   | 0,15                              | Rhein/Mainz, Meßstation Leitung 1 | 1996 |
| Alachlor     | 0,25                              | Rhein/Mainz, Meßstation Leitung 1 | 1994 |
| Metribuzin   | 0,251                             | Selz/Ingelheim                    | 1997 |

- Als gelegentlich nachweisbar gelten in Übersicht VII.2.4 14 Herbizid-Parameter, darunter drei Abbauprodukte, mit mehr als 5 und weniger als 20 Prozent der Messwerte oberhalb der BG. Die Bestimmungsgrenzen reichen in 9 Fällen von 0,005 bis 0,1 µg/l, bei den restlichen 5 Parametern (2,4-D, MCPA, Chlortoluron, Metazachlor, Desisopropylatrazin/Desethylsimazin [strukturgleich]) bis maximal 0,52 µg/l. Auch hier unterscheiden sich die Stoffe deutlich nach dem Ausmaß ihrer Untersuchung:
  - In drei Fällen (Haloxyfop, Fluazifopsäure und Quinmerac) liegen Daten von einer Messstelle (Selz/Ingelheim) aus einem (2000) oder zwei (1999-2000) Jahren mit 25-52 Messwerten vor.
  - Propyzamid, Metobromuron, Metamitron und Chloridazon (Pyrazon) wurden an 3-6 Probenahmestellen mit 100-344 Messwerten erfasst (Flüsse: Rhein, Selz, Nahe, Mosel, Saar).
  - Bei den sieben anderen Parametern beträgt die Zahl der Messstellen 13-41, die der Gewässer zwischen 9 und 24 und die der Messdaten 669-1920.

Die 50%-Quote wird von vier Parametern an einer Messstelle (**Metazachlor, Desisopropylatrazin/Desethylsimazin, AIPA, Chloridazon**), von vier Wirkstoffen an 2 Messstellen (**2,4-D, Chlortoluron, Metobromuron, MCPA**) und von **Terbuthylazin** an 4 Messstellen überschritten (vgl. Abschn. 7.2.2).

- Häufig nachweisbar waren 14 Parameter mit mehr als 20 Prozent der Messwerte oberhalb der BG. Alle überschritten die 50%-Quote an einer Messstelle (**Ethofumesat; Chloridazon, gesamt**) oder an zwei (**iso-Chloridazon, Glyphosat**), drei (**Fluroxypyr**), fünf (**Dichlorprop**), sechs (**Bentazon**) bzw. 9-16 Messstellen (**Mecoprop, Diuron, Isoproturon, Desethylatrazin, Simazin und Atrazin**) (vgl. Abschn. 7.2.2). Die Bestimmungsgrenzen reichen in 10 der 14 Fälle bis max. 0,1 µg/l, in drei Fällen sind sie gelegentlich größer (iso-Chloridazon bis 0,76, Dichlorprop bis 0,16 und Atrazin bis 0,55 µg/l). Bei AMPA liegen alle Werte oberhalb der BG. Die Messstellenzahl reicht in fünf Fällen von 2-5, in den übrigen von 11-42 (5-24 Gewässer). Die Messwertezahlen sind bei den nur in Selz und Nahe an zwei Entnahmestellen untersuchten Stoffen Glyphosat und dessen Abbauprodukt AMPA klein (115 Werte). Sie betragen bei vier weiteren Parametern zwischen 151 und 699 (Fluroxypyr; iso-Chloridazon und Chloridazon, gesamt; Ethofumesat) und liegen bei den übrigen acht der 14 Parameter zwischen 1300 und knapp 2000 (höchster Wert: Isoproturon, 1998).

Zusammengefasst: Von den untersuchten 73 Parametern (66 herbizide Wirkstoffe<sup>5</sup> und 7 Abbauprodukte<sup>6</sup>) waren oberhalb der jeweiligen BG nachweisbar 44 Parameter (39 Wirkstoffe und 5 Abbauprodukte dieser Wirkstoffe). 24 Parameter – 20 Herbizide<sup>7</sup> und 4 Abbauprodukte dieser Herbizide – traten mit mehr als 50 Prozent der Messwerte oberhalb der BG (50%-Quote) an einer oder mehreren Messstellen auf. Zwei Drittel der untersuchten Herbizide wurden mithin in Oberflächengewässern gefunden, bei etwas mehr als einem Drittel mit relevanten Konzentrationen. In Übersicht VII.2.5 wird dieses Ergebnis nach Wirkstoffgruppen aufgegliedert.

5 Incl. iso-Chloridazon (nicht herbizid wirksames Isomer von Chloridazon) und Chloridazon gesamt.

6 Incl. der strukturgleichen Parameter Desisopropylatrazin und Desethylsimazin.

7 Vgl. FN 5.

### Übersicht VII.2.5: Nachweisbare Herbizide nach Wirkstoffgruppen

| Wirkstoffgruppe              | Anzahl der untersuchten Parameter |               | davon nachweisbar | darunter mit mehr als 50% der Messwerte >BG an mindestens einer Messstelle |
|------------------------------|-----------------------------------|---------------|-------------------|--|
|                              | Wirkstoffe                        | Abbauprodukte |                   |  |
| Carbonsäurederivate          | 16                                | 1             | 12                | 6  |
| Hydroxybenzonnitril-Derivate | 2                                 | -             | -                 | -  |
| Harnstoffderivate            | 8                                 | -             | 6                 | 4  |
| Sulfonylharnstoffderivate    | 9                                 | -             | 2                 | -  |
| Carbamate                    | 3                                 | -             | 2                 | -  |
| Anilide                      | 6                                 | -             | 3                 | 1  |
| Triazinderivate              | 10                                | 4             | 9                 | 5  |
| Thiadiazine                  | 1                                 | 1             | 2                 | 2  |
| Pyridazinone                 | 3                                 | -             | 3                 | 3  |
| Benzofuranderivate           | 1                                 | -             | 1                 | 1  |
| Uracilderivate               | 2                                 | -             | -                 | -  |
| Isoxazolderivate             | 1                                 | -             | -                 | -  |
| Aminophosphonsäuren          | 1                                 | 1             | 2                 | 2  |
| Insgesamt                    | 66                                | 7             | 44                | 24   |

### Stoffnachweise nach Gewässern

Insgesamt wurden 24 Gewässer auf Herbizide untersucht (vgl. Tab. VII.2.1), darunter 19 Gewässer mit 10-20 Parametern und 5 Gewässer mit 25 (Saar), 37 (Nahe, Mosel), 48 (Selz) und 52 (Rhein) Parametern.

- Ohne Nachweis oberhalb der jeweiligen BG blieben 4 Gewässer (in Klammern: Anzahl der untersuchten Parameter): Altrheingraben/Meerwasser (10), Isenach-Zuläufe (11), Our (10) und Nister (13).
- Einzelfunde oberhalb der BG traten in 20 Gewässern auf (zusammengefasst in Tab. VII.2.3). Die Anzahl der sporadisch oder gehäuft gefundenen Parameter reicht von 1 (Seegraben, Isenach/Altrheinkanal, Guldenbach und Zuläufe) bis zu 22 in der Mosel, 25 in der Nahe, 28 im Rhein und 30 in der Selz. Da Art und Anzahl der untersuchten Parameter, die Häufigkeit und Intensität ihres Auftretens, die Anzahl der einbezogenen Probenahmestellen und die Untersuchungszeiträume bei den einzelnen Gewässern sehr unterschiedlich sind, ist ein statistischer Vergleich der Gewässer nach Belastungsgrad nur sehr bedingt möglich. Immerhin kann gesagt werden, dass in 10 der 20 Flüsse die Hälfte und mehr der jeweils in dem Gewässer untersuchten Parameter nachweisbar war (Rhein, Selz, Lahn, Nahe, Wiesbach, Mosel, Lieser, Kyll, Sauer und Saar).
- Messstellen mit mehr als 50 Prozent der Werte >BG: In 15 dieser Oberflächengewässer (über 60 Prozent aller auf Herbizide untersuchten Gewässer) traten an wenigstens einer Messstelle zwischen 1 (Seegraben, Ahr, Wiesbach) und 16 Parameter (Selz) mit mehr als 50 Prozent der Werte oberhalb der BG auf. In 8 von ihnen überschritt mehr als ein Viertel der in dem jeweiligen Gewässer untersuchten Parameter an einer oder mehreren Messstellen die 50%-Quote (Rhein, Selz, Wied, Lahn, Nahe, Mosel, Lieser und Sauer).

Tab. VII.2.3: Herbizide – Stoffnachweise nach Gewässern

| Gewässer               | Anzahl der untersuchten Parameter | Anzahl Parameter                  |                             |   |
|------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------|---|
|                        |                                   | nicht nachweisbar oberhalb der BG | nachweisbar oberhalb der BG | mit mehr als 50% der Messwerte >BG an mindestens einer Messstelle |
| Rhein                  | 52                                | 24                                | 28                          | 15  |
| Selz                   | 48                                | 18                                | 30                          | 16  |
| Seegraben              | 10                                | 9                                 | 1                           | 1   |
| Seebach und Zuläufe    | 10                                | 7                                 | 3                           | -   |
| Isenach/Altrheinkanal  | 11                                | 10                                | 1                           | -   |
| Wies-Lauter            | 13                                | 10                                | 3                           | 2   |
| Wied                   | 13                                | 9                                 | 4                           | 4   |
| Lahn                   | 20                                | 8                                 | 12                          | 7   |
| Ahr                    | 10                                | 8                                 | 2                           | 1   |
| Nette                  | 10                                | 8                                 | 2                           | -   |
| Nahe                   | 37                                | 12                                | 25                          | 13  |
| Wiesbach               | 12                                | 5                                 | 7                           | 1   |
| Guldenbach und Zuläufe | 10                                | 9                                 | 1                           | -   |
| Mosel                  | 37                                | 15                                | 22                          | 10  |
| Lieser                 | 15                                | 7                                 | 8                           | 5   |
| Kyll                   | 18                                | 9                                 | 9                           | 3   |
| Sauer                  | 15                                | 6                                 | 9                           | 6   |
| Saar                   | 25                                | 9                                 | 16                          | 4   |
| Schwarzbach            | 13                                | 8                                 | 5                           | 2   |
| Sieg                   | 13                                | 11                                | 2                           | -   |

### 7.2.2 Erhöhte Stoffkonzentrationen und Frachten

24 Parameter (18 Wirkstoffe und 4 Abbauprodukte sowie iso-Chloridazon als Isomer und Chloridazon gesamt als Summe von Isomer und Wirkstoff) weisen Überschreitungen der 50%-Quote auf. Auf sie wird im folgenden näher eingegangen<sup>8</sup>. Es handelt sich um

- sechs Carbonsäurederivate (Dichlorprop, Mecoprop, Fluazifop-butyl, 2,4-Dichlorphenoxyessigsäure, MCPA und Fluroxypyr);
- vier Harnstoffderivate (Chlortoluron, Diuron, Isoproturon, Metobromuron);
- eine Anilid-Verbindung (Metazachlor);
- drei Triazinderivate (Terbuthylazin, Atrazin und dessen Abbauprodukte Desethylatrazin und Desisopropylatrazin, Simazin);
- ein Thiadiazinderivat (Bentazon nebst Abbauprodukt AIPA);
- ein Pyridazinon (Chloridazon nebst iso-Chloridazon und Chloridazon gesamt);
- ein Benzofuranderivat (Ethofumesat) und
- ein Aminophosphonsäure-Derivat (Glyphosat und das Abbauprodukt AMPA).

<sup>8</sup> Die chemische Konstitution der Wirkstoffe wird nach IVA 2000 angegeben, die Anwendungsbereiche nach BBA/BVL für 1998 und Perkow/Ploss 1993, die Zulassungsdaten nach Angaben des BVL. Die Qualitätsnormen (LWBÜ-VO, 2004) und die AA-EQS-Qualitätsnorm-Vorschläge der EU (EC 2004) beziehen sich auf die Jahresmittelwerte, die LAWA-Zielvorgaben (UBA 2005) auf den 90-Perzentilwert (vgl. auch Kap. 4.2, Tab. IV.5).

### • Dichlorprop (2-[2,4-Dichlorphenoxy)propionsäure)

Selektives Herbizid gegen Unkräuter besonders im Getreideanbau, das über die grünen Pflanzenteile wirkt. Unter dem Parameter-Namen Dichlorprop werden hier sowohl die Wirkstoffe Dichlorprop wie Dichlorprop-P geführt: Dichlorprop (Erstzulassung 1971, Zulassungsende 1992) stellt eine Mischung (Racemat) aus R- und L-Isomeren dar, wobei nur das R-Isomer herbizide Wirksamkeit hat. Dichlorprop-P, das erstmals 1986 zugelassen wurde und nach 1992 Dichlorprop abgelöst hat, besteht nur aus dem wirksamen R-Isomer; die größere Reinheit erlaubt im Vergleich zu Dichlorprop eine Verminderung der Aufwandsmenge. Analytisch wurde stets das Racemat (R- und L-Isomeren) erfasst.

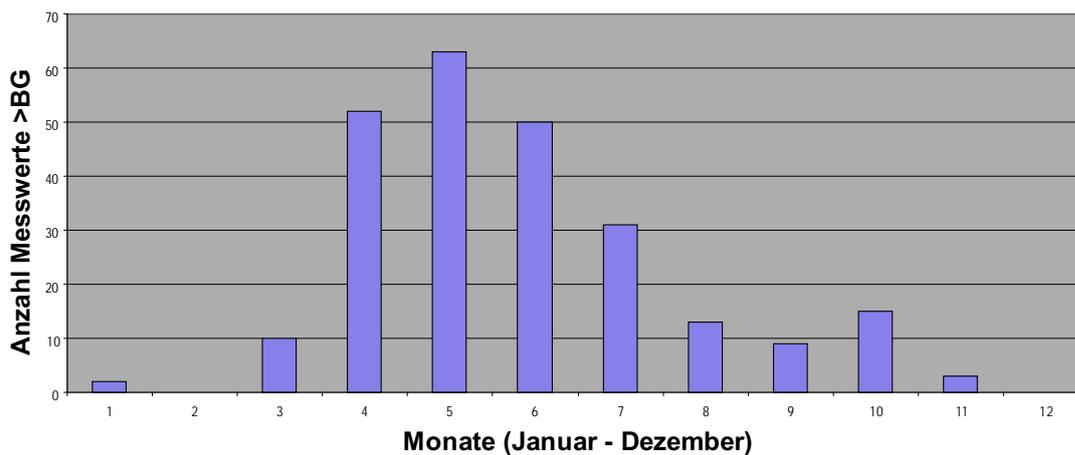


Abb. VII.2.1: Dichlorprop, 6 Messstellen, Messwerte >BG im Jahresverlauf

Die BG für Dichlorprop lag mit wenigen Ausnahmen unter  $0,1 \mu\text{g/l}$ . Zielvorgaben: Die Qualitätsnorm für Dichlorprop beträgt  $0,1 \mu\text{g/l}$  (LWBÜVO, Mittelwert), die LAWA-Zielvorgabe für das Schutzgut Aquatische Lebensgemeinschaften  $10 \mu\text{g/l}$  (Dichlorprop-P), für das Schutzgut Trinkwasserversorgung  $0,1 \mu\text{g/l}$  (beide 90-Perzentil).

Dichlorprop gehört mit einem Beprobungszeitraum von 1988-2003, mit 1.772 Messwerten von 17 Messstellen an 9 Oberflächengewässern und längerfristigen Messreihen u.a. von 1988-1997 (Rhein, Meßstation Mainz insgesamt) bzw. 1994-2003 (Rhein, Meßstation Mainz, Leitung 1; Lahn/Lahnstein; Nahe/Grolsheim; Mosel/Palzem, Detzem, 153 Koblenz; Saar/Kanzem) sowie Mosel/Fankel (1996-2003) und Selz/Ingelheim (1997-2003) zu den umfangreich beprobten Herbiziden (vgl. Tab. VII.2.1 und Gesamttabelle). Dichlorprop wurde in allen 9 Gewässern häufig und bei fast allen Probenahmestellen alljährlich (wesentliche Ausnahme: Rhein bei Mainz, ab Mitte der 1990er Jahre) mit Einzelwerten oberhalb der BG nachgewiesen. Insgesamt erreichten bzw. überschritten 423 Messwerte (24,4% der Proben) die BG.

Abb. VII.2.1 zeigt den Jahresgang der Messwerte >BG für sechs Messstellen mit längerfristigen Datenreihen<sup>9</sup>. April, Mai, Juni und Juli sind die Monate mit der größten Zahl positiver Nachweise von Dichlorprop. Der ausgeprägte Jahresgang führt auch dazu, dass bei monatlicher Beprobung die 50%-Quote i.d.R. nicht überschritten wird.

<sup>9</sup> Rhein/Mainz insgesamt 1988-1996; Rhein/Mainz Leitung 1, 1994-2003; Lahn/147 Lahnstein, 1994-2003; Nahe/163 Grolsheim 1994-2003; Mosel/Messstation Fankel 1996-2003; Mosel/153 Koblenz 1994-2003.

Konzentrationshöhen: Die 50%-Quote wurde in den 1980 und 1990er Jahren an fünf Messstellen in Rhein, Mosel und Selz jeweils in einem, in der Nahe (Grolsheim) in zwei Jahren (1995/1996) überschritten (Tab. VII.2.4 und 5). Bei den längerfristig bis 2003 beprobten Probenahmestellen war dies letztmalig 1999 (Mosel/153 Koblenz) der Fall. Die höchste in diesem Rahmen gemessene Konzentration betrug 1,82 µg/l (Selz/Ingelheim, 1997). Die Spanne der jährlichen Mittelwerte bewegt sich zwischen 0,045 und 0,364 µg/l. Die Qualitätsnorm nach LWBÜVO von 0,1 µg/l wurde dabei in einzelnen Jahren vom Mittelwert in der Nahe (Grolsheim, 1995/1996, 0,114-0,134 µg/l), der Mosel (Fankel 1996, 0,101-0,123 µg/l) und der Selz (Ingelheim 1997, 0,364 µg/l) überschritten (vgl. Gesamttabelle).

Generell ist festzuhalten, dass in allen untersuchten Gewässern mit Ausnahme des Rhein die jährlichen Dichlorprop-Höchstwerte bis 2003 meistens oberhalb von 0,1 µg/l lagen, wobei gelegentlich Werte >0,5 µg/l auftraten. Die höchste Konzentration wurde in der Selz bei Ingelheim bestimmt (4,1 µg/l, 1998).

**Tab. VII.2.4: Dichlorprop, Messstellen mit mindestens 50 Prozent der Messbefunde >BG und Frachtberechnung**

| Gewässer | Messstellen mit mind. 50% der Messbefunde >BG und Frachtberechnung | Beprobungszeitraum | Nachweis-Jahre | Konz.-Spanne (µg/l) |       |            | Mittelwert-Spanne (µg/l) |       | Fracht-Spanne mit <BG 0 (g/d) |        | Fracht-Spanne mit <BG 1/2 (g/d) |        |
|----------|--|--------------------|----------------|---------------------|-------|------------|--------------------------|-------|-------------------------------|--------|---------------------------------|--------|
|          |  |                    |                | Min                 | Max   | Max-(Jahr) | Min                      | Max   | Min                           | Max    | Min                             | Max    |
| Rhein    | Meßstation Mainz, insgesamt  | 1988-1997          | 1988           | <0,05               | 0,090 | 1988       | 0,045                    | 0,045 | 5363,3                        | 5363,3 | 7933,7                          | 7933,7 |
| Nahe     | 163 Grolsheim  | 1994-2003          | 1996           | <0,03               | 0,330 | 1996       | 0,134                    | 0,134 | 121,2                         | 121,2  | 126,1                           | 126,1  |
| Mosel    | Messstation Fankel   | 1996-2003          | 1996           | <0,03               | 0,300 | 1996       | 0,123                    | 0,123 | 1142,3                        | 1142,3 | 1256,1                          | 1256,1 |
|          | 153 Koblenz  | 1994-2003          | 1999           | <0,03               | 0,150 | 1999       | 0,049                    | 0,049 | 1043,3                        | 1043,3 | 1602,2                          | 1602,2 |
| Selz     | Ingelheim  | 1997-2003          | 1997           | <0,03               | 1,820 | 1997       | 0,364                    | 0,364 | 12,5                          | 12,5   | 12,6                            | 12,6   |

**Tab. VII.2.5: Dichlorprop, Messstellen mit mindestens 50 Prozent der Messbefunde >BG ohne Frachtberechnung**

| Gewässer | Messstellen mit mind. 50 % der Messbefunde >BG ohne Frachtberechnung | Nachweis-Jahre | Konz.-Max (µg/l) | Mittelwert-Spanne (µg/l) |       |
|----------|--|----------------|------------------|--------------------------|-------|
|          |  |                |                  | Min                      | Max   |
| Nahe     | 163 Grolsheim  | 1995           | 0,210            | 0,114                    | 0,114 |

Frachten: Die Frachtschätzungen (vgl. Tab. VII.2.4) liegen in der Größenordnung zwischen 13 g/d (Selz/Ingelheim 1997) und 7,9 kg/d (Rhein bei Mainz, 1988).

Trend: Für eine Trendaussage liegen nicht genügend Werte vor. Anhand der Maximalwerte ist bei den meisten Gewässern mit längerfristigen Messreihen kein Trend feststellbar. In der Selz wurden die höchsten Konzentrationen 1997-1999 registriert (1,0 – 4,1 µg/l); in den Folgejahren erreichten sie maximal 0,57 µg/l (2003).

Bewertung: Überschreitungen der Qualitätsnorm von 0,1 µg/l (Mittelwert) wurden in den 1990er Jahren registriert für die Nahe (1995/1996), die Mosel (1996) und die Selz (1997). Die LAWA-Zielvorgabe von 0,1 µg/l (90-Perzentil) wurde in der Nahe 1996, in der Mosel 1996 (Fankel) und 1999 (153 Koblenz) sowie in der Selz 1997 überschritten.

• **Mecoprop (MCPP) (2-[4-Chlor-2-methylphenoxy]propionsäure)**

Mecoprop ist, ähnlich wie Dichlorprop, ein selektives Herbizid gegen Unkräuter mit einem breiteren Anwendungsspektrum (Getreide- und Ackerbau, Obst-, auch Weinanbau), das nach Keimung der Nutzpflanzen (Nachauflauf) eingesetzt wird. Wie Dichlorprop stellt auch Mecoprop eine Isomerenmischung (Racemat, R- und L-Form) dar, wobei nur das R-Isomer herbizide Wirksamkeit hat. Mecoprop (Zulassung 1971-1992) wurde durch Mecoprop-P (R-Isomer, Erstzulassung 1986) abgelöst. Wie bei Dichlorprop wurde auch bei Mecoprop stets das Racemat erfasst, so dass sowohl das Isomeren-Gemisch wie, im Fall von Mecoprop-P, das allein vorhandene R-Isomer quantitativ bestimmt wurde.

Die Qualitätsnorm für Mecoprop beträgt 0,1 µg/l (LWBÜVO, Mittelwert), was auch der LAWA-Zielvorgabe für das Schutzgut Trinkwasserversorgung entspricht. Die BG für Mecoprop lag stets unter 0,1 µg/l. Die LAWA-Zielvorgabe (Schutzgut Aquatische Lebensgemeinschaften) für Mecoprop-P beträgt 50 µg/l (90-Perzentil).

Mecoprop wurde an den gleichen Messstellen und in den gleichen Zeiträumen wie Dichlorprop untersucht; die Messwertzahl beträgt 1.784. Über zwei Drittel der Messwerte (36,3%) lagen oberhalb der BG (vgl. Tab. VII.2.1 und Gesamttabelle). Es trat ebenfalls in allen 9 Gewässern häufig und bei allen Probenahmestellen fast immer alljährlich mit Einzelwerten oberhalb der BG auf. Die 50%-Quote wurde – etwas häufiger als bei Dichlorprop – an 9 Messstellen und z.T. mehrjährig überschritten (vgl. Tab. VII.2.6 und 7). Der Jahresgang der Messwerte<sup>10</sup> folgt – wie bei Dichlorprop (Abb. VII.2.1) – der Vegetationsentwicklung (Nachauflaufherbizid) mit deutlich ausgeprägtem Maximum im Mai. Mecoprop wird jedoch außerhalb der Periode Mai-Juni in relativ stärkerem Maße nachgewiesen als Dichlorprop.

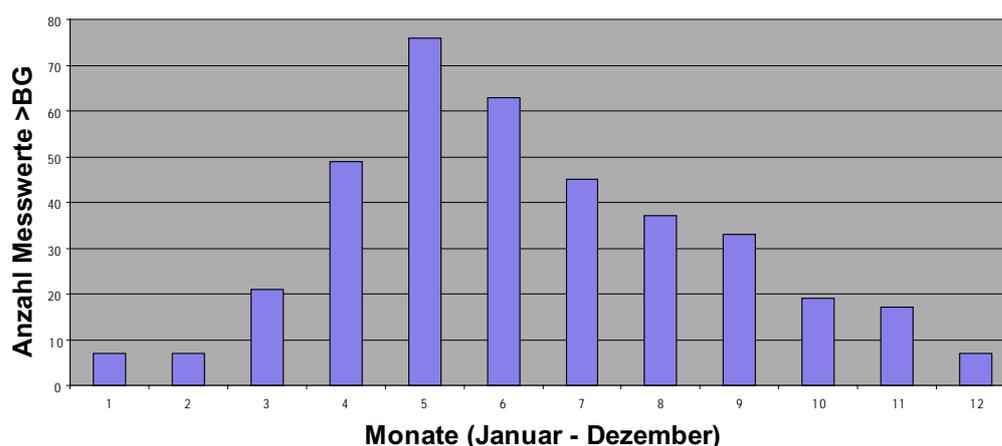


Abb. VII.2.2: Mecoprop, 6 Messstellen, Messwerte >BG im Jahresverlauf

<sup>10</sup> Herangezogen wurden die gleichen Messstellen und Jahre wie bei Dichlorprop.

Konzentrationshöhen: Die Mecoprop-Konzentrationen an den 9 Messstellen, bei denen die 50%-Quote überschritten wurde, bewegen sich in den entsprechenden Nachweisjahren im Maximum zwischen 0,048 µg/l (Nahe/Grolsheim, 2001; Tab. VII.2.7) und 2,3 µg/l (Selz/Ingelheim, 2002; Tab. VII.2.6), also in ähnlicher Größenordnung wie bei Dichlorprop. Dies gilt auch für die Spanne der jährlichen Mittelwerte (0,03-0,357 µg/l an den gleichen Messstellen). Die größere Zahl der Messwerte oberhalb der BG und die häufigere Überschreitung der 50%-Quote bei Mecoprop im Vergleich zu Dichlorprop hängt insofern nicht mit einem angehobenen Niveau der Gewässerkonzentrationen, sondern mit dem zeitlich häufigeren Auftreten von Mecoprop in den Gewässern zusammen. Die jährlichen Höchstkonzentrationen (alle Messwerte; vgl. Gesamttabelle) waren in Nahe, Mosel, Saar meist >0,1 µg/l und in wenigen Fällen >0,5 µg/l. In der Selz wurde in 7 Beprobungsjahren (1997-2003) dieser Wert im Maximum stets überschritten; die Höchstkonzentration lag bei 2,3 µg/l 2002.

**Tab. VII.2.6: Mecoprop (MCP), Messstellen mit mindestens 50 Prozent der Messbefunde >BG und Frachtberechnung**

| Gewässer | Messstellen mit mind. 50% der Messbefunde >BG und Frachtberechnung | Beprobungszeitraum | Nachweisjahre         | Konz.-Spanne (µg/l) |       |            | Mittelwert-Spanne (µg/l) |       | Fracht-Spanne mit <BG 0 (g/d) |         | Fracht-Spanne mit <BG 1/2 (g/d) |         |
|----------|--|--------------------|-----------------------|---------------------|-------|------------|--------------------------|-------|-------------------------------|---------|---------------------------------|---------|
|          |  |                    |                       | Min                 | Max   | Max-(Jahr) | Min                      | Max   | Min                           | Max     | Min                             | Max     |
| Rhein    | Meßstation Mainz, Leitung 1  | 1994-2003          | 1998                  | <0,03               | 0,063 | 1998       | 0,030                    | 0,030 | 2629,4                        | 2629,4  | 3336,1                          | 3336,1  |
|          | Meßstation Mainz, insgesamt  | 1988-1997          | 1988-1991             | <0,02               | 0,610 | 1989       | 0,052                    | 0,113 | 4196,3                        | 20171,2 | 5932,0                          | 20797,6 |
| Lahn     | 147 Lahnstein  | 1994-2003          | 1995-1996             | <0,03               | 0,100 | 1996       | 0,033                    | 0,038 | 51,9                          | 101,5   | 69,3                            | 126,3   |
| Nahe     | 163 Grolsheim  | 1994-2003          | 1994, 1998, 2003      | <0,027              | 0,250 | 1994       | 0,040                    | 0,106 | 31,6                          | 135,8   | 55,7                            | 143,4   |
| Mosel    | 154 Palzem   | 1994-2003          | 1999                  | <0,03               | 0,130 | 1999       | 0,039                    | 0,039 | 321,2                         | 321,2   | 603,0                           | 603,0   |
|          | 152 Detzem   | 1994-2003          | 1999                  | <0,03               | 0,150 | 1999       | 0,041                    | 0,041 | 761,8                         | 761,8   | 1291,2                          | 1291,2  |
| Saar     | Kanzem   | 1994-2003          | 1995, 1999, 2002-2003 | <0,03               | 0,260 | 1995       | 0,029                    | 0,068 | 42,7                          | 435,6   | 77,9                            | 503,8   |
| Selz     | Ingelheim  | 1997-2003          | 1997-2003             | <0,03               | 2,300 | 2002       | 0,064                    | 0,357 | 3,5                           | 11,9    | 3,9                             | 12,6    |

**Tab. VII.2.7: Mecoprop (MCP), Messstellen mit mindestens 50 Prozent der Messbefunde >BG ohne Frachtberechnung**

| Gewässer | Messstellen mit mind. 50 % der Messbefunde >BG ohne Frachtberechnung | Nachweisjahre | Konz.-Max (µg/l) | Mittelwert-Spanne (µg/l) |       |
|----------|--|---------------|------------------|--------------------------|-------|
|          |  |               |                  | Min                      | Max   |
| Nahe     | 163 Grolsheim  | 2001          | 0,048            | 0,030                    | 0,030 |
| Sauer    | Sauer, Bollendorf  | 1996-1997     | 0,140            | 0,040                    | 0,065 |

Die Qualitätsnorm von 0,1 µg/l (LWBÜVO 2004) orientiert sich am Mittelwert, der nur relativ selten gebildet werden konnte (28 Werte; vgl. Gesamttabelle). Überschreitungen traten bei 11 der 28 Werte auf, und zwar 1988/89 im Rhein (Meßstation Mainz insgesamt: 0,1-0,113 µg/l), 1994 in der Nahe (Grolsheim; 0,106 µg/l), 1996 in der Mosel bei Fankel (0,212 µg/l) sowie in allen Beprobungsjahren in der vergleichsweise abflussschwachen Selz bei Ingelheim (1997-2003: 0,129-0,357 µg/l).

Frachten: Tab. VII.2.6 enthält die – je nach Gewässergröße und Abfluss stark unterschiedlichen – Frachtschätzungen, die zwischen 3,5 g/d (Selz/Ingelheim, 2002, Minimum-Wert) und 20,8 kg/d (Rhein/Meßstation Mainz, insgesamt, 1989, Maximum-Wert) liegen.

Trend: Für Trendaussagen liegen i.d.R. zu wenig Mittelwerte vor. Eine Ausnahme macht die Messstelle Selz/Ingelheim. Die Mittelwerte 1997-2003 liegen hier zwischen 0,064 und 0,357 µg/l (vgl. Tab. VII.2.6); sie lassen keinen Trend erkennen.

Bewertung: In einzelnen Fällen kam es in Rhein (1988/89), Nahe (1994) und Mosel (1996), gehäuft in der Selz (1997-2003) zur Überschreitung der QN nach LWBÜVO von 0,1 µg/l; die LAWA-Zielvorgabe (Trinkwasserversorgung) von 0,1 µg/l (90-Perzentil) wurde außerdem im Rhein 1990/1991 und in der Saar 1995 und 1999 überschritten.

• **Fluazifop-butyl (2-[4-(5-Trifluormethyl-2-pyridyloxy)phenoxy]propionsäure-butylester)**

Fluazifop-butyl ist einselektives Herbizid gegen Ungräser mit breitem Anwendungsspektrum (Zulassungen: 1983-1993). Fluazifop-butyl wurde 1993-1998 im Rhein (Messstation Mainz, Leitung 1) untersucht. Es erreichte 1994 bei vier Stichproben (Konzentrationen: 0,05-0,09 µg/l; Mittelwert 0,06) die BG von 0,05 µg/l. Die zugehörigen Frachten errechneten sich mit knapp 5 kg/d. Bei den im gleichen Jahr und in den Folgejahren gezogenen Mischproben konnte Fluazifop-butyl nicht nachgewiesen werden (vgl. Tab. VII.2.8 und Gesamttabelle).

**Tab. VII.2.8: Fluazifop-butyl, Messstellen mit mindestens 50 Prozent der Messbefunde >BG und Frachtberechnung**

| Gewässer | Messstellen mit mind. 50% der Messbefunde >BG und Frachtberechnung | Beprobungszeitraum | Nachweis-Jahre | Konz.-Spanne (µg/l) |     |            | Mittelwert-Spanne (µg/l) |       | Fracht-Spanne mit <BG 0 (g/d) |        | Fracht-Spanne mit <BG 1/2 (g/d) |        |
|----------|--|--------------------|----------------|---------------------|-----|------------|--------------------------|-------|-------------------------------|--------|---------------------------------|--------|
|          |  |                    |                | Min                 | Max | Max-(Jahr) | Min                      | Max   | Min                           | Max    | Min                             | Max    |
| Rhein    | Meßstation Mainz, Leitung 1  | 1993-1998          | 1994           | 0,05                |     | 1994       | 0,060                    | 0,060 | 4968,6                        | 4968,6 | 4968,6                          | 4968,6 |

• **2,4-D (2,4-Dichlorphenoxyessigsäure)**

2,4-D ist ein seit 1971 zugelassenes selektives Herbizid mit Zulassungen für Ackerbau (z.B. Getreide), Grünland und Zierpflanzenbau. Die Qualitätsnorm nach LWBÜVO (Mittelwert) beträgt 0,1 µg/l, ebenso die LAWA-Zielvorgabe für das Schutzgut Trinkwasserversorgung (90-Perzentil). Die BG für 2,4-D lag mit wenigen Ausnahmen unter 0,1 µg/l. Die LAWA-ZV für das Schutzgut Aquatische Lebensgemeinschaften beträgt 2 µg/l.

2,4-D wurde ebenso intensiv untersucht wie Dichlorprop und Mecoprop. Insgesamt liegen 1.781 Messwerte von 17 Messstellen an 9 Gewässern vor (vgl. Tab. VII.2.1 und Gesamttabelle). Längerfristige Messreihen: 1988-1997 (Rhein, Meßstation Mainz insgesamt) bzw. 1994-2003 (Rhein, Meß-

station Mainz, Leitung 1; Lahn/Lahnstein; Nahe/Grolsheim; Mosel/Palzem, Detzem, 153 Koblenz; Saar/Kanzem) sowie Mosel/Fankel (1996-2003) und Selz/Ingelheim (1997-2003).

Konzentrationshöhen: Messwerte >BG (Anteil: 125 von 1.781 Werten = 7 Prozent) wurden in Rhein, Selz, Lahn, Nahe, Mosel und Saar registriert; Lieser, Kyll und Sauer blieben ohne Nachweise. Die 50%-Quote wurde nur 1996 in Nahe (Grolsheim) und Mosel (Fankel) überschritten (Tab. VII.2.9 und 10). In der Nahe betragen die Mittelwerte in diesem Jahr 0,368 (14-Tage-Mischprobe) bzw. 0,172 µg/l (28-Tage-Mischprobe), die Maxima 1,43 µg/l (14-Tage-Mischprobe) bzw. 0,47 µg/l (28-Tage-Mischprobe). In der Mosel ergaben sich Mittelwerte von 0,096 µg/l (14-Tage-Mischprobe) bzw. 0,093 µg/l (28-Tage-Mischprobe) bei Maxima von 0,28 bzw. 0,26 µg/l.

Eine Überschreitung der Qualitätsnorm von 0,1 µg/l ergibt sich nur für die Nahe bei Grolsheim 1996 mit 0,172 (28-d-Mischprobe) bzw. 0,368 (14-d-Mischprobe) µg/l (Gesamttabelle).

Einzelwerte >0,1 µg/l wurden in Rhein (Max. 0,23 µg/l), Lahn (Max. 0,2 µg/L), Nahe und Mosel gelegentlich, in der Selz häufiger in den Jahren 1997-2001 (0,14-0,47 µg/l) registriert (Gesamttabelle).

**Tab. VII.2.9: 2,4-D (2,4-Dichlorphenoxyessigsäure), Messstellen mit mindestens 50 Prozent der Messbefunde >BG und Frachtberechnung**

| Gewässer | Messstellen mit mind. 50% der Messbefunde >BG und Frachtberechnung | Beprobungszeitraum | Nachweis-Jahre | Konz.-Spanne (µg/l) |       |            | Mittelwert-Spanne (µg/l) |       | Fracht-Spanne mit <BG 0 (g/d) |        | Fracht-Spanne mit <BG 1/2 (g/d) |        |
|----------|--|--------------------|----------------|---------------------|-------|------------|--------------------------|-------|-------------------------------|--------|---------------------------------|--------|
|          |  |                    |                | Min                 | Max   | Max-(Jahr) | Min                      | Max   | Min                           | Max    | Min                             | Max    |
| Nahe     | 163 Grolsheim  | 1994-2003          | 1996           | <0,03               | 1,430 | 1996       | 0,368                    | 0,368 | 344,0                         | 344,0  | 351,5                           | 351,5  |
| Mosel    | Messstation Fankel   | 1996-2003          | 1996           | <0,03               | 0,280 | 1996       | 0,096                    | 0,096 | 1600,3                        | 1600,3 | 1776,0                          | 1776,0 |

**Tab. VII.2.10: 2,4-D (2,4-Dichlorphenoxyessigsäure), Messstellen mit mindestens 50 Prozent der Messbefunde >BG ohne Frachtberechnung**

| Gewässer | Messstellen mit mind. 50 % der Messbefunde >BG ohne Frachtberechnung | Nachweis-Jahre | Konz.-Max (µg/l) | Mittelwert-Spanne (µg/l) |       |
|----------|--|----------------|------------------|--------------------------|-------|
|          |  |                |                  | Min                      | Max   |
| Nahe     | 163 Grolsheim  | 1996           | 0,47             | 0,172                    | 0,172 |
| Mosel    | Messstation Fankel   | 1996           | 0,26             | 0,093                    | 0,093 |

Frachten: Für die Nahe (1996) wurde eine Fracht um 350 g/d, für die Mosel um 1,7 kg/d errechnet (Tab. VII.2.9).

Trend: Trendaussagen sind nicht möglich.

Bewertung: Bei 2,4-D wurden die Qualitätsnorm von 0,1 µg/l mit Ausnahme der Nahe bei Grolsheim 1996 eingehalten; die LAWA-Zielvorgabe von 0,1 µg/l (90-Perzentil) wurde außerdem in der Mosel bei Fankel (1996) überschritten.

• **MCPA ([4-Chlor-2-methylphenoxy]essigsäure)**

Bei MCPA handelt es sich ebenfalls um eine selektives Herbizid mit breitem Anwendungsbereich (Zulassungen für Acker- und Obstbau, Grünland, Wein- und Zierpflanzenbau ab 1971). MCPA weist das gleiche Untersuchungsspektrum auf wie Dichlorprop, Mecoprop und 2,4-D (9 Gewässer, 17 Messstellen).

Die Qualitätsnorm nach LWBÜVO beträgt 0,1 µg/l, ebenso die LAWA-Zielvorgabe für das Schutzgut Trinkwasserversorgung. Die BG für MCPA lag mit Ausnahme einer Probe stets unter 0,1 µg/l. (LAWA-Zielvorgabe für das Schutzgut Aquatische Lebensgemeinschaften: 2 µg/l).

Konzentrationshöhen: Von 1.785 Messwerten waren 325 Werte (18,2%) >BG (Tab. VII.2.1). Einzelwerte >BG wurden in allen 9 Gewässern in der überwiegenden Mehrzahl der Entnahmejahre bestimmt (Tab. VII.2.11 und 12). Da pro Jahr i.d.R. jedoch nur wenige Messwerte >BG registriert wurden, gab es nur wenige Überschreitungen der 50%-Quote – so in der Selz (Ingelheim) 1997-2001 und 2003 sowie in der Sauer (1996/1997). An der Messstelle Selz/Ingelheim trat MCPA 1999 mit einem Maximum von 1,4 µg/l auf. In den übrigen Nachweisjahren wurden hier Höchstwerte von 0,36-0,8 µg/l und Mittelwerte von 0,082-0,333 µg/l erreicht. Die am Mittelwert zu überprüfende Qualitätsnorm von 0,1 µg/l wurde in der Selz 1997-2000 und 2003 mit Werten zwischen 0,121 und 0,333 µg/l überschritten.

**Tab. VII.2.11: MCPA, Messstellen mit mindestens 50 Prozent der Messbefunde >BG und Frachtberechnung**

| Gewässer | Messstellen mit mind. 50% der Messbefunde >BG und Frachtberechnung | Beprobungszeitraum | Nachweisjahre   | Konz.-Spanne (µg/l) |       |            | Mittelwert-Spanne (µg/l) |       | Fracht-Spanne mit <BG 0 (g/d) |      | Fracht-Spanne mit <BG 1/2 (g/d) |      |
|----------|--|--------------------|-----------------|---------------------|-------|------------|--------------------------|-------|-------------------------------|------|---------------------------------|------|
|          |  |                    |                 | Min                 | Max   | Max-(Jahr) | Min                      | Max   | Min                           | Max  | Min                             | Max  |
| Selz     | Ingelheim  | 1997-2003          | 1997-2001; 2003 | <0,03               | 1,400 | 1999       | 0,082                    | 0,333 | 5,3                           | 12,2 | 5,6                             | 12,6 |

**Tab. VII.2.12: MCPA, Messstellen mit mindestens 50 Prozent der Messbefunde >BG ohne Frachtberechnung**

| Gewässer | Messstellen mit mind. 50 % der Messbefunde >BG ohne Frachtberechnung | Nachweisjahre | Konz.-Max (µg/l) | Mittelwert-Spanne (µg/l) |       |
|----------|--|---------------|------------------|--------------------------|-------|
|          |  |               |                  | Min                      | Max   |
| Sauer    | Sauer, Bollendorf; Sauer, Mdg. (Brücke Langsur)                      | 1996-1997     | 0,630            | 0,036                    | 0,167 |

In der Sauer (Bollendorf, 1997; Mdg [Brücke Langsur] 1996) trat MCPA mit mittleren Konzentrationen von 0,057 und 0,036 µg/l auf, die Maxima lagen bei 0,2 und 0,06 µg/l. Die Qualitätsnorm von 0,1 µg/l wurde 1996 mit 0,167 µg/l überschritten (Tab. VII.2.12 und Gesamttabelle).

Maxima >0,1 µg/l traten im Rhein in den 1990er Jahren gelegentlich, in der Lahn selten, in der Nahe (Grolsheim) in 5 von 9 Jahren (Höchstwert: 0,38 µg/l, 1998 und 2003), in der Mosel zwischen 1998 und 2002 an einzelnen Probenahmestellen, in der Saar (Kanzem, 1994-2003) fast regelmäßig und, wie erwähnt, stets in der Selz (1997-2003) auf.

Frachten: Eine Frachtschätzung war nur für die Selz (Ingelheim) möglich und ergab für die Nachweisjahre eine Spanne zwischen 5,3 und 12,6 g/d.

Trend: Die Daten aus der Selz deuten zwar auf einen leichten Konzentrationsrückgang zwischen 1997 und 2003 hin (Gesamttabelle), ohne dass dies jedoch als Trend interpretiert werden könnte.

Bewertung: Überschreitung der QN nach LWBÜVO (0,1 µg/l, Mittelwert) häufig in der Selz (1997-2000) und 1996 in der Sauer, der LAWA-Zielvorgabe von 0,1 µg/l (90-Perzentil) in der Sauer 1997 sowie in der Selz 1997-2001 und 2003.

• **Fluroxypyr (4-Amino-3,5-dichlor-6-fluor-2-pyridyloxyessigsäure)**

Selektives, systemisches Nachauflauf-Herbizid, das primär gegen Unkräuter im Getreideanbau eingesetzt wird, auch für Grünland zugelassen ist und im Obst- und Weinbau Verwendung findet (in Handelsprodukten als 1-Methylheptylester vorliegend; Erstzulassung 1986): Insgesamt sind 151 Messwerte von drei Messstellen aus Selz (1997-2000), Nahe und Mosel (jeweils 1996/1997) verfügbar, 39 Prozent davon oberhalb der BG von 0,03 µg/l.

Zielvorgaben liegen für Fluroxypyr nicht vor.

Konzentrationshöhen: Fluroxypyr wurde mit Einzelwerten in Nahe und Mosel 1996, in der Selz in allen vier Jahren nachgewiesen (vgl. Gesamttabelle). Die Konzentrationen erreichten im Maximum in der Nahe (Grolsheim, 1996) 0,62 µg/l, in der Mosel (Fankel, 1996) 0,14 µg/l. In der Selz erreichten die Maxima Werte zwischen 0,32 µg/l (1997) und 0,83 µg/L (1998).

**Tab. VII.2.13: Fluroxypyr, Messstellen mit mindestens 50 Prozent der Messbefunde >BG und Frachtberechnung**

| Gewässer | Messstellen mit mind. 50% der Messbefunde >BG und Frachtberechnung | Beprobungszeitraum | Nachweisjahre | Konz.-Spanne (µg/l) |       |            | Mittelwert-Spanne (µg/l) |       | Fracht-Spanne mit <BG 0 (g/d) |     | Fracht-Spanne mit <BG 1/2 (g/d) |     |
|----------|--|--------------------|---------------|---------------------|-------|------------|--------------------------|-------|-------------------------------|-----|---------------------------------|-----|
|          |  |                    |               | Min                 | Max   | Max-(Jahr) | Min                      | Max   | Min                           | Max | Min                             | Max |
| Selz     | Ingelheim  | 1997-2000          | 1997; 2000    | <0,03               | 0,500 | 2000       | 0,076                    | 0,117 | 3,9                           | 4,1 | 4,2                             | 4,4 |

**Tab. VII.2.14: Fluroxypyr, Messstellen mit mindestens 50 Prozent der Messbefunde >BG ohne Frachtberechnung**

| Gewässer | Messstellen mit mind. 50 % der Messbefunde >BG ohne Frachtberechnung | Nachweisjahre | Konz.-Max (µg/l) | Mittelwert-Spanne (µg/l) |       |
|----------|--|---------------|------------------|--------------------------|-------|
|          |  |               |                  | Min                      | Max   |
| Nahe     | 163 Grolsheim  | 1996          | 0,020            | 0,173                    | 0,173 |

Die 50%-Quote wurde in der Selz 1997 und 2000 überschritten, in der Nahe (Grolsheim) 1996 (vgl. Tab. VII.2.13 und 14). Die Mittelwerte lagen bei 0,173 (Nahe) bzw. 0,117 und 0,076 µg/l (Selz).

Die für die Selz/Ingelheim berechneten Frachten betragen um 4 g/d.

Trend: Für Trendaussagen liegen zu wenige Mittelwerte vor; die Maxima in der Selz lassen keinen Trend erkennen.

Bewertung: Es liegen keine Zielvorgaben vor.

#### • Chlortoluron (3-[3-Chlor-4-methylphenyl]-1,1-dimethylharnstoff)

Chlortoluron, ein selektives Vor- und Nachauflaufherbizid, das über Wurzel und Blätter wirkt, wird im Herbst und Frühjahr gegen Unkräuter und Ungräser im Getreideanbau, besonders bei Wintergetreide, eingesetzt. Es tritt daher in Oberflächengewässern anders als Dichlorprop oder Mecoprop hauptsächlich vom Oktober bis Januar auf (vgl. Abb. VII.2.3)<sup>11</sup>. Zulassungen für Formulierungen mit Chlortoluron bestanden im Zeitraum 1971-2001.

Die Qualitätsnorm nach LWBÜVO (Mittelwert) beträgt ebenso wie die LAWA-Zielvorgabe (90-Perzentil, Schutz Aquatische Lebensgemeinschaften) 0,4 µg/l, die LAWA-Zielvorgabe für das Schutzgut Trinkwasserversorgung 0,1 µg/l. Die BG lag mit Ausnahme eines Wertes (Sauer, Mdg., 0,5 µg/l) stets unter 0,1 µg/l.

Chlortoluron gehört mit 1.508 Werten zu den intensiv beprobten Herbiziden. Die Daten stammen von 16 Messstellen an den 9 bei Dichlorprop u.a. ebenfalls untersuchten Gewässern (vgl. Tab. VII.2.1). 234 Werte (15,5%) waren >BG. Der Zeitrahmen der Untersuchung reicht hier von 1993-2003. Längerfristige Messreihen liegen von folgenden Probenahmestellen vor (vgl. Gesamttabelle): Rhein/Mainz, Leitung 1 (1993-2003) und Rhein/Mainz, insgesamt (1993-1996); Lahn/Lahnstein, Nahe/Grolsheim (beide 1995-2003); Mosel/Palzem und Saar/Kanzem (1994-2003), Mosel/Detzem (1996-2002), Mosel/Fankel (1998-2003) und Mosel/153 Koblenz (1996-2003); Selz/Ingelheim (1999-2003).

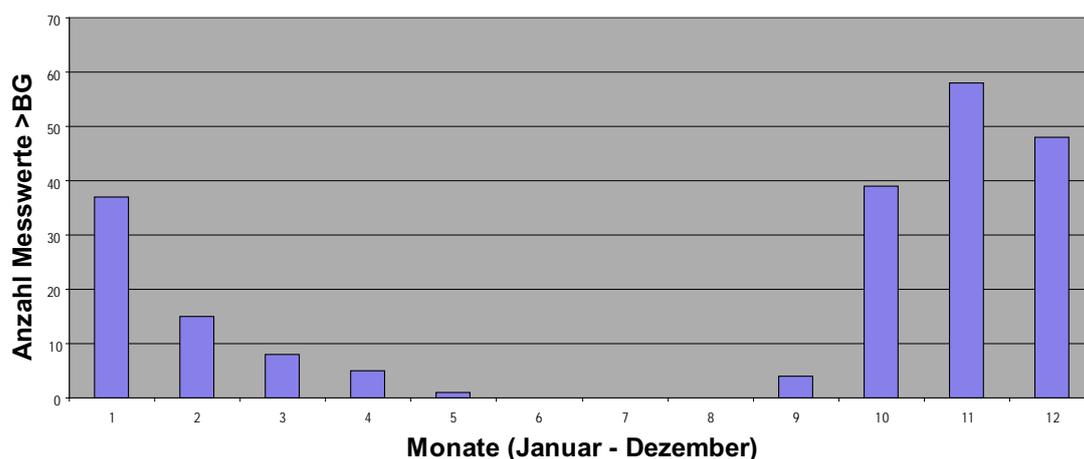


Abb. VII.2.3: Chlortoluron, 6 Messstellen, Messwerte >BG im Jahresverlauf

<sup>11</sup> Messdaten >BG von den Messstelle Messdaten >BG von den Messstellen Rhein/Mainz, insgesamt (1993-1996), Mosel/Palzem, Detzem, Fankel und Koblenz sowie Saar/Kanzem (1994-2003). n Rhein/Mainz, insgesamt (1993-1996), Mosel/Palzem, Detzem, Fankel und Koblenz sowie Saar/Kanzem (1994-2003).

Konzentrationshöhen: In Lieser, Kyll und Sauer war Chlortoluron nicht nachweisbar, während es an der Messstation Mainz, insgesamt 1993-1996 durchgehend mit Einzelwerten >BG, 1996 auch mit mehr als 50 Prozent der Werte >BG, gefunden wurde (Stichproben)<sup>12</sup>. Das Konzentrationsmaximum beträgt 0,063 µg/l (vgl. Tab. VII.2.15 und Gesamttabelle). In Lahn und Nahe trat Chlortoluron nur ganz geringfügig 1996/1997 bzw. 2000 auf (stets <0,1 µg/l). Anders in der Mosel, wo das Herbizid an allen vier Messstellen in allen Beprobungsjahren mit Einzelwerten nachweisbar war und die Maxima immer deutlich oberhalb von 0,1 µg/l lagen. Die Spanne reicht hier im gesamten Beprobungszeitraum von 1994-2003 von 0,15 –1,2 µg/l (einzige Ausnahme: Koblenz 2003 mit 0,07 µg/l; vgl. Gesamttabelle). Die 50%-Quote wird jedoch an keiner Messstelle überschritten. Das gleiche gilt für die Saar bei Kanzem (1994-2003), wo die Höchstwerte zwischen 0,24 und 3,9 µg/l (1994) liegen. In der Selz bei Ingelheim ist Chlortoluron i.d.R. nicht nachweisbar mit Ausnahme von 1999 (14 von 26 Messwerten >BG, Maximum 0,24 µg/l, Mittelwert 0,059 µg/l; vgl. Tab. VII.2.15).

**Tab. VII.2.15: Chlortoluron, Messstellen mit mindestens 50 Prozent der Messbefunde >BG und Frachtberechnung**

| Gewässer | Messstellen mit mind. 50% der Messbefunde >BG und Frachtberechnung | Beprobungszeitraum | Nachweisjahre | Konz.-Spanne (µg/l) |       |            | Mittelwert-Spanne (µg/l) |       | Fracht-Spanne mit <BG 0 (g/d) |        | Fracht-Spanne mit <BG 1/2 (g/d) |        |
|----------|--|--------------------|---------------|---------------------|-------|------------|--------------------------|-------|-------------------------------|--------|---------------------------------|--------|
|          |  |                    |               | Min                 | Max   | Max-(Jahr) | Min                      | Max   | Min                           | Max    | Min                             | Max    |
| Rhein    | Meßstation Mainz, insgesamt  | 1993-1996          | 1996          | <0,05               | 0,063 | 1996       | 0,011                    | 0,011 | 1055,3                        | 1055,3 | 1182,5                          | 1182,5 |
| Selz     | Ingelheim  | 1999-2003          | 1999          | <0,03               | 0,240 | 1999       | 0,059                    | 0,059 | 1,9                           | 1,9    | 2,4                             | 2,4    |

Frachten: Für den Rhein (1996) errechnet sich eine Fracht von rd. 1 kg/d, für die Selz (1999) von 2 g/d.

Trend: Wegen fehlender Mittelwerte ist keine Aussage möglich; die Maximalwerte in Mosel und Saar (Gesamttabelle) zeigen keinen Trend.

Bewertung: Für eine Überschreitung der Qualitätsnorm und der LAWA-Zielvorgabe (0,4 µg/l, Mittelwert bzw. 90-Perzentil) gibt es keine Hinweise. Allerdings überschreiten in Mosel und Saar viele Einzelwerte 0,4 µg/l. In der Selz wurde 1999 die LAWA-Zielvorgabe von 0,1 µg/l (Trinkwasserversorgung) überschritten.

#### • Diuron (3-[3,4-Dichlorphenyl]-1,1-dimethylharnstoff)

Diuron fand in der Vergangenheit als über die Wurzel wirkendes Voraufbauherbizid und als Totalherbizid für befestigte Flächen (mit entsprechendem Runoff) breite Anwendung während der gesamten Vegetationsperiode. Dem entspricht, gemessen an der Häufigkeit der Überschreitung der BG, ein ausgeprägtes Vorkommen in Oberflächengewässern in allen Monaten des Jahres. Diuron trat in den hier ausgewählten Gewässern<sup>13</sup> besonders von April bis September auf; danach setzte ein Abklingen ein (sh. Abb. VII.2.4). Für Diuron besteht seit 1997 ein Anwendungsverbot auf Gleisanlagen, auf

<sup>12</sup> In den 14-Tages-Mischproben von Mainz, Leitung 1 (linksrheinisch, ohne Mainwasser-Anteil) war Chlortoluron dagegen nicht nachweisbar.

<sup>13</sup> Rhein/Mainz insgesamt, 1993-1996; Rhein/Mainz Leitung 1, 1993-2003; Lahn/147 Lahnstein, 1995-2003; Nahe/163 Grolsheim 1995-2003; Mosel/Messstation Fankel 1996-2003; Mosel/153 Koblenz 1996-2003.

befestigten, nicht versiegelten und versiegelten Flächen mit Abschwemmungsgefahr sowie seit 2003 auch in Haus- und Kleingärten.<sup>14</sup>

Es liegen 1.990 Messdaten von 19 Messstellen aus 10 Gewässern (Rhein, Selz, Lahn, Nahe, Wiesbach, Mosel, Lieser, Kyll, Sauer und Saar) vor. Der Beprobungszeitrahmen reicht von 1993 bis 2003. 865 Messwerte (43,5%) überschritten die BG von 0,005-0,1 µg/l.

Die LWBÜVO enthält keine Zielvorgabe für Diuron; der in der EU diskutierte EQS-Vorschlag beträgt 0,2 µg/l (Jahresmittelwert), die LAWA-Zielvorgabe (Schutzgut Aquatische Lebensgemeinschaften) 0,05 µg/l. Für Diuron gilt auch die LAWA-Zielvorgabe von 0,1 µg/l für das Schutzgut Trinkwasserversorgung (90-Perzentil).

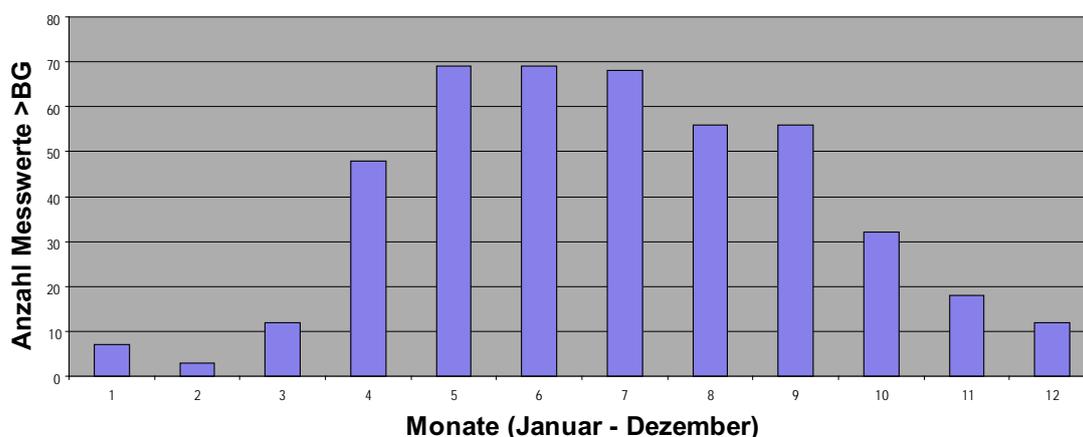


Abb. VII.2.4: Diuron, 6 Messstellen, Messwerte >BG im Jahresverlauf

Diuron wurde an allen Messstellen in fast jedem Jahr zumindest mit Einzelwerten >BG nachgewiesen. Zudem wurde in allen Gewässern mit Ausnahme der Kyll die 50%-Quote zeitweilig wenigstens an einer Probenahmestelle überschritten. Nur an folgenden Messstellen war dies nicht der Fall: Rhein/Mainz, Leitung 1, Lahn/Diez, Nahe/ Pegel Heimbach, Nahbollenbach und Pegel Martinstein (Gesamttabelle).

Konzentrationshöhen: Die in den einzelnen Gewässern gemessenen Diuron-Höchstkonzentrationen lagen i.d.R. zwischen 0,1 und 1 µg/l. Sie erreichten im Rhein 0,11 µg/l, in der Lahn 0,43 µg/l, in der Nahe 0,31 µg/l, im Wiesbach 0,76 µg/l, in der Mosel 0,29-1,5 µg/l, in Lieser und Kyll 0,21 bzw. 0,27 µg/l, in der Sauer 0,4 µg/l und in der Saar 0,82 sowie in der Selz 0,8 µg/l (vgl. Tab. VII.2.16). Diese Größenordnung gilt auch bei etwas niedrigerem Niveau für die im jeweils letzten Beprobungsjahr (häufig 2003) gemessenen Maxima.

Der EQS-Vorschlag von 0,2 µg/l (Jahresmittelwert) wurde an folgenden Messstellen überschritten: Lahn bei Lahnstein 1995, Mosel bei Palzem 1995/1996, Saar/Kanzem 1995 und in der Selz bei Ingelheim 1998 und 2003.

<sup>14</sup> Anwendungsbeschränkung nach Anl. 3 PflSchAnwVO (2. VO zur Änderung der PflSchAnwVO vom 24. Januar 1997 [BGBl. I, S. 60] und 3. VO zur Änderung der PflSchAnwVO vom 23. Juli 2003 [BGBl. I, S. 1533]).

**Tab. VII.2.16: Diuron, Höchstkonzentrationen und höchster Wert aus dem letzten Messjahr nach Gewässern**

| Gewässer | Messstelle                  | Höchstkonzentration ( $\mu\text{g/l}$ ) |       |                  |       |
|----------|-----------------------------|---|-------|------------------|-------|
|          |                             | alle Messjahre                          |       | letztes Messjahr |       |
|          |                             | Jahr                                    | Wert  | Jahr             | Wert  |
| Rhein    | Meßstation Mainz, Leitung 1 | 1993                                    | 0,110 | 2003             | nn    |
|          | Mainz, insgesamt            | 1996                                    | 0,099 | 1996             | 0,099 |
| Lahn     | 146 Diez                    | 2000                                    | 0,280 | 2003             | 0,240 |
|          | 147 Lahnstein               | 1995                                    | 0,430 | 2003             | 0,190 |
| Nahe     | Pegel Heimbach              | 2003                                    | 0,140 | 2003             | 0,140 |
|          | 165 Nahbollenbach           | 1998                                    | 0,110 | 2001             | nn    |
|          | Pegel Martinstein           | 2003                                    | 0,180 | 2003             | 0,180 |
|          | 163 Grolsheim               | 1997                                    | 0,310 | 2003             | 0,230 |
| Wiesbach | Wiesbach, unterh. Gensingen | 2003                                    | 0,760 | 2003             | 0,760 |
| Mosel    | 154 Palzem                  | 1995                                    | 1,500 | 2003             | 0,330 |
|          | 152 Detzem                  | 1997                                    | 0,560 | 2002             | 0,250 |
|          | Fankel                      | 1998                                    | 0,290 | 2003             | 0,230 |
|          | 153 Koblenz                 | 1999                                    | 0,330 | 2003             | 0,110 |
| Lieser   | Mündung                     | 1996                                    | 0,210 | 1997             | 0,150 |
| Kyll     | Mündung                     | 1997                                    | 0,270 | 1997             | 0,270 |
| Sauer    | Bollendorf                  | 1996                                    | 0,400 | 1997             | 0,380 |
|          | Mündung                     | 1997                                    | 0,310 | 1997             | 0,310 |
| Saar     | Kanzem                      | 2003                                    | 0,820 | 2003             | 0,820 |
| Selz     | Ingelheim                   | 2000                                    | 0,800 | 2003             | 0,650 |

nn: nicht nachweisbar oberhalb der BG

Sämtliche verfügbaren 90-Perzentilwerte überschreiten die LAWA-Zielvorgabe von 0,05  $\mu\text{g/l}$  (betroffen sind alle Probenahmestellen mit Ausnahme Rhein/Mainz Leitung 1, Lahn/Diez, Nahe/Pegel Heimbach, Nahbollenbach und Pegel Martinstein sowie Kyll/Mündung).

Probenahmestellen mit Überschreitung der 50%-Quote sind in Tab. VII.2.17 und 18 zusammengefasst. Bis auf die Messstelle Nahe/Grolsheim umfassen die Nachweisjahre mit Überschreitung der 50%-Quote jeweils fast den gesamten Beprobungszeitraum. Die Maxima liegen in dem bereits in Tab. VII.2.16 angeführten Bereich von 0,23 – 1,50  $\mu\text{g/l}$ . Bei einer Reihe langfristig beprobter Gewässer wurden die Maxima erst in den letzten Jahren (2000-2003) erreicht. Als Mittelwerte ergeben sich bei den einzelnen Messstellen (jeweils höchster Jahresmittelwert während der Nachweisjahre) Werte zwischen 0,037 (Rhein) und 0,326  $\mu\text{g/l}$  (Mosel/Palzem).

Frachten: Abfluß- und konzentrationsabhängig errechnen sich für die einzelnen Flüsse und kleineren Gewässer sehr unterschiedliche Frachten, die bei Lieser und Selz im Bereich weniger g/d, beim Rhein zwischen 3 und 6,4 kg/d liegen.

Trend: Anhand der vorliegenden jährlichen Mittelwerte (vgl. Gesamttabelle) ergibt sich für die Messstation Rhein/Mainz, insgesamt von 1993 bis 1996 keine Veränderung bei den Diuron-Konzentrationen; in der Lahn bei Lahnstein gehen sie dagegen im Vergleich der Jahre 1995-1997, 2000 und 2003 kontinuierlich zurück (von 0,216 auf 0,067  $\mu\text{g/l}$ ). Für die Mosel liegen Vergleichsdaten für alle vier Messstellen vor. Bei Palzem ist von 1995 bis 2003 eine Halbierung der Konzentration (Mittelwerte)

zu konstatieren. In Detzem nehmen die Konzentrationen zwischen 1996 und 2002 in geringerem Maße ab, in Fankel und Koblenz ist dagegen zwischen 1996/97 und 2003 keine eindeutige Konzentrationsveränderung festzustellen. In der Saar bei Kanzem ist eine Tendenz zur Abnahme zu konstatieren, in der Selz (Ingelheim) zeigt sich dagegen keine Veränderung. Insgesamt gibt es mithin keine einheitliche Tendenz bei Konzentrationsabnahme an einzelnen Messstellen; eine durchgehend positive Auswirkung der Anwendungsbeschränkungen ist nicht erkennbar.

**Tab. VII.2.17: Diuron, Messstellen mit mindestens 50 Prozent der Messbefunde >BG und Frachtberechnung**

| Gewässer | Messstellen mit mind. 50% der Messbefunde >BG und Frachtberechnung | Beprobungszeitraum | Nachweisjahre                   | Konz.-Spanne (µg/l) |       |            | Mittelwert-Spanne (µg/l) |       | Fracht-Spanne mit <BG 0 (g/d) |        | Fracht-Spanne mit <BG 1/2 (g/d) |        |
|----------|--|--------------------|---------------------------------|---------------------|-------|------------|--------------------------|-------|-------------------------------|--------|---------------------------------|--------|
|          |  |                    |                                 | Min                 | Max   | Max-(Jahr) | Min                      | Max   | Min                           | Max    | Min                             | Max    |
| Rhein    | Meßstation Mainz, insgesamt  | 1993-1996          | 1993-1996                       | <0,005              | 0,099 | 1996       | 0,025                    | 0,037 | 2966,1                        | 6379,1 | 2995,2                          | 6379,1 |
| Lahn     | 147 Lahnstein  | 1995-2003          | 1995-1997; 2000; 2003           | <0,05               | 0,430 | 1995       | 0,067                    | 0,155 | 102,0                         | 225,8  | 173,0                           | 281,4  |
| Nahe     | 163 Grolsheim  | 1995-2003          | 2002-2003                       | <0,05               | 0,230 | 2003       | 0,047                    | 0,074 | 41,3                          | 44,3   | 64,3                            | 141,5  |
| Wiesbach | Wiesbach, unterhalb Gensingen                                      | 1999-2003          | 2000; 2002-2003                 | <0,05               | 0,760 | 2003       | 0,087                    | 0,139 | 2,4                           | 5,7    | 2,9                             | 6,4    |
| Mosel    | 154 Palzem   | 1994-2003          | 1994-2000; 2002-2003            | <0,05               | 1,500 | 1995       | 0,122                    | 0,326 | 632,1                         | 1998,9 | 829,7                           | 2431,6 |
|          | 152 Detzem   | 1996-2002          | 1996-1997; 1999-2000; 2002      | <0,05               | 0,560 | 1997       | 0,108                    | 0,173 | 1069,4                        | 2616,2 | 1370,6                          | 3173,3 |
|          | Messstation Fankel   | 1996-2003          | 1997-2000; 2003                 | <0,05               | 0,290 | 1998       | 0,058                    | 0,119 | 786,9                         | 2146,0 | 922,3                           | 2843,9 |
|          | 153 Koblenz  | 1996-2003          | 1996-2000; 2002-2003            | <0,05               | 0,330 | 1999       | 0,089                    | 0,158 | 716,7                         | 1974,6 | 1158,9                          | 2577,7 |
| Saar     | Kanzem   | 1994-2003          | 1995-1997; 1999-2000; 2002-2003 | <0,05               | 0,820 | 2003       | 0,067                    | 0,239 | 67,6                          | 806,4  | 289,6                           | 1029,9 |
| Selz     | Ingelheim  | 1997-2003          | 1997-2003                       | <0,03               | 0,800 | 2000       | 0,128                    | 0,271 | 4,4                           | 11,5   | 4,7                             | 13,3   |

**Tab. VII.2.18: Diuron, Messstellen mit mindestens 50 Prozent der Messbefunde >BG ohne Frachtberechnung**

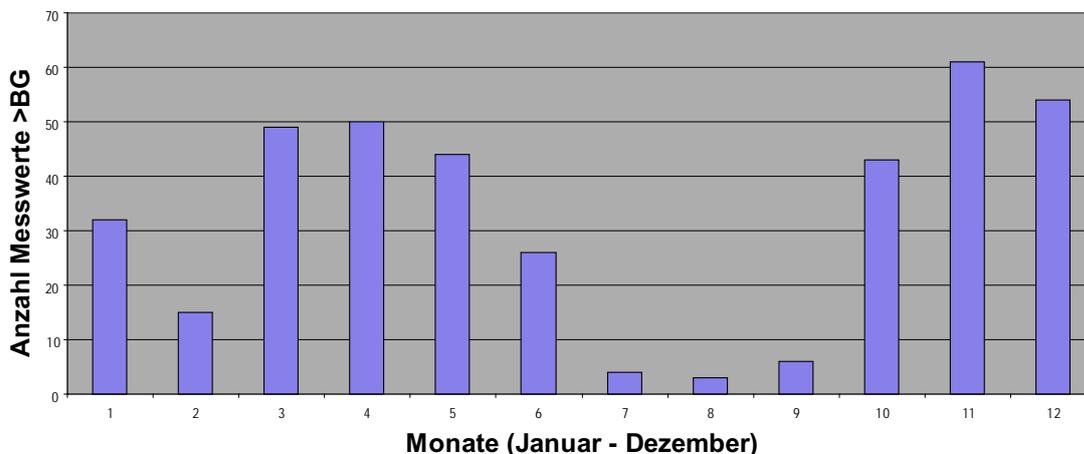
| Gewässer | Messstellen mit mind. 50 % der Messbefunde >BG ohne Frachtberechnung | Nachweis-Jahre | Konz.-Max (µg/l) | Mittelwert-Spanne (µg/l) |       |
|----------|--|----------------|------------------|--------------------------|-------|
|          |  |                |                  | Min                      | Max   |
| Lahn     | 147 Lahnstein  | 1995           | 0,430            | 0,216                    | 0,216 |
| Lieser   | Lieser, Mündung  | 1996-1997      | 0,210            | 0,067                    | 0,091 |
| Sauer    | Sauer, Bollendorf; Sauer, Mdg. (Brücke Langsur)                      | 1996-1997      | 0,400            | 0,110                    | 0,198 |

Bewertung: Die Diuronkonzentrationen überschritten den EQS-Vorschlag (WRRL) von 0,2 µg/l in Lahn (1995), Mosel (Palzem 1995/1996), Saar (1995) und Selz (1998, 2003). Die LAWA-Zielvorgabe von 0,05 µg/l (Schutzgut Aquatische Lebensgemeinschaften) wurde, soweit 90-Perzentilwerte vorlagen, stets überschritten. Die LAWA-Zielvorgabe von 0,1 µg/l (Trinkwasserversorgung, 90-Perzentil) wurde in einer Reihe von Gewässern häufig bis sehr häufig überschritten. Dies gilt neben Lahn, Nahe, Lieser und Sauer insbesondere für die Mosel, die Saar und die Selz.

• **Isoproturon (3-[4-Isopropylphenyl]-1,1-dimethylharnstoff)**

Dieses selektiv wirksame systemische Vor- und Nachauflaufherbizid (Erstzulassung 1975) wird gegen Ungräser und einige Unkräuter im Getreidebau (Sommer und Wintergetreide) verwendet. Es zählt zu den am häufigsten eingesetzten Wirkstoffen. Die BG wird im Jahresverlauf sowohl im Frühjahr (März-Mai) wie im Herbst/Winter (Oktober-Januar) gehäuft überschritten, was auf Isoproturon-Ausbringung zu diesen Jahreszeiten verweist (Abb. VII.2.5). Die Verlaufskurve unterscheidet sich deutlich von der für Chlortoluron, das nur bei Wintergetreide eingesetzt wurde (Abb. VII.2.3).

Die LWBÜVO enthält keine Zielvorgabe für Isoproturon. Der EQS-Vorschlag der EU entspricht der LAWA-Zielvorgabe (Schutzgut Aquatische Lebensgemeinschaften) und beträgt 0,3 µg/l (EQS: Jahresmittelwert; LAWA: 90-Perzentil). Zudem gilt die LAWA-Zielvorgabe für das Schutzgut Trinkwasserversorgung (0,1 µg/l).



**Abb. VII.2.5: Isoproturon, 6 Messstellen, Messwerte >BG im Jahresverlauf**

Für das an den gleichen Probenahmestellen und im gleichen Zeitraum wie Diuron untersuchte Isoproturon liegen 1.998 Messdaten von 19 Messstellen aus 10 Gewässern (Rhein, Selz, Lahn, Nahe, Wiesbach, Mosel, Lieser, Kyll, Sauer und Saar) vor. Der Beprobungszeitrahmen reicht von 1993 bis 2003. 761 Messwerte (38,1%) überschritten die BG von 0,005-0,1 µg/l.

**Tab. VII.2.19: Isoproturon, Höchstkonzentrationen nach Gewässern**

| Gewässer | Messstelle                  | Jahr | Höchstkonzentration (µg/l) |
|----------|-----------------------------|------|----------------------------|
| Rhein    | Meßstation Mainz, Leitung 1 | 1995 | 0,920                      |
|          | Mainz, insgesamt            | 1994 | 0,137                      |
| Lahn     | 146 Diez                    | 2001 | 0,430                      |
|          | 147 Lahnstein               | 2001 | 0,570                      |
| Nahe     | Pegel Heimbach              | 2001 | 0,052                      |
|          | 165 Nahbollenbach           | 1999 | 0,220                      |
|          | Pegel Martinstein           | 2002 | 0,290                      |
|          | 163 Grolsheim               | 2001 | 0,340                      |
| Wiesbach | unterh. Gensingen           | 1999 | 0,790                      |
| Mosel    | 154 Palzem                  | 1996 | 1,140                      |
|          | 152 Detzem                  | 2001 | 0,650                      |
|          | Fankel                      | 2001 | 2,100                      |
|          | 153 Koblenz                 | 2001 | 0,610                      |
| Lieser   | Mündung                     | 1997 | 0,260                      |
| Kyll     | Mündung                     | 1997 | 0,220                      |
| Sauer    | Bollendorf                  | 1997 | 0,180                      |
|          | Mündung                     | 1997 | 0,120                      |
| Saar     | Kanzem                      | 1994 | 3,030                      |
| Selz     | Ingelheim                   | 1999 | 0,700                      |

Isoproturon trat, wie dies auch für Diuron gilt, an allen Messstellen in fast jedem Jahr zumindest mit Einzelwerten >BG auf.

Die 50%-Quote wurde mit Ausnahme von Wiesbach und Kyll in allen untersuchten Gewässern (Rhein, Lahn, Nahe, Mosel, Lieser, Sauer, Saar und Selz) und an fast allen Messstellen überschritten<sup>15</sup>, darunter in Mosel und Saar in der Mehrzahl der Jahre.

Konzentrationshöhen: Die in den einzelnen Gewässern gemessenen Isoproturon-Höchstkonzentrationen erreichten im Rhein 0,137 µg/l, in der Lahn 0,57 µg/l, in der Nahe 0,34 µg/l, im Wiesbach 0,79 µg/l, in der Mosel 0,61-2,1 µg/l, in Lieser und Kyll 0,26 bzw. 0,22 µg/l, in der Sauer 0,18 µg/l, in der Saar 3,030 sowie in der Selz 0,7 µg/l. Diese Konzentrationen blieben also meist unter 1 µg/l. Sie sind i.d.R. etwas höher als die Diuron-Gehalte (vgl. Tab. VII.2.19), liegen jedoch in einzelnen Fällen (Mosel/Palzem und Fankel, Saar/Kanzem) deutlich darüber.

<sup>15</sup> An folgenden Messstellen war dies nicht der Fall: Rhein/Mainz, Leitung 1, Nahe/ Pegel Heimbach, Nahbollenbach und Pegel Martinstein, Sauer/Bollendorf (Gesamttabelle).

**Tab. VII.2.20: Isoproturon, Messstellen mit mindestens 50 Prozent der Messbefunde >BG und Frachtberechnung**

| Gewässer | Messstellen mit mind. 50% der Messbefunde >BG und Frachtberechnung | Beprobungszeitraum | Nachweisjahre              | Konz.-Spanne (µg/l) |       |            | Mittelwert-Spanne (µg/l) |       | Fracht-Spanne mit <BG 0 (g/d) |         | Fracht-Spanne mit <BG 1/2 (g/d) |         |
|----------|--|--------------------|----------------------------|---------------------|-------|------------|--------------------------|-------|-------------------------------|---------|---------------------------------|---------|
|          |  |                    |                            | Min                 | Max   | Max-(Jahr) | Min                      | Max   | Min                           | Max     | Min                             | Max     |
| Rhein    | Meßstation Mainz, Leitung 1  | 1993-2003          | 1994                       | 0,060               | 0,170 | 1994       | 0,100                    | 0,100 | 16960,3                       | 16960,3 | 16960,3                         | 16960,3 |
|          | Meßstation Mainz, insgesamt  | 1993-1996          | 1993-1996                  | <0,005              | 0,166 | 1996       | 0,018                    | 0,062 | 1876,6                        | 6772,3  | 1960,2                          | 6772,3  |
| Lahn     | 146 Diez   | 1998-2003          | 2002-2003                  | <0,04               | 0,300 | 2003       | 0,054                    | 0,085 | 133,3                         | 203,7   | 177,6                           | 228,5   |
|          | 147 Lahnstein  | 1995-2003          | 2003                       | <0,04               | 0,240 | 2003       | 0,077                    | 0,077 | 129,8                         | 129,8   | 183,3                           | 183,3   |
| Nahe     | 163 Grolsheim  | 1995-2003          | 1996; 2003                 | <0,03               | 0,230 | 2003       | 0,069                    | 0,078 | 40,8                          | 57,9    | 58,3                            | 71,9    |
| Mosel    | 154 Palzem   | 1994-2003          | 1994-2003                  | <0,04               | 1,140 | 1996       | 0,101                    | 0,235 | 704,0                         | 5011,5  | 736,2                           | 5080,7  |
|          | 152 Detzem   | 1996-2003          | 1997-1998; 2000-2002       | <0,04               | 0,650 | 2001       | 0,096                    | 0,162 | 2200,7                        | 9434,6  | 2333,6                          | 9592,0  |
|          | Messstation Fankel   | 1996-2003          | 1996-1997; 2000-2001; 2003 | <0,03               | 2,100 | 2001       | 0,044                    | 0,240 | 1031,3                        | 10405,8 | 1082,4                          | 10661,6 |
|          | 153 Koblenz  | 1996-2003          | 1996-1998; 2000-2002       | <0,04               | 0,610 | 2001       | 0,075                    | 0,157 | 3457,4                        | 11128,5 | 3741,5                          | 11237,0 |
| Saar     | Kanzem   | 1994-2003          | 1994; 1996; 2001-2003      | <0,04               | 3,030 | 1994       | 0,090                    | 0,502 | 397,7                         | 2382,0  | 412,5                           | 2414,8  |
| Selz     | Ingelheim  | 1997-2003          | 1997; 1999                 | <0,03               | 0,700 | 1999       | 0,071                    | 0,178 | 2,1                           | 6,9     | 2,3                             | 7,2     |

Eine Überschreitung des EQS-Vorschlags von 0,3 µg/l (Mittelwert) wurde nur ein mal (Saar/Kanzem, 1994) registriert. Dagegen wurde die LAWA-Zielvorgabe von 0,3 µg/l im 90-Perzentil in Mosel, Saar und Selz häufiger überschritten: Mosel/Palzem 1994-1997, 1999-2001 und 2003; Mosel/Detzem: 2001/2002; Mosel/Fankel: 2001; Mosel/Koblenz: 1996 und 2001; Saar/Kanzem: 1994, 1996 2001/2002; Selz/Ingelheim: 1999 (vgl. Gesamttabelle).

Überschreitungen der 50%-Quote (Tab. VII.2.20 und 21) reichen an vielen Probenahmestellen bis 2003. Die Maximalkonzentrationen liegen in den Nachweisjahren zwischen 0,166 und 3,03 µg/l, die jeweils höchsten jährlichen Mittelwerte von 0,062 (Rhein) bis 0,502 µg/l (Saar).

**Tab. VII.2.21: Isoproturon, Messstellen mit mindestens 50 Prozent der Messbefunde >BG ohne Frachtberechnung**

| Gewässer | Messstellen mit mind. 50 % der Messbefunde >BG ohne Frachtberechnung | Nachweis-Jahre | Konz.-Max (µg/l) | Mittelwert-Spanne (µg/l) |       |
|----------|--|----------------|------------------|--------------------------|-------|
|          |  |                |                  | Min                      | Max   |
| Nahe     | 163 Grolsheim  | 1995           | 0,150            | 0,108                    | 0,108 |
| Lieser   | Lieser, Mündung  | 1997           | 0,260            | 0,103                    | 0,103 |
| Sauer    | Sauer, Mdg. (Brücke Langsur)   | 1997           | 0,120            | 0,063                    | 0,063 |

Frachten: Die niedrigsten Frachten wurden mit 2-7 g/d für die Selz berechnet, die höchsten mit 17 kg/d für den Rhein. Vergleichsweise hoch sind die Frachtwerte für die Mosel-Messstellen, die im Maximum in Fankel und Koblenz um 11 kg/d liegen.

Trend: Für Trendaussagen liegen nur begrenzt auswertbare Mittelwerte und 90-Perzentilwerte vor. Während im Rhein (Mainz insgesamt) eine Konzentrationszunahme zwischen 1993 und 1996 zu konstatieren ist (von 0,018 auf 0,062 µg/l), ist in der Lahn (Lahnstein) und der Nahe (Grolsheim) kein Trend auszumachen. In der Mosel zeigt sich bei Palzem und Detzem keine Veränderung, während sich die Konzentrationsmittelwerte bei Koblenz leicht vermindern. Zurückgegangen sind auch die Konzentrationen in der Saar (im Mittel von 0,502 µg/l 1994 auf 0,091 µg/l 2003).

Bewertung: Der EQS-Wert von 0,3 µg/l (Mittelwert) wurde bis auf eine Ausnahme (Saar, 1994) stets eingehalten. In Mosel (1994-2003), Saar (1994, 1996, 2001/2002) und Selz (1999) wurde dagegen die LAWA-Zielvorgabe (Schutzgut Aquatische Lebensgemeinschaften, 90-Perzentil) von 0,3 µg/l überschritten. Die LAWA-Zielvorgabe von 0,1 µg/l (Trinkwasserversorgung, 90-Perzentil) wurde im Rhein (1994-1996), in der Lahn (1995/1996, 2002/2003), in der Nahe (1996, 2002/2003), in der Mosel 1994-2003), in Lieser (1997) und Sauer (1997), in der Saar (1994, 1996, 2000-2003) und in der Selz (1997, 1999) verletzt.

#### • Metobromuron (3-[4-Bromphenyl]-1-methoxy-1-methylharnstoff)

Es handelt sich bei diesem Harnstoffderivat um ein selektives Voraufbau-Herbizid gegen Unkräuter und einige Ungräser im Acker- und Gemüsebau (Kartoffeln, Bohnen, Feldsalat usw.). Zielvorgaben liegen nicht vor.<sup>16</sup>

Metobromuron wurde im Zeitraum von 1993-2003 an 5 Messstellen von Rhein (Mainz, Leitung 1 und Mainz, insgesamt), Selz, Nahe und Mosel untersucht. Etwas über 10 Prozent der 451 Messwerte überschritten die BG von 0,01-0,05 µg/l (vgl. Tab. VII.2.1 sowie Gesamttabelle).

Nachweise oberhalb der BG erfolgten in der Nahe (Grolsheim, 1996-1997, dagegen 2001-2003: nn), in der Mosel bei Fankel (1996-1997; 2002/2003: nn) und in der Selz (Ingelheim, 1997-1999; 2000-2003: nn). Höchstwerte beliefen sich auf 0,23 µg/l (Nahe, 1996 [28d-Mischprobe]), 0,120 µg/l (Mosel, 1996) und 0,160 µg/l (Selz, 1998). Die 50%-Quote wurde in der Nahe 1996 und in der Selz 1997 überschritten (vgl. Tab. VII.2.22). Die Mittelwerte lagen in beiden Fällen unter 0,1 µg/l. Für die Selz ergab die zugehörige Frachtberechnung ca. 2g/d, für die Nahe zwischen 47 und 59 g/d.

<sup>16</sup> Zulassung von 1971-2004 (Tab. IV.5). Metobromuron gehört zu den Pestizid-Wirkstoffen, die nicht in Anhang I der Richtlinie 91/414/EWG aufgenommen wurden (von Herstellern nicht für das Bewertungsverfahren und die Aufnahme in die Positivliste angemeldet), die aber wegen „essential use“ mit Ausnahmegenehmigung zumindest bis Mitte 2007 eingesetzt werden dürfen.

**Tab. VII.2.22: Metobromuron, Messstellen mit mindestens 50 Prozent der Messbefunde >BG und Frachtberechnung**

| Gewässer | Messstellen mit mind. 50% der Messbefunde >BG und Frachtberechnung | Beprobungszeitraum   | Nachweisjahre | Konz.-Spanne (µg/l) |       |            | Mittelwert-Spanne (µg/l) |       | Fracht-Spanne mit <BG 0 (g/d) |      | Fracht-Spanne mit <BG 1/2 (g/d) |      |
|----------|--|----------------------|---------------|---------------------|-------|------------|--------------------------|-------|-------------------------------|------|---------------------------------|------|
|          |  |                      |               | Min                 | Max   | Max-(Jahr) | Min                      | Max   | Min                           | Max  | Min                             | Max  |
| Nahe     | 163 Grolsheim  | 1996-1997; 2001-2003 | 1996          | <0,03               | 0,140 | 1996       | 0,061                    | 0,061 | 46,6                          | 46,6 | 59,4                            | 59,4 |
| Selz     | Ingelheim  | 1997-2003            | 1997          | <0,03               | 0,120 | 1997       | 0,070                    | 0,070 | 2,2                           | 2,2  | 2,3                             | 2,3  |

Trend: In allen drei Gewässern mit positiven Nachweisen von Metobromuron ist von einem Konzentrationsrückgang auszugehen, da das Herbizid 2001-2003 nicht mehr nachweisbar war.

Bewertung: Es liegen keine Zielvorgaben vor.

• **Metazachlor (2-Chlor-2',6'-dimethyl-N-[1pyrazol-1-ylmethyl]acetanilid)**

Metazachlor wird als selektives Voraufbauherbizid gegen Unkräuter und Ungräser im Acker- und Gemüsebau (u.a. Raps, Kohl, Kartoffeln) eingesetzt (zugelassen ab 1981). Die Qualitätsnorm nach LWBÜVO beträgt 0,4 µg/l im Mittelwert, was auch der LAWA-Zielvorgabe (Schutzgut Aquatische Lebensgemeinschaften, 90-Perzentil) entspricht. Zudem gilt die LAWA-Zielvorgabe für das Schutzgut Trinkwasserversorgung von 0,1 µg/l.

Metazachlor gehört mit 1.929 Messwerten von 41 Messstellen an 24 Gewässern (vgl. Übers. VII.2.1 und Tab. VII.2.1) zu den am intensivsten untersuchten Herbiziden (Zeitraumen: 1988-2003). Der Anteil an Messwerten oberhalb der BG ist mit 5,7 Prozent (109 Werte) gering. Nachweisbar war Metazachlor in sechs der 24 Gewässer, nämlich im Rhein, in Selz, Nahe, Mosel, Saar und Schwarzbach. Im Rhein (Messstation Mainz, insgesamt) wurde die 50%-Quote 1988 sowie 1991/1992 überschritten. Die BG reichte von 0,01-0,12 µg/l.

Metazachlor tritt oberhalb der BG in allen Monaten des Jahre auf, hauptsächlich jedoch vom September bis November (Herbstunkrautbekämpfung, insbesondere im Winterraps). Bei differenzierter Betrachtung fällt auf, dass Metazachlor in Lahn, Mosel und Saar ausschließlich von August-November nachweisbar war, nur bei der Messstation Mainz insgesamt (1988-1997) dagegen in allen Monaten ohne ausgeprägte Häufungen (Ausnahme Dezember). Produktionsstandort für Metazachlor ist Ludwigshafen.

Konzentrationshöhen: Bei Mainz am Rhein wurde als Höchstwert 0,19 µg/l (Mainz, Leitung 1, 1998) bestimmt (Gesamttabelle). An der Messstation Mainz, insgesamt ließ sich Metazachlor zwischen 1988 und 1997 in jedem Jahr (Ausnahme: 1995) mit Einzelwerten >BG nachweisen. 1988, 1991 und 1992 wurde die 50%-Quote überschritten (vgl. Tab. VII.2.23). Das Maximum lag bei 0,1 µg/l, der höchste jährliche Mittelwert bei 0,032 µg/l. Als Fracht wurden für die Nachweisjahre 2,2-5,1 kg/d errechnet.

**Tab. VII.2.23: Metazachlor, Messstellen mit mindestens 50 Prozent der Messbefunde >BG und Frachtberechnung**

| Gewässer | Messstellen mit mind. 50% der Messbefunde >BG und Frachtberechnung | Beprobungszeitraum | Nachweisjahre   | Konz.-Spanne (µg/l) |       |            | Mittelwert-Spanne (µg/l) |       | Fracht-Spanne mit <BG 0 (g/d) |        | Fracht-Spanne mit <BG 1/2 (g/d) |        |
|----------|--|--------------------|-----------------|---------------------|-------|------------|--------------------------|-------|-------------------------------|--------|---------------------------------|--------|
|          |  |                    |                 | Min                 | Max   | Max-(Jahr) | Min                      | Max   | Min                           | Max    | Min                             | Max    |
| Rhein    | Meßstation Mainz, insgesamt  | 1988-1997          | 1988; 1991-1992 | <0,02               | 0,100 | 1991       | 0,026                    | 0,032 | 2230,6                        | 4512,2 | 2863,7                          | 5055,8 |

In der Lahn wurde Metazachlor 1998-2000 nur mit Einzelwerten (Maximum 0,11 µg/l) gefunden, in der Nahe nur 2000 mit drei Nachweisen bei 26 Messwerten (Maximum 0,2 µg/l). In der Mosel trat Metazachlor an den vier Messstellen Palzem, Detzem, Fankel und Koblenz jeweils in der Hälfte der Entnahmehahre (1994 bzw. 1996 – 2003) mit wenigen Befunden oberhalb der BG auf. Die Maxima betragen 0,23 (Palzem, 1994), 0,19 (Detzem, 2000), 0,26 (Fankel 1999) und 0,14 µg/l (Koblenz 2000). In der Saar (Kanzem, 1994-2003) waren Nachweisjahre 1999-2001 und 2003, ebenfalls jeweils nur wenige Werte bei einem Maximum von 0,2 µg/l (2000). In Schwarzbach und Selz wurde das Herbizid nur mit je einem Wert gefunden (Selz 1997, 0,39 µg/l).

Trend: Trendaussagen sind wegen fast vollständig fehlender Mittelwerte nicht möglich.

Bewertung: Die Qualitätsnorm von 0,4 µg/l (Mittelwert) und die LAWA-Zielvorgabe von 0,1 µg/l (90-Perzentil) wurden stets eingehalten. Die Nachweise in der Mosel erstrecken sich über den gesamten Beprobungszeitraum, was darauf hinweist, dass Metazachlor hier mit einer gewissen Regelmäßigkeit eingetragen wird. Zahlreiche Einzelwerte liegen jedoch oberhalb von 0,1 µg/l.

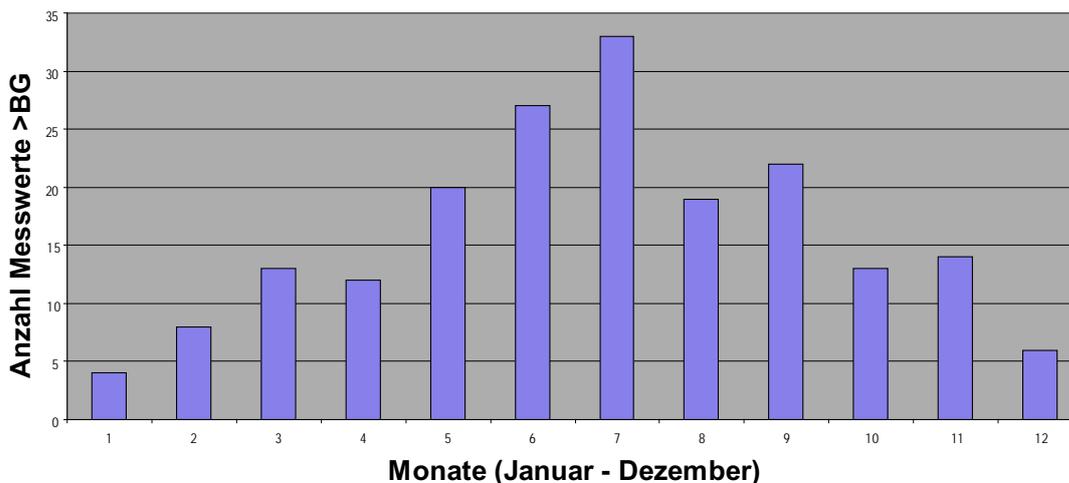
#### • Terbutylazin (N<sup>2</sup>-tert.- Butyl-6-chlor-N<sup>4</sup>-ethyl-1,3,5-triazin-2,4-diyldiamin)

Dieses Triazinderivat wird als Voraufbau-Herbizid im Ackerbau (Kartoffeln, Sommer- und Wintergetreide u.a.), auch auf Nichtkulturland sowie im Wein- und Obstbau eingesetzt. Das Herbizid tritt im gesamten Jahresverlauf in Oberflächengewässern auf, wobei das Maximum an den in Abb. VII.2.6 erfassten sechs Messstellen<sup>17</sup> im Juli erreicht wurde. Die Qualitätsnorm nach LWBÜVO (Mittelwert) beträgt ebenso wie die LAWA-Zielvorgabe (Schutzgut Aquatische Lebensgemeinschaften, 90-Perzentil) 0,5 µg/l. Für Terbutylazin gilt außerdem die LAWA-Zielvorgabe von 0,1 µg/l für das Schutzgut Trinkwasserversorgung.

Im vorliegenden Datenkollektiv ist Terbutylazin mit 1.537 Werten vertreten, darunter 271 (17,6 Prozent) >BG. Die BG reichte von 0,01 bis 0,1 µg/l. Die Daten stammen aus 24 Gewässern und von 38 Messstellen. Untersuchungszeitraum: 1990-2003. Terbutylazin gehört damit ebenfalls zur Gruppe der besonders intensiv untersuchten Herbizide (vgl. Übers. VII.2.1 und Tab. VII.2.1)

Terbutylazin wurde in Rhein, Selz, Lahn, Nahe, Wiesbach, Mosel, Kyll, Sauer, Saar und Schwarzbach nachgewiesen, wobei in Rhein, Lahn und Mosel zeitweilig die 50%-Quote überschritten wurde. Das Terbutyltriazin-Abbauprodukt Desethylterbutylazin war im Rhein (Mainz, Leitung 1), in der Nahe bei Grolsheim sowie in der Mosel (Fankel) sowie in der Selz (Ingelheim) in den jeweiligen Untersuchungsjahren zwischen 1993 und 1998 bei einer BG von 0,03-0,05 nicht nachweisbar.

<sup>17</sup> Rhein/Mainz insgesamt 1993-1997; Rhein/Mainz Leitung 1, 1993-2003; Lahn/147 Lahnstein, 1994-1997; Nahe/163 Grolsheim 1994-1997; 2001-2003; Mosel/Messstation Fankel 1996-2003; Mosel/153 Koblenz 1994-2003.



**Abb. VII.2.6: Terbutylazin, 6 Messstellen, Messwerte >BG im Jahresverlauf**

Einzelmesswerte >BG konnten im Rhein (Mainz, insgesamt bzw. Leitung 1, Untersuchungszeitraum 1993-1999) stets beobachtet werden, wobei hier die Zahl der Messwerte kontinuierlich zurückging (vgl. Gesamttabelle). 2000-2003 war Terbutylazin bei dieser Messstelle nicht mehr nachweisbar. Einzelwerte >BG traten auch in der Nahe (Grolsheim), an allen vier Mosel-Messstellen sowie in der Selz (1997-2003) in der Hälfte oder mehr der Beprobungsjahre auf. In der Saar war Terbutylazin in jedem Jahr von 1994-2003 (Ausnahme 2001/2002) mit Einzelwerten >BG zu finden.

Konzentrationshöhen: Die in Tab. VII.2.24 zusammengestellten Höchstwerte von den Probenahmestellen mit Nachweisen oberhalb der BG bewegen sich auf niedrigem Niveau zwischen 0,019 und 0,130 µg/l als Maximum (Mosel/Fankel 1999). Die (auf Mittelwerte bezogene) Qualitätsnorm wurde insofern stets eingehalten.

**Tab. VII.2.24: Terbutylazin, Höchstkonzentrationen nach Gewässern**

| Gewässer | Messstelle                  | Jahr           | Höchstkonzentration (µg/l) |
|----------|-----------------------------|----------------|----------------------------|
| Rhein    | Meßstation Mainz, Leitung 1 | 1996           | 0,100                      |
|          | Mainz, insgesamt            | 1993,1995,1996 | 0,030                      |
| Lahn     | 147 Lahnstein               | 1996           | 0,120                      |
| Nahe     | 163 Grolsheim               | 2003           | 0,100                      |
| Wiesbach | unterh. Gensingen           | 1994           | 0,038                      |
| Mosel    | 154 Palzem                  | 1999           | 0,110                      |
|          | 152 Detzem                  | 1999           | 0,086                      |
|          | Fankel                      | 1999           | 0,130                      |
|          | 153 Koblenz                 | 1999           | 0,054                      |
| Kyll     | Mündung                     | 1996           | 0,019                      |
| Sauer    | Bollendorf                  | 1997           | 0,037                      |
|          | Mündung                     | 1996           | 0,024                      |
| Saar     | Kanzem                      | 1996           | 0,046                      |
| Selz     | Ingelheim                   | 1997           | 0,110                      |

Bei vier Messstellen (Rhein, Lahn, Mosel) wurde Mitte der 1990er Jahre die 50%-Quote überschritten (Tab. VII.2.25). Der höchste jährliche Mittelwert betrug 0,031 µg/l. Als Terbutylazin-Frachten errechnen sich für die entsprechenden Nachweisjahre im abflussstarken Rhein knapp 1 - 3,3 kg/d, in der Lahn 40-50 g/d und in der Mosel (Koblenz) 240-300 g/d.

**Tab. VII.2.25: Terbutylazin, Messstellen mit mindestens 50 Prozent der Messbefunde >BG und Frachtberechnung**

| Gewässer | Messstellen mit mind. 50% der Messbefunde >BG und Frachtberechnung | Beprobungszeitraum | Nachweisjahre | Konz.-Spanne (µg/l) |       |            | Mittelwert-Spanne (µg/l) |       | Fracht-Spanne mit <BG 0 (g/d) |        | Fracht-Spanne mit <BG 1/2 (g/d) |        |
|----------|--|--------------------|---------------|---------------------|-------|------------|--------------------------|-------|-------------------------------|--------|---------------------------------|--------|
|          |  |                    |               | Min                 | Max   | Max-Jahr   | Min                      | Max   | Min                           | Max    | Min                             | Max    |
| Rhein    | Meßstation Mainz, Leitung 1  | 1993-2003          | 1994          | <0,01               | 0,040 | 1994       | 0,022                    | 0,022 | 3264,3                        | 3264,3 | 3264,3                          | 3264,3 |
|          | Meßstation Mainz, insgesamt  | 1993-1997          | 1993-1996     | <0,01               | 0,030 | 1993, 1995 | 0,011                    | 0,018 | 984,0                         | 2459,7 | 1287,8                          | 2496,0 |
| Lahn     | 147 Lahnstein  | 1994-1997          | 1996          | <0,013              | 0,120 | 1996       | 0,031                    | 0,031 | 40,0                          | 40,0   | 48,0                            | 48,0   |
| Mosel    | 153 Koblenz  | 1994-2003          | 1997          | <0,013              | 0,037 | 1997       | 0,014                    | 0,014 | 236,2                         | 236,2  | 302,5                           | 302,5  |

Trend: Trendaussagen sind auf Basis der wenigen verfügbaren Mittelwerten nicht möglich.

Der Umstand, dass an der Messstelle Rhein/Mainz, Leitung 1 die Zahl der Messwerte >BG von 1994 bis 1999 bei gleichzeitiger Minderung der Maxima stark zurückging (Gesamttabelle) und in den Folgejahren bis 2003 Terbutylazin nicht mehr nachweisbar war, spricht für eine Konzentrationsminderung. Bei anderen Messstellen (Mainz insgesamt; Messstellen an der Mosel, Saar/Kanzem, Selz/Ingelheim ergibt sich anhand der Mittelwerte bzw. des Indikators „Anzahl Messwerte/Jahr >BG“ keine vergleichbare Tendenz.

Bewertung: Die Zielvorgaben von 0,1 bzw. 0,5 µg/l wurden stets eingehalten, die Marke von 0,1 µg/l gelegentlich durch Einzelwerte überschritten.

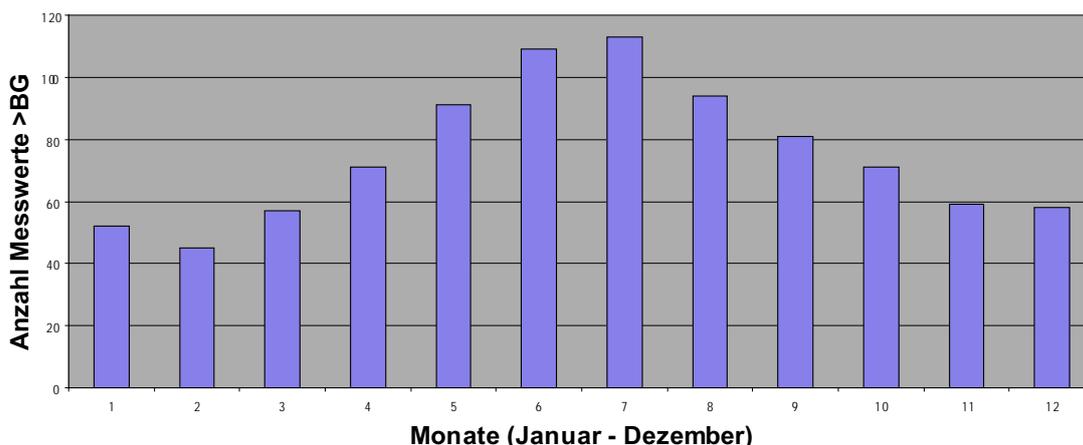
- **Atrazin (2-Chlor-4-ethylamino-6-isopropylamino-1,3,5-triazin)**

Systemisches Vor- und Nachauflauf-Herbizid für selektive wie allgemeine Anwendung in Ackerbau, Obst- und Weinbau und in Kombination mit anderen Totalherbiziden auch auf Nichtkulturland, Wägen und Plätzen. Seit 1991 ist seine Anwendung in der Bundesrepublik verboten<sup>18</sup>. Es gibt daher auch keine Qualitätsnorm nach LWBÜVO; der EQS-Vorschlag der EU beträgt 0,6 µg/l (Jahresmittelwert). Für Atrazin gilt die LAWA-Zielvorgabe von 0,1 µg/l (Schutzgut Trinkwasserversorgung, 90-Perzentil).

Atrazin trat an den in Abb. VII.2.7 berücksichtigten Probenahmestellen während des gesamten Jahres mit Werten oberhalb der BG auf; das Maximum lag im Juni/Juli.<sup>19</sup>

<sup>18</sup> Erste VO zur Änderung der PflSchAnwVO vom 22. März 1991, Anl. 1, BGBl. I., S. 796; vgl. Tab. IV.5.

<sup>19</sup> Rhein/Mainz Leitung 1, 1993-2003; Rhein/Mainz insgesamt, 1988-1997; Lahn/147 Lahnstein, 1994-2003; Nahe/163 Grolsheim 1994-2003; Mosel/Messstation Fankel 1996-2003; Mosel/153 Koblenz 1994-2003.



**Abb. VII.2.7: Atrazin, 6 Messstellen, Messwerte >BG im Jahresverlauf**

Atrazin gehört zu den drei im Rahmen der vorliegenden Messungen am intensivsten untersuchten Herbiziden mit 1.915 Messwerten von 42 Messstellen an 24 Gewässern (Zeitraumen: 1988-2003). 1.335 oder knapp 70 Prozent der Werte waren >BG (vgl. Übers. VII.2.1 und Tab. VII.2.1). Es wurde nachgewiesen in Rhein, Selz, Wies-Lauter, Wied, Lahn, Ahr, Nette, Nahe, Wiesbach, Mosel, Lieser, Kyll, Sauer, Sieg, Saar und Schwarzbach. Von den 24 untersuchten Gewässern blieben acht ohne Nachweis (Altrheingraben/Meerwasser, Seegraben, Seebach, Isenach/Altrheinkanal, Isenach-Zuläufe, Guldenbach und Zuläufe sowie Our und Nister). Die 50%-Quote wurde zeitweilig überschritten an Messstellen von Rhein, Selz, Wied, Lahn, Nahe, Mosel, Saar, Lieser, Kyll, Sauer, Schwarzbach und Wies-Lauter (12 der 24 Gewässer).

Konzentrationshöhen: Das seit 1991 verbotene Atrazin wird auch nach dem Anwendungsverbot bis ins Jahr 2003 nachgewiesen. Bei den längerfristig und z.T. an mehreren Messstellen beprobten Gewässern Rhein (1988-2003), Lahn, Nahe, Mosel, Saar (alle 1994-2003) sowie Selz (1997-2003) war dies in jedem Jahr an allen Messstellen der Fall (einzige Ausnahme: Mosel/Fankel 2002, wo nur eine Probe entnommen wurde).

Tab. VII.2.26 stellt für die Gewässer mit Atrazin-Nachweis die während aller Messjahre registrierte Höchstkonzentration dem Maximum des letzten Messjahres gegenüber. Die Höchstkonzentrationen der gesamten Messperiode bewegen sich zwischen 0,011 µg/l (Lahn/Diez 1998) und 2,1 µg/l (Mosel/Palzem 1995), streuen also im Vergleich der Gewässer um mehr als den Faktor 100. Sie datieren i.d.R. aus den 1990er Jahren, bei einer Reihe von Messstellen aber auch von 2000 und 2001 (Rhein/Mainz Leitung 1; Lahn/Lahnstein; Nahe/Grolsheim; Mosel/Fankel; Saar/Kanzem). Die Höchstkonzentrationen des letzten Messjahres<sup>20</sup> liegen zwischen 0,011 µg/l (Lahn/Diez 1998) und 0,780 µg/l (Sauer/Bollendorf 1997) und in neun Fällen oberhalb von 0,1 µg/l. An neun bis 2003 beprobten Messstellen wurden Konzentrationen zwischen 0,014 (Selz/Ingelheim) und 0,180 (Mosel/Fankel) gemessen. An allen Entnahmestellen mit entsprechenden Vergleichswerten sind die Höchstkonzentrationen 2003 deutlich niedriger als in den Vorjahren.

<sup>20</sup> In 9 Fällen sind die Höchstkonzentrationen aus allen Messjahren und aus dem letzten Messjahr identisch - z.T. auch deswegen, weil nur in einem Jahr Proben entnommen wurden.

**Tab. VII.2.26: Atrazin, Höchstkonzentrationen und höchster Wert aus dem letzten Messjahr nach Gewässern**

| Gewässer    | Messstelle                            | Höchstkonzentration ( $\mu\text{g/l}$ ) |       |                  |       |
|-------------|---------------------------------------|---|-------|------------------|-------|
|             |                                       | alle Messjahre                          |       | letztes Messjahr |       |
|             |                                       | Jahr                                    | Wert  | Jahr             | Wert  |
| Rhein       | Meßstation Mainz, Leitung 1           | 2000                                    | 0,300 | 2003             | 0,045 |
|             | Mainz, insgesamt                      | 1988                                    | 0,190 | 1997             | 0,120 |
| Sieg        | Sieg, Mudersbach                      | 1996                                    | 0,018 | 1996             | 0,018 |
| Wied        | 1822 Neuwied-Irlich                   | 1992                                    | 0,190 | 1996             | nn    |
| Lahn        | 146 Diez                              | 1998                                    | 0,011 | 1998             | 0,011 |
|             | 147 Lahnstein                         | 1994, 2000                              | 0,110 | 2003             | 0,024 |
| Ahr         | 1596 Sinzig                           | 1991                                    | 0,520 | 1993             | nn    |
| Nette       | Pegel Nettegut, Autobahnbrücke        | 1992                                    | 0,120 | 1992             | 0,120 |
| Nahe        | 165 Nahbollenbach                     | 1998                                    | 0,019 | 1998             | 0,019 |
|             | 163 Grolsheim                         | 2000                                    | 0,430 | 2003             | 0,032 |
| Wiesbach    | Wiesbach, unt. Neumühle               | 1994                                    | 0,170 | 1994             | 0,170 |
|             | Wiesbach, unterhalb KA Gau-Bickelheim | 1994                                    | 0,130 | 1994             | 0,130 |
|             | Wiesbach, unterh. Sprendlingen        | 1994                                    | 0,096 | 1994             | 0,096 |
|             | Wiesbach, unterh. Gensingen           | 1991                                    | 0,060 | 1994             | 0,052 |
| Mosel       | 154 Palzem                            | 1995                                    | 2,100 | 2003             | 0,150 |
|             | 152 Detzem                            | 1994                                    | 1,300 | 2003             | 0,083 |
|             | Fankel                                | 2000                                    | 0,780 | 2003             | 0,180 |
|             | 153 Koblenz                           | 1994                                    | 0,990 | 2003             | 0,074 |
| Lieser      | Mündung                               | 1996                                    | 0,220 | 1997             | 0,026 |
| Kyll        | Mündung                               | 1992                                    | 0,110 | 1997             | 0,047 |
| Sauer       | Bollendorf                            | 1997                                    | 0,780 | 1997             | 0,780 |
|             | Mündung                               | 1997                                    | 0,280 | 1997             | 0,280 |
| Saar        | Kanzem                                | 2000                                    | 1,800 | 2003             | 0,055 |
| Schwarzbach | 0996 Schwarzbach, Einöd               | 1994                                    | 0,690 | 1995             | 0,400 |
| Selz        | Ingelheim                             | 2001                                    | 0,780 | 2003             | 0,014 |

nn: nicht nachweisbar oberhalb der BG

An 17 Messstellen von 12 Gewässern wurde die 50%-Quote überschritten – in einem Jahr (Selz/Ingelheim, Wied/Neuwied-Irlich, Kyll/Mündung, Wies-Lauter/Mündung) oder, wie zumeist, während mehrerer Jahre, so in Rhein, Lahn, Nahe, Mosel, Saar, Lieser, Sauer und Schwarzbach (Tab. VII.2.27 und 28). Zehn Jahre nach dem Atrazin-Verbot war dies noch im Rhein (Mainz, Leitung 1, 2001), in der Nahe (Grolsheim, 2003) und in der Mosel (Palzem, Detzem, Fankel und Koblenz, alle 2003) der Fall. Die Maxima bewegen sich im Rahmen der o.a. Höchstwerte. Die Mittelwerte (jeweils höchster Mittelwert/Messstelle) reichen von 0,022 (Selz/Ingelheim 2000) bis 0,354  $\mu\text{g/l}$  (Mosel/Palzem 1995).

Frachten: Die für die Nachweisjahre berechneten Atrazinfrachten (Tab. VII.2.27) sind in der Selz mit knapp über 1 g/d sehr gering, erreichen in der Mosel je nach Entnahmestelle Werte zwischen 38 g/d und 6,7 kg/d und im Rhein 2,8-115 kg/d.

**Tab. VII.2.27: Atrazin, Messstellen mit mindestens 50 Prozent der Messbefunde >BG und Frachtberechnung**

| Gewässer | Messstellen mit mind. 50% der Messbefunde >BG und Frachtberechnung | Beprobungszeitraum   | Nachweisjahre         | Konz.-Spanne (µg/l) |       |            | Mittelwert-Spanne (µg/l) |       | Fracht-Spanne mit <BG 0 (g/d) |         | Fracht-Spanne mit <BG 1/2 (g/d) |         |
|----------|--|----------------------|-----------------------|---------------------|-------|------------|--------------------------|-------|-------------------------------|---------|---------------------------------|---------|
|          |  |                      |                       | Min                 | Max   | Max-(Jahr) | Min                      | Max   | Min                           | Max     | Min                             | Max     |
| Rhein    | Meßstation Mainz, Leitung 1  | 1993-2003            | 1994-2001             | <0,01               | 0,300 | 2000       | 0,020                    | 0,072 | 2816,8                        | 10018,3 | 2923,8                          | 10048,5 |
|          | Meßstation Mainz, insgesamt  | 1988-1997            | 1988-1997             | <0,02               | 0,190 | 1988       | 0,034                    | 0,087 | 4323,7                        | 15061,0 | 4323,7                          | 15061,0 |
| Lahn     | 147 Lahnstein  | 1994-2003            | 1994; 1996; 1999-2000 | <0,01               | 0,110 | 2000       | 0,025                    | 0,042 | 36,7                          | 94,0    | 45,6                            | 99,0    |
| Nahe     | 163 Grolsheim  | 1994-2003            | 1994; 1997-2000; 2003 | <0,01               | 0,430 | 2000       | 0,013                    | 0,060 | 6,9                           | 138,8   | 16,0                            | 141,6   |
| Mosel    | 154 Palzem   | 1994-2003            | 1994-2003             | <0,01               | 2,100 | 1995       | 0,036                    | 0,354 | 116,0                         | 3779,7  | 134,4                           | 3779,7  |
|          | 152 Detzem   | 1994-2003            | 1994-2003             | <0,01               | 1,300 | 1994       | 0,021                    | 0,229 | 126,0                         | 5570,4  | 170,6                           | 5570,4  |
|          | Messstation Fankel   | 1996-2003            | 1996-2001; 2003       | <0,01               | 0,780 | 2000       | 0,034                    | 0,273 | 231,5                         | 4111,0  | 306,2                           | 4111,0  |
|          | 153 Koblenz  | 1994-2003            | 1994-2003             | <0,01               | 0,990 | 1994       | 0,025                    | 0,245 | 206,1                         | 6733,2  | 256,2                           | 6733,2  |
| Saar     | Kanzem   | 1994-2003            | 1994-2003             | <0,01               | 1,800 | 2000       | 0,020                    | 0,329 | 37,8                          | 1676,3  | 47,6                            | 1676,3  |
| Selz     | Ingelheim  | 1997-1998; 2000-2003 | 2000                  | <0,01               | 0,035 | 2000       | 0,022                    | 0,022 | 1,3                           | 1,3     | 1,4                             | 1,4     |

**Tab. VII.2.28: Atrazin, Messstellen mit mindestens 50 Prozent der Messbefunde >BG ohne Frachtberechnung**

| Gewässer    | Messstellen mit mind. 50 % der Messbefunde >BG ohne Frachtberechnung | Nachweisjahre | Konz.-Max (µg/l) | Mittelwert-Spanne (µg/l) |       |
|-------------|--|---------------|------------------|--------------------------|-------|
|             |  |               |                  | Min                      | Max   |
| Wied        | 1822 Neuwied-Irlich  | 1994          | 0,071            | 0,032                    | 0,032 |
| Nahe        | 163 Grolsheim  | 1995          | 0,078            | 0,045                    | 0,045 |
| Lieser      | Lieser, Mündung  | 1996-1997     | 0,220            | 0,017                    | 0,081 |
| Kyll        | 1329 Kyll, Mdg.  | 1994          | 0,060            | 0,039                    | 0,039 |
| Sauer       | Sauer, Bollendorf; Sauer, Mdg. (Brücke Langsur)                      | 1996-1997     | 0,780            | 0,068                    | 0,163 |
| Schwarzbach | 0996 Schwarzbach, Einöd  | 1994-1995     | 0,690            | 0,176                    | 0,178 |
| Wies-Lauter | 0075 Lauter, Mündung   | 1994          | 0,2              | 0,079                    | 0,079 |

Trend: Für einige der längerfristig beprobten Messstellen sind Trendaussagen anhand der Mittelwertentwicklung möglich (vgl. Tab. VII.2.27 und Gesamttabelle). Die Konzentrationen gehen im Zeitverlauf durchgehend zurück. In Rhein und Nahe halbieren sich die Konzentrationen etwa. In der in den 1990er Jahren von allen Gewässern am stärksten belasteten Mosel vermindern sich die Mittelwerte um rd. eine Zehnerpotenz, ebenso in der Saar.

Bewertung: Der EQS-Vorschlag von 0,6 µg/l (Jahresmittelwert) wurde stets eingehalten.

Überschreitungen der LAWA-Zielvorgabe von 0,1 µg/l (Schutzgut Trinkwasserversorgung, 90-Perzentil) wurden im Rhein 1988-1991 sowie 1994/1995 (Mainz, insgesamt bzw. Leitung 1) festgestellt, in der Lahn (Lahnstein) 1994, in der Nahe (Grolsheim) 1994 und 2000, in der Mosel bei Palzem 1994-2003, bei Detzem 1994-2002, bei Fankel 1996-2001, bei Koblenz 1994-2001. Ebenfalls deutlich überschritten wurde diese Zielvorgabe in der Sauer in beiden Probenahmejahren (1996/97) sowie in der Saar (Kanzem) von 1994 bis 2000 und im Schwarzbach 1994.

#### • Desethylatrazin und Desisopropylatrazin/Desethylsimazin

Diese beiden Abbauprodukte von Atrazin bzw. Simazin (Desisopropylatrazin und Desethylsimazin sind strukturgleich<sup>21</sup>) finden sich in Oberflächengewässern in einem ähnlichen jahreszeitlichen Verlauf wie Atrazin, wobei das sommerliche Maximum der Werte >BG im Fall von Desethylatrazin nicht so ausgeprägt ist wie bei der Muttersubstanz<sup>22</sup>, bei Desisopropylatrazin dagegen noch deutlicher (vgl. Abb. VII.2.8 und 9). Die Bestimmungsgrenzen für die Abbauprodukte waren verschiedentlich gegenüber Atrazin leicht erhöht (Atrazin: 0,01-0,55; Desethylatrazin: 0,01-0,1; Desisopropylatrazin: 0,021-0,16. Vgl. Tab. VII.2.1 und Gesamttabelle). Die Gewässeruntersuchungen auf die Abbauprodukte entsprechen nach Anzahl der Gewässer (Desethylatrazin: 24; Desisopropylatrazin: 23) und Messstellen (42 bzw. 38) weitgehend den Atrazin-Untersuchungen, nur der Zeitrahmen von 1990-2003 ist geringfügig kürzer.

Im Fall von Desethylatrazin waren 816 von 1.834 Messwerten (44,5%) >BG (Atrazin: 69,7%). Bei Desisopropylatrazin mit etwas höherer BG wurden nur 81 von 1.021 (7,9%) oberhalb der BG nachgewiesen. Hier besteht ein deutlicher Unterschied zwischen beiden Abbauprodukten (und der Muttersubstanz).

In 13 von 24 Gewässer war Desethylatrazin nachweisbar, in 11 nicht (Atrazin: 16:8). Während Atrazin oberhalb der BG in Ahr, Nette, Wiesbach und Sieg gefunden wurde, trat Desethylatrazin hier nicht auf. Umgekehrt kam im Seebach oberhalb der BG nur das Abbauprodukt vor. Desisopropylatrazin wurde in 7 von 23 Gewässern nachgewiesen (Selz, Seebach, Wied, Lahn, Wiesbach, Mosel und Saar). Auch hier wurde im Seebach das Abbauprodukt, nicht aber die Ausgangssubstanz gefunden.

21 Atrazin und Simazin unterscheiden sich strukturell nur durch einen Isopropyl-(Atrazin) bzw. Ethyl-Rest (Simazin) am Triazin-Grundkörper. Desethylsimazin und Desisopropylatrazin sind daher strukturgleiche Simazin- und Atrazin-Abbauprodukte. Beide Wirkstoffe waren in der Bundesrepublik ab 1971 zugelassen. Nach dem Atrazin-Verbot von 1991 bestanden noch bis 1998 Zulassungen für Simazin. Dies ist bei Funden von Desisopropylatrazin/Desethylsimazin nach 1991 zu bedenken. Im Rhein, Meßstation Mainz, Leitung 1, war der Parameter Desethylsimazin 1993-1998 bei einer BG von 0,1 µg/l nicht nachweisbar (vgl. Tab. VII.2.1). Desethylatrazin ist dagegen kein Simazin-Abbauprodukt.

22 Für Desethylatrazin wurden die gleichen Messstellen herangezogen wie für Atrazin: Rhein/Mainz Leitung 1, 1992-2003; Rhein/Mainz insgesamt, 1993-1997; Lahn/147 Lahnstein, 1994-2003; Nahe/163 Grolsheim, 1994-2003; Mosel/Messstation Fankel 1996-2003; Mosel/ 153 Koblenz 1994-2003. Im Fall von Desisopropylatrazin mussten, da keine Daten vom Rhein vorliegen, und wegen sonst zu geringer Messwertzahlen >BG andere Probenahmestellen herangezogen werden: Mosel/154 Palzem, 1994-2003; Mosel/152 Detzem, 1994-2003; Mosel/Messstation Fankel, 1996-2003; Mosel/153 Koblenz, 1994-2003; Saar/Kanzem 1994-2003; Selz/Ingelheim, 1997/1998, 2002/2003. Die Abb. sind also nicht voll vergleichbar.

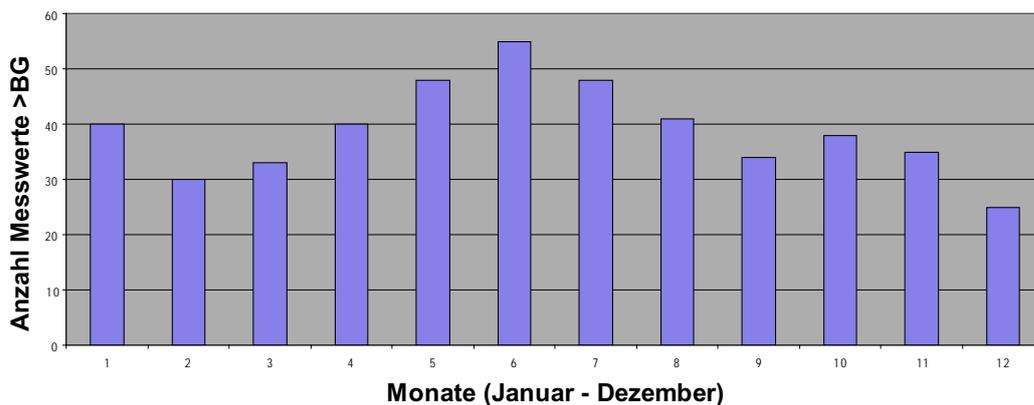


Abb. VII.2.8: Desethylatrazin, 6 Messstellen, Messwerte >BG im Jahresverlauf

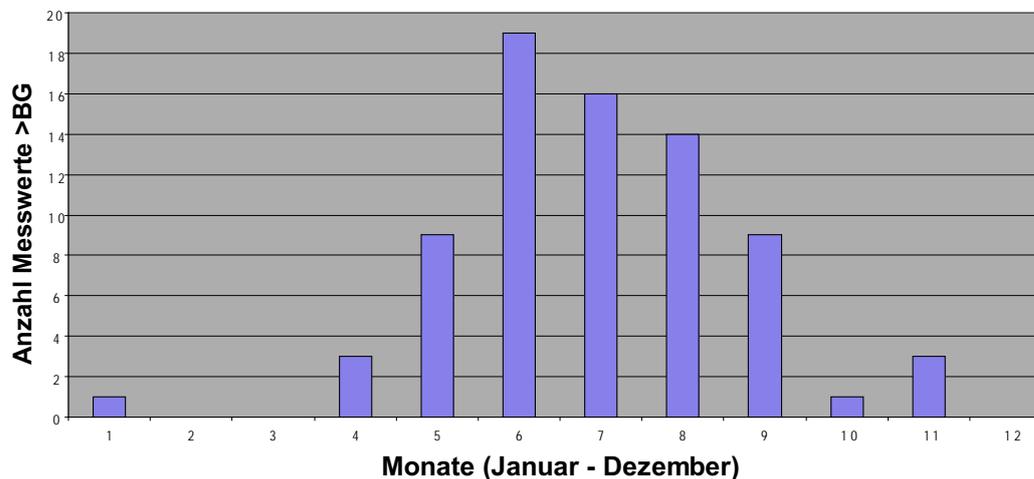


Abb. VII.2.9: Desisopropylatrazin, 6 Messstellen, Messwerte >BG im Jahresverlauf

Überschreitungen der 50%-Quote ergaben sich bei Desethylatrazin in Rhein, Wies-Lauter, Nahe, Mosel, Lieser, Kyll, Sauer, Saar und Schwarzbach; bei Desisopropylatrazin nur in der Selz. Auch hierin drückt sich ein wesentlicher Unterschied im Auftreten der Abbauprodukte aus.

Konzentrationshöhen: Die in den einzelnen Gewässern nachgewiesenen Höchstkonzentrationen an Desethylatrazin bewegen sich zwischen 0,04 und 0,36 µg/l, an Desisopropylatrazin zwischen 0,033 und 0,180 (Tab. VII.2.29). Demgegenüber reichten die Atrazin-Höchstwerte an vergleichbaren Messstellen von 0,110-2,100 µg/l (vgl. Tab. VII.2.26). Insgesamt zeigt der Vergleich beider Tabellen, dass die Desethylatrazinkonzentrationen i.d.R. die Hälfte bis ein Zehntel der Atrazin-Konzentrationen ausmachen und die Desisopropylatrazin-Konzentrationen ihrerseits nur zwischen einem Drittel und der Hälfte der Desethylatrazin-Konzentrationen erreichen.

**Tab. VII.2.29: Atrazin-Abbauprodukte (Desethylatrazin, Desisopropylatrazin/ Desethylsimazin), Höchstkonzentrationen nach Gewässern**

| Gewässer    | Messstelle                            | Höchstkonzentration ( $\mu\text{g/l}$ ) |       |   |       |
|-------------|---------------------------------------|---|-------|---|-------|
|             |                                       | Desethylatrazin                         |       | Desisopropylatrazin/<br>Desethylsimazin |       |
|             |                                       | Jahr                                    | Wert  | Jahr                                    | Wert  |
| Rhein       | Meßstation Mainz, Leitung 1           | 2000                                    | 0,150 |   |       |
|             | Mainz, insgesamt                      | 1993/1998                               | 0,040 |   |       |
| Wied        | 1822 Neuwied-Irlich                   | 1992                                    | 0,08  | 1994                                    | 0,033 |
| Lahn        | 147 Lahnstein                         | 1997                                    | 0,2   | 1997                                    | 0,033 |
| Nahe        | 163 Grolsheim                         | 2001                                    | 0,110 |   |       |
| Wiesbach    | Wiesbach, unterhalb KA Gau-Bickelheim |   |       | 1994                                    | 0,056 |
|             | Wiesbach, unterhalb Sprendlingen      |   |       | 1994                                    | 0,048 |
|             | Wiesbach, unterhalb Gensingen         |   |       | 1994                                    | 0,067 |
| Mosel       | 154 Palzem                            | 1994                                    | 0,330 | 1994                                    | 0,110 |
|             | 152 Detzem                            | 1994                                    | 0,250 | 2000                                    | 0,120 |
|             | Fankel                                | 2001                                    | 0,360 | 2000                                    | 0,110 |
|             | 153 Koblenz                           | 1995                                    | 0,250 | 2000                                    | 0,130 |
| Lieser      | Mündung                               | 1996                                    | 0,052 |   |       |
| Kyll        | Mündung                               | 1992                                    | 0,060 |   |       |
| Sauer       | Bollendorf                            | 1996                                    | 0,053 |   |       |
|             | Mündung                               | 1996                                    | 0,060 |   |       |
| Saar        | Kanzem                                | 2000                                    | 0,300 | 2000                                    | 0,180 |
| Schwarzbach | 0996 Schwarzbach, Einöd               | 1992                                    | 0,080 | 1992                                    | 0,160 |
| Selz        | Ingelheim                             | 1994                                    | 0,040 |   |       |

Auch bei Desethylatrazin als Abbauprodukt von Atrazin (Desisopropylatrazin könnte auch ein Simazin-Abkömmling sein), zeigt sich, dass Atrazin noch lange nach dem Anwendungsverbot von 1991 in die Oberflächengewässer gelangt ist. An einzelnen Probenahmestellen wurden die höchsten gemessenen Werte z.T. erst 2000 und später erreicht.

Bei den Gewässern mit Überschreitung der 50%-Quote (Tab. VII.2.30-32) fallen wie beim Atrazin selbst auch hier Mosel und Saar wegen vergleichsweise hoher Spitzenwerte (Konzentrationsmaxima) und -Mittelwerte auf. In der Mosel bei Palzem (1994; 2000) und in der Saar bei Kanzem (2000) wurden Mittelwerte  $>0,1 \mu\text{g/l}$  erreicht. In allen anderen Gewässern sind die Mittelwerte stets  $<0,1 \mu\text{g/l}$ .

Frachten: Die berechneten Desethylatrazin-Frachten erreichen im Rhein 1,8-6,6 kg/d, in der Mosel 0,3-3,8 kg/d und in der Saar 0,8-0,8 kg/d. Die im Vergleich zum Rhein hohen Frachten in der Mosel verweisen auf deren relativ große Atrazin-Belastung.

Trend: Soweit für Desethylatrazin Mittelwerte aus Rhein (Mainz, Leitung 1 und Mainz, insgesamt) sowie Mosel (alle vier Messstellen) vorliegen, zeigt sich in den 1990er Jahren kaum eine Abschwächung der Konzentrationen, wohl aber ab 2001 (niedrigere Mittelwerte bzw. nicht mehr nachweisbar oberhalb der BG; sh. Gesamttabelle).

Bewertung: sh. Atrazin als Muttersubstanz.

**Tab. VII.2.30: Desethylatrazin, Messstellen mit mindestens 50 Prozent der Messbefunde >BG und Frachtberechnung**

| Gewässer | Messstellen mit mind. 50% der Messbefunde >BG und Frachtberechnung | Beprobungszeitraum | Nachweis-Jahre       | Konz.-Spanne (µg/l) |       |            | Mittelwert-Spanne (µg/l) |       | Fracht-Spanne mit <BG 0 (g/d) |        | Fracht-Spanne mit <BG 1/2 (g/d) |        |
|----------|--|--------------------|----------------------|---------------------|-------|------------|--------------------------|-------|-------------------------------|--------|---------------------------------|--------|
|          |  |                    |                      | Min                 | Max   | Max-(Jahr) | Min                      | Max   | Min                           | Max    | Min                             | Max    |
| Rhein    | Meßstation Mainz, Leitung 1  | 1992-2003          | 1994-1996; 1999-2000 | <0,02               | 0,150 | 2000       | 0,027                    | 0,045 | 2764,5                        | 6621,5 | 3318,8                          | 6621,5 |
|          | Meßstation Mainz, insgesamt  | 1993-1997          | 1993-1995; 1997      | <0,02               | 0,040 | 1993, 1994 | 0,018                    | 0,021 | 1762,2                        | 3046,6 | 2478,2                          | 3713,9 |
| Mosel    | 154 Palzem   | 1994-2003          | 1994-2001            | <0,02               | 0,330 | 1994       | 0,026                    | 0,116 | 303,5                         | 2025,1 | 387,8                           | 2025,1 |
|          | 152 Detzem   | 1994-2003          | 1994-2001            | <0,02               | 0,250 | 1994       | 0,021                    | 0,092 | 419,6                         | 3475,3 | 611,8                           | 3606,9 |
|          | Messstation Fankel   | 1996-2001          | 1998-2001            | <0,02               | 0,360 | 2001       | 0,035                    | 0,084 | 793,2                         | 2830,4 | 949,8                           | 2877,6 |
|          | 153 Koblenz  | 1994-2003          | 1994-2001            | <0,02               | 0,250 | 1995       | 0,021                    | 0,086 | 556,5                         | 3609,2 | 685,6                           | 3781,5 |
| Saar     | Kanzem   | 1994-2003          | 1994-2001            | <0,02               | 0,300 | 2000       | 0,022                    | 0,107 | 118,5                         | 577,0  | 170,5                           | 776,3  |

**Tab. VII.2.31: Desethylatrazin, Messstellen mit mindestens 50 Prozent der Messbefunde >BG ohne Frachtberechnung**

| Gewässer    | Messstellen mit mind. 50 % der Messbefunde >BG ohne Frachtberechnung | Nachweis-Jahre   | Konz.-Max (µg/l) | Mittelwert-Spanne (µg/l) |       |
|-------------|--|------------------|------------------|--------------------------|-------|
|             |  |                  |                  | Min                      | Max   |
| Nahe        | 163 Grolsheim  | 1995             | 0,032            | 0,023                    | 0,023 |
| Lieser      | Lieser, Mündung  | 1996             | 0,052            | 0,027                    | 0,027 |
| Kyll        | 1329 Kyll, Mdg.  | 1992; 1994; 1996 | 0,060            | 0,012                    | 0,045 |
| Sauer       | Sauer, Bollendorf; Sauer, Mdg. (Brücke Langsur)                      | 1994; 1996-1997  | 0,060            | 0,016                    | 0,034 |
| Schwarzbach | 0996 Schwarzbach, Einöd  | 1994             | 0,068            | 0,039                    | 0,039 |
| Wies-Lauter | 0075 Lauter, Mündung   | 1994             | 0,040            | 0,020                    | 0,020 |

**Tab. VII.2.32: Desisopropylatrazin/Desethylsimazin, Messstellen mit mindestens 50 Prozent der Messbefunde >BG und Frachtberechnung**

| Gewässer | Messstellen mit mind. 50% der Messbefunde >BG und Frachtberechnung | Beprobungszeitraum | Nachweis-Jahre | Konz.-Spanne (µg/l) |       |            | Mittelwert-Spanne (µg/l) |       | Fracht-Spanne mit <BG 0 (g/d) |     | Fracht-Spanne mit <BG 1/2 (g/d) |     |
|----------|--|--------------------|----------------|---------------------|-------|------------|--------------------------|-------|-------------------------------|-----|---------------------------------|-----|
|          |  |                    |                | Min                 | Max   | Max-(Jahr) | Min                      | Max   | Min                           | Max | Min                             | Max |
| Selz     | Ingelheim  | 1997-2003          | 2002           | <0,03               | 0,120 | 2002       | 0,038                    | 0,038 | 1,9                           | 1,9 | 2,5                             | 2,5 |

• **Simazin (6-Chlor-N<sup>2</sup>,N<sup>4</sup>-diethyl-1,3,5-triazin-2,4-diamin)**

Vorlauf-Herbizid gegen Ungräser und Unkräuter sowie Totalherbizid bei verschiedenen Kulturen, in Baumschulen, Forst, Weinbau, bei Ziergehölzen sowie auf Nichtkulturland. Simazin wurde in ausgewählten Oberflächengewässern<sup>23</sup> zu allen Jahreszeiten, jedoch mit ausgeprägter Häufung im Frühjahr/Sommer (April bis September) gefunden (vgl. Abb. VII.2.10). Simazinhaltige Formulierungen waren in der Bundesrepublik von 1971-1998 zugelassen.

Zielvorgaben: Der EQS-Vorschlag beträgt 1 µg/l (Mittelwert), die LAWA-Zielvorgabe für die Schutzgüter Aquatische Lebensgemeinschaften und Trinkwasserversorgung 0,1 µg/l (90-Perzentil).

Simazin gehört mit 1.849 Messwerten von 42 Messstellen aus 24 Gewässern wie Atrazin und Desethylatrazin zu den drei am intensivsten untersuchten Parametern (vgl. Tab. VII.2.1 und Übers. VII.2.1). Der Zeitrahmen der Beprobungen reicht von 1990-2003. Bei 724 Messwerten (39,2%) wurde die BG von 0,01-0,1 µg/l erreicht bzw. überschritten.

Bei 20 der 24 untersuchten Gewässern war Simazin nachweisbar (Rhein, Selz, Seegraben, Seebach, Isenach/Altrheinkanal, Wies-Lauter, Wied, Lahn; Ahr, Nette, Nahe, Wiesbach, Guldenbach und Zuläufe, Mosel, Lieser, Kyll, Sauer, Saar, Schwarzbach und Sieg). Nur in Altrheingraben/Meerwasser, Isenach-Zuläufen, Our und Nister ergaben sich keine Befunde oberhalb der BG.

(Zum Simazin-Abbauprodukt Desethylsimazin/Desisopropylatrazin vgl. den vorstehenden Abschnitt zu Desethylatrazin und Desisopropylatrazin/Desethylsimazin, Tab. VII.2.29 und VII.2.32.)

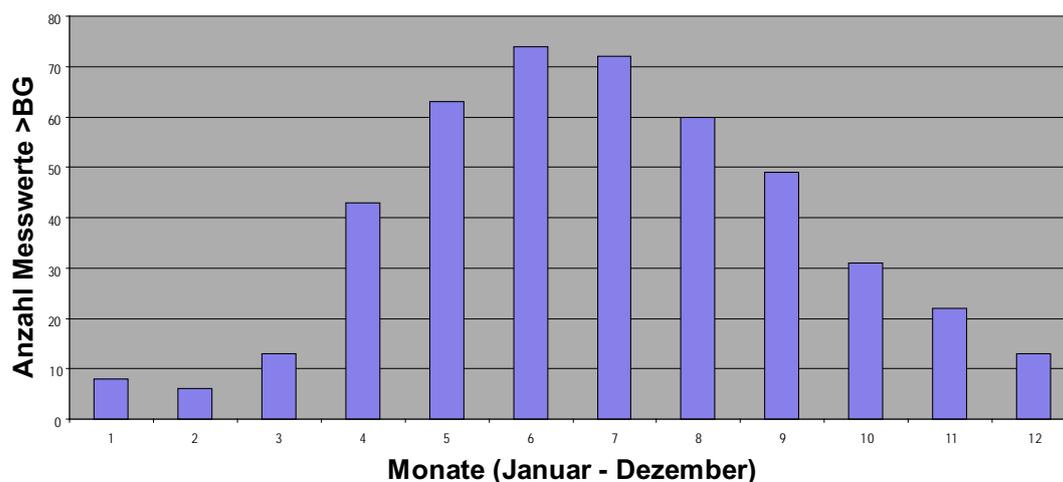


Abb. VII.2.10: Simazin, 6 Messstellen, Messwerte >BG im Jahresverlauf

Konzentrationshöhen: Eine Übersicht zu den 20 Gewässern (30 Messstellen) mit Simazin-Nachweis ergibt Höchstwerte im gesamten Beprobungszeitraum, die in der Hälfte der Fälle unter 0,1 µg/l lagen und bei 14 Messstellen Werte zwischen 0,11 und 1,544 µg/l erreichten (Tab. VII.2.33). Betroffene Gewässer: Wied, Guldenbach, Lahn, Ahr, Nahe, Wiesbach, Mosel, Lieser, Selz, Seegraben, Seebach und Isenach/Altrheinkanal. Die Höchstkonzentrationen des letzten Messjahres unterschritten (so-

<sup>23</sup> Rhein/Mainz Leitung 1,1993-2003; Rhein/Mainz insgesamt, 1993-1997; Lahn/147 Lahnstein,1994-2003; Nahe/163 Grolsheim, 1994-2003; Mosel/Messstation Fankel 1996-2003; Mosel/ 153 Koblenz 1994-2003.

weit es sich nicht um identische Werte handelte, weil nur in einem Jahr Proben entnommen worden waren) i.d.R. 0,1 µg/l, mit Ausnahme der Selz bei Ingelheim (2003: 0,170 µg/l) und der Lieser (Mündung, 1997: 0,1 µg/l).

In 12 Gewässern wurde die 50%-Quote – fast immer in mehreren Jahren – überschritten. Mittelwerte >0,1 µg/l wurden in den Nachweisjahren in der Mosel (Koblenz 2000, 0,1 µg/l) und in der Selz (0,355 µg/l, 1998) bestimmt (Tab. VII.2.34 und 35).

**Tab. VII.2.33: Simazin, Höchstkonzentrationen und höchster Wert aus dem letzten Messjahr nach Gewässern**

| Gewässer               | Messstelle                                 | Höchstkonzentration (µg/l) |        |                  |       |
|------------------------|--|----------------------------|--------|------------------|-------|
|                        |  | alle Messjahre             |        | letztes Messjahr |       |
|                        |  | Jahr                       | Wert   | Jahr             | Wert  |
| Rhein                  | Meßstation Mainz, Leitung 1                | 2000                       | 0,082  | 2003             | 0,010 |
|                        | Mainz, insgesamt                           | 1993                       | 0,040  | 1997             | 0,030 |
| Sieg                   | Sieg, Mudersbach                           | 1994                       | 0,014  | 1997             | 0,014 |
|                        | Sieg, Hamm                                 | 1994                       | 0,023  | 1996             | nn    |
| Wied                   | 1822 Neuwied-Irlich                        | 1999                       | 0,140  | 1996             | nn    |
| Lahn                   | 146 Diez                                   | 1998                       | 0,022  | 1998             | 0,022 |
|                        | 147 Lahnstein                              | 2000                       | 0,300  | 2003             | 0,015 |
| Ahr                    | 1596 Sinzig                                | 1991                       | 0,360  | 1995             | nn    |
| Nette                  | Pegel Nettegut, Autobahnbrücke             | 1992                       | 0,080  | 1992             | 0,080 |
| Nahe                   | 165 Nahbollenbach                          | 1998                       | 0,016  | 1998             | 0,016 |
|                        | 163 Grolsheim                              | 2000                       | 0,490  | 2003             | 0,036 |
| Wiesbach               | Wiesbach, unterhalb KA Gau-Bickelheim      | 1994                       | 0,450  | 1994             | 0,450 |
|                        | Wiesbach, unterhalb Sprendlingen           | 1994                       | 0,410  | 1994             | 0,410 |
|                        | Wiesbach, unterhalb Gensingen              | 1994                       | 0,460  | 1994             | 0,460 |
| Guldenbach und Zuläufe | Seibersbach, Mündung                       | 1992                       | 0,110  | 1992             | 0,110 |
| Mosel                  | 154 Palzem                                 | 2000                       | 0,078  | 2003             | nn    |
|                        | 152 Detzem                                 | 1996                       | 0,089  | 2003             | 0,019 |
|                        | Fankel                                     | 1996                       | 0,540* | 2003             | 0,061 |
|                        | 153 Koblenz                                | 2000                       | 1,000  | 2003             | 0,061 |
| Lieser                 | Mündung                                    | 1996                       | 0,180  | 1997             | 0,100 |
| Kyll                   | Mündung                                    | 1992                       | 0,080  | 1997             | 0,068 |
| Sauer                  | Bollendorf                                 | 1996                       | 0,040  | 1997             | nn    |
|                        | Mündung                                    | 1996                       | 0,031  | 1997             | nn    |
| Saar                   | Kanzem                                     | 1997                       | 0,074  | 2003             | nn    |
| Schwarzbach            | 0996 Schwarzbach, Einöd                    | 1994                       | 0,021  | 1995             | nn    |
| Selz                   | Ingelheim                                  | 1998                       | 1,544  | 2003             | 0,170 |
| Seegraben              | 0360 Seegraben zwischen Eich und Ibersheim | 1992                       | 0,110  | 1992             | 0,110 |
| Seebach und Zuläufe    | Seebach oberh. Westhofen                   | 1992                       | 0,390  | 1992             | 0,390 |
| Isenach/ Altrheinkanal | Frankenthal (MUEHLAU)                      | 1991                       | 1,100  | 1991             | 1,100 |
| Wies-Lauter            | 0075 Lauter, Mündung                       | 1994                       | 0,025  | 1996             | nn    |

\*28-d-Mischprobe; nn: nicht nachweisbar oberhalb der BG

**Tab. VII.2.33: Simazin, Messstellen mit mindestens 50 Prozent der Messbefunde >BG und Frachtberechnung**

| Gewässer | Messstellen mit mind. 50% der Messbefunde >BG und Frachtberechnung | Beprobungszeitraum   | Nachweisjahre              | Konz.-Spanne (µg/l) |       |          | Mittelwert-Spanne (µg/l) |       | Fracht-Spanne mit <BG 0 (g/d) |        | Fracht-Spanne mit <BG 1/2 (g/d) |        |
|----------|--|----------------------|----------------------------|---------------------|-------|----------|--------------------------|-------|-------------------------------|--------|---------------------------------|--------|
|          |  |                      |                            | Min                 | Max   | Max-Jahr | Min                      | Max   | Min                           | Max    | Min                             | Max    |
| Rhein    | Meßstation Mainz, Leitung 1  | 1993-2003            | 1994-1996; 1999            | <0,01               | 0,065 | 1999     | 0,013                    | 0,032 | 1397,9                        | 4802,5 | 1597,4                          | 4802,5 |
| Lahn     | 147 Lahnstein  | 1994-2003            | 1997; 1999                 | <0,01               | 0,055 | 1999     | 0,015                    | 0,017 | 22,6                          | 38,7   | 34,6                            | 51,9   |
| Nahe     | 163 Grolsheim  | 1994-2003            | 1994; 1996-1998; 2003      | <0,01               | 0,190 | 1996     | 0,012                    | 0,067 | 5,7                           | 46,5   | 15,3                            | 51,7   |
| Mosel    | 154 Palzem   | 1994-2003            | 1994; 1996-2000; 2002      | <0,01               | 0,078 | 2000     | 0,012                    | 0,028 | 80,2                          | 166,9  | 122,7                           | 240,5  |
|          | 152 Detzem   | 1994-2003            | 1996-1997; 2000            | <0,01               | 0,089 | 1996     | 0,017                    | 0,030 | 184,1                         | 328,9  | 256,7                           | 446,4  |
|          | Messstation Fankel   | 1996-2003            | 1996-1998                  | <0,01               | 0,240 | 1997     | 0,026                    | 0,089 | 281,4                         | 833,9  | 392,9                           | 1000,5 |
|          | 153 Koblenz  | 1994-2003            | 1995-1997; 2000            | <0,01               | 1,000 | 2000     | 0,020                    | 0,100 | 354,9                         | 2109,5 | 478,8                           | 2252,2 |
| Saar     | Kanzem   | 1994-2003            | 1997                       | <0,012              | 0,074 | 1997     | 0,019                    | 0,019 | 41,9                          | 41,9   | 60,8                            | 60,8   |
| Selz     | Ingelheim  | 1997-1998; 2000-2003 | 1997-1998; 2000; 2002-2003 | <0,01               | 1,544 | 1998     | 0,034                    | 0,355 | 1,9                           | 11,1   | 2,0                             | 11,4   |

**Tab. VII.2.34: Simazin, Messstellen mit mindestens 50 Prozent der Messbefunde >BG ohne Frachtberechnung**

| Gewässer  | Messstellen mit mind. 50 % der Messbefunde >BG ohne Frachtberechnung | Nachweisjahre | Konz.-Max (µg/l) | Mittelwert-Spanne (µg/l) |       |
|-----------|--|---------------|------------------|--------------------------|-------|
|           |  |               |                  | Min                      | Max   |
| Wied      | 1822 Neuwied-Irlich  | 1994          | 0,052            | 0,020                    | 0,020 |
| Ahr       | 1596 Sinzig  | 1994          | 0,035            | 0,016                    | 0,016 |
| Nahe      | 163 Grolsheim  | 1995          | 0,038            | 0,026                    | 0,026 |
| Lieser    | Lieser, Mündung  | 1996-1997     | 0,180            | 0,041                    | 0,070 |
| Kyll      | 1329 Kyll, Mdg.  | 1994          | 0,048            | 0,019                    | 0,019 |
| Sauer     | Sauer, Bollendorf  | 1996          | 0,040            | 0,020                    | 0,020 |
| Seegraben | 0360 Seegraben zw. Eich und Ibersheim                                | 1992          | 0,110            | 0,090                    | 0,090 |

Frachten: Die für die Nachweisjahre errechneten Frachten (vgl. Tab. VII.2.34 und 35) bei den Gewässern mit Überschreitung der 50%-Quote reichen von wenigen g/d (Selz, Nahe, Lahn, Saar) über 0,08-2,3 kg/d (Mosel) bis zu 1,4-4,8 kg/d (Rhein/Mainz, Leitung 1).

Trend: Bei einigen Gewässern mit längerfristiger Beprobung und ausreichender Zahl von Mittelwerten ist anhand der Mittelwerte sowie der Zahl der Messwerte >BG ein allmählicher Rückgang der Simazin-Konzentrationen konstatierbar: dies gilt für den Rhein (Mainz, Leitung 1), die Nahe bei Grolsheim, die Mosel bei Palzem, Detzem und Fankel sowie die Selz bei Ingelheim (vgl. Gesamttabelle).

Bewertung: Jahresmittelwerte oberhalb der vorgeschlagenen EQS-Norm von 1 µg/l wurden nicht festgestellt.

Überschreitungen der LAWA-Zielvorgabe von 0,1 µg/l (90-Perzentil) traten in folgenden Gewässern auf (vgl. Gesamttabelle):

|                      |                           |                   |
|----------------------|---------------------------|-------------------|
| - Nahe/Grolsheim:    | 1996                      | 0,159 µg/l;       |
| - Mosel/Fankel:      | 1996-1997                 | 0,201-0,421 µg/l; |
| - Mosel/153 Koblenz: | 1996, 1997 und 2000       | 0,102-0,374 µg/l; |
| - Lieser/Mündung:    | 1996                      | 0,175 µg/l;       |
| - Selz/Ingelheim:    | 1997, 1998, 2002 und 2003 | 0,111-0,991 µg/l. |

• **Bentazon (3-Isopropyl-1H-2,1,3-benzothiadiazin-4[3H]on-2,2-dioxid)<sup>24</sup>**

Dieses seit 1972 zugelassene selektive Nachauflauf-Kontaktherbizid für Acker- und Gemüseanbau (Getreide, Mais, Kartoffeln, Erbsen u.a.) gehört zur Gruppe der Thiadiazine. Metabolit ist das seinerseits sehr schnell abbaubare **Anthranilsäureisopropylamid (AIPA)<sup>25</sup>**. AIPA selbst ist kein Wirkstoff. Die Zielvorgabe nach LWBÜVO für Bentazon beträgt 0,1 µg/l (Mittelwert), was auch der LAWA-Zielvorgabe für das Schutzgut Trinkwasserversorgung entspricht, während der LAWA-Wert für den Schutz Aquatischer Lebensgemeinschaften mit 70 µg/l wesentlich höher festgelegt ist (Bezug bei LAWA-ZV 90-Perzentil).

Die Bentazon-Untersuchungen erstreckten sich im Zeitraum von 1988-2003 auf 6 Gewässer (Rhein, Selz, Lahn, Nahe, Mosel, Saar) mit 11 Messstellen (vgl. Tab. VII.2.1). Bentazon konnte in allen Gewässern fast an jeder Messstelle in jedem Jahr mit Einzelwerten nachgewiesen werden. Die 50%-Quote wurde in Rhein, Selz, Nahe und Mosel überschritten.

Die Bentazonwerte oberhalb der BG von 0,02-0,1 µg/l – insgesamt 419 von 1.334 Messwerten oder 31,4 Prozent – traten in Oberflächengewässern während des ganzen Jahres und dabei gehäuft von April bis August auf (vgl. Abb. VII.2.11)<sup>26</sup>.

<sup>24</sup> Der Wirkstoff liegt in den Präparaten als Natrium-Salz vor (IVA 2000).

<sup>25</sup> Auch als AIBA (2-amino-N-isopropyl-benzamid) abgekürzt. Der Abbau von AIPA, das aus Bentazon im Boden oder auch in Oberflächengewässern entsteht, erfolgt so rasch, dass in Laborstudien nur niedrige Konzentrationen (<5% der eingesetzten Wirkstoffmenge) ermittelt werden konnten (BVL 2005).

<sup>26</sup> Rhein/Mainz Leitung 1,1993-2003; Rhein/Mainz insgesamt, 1988-1997; Lahn/147 Lahnstein,2000-2003; Nahe/163 Grolsheim, 1996-2003; Mosel/Messstation Fankel 1996-2003; Mosel/ 153 Koblenz 1998-2003.

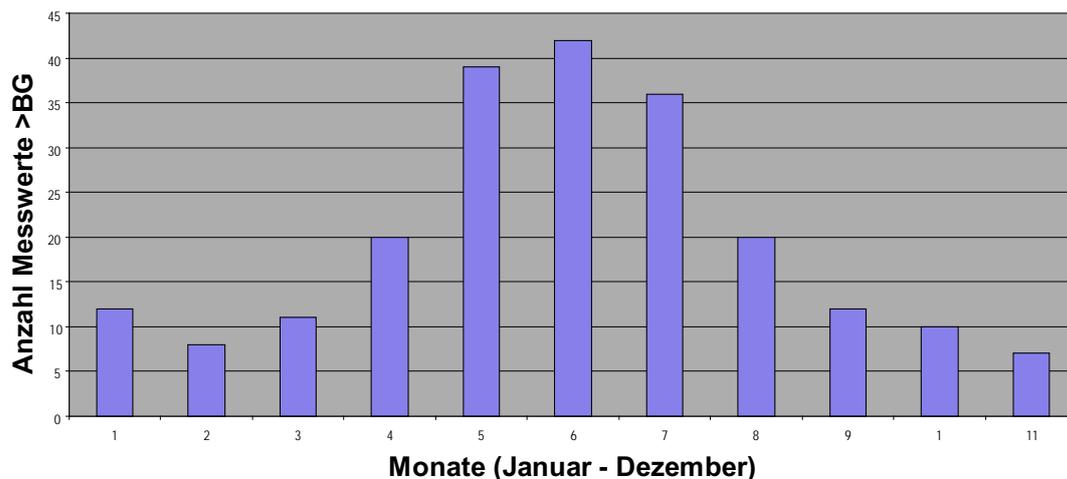


Abb. VII.2.11: Bentazon, 6 Messstellen, Messwerte >BG im Jahresverlauf

Tab. VII.2.35: Bentazon, Höchstkonzentrationen und höchster Wert aus dem letzten Messjahr nach Gewässern

| Gewässer | Messstelle                  | Höchstkonzentration ( $\mu\text{g/l}$ ) |              |                  |              |
|----------|-----------------------------|---|--------------|------------------|--------------|
|          |                             | alle Messjahre                          |              | letztes Messjahr |              |
|          |                             | Jahr                                    | Wert         | Jahr             | Wert         |
| Rhein    | Meßstation Mainz, Leitung 1 | 1996                                    | 0,160        | 2003             | 0,100        |
|          | Mainz, insgesamt            | 1984                                    | 0,310        | 1997             | 0,070        |
|          | Koblenz/Rhein (BFG)         | 2001                                    | 0,068        | 2001             | 0,068        |
| Lahn     | 147 Lahnstein               | 2003                                    | 0,230        | 2003             | 0,230        |
| Nahe     | 163 Grolsheim               | 1996                                    | 0,230        | 2003             | 0,120        |
| Mosel    | 154 Palzem                  | 1999                                    | 0,300        | 2003             | 0,150        |
|          | 152 Detzem                  | 2000                                    | 0,210        | 2003             | 0,130        |
|          | Fankel                      | 1996                                    | 0,430        | 2003             | 0,160        |
|          | 153 Koblenz                 | 2000                                    | 0,260        | 2003             | 0,160        |
| Saar     | Kanzem                      | <b>2000</b>                             | <b>0,200</b> | <b>2003</b>      | <b>0,120</b> |
| Selz     | Ingelheim                   | <b>2001</b>                             | <b>1,800</b> | <b>2003</b>      | <b>0,140</b> |

Konzentrationshöhen: Die während der gesamten Messdauer bestimmten Höchstwerte übersteigen  $0,43 \mu\text{g/l}$  (Mosel/Fankel 1996) nicht – mit Ausnahme der Selz, in der 1997 bis 2001 Maxima zwischen  $0,38$  und  $1,8 \mu\text{g/l}$  gemessen wurden. Die im jeweils letzten Probenahmejahr erreichten Maxima betragen höchstens  $0,23 \mu\text{g/l}$  (vgl. Tab. VII.2.35). Im Rhein, Messstation Mainz insgesamt, fallen erhöhte Konzentrationen in den Jahren 1988/1989 auf (Maxima um  $0,3 \mu\text{g/l}$ ), die in den Folgejahren nicht mehr auftraten. (Zu den Ursachen der Konzentrationsminderung gehört die Verbesserung der Abwasserreinigung am Produktionsstandort Ludwigshafen mit einer Reduktion der täglichen Bentazon-Einleitung von seinerzeit ca.  $80$  auf  $<1 \text{ kg/d}$  in den Jahren 2000ff). An den Messstellen mit Überschreitung der 50%-Quote (Tab. VII.2.36 und 37) liegen die Konzentrationsmaxima zwischen  $0,068$  und  $1,8 \mu\text{g/l}$ . Die jährlichen Mittelwerte (jeweils höchster Mittelwert/Messstelle) reichen von  $0,033$ – $0,361 \mu\text{g/l}$  mit dem höchsten Wert in der Selz (2001).

**Tab. VII.2.36: Bentazon, Messstellen mit mindestens 50 Prozent der Messbefunde >BG und Frachtberechnung**

| Gewässer | Messstellen mit mind. 50% der Messbefunde >BG und Frachtberechnung | Beprobungszeitraum   | Nachweis-Jahre | Konz.-Spanne (µg/l) |       |            | Mittelwert-Spanne (µg/l) |       | Fracht-Spanne mit <BG 0 (g/d) |         | Fracht-Spanne mit <BG 1/2 (g/d) |         |
|----------|--|----------------------|----------------|---------------------|-------|------------|--------------------------|-------|-------------------------------|---------|---------------------------------|---------|
|          |  |                      |                | Min                 | Max   | Max-(Jahr) | Min                      | Max   | Min                           | Max     | Min                             | Max     |
| Rhein    | Meßstation Mainz, Leitung 1  | 1993-2003            | 1998           | <0,03               | 0,150 | 1998       | 0,048                    | 0,048 | 1502,4                        | 1502,4  | 3597,7                          | 3597,7  |
|          | Meßstation Mainz, insgesamt  | 1988-1997            | 1988-1989      | <0,02               | 0,310 | 1988       | 0,073                    | 0,198 | 10881,1                       | 33452,6 | 11465,1                         | 33452,6 |
| Nahe     | 163 Grolsheim  | 1996-1998; 2000-2003 | 1996           | <0,03               | 0,230 | 1996       | 0,059                    | 0,059 | 57,7                          | 57,7    | 70,0                            | 70,0    |
| Mosel    | Messstation Fankel   | 1996-2003            | 1996           | <0,03               | 0,430 | 1996       | 0,093                    | 0,093 | 470,3                         | 470,3   | 715,5                           | 715,5   |
| Selz     | Ingelheim  | 1997-2003            | 1997-2003      | <0,03               | 1,800 | 2001       | 0,061                    | 0,361 | 4,2                           | 22,8    | 4,6                             | 23,0    |

**Tab. VII.2.37: Bentazon, Messstellen mit mindestens 50 Prozent der Messbefunde >BG ohne Frachtberechnung**

| Gewässer | Messstellen mit mind. 50 % der Messbefunde >BG ohne Frachtberechnung | Nachweis-Jahre | Konz.-Max (µg/l) | Mittelwert-Spanne (µg/l) |       |
|----------|--|----------------|------------------|--------------------------|-------|
|          |  |                |                  | Min                      | Max   |
| Rhein    | Koblenz/Rhein (BFG)  | 2001           | 0,068            | 0,033                    | 0,033 |

Frachten: Die Frachtberechnungen ergeben auch hier die bei vielen Parametern beobachtbare Spanne zwischen wenigen g/d (Selz: 4-23 g/d) und hohen Frachtwerten im Rhein vom Ende der 1980er Jahre (10,9-33,5 kg/d, Messstation Mainz insgesamt).

Trend: Trendaussagen sind wegen fehlender Mittelwerte generell nicht möglich. Nur für die Selz/Ingelheim sind durchgehend Mittelwerte verfügbar; von 1997 bis 2001 ist hier bei Werten zwischen 0,160 und 0,361 kein Trend erkennbar; 2002/2003 liegen die Mittelwerte mit 0,061 bzw. 0,080 µg/l wesentlich niedriger. Die erhöhten Konzentrationen im Rhein bei Mainz 1988/89 wurden in den Folgejahren nicht mehr registriert.

Bewertung: Die Zielvorgabe von 0,1 µg/l (LWBÜVO, Jahresmittelwert) wurde in der Selz 1997-2001 regelmäßig überschritten, ferner im Rhein 1988 (vgl. Gesamttabelle). Überschreitungen der LAWA-Zielvorgabe von 0,1 µg/l (90-Perzentil) traten auf im Rhein 1988/1989 (Mainz, insgesamt) und 1998 (Mainz, Leitung 1) in der Nahe 1996, in der Mosel bei Fankel 1996 sowie in der Selz 1997-2001 und 2003.

### • Anthranilsäureisopropylamid (AIPA)

Angaben zu AIPA liegen aus 9 Gewässern mit 13 Messstellen von 1989 und 1991-2003 vor.

Das wegen seiner leichten Abbaubarkeit nur selten in Oberflächengewässern nachweisbare AIPA (12,4% der Messwerte >BG; Tab. VII.2.1) fand sich bei etwas niedrigerer BG (0,01-0,1 µg/l) im Gegensatz zu Bentazon (BG 0,02-0,1 µg/l) faktisch nur im Rhein und zwar vornehmlich in den (kälteren) Herbst-/Wintermonaten November bis Februar (Abb. VII.2.12; Basis: alle Messwerte >BG). Ludwigshafen ist Produktionsstandort für Bentazon. Dieses Auftreten des Abbauprodukts im Rhein könnte u.a. mit einer langsameren Metabolisierung in den kalten Jahreszeiten zusammenhängen.

Konzentrationshöhen: Bei der Messstation Mainz, Leitung 1 wurden maximal 0,71 µg/l gemessen (2001); die 50%-Quote wurde nicht überschritten. Bei der Messstation Mainz, insgesamt fällt der Höchstwert für 1991 mit 5,2 µg/l deutlich aus dem Rahmen (1989-1997 ansonsten 0,02-0,45 µg/l; Gesamttabelle). Der Mittelwert beträgt 1991 0,5 µg/l. Überschreitung der 50%-Quote an dieser Messstation 1989-1992, danach nicht mehr. Die Frachtberechnung ergibt für 1991/1992 eine Spanne von 2,8-78,2 kg/d.

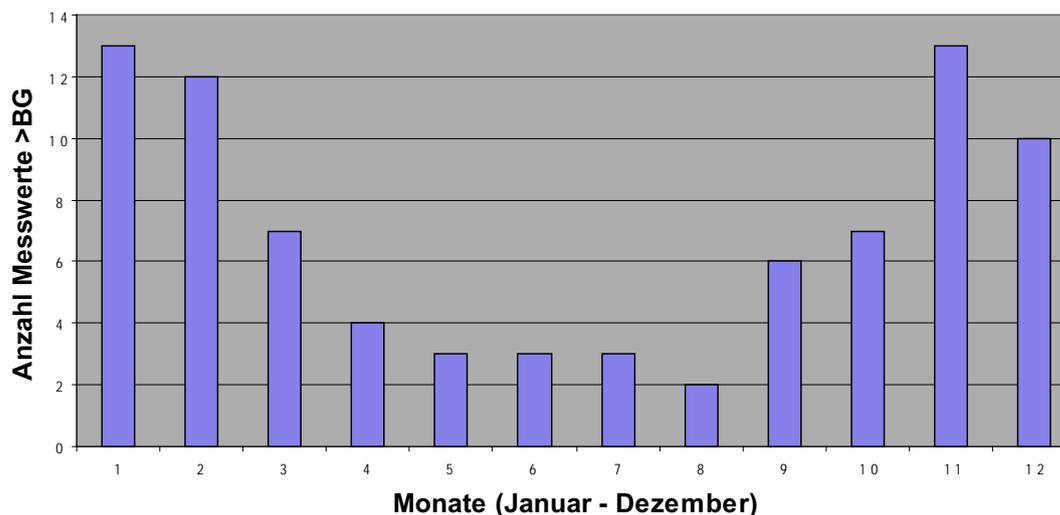


Abb. VII.2.12: AIPA, Messwerte >BG im Jahresverlauf

Tab. VII.2.38: AIPA (Anthranilsäureisopropylamid), Messstellen mit mindestens 50 Prozent der Messbefunde >BG und Frachtberechnung

| Gewässer | Messstellen mit mind. 50% der Messbefunde >BG und Frachtberechnung | Beprobungszeitraum | Nachweisjahre | Konz.-Spanne (µg/l) |       |            | Mittelwert-Spanne (µg/l) |       | Fracht-Spanne mit <BG 0 (g/d) |         | Fracht-Spanne mit <BG 1/2 (g/d) |         |
|----------|--|--------------------|---------------|---------------------|-------|------------|--------------------------|-------|-------------------------------|---------|---------------------------------|---------|
|          |  |                    |               | Min                 | Max   | Max-(Jahr) | Min                      | Max   | Min                           | Max     | Min                             | Max     |
| Rhein    | Meßstation Mainz, insgesamt  | 1989; 1991-1997    | 1991-1992     | <0,02               | 5,220 | 1991       | 0,030                    | 0,528 | 2831,6                        | 78118,3 | 3408,6                          | 78190,3 |

**Tab. VII.2.39: AIPA (Anthranilsäureisopropylamid), Messstellen mit mindestens 50 Prozent der Messbefunde >BG ohne Frachtberechnung**

| Gewässer | Messstellen mit mind. 50 % der Messbefunde >BG ohne Frachtberechnung | Nachweis-Jahre | Konz.-Max (µg/l) | Mittelwert-Spanne (µg/l) |          |
|----------|--|----------------|------------------|--------------------------|----------|
|          |  |                |                  | Min                      | Max      |
| Rhein    | Meßstation Mainz, insgesamt  | 1989           | 0,450            | (0,160)*                 | (0,160)* |

\*nur 2 Werte > BG

• **Chloridazon (5-Amino-4-chlor-2-phenyl-3[2H]-pyridazinon), zusammen mit iso-Chloridazon (4-Amino-5-chlor-2-phenyl-3[2H]-pyridazinon) und Chloridazon gesamt**

Bei Chloridazon (Pyrazon; Zulassungen seit 1971) handelt es sich um ein selektives Vor- und Nachauflauf-Herbizid, das vornehmlich im Futter- und Zuckerrübenbau und bei Rote Beete gegen Ungräser und Unkräuter eingesetzt wird. iso-Chloridazon ist ein nicht oder kaum herbizid wirksames Isomer<sup>27</sup> von Chloridazon, das als Verunreinigung (Anteil ca. 10 Prozent am Produkt) zu betrachten ist.

Chloridazon, hier verstanden als Summe der drei untersuchten Parameter Chloridazon, iso-Chloridazon und Chloridazon gesamt, war mit Messwerten oberhalb der BG im wesentlichen vom November bis Juni in den untersuchten Oberflächengewässern<sup>28</sup> nachweisbar (Abb. VII.2.13).

Die Zielvorgabe nach LWBÜVO für Chloridazon beträgt 0,1 µg/l (Mittelwert), die LAWA-Vorgabe für das Schutzgut Aquatische Lebensgemeinschaften 10 µg/l und für das Schutzgut Trinkwasserversorgung 0,1 µg/l (jeweils 90-Perzentil).

Die Chloridazon-Parameter wurden unterschiedlich intensiv und in z.T. verschiedenen Gewässern untersucht. Für iso-Chloridazon liegen 699 Werte von 31 Messstellen und 19 Gewässern vor, für Chloridazon sind es 344 Werte von 6 Messstellen an 5 Gewässern und für Chloridazon gesamt 184 Werte (5 Messstellen, 4 Gewässer). Die Messstellen, an denen zwei oder alle drei Chloridazon-Parameter untersucht wurden, sind in Übers. VII.2.6 zusammengefasst. Chloridazon-Werte wurden außerdem in der Mosel bei Palzem und in der Saar bei Kanzem (jeweils 2001) bestimmt, während iso-Chloridazon an 27 weiteren Entnahmestellen (16 Gewässer) fast stets in der ersten Hälfte der 1990er Jahre untersucht wurde (vgl. Gesamttabelle).

**Übersicht VII.2.6: Messstellen, an denen zwei oder drei Chloridazon-Parameter untersucht wurden**

| Gewässer/Messstelle      | Chloridazon | iso-Chloridazon | Chloridazon, gesamt |
|--------------------------|-------------|-----------------|---------------------|
| Rhein/Mainz, Leitung 1   | 1993-2003   | 1993-2003       | 1999                |
| Rhein/Mainz, insgesamt   | -           | 1990-1997       | 1988/1989           |
| Nahe/163 Grolsheim       | 2001-2003   | -               | 1996/1997           |
| Mosel/Messstation Fankel | 2002/2003   | 2002/2003       | 1996/1997           |
| Selz/Ingelheim           | 2002/2003   | 2002/2003       | 1997-2000           |

27 Bei iso-Chloridazon sind die Amino- und Chlorgruppe im Vergleich zu Chloridazon vertauscht.

28 Rhein/Mainz Leitung 1, 1993-2003 (Chloridazon, iso-Chloridazon); Rhein/Mainz insgesamt, 1990-1997 (iso-Chloridazon); Nahe/163 Grolsheim, 1996/1997 (Chloridazon, gesamt); Selz/Ingelheim, 1997-2000 (Chloridazon, gesamt).

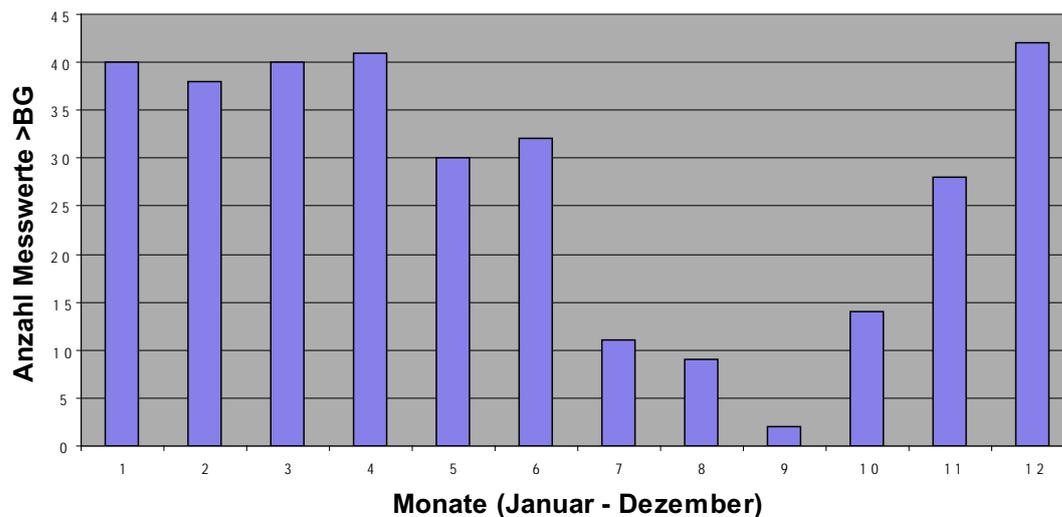


Abb. VII.2.13: Chloridazon, Messwerte >BG im Jahresverlauf

Konzentrationshöhen: Chloridazon (BG: 0,02-0,1 µg/l) war im Rhein 1993-1999 mit Einzelwerten in abnehmendem Maße nachweisbar, 2001-2003 nicht mehr. Die 50%-Quote wurde 1994 überschritten. Höchster gemessener Wert: 0,49 µg/l, Mittelwert knapp unter 0,2 µg/l (1994, Stich- und Mischproben; vgl. Tab. VII.2.40). Aus der Selz wird für die Jahre 2002/2003 bei 42 Messwerten ein Befund >BG mit 0,37 µg/l berichtet. In Nahe, Mosel und Saar (2001-2003) wurde Chloridazon nicht gefunden.

Tab. VII.2.40: Chloridazon (Pyrazon), Messstellen mit mindestens 50 Prozent der Messbefunde >BG und Frachtberechnung

| Gewässer | Messstellen mit mind. 50% der Messbefunde >BG und Frachtberechnung | Beprobungszeitraum | Nachweis-Jahre | Konz.-Spanne (µg/l) |       |            | Mittelwert-Spanne (µg/l) |       | Fracht-Spanne mit <BG 0 (g/d) |         | Fracht-Spanne mit <BG 1/2 (g/d) |         |
|----------|--|--------------------|----------------|---------------------|-------|------------|--------------------------|-------|-------------------------------|---------|---------------------------------|---------|
|          |  |                    |                | Min                 | Max   | Max-(Jahr) | Min                      | Max   | Min                           | Max     | Min                             | Max     |
| Rhein    | Meßstation Mainz, Leitung 1  | 1993-2003          | 1994           | <0,1                | 0,490 | 1994       | 0,139                    | 0,197 | 15292,2                       | 23738,7 | 18049,1                         | 23738,7 |

iso-Chloridazon (BG 0,02-0,76 µg/l) als Chloridazon-Verunreinigung wurde im Rhein zwischen 1990 und 1999 nachgewiesen, danach bis 2003 nicht mehr (Gesamttabelle und Tab. VII.2.41). Aus den übrigen 18 untersuchten Gewässern liegen keine Nachweise vor. Ludwigshafen am Rhein ist Produktionsstandort<sup>29</sup>. An der Messstation Mainz, insgesamt wurde in allen Probenahmejahren 1990-1997 die 50%-Quote überschritten (Höchstwert: 0,470 µg/l 1992). Mittelwerte >0,1 µg/l wurden 1991 und 1997 bestimmt. An der Messstation Mainz, Leitung 1, mit Beprobung von 1993-2003 traten 1994-1999 häufig Einzelwerte >BG auf, 1994 und 1996 auch eine Überschreitung der 50%-Quote. Das Konzentrationsmaximum lag hier bei 0,42 µg/l (1995), der Mittelwert betrug 1994 0,118 µg/l und war sonst <0,1 µg/l.

<sup>29</sup> Synthese im Chargenbetrieb vom Herbst zum Frühjahr.

**Tab. VII.2.41: i-Chloridazon (iso-Chloridazon), Messstellen mit mindestens 50 Prozent der Messbefunde >BG und Frachtberechnung**

| Gewässer | Messstellen mit mind. 50% der Messbefunde >BG und Frachtberechnung | Beprobungszeitraum | Nachweis-Jahre | Konz.-Spanne (µg/l) |       |            | Mittelwert-Spanne (µg/l) |       | Fracht-Spanne mit <BG 0 (g/d) |         | Fracht-Spanne mit <BG 1/2 (g/d) |         |
|----------|--|--------------------|----------------|---------------------|-------|------------|--------------------------|-------|-------------------------------|---------|---------------------------------|---------|
|          |  |                    |                | Min                 | Max   | Max-(Jahr) | Min                      | Max   | Min                           | Max     | Min                             | Max     |
| Rhein    | Meßstation Mainz, Leitung 1  | 1993-2003          | 1994, 1996     | <0,05               | 0,190 | 1996       | 0,064                    | 0,118 | 2023,8                        | 15504,5 | 4604,3                          | 15504,5 |
|          | Meßstation Mainz, insgesamt  | 1991-1997          | 1991-1997      | <0,02               | 0,470 | 1992       | 0,032                    | 0,117 | 5106,3                        | 13098,0 | 5654,6                          | 13611,4 |

Für Chloridazon gesamt (BG 0,01-0,05 µg/l) liegen (meist wenige) Einzelnachweise aus allen untersuchten Gewässern (Rhein, Selz, Nahe und Mosel) vor, wobei das Herbizid nur in der Selz bei Ingelheim (Probenahmejahre 1997-2000) regelmäßig auftrat und 1997 und 2000 die 50%-Quote überschritt (Tab. VII.2.42). Als Konzentrationsmaximum ergaben sich 1,44 µg/l (1997). Die Mittelwerte erreichten in beiden Nachweisjahren 0,12-0,22 µg/l.

**Tab. VII.2.42: Chloridazon gesamt, Messstellen mit mindestens 50 Prozent der Messbefunde >BG und Frachtberechnung**

| Gewässer | Messstellen mit mind. 50% der Messbefunde >BG und Frachtberechnung | Beprobungszeitraum | Nachweis-Jahre | Konz.-Spanne (µg/l) |       |            | Mittelwert-Spanne (µg/l) |       | Fracht-Spanne mit <BG 0 (g/d) |     | Fracht-Spanne mit <BG 1/2 (g/d) |     |
|----------|--|--------------------|----------------|---------------------|-------|------------|--------------------------|-------|-------------------------------|-----|---------------------------------|-----|
|          |  |                    |                | Min                 | Max   | Max-(Jahr) | Min                      | Max   | Min                           | Max | Min                             | Max |
| Selz     | Ingelheim  | 1997-2000          | 1997; 2000     | <0,03               | 1,440 | 1997       | 0,100                    | 0,220 | 5,7                           | 7,5 | 5,9                             | 7,7 |

Frachten: Für Chloridazon errechnet sich im Rhein (1994) eine Fracht von 23,7 kg/d, für iso-Chloridazon an der Messstation Mainz, Leitung 1, zwischen 2 und 15,5 kg/d (1994/1996), an der Messstation Mainz, insgesamt, im Zeitraum 1990-1997 zwischen 5,1 und 13,6 kg/d. Im Fall von Chloridazon gesamt sind es in der Selz bei Ingelheim (1997 und 2000) 6-8 g/d.

Trend: An der Meßstation Mainz, Leitung 1, ist die Anzahl der Chloridazon-Messwerte >BG von 1994-1999 rückläufig, ab 2000 ist Chloridazon nicht mehr nachweisbar. Das verweist auf Konzentrationsabnahme. Bei iso-Chloridazon zeigen die Mittelwerte der Beprobungsjahre 1990-1997 an der Messstation Mainz, insgesamt, keinen Trend der Veränderung (0,032-0,117 µg/l) und die Zahl der Messwerte >BG nimmt eher zu. Bei der Messstation Mainz, Leitung 1, sind ab 1996 dagegen rückläufige Anteile der Messwerte >BG zu registrieren. Chloridazon gesamt zeigt in der Selz 1997-2000 keine deutliche Änderung der Konzentrationsverhältnisse (Zunahme der Werte >BG bei Abnahme des Mittelwerts von 1997 auf 2000).

Bewertung: Eine Überschreitung der Qualitätsnorm von 0,1 µg/l (Mittelwert) sowie der LAWA-Zielvorgabe von 0,1 µg/l (90-Perzentil) für Chloridazon kam 1994 im Rhein (Mainz, Leitung 1)<sup>30</sup> vor. Für Chloridazon gesamt wurde eine Überschreitung von 0,1 µg/l (Mittelwert und 90-Perzentil) 1997 und 2000 in der Selz festgestellt.

• **Ethofumesat ([+/-]-[2-Ethoxy-2,3-dihydro-3,3-dimethylbenzofuran-5-yl]methan-sulfonat)**

Ethofumesat (zugelassen ab 1974) dient als selektives Vor- und Nachauflauf-Herbizid gegen Ungräser und Unkräuter vornehmlich im Zucker- und Futterrübenbau, wobei es auch bei Grünland (Weiden) und im Gemüsebau Verwendung finden kann. Es bestehen keine Zielvorgaben.

Für Ethofumesat liegen aus dem Zeitraum von 1993-2000 von vier Messstellen an Rhein, Selz, Nahe und Mosel insgesamt 276 Messdaten vor, davon 58 >BG (21%).

Konzentrationshöhen: Im Rhein (Mainz, Leitung 1, 1993-1998) war Ethofumesat bei einer BG von 0,1 µg/l nicht nachweisbar. In der Nahe bei Grolsheim und der Mosel bei Fankel konnte Ethofumesat 1996/1997 bei einer etwas niedrigeren BG von 0,03-0,05 µg/l in einigen Fällen (9 von 55 Messwerten) mit 0,06-0,09 µg/l nachgewiesen werden. In der Selz bei Ingelheim trat das Herbizid dagegen in jedem Jahr mit einer Reihe von Werten >BG auf, wobei 1998-2000 die 50%-Quote überschritten wurde (vgl. Tab. VII.2.43). Als Höchstwert wurden in der Selz 1,61 µg/l bestimmt, die Mittelwerte lagen 1998-2000 zwischen 0,15 und 0,199 µg/l.

**Tab. VII.2.43: Ethofumesat, Messstellen mit mindestens 50 Prozent der Messbefunde >BG und Frachtberechnung**

| Gewässer | Messstellen mit mind. 50% der Messbefunde >BG und Frachtberechnung | Beprobungszeitraum | Nachweisjahre | Konz.-Spanne (µg/l) |       |            | Mittelwert-Spanne (µg/l) |       | Fracht-Spanne mit <BG 0 (g/d) |     | Fracht-Spanne mit <BG 1/2 (g/d) |     |
|----------|--|--------------------|---------------|---------------------|-------|------------|--------------------------|-------|-------------------------------|-----|---------------------------------|-----|
|          |  |                    |               | Min                 | Max   | Max-(Jahr) | Min                      | Max   | Min                           | Max | Min                             | Max |
| Selz     | Ingelheim  | 1997-2000          | 1998-2000     | <0,03               | 1,610 | 1999       | 0,150                    | 0,199 | 6,9                           | 8,6 | 7,2                             | 9,2 |

Frachten: Für die Selz können Frachten in der Größenordnung von 7-9 g/d bestimmt werden.

Trend: Für eine Trendaussage ist die Untersuchungszeit in der Selz zu kurz. Wesentliche Veränderungen bei Mittelwerten, in der Zahl der Messwerte >BG oder bei den Maxima sind nicht zu verzeichnen.

Bewertung: Es liegen keine Zielvorgaben vor.

• **Glyphosat (N-[Phosphonomethyl]glycin und AMPA (Aminomethyl-phosphonsäure))**

Glyphosat ist ein seit 1977 eingesetztes systemisches, nicht selektives Blatt-Herbizid, das im Ackerbau, bei Baumschulen und im Forst, im Wein- und Obstbau und auf Nichtkulturland, Wegen und Plätzen u.a. als Totalherbizid eingesetzt wird und auch bei tiefwurzelnden Arten wirksam ist. Glyphosat liegt in Handelsprodukten i.d.R. als Isopropylamin-Salz vor. AMPA ist das Hauptabbauprodukt von Glyphosat.

<sup>30</sup> Im gleichen Jahr war dies auch bei iso-Chloridazon der Fall, ebenso (an der Messstation Mainz insgesamt) 1991 und 1997. Die Zielvorgabe gilt nur für Chloridazon, die Überschreitung des ZV-Wertes durch iso-Chloridazon verweist aber auf entsprechende Chloridazon-Einträge, da iso-Chloridazon als Chloridazon-Verunreinigung auftritt.

Glyphosat unterliegt seit 2003 einem Anwendungsverbot auf nicht versiegelten und versiegelten Flächen mit Abschwemmungsgefahr.<sup>31</sup>

In Oberflächengewässern entsteht AMPA (und in geringem Maße auch Glyphosat) auch durch die oxidative und mikrobielle Umsetzung von abwassergängigen Aminopolyphosphonsäuren, die großtechnisch hergestellt und in Waschmitteln, industriellen und gewerblichen Reinigern, als Additive in Kühlwasserkreisläufen sowie in der Papier- und Textilindustrie Verwendung finden. Nach zahlreichen Untersuchungen ist dies die Hauptquelle des Vorkommens von AMPA in Oberflächengewässern.

Für Glyphosat und AMPA bestehen keine Zielvorgaben.

Beide Parameter wurden 1997-2000 in der Selz bei Ingelheim und 2001-2003 in der Nahe bei Grolsheim untersucht. Von den jeweils 115 verfügbaren Messwerten überschritten im Fall von Glyphosat 108 oder fast 94 Prozent die BG von 0,03-0,05 µg/l. Im Fall von AMPA waren alle Werte >BG. Dementsprechend wurde die 50%-Quote in Nahe und Selz auch in allen Probenahmejahren überschritten (Tab. VII.2.44 und 45).

**Tab. VII.2.44: Glyphosat, Messstellen mit mindestens 50 Prozent der Messbefunde >BG und Frachtberechnung**

| Gewässer | Messstellen mit mind. 50% der Messbefunde >BG und Frachtberechnung | Beprobungszeitraum | Nachweis-Jahre | Konz.-Spanne (µg/l) |       |            | Mittelwert-Spanne (µg/l) |       | Fracht-Spanne mit <BG 0 (g/d) |       | Fracht-Spanne mit <BG 1/2 (g/d) |       |
|----------|--|--------------------|----------------|---------------------|-------|------------|--------------------------|-------|-------------------------------|-------|---------------------------------|-------|
|          |  |                    |                | Min                 | Max   | Max-(Jahr) | Min                      | Max   | Min                           | Max   | Min                             | Max   |
| Nahe     | 163 Grolsheim  | 2001-2003          | 2001-2003      | <0,03               | 0,490 | 2001       | 0,057                    | 0,231 | 205,4                         | 410,1 | 222,1                           | 434,6 |
| Selz     | Ingelheim  | 1997-2000          | 1997-2000      | 0,050               | 2,540 | 2000       | 0,669                    | 1,488 | 21,6                          | 53,7  | 21,6                            | 53,7  |

**Tab. VII.2.45: AMPA, Messstellen mit mindestens 50 Prozent der Messbefunde >BG und Frachtberechnung**

| Gewässer | Messstellen mit mind. 50% der Messbefunde >BG und Frachtberechnung | Beprobungszeitraum | Nachweis-Jahre | Konz.-Spanne (µg/l) |       |            | Mittelwert-Spanne (µg/l) |       | Fracht-Spanne mit <BG 0 (g/d) |        | Fracht-Spanne mit <BG 1/2 (g/d) |        |
|----------|--|--------------------|----------------|---------------------|-------|------------|--------------------------|-------|-------------------------------|--------|---------------------------------|--------|
|          |  |                    |                | Min                 | Max   | Max-(Jahr) | Min                      | Max   | Min                           | Max    | Min                             | Max    |
| Nahe     | 163 Grolsheim  | 2001-2003          | 2001-2003      | 0,070               | 1,430 | 2003       | 0,234                    | 0,773 | 629,9                         | 1228,1 | 629,9                           | 1228,1 |
| Selz     | Ingelheim  | 1997-2000          | 1997-2000      | 0,060               | 3,550 | 1999       | 1,286                    | 2,030 | 38,7                          | 75,1   | 38,7                            | 75,1   |

Konzentrationshöhen: Die Glyphosat-Konzentrationen in der Nahe liegen zwischen <0,03 µg/l und 0,49 µg/l, in der Selz zwischen 0,05 und 2,54 µg/l (2000). Die Mittelwerte erreichen im Maximum 0,231 µg/l (Nahe, 2003) und 1,488 µg/l (Selz, 1997). Für AMPA beträgt die Konzentrationsspanne in der Nahe 0,07-1,43 µg/l, in der Selz 0,06-3,55 µg/l. Die AMPA-Mittelwerte erreichen im Maximum

<sup>31</sup> Anwendungsbeschränkung nach Anl. 3 PflSchAnwVO (3. VO zur Änderung der PflSchAnwVO vom 23.Juli 2003 [BGBl. I, S. 1533])

in der Nahe 0,773 µg/l und in der Selz 2,03 µg/l. Die AMPA-Konzentrationen sind also etwa um das 1,5- bis 3fache größer als die Glyphosat-Gehalte.

Frachten: Den beiden Tab. VII.2.44 und 45 sind die berechneten Frachten zu entnehmen. Sie betragen für die Nahe im Nachweiszeitraum 205–435 g/d Glyphosat und 0,6–1,2 kg/d AMPA; in der Selz lauten die Spannen 22–54 g/d für Glyphosat und 39–75 g/d für AMPA.

Trend: In den kurzen Beprobungszeiträumen zeigen die Glyphosat- und AMPA-Konzentrationen in Selz und Nahe keine grundsätzlichen Veränderungen.

Bewertung: Es liegen keine Zielvorgaben vor.

### 7.2.3 Herbizide: Zusammenfassung

Wie bereits im Abschnitt 7.2.1 festgestellt, waren von den 73 untersuchten Herbizid-Parametern 44 oberhalb der BG nachweisbar und 24, also ein Drittel, traten an einer oder mehreren Messstellen in einem oder mehreren Jahren mit 50 Prozent und mehr der Messwerte oberhalb der BG auf. Dies war bei 15 der 24 untersuchten Gewässer der Fall.

#### Konzentrationshöhen

In Tab. VII.2.46 werden diese 24 Parameter mit den Jahresmittelwerten der jeweiligen Gewässerkonzentrationen, Höchstwerten und Überschreitungen der Qualitätsnormen nach LWBÜVO bzw. der vorgeschlagenen EQS-Werte der EU aufgeführt. Tab. VII.2.47 listet die Überschreitungen der LAWA-Zielvorgabe von 0,1 µg/l für das Schutzgut Trinkwasserversorgung auf.

Die jährlichen Mittelwerte der Herbizid-Konzentrationen bewegen sich an den Messstellen, wo die 50%-Quote erreicht wurde, bei Betrachtung der Herbizide insgesamt zwischen 0,011 und 2,03 µg/l (Tab. VII.2.46).

Die Spannen der Jahresmittelwerte der einzelnen Parameter unterscheiden sich dabei recht deutlich. Parametern mit niedrigen Konzentrationen stehen solche mit hohen Mittelwerten gegenüber. Für Metazachlor, Terbutylazin und Desisopropylatrazin wurden Jahresmittelwerte bestimmt, die auch im Maximum unter 0,05 µg/l liegen, während sie bei Isoproturon, AIPA, Glyphosat und AMPA 0,5 µg/l, z.T. auch 1 µg/l überschreiten (zusammengefasst in Übersicht VII.2.7). Am stärksten besetzt ist die Gruppe mit Mittelwerten, die im Maximum zwischen 0,1 und 0,5 µg/l liegen. Hierzu gehört mehr als die Hälfte der 24 Parameter.

Die Spanne der jeweils höchsten Einzelwerte bei diesen Messstellen (vgl. Tab. VII.2.46) reicht von 0,09 µg/l für Fluazifop-butyl bis zu 5,22 µg/l für AIPA. Diese Höchstwerte wurden am häufigsten (12 mal) in der Selz bei Ingelheim gemessen, 5 mal im Rhein bei Mainz, 3 mal in der Mosel, 2 mal in der Nahe und je einmal in Saar und Lahn. Dies sind auch die Gewässer mit der größten Zahl untersuchter Herbizid-Parameter (Anzahl in Klammern; vgl. Tab. VII.2.3): Rhein (52), Selz (48), Nahe und Mosel (37) und Saar (25). Angesichts des im Vergleich zur Selz hohen Verdünnungsfaktors im Rhein (der MQ des Rhein beträgt 1.600 m<sup>3</sup>/sec, der der Selz 0,742 m<sup>3</sup>/sec; vgl. Tab. II.1) ist es bemerkenswert, dass im Rhein – bei ähnlicher Gesamtzahl der untersuchten Parameter – fast die gleiche Anzahl Parameter oberhalb der BG bzw. mit Überschreitung der 50%-Quote auftrat wie in der Selz und dass im Rhein relativ häufig die höchste Konzentration für einzelne Parameter nachgewiesen wurde. Einschränkend ist allerdings anzumerken, dass vom Rhein bei Mainz als der am besten untersuchten Messstelle nicht nur etwa sechs mal soviel Messwerte vorliegen wie aus der Selz bei Ingelheim (alle

Parameter; vgl. Tab. III.2), sondern dass die Rhein-Beprobungen auch zeitlich viel weiter zurückreichen als die Selz-Untersuchungen. Die vom Rhein stammenden Höchst-Werte (Tab. VII.2.46) datieren aus den Jahren 1991-1994 und betreffen vier Wirkstoffe: Fluazifop-butyl, Metazachlor, AIPA als Abbauprodukt von Bentazon sowie Chloridazon/iso-Chloridazon. Für Metazachlor, Bentazon und Chloridazon war Ludwigshafen im Untersuchungszeitraum Produktionsstandort. Während bei der Selz (wie bei Nahe, Mosel und Saar) die Herbizid-Anwendung im Einzugsbereich des Flusses die entscheidende Ursache der Kontamination darstellt, dürften für den Rhein neben anwendungsbedingten Einträgen gerade Belastungen aus der Herbizidherstellung eine wichtige Rolle gespielt haben. Dies zeigt sich auch bei den u.a. Überschreitungen von Zielvorgaben

#### Übersicht VII.2.7: Herbizide mit Überschreitung der 50%-Quote – nach Maximum der Jahresmittelwerte

| ≤0,05 µg/l          | >0,05-0,1 µg/l  | >0,1-0,5 µg/l      | >0,5-1 µg/l | >1 µg/l   |
|---------------------|-----------------|--------------------|-------------|-----------|
| Metazachlor         | Fluazifop-butyl | Dichlorprop        | Isoproturon | Glyphosat |
| Terbuthylazin       | Chlortoluron    | Mecoprop           | AIPA        | AMPA      |
| Desisopropylatrazin | Metobromuron    | 2,4-D              |             |           |
|                     |                 | MCPA               |             |           |
|                     |                 | Fluroxypyr         |             |           |
|                     |                 | Diuron             |             |           |
|                     |                 | Atrazin            |             |           |
|                     |                 | Desethylatrazin    |             |           |
|                     |                 | Simazin            |             |           |
|                     |                 | Bentazon           |             |           |
|                     |                 | Chloridazon        |             |           |
|                     |                 | iso-Chloridazon    |             |           |
|                     |                 | Chloridazon gesamt |             |           |
|                     |                 | Ethofumesat        |             |           |

Tabelle VII.2.46 nennt auch den jeweils höchsten Einzelwert, der für die einzelnen Parameter überhaupt gemessen wurde. Meistens sind diese Werte identisch mit den Höchstwerten an den Messstellen mit Überschreitung der 50%-Quote (Abweichung bei sieben der 24 Fälle). Auch hier ist der 5,22 µg/l-Wert für das Bentazon-Abbauprodukt AIPA der höchste Wert. Einzelwerte >1 µg/l traten bei 15 der 24 Parameter auf.

Tab. VII.2.46: Herbizide mit Überschreitung der 50%-Quote – Mittelwerte, Höchstwerte, QN-Überschreitungen

| Parameter           | Messstellen mit >50% der Messwerte oberhalb der BG |                                |                | alle Messstellen                 |                        | Qualitätsnorm-Überschreitung |  |
|---------------------|--|--------------------------------|----------------|----------------------------------|------------------------|------------------------------|--|
|                     | Jahresmittelwerte (µg/l)                           | Höchster Messwert <sup>1</sup> |                | Höchster Einzelwert <sup>2</sup> | QN (µg/l) <sup>3</sup> | Gewässer und Jahr            |  |
|                     |  | Wert (µg/l)                    | Gewässer, Jahr |                                  |                        |                              |  |
| Dichlorprop         | 0,045-0,364  | 1,820                          | Selz 1997      | 4,140                            | Selz 1998              | 0,1                          | Nahe 1995/96; Mosel 1996; Selz 1997                    |
| Mecoprop            | 0,030-0,357  | 2,300                          | Selz 2002      | 2,300                            | Selz 2002              | 0,1                          |  |
| Fluazifop-butyl     | 0,060  | 0,090                          | Rhein 1994     | 0,090                            | Rhein 1994             | -                            |  |
| 2,4-D               | 0,093-0,368  | 1,430                          | Nahe 1996      | 1,430                            | Nahe 1996              | 0,1                          | Nahe 1996  |
| MCPA                | 0,036-0,333  | 1,400                          | Selz 1999      | 1,400                            | Selz 1999              | 0,1                          | Selz 1997-2000, 2003; Sauer 1996                       |
| Fluroxypyr          | 0,076-0,173  | 0,500                          | Selz 2000      | 0,830                            | Selz 1998              | -                            |  |
| Chlortoluron        | 0,011-0,059  | 0,240                          | Selz 1999      | 3,900                            | Saar 1994              | 0,4                          | -  |
| Diuron              | 0,025-0,326  | 1,500                          | Mosel 1995     | 1,500                            | Mosel 1995             | 0,2 (EQS)                    | Lahn 1995; Mosel 1995-1996; Saar 1995; Selz 1998, 2003 |
| Isoproturon         | 0,018-0,502  | 3,030                          | Saar 1994      | 3,030                            | Saar 1994              | 0,3 (EQS)                    | Saar 1994  |
| Metobromuron        | 0,061-0,070  | 0,140                          | Nahe 1996      | 0,230                            | Nahe 1996              | -                            |  |
| Metazachlor         | 0,026-0,032  | 0,100                          | Rhein 1991     | 0,190                            | Rhein 1998             | 0,4                          | -  |
| Terbuthylazin       | 0,011-0,031  | 0,120                          | Lahn 1996      | 0,130                            | Mosel 1999             | 0,5                          | -  |
| Atrazin             | 0,013-0,354  | 2,100                          | Mosel 1995     | 2,100                            | Mosel 1995             | 0,6 (EQS)                    | -  |
| Desethylatrazin     | 0,012-0,116  | 0,360                          | Mosel 2001     | 0,360                            | Mosel 2001             | -                            |  |
| Desisopropylatrazin | 0,038  | 0,120                          | Selz 2002      | 0,180                            | Saar 2000              | -                            |  |
| Simazin             | 0,012-0,355  | 1,544                          | Selz 1998      | 1,544                            | Selz 1998              | 1 (EQS)                      |  |
| Bentazon            | 0,033-0,361  | 1,800                          | Selz 2001      | 1,800                            | Selz 2001              | 0,1                          | Rhein 1988; Selz 1997-2001                             |
| AIPA                | 0,030-0,528  | 5,220                          | Rhein 1991     | 5,220                            | Rhein 1991             | -                            |  |
| Chloridazon         | 0,139-0,197  | 0,490                          | Rhein 1994     | 0,490                            | Rhein 1994             | 0,1                          | Rhein 1994   |
| iso-Chloridazon     | 0,032-0,118  | 0,470                          | Rhein 1992     | 0,470                            | Rhein 1992             | -                            |  |
| Chloridazon gesamt  | 0,100-0,220  | 1,440                          | Selz 1997      | 1,440                            | Selz 1997              | 0,1                          | Selz 1997, 2000  |
| Ethofumesat         | 0,150-0,199  | 1,610                          | Selz 1999      | 1,610                            | Selz 1999              | -                            |  |
| Glyphosat           | 0,057-1,488  | 2,540                          | Selz 2000      | 2,540                            | Selz 2000              | -                            |  |
| AMPA                | 0,234-2,030  | 3,550                          | Selz 1999      | 3,550                            | Selz 1999              | -                            |  |

1 Höchster Messwert bei den Messstellen und Jahren mit Überschreitung der 50%-Quote; 2 Höchster Messwert an allen Messstellen (nicht immer identisch mit 1); 3 Qualitätsnormen nach LWBÜVO (2004) bzw. (in Klammern) AA-EQS-Werte der EU (EC 2004)

### Überschreitungen von Zielvorgaben

Die am Jahresmittelwert orientierten Qualitätsnormen nach LWBÜVO (hier stets 0,1 µg/l) bzw. EQS-Vorschläge (für Diuron 0,2 und für Isoproturon 0,3 µg/l) wurden von insgesamt 8 Parametern in einzelnen Fällen überschritten. Dies waren: Dichlorprop, 2,4-D, MCPA, Diuron, Isoproturon, Bentazon sowie Chloridazon und Chloridazon gesamt. Bis auf Isoproturon gehören diese Wirkstoffe zu der „Mittelgruppe“ aus Übersicht VII.2.6 mit Jahresmittelwerten im Maximum von 0,1-0,5 µg/l (Isoproturon: 0,5-1 µg/l).

Überschreitungen der LAWA-Zielvorgaben von 0,1 µg/l (90-Perzentil) für das Schutzgut Trinkwasserversorgung traten zeitlich und regional gesehen sehr viel häufiger auf, wobei dies keineswegs auf die 1990er Jahre beschränkt bleibt (Tab. VII.2.47). Bei den 11 Parametern handelt es sich um dieselben wie bei der Überschreitung der o.a. QN (Ausnahme: MCPA) zuzüglich Mecoprop und Atrazin.

**Tab. VII.2.47: Herbizide – Überschreitungen der LAWA-Zielvorgabe von 0,1 µg/l (Schutzgut Trinkwasserversorgung, 90-Perzentil)**

| Parameter    | Gewässer    | Messstelle            | Jahr                            |
|--------------|-------------|-----------------------|---------------------------------|
| Dichlorprop  | Nahe        | Grolsheim             | 1996                            |
|              | Mosel       | Fankel                | 1996                            |
|              |             | 153 Koblenz           | 1999                            |
|              | Selz        | Ingelheim             | 1997                            |
| Mecoprop     | Rhein       | Mainz, insgesamt      | 1988-1990                       |
|              | Nahe        | Grolsheim             | 1994                            |
|              | Mosel       | Fankel                | 1996                            |
|              | Saar        | Kanzem                | 1995, 1999                      |
| 2,4-D        | Selz        | Ingelheim             | 1997-2003                       |
|              | Nahe        | Grolsheim             | 1996                            |
| Chlortoluron | Mosel       | Fankel                | 1996                            |
|              | Selz        | Ingelheim             | 1999                            |
| Diuron       | Lahn        | Lahnstein             | 1995-1998, 2000, 2003           |
|              | Nahe        | Grolsheim             | 2003                            |
|              | Wiesbach    | unterh. Gensingen     | 2000, 2002-2003                 |
|              | Mosel       | 154 Palzem            | 1995-2000, 2002-2003            |
|              |             | 152 Detzem            | 1996-1997                       |
|              |             | Fankel                | 1997-2000, 2003                 |
|              | Lieser      | Mündung               | 1996-1997                       |
|              | Sauer       | Bollendorf            | 1997                            |
|              |             | Mdg. (Brücke Langsur) | 1996-1997                       |
|              | Saar        | Kanzem                | 1995-1997, 1999-2000, 2002-2003 |
| Selz         | Ingelheim   | 1997-2003             |                                 |
| Isoproturon  | Rhein       | Mainz, insgesamt      | 1994-1996                       |
|              | Lahn        | Diez                  | 2002-2003                       |
|              |             | 147 Lahnstein         | 1995-1996, 2003                 |
|              | Nahe        | Grolsheim             | 1996, 2002-2003                 |
|              | Mosel       | 154 Palzem            | 1994-2003                       |
|              |             | 152 Detzem            | 1997-1998, 2000-2002            |
|              |             | Fankel                | 1996-1997, 2000-2001, 2003      |
|              | 153 Koblenz | 1996-1998, 2000-2002  |                                 |

| Parameter              | Gewässer    | Messstelle              | Jahr                  |
|------------------------|-------------|-------------------------|-----------------------|
|                        | Lieser      | Mündung                 | 1997                  |
|                        | Sauer       | Mündung                 | 1997                  |
|                        | Saar        | Kanzem                  | 1994, 1996, 2000-2003 |
|                        | Selz        | Ingelheim               | 1997, 1999            |
| Atrazin                | Rhein       | Mainz, insgesamt        | 1988-1991, 1995       |
|                        |             | Mainz, Leitung 1        | 1994                  |
|                        | Lahn        | 147 Lahnstein           | 1994                  |
|                        | Nahe        | Grolsheim               | 1994, 2000            |
|                        | Mosel       | 154 Palzem              | 1994-2003             |
|                        |             | 152 Detzem              | 1994-2002             |
|                        |             | Fankel                  | 1996-2001             |
|                        |             | 153 Koblenz             | 1994-2001             |
|                        | Sauer       | Bollendorf              | 1997                  |
|                        |             | Mündung                 | 1996-1997             |
|                        | Saar        | Kanzem                  | 1994-2000             |
|                        | Schwarzbach | 0996 Schwarzbach, Einöd | 1994                  |
| Simazin                | Nahe        | Grolsheim               | 1996                  |
|                        | Mosel       | Fankel                  | 1996-1997             |
|                        |             | 153 Koblenz             | 1996-1997, 2000       |
|                        | Lieser      | Mündung                 | 1996                  |
|                        | Selz        | Ingelheim               | 1997-1998, 2002-2003  |
| Bentazon               | Rhein       | Mainz, insgesamt        | 1988-1989             |
|                        |             | Mainz, Leitung 1        | 1998                  |
|                        | Nahe        | Grolsheim               | 1996                  |
|                        | Mosel       | Fankel                  | 1996                  |
|                        | Selz        | Ingelheim               | 1997-2001, 2003       |
| Chloridazon            | Rhein       | Mainz, Leitung 1        | 1994                  |
| Chloridazon,<br>gesamt | Selz        | Ingelheim               | 1997, 2000            |

Überschreitungen von Zielvorgaben wurde bei insgesamt 12 der 24 Herbizid-Parameter registriert. Übersicht VII.2.8 gibt eine synoptische Zusammenfassung nach Gewässern, Konzentrationshöhen und Jahren.

Die LAWA-Zielvorgabe wurde in Nahe, Mosel und Selz bei jeweils 8 Parametern verletzt, im Rhein bei 5, in der Saar bei 4, in Lahn, Sauer und Lieser bei 3 und in Wiesbach und Schwarzbach bei jeweils einem Parameter. Von Überschreitungen der Qualitätsnormen ist besonders betroffen die Selz (5 Parameter). Bei Rhein, Mosel, Nahe und Saar waren es jeweils 2 Parameter, in Lahn, Sauer und Seegraben jeweils ein Parameter. Die Überschreitungen im abflussstärksten Gewässer – dem Rhein – betreffen Mecoprop, Isoproturon, Atrazin, Bentazon und Chloridazon. Isoproturon und Atrazin gehörten im Untersuchungszeitraum zu den am häufigsten eingesetzten Herbiziden; Mecoprop, Bentazon und Chloridazon wurden am Standort Ludwigshafen hergestellt. Die Überschreitungen der LAWA-ZV von 0,1 µg/l für das Schutzgut Trinkwasserversorgung lässt auch erkennen, dass die Belastungen im Rhein i.d.R. vom Ende der 1980er bis in die erste Hälfte der 1990er Jahre auftreten, aber kaum später, wo sie dann in den anderen Gewässern registriert wurden. Dies kann als Hinweis auf Verbesserungen bei der betrieblichen Abwasserreinigung gewertet werden.

### Übersicht VII.2.8: Herbizide – Überschreitungen von Qualitätsnormen und Zielvorgaben nach Gewässern und Jahren

| Parameter              | LWBÜVO<br>(0,1 µg/l, Mittelwert)                               | EU AA-EQS<br>(µg/l, Mittelwert)   | LAWA-ZV (T)<br>(0,1 µg/l, 90-Perzentil)   |
|------------------------|--|---|---|
| Dichlorprop            | <b>Nahe</b> 1995/96,<br><b>Mosel</b> 1996, <b>Selz</b><br>1997 |   | <b>Nahe</b> , 1996; <b>Mosel</b> 1996, 1999; <b>Selz</b><br>1997  |
| Mecoprop               |  |   | <b>Rhein</b> 1988-1990; <b>Nahe</b> 1994; <b>Mosel</b><br>1996; <b>Saar</b> 1995, 1999; <b>Selz</b> 1997-2003   |
| 2,4-D                  | <b>Nahe</b> 1996   |   | <b>Nahe</b> 1996; <b>Mosel</b> 1996   |
| MCPA                   | <b>Selz</b> 1997-2000,<br>2003; <b>Sauer</b> 1996              |   |   |
| Chlortoluron           |  |   | <b>Selz</b> 1999  |
| Diuron                 |  | 0,2 µg/l: <b>Lahn</b> 1995;<br><b>Mosel</b> 1995-1996;<br><b>Saar</b> 1995; <b>Selz</b> 1998,<br>2003 | <b>Lahn</b> 1995-1998, 2000, 2003; <b>Nahe</b><br>2003; <b>Wiesbach</b> 2000, 2002-2003; <b>Mosel</b><br>1995-2000, 2002-2003; <b>Lieser</b> 1996-1997;<br><b>Sauer</b> 1996-1997; <b>Saar</b> 1995-1997, 1999-<br>2000, 2002-2003; <b>Selz</b> 1997-2003 |
| Isoproturon            |  | 0,3 µg/l: <b>Saar</b> 1994  | <b>Rhein</b> 1994-1996; <b>Lahn</b> 1995-1996, 2002-<br>2003; <b>Nahe</b> 1996, 2002-2003; <b>Mosel</b><br>1994-2003; <b>Lieser</b> 1997; <b>Sauer</b> 1997; <b>Saar</b><br>1994, 1996, 2000-2003; <b>Selz</b> 1997, 1999                                 |
| Atrazin                |  |   | <b>Rhein</b> 1988-1991, 1994-1995; <b>Lahn</b> 1994;<br><b>Nahe</b> 1994, 2000; <b>Mosel</b> 1994-2003;<br><b>Sauer</b> 1996-1997; <b>Saar</b> 1994-2000;<br><b>Schwarzbach</b> 1994  |
| Simazin                |  |   | <b>Nahe</b> 1996; <b>Mosel</b> 1996-1997, 2000; <b>Lie-</b><br><b>ser</b> 1996; <b>Selz</b> 1997-1998, 2002-2003  |
| Bentazon               | <b>Rhein</b> 1988; <b>Selz</b><br>1997-2001                    |   | <b>Rhein</b> 1988-1989, 1998; <b>Nahe</b> 1996; <b>Mo-</b><br><b>sel</b> 1996; <b>Selz</b> 1997-2001, 2003  |
| Chloridazon            | <b>Rhein</b> 1994  |   | <b>Rhein</b> 1994   |
| Chloridazon,<br>gesamt | <b>Selz</b> 1997, 2000   |   | <b>Selz</b> 1997, 2000  |

#### Zeitliche und regionale Häufigkeit des Nachweises von einzelnen Parametern

Der bis hierher gegebene Überblick bezieht sich im wesentlichen auf die Konzentrationshöhen der Parameter. Tab. VII.2.48 versucht dagegen einen Eindruck von der Breite und Häufigkeit des Auftretens der einzelnen Parameter nach Anzahl der Gewässer und Anzahl der Jahres-Messreihen zu geben. Da die einzelnen Parameter nach Zeitrahmen, Gewässer-, Messstellen- und Probenahmezahl wie dargestellt in sehr unterschiedlicher Intensität untersucht wurden, sind die Angaben der Tabelle nur bedingt vergleichbar.

Der Anteil der Jahres-Messreihen mit Überschreiten der 50%-Quote an einer oder mehreren Messstellen gibt einen Hinweis auf die zeitliche Häufigkeit des Auftretens der einzelnen Parameter. Die Angaben zu Messstellen und Gewässern lassen im Vergleich erkennen, wie verbreitet die einzelnen Parameter in verschiedenen Gewässern sind. Bei der Betrachtung der Tabelle (insbesondere der Rubrik „Gewässer mit 50%-Quote“) ist allerdings zu beachten, dass die Parameter in sehr unterschiedlichem Maße untersucht worden sind (die Anzahl der untersuchten Gewässer reicht von 1 bis 24, der Messstellen von 1 bis 42).

Tab. VII.2.48: Herbizide mit Überschreitung der 50%-Quote nach Häufigkeit des Auftretens und Gewässern

| Parameter           | Anzahl Jahres-Messreihen |               |      | Messstellen |               |       | Untersuchte Gewässer |               | Gewässer mit 50%-Quote  |
|---------------------|--------------------------|---------------|------|-------------|---------------|-------|----------------------|---------------|---|
|                     | insgesamt                | mit 50%-Quote |      | insgesamt   | mit 50%-Quote |       | insgesamt            | mit 50%-Quote |   |
|                     |                          | absolut       | in % |             | absolut       | in %  |                      |               |   |
| Dichlorprop         | 121                      | 8             | 6,6  | 17          | 5             | 29,4  | 9                    | 4             | Rhein, Nahe, Mosel, Selz  |
| Mecoprop            | 122                      | 29            | 23,8 | 17          | 10            | 58,8  | 9                    | 7             | Rhein, Lahn, Nahe, Mosel, Saar, Selz, Sauer   |
| Fluazifop-butyl     | 7                        | 1             | 14,3 | 1           | 1             | 100,0 | 1                    | 1             | Rhein   |
| 2,4-D               | 122                      | 4             | 3,3  | 17          | 2             | 11,8  | 9                    | 2             | Nahe, Mosel   |
| MCPA                | 123                      | 10            | 8,1  | 17          | 3             | 17,6  | 9                    | 2             | Selz, Sauer   |
| Fluroxypyr          | 11                       | 3             | 27,3 | 3           | 2             | 66,7  | 3                    | 3             | Selz, Nahe  |
| Chlortoluron        | 97                       | 2             | 2,1  | 16          | 2             | 12,5  | 9                    | 2             | Rhein, Selz   |
| Diuron              | 137                      | 60            | 43,8 | 19          | 14            | 73,7  | 10                   | 9             | Rhein, Lahn, Nahe, Wiesbach, Mosel, Saar, Selz, Lieser, Sauer                             |
| Isoproturon         | 137                      | 50            | 36,5 | 19          | 13            | 68,4  | 10                   | 8             | Rhein, Lahn, Nahe, Mosel, Saar, Selz, Lieser, Sauer                                       |
| Metobromuron        | 27                       | 2             | 7,4  | 5           | 2             | 40,0  | 4                    | 2             | Nahe, Selz  |
| Metazachlor         | 180                      | 3             | 1,7  | 41          | 1             | 2,4   | 24                   | 1             | Rhein   |
| Terbutylazin        | 163                      | 7             | 4,3  | 38          | 4             | 10,5  | 24                   | 3             | Rhein, Lahn, Mosel  |
| Atrazin             | 184                      | 93            | 50,5 | 42          | 17            | 40,5  | 24                   | 12            | Rhein, Lahn, Nahe, Mosel, Saar, Selz, Wied, Lieser, Kyll, Sauer, Schwarzbach, Wies-Lauter |
| Desethylatrazin     | 178                      | 58            | 32,6 | 42          | 13            | 31,0  | 24                   | 9             | Rhein, Mosel, Saar, Nahe, Lieser, Kyll, Sauer, Schwarzbach, Wies-Lauter                   |
| Desisopropylatrazin | 133                      | 1             | 0,8  | 38          | 1             | 2,6   | 23                   | 1             | Selz  |
| Simazin             | 178                      | 43            | 24,2 | 42          | 15            | 35,7  | 24                   | 12            | Rhein, Lahn, Nahe, Mosel, Saar, Selz, Wied, Ahr, Lieser, Kyll, Sauer, Seegraben           |
| Bentazon            | 82                       | 14            | 17,1 | 11          | 5             | 45,5  | 6                    | 4             | Rhein, Nahe, Mosel, Selz  |
| AIPA                | 51                       | 2             | 3,9  | 13          | 1             | 7,7   | 9                    | 1             | Rhein   |
| Chloridazon         | 21                       | 2             | 9,5  | 6           | 1             | 16,7  | 5                    | 1             | Rhein   |
| iso-Chloridazon     | 90                       | 11            | 12,2 | 31          | 3             | 9,7   | 19                   | 1             | Rhein   |
| Chloridazon gesamt  | 14                       | 2             | 14,3 | 5           | 1             | 20,0  | 4                    | 1             | Selz  |
| Ethofumesat         | 17                       | 3             | 17,6 | 4           | 1             | 25,0  | 4                    | 1             | Selz  |
| Glyphosat           | 7                        | 7             | 100  | 2           | 2             | 100,0 | 2                    | 2             | Selz, Nahe  |
| AMPA                | 7                        | 7             | 100  | 2           | 2             | 100,0 | 2                    | 2             | Selz, Nahe  |

Übers. VII.2.9 lässt erkennen, dass insbesondere Mecoprop, Diuron, Isoproturon, Atrazin, Simazin und Bentazon sowie Glyphosat nebst dem Abbauprodukt AMPA zu den Herbiziden mit überdurchschnittlich häufigem Auftreten in den Oberflächengewässern zählen.

#### Übersicht VII.2.9: Häufigkeit des Nachweises einzelner Herbizid-Parameter mit mehr als 50% der Messwerte >BG

| Parameter               | Anzahl der Jahres-Messreihen mit 50%-Quote $\geq 1/3$ (in %) | Anteil der Gewässer mit 50%-Quote $\geq 1/2$ | Anteil der Messstellen mit 50%-Quote $\geq 1/3$ (in %) |
|-------------------------|--|--|--|
| Mecoprop                |  | 7 von 9                                      | 58,8   |
| Fluroxypyr <sup>1</sup> |  |  | 66,7   |
| Diuron                  | 43,8   | 9 von 10                                     | 73,7   |
| Isoproturon             | 36,5   | 8 von 10                                     | 68,4   |
| Metobromuron            |  |  | 40,0   |
| Atrazin                 | 50,5   | 12 von 24                                    | 40,5   |
| Desethylatrazin         | 32,6   |  |  |
| Simazin                 |  | 12 von 24                                    | 35,7   |
| Bentazon                |  | 4 von 6                                      | 45,5   |
| Glyphosat <sup>2</sup>  | 100  | 2 von 2                                      | 100  |
| AMPA <sup>2</sup>       | 100  | 2 von 2                                      | 100  |

<sup>1</sup> Nur an drei Messstellen und drei Gewässern untersucht. <sup>2</sup> nur an zwei Messstellen und zwei Gewässern untersucht.

Die Anzahl Herbizide, die in den Gewässer mit 50%-Quote (Tab. VII.2.48) zumindest einmal an einer oder mehreren Messstellen nachgewiesen wurden – auf die eingeschränkte Vergleichbarkeit wegen unterschiedlicher Intensität der Untersuchung (vgl. Tab. I.2) war verwiesen worden – beträgt für die Selz 16, für den Rhein 15, für die Nahe 13 und für die Mosel 10. Bei Lahn, Saar und Sauer sind es 6, bei der Lieser 5, der Kyll 3 und bei Wied, Schwarzbach und Wies-Lauter 2, bei Wiesbach, Ahr und Seegraben ein Parameter.

## 7.3 Insektizide

### 7.3.1 Überblick zur Stoffgruppe

#### Untersuchte Parameter und Gewässer

Aus der Stoffgruppe der Insektizide wurde insgesamt 56 Parameter untersucht, darunter fünf Abbau- und Beiprodukte<sup>32</sup> und drei Parameter, die Mischungen von auch sonst untersuchten Einzelverbindungen repräsentieren<sup>33</sup> (vgl. Tab. VII.3.1; Anordnung der Parameter nach Wirkstoffgruppen).

<sup>32</sup> Abbau- und Beiprodukte: Der Endosulfan-Metabolit Endosulfansulfat sowie die DDT-Abbauprodukte p,p-DDD, p,p-DDE, o,p-DDE und das p,p-DDT-Beiprodukt o,p-DDT.

<sup>33</sup> Mischungs-Parameter: Demeton als Summe von Demeton-O und Demeton-S, „Demeton und Verbindungen“ sowie Heptachlorepoxid als Summe von cis- und trans-Heptachlorepoxid. (Mittel mit dem Wirkstoff Demeton, also der Mischung aus -O und -S, waren in der Bundesrepublik nicht zugelassen; BVL 2005.)

In die Untersuchung einbezogen waren 25 Fließgewässer. Wie bei den anderen Stoffgruppen fiel die Beprobungsintensität nach Zeitrahmen, Zahl der erfassten Parameter und Wertezahlen sehr unterschiedlich aus:

- Die Anzahl der Parameter pro Gewässer (Übers. VII.3.1) zeigt die unterschiedliche Breite der Gewässeruntersuchung. Danach wurden Rhein sowie Mosel und Saar am intensivsten untersucht.

#### Übersicht VII.3.1: Gewässer nach Anzahl der untersuchten Insektizid-Parameter

| Gewässer   | Parameter |
|--|-----------|
| Rhein  | 46        |
| Mosel  | 38        |
| Saar   | 33        |
| Nahe, Wiesbach, Guldenbach und Zuläufe, Isenach/Altrheinkanal, Isenach-Zuläufe | 20        |
| Selz, Nette  | 19        |
| Nitzbach, Erbach, Lauter (Glan)  | 15        |
| Kyll, Our, Schwarzbach, Sieg, Nister, Wies-Lauter                              | 6         |
| Altrheingraben/Meerwasser, Seegraben, Seebach und Zuläufe                      | 5         |

- Übers. VII.3.2 weist umgekehrt aus, in wie vielen Gewässern die einzelnen Parameter untersucht wurden. Die Spanne reicht von einem Gewässer (14 Parameter) bis zu 22 Gewässern (gamma-HCH).
- Die Zahl der Messdaten beträgt, abgesehen von o,p-DDE (1 Messwert)<sup>34</sup>, im Minimum 8 (fünf Parameter), im Maximum 1.147 für gamma-HCH als das am intensivsten beprobte Insektizid. Sie ist bei 32 Parametern oder 57 Prozent der untersuchten Stoffe  $\leq 58$ . Bei 12 Parametern liegt sie zwischen 100 und 200, bei 11 Parametern zwischen 200 und 675 und in einem Fall (gamma-HCH) weit darüber.

Probenarten: Anders als bei den Fungiziden und Herbiziden handelt es sich bei den Proben im wesentlichen um Stichproben (annähernd zwei Drittel; vgl. Tab. I.8).

<sup>34</sup> 34 Parameter mit nur einem Messwert wurden grundsätzlich nicht berücksichtigt. o,p-DDE macht hier eine Ausnahme, da auch die anderen DDT-Abbauprodukte erfasst wurden.

Tab. VII.3.1: Auswertung PBSM – Parametergruppe 15 Insektizide

| Parameter                   | Untersuchte Gewässer nach Bearbeitungsgebieten |   |  |                        | Anzahl der Messstellen | Beprobungs-Jahre   | Anzahl Messwerte | Bestimmungsgrenze (µg/l) | Anzahl Messwerte >BG | Anteil Messwerte >BG (%) |
|-----------------------------|--|---|--|------------------------|------------------------|--------------------|------------------|--------------------------|----------------------|--------------------------|
|                             | Rhein  | Oberrhein   | Mittelrhein  | Mosel/Saar             |                        |                    |                  |                          |                      |                          |
| Mevinphos                   | Rhein  |   | Nahe   | Mosel, Saar            | 6                      | 2001               | 24               | 0,1                      | 0                    | 0,0                      |
| Chlorfenvinphos             | Rhein  |   |  | Mosel, Saar            | 3                      | 2001-2003          | 105              | 0,01                     | 0                    | 0,0                      |
| Dichlorvos                  | Rhein  |   |  |                        | 1                      | 1993-1998          | 125              | 0,05                     | 0                    | 0,0                      |
| Trichlorfon                 | Rhein  |   | Nahe   | Mosel, Saar            | 6                      | 2001               | 24               | 0,1                      | 0                    | 0,0                      |
| Fenitrothion                | Rhein  |   |  |                        | 2                      | 2001               | 8                | 0,1                      | 0                    | 0,0                      |
| Fenthion                    | Rhein  |   |  |                        | 2                      | 1997-1998;<br>2001 | 10               | 0,05-<br>0,1             | 0                    | 0,0                      |
| Etrimfos (Etrimpfos)        | Rhein  |   |  |                        | 1                      | 1993-1998          | 125              | 0,05                     | 0                    | 0,0                      |
| Chlorpyrifos                | Rhein  |   |  | Mosel, Saar            | 3                      | 2001-2003          | 105              | 0,01                     | 0                    | 0,0                      |
| Malathion                   | Rhein  |   |  |                        | 1                      | 2001               | 8                | 0,1                      | 0                    | 0,0                      |
| Coumaphos                   | Rhein  |   | Nahe   | Mosel, Saar            | 6                      | 2001               | 24               | 0,1                      | 0                    | 0,0                      |
| Propetamphos                | Rhein  |   |  |                        | 1                      | 1993-1998          | 125              | 0,05                     | 0                    | 0,0                      |
| Parathion-methyl            | Rhein  | Altrheingraben/Meerwasser, Seegraben, <b>Seebach und Zuläufe, Isenbach/Altrheinkanal</b> , Isenach-Zuläufe, Wies-Lauter | Wied, Ahr, Nette, <b>Wiesbach</b> , Guldenbach und Zuläufe | Kyll, Our, Schwarzbach | 28                     | 1990-1998;<br>2003 | 274              | 0,01-<br>0,1             | 7                    | 2,6                      |
| Parathion-ethyl (Parathion) | Rhein  | Altrheingraben/Meerwasser, Seegraben, Seebach und Zuläufe, Isenbach/Altrheinkanal, Isenach-Zuläufe, Wies-Lauter         | Wied, Ahr, Nette, <b>Wiesbach</b> , Guldenbach und Zuläufe | Kyll, Our, Schwarzbach | 28                     | 1990-1998;<br>2003 | 264              | 0,01-<br>0,1             | 3                    | 1,1                      |
| Diazinon                    | Rhein  |   |  |                        | 1                      | 1993-1998          | 125              | 0,05                     | 0                    | 0,0                      |

| Parameter   | Untersuchte Gewässer nach Bearbeitungsgebieten |  |  |                                     | Anzahl der Messstellen | Beprobungsjahre | Anzahl Messwerte | Bestimmungsgrenze (µg/l) | Anzahl Messwerte >BG | Anteil Messwerte >BG (%) |
|---|--|--|--|-------------------------------------|------------------------|-----------------|------------------|--------------------------|----------------------|--------------------------|
|   | Rhein  | Oberrhein  | Mittelrhein  | Mosel/Saar                          |                        |                 |                  |                          |                      |                          |
| Demeton (Mischung Demeton-O und Demeton-S)                  | Rhein  |  | Nahe   | Mosel, Saar                         | 6                      | 2001            | 24               | 0,1                      | 0                    | 0,0                      |
| Demeton-O   | Rhein  |  | Nahe   | Mosel, Saar                         | 4                      | 2001            | 16               | 0,1                      | 0                    | 0,0                      |
| Demeton-S   | Rhein  |  | Nahe   | Mosel, Saar                         | 4                      | 2001            | 16               | 0,1                      | 0                    | 0,0                      |
| Demeton-S-methyl-sulphon                                    | Rhein  |  | Nahe   | Mosel, Saar                         | 4                      | 2001            | 16               | 0,1                      | 0                    | 0,0                      |
| Oxydemeton-methyl (auch: Abbauprodukt von Demeton-S-methyl) | Rhein  |  | Nahe   | Mosel, Saar                         | 6                      | 2001            | 24               | 0,1                      | 0                    | 0,0                      |
| Demeton und Verbindungen                                    | Rhein  |  | Nahe   | Mosel, Saar                         | 6                      | 2001            | 24               | 0,1                      | 0                    | 0,0                      |
| Methamidophos   | Rhein  |  | Nahe   | Mosel, Saar                         | 6                      | 2001            | 24               | 0,1                      | 0                    | 0,0                      |
| Omethoat  | Rhein  |  | Nahe   | Mosel, Saar                         | 6                      | 2001            | 24               | 0,1                      | 0                    | 0,0                      |
| Phoxim  | Rhein  |  | Nahe   | Mosel, Saar                         | 6                      | 2001            | 24               | 0,1                      | 0                    | 0,0                      |
| Triazophos  | Rhein  |  | Nahe   | Mosel, Saar                         | 6                      | 2001            | 24               | 0,1                      | 0                    | 0,0                      |
| Disulfoton  | Rhein  | Altrheingraben/Meerwasser, Seegraben, Seebach und Zuläufe, Isenach/Altrheinkanal, Isenach-Zuläufe, Wies-Lauter | Wied, Ahr, Nette, Nahe, Wiesbach, Guldenbach und Zuläufe | Mosel, Kyll, Our, Saar, Schwarzbach | 35                     | 1988-1998; 2001 | 430              | 0,02-0,1                 | 0                    | 0,0                      |

| Parameter       | Untersuchte Gewässer nach Bearbeitungsgebieten |  |  |  | Anzahl der Messstellen | Beprobungsjahre | Anzahl Messwerte | Bestimmungsgrenze (µg/l) | Anzahl Messwerte >BG | Anteil Messwerte >BG (%) |
|-----------------|--|--|--|--|------------------------|-----------------|------------------|--------------------------|----------------------|--------------------------|
|                 | Rhein  | Oberrhein  | Mittelrhein  | Mosel/Saar   |                        |                 |                  |                          |                      |                          |
| Thiometon       | Rhein  | Altrheingraben/Meerwasser, Seegraben, Seebach und Zuläufe, Isenach/Altrheinkanal, Isenach-Zuläufe, Wies-Lauter               | Wied, Ahr, Nette, Wiesbach, Guldenbach und Zuläufe                             | Kyll, Our, Schwarzbach                             | Sieg, Nister           | 1988-1998       | 400              | 0,02-0,1                 | 0                    | 0,0                      |
| Dimethoat       | <b>Rhein</b>                                   | <b>Selz</b> , Altrheingraben/Meerwasser, Seegraben, Seebach und Zuläufe, Isenach/Altrheinkanal, Isenach-Zuläufe, Wies-Lauter | Wied, Ahr, Nette, Wiesbach, Guldenbach und Zuläufe                             | <b>Mosel</b> , Kyll, Our, Saar, <b>Schwarzbach</b> | Sieg, Nister           | 1988-2003       | 675              | 0,01-0,1                 | 23                   | 3,4                      |
| Azinphos-ethyl  | Rhein  |  |  |  |                        | 1993-1998       | 125              | 0,05-0,1                 | 0                    | 0,0                      |
| Azinphos-methyl | Rhein  |  |  |  |                        | 1993-1998; 2003 | 126              | 0,03-0,1                 | 0                    | 0,0                      |
| Methidathion    |  | Selz   |  |  |                        | 1999-2000       | 27               | 0,03                     | 0                    | 0,0                      |
| Pirimicarb      | Rhein  | <b>Selz</b>  |  | Mosel  | Nahe                   | 1993-1998; 2000 | 250              | 0,03-0,05                | 1                    | 0,4                      |
| Propoxur        | Rhein  |  |  |  |                        | 1993-1998       | 125              | 0,05                     | 0                    | 0,0                      |
| Carbofuran      | Rhein  |  |  |  |                        | 1993-1998       | 125              | 0,05                     | 0                    | 0,0                      |
| alpha-HCH       |  | Selz, Isenach/Altrheinkanal, Isenach-Zuläufe   | Lahn, Nette, Nitzbach, Wiesbach, Erbach, Guldenbach und Zuläufe, Lauter (Glan) | Mosel, Saar  |                        | 1985-1993; 2000 | 322              | 0,01-0,1                 | 0                    | 0,0                      |
| beta-HCH        |  | Selz, Isenach/Altrheinkanal, Isenach-Zuläufe   | Nette, Nitzbach, Wiesbach, Erbach, Guldenbach und Zuläufe, Lauter (Glan)       | Mosel, Saar  |                        | 1990-1992; 2000 | 58               | 0,01-0,05                | 0                    | 0,0                      |

| Parameter   | Untersuchte Gewässer nach Bearbeitungsgebieten |  |  | Anzahl der Messstellen | Beprobungsjahre         | Anzahl Messwerte | Bestimmungsgrenze (µg/l) | Anzahl Messwerte >BG | Anteil Messwerte >BG (%) |
|---|--|--|--|------------------------|-------------------------|------------------|--------------------------|----------------------|--------------------------|
|   | Rhein  | Oberrhein  | Mittelrhein  |                        |                         |                  |                          |                      |                          |
| gamma-HCH (Lindan)  | Rhein  | Selz, Isenach/Altrhein-<br>kanal, Isenach-Zuläufe,<br>Zuläufe, Wies-Lauter | Wied, Lahn, Ahr,<br>Nette, Nitzbach,<br>Nahe, Wiesbach,<br>Erbach, Guldenbach<br>und Zuläufe, Lauter<br>(Glan) | 43                     | 1985-2001               | 1147             | 0,001-<br>0,02           | 528                  | 46,0                     |
| Heptachlor  | Rhein  | Selz, Isenach/Altrhein-<br>kanal, Isenach-Zuläufe                          | Lahn, Netze, Nitz-<br>bach, Nahe, Wies-<br>bach, Erbach, Gul-<br>denbach und Zuläufe,<br>Lauter (Glan)         | 34                     | 1985-1993;<br>2000-2001 | 351              | 0,01-<br>0,052           | 0                    | 0,0                      |
| trans-Heptachlor-<br>epoxid (endo-, beta-<br>Heptachlor-<br>epoxid) | Rhein  | Selz, Isenach/Altrhein-<br>kanal, Isenach-Zuläufe                          | Lahn, Netze, Nitz-<br>bach, Nahe, Wies-<br>bach, Erbach, Gul-<br>denbach und Zuläufe,<br>Lauter (Glan)         | 33                     | 1985-1993;<br>2000-2001 | 344              | 0,01-<br>0,05            | 0                    | 0,0                      |
| cis-Heptachlor-<br>epoxid (exo-,<br>alpha-Hepta-<br>chlor-epoxid)   | Rhein  |  | Nahe   | 6                      | 2001                    | 22               | 0,02-<br>0,2             | 0                    | 0,0                      |
| Heptachlor-<br>epoxid (Summe<br>cis- und trans-)                    | Rhein  |  |  | 2                      | 2001                    | 8                | 0,01                     | 0                    | 0,0                      |
| alpha-Endosul-<br>fan   | Rhein  | Selz, Isenach/Altrhein-<br>kanal, Isenach-Zuläufe                          | Netze, Nitzbach,<br>Wiesbach, Erbach,<br>Guldenbach und Zu-<br>läufe, Lauter (Glan)                            | 31                     | 1990-1992;<br>2000-2003 | 160              | 0,01-<br>0,02            | 1                    | 0,6                      |
| beta-Endosulfan   | Rhein  | Selz, Isenach/Altrhein-<br>kanal, Isenach-Zuläufe                          | Netze, Nitzbach,<br>Wiesbach, Erbach,<br>Guldenbach und Zu-<br>läufe, Lauter (Glan)                            | 31                     | 1990-1992;<br>2000-2003 | 160              | 0,01-<br>0,05            | 0                    | 0,0                      |
| Endosulfansulfat<br>(Abbauprodukt)                                  | Rhein  |  |  | 2                      | 2001                    | 8                | 0,05                     | 0                    | 0,0                      |

| Parameter                       | Untersuchte Gewässer nach Bearbeitungsgebieten |   |  | Anzahl der Messstellen | Beprobungsjahre            | Anzahl Messwerte | Bestimmungsgrenze (µg/l) | Anzahl Messwerte >BG | Anteil Messwerte >BG (%) |
|---------------------------------|--|---|--|------------------------|----------------------------|------------------|--------------------------|----------------------|--------------------------|
|                                 | Rhein  | Oberrhein                                     | Mittelrhein  |                        |                            |                  |                          |                      |                          |
| Aldrin                          | Rhein  | Selz, Isenach/Altrhein-kanal, Isenach-Zuläufe | Lahn, Nette, Nitzbach, Wiesbach, Erbach, Guldenbach und Zuläufe, Lauter (Glan) | 33                     | 1985-1993; 1997; 2000-2001 | 330              | 0,01-0,1                 | 0                    | 0,0                      |
| Dieldrin                        | Rhein  | Selz, Isenach/Altrhein-kanal, Isenach-Zuläufe | Lahn, Nette, Nitzbach, Wiesbach, Erbach, Guldenbach und Zuläufe, Lauter (Glan) | 31                     | 1985-1993; 2000-2001       | 329              | 0,01-0,02                | 0                    | 0,0                      |
| Endrin                          | Rhein  | Selz, Isenach/Altrhein-kanal, Isenach-Zuläufe | Nette, Nitzbach, Wiesbach, Erbach, Guldenbach und Zuläufe, Lauter (Glan)       | 27                     | 1990-1992; 2000-2001       | 48               | 0,005-0,05               | 0                    | 0,0                      |
| Isodrin                         | <b>Rhein</b>                                   |   |  | 2                      | 2001                       | 8                | 0,005                    | 1                    | 12,5                     |
| p,p-DDT (4,4-DDT)               | Rhein  | Selz, Isenach/Altrhein-kanal, Isenach-Zuläufe | Nette, Nitzbach, Wiesbach, Erbach, Guldenbach und Zuläufe, Lauter (Glan)       | 30                     | 1990-1992; 2000-2001       | 58               | 0,01-0,05                | 0                    | 0,0                      |
| o,p-DDT (Beiprodukt zu p,p-DDT) |  | Selz, Isenach/Altrhein-kanal, Isenach-Zuläufe | Nette, Nitzbach, Wiesbach, Erbach, Guldenbach und Zuläufe, Lauter (Glan)       | 28                     | 1990-1992; 2000            | 50               | 0,02-0,05                | 0                    | 0,0                      |
| p,p-DDD (Abbauprodukt)          |  | Selz, Isenach/Altrhein-kanal, Isenach-Zuläufe | Nette, Nitzbach, Wiesbach, Erbach, Guldenbach und Zuläufe, Lauter (Glan)       | 28                     | 1990-1992; 2000            | 50               | 0,02-0,05                | 0                    | 0,0                      |
| p,p-DDE (Abbauprodukt)          |  | Selz, Isenach/Altrhein-kanal, Isenach-Zuläufe | Nette, Nitzbach, Wiesbach, Erbach, Guldenbach und Zuläufe, Lauter (Glan)       | 28                     | 1990-1992; 2000            | 50               | 0,02-0,05                | 0                    | 0,0                      |
| o,p-DDE (Abbauprodukt)          |  | Selz  |  | 1                      | 1998                       | 1                | 0,03                     | 0                    | 0,0                      |

| Parameter                              | Untersuchte Gewässer nach Bearbeitungsgebieten |   |  |             | Anzahl der Messstellen | Beprobungsjahre    | Anzahl Messwerte | Bestimmungsgrenze (µg/l) | Anzahl Messwerte >BG | Anteil Messwerte >BG (%) |
|--|--|---|--|-------------|------------------------|--------------------|------------------|--------------------------|----------------------|--------------------------|
|  | Rhein  | Oberrhein                                     | Mittelrhein  | Mosel/Saar  |                        |                    |                  |                          |                      |                          |
| Methoxychlor                           |  | Selz, Isenach/Altrhein-kanal, Isenach-Zuläufe | Nette, Nitzbach, Wiesbach, Erbach, Guldenbach und Zuläufe, Lauter (Glan) | Mosel, Saar | 25                     | 1990-1992;<br>2000 | 40               | 0,02-<br>0,05            | 0                    | 0,0                      |
| Chlordan (Summe cis- + trans-Chlordan) | Rhein  |   | Nahe   | Mosel, Saar | 6                      | 2001               | 24               | 0,1                      | 0                    | 0,0                      |
| Cypermethrin                           |  | Selz  | Nahe   | Mosel       | 3                      | 1996-1997          | 32               | 0,03-<br>0,05            | 0                    | 0,0                      |
| Deltamethrin                           |  |   | Nahe   |             | 1                      | 1996               | 15               | 0,03                     | 0                    | 0,0                      |

Anmerkung Gewässer: Ohne Hervorhebung = Gewässer ohne Nachweis des betreffenden Parameters oberhalb der BG; **fett** = Gewässer, in denen der betreffende Parameter an einer oder mehreren Messstellen mit Einzelwerten oberhalb der BG nachgewiesen wurde; **fett** = Gewässer, in denen der betreffende Parameter an einer oder mehreren Messstellen mit mehr als 50 Prozent der Messwerte oberhalb der BG nachgewiesen wurde.

### Übersicht VII.3.2: Insektizid-Parameter nach Anzahl der untersuchten Gewässer

| Parameter   | Gewässer   |
|---|--|
| <b>In einem Gewässer untersucht:</b>  |  |
| n = 11:<br>Dichlorvos, Fenitrothion, Fenthion, Etrimfos, Malathion, Propetamphos, Diazinon, Azinphos-ethyl, Azinphos-methyl, Propoxur, Carbofuran   | Rhein  |
| n = 2:<br>Methidation, o,p-DDE  | Selz   |
| n = 1:<br>Deltamethrin  | Nahe   |
| <b>In zwei Gewässern untersucht:</b>  |  |
| n = 3:<br>Heptachlorepoxyd, Endosulfansulfat, Isodrin   | Rhein, Mosel   |
| <b>In drei Gewässern untersucht:</b>  |  |
| n = 2:<br>Chlorfenvinphos, Chlorpyrifos   | Rhein, Mosel, Saar   |
| n = 1:<br>Cypermethrin  | Selz, Nahe, Mosel  |
| <b>In vier Gewässern untersucht:</b>  |  |
| N = 15:<br>Mevinphos, Trichlorfon, Coumaphos, Demeton (Mischung), Demeton-O, Demeton-S, Demeton-S-methylsulfon, Oxydemeton-methyl, Demeton und Verbindungen, Metamidophos, Omethoat, Phoxim, Triazophos, cis-Heptachlorepoxyd, Chlordan (cis- und trans-) | Rhein, Nahe, Mosel, Saar   |
| <b>In 11 bis 12 Gewässern untersucht:</b>   |  |
| n = 11:<br>Endrin<br>ohne Rhein, mit Saar: beta-HCH, o,p-DDT, p,p-DDD, p,p-DDE, o,p-DDE, Methoxychlor<br>zzgl. Saar: alpha-Endosulfan, beta-Endosulfan, p,p-DDT<br>ohne Rhein, mit Lahn: alpha-HCH  | Rhein, Selz, Isenach/Altrheinkanal, Isenach-Zuläufe, Nette, Nitzbach, Wiesbach, Erbach, Guldenbach und Zuläufe, Lauter (Glan), Mosel   |
| <b>In 13 bis 14 Gewässern untersucht:</b>   |  |
| n = 4:<br>Aldrin, Dieldrin<br>zzgl. Saar: Heptachlor, Trans-Heptachlorepoxyd  | Rhein, Selz, Isenach/Altrheinkanal, Isenach-Zuläufe, Lahn, Nette, Nitzbach, Wiesbach, Erbach, Guldenbach und Zuläufe, Lauter (Glan), Mosel, Saar   |
| <b>In 17 Gewässern untersucht:</b>  |  |
| n = 3:<br>Parathion-methyl, Parathion-ethyl, Thiometon  | Rhein, Altrheingraben/Meerwasser, Seegraben, Seebach und Zuläufe, Isenach/Altrheinkanal, Isenach-Zuläufe, Wies-Lauter, Wied, Ahr, Nette, Wiesbach, Guldenbach und Zuläufe, Kyll, Our, Schwarzbach, Sieg, Nister                    |
| <b>In 20 Gewässern untersucht:</b>  |  |
| n = 2:<br>Disulfoton<br>mit Selz, ohne Nahe: Dimethoat  | Rhein, Altrheingraben/Meerwasser, Seegraben, Seebach und Zuläufe, Isenach/Altrheinkanal, Isenach-Zuläufe, Wies-Lauter, Wied, Ahr, Nette, Nahe, Wiesbach, Guldenbach und Zuläufe, Mosel, Kyll, Our, Saar, Schwarzbach, Sieg, Nister |

| Parameter                          | Gewässer  |
|------------------------------------|---|
| <b>In 22 Gewässern untersucht:</b> |   |
| n = 1:<br>gamma-HCH (Lindan)       | Rhein, Selz, Isenach/Altrhein Kanal, Isenach-Zuläufe, Wies-Lauter, Wied, Lahn, Ahr, Nette, Nitzbach, Nahe, Wiesbach, Erbach, Guldenbach und Zuläufe, Lauter (Glan), Mosel, Kyll, Our, Saar, Schwarzbach, Sieg, Nister |

Zeitraumen: Von den 56 Parametern wurden 10 ausschließlich in den 1990er Jahren untersucht (zwei davon nur in jeweils einem Gewässer). 16 Stoffe wurden in den 1990er Jahren und ab 2000 analysiert sowie 8 Parameter in der Zeitspanne von Ende der 1980er Jahre bis nach 2000 (mit Unterbrechungen). Dazu kommen 22 Stoffe, die erst ab 2000 beprobt wurden, darunter 20 Parameter mit nur einem Untersuchungsjahr (2001).

Bei 22 Parametern beschränkte sich die Datenerhebung also auf ein Jahr (20 Stoffe in 2001, je einer in 1996 und 1998). Bei 15 dieser 22 Parameter stammten die Proben aus Rhein, Nahe, Mosel und Saar, sonst aus Rhein und Mosel (drei Stoffe), Rhein (zwei Stoffe) sowie Selz und Nahe (jeweils ein Stoff). Für diese 22 Parameter liegen jeweils maximal 24 Werte vor. Der Anteil der rein orientierenden Messungen ist, bezogen auf die Gesamtzahl der Parameter, also recht groß und ist u.a. eine Ursache für die hohen Parameter-Zahlen pro Gewässer bei Rhein, Mosel, Saar und Nahe (vgl. Übers. VII.3.1).

Längere Messreihen liegen für folgende Parameter und Messstellen vor:

- Parathion-methyl und -ethyl, Azinphosmethyl, Disulfoton, Dimethoat: Rhein/Mainz, Leitung 1, 1993-1998, 2001 bzw. 2003. Kein Parameter >BG.
- Disulfoton, Thiometon, Dimethoat: Rhein/Mainz insgesamt, 1988-1997; hier war nur Dimethoat von 1989 bis 1993 nachweisbar.
- Aldrin, Dieldrin, alpha-HCH: Mosel/Palzem und Koblenz, Saar/Kanzem 1985-1993. Keiner der Parameter war nachweisbar.
- gamma-HCH: Lahn/147 Lahnstein 1985-1998; Mosel/Palzem 1985-2003; Mosel/Detzem 1994-2003; Mosel/153 Koblenz 1985-1997; Saar/Kanzem 1985-2003. gamma-HCH war an allen Messstellen, wenn auch nicht in allen Jahren, nachweisbar.
- Heptachlor, trans-Heptachlorepoxyd: Mosel/Palzem und Koblenz, Saar/Kanzem 1985-1993, 2001. Beide Parameter nicht nachweisbar.

### Ergebnisse im Überblick

Die Bestimmungsgrenzen für die einzelnen Insektizide lagen stets in der Größenordnung von 0,01-0,1 µg/l (nur bei Parathion-methyl war die BG im Fall der Messstelle Schwarzbach Einöd mit 0,12 µg/l geringfügig höher).

- Nicht nachweisbar oberhalb der BG waren 49 der 56 Parameter (knapp 88 Prozent). Um welche Parameter es sich handelt kann Tab. VII.3.1 entnommen werden.

- In geringfügigem Maße nachweisbar waren sechs Parameter mit i.d.R. sehr kleiner Zahl an Einzelwerten >BG (vgl. Übers. VII.3.3). Tendaussagen sind in keinem Fall möglich. Die wenigen Nachweise liegen mehrheitlich in der ersten Hälfte der 1990er Jahre.

### Übersicht VII.3.3: Geringfügig nachweisbare Insektizide

| Parameter        | BG (µg/l) | Messwerte insgesamt | Messwerte >BG |      |               | Nachweis   |
|------------------|-----------|---------------------|---------------|------|---------------|--|
|                  |           |                     | insgesamt     | in % | µg/l (Maxima) |  |
| Parathion-methyl | 0,01-0,12 | 274                 | 7             | 2,6  | 0,01-0,094    | Seebach (1992), Isenach/Altrheinkanal (1991), Wiesbach (1991, 1994)                          |
| Parathion-ethyl  | 0,01-0,1  | 264                 | 3             | 1,1  | 0,19-0,24     | Wiesbach (1994)  |
| Dimethoat        | 0,01-0,1  | 675                 | 23            | 3,4  | 0,03-0,14     | Rhein/Mainz insgesamt 1989-1993; Mosel/Detzem, Fankel 2003; Schwarzbach 1994; Selz 1997-1998 |
| Pirimicarb       | 0,03-0,05 | 250                 | 1             | 0,4  | 0,17          | Selz 1997  |
| alpha-Endosulfan | 0,01-0,02 | 160                 | 1             | 0,6  | 0,011         | Wiesbach 1991  |
| Isodrin          | 0,005     | 8                   | 1             | 12,5 | 0,008         | Koblenz/Rhein (BFG) 2001   |

Zu den geringfügig nachweisbaren Insektiziden folgende Anmerkungen:

**Parathion-methyl** und **Parathion-ethyl** (E 605) gehören zur Gruppe der Dithiophosphorsäure-Derivate. Beides sind nicht systemische Insektizide und Akarizide mit breitem Wirkungsspektrum und Anwendungsfeld in zahlreichen Kulturen. Während des Untersuchungszeitraums (1990-2003 mit Unterbrechung; vgl. Tab. VII.3.1) bestanden Zulassungen für die Bereiche Acker- und Gemüse-, Obst- und Weinanbau, z.T. auch Grünland (Parathion-ethyl). Beide Wirkstoffe sind seit 2002 (Parathion-ethyl) bzw. 2003 (Parathion-methyl) nicht mehr zugelassen. Seit 1997 bestand eine Anwendungsbeschränkung im Getreidebau<sup>35</sup>. Für Parathion-methyl ist eine Qualitätsnorm von 0,02 µg/l (LWBÜVO, Mittelwert) festgelegt, für Parathion-ethyl von 0,005 µg/l. Die LAWA-Zielvorgaben für das Schutzgut Aquatische Lebensgemeinschaften betragen 0,02 bzw. 0,005 µg/l (jeweils 90-Perzentil). Außerdem gilt für beide die LAWA-Zielvorgabe für den Schutz der Trinkwasserversorgung von 0,1 µg/l. Die BG lag bei Parathion-methyl mit 0,01-0,12 µg/l fast immer, bei Parathion-ethyl mit 0,01-0,1 stets oberhalb der QN/ZV. Aussagen über deren Einhaltung können insofern nicht getroffen werden. 5 der 7 Nachweise von Parathion-methyl und alle drei Nachweise von Parathion-ethyl entfallen auf den Wiesbach (1991, 1994, vgl. Tab. VII.3.3 und Gesamttabelle).

**Dimethoat**, ebenfalls ein Dithiophosphorsäure-Derivat, dient als systemisches Insektizid/Akarizid mit Kontaktgiftwirkung insbesondere im Obst- und Zierpflanzenbau. Die QN nach LWBÜVO beträgt 0,1 µg/l, die LAWA-Zielvorgaben für das Schutzgut Aquatische Lebensgemeinschaften 0,2, für den Schutz der Trinkwasserversorgung 0,1 µg/l (90-Perzentil). Bei einer BG von 0,01-0,1 µg/l wurden QN- und ZV-Werte eingehalten (Untersuchungszeitraum 1988-2003). Einzelwerte: Rhein/Mainz insgesamt 1989-1993, Maximum 0,05 µg/l (1989); 2003 wurde Dimethoat mehrfach in der Mosel bei Detzem und Fankel mit im Maximum 0,14 bzw. 0,12 µg/l gefunden. In der Selz war Dimethoat 1997/1998 mit mehreren Werten >BG (Maximum: 0,12 µg/l) nachweisbar, danach bis 2003 nicht mehr.

<sup>35</sup> Anwendungsbeschränkung nach Anl. 3 PflSchAnwVO (2. VO zur Änderung der PflSchAnwVO vom 24. Januar 1997 [BGBl. I, S. 60]).

Das zu den Carbamaten gehörige **Pirimicarb** (selektives Insektizid mit systemischer und Kontaktwirkung) wird zur Blattlausbekämpfung in Acker- (z.B. Getreide-, Rüben-, Kartoffelanbau), Gemüse-, Obst- und Zierpflanzenbau sowie im Forst eingesetzt. Norm- und Zielvorgaben für Gewässer liegen nicht vor. Pirimicarb wurde ein einziges mal oberhalb der BG nachgewiesen (Selz 1997: 0,17 µg/l).

**alpha-Endosulfan** ist der Hauptbestandteil von Endosulfan (Anteil rd. 80%). Für Endosulfan (nicht-systemisches Insektizid/Akarizid mit Kontakt- und Fraßgiftwirkung) bestanden Zulassungen von 1971 bis 1991. Bei einer BG von 0,01-0,1 sind Aussagen über die Einhaltung der LAWA-ZV (90-Perzentil) bzw. des EQS-Vorschlags (Jahresmittelwert) von jeweils 0,005 µg/l nicht zu treffen (Untersuchungszeitraum 1990-1992, 2000-2003; vgl. Tab. VII.3.1). alpha-Endosulfan wurde ein einziges mal oberhalb der BG nachgewiesen (Wiesbach 1991, 0,011 µg/l).

Für **Isodrin**, das zu den Cyclodien-Pestiziden gehört, besteht bereits seit 1974 ein Anwendungsverbot in der Bundesrepublik (BVL 2005). Die QN nach LWBÜVO beträgt für die Summe der vier Drine Aldrin, Dieldrin, Endrin und Isodrin 0,01 µg/l (Jahresmittelwert). Dem entspricht auch der EQS-Vorschlag der EU. Die BG für Isodrin lag mit 0,005 µg/l unter diesem Summenwert, war für die anderen Drine allerdings mit 0,01-0,1 (Aldrin), 0,01-0,02 (Dieldrin) und 0,005-0,05 (Endrin) µg/l z.T. höher, so dass eine definitive Aussage über die Einhaltung der QN nicht getroffen werden kann, obwohl nur ein einziger Befund oberhalb der BG für eines der Drine mit 0,008 µg/l für Isodrin (Koblenz/Rhein 2001; Übers. VII.3.3) vorliegt.

- Häufig nachweisbar: Das einzige Insektizid, das häufig gefunden wurde, ist **gamma-HCH (Lindan)**; Einzelheiten sh. Abschn. 7.3.2.

### Stoffnachweise nach Gewässern

Insgesamt wurden 25 Gewässer auf Insektizide untersucht (vgl. Tab. VII.3.1). Ohne Nachweis oberhalb der jeweiligen BG blieben 11 Gewässer. Einzelwerte >BG fanden sich in 14 Gewässern (Übers. VII.3.4). Bei Lindan (Nachweis in 12 Gewässern) wurde die 50%-Quote in Lahn, Nahe, Wiesbach, Mosel und Saar überschritten.

### Übersicht VII.3.4: Insektizid-Nachweise nach Gewässern

| Gewässer              | Parathi-onmethyl | Parathi-onethyl | Dimethoat | Pirimi-carb | alpha-En-dosulfan | Isodrin | Lindan |
|-----------------------|------------------|-----------------|-----------|-------------|-------------------|---------|--------|
| Rhein                 |                  |                 | x         |             |                   | x       | x      |
| Selz                  |                  |                 | x         | x           |                   |         |        |
| Seebach u.Zul.        | x                |                 |           |             |                   |         |        |
| Isenach/Altrheinkanal | x                |                 |           |             |                   |         | x      |
| Isenach-Zuläufe       |                  |                 |           |             |                   |         | x      |
| Wies-Lauter           |                  |                 |           |             |                   |         | x      |
| Lahn                  |                  |                 |           |             |                   |         | x      |
| Nahe                  |                  |                 |           |             |                   |         | x      |
| Wiesbach              | x                | x               |           |             |                   |         | x      |
| Guldenbach u. Zuläufe |                  |                 |           |             |                   |         | x      |
| Lauter (Glan)         |                  |                 |           |             |                   |         | x      |
| Mosel                 |                  |                 | x         |             |                   |         | x      |
| Saar                  |                  |                 |           |             |                   |         | x      |
| Schwarzbach           |                  |                 | x         |             |                   |         | x      |

### 7.3.2 Erhöhte Stoffkonzentrationen und Frachten

Im folgenden wird näher auf den einzigen häufig nachweisbaren Parameter gamma-HCH (Lindan) eingegangen<sup>36</sup>.

**Lindan (gamma-Hexachlorcyclohexan)** wurde zwischen 1985 und 2001 in 22 Gewässern (43 Messstellen) untersucht. Die Gesamtzahl der ausgewerteten Proben beträgt 1.147 (vgl. Tab. VII.3.1). Die BG lag bei 0,001-0,02 µg/l, der Anteil der Messwerte >BG bei 46 Prozent (528 Werte).

Lindan hat als Insektizid für den landwirtschaftlichen Bereich (Acker-, Gemüse-, Obst- und Zierpflanzenbau; Saatgutschutz, Tierhygiene), die Forstwirtschaft und den Holzschutz lange eine bedeutende Rolle gespielt. Die bei der Herstellung von Lindan hauptsächlich entstehenden HCH-Isomere (vornehmlich alpha- und beta-HCH) haben keine insektizide Wirkung. Herstellung und Anwendung des technischen HCH-Gemisches sind seit 1977 (Anwendung) und 1983 (Herstellung) verboten. alpha- und beta-HCH konnten in Oberflächengewässern nicht nachgewiesen werden (Tab. VII.3.1).

Für Pflanzenbehandlungsmittel mit Lindan als Wirkstoff (ca. 99,5% gamma-HCH) existierten in der Bundesrepublik bis Ende 1997 Zulassungen. Lindan war mit Ablauf der zweijährigen Auslaufzeit nach Zulassungsende ab 2000 automatisch verboten. Für Lindan besteht seit 2003 darüber hinaus ein vollständiges Anwendungsverbot nach Pflanzenschutz-Anwendungsverordnung<sup>37</sup>; in den vorhergehenden Jahren gab es bereits Anwendungsbeschränkungen.

Der EQS-Vorschlag der EU für gamma-HCH beträgt 0,02 µg/l (Jahresmittelwert). Die am 90-Perzentil zu messenden Zielvorgaben der LAWA für das Schutzgut Aquatische Lebensgemeinschaften (0,3 µg/l) und Trinkwasserversorgung (0,1 µg/l) sind schwächer, die der IKSr mit 0,002 µg/l (ebenfalls 90-Perzentil) deutlich strenger. (Die QN der LWBÜVO von 0,05 µg/l bezieht sich auf die Summe der HCH-Isomere.)

Konzentrationshöhen: Nicht nachweisbar war Lindan in der Selz (2000), in Wied (1991-1993), Ahr (1991-1994), Nette und Nitzbach (1992), Erbach (1991), Kyll und Our (1991-1993), Sieg (1993) und Nister (1992-1993).

Lindan-Konzentrationen oberhalb der BG wurden an folgenden Messstellen gefunden:

- Rhein/Messstation Mainz, Leitung 1, 1998/1999 (2000-2003 nn), Maximum 0,014 µg/l 1999;
- Lahn/146 Diez, in allen Probenahmejahren (1985-1988), Maximum 0,049 µg/l 1985;
- Lahn/147 Lahnstein, in allen Probenahmejahren (1985-1988, 1998), Maximum 0,04 µg/l 1985;
- Nahe/Grolsheim, in allen Probenahmejahren (1995-1998), Maximum 0,035 µg/l 1997;
- Wiesbach 1991 (einziges Probenahmejahr), Maximum 0,062 µg/l (Wiesbach, unterh. Sprendlingen);
- Guldenbach und Zuläufe (1991/1992 untersucht), geringfügiger Nachweis 1991 an den Messstellen Guldenbach, unterh. Teves und Guldenbach, Mündung, Maximum 0,027 µg/l;
- Lauter (Glan) (1991/1992, einzige Probenahmejahre), an vier von fünf Messstellen, Maximum 0,021 µg/l, Messstelle Lauter, unterh. KA Kaiserslautern;
- Mosel/154 Palzem, 1985-1999 und 2001 (2000, 2002/2003 nn), Maximum 1985 mit 0,096 µg/l;
- Mosel/152 Detzem, 1994-2000 (2001-2003 nn), Maximum 0,045 µg/l 1997;

<sup>36</sup> Anwendungsbereiche nach BBA/BVL für 1998 und Perkow/Ploss 1993, Zulassungsdaten nach Angaben des BVL.

<sup>37</sup> 3. VO zur Änderung der PflSchAnwVO vom 23. Juli 2003, Anl. 1 (BGBl. I, S. 1533).

- Mosel/Fankel, 1999-2003 (alle Probenahmejahre Einzelwerte, nur 1999 mit 50%-Quote), Maximum 1999 (0,031 µg/l);
- Mosel/153 Koblenz, 1985-1997 (alle Probenahmejahre), Maximum 0,093 µg/l (1985);
- Saar/Kanzem 1985-2001 (2002/2003 nn; seit 1997 rückläufige Zahl der jährlichen Werte >BG), Maximum 1986 mit 0,104 µg/l;
- Schwarzbach/0996 Schwarzbach Einöd, 1991/1992 (einzige Probenahmejahre), Maximum 0,023 µg/l 1991;
- Isenach/Altrhein Kanal 1990/1991 (einzige Probenahmejahre), Maximum 0,032 µg/l 1990;
- Isenach-Zuläufe, Triftbach/Flossbach vor Mündung (1990/1991 untersucht), 1990, Maximum 0,079 µg/l;
- Wies-Lauter/0075 Lauter, Mündung, 1991/1992 (1996 nn), Maximum 0,029 µg/l.

Die Zusammenstellung zeigt: Die Höchstwerte für die einzelnen Gewässer liegen i.d.R. unter 0,1 µg/l (zwischen 0,014 und 0,096 µg/l, einmal bei 0,120 µg/l). Und: In Mosel und Saar wurde Lindan auch nach dem Verbot ab 2000 (Abschluß der Zweijahresfrist nach Ende der Zulassung) nachgewiesen.

Die Messstellen mit mehr als 50 Prozent der Messwerte >BG an Lahn, Nahe, Mosel und Wiesbach sind in Tab. VII.3.4 zusammengefasst. Der letzte Nachweis fällt in das Jahr 1999 (Mosel/Fankel); allerdings traten an dieser Messstelle 2000-2003 noch Einzelwerte >BG auf (vgl. obige Zusammenstellung und Gesamttabelle), jedoch keine Überschreitung der 50%-Quote mehr.

Die Jahresmittelwerte (jeweils Maximum der Messstelle) reichen von 0,014 µg/l (Mosel/Fankel) bis 0,037 µg/l (Mosel/Palzem und Saar/Kanzem).

Trend: An den Messstellen mit längerfristiger Beprobung ist, wenn auch in unterschiedlichem Maße, ein allmählicher Rückgang der Lindan-Konzentrationen festzustellen:

- Lahn: Bei Lahnstein fallen die Konzentrationen im Mittel von 0,026 µg/l 1985 auf 0,012 µg/l 1988; 1996/1997 beträgt der Mittelwert 0,01 µg/l;
- Mosel: Bei Palzem geht die Konzentration von 0,037 auf 0,013 µg/l (Mittelwert) 1998 zurück; ab 1999 ist Lindan hier mit Ausnahme von 2001 nicht mehr nachweisbar. Bei Detzem betragen die Mittelwerte 1996 0,015, 1998 0,011 µg/l, ab 2001 ist Lindan nicht mehr nachweisbar. An der Messstelle 153 Koblenz fällt die Konzentration (Mittelwerte) von 0,031 µg/l 1985 schrittweise auf 0,014 µg/l 1997 (letztes Probenahmejahr).
- Saar: 1986 beträgt der Mittelwert bei Kanzem 0,037 µg/l, 1998 0,012 µg/l; 1999-2001 treten noch Einzelbefunde auf, 2002/2003 ist Lindan nicht mehr nachweisbar.

Die Betrachtung der Mittelwerte und der Werte >BG lässt also erkennen, dass die Lindan-Konzentrationen schon seit längerem rückläufig sind und dass das Lindan-Verbot ab 2000 Wirkung gezeigt hat, obwohl auch in dieser Zeit noch Einzelfunde >BG auftraten.

Frachten: Die für die jeweiligen Nachweisjahre berechneten Frachten liegen in einem Korridor von 0,8 g/d (Wiesbach 1991) bis 1,3 kg/d (Mosel/Koblenz, 1988).

**Tab. VII.3.4: gamma-HCH (Lindan) – Messstellen mit mindestens 50 Prozent der Messbefunde >BG und Frachtberechnung**

| Gewässer | Messstellen mit mind. 50% der Messbefunde >BG und Frachtberechnung | Beprobungszeitraum      | Nachweisjahre                         | Konz.-Spanne (µg/l) |       |            | Mittelwert-Spanne (µg/l) |       | Fracht-Spanne mit <BG 0 (g/d) |        | Fracht-Spanne mit <BG 1/2 (g/d) |        |
|----------|--|-------------------------|---------------------------------------|---------------------|-------|------------|--------------------------|-------|-------------------------------|--------|---------------------------------|--------|
|          |  |                         |                                       | Min                 | Max   | Max-(Jahr) | Min                      | Max   | Min                           | Max    | Min                             | Max    |
| Lahn     | 146 Diez   | 1985-1988               | 1985-1987                             | <0,01               | 0,049 | 1985       | 0,012                    | 0,027 | 25,1                          | 189,9  | 31,1                            | 189,9  |
|          | 147 Lahnstein  | 1985-1988;<br>1995-1998 | 1985-1988;<br>1996-1997               | <0,01               | 0,040 | 1985       | 0,010                    | 0,026 | 16,0                          | 157,4  | 24,6                            | 157,4  |
| Nahe     | 163 Grolsheim  | 1995; 1997-1998         | 1997                                  | <0,01               | 0,035 | 1997       | 0,017                    | 0,017 | 32,5                          | 32,5   | 33,8                            | 33,8   |
| Mosel    | 154 Palzem   | 1985-2003               | 1985-1994;<br>1996-1998               | <0,01               | 0,096 | 1985       | 0,013                    | 0,037 | 64,2                          | 520,2  | 87,3                            | 520,2  |
|          | 152 Detzem   | 1994-2003               | 1996-1998                             | <0,01               | 0,045 | 1997       | 0,011                    | 0,016 | 160,9                         | 485,8  | 191,7                           | 537,1  |
|          | Messstation Fankel   | 1999-2003               | 1999                                  | <0,01               | 0,031 | 1999       | 0,014                    | 0,014 | 199,5                         | 199,5  | 246,3                           | 246,3  |
|          | 153 Koblenz  | 1985-1993;<br>1995-1997 | 1985-1993;<br>1995; 1997              | <0,01               | 0,120 | 1987       | 0,012                    | 0,031 | 141,7                         | 1251,3 | 188,9                           | 1293,9 |
| Saar     | Kanzem   | 1985-2003               | 1985-1990;<br>1992-1993;<br>1996-1998 | <0,01               | 0,104 | 1986       | 0,012                    | 0,037 | 39,0                          | 349,1  | 45,5                            | 350,2  |
| Wiesbach | Wiesbach, unterhalb Gensingen                                      | 1991                    | 1991                                  | 0,012               | 0,053 | 1991       | 0,033                    | 0,033 | 0,8                           | 0,8    | 0,8                             | 0,8    |

Bewertung: Den EQS-Wert von 0,02 µg/l überschreiten die Jahresmittelwerte in der Lahn bei Diez und bei Lahnstein 1985 und 1986 (0,023-0,027 µg/l); im Wiesbach (unterhalb Gensingen) 1991 (0,033 µg/l); in der Mosel bei Palzem 1985-1987, 1989-1990 und 1993 (Maximum: 0,037 µg/l) sowie bei 153 Koblenz 1985-1990 (Maximum 0,031 µg/l); in der Saar (Kanzem) 1985-1986 und 1988-1990, Maximum 0,037 µg/l.

Während die am 90-Perzentil zu messenden LAWA-Zielvorgaben (A) von 0,3 µg/l und (T) von 0,1 µg/l stets eingehalten wurden (vgl. Gesamttabelle), wurde die um eine Dimension niedrigere IKSR-Zielvorgabe (0,002 µg/l) von sämtlichen 90-Perzentil-Werten überschritten. Der sukzessive Rückgang der Lindan-Konzentrationen bewirkt jedoch, dass an den Messstellen mit Messreihen bis 2003 wegen rückläufiger Zahl an Messbefunden >BG 90-Perzentilwerte nach 1998 (Mosel bei Palzem und Detzem, Saar bei Kanzem) bzw. 1999 (Mosel/Fankel) nicht mehr gebildet werden konnten.

### 7.3.3 Insektizide: Zusammenfassung, Trend, Bewertung

Zusammenfassung: Von 56 untersuchten Insektizid-Parametern waren 49 Parameter nicht nachweisbar, sechs Parameter geringfügig und ein Parameter (gamma-HCH) häufig nachweisbar. Nur gamma-HCH (Lindan) überschritt die 50%-Quote (9 Probenahmestellen). Lindan war mit Ausnahme von Mosel und Saar nach seinem Verbot ab 2000 nicht mehr nachweisbar.

Trend: Soweit abgesehen von Lindan überhaupt Messwerte >BG bei einzelnen Insektiziden vorliegen, stammen sie i.d.R. aus der ersten Hälfte der 1990er Jahre. Nach 2000 treten nur noch ausnahmsweise Einzelbefunde auf (Dimethoat, Mosel 2003). Die Lindan-Konzentrationen gehen sukzessive zu-

rück; Lindan ist nach 2000 ebenfalls nur ausnahmsweise oberhalb der BG in Mosel und Saar nachweisbar.

Bewertung: Die generelle Einhaltung der QN- und ZV-Werte steht bei 25 der 56 Parameter unter dem Vorbehalt einer zu hohen BG. Bei Lindan traten Überschreitungen des EQS-Wertes von 0,02 µg/l Ende der 1980er und in der ersten Hälfte der 1990er Jahre auf. Die IKSZ-Zielvorgabe von 0,002 µg/l wurde, solange 90-Perzentil-Werte vorliegen (Mosel bis 1999, Saar bis 1998), überschritten, die LAWA-ZV für Aquatische Lebensgemeinschaften und Schutz der Trinkwasserversorgung (0,3 bzw. 0,1 µg/l) dagegen stets eingehalten.

## 7.4 Nematizide

### 7.4.1 Überblick zur Stoffgruppe

#### Untersuchte Parameter und Gewässer

Als Nematizide werden Pestizide zur Bekämpfung von im Boden lebenden und Kulturpflanzen befallenden Fadenwürmern bezeichnet. Bei den zu den Nematiziden gehörigen Parametern dieser Untersuchung handelt es sich um Verbindungen der beiden in Bodenbegasungsmitteln eingesetzten Wirkstoffe 1,3-Dichlorpropen (Parameter: 1,3-Dichlorpropen gesamt sowie die zugehörigen Isomere 1,3-Dichlorpropen-trans und -cis) und Trichlornitromethan (Chlorpikrin). Die phytotoxischen Bodenbegasungsmittel werden vor Saat und Pflanzung ausgebracht.

Für 1,3-Dichlorpropen (-cis und -trans) bestanden in der Bundesrepublik von 1971-1988 Zulassungen. Es unterliegt seit 1991 einem vollständigen Anwendungsverbot (BVL 2005). Der Anwendungsbereich von 1,3-Dichlorpropen (in Verbindung mit 1,2-Dichlorpropan als sog. „DD-Mischung“ bezeichnet) umfasste zahlreiche Kulturen aus Ackerbau (u.a. Kartoffeln und Rüben) sowie Gemüse-, Obst-, Wein- und Zierpflanzenbau. Die Qualitätsnorm nach LWBÜVO beträgt 10 µg/l.

Die Parametergruppe der Nematizide ist mit 1.938 Werten nicht sehr groß. Bei den Proben handelt es sich fast ausnahmslos um Stichproben (Probenart 1; vgl. Tab. I.8).

Zu **1,3-Dichlorpropen gesamt** als Summenparameter für beide Isomere liegen 8 Werte aus dem Jahr 2001 von den Messstellen Koblenz/Rhein (BFG) und Koblenz/Mosel (BFG) vor (BG 5 µg/l; Tab. VII.4.1). Alle 8 Messwerte sind <BG. Die QN von 10 µg/l wurde eingehalten.

**1,3-Dichlorpropen-trans und -cis** wurden zwischen 1990 und 1995 sowie 2001 in jeweils 27 Gewässern an 150 Messstellen überprüft (vgl. Tab. VII.4.1). Die BG lag bei 1 µg/l, an einigen Messstellen (Lahn, Aar, Mühlbach) bei 1-3 µg/l. Für 1,3-Dichlorpropen-trans war sie in einem Fall mit 5 µg/l höher (Selz/Gau-Odernheim). Die Messbefunde stammen fast ausnahmslos aus den Jahren 1991-1995, in seltenen Fällen aus 1990 und 2001 (Mosel/Palzem und 153 Koblenz, Saar/Kanzem) bzw. nur aus 2001 (Rhein, Meßstation Mainz Leitung 1 und Koblenz/Rhein [BFG]).

Beide Parameter (jeweils 959 Messwerte) waren oberhalb der BG nicht nachweisbar. Bei 1,3-Dichlorpropen-cis trat nur in einem Fall ein Wert von 1 µg/l auf (Messstelle Seebach und Zuläufe/Blödesheimer Bach, Mündung, 1992).

Für **Trichlornitromethan (Chlorpikrin)**, das besonders im Rüben-, Obst- und Gemüsebau sowie in Getreidelagern eingesetzt wurde, besteht in der Bundesrepublik seit 1980 ein Anwendungsverbot (Anl. 1 PflSchAnwVO; BVL 2005). Alle 12 Messwerte aus dem Rhein (Meßstation Mainz, Leitung 1, 1992) waren <BG (0,1 µg/l).

#### 7.4.2 Nematizide: Zusammenfassung, Trend, Bewertung

Die vier untersuchten Parameter 1,3-Dichlorpropen gesamt, 1,3-Dichlorpropen-trans und -cis sowie Trichlornitromethan waren in den jeweiligen Untersuchungsjahren nicht nachweisbar. Die QN für 1,3-Dichlorpropen gesamt von 10 µg/ wurde mithin eingehalten.

Tab. VII.4.1: Auswertung PBSM – Parametergruppe 16 Nematizide

| Parameter                     | Untersuchte Gewässer nach Bearbeitungsgebieten |  |   |             | Anzahl Messstellen | Beprobungsjahre | Anzahl Messwerte | Bestimmungsgrenze (µg/l) | Anzahl Messwerte >BG | Anteil Messwerte >BG (%) |
|-------------------------------|--|--|---|-------------|--------------------|-----------------|------------------|--------------------------|----------------------|--------------------------|
|                               | Rhein  | Oberrhein  | Mittelrhein   | Mosel/Saar  |                    |                 |                  |                          |                      |                          |
| 1,3-Dichlorpropen (gesamt)    | Rhein  |  |   | Mosel       | 2                  | 2001            | 8                | 5                        | 0                    | 0,0                      |
| 1,3-Dichlorpropen-trans       | Rhein  | Selz, Altrheingraben, Meerwasser, Seegraben, Seebach und Zuläufe, Isenach/Altrheinkanal, Isenach-Zuläufe | Lahn, Aar, Gelbach, Dörsbach, Mühlbach, Nette, Nitzbach, Krufter Bach, Nahe, Wiesbach, Erbach, Guldenbach und Zuläufe, Simmerbach, Appelbach, Alsenz, Glan, Lauter (Glan) | Mosel, Saar | 150                | 1990-1995; 2001 | 959              | 1-5                      | 0                    | 0,0                      |
| 1,3-Dichlorpropen-cis         | Rhein  | Selz, Altrheingraben, Meerwasser, Seegraben, Seebach und Zuläufe, Isenach/Altrheinkanal, Isenach-Zuläufe | Lahn, Aar, Gelbach, Dörsbach, Mühlbach, Nette, Nitzbach, Krufter Bach, Nahe, Wiesbach, Erbach, Guldenbach und Zuläufe, Simmerbach, Appelbach, Alsenz, Glan, Lauter (Glan) | Mosel, Saar | 150                | 1990-1995; 2001 | 959              | 1-3                      | 1                    | 0,1                      |
| Trichloromethan (Chlorpikrin) | Rhein  |  |   |             | 1                  | 1992            | 12               | 0,1                      | 0                    | 0,0                      |

Tab. VII.5.1: Auswertung PBSM – Parametergruppe 17 Wachstumsregulatoren

| Parameter | Untersuchte Gewässer nach Bearbeitungsgebieten |           |             |            | Anzahl Messstellen | Beprobungsjahre | Anzahl Messwerte | Bestimmungsgrenze (µg/l) | Anzahl Messwerte >BG | Anteil Messwerte >BG (%) |
|-----------|--|-----------|-------------|------------|--------------------|-----------------|------------------|--------------------------|----------------------|--------------------------|
|           | Rhein  | Oberrhein | Mittelrhein | Mosel/Saar |                    |                 |                  |                          |                      |                          |
| Dikegulac | <b>Rhein</b>                                   |           |             |            | 1                  | 1989-1997       | 107              | 0,05                     | 68                   | 63,6                     |

## 7.5 Wachstumsregulatoren

### 7.5.1 Überblick zur Stoffgruppe

#### Untersuchte Parameter und Gewässer

Als einzige Verbindung wurde **Dikegulac** (Natriumsalz der Diacetonketogulonsäure) im Rhein (Meßstation Mainz, insgesamt) in den Jahren 1989 bis 1997 untersucht (vgl. Tab. VII.5.1). Dikegulac<sup>38</sup> wird im Zierpflanzenbau als Wachstumsregulator eingesetzt (Förderung von Seitenaustrieben, Hemmung des Längenwachstums). Es fällt auch bei der industriellen Vitamin-C-Synthese als Abfallprodukt an. Für die Belastung des Rhein mit dem schwer abbaubaren Dikegulac wurden in der Vergangenheit zwei am oberen Rhein gelegene Herstellerbetriebe von Vitamin-C verantwortlich gemacht, die ihre Produktion 1994 eingestellt bzw. 1999 verfahrenstechnisch umgestellt hatten, so dass Dikegulac nicht mehr als abwasserrelevantes Abprodukt anfallen konnte.

QN bzw. ZV liegen nicht vor.

### 7.5.2 Erhöhte Stoffkonzentrationen und Frachten

Konzentrationshöhen: Von 107 Messwerten waren 68 >BG (0,05 µg/l). Dikegulac konnte in allen Untersuchungsjahren mit Einzelwerten >BG bestimmt werden. Die 50%-Quote wurde im Rhein 1990-1994 überschritten. 1989 wurden als Höchstkonzentration 4,83 µg/l bestimmt, in den anderen Jahren lagen die Maxima zwischen 0,006 und 0,76 µg/l, wobei die Werte seit 1990 per saldo deutlich rückläufig waren. Der Mittelwerte beträgt 1989 3,218 µg/l und bewegt sich zwischen von 1990 bis 1994 zwischen 0,290 und 0,099 µg/l. Ab 1995 wurde nur noch wenige Einzelwerte >BG registriert.

**Tab. VII.5.2: Dikegulac – Messstellen mit mindestens 50 Prozent der Messbefunde >BG und Frachtberechnung**

| Gewässer | Messstellen mit mind. 50% der Messbefunde >BG und Frachtberechnung | Beprobungszeitraum | Nachweisjahre | Konz.-Spanne (µg/l) |       |            | Mittelwert-Spanne (µg/l) |       | Fracht-Spanne mit <BG 0 (g/d) |          | Fracht-Spanne mit <BG 1/2 (g/d) |          |
|----------|--|--------------------|---------------|---------------------|-------|------------|--------------------------|-------|-------------------------------|----------|---------------------------------|----------|
|          |  |                    |               | Min                 | Max   | Max-(Jahr) | Min                      | Max   | Min                           | Max      | Min                             | Max      |
| Rhein    | Meßstation Mainz, insgesamt  | 1989-1997          | 1989-1994     | <0,05               | 4,830 | 1989       | 0,099                    | 3,218 | 13767,0                       | 295388,3 | 14917,2                         | 295388,3 |

Frachten: Die für 1989 berechnete Fracht beträgt 295,4 kg/d; für die Folgejahre bis 1994 errechnen sich Frachtwerte zwischen 13,8 (1992) und 36,5 kg/d (1993; vgl. Tab.VII.5.2).

Trend: Die Konzentrationswerte 1989 waren ungewöhnlich hoch. In den Folgejahren ist bei ausgeprägten Schwankungen eine Konzentrationsabnahme zu beobachten. Ob sich hierin ein fester Trend

<sup>38</sup> Zulassung 1979-2004 (BVL 2005). Dikegulac darf nach PflSchAnwVO (Anl. 3, Abschn. B) nicht in Wasserschutz- und Heilquellenschutzgebieten eingesetzt werden. Für Dikegulac, das nicht in Anhang I der Richtlinie 91/414/EWG aufgenommen wurde, besteht eine Ausnahmegenehmigung wegen „essential use“, so dass es zumindest bis Mitte 2007 weiter eingesetzt werden kann.

manifestiert, ist nicht eindeutig. Dikegulac wurde in Rheinland-Pfalz auch in späteren Jahren in Trinkwasserproben nachgewiesen, wobei auch hier die Vitamin-C-Herstellung als Kontaminationsquelle vermutet wurde (LUA RhPf 2002).

Bewertung: Zielvorgaben liegen nicht vor.

## 8 Stoffe und Gewässer mit erhöhter Belastung

### 8.1 Überschreitung von Qualitätsnormen und Zielvorgaben

Im Untersuchungszeitraum wurden bei zwei von 173 untersuchten Industriechemikalien und bei 9 der 157 untersuchten PBSM-Parameter Qualitätsnormen nach LWBÜVO bzw. AA-EQS-Normvorschläge der EU verletzt<sup>1</sup>. Überschreitungen der LAWA-Zielvorgaben für das Schutzgut Trinkwasserversorgung (T) und, soweit hierzu niedrigere ZV vorliegen, für das Schutzgut Aquatische Lebensgemeinschaften (A), ergaben sich für insgesamt 5 Industriechemikalien und 12 PBSM. Die zugehörigen Daten, die bei der Besprechung der Konzentrationswerte für die einzelnen Parameter in den Kapiteln 6 (Industriechemikalien) und 7 (PBSM) bereits angeführt wurden, sind in den Übersichten VIII.1 und VIII.2 zusammengefasst. Entsprechende Überschreitungen traten also bei knapp 3 Prozent der untersuchten Industriechemikalien und 7,6 Prozent der PBSM-Parameter auf.

Dabei ist jedoch zu berücksichtigen, dass bei 42 Parametern die Bestimmungsgrenzen regelmäßig über den Zielvorgaben lagen, so dass Aussagen über deren Einhaltung bzw. Verletzung nicht möglich sind. Dies gilt insbesondere für die Gruppe der Insektizide (vgl. im einzelnen Abschn. 8.2). Außerdem liegen nicht für alle Parameter entsprechende QN und ZV vor.

Bei der Kommentierung der QN- und ZV-Überschreitungen durch die einzelnen Parameter wird in Kurzform Beprobungsdauer und -breite der jeweiligen Stoffe angedeutet, um die Überschreitungsergebnisse einordnen und gewichten zu können. Details sind den entsprechenden Abschnitten in Kap. 6 und 7 zu entnehmen.

Geringfügige Qualitätsnorm-Überschreitungen von **Industriechemikalien** an rheinland-pfälzischen Messstellen kamen nur im **Rhein** vor (Meßstation Mainz, Leitung 1). Sie betreffen **Nitrobenzol** in den Jahren 1989 und 1994 mit 0,12-0,13 µg/l (an den übrigen Messstellen war die BG >0,1 µg/l, so dass eine Aussage nicht getroffen werden kann) und **p-Chloranilin** (2000 mit 0,055-0,06 µg/l). Beide Stoffe waren im Rhein von 1989/1990 bis 2003 untersucht worden, p-Chloranilin allerdings mit einigen Unterbrechungen. In weiteren 25 Gewässern konnte Nitrobenzol bei einer BG von 0,4 µg/l und mehr nicht nachgewiesen werden (Ausnahme: Aar, ein positiver Befund von 0,4 µg/l 1994). p-Chloranilin wurde außerdem in Nahe, Mosel und Saar untersucht, aber nicht nachgewiesen.

Die jeweiligen LAWA-Zielvorgaben für das Schutzgut Trinkwasserversorgung (T) überschritten vier Parameter:

**Trichlormethan** (ZV 1 µg/l; im Zeitraum 1985-2003 in 26 Gewässern untersucht und in allen gefunden, in 17 davon mit Konzentrationen oberhalb der 50%-Quote) in Rhein, Lahn, Aar und Mosel zwischen 1986 und 1994. Die Beprobung ging in allen genannten Gewässern bis 2003 (Ausnahme Aar, 1993-1997). Die Belastungen sind hier also aktuell nicht mehr relevant. Die LAWA-ZV für das Schutzgut Aquatische Lebensgemeinschaften von 0,8 µg/l wurde geringfügig auch im Mühlbach (1993) und in der Saar (1986-1988, 1992) überschritten.

<sup>1</sup> Entsprechende QN liegen allerdings bei den Industriechemikalien nur für 110 Parameter und bei den PBSM für 65 Parameter vor (161 QN nach LWBÜVO und 14 AA-EQS-Normvorschläge; vgl. Tab. IV.2 und IV.5).

### Übersicht VIII.1: Industriechemikalien – Überschreitungen von Qualitätsnormen und Zielvorgaben nach Gewässern und Jahren

| Parameter       | QN LWBÜVO<br>(µg/l; Mittelwert) |                   | QN EU AA-EQS<br>(µg/l; Mittelwert) |          | LAWA-ZV (T) <sup>1</sup><br>(µg/l; 90-Perzentil) |  |
|-----------------|---------------------------------|-------------------|------------------------------------|----------|--|--|
|                 | Wert                            | Gewässer          | Wert                               | Gewässer | Wert   | Gewässer   |
| Trichlormethan  | 12                              | -                 | -                                  |          | 1  | Rhein 1989, 1991; Lahn 1994; Aar 1994; Mosel 1986-1988   |
|                 |                                 |                   |                                    |          | (A):<br>0,8                                      | zusätzlich:<br>Lahn 1993; Mühlbach 1993; Mosel 1992; Saar 1986-1988, 1992  |
| Tetrachlorethen | 10                              | -                 | -                                  |          | 1  | Lahn 1994; Nahe 1995-2001; Wiesbach 1994-1996; Glan 1996; Saar 1987, 1989  |
| Nitrobenzol     | 0,1                             | Rhein 1989, 19942 | -                                  |          | 10   |  |
| NTA             | -                               |                   | -                                  |          | 10   | Rhein 1993; Lahn 1997, 2000; Nahe 1996-1998, 2002; Mosel 1998; Sauer 1996-1997; Saar 1998                            |
| EDTA            | -                               |                   | -                                  |          | 10   | Rhein 1992-1996, 2003; Lahn 1994, 2003; Nahe 1994-2003; Mosel 1994, 1998, 2002-2003; Kyll 1997; Saar 1994, 1998-2003 |
| p-Chloranilin   | 0,05                            | Rhein 2000        | -                                  |          | 0,1  |  |

1 ergänzt um die LAWA-ZV für das Schutzgut Aquatische Lebensgemeinschaften (A), sofern diese kleiner als die QN und die LAWA-ZV (T) ist (betrifft Trichlormethan). 2 Meßstation Mainz, Leitung 1; an den übrigen Messstellen war die BG zu hoch, so dass eine Angabe nicht möglich ist.

**Tetrachlorethen** (ZV 1 µg/l; hier liegen ebenfalls für 1985 – 2003 Proben aus 26 Gewässern vor, darunter zehn Gewässer mit Überschreitung der 50%-Quote) in Lahn, Nahe, Wiesbach, Glan und Saar im Zeitraum 1987-2001. Die Tetrachlorethen-Beprobungen reichten in allen genannten Gewässern bis 2003 (Ausnahme: Saar 1985-1997 und Glan 1993-1998). Die letzte ZV-Überschreitung wurde an der Messstelle 165 Nahbollenbach 2001 festgestellt (letztes Beprobungsjahr an dieser Messstelle).

Der Komplexbildner **NTA** (ZV 10 µg/l; 1992-2003 z.T. mit Unterbrechungen in 21 Gewässern untersucht und durchgängig nachgewiesen, davon mit 50%-Quote in 14 Gewässern) in Rhein, Lahn, Nahe, Mosel, Sauer und Saar zwischen 1993 und 2000. Die NTA-Beprobungen in den angeführten Gewässern reichten mit Ausnahme der Sauer (1996/1997) bis 2003. Letzte Überschreitung 2002 mit 22,6 µg/l (90-Perzentil) in der Nahe bei Grolsheim.

**EDTA** (ZV 10 µg/l; gleiches Untersuchungsfeld wie NTA, ebenfalls durchgängig nachgewiesen, mit 50%-Quote in 13 Gewässern) in Rhein, Lahn, Nahe, Mosel, Kyll und Saar zwischen 1992 und 2003. Die Beprobungen reichten wie bei NTA in den genannten Gewässern bis 2003 (Ausnahme: Kyll 1994-1997). In Rhein, Nahe, Mosel und Saar wurde die ZV noch 2003 überschritten.

Bei den **Pestiziden** treten QN- und ZV-Überschreitungen häufiger und z.T. auch stärker in den letzten Jahren des Untersuchungszeitraums auf (vgl. Übers.VIII.2).

Bei den 13 Parametern handelt es sich bis auf Lindan um Herbizide. Überschreitungen der QN nach LWBÜVO von 0,1 µg/l (Jahresmittelwert) traten auf bei:

### Übersicht VIII.2: PBSM – Überschreitungen von Qualitätsnormen und Zielvorgaben nach Gewässern und Jahren

| Parameter           | LWBÜVO<br>(µg/l, Mittelwert) |  | EU AA-EQS<br>(µg/l, Mittelwert) |  | LAWA-ZV (T) <sup>1</sup><br>(µg/l, 90-Perzentil) |  |
|---------------------|------------------------------|--|---------------------------------|--|--|--|
|                     | Wert                         | Gewässer   | Wert                            | Gewässer   | Wert   | Gewässer   |
| <b>Herbizide</b>    |                              |  |                                 |  |  |  |
| Dichlorprop         | 0,1                          | <b>Nahe</b> 1995/96,<br><b>Mosel</b> 1996,<br><b>Selz</b> 1997 | -                               |  | 0,1  | <b>Nahe</b> 1996; <b>Mosel</b> 1996, 1999; <b>Selz</b> 1997  |
| Mecoprop            | 0,1                          |  | -                               |  | 0,1  | <b>Rhein</b> 1988-1990; <b>Nahe</b> 1994; <b>Mosel</b> 1996; <b>Saar</b> 1995, 1999; <b>Selz</b> 1997-2003   |
| 2,4-D               | 0,1                          | <b>Nahe</b> 1996   | -                               |  | 0,1  | <b>Nahe</b> 1996; <b>Mosel</b> 1996  |
| MCPA                | 0,1                          | <b>Selz</b> 1997-2000, 2003;<br><b>Sauer</b> 1996              | -                               |  | 0,1  | <b>Selz</b> 1997-2000, 2003; <b>Sauer</b> 1996   |
| Chlortoluron        | 0,4                          |  | -                               |  | 0,1  | <b>Selz</b> 1999   |
| Diuron              | -                            |  | 0,2                             | <b>Lahn</b> 1995;<br><b>Mosel</b> 1995-1996;<br><b>Saar</b> 1995;<br><b>Selz</b> 1998, 2003                  | 0,1<br>(A):<br>0,05                              | <b>Lahn</b> 1995-1998, 2000, 2003; <b>Nahe</b> 2003; <b>Wiesbach</b> 2000, 2002-2003; <b>Mosel</b> 1995-2000, 2002-2003; <b>Lieser</b> 1996-1997; <b>Sauer</b> 1996-1997; <b>Saar</b> 1995-1997, 1999-2000, 2002-2003; <b>Selz</b> 1997-2003<br>zusätzlich: <b>Rhein</b> 1993-1996; <b>Nahe</b> 2002; <b>Wiesbach</b> 1999 |
| Isoproturon         | -                            |  | 0,3                             | <b>Saar</b> 1994   | 0,1  | <b>Rhein</b> 1994-1996; <b>Lahn</b> 1995-1996, 2002-2003; <b>Nahe</b> 1996, 2002-2003; <b>Mosel</b> 1994-2003; <b>Lieser</b> 1997; <b>Sauer</b> 1997; <b>Saar</b> 1994, 1996, 2000-2003; <b>Selz</b> 1997, 1999  |
| Atrazin             | -                            |  | 0,6                             |  | 0,1  | <b>Rhein</b> 1988-1991, 1994-1995; <b>Lahn</b> 1994; <b>Nahe</b> 1994, 2000; <b>Mosel</b> 1994-2003; <b>Sauer</b> 1996-1997; <b>Saar</b> 1994-2000; <b>Schwarzbach</b> 1994  |
| Simazin             | -                            |  | 1                               |  | 0,1  | <b>Nahe</b> 1996; <b>Mosel</b> 1996-1997, 2000; <b>Lieser</b> 1996; <b>Selz</b> 1997-1998, 2002-2003   |
| Bentazon            | 0,1                          | <b>Rhein</b> 1988;<br><b>Selz</b> 1997-2001                    | -                               |  | 0,1  | <b>Rhein</b> 1988-1989, 1998; <b>Nahe</b> 1996; <b>Mosel</b> 1996; <b>Selz</b> 1997-2001, 2003   |
| Chloridazon         | 0,1                          | <b>Rhein</b> 1994  | -                               |  | 0,1  | <b>Rhein</b> 1994  |
| Chloridazon, gesamt | 0,1                          | <b>Selz</b> 1997, 2000   | -                               |  | 0,1  | <b>Selz</b> 1997, 2000   |
| <b>Insektizide</b>  |                              |  |                                 |  |  |  |
| gamma-HCH (Lindan)  | 0,052                        |  | 0,02                            | <b>Lahn</b> 1985, 1986; <b>Wiesbach</b> 1991; <b>Mosel</b> 1985-1990, 1993; <b>Saar</b> 1985-1986, 1988-1990 | 0,1  |  |

1 ergänzt um die LAWA-ZV für das Schutzgut Aquatische Lebensgemeinschaften (A), sofern diese kleiner als die QN und die LAWA-ZV (T) ist, d.h. <0,1 µg/l (betrifft nur Diuron); 2 HCH-gesamt (alle Isomere)

**Dichlorprop** in der Nahe (max. 0,134 µg/l), Mosel (max. 0,123 µg/l) und der Selz (0,364 µg/l). Die Beprobung reichte hier bis 2003, die QN-Überschreitungen datieren aus 1995 und 1997. Dichlorprop wurde insgesamt in 9 Gewässern im Zeitraum 1988-2003 untersucht (zeitweilige Überschreitung der 50%-Quote in Rhein, Nahe, Mosel und Selz).

**2,4-D** 1996 in der Nahe bei Grolsheim mit 0,17 bzw. 0,37 µg/l (ebenfalls in 9 Gewässern z.T. bis 2003 untersucht).

**MCPA** (gleiches Untersuchungsspektrum wie Dichlorprop und 2,4-D) in Selz (1997-2000, 2003; max. 0,333 µg/l 1997) und der nur 1996/97 beprobten Sauer (0,167 µg/l, 1996).

Bei **Bentazon** (in 6 Gewässern zwischen 1988 und 2003 untersucht) wurden Überschreitungen der QN von 0,1 µg/l 1988 im Rhein mit knapp 0,2 µg/l (an beiden Messstellen zusammen bis 2003 analysiert) und regelmäßig in der bis 2003 beprobten Selz von 1997 bis 2001 (max. 0,316 µg/l 1997) gefunden.

Überschreitungen der QN für **Chloridazon** bzw. **Chloridazon gesamt** ergaben sich 1994 im Rhein (0,12-0,2 µg/l; die Beprobung reichte hier bis 2003) und 1997 resp. 2000 in der Selz (max. 0,22 µg/l; 2000 war letztes Probenahmejahr).<sup>2</sup>

Bei Diuron, Isoproturon, Simazin und Lindan liegen keine QN nach LWBÜVO vor, wohl aber AA-EQS-Vorschläge der EU (Jahresmittelwerte).

Der EQS-Wert für **Diuron** beträgt 0,2 µg/l. Er wurde in den drei bis 2003 beprobten Flüssen Lahn, Mosel, Saar meist 1995 überschritten (Maximum 0,326 µg/l, Mosel bei Palzem 1995), in der Selz 1998 und 2003 (0,27 bzw. 0,2 µg/l). Die Diuron-Untersuchungen erstreckten sich auf insgesamt 10 Gewässer im Zeitraum von 1993-2003, in denen mit Ausnahme der Kyll die 50%-Quote überall zumindest kurzfristig überschritten wurde.

Bei dem ebenfalls in 10 Gewässern zwischen 1993 und 2003 untersuchten **Isoproturon** wurde die 50%-Quote zeitweilig in allen Gewässern mit Ausnahme von Wiesbach und Kyll erreicht. Eine Überschreitung des EQS-Wertes von 0,3 µg/l kam aber nur 1994 in der Saar bei Kanzem vor (0,5 µg/l).

Das bis 1998 zugelassene **Simazin** trat in der Hälfte der 24 im Zeitraum 1990-2003 untersuchten Gewässer mit zeitweiliger Überschreitung der 50%-Quote auf. Jahresmittelwerte oberhalb des EQS-Wertes von 1 µg/l wurden nicht festgestellt.

Als einziges Insektizid trat **Lindan (gamma-HCH)** mit QN-Überschreitungen auf (EQS-Wert von 0,02 µg/l)<sup>3</sup>, die in die 1980er und die erste Hälfte der 1990er Jahre fielen. Von den 22 zwischen 1985 und 2001 untersuchten Gewässern wurde Lindan mit mehr als der Hälfte der Jahres-Messwerte >BG an wenigstens einer Messstelle in Lahn, Nahe, Mosel, Saar und Wiesbach gefunden; bis auf die Nahe ergaben sich in diesen Gewässern im Zeitverlauf abklingende QN-Überschreitungen von maximal 0,027 µg/l (Lahn, Diez 1985), 0,033 µg/l (Wiesbach, unterh. Gensingen 1991) bzw. 0,037 µg/l (Mosel, Palzem 1985, und Saar, Kanzem 1986).

Die LAWA-ZV (T) für die Pestizide beträgt durchgängig 0,1 µg/l und entspricht damit bis auf Chlortoluron und Lindan der QN nach LWBÜVO, ist jedoch i.d.R. niedriger als die AA-EQS-Werte (Aus-

<sup>2</sup> Die QN gilt nur für Chloridazon. Sie wird hier auch für Chloridazon gesamt zugrunde gelegt, jedoch nicht für iso-Chloridazon (Chloridazon-Verunreinigung), für das gleichfalls Überschreitungen des 0,1 µg/l-Wertes registriert wurden (vgl. Kap. VII.2).

<sup>3</sup> Die QN nach LWBÜVO von 0,05 µg/l gilt für die Summe der HCH-Isomere.

nahme: Simazin und Lindan). Da Überschreitungen der LAWA-ZV am 90-Perzentil zu messen sind und nicht, wie die QN, am Jahresmittelwert, ist diese ZV bei gleichem Wert „strenger“ und kommen entsprechende Überschreitungen häufiger und verbreiteter vor<sup>4</sup>.

Bei **Dichlorprop, 2,4-D, MCPA, Simazin, Bentazon** sowie **Chloridazon bzw. Chloridazon gesamt** treten die Überschreitungen der LAWA-ZV (T) im Vergleich zu den QN-Überschreitungen häufig in weiteren Gewässern und Jahren auf (2,4-D: Mosel 1996; Simazin: Nahe 1996, Selz 2002-2003; Bentazon: Rhein 1989, Nahe 1996, Mosel 1996, Selz 2003). Dies gilt für **Diuron** und **Isoproturon** in gesteigertem Maße, da die EQS-Werte mit 0,2 und 0,3 µg/l deutlich höher sind als die LAWA-ZV. Die ZV-Überschreitungen treten zusätzlich in relativ vielen Gewässern und über längere Zeiträume auf, oft bis 2003 (Diuron bis 2003: Lahn, Nahe, Wiesbach, Saar, Selz; Isoproturon bis 2003: Lahn, Nahe, Mosel, Saar; Sauer und Lieser auf Diuron und Isoproturon nur 1996/97 analysiert).

Bei **Mecoprop** und **Atrazin** waren keine QN-Überschreitungen registriert worden. Verletzungen der LAWA-ZV von 0,1 µg/l wurden dagegen für Mecoprop in den 1980er und 1990er Jahren in Rhein, Nahe, Mosel und Saar sowie 1997-2003 in der Selz beobachtet. Das seit 1991 in der Bundesrepublik verbotene Atrazin, für das ein vergleichsweise hoher EQS-Wert von 0,6 µg/l vorgeschlagen ist, trat mit Überschreitungen der LAWA-ZV (T) von 0,1 µg/l im Rhein bis 1995, in der Lahn bis 1994, in der Nahe und Saar bis 2000 und in der Mosel bis 2003 auf.

QN- und ZV-Überschreitungen von PBSM in den letzten Untersuchungsjahren 2000-2003 wurden (soweit untersucht) bei 8 Parametern festgestellt:

- **Diuron** (Selz 2000-2003; Nahe 2003; Wiesbach, Mosel und Saar 2000, 2002, 2003; Mosel);
- **Isoproturon** (Nahe 2002-2003, Mosel und Saar 2000-2003);
- **Atrazin** (Nahe und Saar 2000, Mosel 2000-2003);
- **Simazin** (Selz 2002-2003, Mosel 2000);
- **Mecoprop** (Selz 2000-2003);
- **MCPA** (Selz 2000, 2003);
- **Bentazon** (Selz 2001, 2003);
- **Chloridazon gesamt** (Selz 2000).

Betroffene Gewässer waren

- **Selz** (6 Parameter: Mecoprop, MCPA, Diuron, Simazin, Bentazon, Chloridazon gesamt);
- **Nahe** (3 Parameter: Isoproturon, Diuron, Atrazin);
- **Wiesbach** (Diuron);
- **Mosel** (4 Parameter: Diuron, Isoproturon, Atrazin und Simazin);
- **Saar** (3 Parameter: Diuron, Isoproturon, Simazin).

<sup>4</sup> In einigen Fällen wird bei gleichen Messstellen/Gewässern eine Überschreitung des QN-Wertes von 0,1 µg/l registriert, aber keine Überschreitung der LAWA-ZV von 0,1 µg/l (Bsp. Dichlorprop, Nahe 1995; Simazin, Seegraben 1992). Dies hängt mit der Zahl der verfügbaren Messwerte >BG und dem Berechnungsverfahren zusammen (Mittelwertbildung ab 3 Werten =BG, 90-Perzentil ab 6 Werten; vgl. Kap. 5.2).

## 8.2 Sonderproblem: Parameter mit Bestimmungsgrenzen oberhalb der Zielwerte (QN und ZV)

Bei einer Reihe von Parametern ist die BG stets oder bei einem Teil der Proben größer als der vorgegebene Zielwert (Qualitätsnorm nach LWBÜVO bzw. AA-EQS-Norm-Vorschlag oder LAWA-Zielvorgabe für das Schutzgut Aquatische Lebensgemeinschaften; vgl. Tab. IV.2 und IV.5). In diesen Fällen ist eine Aussage über Einhaltung der QN bzw. ZV nicht oder nur eingeschränkt möglich. Zudem werden in den Auswertungstabellen die BG, sofern sie für einen Parameter unterschiedliche Größe haben, nur als Spannen angegeben, so dass nicht ersichtlich ist, wie groß ggfs. der Anteil von Proben mit  $BG > QN$  oder  $ZV$  ist. Zu diesen Fällen sind einige Erläuterungen notwendig.

Für 23 zu den **Industriechemikalien** gehörende Parameter sind Zielwerte festgelegt worden, die stets, häufig oder gelegentlich kleiner als die BG sind. In 17 der 23 Fälle ist es nicht möglich, die Zielwertehaltung zu beurteilen.

- Bei 11 Parametern sind Aussagen über Einhaltung der QN/ZV nicht möglich, weil die BG immer größer als die Zielwerte ist:
  - Hexachlorbenzol,
  - Pentachlorbenzol,
  - Chlornaphthaline (technische Mischung),
  - Benzo(ghi)perylen,
  - Indeno(1,2,3-cd)pyren,
  - alle sechs PCBs, für die QN vorliegen.
- Dies gilt auch für vier weitere Parameter, bei denen die BG weitgehend oberhalb der Zielwerte liegt:
  - Chlorbenzol (BG bei rd. 99 Prozent der Proben größer als die QN),
  - Naphthalin (BG bei 92 Prozent der Proben oberhalb der QN)
  - Benzo(a)pyren (bei 75 Prozent der Proben ist die BG größer als die QN von 0,1 µg/l; nur in einem Fall liegt sie oberhalb des EQS-Normvorschlags von 0,05 µg/l) und
  - Nitrobenzol (71 Prozent der Proben mit  $BG > QN$  von 0,1 µg/l).
- Bei zwei Parametern sind die Zielwerte teils größer, teils kleiner als die BG:
  - 1,2-Dichlorethan: Bei allen Proben ist die BG kleiner als die QN von 10 µg/l. Bei 85,4 Prozent der Proben (1.568 von 1.835) ist sie mit 5 µg/l dagegen größer als die LAWA-ZV von 2 µg/l.
  - Hexachlorbutadien: Der AA-EQS-Normvorschlag von 0,003 µg/l liegt unter der BG von 0,01 µg/l, die QN und die ZV der LAWA dagegen darüber.
- Bei den übrigen sechs Parametern ist der Anteil von Proben mit einer zu hohen BG dagegen relativ klein, so dass die Aussagen über die Einhaltung von Zielwerten kaum beeinträchtigt werden:
  - Bei den drei Trichlorbenzolen sind jeweils bei rd. 26 Prozent der Proben die BG größer als die vorgegebene QN von 0,4 µg/l (wobei es sich um einen Summenwert für alle drei Parameter handelt). Die LAWA-ZV (A) von 2-8 µg/l sind dagegen in 99 Prozent aller Fälle kleiner als die BG.

Jeweils nur in wenigen Fällen ist die BG größer als die vorgegebene QN bei

- Anthracen (1 von 100 Proben),
- Benzo(b)fluoranthen (1 von 139 Proben),
- Fluoranthen (4 von 138 Proben).

Bei den PBSM treten vergleichbare Probleme bei 30 Parametern auf, darunter 6 Herbizide und 24 Insektizide.

- Die BG liegt nur in einem Fall bei den Herbiziden (Trifluralin) mehrheitlich mit 63 Prozent der Proben über den Zielwerten (LAWA-ZV und EQS-Normvorschlag von 0,03 µg/l).
- Bei fünf anderen herbiziden Wirkstoffen ist der Anteil einer zu hohen BG gering:
  - 2,4,5-T: 3,6 Prozent der Proben mit BG >QN von 0,1 µg/l;
  - Dichlorprop: 3,5 Prozent der Fälle mit BG >QN von 0,1 µg/l; die BG ist jedoch stets <10 µg/l (ZV LAWA);
  - 2,4-D: 2,9 Prozent der Proben mit BG >QN von 0,1 µg/l;
  - MCPA: nur eine Probe mit BG >QN von 0,1 µg/l (0,06 Prozent);
  - Diuron: größer als die LAWA-ZV von 0,05 µg/l ist die BG bei 3,2 Prozent der Proben;
- Insektizide: Die jeweilige BG ist durchgängig bei 24 von 56 Parametern größer als der vorgegebene Zielwert (darunter die Drine und Endosulfan-Isomeren mit QN-Summenwerten). 21 dieser 24 Insektizide waren oberhalb der gegebenen BG nicht nachzuweisen, nämlich:
  - Mevinphos,
  - Dichlorvos,
  - Trichlorfon,
  - Fenitrothion,
  - Fenthion,
  - Etrimfos (Etrimphos),
  - Malathion,
  - Coumaphos,
  - Phoxim,
  - Triazophos,
  - Disulforon,
  - Azinphos-ethyl,
  - Azinphos-methyl,
  - alpha-HCH,
  - beta-Endosulfan,
  - Aldrin,
  - Dieldrin,
  - Endrin,

- p,p-DDT,
- o,p-DDT,
- Chlordan (Summe cis- + trans-Chlordan).

Bei den drei übrigen Parametern

- Parathion-methyl
- Parathion-ethyl sowie
- alpha-Endosulfan

konnten jeweils nur wenige Werte oberhalb der BG bestimmt werden. Belastbare Aussagen über die Einhaltung der Zielwerte und die Nachweisbarkeit der Parameter sind bei diesen 24 Stoffen mithin nicht möglich.

Zusammengefasst: Eine für die Beurteilung der Einhaltung von Zielwerten zu hohe BG tritt bei

- 17 Industriechemikalien,
- einem Herbizid und
- 24 Insektiziden

auf, also bei 42 der 330 untersuchten Parameter (13 Prozent).

### 8.3 Gewässer mit erhöhter Belastung: Parameter mit Überschreitung der 50%-Quote

Das Überschreiten der 50%-Quote war als Indiz für ein zumindest zeitweilig regelmäßiges Auftreten eines Gewässerkontaminanten bezeichnet worden (vgl. Kap. 5.1). Die entsprechenden 63 Parameter (34 Industriechemikalien, 29 PBSM-Parameter, zusammen 19 Prozent aller 330 untersuchten Parameter) sind in Übers. VIII.3 zusammengefasst und nach dem höchsten erreichten Jahresmittelwert in fünf Konzentrationsgruppen gegliedert. Es ist daran zu erinnern, dass die Parameter z.T. in ganz verschiedenen Jahren, mit unterschiedlicher Dauer und in unterschiedlichen Gewässern sowie Gewässerzahlen untersucht wurden; die Angaben sind also nur begrenzt vergleichbar. Die Zuordnung zu Konzentrationsgruppen ist zudem nur als ein relatives Gliederungsraster zu verstehen, da sie von den höchsten Jahresmittelwerten ausgeht und viele Stoffe „normalerweise“ mit niedrigeren Jahresmittelwerten auftraten.

Industriechemikalien und Herbizide stellen die Masse der Stoffe. Die Insektizide sind nur durch Lindan vertreten; auch die Fungizide treten nur mit unterdurchschnittlich kleiner Zahl (3 von 23 Parametern) auf.

Jahresmittelwerte von 0,1 µg/l und mehr wurden zeitweilig für 39 der 63 Parameter (knapp 12 Prozent aller untersuchten 330 Parameter) registriert. Die meisten in der Übersicht grau unterlegten Parameter mit Überschreitung von QN gehören zur „mittleren“ Konzentrationsgruppe von  $>0,1 \leq 0,5$  µg/l (hierbei ist zu beachten, dass nur für einen Teil der Parameter QN bestehen).

### Übersicht VIII.3: Parameter mit Überschreitung der 50%-Quote – nach Maximum der Jahresmittelwerte

| Höchster Jahresmittelwert   |                    |                    |                     |                    |
|-----------------------------|--------------------|--------------------|---------------------|--------------------|
| 0,05 µg/l                   | >0,05-0,1 µg/l     | >0,1-0,5 µg/l      | >0,5-1 µg/l         | >1 µg/l            |
| <b>Industriechemikalien</b> |                    |                    |                     |                    |
| 1,3-Dichlorbenzol           | 1,4-Dichlorbenzol  | 1,2-Dichlorbenzol  | 1,1,1-Trichlorethan | Trichlormethan     |
| 1,2,4-Trichlorbenzol        | 2-Chlornitrobenzol | Nitrobenzol        |                     | Trichlorethen      |
| 3-Chlornitrobenzol          | 2-Nitrotoluol      | Anilin             |                     | Tetrachlorethen    |
| 4-Chlornitrobenzol          | p-Chloranilin      | N,N-Diethylanilin  |                     | NTA                |
| 3-Nitrotoluol               | 2-Chlorpyridin     | N,N-Dimethylanilin |                     | EDTA               |
| 4-Nitrotoluol               |                    | 2,4-Dimethylanilin |                     | DTPA               |
| 2,4-Dichloranilin           |                    | 2,6-Dimethylanilin |                     | Diaceton-L-Sorbose |
| Moschus-Xylol               |                    | Tributylphosphat   |                     | TPPO               |
| Moschus-Keton               |                    | Dimethylanilin     |                     | Chloressigsäure    |
| Clofibrinsäure              |                    |                    |                     |                    |
| <b>Fungizide</b>            |                    |                    |                     |                    |
|                             | Dimetomorph        |                    | Tebuconazol         |                    |
|                             | Kresoximsäure      |                    |                     |                    |
| <b>Herbizide</b>            |                    |                    |                     |                    |
| Metazachlor                 | Fluazifop-butyl    | Dichlorprop        | Isoproturon         | Glyphosat          |
| Terbuthylazin               | Chlortoluron       | Mecoprop           | AIPA                | AMPA               |
| Desisopropylatrazin         | Metobromuron       | 2,4-D              |                     |                    |
|                             |                    | MCPA               |                     |                    |
|                             |                    | Fluroxypyr         |                     |                    |
|                             |                    | Diuron             |                     |                    |
|                             |                    | Atrazin            |                     |                    |
|                             |                    | Desethylatrazin    |                     |                    |
|                             |                    | Simazin            |                     |                    |
|                             |                    | Bentazon           |                     |                    |
|                             |                    | Chloridazon        |                     |                    |
|                             |                    | iso-Chloridazon    |                     |                    |
|                             |                    | Chloridazon gesamt |                     |                    |
|                             |                    | Ethofumesat        |                     |                    |
| <b>Insektizide</b>          |                    |                    |                     |                    |
| gamma-HCH (Lindan)          |                    |                    |                     |                    |
| <b>Wachstumsregler</b>      |                    |                    |                     |                    |
|                             |                    |                    |                     | Dikegulac          |
| <b>Gesamt (Anzahl)</b>      |                    |                    |                     |                    |
| 14                          | 10                 | 23                 | 4                   | 12                 |

Grau unterlegt: Parameter mit Überschreitung von QN nach LWBÜVO bzw. AA-EQS-Werten.

Übersicht VIII.4 gibt wieder, in welchen Gewässern welche Parameter mit zeitweiliger Überschreitung der 50%-Quote nachgewiesen wurden.

Aus dem Bearbeitungsgebiet Niederrhein (Sieg, Nister) liegen keine entsprechenden Nachweise vor.

Beim Vergleich der Gewässer ist die z.T. sehr ungleiche Anzahl der analysierten Parameter und der Beprobungsdauer zu beachten (sie reicht von 15 Parametern in der Lieser bis zu 259 im Rhein und

von einem bis zu 19 Jahren; vgl. Tab. I.2). 16 Parameter, die nur im Rhein beprobt wurden, werden gesondert ausgewiesen (Rhein\*).

Bei den 34 insgesamt nachgewiesenen Industriechemikalien fällt der Unterschied zwischen Rhein und den übrigen 20 untersuchten Gewässern auf.

## Übersicht VIII.4: Gewässer mit zeitweilig nachgewiesenen Industriechemikalien und PBSM (Überschreitung der 50%-Quote)

| Gewässer                              | Industriechemikalien  | PBSM  |
|---------------------------------------|---|---|
| <b>Rhein</b>                          |   |   |
| Rhein*                                | 2-,3-,4-Chlornitrobenzol; 2-,3-,4-Nitrotoluol; Anilin N,N-Diethylanilin; N,N-, 2,4-, 2,6-Dimethylanilin; Diaceton-L-Sorbose; TPPO; 2-Chlorpyridin   | Dikegulac; Fluazifop-butyl  |
| Rhein                                 | Trichlormethan; Tetrachlorethen; 1,2-, 1,3-, 1,4-Dichlorbenzol; 1,2,4-Trichlorbenzol; Nitrobenzol; NTA; EDTA; DTPA; p-Chloranilin; 2,4-Dichloranilin; Clofibrinsäure; Chloressigsäure; Dimethylanilin | Dichlorprop; Mecoprop; Chlortoluron; Isoproturon; Terbutylazin; Atrazin; Desethylatrazin; Simazin; Bentazon; AIPA; Chloridazon; iso-Chloridazon   |
| <b>Bearbeitungsgebiet Oberrhein</b>   |   |   |
| Selz                                  |   | Tebuconazol; Dimetomorph; Kresoximsäure; Dichlorprop; Mecoprop MCPA; Fluroxypyr; Chlortoluron; Diuron; Isoproturon; Metobromuron; Atrazin; Desisopropylatrazin; Simazin; Bentazon; Chloridazon gesamt; Ethofumesat; Glyphosat; AMPA |
| Seegraben                             |   | Simazin   |
| Isenach/<br>Althreinkanal             | Trichlormethan  |   |
| Wies-Lauter                           |   | Atrazin; Desethylatrazin  |
| <b>Bearbeitungsgebiet Mittelrhein</b> |   |   |
| Wied                                  |   | Atrazin; Simazin  |
| Lahn                                  | Trichlormethan; Trichlorethen; Tetrachlorethen; NTA; EDTA; DTPA; Moschus-Keton  | Mecoprop; Diuron; Isoproturon; Terbutylazin; Atrazin; Simazin; gamma-HCH (Lindan)   |
| Aar                                   | Trichlormethan  |   |
| Gelbach                               | Trichlormethan  |   |
| Dörsbach                              | Trichlormethan  |   |
| Mühlbach                              | Trichlormethan  |   |
| Ahr                                   |   | Simazin   |
| Nette                                 | Trichlormethan  |   |
| Nahe                                  | Trichlormethan; Trichlorethen; Tetrachlorethen; NTA; DTPA; Moschus-Keton; Tributylphosphat; Chloressigsäure   | Dichlorprop; Mecoprop; 2,4-D; Fluroxypyr; Diuron; Isoproturon; Metobromuron; Atrazin; Desethylatrazin; Simazin; Bentazon; Glyphosat; AMPA; gamma-HCH (Lindan)   |
| Wiesbach                              | Trichlormethan; Trichlorethen; Tetrachlorethen; NTA; EDTA; Moschus-Keton  | Diuron; gamma-HCH (Lindan)  |
| Erbach                                | 1,1,1-Trichlorethan   |   |

| Gewässer                             | Industriechemikalien   | PBSM   |
|--------------------------------------|--|--|
| <b>Rhein</b>                         |  |  |
| Guldenbach und Zuläufe               | Trichlormethan; 1,1,1-Trichlorethan; NTA; EDTA; Moschus-Xylol; Moschus-Keton   |  |
| Simmerbach                           | Trichlormethan; NTA; EDTA; Moschus-Keton   |  |
| Appelbach                            | Trichlormethan; Tetrachlorethen; NTA; EDTA; Moschus-Keton  |  |
| Alsenz                               | Trichlormethan; 1,1,1-Trichlorethan; Trichlorethen; Tetrachlorethen; NTA; EDTA; Moschus-Keton                        |  |
| Glan                                 | Trichlormethan; Tetrachlorethen; NTA; EDTA; DTPA; Moschus-Keton  |  |
| Lauter (Glan)                        | Trichlormethan; 1,1,1-Trichlorethan; Trichlorethen; Tetrachlorethen; NTA; EDTA; DTPA; Moschus-Keton                  |  |
| <b>Bearbeitungsgebiet Mosel/Saar</b> |  |  |
| Mosel                                | Trichlormethan; 1,1,1-Trichlorethan; Trichlorethen; Tetrachlorethen; NTA; EDTA; DTPA; Moschus-Keton; Chloressigsäure | Dichlorprop; Mecoprop; 2,4-D; Diuron; Isoproturon; Terbutylazin; Atrazin; Desethylatrazin; Simazin; gamma-HCH (Lindan) |
| Lieser                               |  | Diuron; Isoproturon; Atrazin; Desethylatrazin; Simazin   |
| Kyll                                 | NTA; EDTA  | Atrazin; Desethylatrazin; Simazin  |
| Sauer                                | NTA; EDTA; DTPA  | Mecoprop; MCPA; Diuron; Isoproturon; Atrazin; Desethylatrazin; Simazin   |
| Saar                                 | Trichlormethan; 1,1,1-Trichlorethan; Trichlorethen; Tetrachlorethen; NTA; EDTA; DTPA; Moschus-Keton; Chloressigsäure | Mecoprop; Diuron; Isoproturon; Atrazin; Desethylatrazin; Simazin; gamma-HCH (Lindan)                                   |
| Schwarzbach                          |  | Atrazin  |

\* Nur im Rhein analysierte Parameter.

**Außerhalb des Rheins** wurden pro Gewässer maximal 9 Industriechemikalien mit 50%-Quote nachgewiesen. Sie gehören zu folgendem Kreis von 11 Parametern, die aus abwasserrelevanten gewerblichen Prozessen sowie Konsumprodukten stammen:

- leichtflüchtige HKW (Trichlormethan, 1,1,1-Trichlorethan, Trichlorethen, Tetrachlorethen),
- die drei Komplexbildner NTA, EDTA und DTPA,
- die beiden Nitromoschus-Verbindungen sowie ferner
- Chloressigsäure und
- Tributylphosphat (ein Fall, Nahe)

Aus diesem Kreis wurden im **Rhein** bei insgesamt 29 nachgewiesenen Stoffen 6 Parameter mit 50%-Quote nachgewiesen (Trichlormethan, Tetrachlorethen, die drei Komplexbildner sowie Chloressigsäure). Alle anderen 23 zu den Industriechemikalien gehörenden organischen Spurenstoffe, die im Rhein gefunden wurden, gehören nur ihm an. Darunter befinden sich 14 Parameter (Rhein\*), die nur in Proben aus dem Rhein analysiert wurden, über deren Vorkommen in anderen Gewässern also nichts gesagt werden kann. Die restlichen 9 Parameter wurden auch in anderen Gewässern analysiert, jedoch nicht oberhalb der 50%-Quote gefunden. Hierin drückt sich die besondere produktionsbedingte Belastung des Rhein mit Industriechemikalien aus.

Die **29 PBSM-Parameter** mit 50%-Quote wurden in insgesamt 15 Gewässern nachgewiesen. Bei ihnen ist ein so ausgeprägter Unterschied zwischen Rhein und den anderen Gewässern wie bei den Industriechemikalien nicht festzustellen.

Vier mit 50%-Quote nachgewiesene Parameter wurden nur in Proben aus Rhein (Fluazifop-butyl und Dikegulac) bzw. Selz (Dimetomorph, Kresoximsäure) analysiert, so dass über ihr Vorkommen in anderen Gewässern nichts gesagt werden kann.

Nur im **Rhein** nachgewiesen wurden sechs Parameter: Fluazifop-butyl, Metazachlor, AIPA, Chloridazon, iso-Chloridazon, Dikegulac. Bei allen Parametern ist (auch) eine produktionsbedingte Belastung des Rhein anzunehmen, wie die Besprechung der Stoffe in Kap. 7 gezeigt hat. Hier zeigt sich wiederum die Besonderheit des Rhein als Vorfluter bedeutender chemischer Produktionsstandorte.

Nur in der **Selz** traten weitere sechs Parameter mit 50%-Quote auf: Desisopropylatrazin, Chloridazon gesamt, Ethofumesat, Dimetomorph, Kresoximsäure und Tebuconazol.

7 Parameter (2,4-D, MCPA, Fluroxypyr, Chlortoluron, Metobromuron, Glyphosat und AMPA) wurden in zwei Gewässern gefunden, wobei Glyphosat und AMPA auch nur in diesen beiden Gewässern analysiert und zu 100 Prozent nachgewiesen wurden (Selz, Nahe). Das breit untersuchte Terbutylazin trat in drei Gewässern (Rhein, Lahn, Mosel) mit 50%-Quote auf.

Die übrigen 9 Parameter wurde in vier bis zwölf Gewässern nachgewiesen, am häufigsten Mecoprop (8), Isoproturon (8), Diuron (9) – diese drei wurde in 9 bzw. 10 Gewässern untersucht und fast jedes Mal nachgewiesen – sowie die in jeweils 24 Gewässern beprobten Desethylatrazin (9), Atrazin (12) und Simazin (12).

**Tab. VIII.1: Gewässer nach untersuchten Parametern und Parametern mit Überschreitung der 50%-Quote**

| Gewässer                              | Industriechemikalien |           |          | PBSM            |           |           | Gesamt          |           |          |
|---------------------------------------|----------------------|-----------|----------|-----------------|-----------|-----------|-----------------|-----------|----------|
|                                       | Anzahl Parameter     |           |          |                 |           |           |                 |           |          |
|                                       | unter-<br>sucht      | 50%-Quote |          | unter-<br>sucht | 50%-Quote |           | unter-<br>sucht | 50%-Quote |          |
|                                       |                      | abs.      | abs.   % |                 | abs.      | abs.   %  |                 | abs.      | abs.   % |
| <b>Rhein</b>                          |                      |           |          |                 |           |           |                 |           |          |
| Rhein                                 | 146                  | 29   19,9 | 113      | 14   12,4       | 259       | 43   16,6 |                 |           |          |
| <b>Bearbeitungsgebiet Oberrhein</b>   |                      |           |          |                 |           |           |                 |           |          |
| Selz                                  | 50                   | -   -     | 91       | 18   19,8       | 141       | 18   12,8 |                 |           |          |
| Seegraben                             | 38                   | -   -     | 18       | 1   5,6         | 56        | 1   1,8   |                 |           |          |
| Isenach/Altrheinkanal                 | 49                   | 1   2,0   | 34       | -   -           | 83        | 1   1,2   |                 |           |          |
| Wies-Lauter                           | 19                   | -   -     | 21       | 2   9,5         | 40        | 2   5,0   |                 |           |          |
| <b>Bearbeitungsgebiet Mittelrhein</b> |                      |           |          |                 |           |           |                 |           |          |
| Wied                                  | 19                   | -   -     | 21       | 2   9,5         | 40        | 2   5,0   |                 |           |          |
| Lahn                                  | 60                   | 7   11,7  | 27       | 7   25,9        | 87        | 14   16,1 |                 |           |          |
| Aar                                   | 38                   | 1   2,6   | 2        | -   -           | 40        | 1   2,5   |                 |           |          |
| Gelbach                               | 38                   | 1   2,6   | 2        | -   -           | 40        | 1   2,5   |                 |           |          |
| Dörsbach                              | 38                   | 1   2,6   | 2        | -   -           | 40        | 1   2,5   |                 |           |          |
| Mühlbach                              | 38                   | 1   2,6   | 2        | -   -           | 40        | 1   2,5   |                 |           |          |
| Ahr                                   | 19                   | -   -     | 17       | 1   5,9         | 36        | 1   2,8   |                 |           |          |
| Nette                                 | 55                   | 1   1,8   | 33       | -   -           | 88        | 1   1,1   |                 |           |          |
| Nahe                                  | 129                  | 8   6,2   | 73       | 14   19,2       | 202       | 22   10,9 |                 |           |          |
| Wiesbach                              | 54                   | 6   11,1  | 35       | 2   5,7         | 89        | 8   9,0   |                 |           |          |
| Erbach                                | 48                   | 1   2,1   | 17       | -   -           | 65        | 1   1,5   |                 |           |          |
| Guldenbach und Zuläufe                | 43                   | 6   14,0  | 2        | -   -           | 45        | 6   13,3  |                 |           |          |
| Simmerbach                            | 43                   | 4   9,3   | 2        | -   -           | 45        | 4   8,9   |                 |           |          |
| Appelbach                             | 42                   | 5   11,9  | 2        | -   -           | 44        | 5   11,4  |                 |           |          |
| Alsenz                                | 43                   | 7   16,3  | 2        | -   -           | 45        | 7   15,6  |                 |           |          |
| Glan                                  | 43                   | 6   14,0  | 2        | -   -           | 45        | 6   13,3  |                 |           |          |
| Lauter (Glan)                         | 60                   | 8   13,3  | 17       | -   -           | 77        | 8   10,4  |                 |           |          |
| <b>Bearbeitungsgebiet Mosel/Saar</b>  |                      |           |          |                 |           |           |                 |           |          |
| Mosel                                 | 118                  | 9   7,6   | 89       | 10   11,2       | 207       | 19   9,2  |                 |           |          |
| Lieser                                | -                    | -   -     | 15       | 5   33,3        | 15        | 5   33,3  |                 |           |          |
| Kyll                                  | 19                   | 2   10,5  | 25       | 3   12,0        | 44        | 5   11,1  |                 |           |          |
| Sauer                                 | 3                    | 3   100,0 | 15       | 7   46,7        | 18        | 10   55,6 |                 |           |          |
| Saar                                  | 116                  | 9   7,8   | 60       | 7   11,7        | 176       | 16   9,1  |                 |           |          |
| Schwarzbach                           | 19                   | -   -     | 21       | 1   4,8         | 40        | 1   2,5   |                 |           |          |

In Tab. VIII.1 werden die Angaben für die einzelnen Gewässer quantifiziert, getrennt nach Industriechemikalien und PBSM, und mit der im jeweiligen Gewässer untersuchten Parameterzahl verglichen. Der Prozentanteil der oberhalb der 50%-Quote nachgewiesenen Parameter an allen Parametern („Nachweisquote“) kann als grober Anhaltspunkt für die Belastung der einzelnen Gewässer genommen werden, wobei auch hier die o.a. Einschränkungen hinsichtlich der Vergleichbarkeit zu berücksichtigen sind. Die hohen „Nachweisquoten“ in Lieser und Sauer ergeben sich z.B. daraus, dass beide nur auf eine geringe Anzahl „verdächtiger“ Parameter beprobt wurden; die hohe „Trefferzahl“ hängt insofern mit einer eher gezielten Beprobung zusammen.

In drei Belastungsgruppen nach Höhe der „Nachweisquote“ gegliedert ergibt sich die in Übers. VIII.5 wiedergegebene Verteilung der Gewässer.

Die Übersicht enthält zusätzlich Angaben zu Parametern und Jahren mit QN-Überschreitung (Überschreitungen der LAWA-ZV werden hier nicht berücksichtigt). Die QN-Überschreitungen werden nach Parameterzahl und – als Gewichtung – nach Jahren mit QN-Überschreitung angegeben. Rhein, Selz und Mosel sind die Gewässer mit den meisten Parametern mit QN-Überschreitung. Dabei traten diese Überschreitungen nach Jahren gerechnet in Selz und Mosel mit Abstand am längsten auf. Auch die Saar weist mehr Belastungsjahre auf als der Rhein.

Die nachfolgende Betrachtung der einzelnen Gewässer geht von Übersicht VIII.5 aus und bezieht die detaillierteren Informationen der Tab. VIII.1 (Nachweisquoten für Industriechemikalien und PBSM), der Übersicht VIII.4 (nachgewiesene Spurenstoffe in den Gewässern) und der Übersichten VIII.1 und 2 (Angaben zu QN-Überschreitungen) ein. Zu den einzelnen Messstellen der Gewässer und ihrer Beprobungsdauer vgl. Tab. III.1 und III.2.

Zuerst zu den acht **stark und längerfristig beprobten Gewässern** Rhein, Selz, Lahn, Nahe, Wiesbach, Guldenbach und Zuläufe, Mosel und Saar. An diesen Gewässern liegen die 16 Messstellen mit langer Beprobungsdauer (sieben und mehr Jahre) und hoher Messwertzahl (>1.000), die in Tab. III.1 zusammengestellt worden waren und von denen mit knapp 84.000 Messwerten über 68 Prozent aller Messdaten stammen. Alle Gewässer wurden bis 2003 beprobt (Ausnahme Guldenbach, Beprobung in den 1990er Jahren). Dies sind auch i.d.R. die Gewässer mit der höchsten Parameterzahl (Ausnahme wiederum Guldenbach, 45 Parameter).

Der **Rhein** (259 Parameter) hat, wenn man von den Sonderfällen Lieser und Sauer absieht, die insgesamt höchste Nachweisquote (16,6 Prozent). Dies gilt in erster Linie für Industriechemikalien, wo 29 von 146 analysierten Parameter (annähernd 20 Prozent) zeitweilig mit 50%-Quote nachgewiesen werden konnten (vgl. Tab. VIII.1). Von 113 PBSM-Parametern wiesen 14 (über 12 Prozent) eine 50%-Quote auf.

Die **Mosel** (207 Parameter) und die Saar (176 Parameter) weisen mit einer Nachweisquote von rd. 9 Prozent ein sehr ähnliches Profil auf: In beiden Gewässern wurden die gleichen neun Industriechemikalien gefunden: vier CKW, drei Komplexbildner, Moschus-Keton und Chloressigsäure. Der Anteil nachgewiesener Industriechemikalien ist mit weniger als 8 Prozent bedeutend geringer als beim Rhein. Bei den PBSM beträgt die Nachweisquote über 11 Prozent, was der Größenordnung des Rhein entspricht. Die Anzahl der Jahre mit QN-Überschreitung beträgt beim Rhein 5 (Nitrobenzol 1989, 1994; p-Chloranilin 2000; Bentazon 1988 und Chloridazon 1994), bei der Saar 7 (Diuron 1995, Isoproturon 1994, Lindan 1985-86 und 1988-90) und bei der Mosel 9 (Dichlorprop 1996, Diuron 1995-96, Lindan 1985-90, 1993). QN-Überschreitungen in Saar und Mosel betreffen nur PBSM, im Rhein mehrheitlich Industriechemikalien.

Bei der **Nahe** (202 Parameter) ist die Nachweisquote insgesamt mit rd. 11 Prozent etwas höher als bei Saar und Mosel. Es wurden 129 Industriechemikalien untersucht. Bei 8 Nachweisen (ähnliche Größenordnung wie in Lahn, Mosel und Saar: drei CKW, zwei Komplexbildner, Moschus-Keton sowie Tributylphosphat und Chloressigsäure) ist die Nachweisquote vergleichsweise niedrig (6,2 Prozent). Die Zahl der nachgewiesenen PBSM in der Nahe entspricht mit 14 der des Rhein. Die Nachweisquote beträgt bei 73 untersuchten Parametern 19 Prozent, ähnlich wie in der Selz. Nach QN-Überschreitungen (Dichlorprop 1995/96 und 2,4-D 1996) ist die Nahe jedoch weniger belastet als Saar, Mosel oder Selz.

**Übersicht VIII.5: Gewässer nach Anteil von Parametern mit Überschreitung der 50%-Quote an allen untersuchten Parametern (Nachweisquote)**

| Anteil von Parametern mit Überschreitung der 50%-Quote an den im jeweiligen Gewässer untersuchten Parametern (Nachweisquote) |                   |                                  |       |             |                   |                                  |       |                       |                   |                                  |       |
|--|-------------------|----------------------------------|-------|-------------|-------------------|----------------------------------|-------|-----------------------|-------------------|----------------------------------|-------|
| ≥ 10%  |                   |                                  |       | ≥ 5% < 10%  |                   |                                  |       | < 5%                  |                   |                                  |       |
| Gewässer   | Nachweisquote (%) | Parameter mit QN-Überschreitung* |       | Gewässer    | Nachweisquote (%) | Parameter mit QN-Überschreitung* |       | Gewässer              | Nachweisquote (%) | Parameter mit QN-Überschreitung* |       |
|  |                   | Anz.                             | Jahre |             |                   | Anz.                             | Jahre |                       |                   | Anz.                             | Jahre |
| <b>Rhein</b>   |                   |                                  |       |             |                   |                                  |       |                       |                   |                                  |       |
| Rhein  | 16,6              | 4                                | 5     |             |                   |                                  |       |                       |                   |                                  |       |
| <b>Bearbeitungsgebiet Oberrhein</b>  |                   |                                  |       |             |                   |                                  |       |                       |                   |                                  |       |
| Selz   | 12,8              | 5                                | 14    | Wies-Lauter | 5,0               |                                  |       | Seegraben             | 1,8               |                                  |       |
|  |                   |                                  |       |             |                   |                                  |       | Isenach/Altrheinkanal | 1,2               |                                  |       |
| <b>Bearbeitungsgebiet Mittelrhein</b>  |                   |                                  |       |             |                   |                                  |       |                       |                   |                                  |       |
| Lahn   | 16,1              | 2                                | 3     | Wied        | 5,0               |                                  |       | Aar                   | 2,5               |                                  |       |
| Nahe   | 10,9              | 2                                | 3     | Wiesbach    | 9,0               | 2                                | 4     | Gelbach               | 2,5               |                                  |       |
| Guldenbach und Zuläufe   | 13,3              |                                  |       | Simmerbach  | 8,9               |                                  |       | Dörsbach              | 2,5               |                                  |       |
| Appelbach  | 11,4              |                                  |       |             |                   |                                  |       | Mühlbach              | 2,5               |                                  |       |
| Alsenz   | 15,6              |                                  |       |             |                   |                                  |       | Ahr                   | 2,8               |                                  |       |
| Glan   | 13,3              |                                  |       |             |                   |                                  |       | Nette                 | 1,1               |                                  |       |
| Lauter (Glan)  | 10,4              |                                  |       |             |                   |                                  |       | Erbach                | 1,5               |                                  |       |
| <b>Bearbeitungsgebiet Mosel/Saar</b>   |                   |                                  |       |             |                   |                                  |       |                       |                   |                                  |       |
| Lieser   | 33,3              |                                  |       | Mosel       | 9,2               | 3                                | 9     | Schwarzbach           | 2,5               |                                  |       |
| Kyll   | 11,1              |                                  |       | Saar        | 9,1               | 3                                | 7     |                       |                   |                                  |       |
| Sauer  | 55,6              | 1                                | 1     |             |                   |                                  |       |                       |                   |                                  |       |

\* Qualitätsnormen nach LWBÜVO und AA-EQS-Vorschläge der EU, nach Anzahl der Parameter (Anz.) und Zahl der Überschreitungsjahre.

In der **Selz** (141 Parameter) wurde keine der 50 untersuchten Industriechemikalien mit 50%-Quote nachgewiesen, wohl aber annähernd 20 Prozent der untersuchten 91 PBSM (nur im Rhein wurde mehr PBSM-Parameter analysiert). Die Nachweisquote liegt bei insgesamt knapp 13 Prozent, ist also niedriger als beim Rhein, aber höher als bei den anderen stark beprobten Gewässern Nahe, Mosel und Saar. Sechs PBSM-Parameter kommen mit 50%-Quote nur in der Selz vor, wobei zwei von ihnen nur in der Selz analysiert wurden (vgl. Auswertung Übers. VIII.4). Für die Selz wurden die meisten QN-Überschreitungen festgestellt (5 Parameter, 14 Überschreitungsjahre: Dichlorprop 1997, MCPA 1997-2000; Bentazon 1997-2001; Chloridazon gesamt 1997 und 2000, Diuron 1998 und 2003). Die PBSM-Belastung ist in der Selz insofern am intensivsten (auch im Vergleich zur Nahe, die eine gleiche Nachweisquote aufweist) und auch zeitlich am aktuellsten.

Die drei weiteren zu dieser Gruppe der längerfristig und intensiver untersuchten Gewässer gehörenden Flüsse Lahn, Wiesbach und Guldenbach weisen deutlich niedrigere Parameter-Zahlen (45-89) auf.

Bei der **Lahn** (87 Parameter) ist die Nachweisquote mit über 16 Prozent hoch. Es wurden 7 Industriechemikalien und 7 PBSM mit 50%-Quote gefunden. Bei den Industriechemikalien liegt die Lahn damit (drei CKW, drei Komplexbildner, Moschus-Keton) im „üblichen“ Rahmen, wie dies z.B. auch für Mosel und Saar (jeweils 9 Parameter) bzw. Nahe (8 Parameter) gilt, wobei die Quote wegen der relativ geringen Zahl untersuchter Parameter überhöht ist. Dies gilt auch für die PBSM, wo 7 von 27 Parametern gefunden wurden (fast 26 Prozent). Die hohe Quote relativiert sich also im Gewässer-Vergleich. QN-Überschreitungen traten in der Lahn (Diuron 1995; Lindan 1985/86) mit gleicher Häufigkeit wie in der Nahe und seltener als in den anderen Gewässern dieser Gruppe auf.

Der rechtsseitig der Nahe zulaufende **Wiesbach** (Messstelle unterhalb Gensingen 1991-1992 und 1994-2003 beprobt, insgesamt 89 Parameter) zeigte eine ausgeprägtere Belastung mit Industriechemikalien (6 von 54 Parametern dieser Stoffgruppe: drei CKW, zwei Komplexbildnern und Moschus-Keton) sowie den PBSM Diuron und Lindan (35 PBSM-Parameter untersucht). Dabei ergab sich eine zeitlich weit zurückliegende QN-Überschreitung (Lindan, 1991). Die Nachweisquote beträgt insgesamt 9 Prozent.

Beim **Guldenbach und Zuläufen** wurden zwei PBSM-Parameter und 43 Industriechemikalien untersucht. 50%-Quoten ergaben sich für zwei CKW, zwei Komplexbildner und beide Nitromoschus-Verbindungen (6 Industriechemikalien). Die Nachweisquote ist mit 13 Prozent wegen der niedrigen Anzahl untersuchter Parameter vergleichsweise hoch.

#### Die übrigen Gewässer des **Bearbeitungsgebiets Oberrhein:**

Während die Selz bei Ingelheim 1991 und 1997-2003 untersucht worden war, liegen aus den anderen Gewässern der Oberrhein-Region nur orientierende Messungen für 1992 (Altrheingraben/Meerwasser, Seegraben, Seebach und Zuläufe) bzw. 1990-1992 (Isenach/Altrheinkanal, Isenach-Zuläufe) vor (vgl. Tab. III.1). Allein für die Wies-Lauter sind längerfristige Daten verfügbar (1991-1992; 1994-1998).

In der **Wies-Lauter** ergab die Beprobung auf 19 Industriechemikalien keinen Nachweis mit 50%-Quote. Von 21 untersuchten PBSM wurden 1994 Atrazin und sein Abbauprodukt Desethylatrazin gefunden. Im **Seegraben** wurde 1992 Simazin als einziger Parameter mit 50%-Quote nachgewiesen. Im **Isenach/Altrheinkanal** wurde 1990 Trichlormethan nachgewiesen.

#### Sonstige Gewässer im **Bearbeitungsgebiet Mittelrhein:**

Die rechtsrheinisch gelegene **Wied** (Messdaten für 1991-1997) wies keine besondere Belastung mit Industriechemikalien auf; von den PBSM fanden sich Simazin und Atrazin (1994). Die Lahn-Zuläufe **Aar, Gelbach, Dörsbach und Mühlbach** (Beprobung 1993-1997) wurden kaum auf PBSM (2 Parameter) untersucht (keine Befunde); von den Industriechemikalien (38 Parameter) fand sich z.T. durchgehend Trichlormethan. Dies gilt auch für die allerdings nur 1992 auf 55 Industriechemikalien und 33 PBSM beprobte **Nette**. Bei der **Ahr** (Messdaten für 1991-1997, 19 Industriechemikalien, 17 PBSM) trat mit 50%-Quote Simazin auf (1994).

Im **Simmerbach** (linksseitiger Zufluß der Nahe, 1994-1998 nur auf Industriechemikalien beprobt) wurden mit 50%-Quote Trichlormethan (1994-1996), NTA, EDTA und Moschus-Keton (1996) ge-

funden, Nachweisquote ca. 9 Prozent. Beim 1991/92 beprobten **Erbach** (Nebengewässer des Guldenbach) trat 1992 eine erhöhte Konzentration an 1,1,1-Trichlorethan auf.

Bei den rechtsseitigen Nahe-Zuläufen **Appelbach** (1994-1998 beprobt), **Alsenz** (1992, 1994-1998), **Glan** (1993-1998) und **Lauter (Glan)** (1991/1992) wurden mit Ausnahme der Lauter kaum PBSM untersucht. Alle vier weisen zwischen 1991 und 1997 eine erhöhte Belastung mit Industriechemikalien (CKW, Komplexbildner, Moschus-Keton) auf: im Appelbach 5, im Glan 6, in der Alsenz 7 und in der Lauter 8 Parameter. PBSM wurden, soweit untersucht, nicht gefunden.

#### **Bearbeitungsgebiet Mosel/Saar:**

Bei der **Lieser** (1996/1997 auf 15 PBSM beprobt) wiesen Diuron, Isoproturon, Atrazin und Desethylatrazin sowie Simazin Konzentrationen mit 50%-Quote auf. In der **Kyll** (ebenfalls 1996/1997 untersucht auf 19 Industriechemikalien und 25 PBSM) fielen die Komplexbildner NTA und EDTA sowie Atrazin, Desethylatrazin und Simazin auf. Bei der **Sauer** (gleiche Untersuchungszeit, 3 Industriechemikalien und 15 PBSM) ergaben sich für alle drei Komplexbildner sowie für 7 PBSM (Mecoprop, MCPA, Diuron, Isoproturon, Atrazin, Desethylatrazin und Simazin) erhöhte Konzentrationen. Bei MCPA wurde 1996 die QN von 0,1 µg/l überschritten. Bei den PBSM ist die Nachweisquote in Lieser und Sauer wegen der vergleichsweise geringen Gesamtzahl an untersuchten Parametern ungewöhnlich hoch. Absolut gesehen liegt die Sauer mit 7 nachgewiesenen Pestiziden auf gleichem Niveau wie Saar und Lahn.

Im **Schwarzbach** (1999-1992, 1994-1996 und 1998 auf insgesamt 19 Industriechemikalien und 21 PBSM beprobt) wurde 1994-1995 Atrazin mit 50%-Quote nachgewiesen.

## **8.4 Frachtschätzungen**

Wie in Kap. 5 dargelegt wurden für insgesamt 15 Messstellen an Rhein, Selz, Lahn, Nahe, Wiesbach, Mosel und Saar bei Überschreitung der 50%-Quote Frachtschätzungen auf der Grundlage der Konzentrationswerte und Abflussdaten für die jeweiligen Gewässer durchgeführt. Die Abschätzungen erfolgten in zwei Varianten, mit und ohne Berücksichtigung der Messwerte <BG (zu den Messstellen vgl. Übers. V.1, zur Methodik Kap. 5.3).

Die entsprechenden Frachtschätzungen sind in den Kap. 6 und 7 bei der Besprechung der Stoffkonzentrationen als Frachtspannen (Min/Max) für die Nachweisjahre der jeweilige Parameter an den einzelnen Messstellen angegeben (Eckwerte über die gesamte Nachweiszeit). Die Werte für die einzelnen Jahresreihen können der Gesamttabelle (CD-ROM) entnommen werden.

1.) Bei den Frachtschätzungen wirkt sich das Berechnungsverfahren recht deutlich auf die gewonnenen Daten aus, so dass zu Recht nur von Frachtschätzungen zu sprechen ist. Die Werte sollten nur als Anhaltspunkte für die Größenordnung der Frachten herangezogen werden. Dies gilt auch für den Vergleich von Frachten, da die Frachtschätzung stark vom Anteil der Messwerte <BG abhängig ist.

Bei den Minimum-Werten ist die Differenz zwischen der mit und ohne Berücksichtigung der halben BG berechneten Fracht größer als bei den Maximum-Werten, weil bei den kleinen Werten das Ver-

hältnis von Wert >BG zur halben BG kleiner als bei den großen Werten ist.<sup>5</sup> Außerdem wirkt sich die Anzahl der Messwerte <BG auf die Berechnung aus. Sind alle Werte >BG, tritt zwischen beiden Berechnungsverfahren keine Differenz auf.

Zur Illustration folgende Beispiele:

- Bei der Messstelle Saar/Kanzem beträgt der Minimum-Wert für die Trichlormethan-Frachten in der Nachweiszeit 47,7 g/d ohne Berücksichtigung der Werte <BG und 374,45 g/d bei Einrechnung der Hälfte ihres Wertes (Tab. VI.1.2). Der Minimum-Wert ohne BG-Berücksichtigung erreicht mithin 12,7 Prozent des Minimum-Wertes mit Berücksichtigung der BG. Die Maximum-Werte mit und ohne Berücksichtigung der BG sind dagegen identisch.
- Bei dem durchgängig oberhalb der BG nachweisbaren EDTA (Tab. VI.8.4) sind bei allen Messstellen mit Frachtberechnung sämtliche Minimum-Werte mit und ohne Berücksichtigung der BG identisch, wie dies auch für die Maximum-Werte gilt. Hier wirkt sich mangels Werten <BG der Unterschied der Berechnungsvarianten nicht aus.

2.) Neben Auswirkungen des Berechnungsverfahrens ist zu berücksichtigen, dass an der gleichen Messstelle bei unterschiedlicher Probenart (Stichproben vs. 14-d-Mischproben) und verschiedener Lage der Probenahmestelle im Strom unterschiedliche Frachtschätzungen zustande kommen können. Dies zeigt sich beim Vergleich von Daten für die zusammengehörigen Messstellen Rhein/Mainz Leitung 1 und Rhein/Mainz insgesamt (zu den Messstellen vgl. Anm. zu Tab. III.1).

**Tab. VIII.2: Vergleich von Frachtschätzungen für Atrazin und Desethylatrazin von den Messstellen Mainz insgesamt und Mainz Leitung 1**

| Messstelle                        | Probenart         | Fracht mit <BG 0 (g/d) |         |         |          | Fracht mit <BG ½ (g/d) |         |         |          |
|-----------------------------------|-------------------|------------------------|---------|---------|----------|------------------------|---------|---------|----------|
|                                   |                   | Minimum                |         | Maximum |          | Minimum                |         | Maximum |          |
|                                   |                   | Jahr                   | Wert    | Jahr    | Wert     | Jahr                   | Wert    | Jahr    | Wert     |
| <b>Atrazin, 1994-1997</b>         |                   |                        |         |         |          |                        |         |         |          |
| Mainz insgesamt                   | 1 (Stichpr.)      | 1996                   | 4.323,7 | 1995    | 10.168,0 | 1996                   | 4.323,7 | 1995    | 10.168,0 |
| Mainz, Leitung 1                  | 7 (14-d-Mischpr.) | 1996                   | 3.942,4 | 1995    | 7.316,0  | 1996                   | 3.942,4 | 1995    | 7.372,3  |
| <b>Desethylatrazin, 1994-1995</b> |                   |                        |         |         |          |                        |         |         |          |
| Mainz insgesamt                   | 1 (Stichpr.)      | 1995                   | 2.867,8 | 1994    | 3.046,6  | 1995                   | 3.382,2 | 1994    | 3.713,9  |
| Mainz, Leitung 1                  | 7 (14-d-Mischpr.) | 1995                   | 3.946,2 | 1994    | 4.154,2  | 1994                   | 4.801,7 | 1995    | 4.824,9  |

Bei Atrazin ergibt der Vergleich der Frachtwerte für die Messstelle Mainz, Leitung 1, (14-d-Mischproben) mit jenen der Messstelle Mainz insgesamt (Stichproben) bei den Minimum-Werten (1996) der Jahre 1994-1997 eine weitgehende Übereinstimmung, bei den Maximum-Werten (1995) dagegen eine deutliche Differenz (10,2 zu 7,3 kg/d). Dass dies hier kaum mit den Varianten des Berechnungs-

<sup>5</sup> Fiktives Beispiel: Bei einer BG von 1 µg/l beträgt der kleinste positive Wert gerade 1 µg/l, der Höchstwert 10 µg/l. Für die Frachtberechnung ohne Berücksichtigung der BG werden dann 1 und 10 µg/l angesetzt, für die Berechnung mit 1/2 BG 1,5 und 10,5 µg/l. Der Minimum-Wert mit Berücksichtigung der halben BG beträgt dann das 1,5-fache des Minimum-Wertes ohne Berücksichtigung der BG, der Maximum-Wert mit Berücksichtigung der halben BG dagegen nur das 1,05-fache des Maximum-Wertes ohne Berücksichtigung der BG. Anders ausgedrückt: der Minimum-Wert ohne Berücksichtigung der BG erreicht im Beispiel 66,7 % des Minimum-Wertes mit Berücksichtigung der BG; der Maximum-Wert ohne BG erreicht 95,2% des Maximum-Wertes mit Berücksichtigung der BG.

verfahrens zusammenhängt, zeigt sich daran, dass die nach den beiden Verfahren berechneten Minimum- und Maximum-Werte jeweils weitgehend identisch sind.

Beim Desethylatrazin weichen sowohl Minimum- wie Maximum-Werte beider Messstellen recht deutlich voneinander ab; hier wirkt sich zudem das Berechnungsverfahren aus (unterschiedliche Min/Max-Werte je nach Berücksichtigung oder Nicht-Berücksichtigung der Werte <BG). Mainz Leitung 1 ergibt Minimum-Schätzungen von 3,9 bzw. 4,8 kg/d, Mainz insgesamt von 2,9 und 3,4 kg/d. Bei den Maximum-Schätzungen betragen die Werte 4,2 bzw. 4,8 kg/d (Mainz, Leitung 1, 14-d-Mischproben) und 3,4 bzw. 3,7 kg/d (Stichproben).

Insgesamt ergeben die Frachtschätzungen brauchbare Größenordnungen, die als Anhaltspunkte für die Gewässerbelastungen verstanden werden können, aber nicht als eindeutige Werte missverstanden werden sollten.

## 9 Zusammenfassung

Zwischen 1985 und 2003 wurden in Rheinland-Pfalz im Rahmen verschiedener Messprogramme die Konzentrationen organischer Spurenstoffe – Industriechemikalien und Pflanzenbehandlungs- und Schädlingsbekämpfungsmittel (PBSM) – in 36 Fließgewässern gemessen. Die vorliegende Studie wertet rd. 122.000 Messwerte zu insgesamt 330 Einzelstoffen (Parametern) von 172 Messstellen aus, die für diesen über 19 Jahre reichenden Zeitraum gewonnen wurden.

### 9.1 Untersuchungsprogramme und zeitlicher Verlauf der Datengewinnung

Die Daten wurden im Rahmen von verschiedenen länderübergreifenden Trendmessprogrammen an Rhein, Mosel und Saar, von historisch gewachsenen Landesmessprogrammen und von orientierenden Sondermessprogrammen an kleineren Fließgewässern gewonnen (Abb.IX.1), wobei neben den im Rahmen der EU-Fischgewässer-Berichtspflicht geforderten Parametern auch weitere Stoffe untersucht wurden.

**Abb. IX.1: Spurenstoffmessprogramme in Rheinland-Pfalz 1985-2003**

| 1985   | 1986 | 1987 | 1988 | 1989   | 1990 | 1991 | 1992 | 1993 | 1994  | 1995 | 1996 | 1997 | 1998 | 1999   | 2000 | 2001 | 2002 | 2003 |  |  |  |  |
|--|------|------|------|--|------|------|------|------|---|------|------|------|------|--|------|------|------|------|--|--|--|--|
| Deutsches Untersuchungsprogramm Rhein (DUR)/Deutsches Messprogramm Rhein       |      |      |      |  |      |      |      |      |   |      |      |      |      |  |      |      |      |      |  |  |  |  |
| Messprogramm der Internationalen Kommission zum Schutze der Mosel und der Saar |      |      |      |  |      |      |      |      |   |      |      |      |      |  |      |      |      |      |  |  |  |  |
| Messprogr. Nord-Süd-Tour   |      |      |      |  |      |      |      |      |   |      |      |      |      |  |      |      |      |      |  |  |  |  |
|  |      |      |      | Messprogr. zur Umsetzung der EU-Richtlinie Fischgewässer |      |      |      |      |   |      |      |      |      | Flächendeckendes chemisches Messprogr. Nebengewässer |      |      |      |      |  |  |  |  |
|  |      |      |      | Gewässerüberwachung Lahn und Nahe                        |      |      |      |      |   |      |      |      |      |  |      |      |      |      |  |  |  |  |
|  |      |      |      | Längsschnitte Nebengewässer                              |      |      |      |      |   |      |      |      |      |  |      |      |      |      |  |  |  |  |
|  |      |      |      |  |      |      |      |      | Pflanzenschutzmittel in kleinen Fließgewässern (Trendmessstelle Selz-Mündung) |      |      |      |      |  |      |      |      |      |  |  |  |  |
|  |      |      |      |  |      |      |      |      |   |      |      |      |      |  |      |      |      |      |  |  |  |  |

Der auf diese unterschiedlichen Programme zurückgehende Gesamtdatenbestand setzt sich aus nach Herkunft (Gewässer und Messstellen), Parametern sowie Beprobungszeit und -dauer z.T. sehr heterogenen „Datenpaketen“ zusammen. Die Datenstruktur ist insofern durch den operativen Charakter der Datengewinnung (teils systematische Gewässerüberwachung, teils orientierende Untersuchungen, variierend nach Beprobungszeiten, Messstellen und Parametern) geprägt, was beim Vergleich und der Bewertung der Befunde zu berücksichtigen ist.

Die Anzahl der pro Jahr untersuchten Parameter reicht von 12 (1985) über 118 (1990) bis zu 180 Parametern (1995), erreicht 2001 mit 187 einen Höhepunkt und geht auf 71 bzw. 74 in den Jahren 2002 und 2003 zurück. Aus den Jahren 1985 bis 1990 liegen relativ wenige Messwerte vor (vgl. Abb. IX.2). Ab 1991 nimmt die Datengewinnung rasch zu. Die fünf Jahre mit dem höchsten Anteil an Mess-

werten sind die Jahre 1992 und 1994-1997. Die zeitlichen Untersuchungsschwerpunkte fallen bei beiden Stoff-Gruppen etwas auseinander. Sie liegen nach Parameterzahl und Anzahl gewonnener Messwerte bei den Industriechemikalien in der ersten Hälfte, bei den PBSM in der zweiten Hälfte der 1990er Jahre.

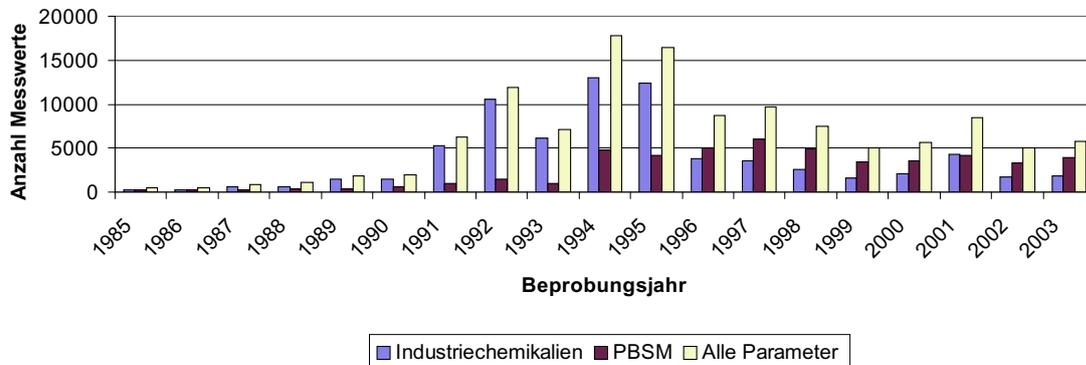


Abb. IX.2: Anzahl der Messwerte nach Parametergruppen und Beprobungsjahren

## 9.2 Die untersuchten Gewässer

Untersucht wurden 36 Fließgewässer aus allen vier zu Rheinland-Pfalz gehörigen Bearbeitungsgebieten der Flussgebietseinheit Rhein nach WRRL (Übers. IX.1)

Die Untersuchung bezieht sich nicht nur auf große und mittlere, relativ abflussstarke Gewässer mit hohem Verdünnungsfaktor (Rhein: mittlerer Abfluss MQ = 1.600 m<sup>3</sup>/s), sondern bezieht auch kleinere Gewässer aus Landesteilen mit intensiver Landwirtschaft und Sonderkulturen (Obst, Gemüse, Wein) ein (z.B. Selz: MQ = 0,7 m<sup>3</sup>/s).

Die Zahl der pro Gewässer erfassten Parameter und der gewonnenen Messdaten ist sehr unterschiedlich. Zu den Gewässern mit breiter Parameter-Palette von über 100 Stoffen gehören neben dem Rhein (259 Parameter) die Mosel (207), die Nahe (202), die Saar (176) und die Selz (141). Weitere 11 Gewässer wurden auf zwischen 56 und 89 Parameter beprobt. Bei den übrigen Gewässern liegen die Parameter-Zahlen zwischen 15 und 40.

Die meisten Messdaten stammen aus Gewässern der Region Mittelrhein (knapp 43 Prozent) und vom Rhein (knapp 27 Prozent). Auf das Bearbeitungsgebiet Mosel/Saar entfallen gut 22 Prozent der Messdaten, auf die Regionen Oberrhein etwas über 7 und Niederrhein knapp 1 Prozent. Gemessen an Landesfläche und regionaler Verteilung der Oberflächengewässerkörper ist damit das Bearbeitungsgebiet Mittelrhein besonders stark vertreten. Der hohe Anteil der Messdaten vom Rhein entspricht seiner Bedeutung als alleinigem Vorfluter der Flussgebietseinheit und Hauptstrom mit hoher Nutzungslast.

## Übers. IX.1: Gewässer nach Bearbeitungsgebieten, Messwerte- und Parameterzahl

| Bearbeitungsgebiet nach WRRL | Gewässer nach Anzahl vorliegender Messwerte |                |                |                |   |  |                          |                |   |                            |
|------------------------------|---|----------------|----------------|----------------|---|--|--------------------------|----------------|---|----------------------------|
|                              | > 10.000                                    |                | > 5.000-10.000 |                | > 1.000-5.000   |  | > 500-1.000              |                | ≥ 500   |                            |
|                              | Gewässer                                    | Parameter-Zahl | Gewässer       | Parameter-Zahl | Gewässer  | Parameter-Zahl   | Gewässer                 | Parameter-Zahl | Gewässer  | Parameter-Zahl             |
| [Rhein]                      | Rhein                                       | 259            |                |                |   |  |                          |                |   |                            |
| Oberrhein                    |   |                | Selz           | 141            | Isenach-Altrheinkanal   | 83   | Seebach und Zuläufe      | 56             | Altrheingraben/ Meerwasser; Seegraben; Isenach-Zuläufe; Wies-Lauter | 56<br>56<br>83<br>40       |
| Mittlerhein                  | Lahn; Nahe                                  | 87<br>202      |                |                | Aar;<br>Gelbach;<br>Dörsbach;<br>Mühlbach;<br>Ahr;<br>Nette;<br>Wiesbach;<br>Guldenbach und Zuläufe;<br>Alsenz;<br>Glan;<br>Lauter (Glan) | 40<br>40<br>40<br>40<br>40<br>88<br>89<br>45<br>45<br>45<br>77 | Simmerbach;<br>Appelbach | 45<br>44       | Wied;<br>Nitzbach;<br>Krufter Bach;<br>Erbach                       | 40<br>66<br>40<br>65       |
| Mosel/Saar                   | Mosel                                       | 207            | Saar           | 176            |   |  |                          |                | Lieser;<br>Kyll;<br>Our;<br>Sauer;<br>Schwarzbach                   | 15<br>44<br>36<br>18<br>40 |
| Niederrhein                  |   |                |                |                |   |  | Sieg                     | 40             | Nister  | 40                         |

### 9.3 Untersuchte Parameter

Auf Industriechemikalien entfallen 173 der 330 Parameter (52 Prozent) und 60 Prozent der Messwerte. 40 Prozent der Messwerte betreffen Pflanzenbehandlungs- und Schädlingsbekämpfungsmittel (PBSM) – 157 Parameter incl. 13 Abbau- und Beiprodukte (Tab. IX.1)

Konzentrationsdaten für Industrie-Chemikalien wurden an fast allen 172 Messstellen gewonnen und liegen mit Ausnahme der Lieser – wenn auch in sehr unterschiedlicher Zahl – für alle untersuchten Gewässer vor. PBSM-Daten sind für drei Viertel der 36 Gewässer verfügbar. Sie stammen von 62 oder etwas mehr als einem Drittel der Probenahmestellen; im Unterschied zu den Industriechemikalien wurde also nur an einer kleineren Zahl ausgewählter Messstellen der einzelnen Gewässer PBSM-Proben genommen. Nicht auf PBSM beprobt wurden vier Zuläufe der Lahn (Aar, Gelbach, Dörsbach und Mühlbach), der Krufter Bach (ein Zulauf der Nette) und vier Nahe-Zuläufe (Simmerbach, Appelbach, Alsenz und Glan).

## Industriechemikalien

Unter „Industriechemikalien“ werden industriell hergestellte organische Stoffe verstanden, die als Hilfs- und Zwischenprodukte bei industriellen Synthesen dienen bzw. in gewerblichen und Konsumprodukten Verwendung finden. Sie werden i.d.R. nicht bestimmungsgemäß in die Umwelt freigesetzt, können aber bei Gebrauch oder Entsorgung in Oberflächengewässer gelangen. Gewässerkontamination ist hier in hohem Maße ein betriebliches, privates (Konsumenten) bzw. kommunales Abfallbehandlungs- und Entsorgungsproblem oder steht mit produktions- und warenbezogenen Transporten in Zusammenhang. Industrielle und kommunale Kläranlagenabläufe stellen wichtige Eintragswege in Oberflächengewässer dar.

**Tab. IX.1: Untersuchte Parameter (Anzahl, Untersuchungsjahre, Messwerte)**

| Stoff-/Parametergruppen               | Parameterzahl | Untersuchungsjahre (Zeitraumen) | Anzahl der Messwerte | Anteil an allen Messwerten der Stoffgruppe in % |
|---------------------------------------|---------------|---------------------------------|----------------------|---|
| 01 Aliphatische HKW                   | 27            | 1985-2003                       | 27.754               | 37,8  |
| 02 Aromatische KW                     | 8             | 1989-2003                       | 8.593                | 11,7  |
| 03 Aromatische CKW                    | 17            | 1985-2003                       | 9.856                | 13,4  |
| 04 Polyzyklische aromatische KW (PAK) | 16            | 1990-1997; 2001                 | 2.589                | 3,5   |
| 05 Polychlorierte Biphenyle (PCB)     | 7             | 1990-1992; 2000                 | 280                  | 0,4   |
| 06 Nitroaromaten                      | 26            | 1989-2003                       | 4.682                | 6,4   |
| 07 Chlorphenole                       | 13            | 1995-1996; 2001                 | 314                  | 0,4   |
| 08 Komplexbildner                     | 5             | 1992-2003                       | 4.849                | 6,6   |
| 09 Aniline                            | 28            | 1989-2003                       | 5.380                | 7,3   |
| 10 Nitromoschusverbindungen           | 2             | 1995-2003                       | 1.853                | 2,5   |
| 11 Phosphorsäureester                 | 1             | 2001-2003                       | 45                   | 0,1   |
| 12 Sonstige organische Verbindungen   | 23            | 1989-2003                       | 7.180                | 9,8   |
| 01-12 Industriechemikalien insgesamt  | 173           | 1985-2003                       | 73.375               | 100,0   |
| 13 Fungizide                          | 23            | 1988-2003                       | 3.268                | 6,7   |
| 14 Herbizide                          | 73            | 1988-2003                       | 36.175               | 73,9  |
| 15 Insektizide                        | 56            | 1985-2003                       | 7.460                | 15,2  |
| 16 Nematizide                         | 4             | 1990-1995; 2001                 | 1.938                | 4,0   |
| 17 Wachstumsregler                    | 1             | 1989-1997                       | 107                  | 0,2   |
| 13-17 PBSM insgesamt                  | 157           | 1985-2003                       | 48.948               | 100,0   |
| 01-17 Parameter insgesamt             | 330           | 1985-2003                       | 122.323              |   |

Bei den Parametern dieser Stoffgruppe handelt es sich um nach Herkunft, chemischer Konstitution und Verwendung sehr heterogene Verbindungen mit einem hohen Anteil an aromatischen und halogenierten Substanzen (vgl. Tab. IX.1).

Mehr als die Hälfte der Messwerte stellen die (zumeist leichtflüchtigen) aliphatischen halogenierten Kohlenwasserstoffe sowie aromatische Kohlen- und Chlorkohlenwasserstoffe. Sie werden teils als Lösemittel, teils als Vor-, Zwischen- und Hilfsprodukte organischer Synthesen u.a. für Pharmaka, Farbstoffe, PBSM und Kunststoffe verwendet. Letzteres gilt ebenfalls für Nitroaromaten und Aniline. Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) treten insbesondere als Nebenprodukte von Verbrennungsprozessen auf, Polychlorierte Biphenyle als schwerentflammbare Flüssigkeiten und Additive, Chlorphenole dienten in der Vergangenheit als Holzschutzmittel, Komplexbildner als Ionen-

fänger bei der Wasserenthärtung und industriellen Reinigungsverfahren, Nitromoschusverbindungen als Duftstoffe (Additive). Unter „sonstige organische Verbindungen“ sind 23 Parameter zusammengefasst, die hauptsächlich als industrielle Vor- und Zwischenprodukte bzw. Reaktionsmittel bei organischen Synthesen von Pestiziden, Pharmaka, Weichmachern und Flammschutzmitteln, Farbstoffen, Isolier- und Kühlflüssigkeiten, Kunststoffen u.a.m. anfallen, die z.T. als (industrielle) Lösungsmittel Verwendung finden und in einzelnen Fällen Abbauprodukte darstellen. Einzelne Stoffe werden auch als Hilfsstoffe (Additive) eingesetzt.

### **PBSM**

Anders als bei den Industriechemikalien handelt es sich bei den zulassungspflichtigen PBSM um eine Gruppe organischer Stoffe, deren Gebrauchswert gerade in ihrer Toxizität für bestimmte Organismengruppen besteht und die bestimmungsgemäß im Freiland (auf Kultur- und Nicht-Kultur-Flächen: Acker-, Gemüse-, Wein- und Obstbau, Grünland, Forstwirtschaft; Betriebs-, Verkehrs- und Siedlungsflächen usw.) freigesetzt werden, von wo aus sie ggfs. in die Hydrosphäre (Grundwasser, Oberflächengewässer) gelangen können. In welchem Ausmaß letzteres der Fall ist, hängt von Einsatzbedingungen und -mengen sowie von den Stoffeigenschaften der PBSM ab. Daneben sind auch nichtbestimmungsgemäßer Gebrauch und Entsorgungsprobleme zu beachten (Restmengen; Gerätereinigung), wobei gerade den Hofabläufen aus der Gerätereinigung in der Vergangenheit ein hoher Anteil an PBSM-Umwelteinträgen in Gewässer zugemessen wurde.

Von den großen PBSM-Gruppen sind die Herbizide – nach Parametern (46 Prozent der PBSM-Parameter) und Messwerten (74 Prozent) – die mit Abstand am intensivsten untersuchte Gruppe. Sie sind nach Ausbringungsart und -menge besonders gewässerrelevant.

Nach Angaben der BBA wurden in der Bundesrepublik zwischen 1987 und 1997 157 meldepflichtige Herbizid-Wirkstoffe eingesetzt; mit 73 Parametern (davon sieben Abbauprodukte) erfassen die rheinland-pfälzischen Beprobungen mithin einen relevanten Anteil von ca. 40 Prozent. Bei den Fungiziden sind es etwa 20 Prozent, bei den Insektiziden gut 40 Prozent.

## **9.4 Datenstruktur: Parameter und Messwerte nach Herkunft und Beprobungsdauer**

Rund drei Viertel der insgesamt 122.323 Messwerte stammen aus sechs Gewässern mit jeweils mehr als 5.000 Messwerten, also einem Sechstel der untersuchten Gewässer. An der Spitze steht der Rhein (rd. 33.000 Messwerte, knapp 27 Prozent), es folgen die Mosel (15,5 Prozent), die Lahn (12,3 Prozent), die Nahe (8,5 Prozent), die Saar (5,6 Prozent) und die Selz (4,9 Prozent). Dies sind i.d.R. auch die Gewässer mit den längsten Beprobungszeiten für einzelne Messstellen. Sie liegen zwischen 19 Jahren (Mosel, Messstellen 154 Palzem und 153 Koblenz; Saar, Messstelle Kanzem) und 8 Jahren (Selz, Messstelle Ingelheim). Aus 12 Gewässern mit 1.000-5.000 Messwerten stammen knapp 21 Prozent, aus 18 Gewässern mit max. 1.000 Messwerten dagegen weniger als 6 Prozent der Messwerte insgesamt. Die geringste Messwertzahl/Gewässer beträgt 160 (Krufter Bach).

Für 210 der 330 Parameter liegen Daten aus maximal vier der 36 Gewässer vor (knapp 64 Prozent). Umgekehrt wurde ein Viertel der Parameter in mehr als zehn Gewässern untersucht und über zehn Prozent in 25 und mehr Flüssen.

Für 70 Prozent der 172 Messstellen und 30 Prozent der 330 Parameter liegen Daten aus einem bzw. zwei Jahren vor. Dieser hohe Anteil nur kurzfristig beprobter Messstellen bzw. Parameter verweist auf das große Gewicht von orientierenden Messungen im Rahmen der Untersuchungsprogramme. Diese kurzfristigen orientierenden Messungen steuern jedoch nur einen kleinen Anteil an Messdaten zum Gesamtergebnis bei. 16 Messstellen mit mehr als 1.000 Werten und einer Beprobungsdauer von sieben und mehr Jahren liefern über 68 Prozent der Gesamtdaten. Sie liegen an acht Gewässern (Rhein, Selz, Lahn, Nahe, Wiesbach, Guldenbach, Mosel und Saar). Die Masse der Daten wurde insofern an einer vergleichsweise kleinen Zahl langfristig beprobter Messstellen gewonnen.

Bei den Industriechemikalien dominieren Stichproben (über 79 Prozent), bei den PBSM Mischproben (56 Prozent).

## 9.5 Stoffnachweise – Übersicht

### Nachweisbare und nicht nachweisbare Parameter

Von den 330 Parametern waren in den jeweils untersuchten Gewässern oberhalb der BG 143 Parameter (43 Prozent) quantitativ nachweisbar und 187 Parameter (knapp 57 Prozent) nicht nachweisbar. Die Relationen sind bei Industriechemikalien und PBSM weitgehend gleich.

Bezogen auf die Gesamtzahl der Proben (122.323) beträgt der Anteil der Werte <BG knapp 85 Prozent. Der Anteil der oberhalb der BG bestimmbaren Werte liegt bei 15,5 Prozent (vgl. Tab. IX.2).

**Tab. IX. 2: Nachweisbare und nicht nachweisbare Parameter und zugehörige Messwertzahlen**

|                   | Industriechemikalien |            | PBSM    |            | Proben bzw. Messwerte |            |
|-------------------|----------------------|------------|---------|------------|-----------------------|------------|
|                   | absolut              | in Prozent | absolut | in Prozent | absolut               | in Prozent |
| insgesamt         | 173                  | 100,0      | 157     | 100,0      | 122.323               | 100,0      |
| nicht nachweisbar | 97                   | 56,1       | 90      | 57,3       | 18.986                | 15,5       |
| nachweisbar       | 76                   | 43,9       | 67      | 42,7       | 103.337               | 84,5       |
| mit 50%-Quote     | 34                   | 19,7       | 29      | 18,5       |                       |            |

### Überschreitung der 50%-Quote

Von den 143 nachweisbaren Parametern traten 63 Parameter wenigstens in einem Jahr an mindestens einer Messstelle mit mehr als 50 Prozent der Messwerte oberhalb der BG auf (Überschreiten der 50%-Quote). Dies sind rd. 19 Prozent aller Parameter und 44 Prozent der nachweisbaren Parameter. Das Überschreiten der 50%-Quote kann als Indiz für eine (zumindest zeitweilig) regelmäßige Gewässerbelastung durch einen organischen Spurenstoff gelten. Es ist Voraussetzung für eine sinnvolle Bildung von Jahresmittelwerten, an denen sich QN orientieren, und verweist auf kontinuierliche Schadstoffeinträge. Die Gewässer, Messstellen und Parameter mit Überschreitung der 50%-Quote stehen im Mittelpunkt der Auswertung. Tab. IX.3 gibt eine Übersicht zu den Parametergruppen nach Nachweisbarkeit und Auftreten der 63 Parameter mit Überschreitung der 50%-Quote.

Bei diskontinuierlich bzw. nur stoßweise eingetragenen Schadstoffen können auch bei Unterschreitung der 50%-Quote kurzfristig (z.B. über einige Wochen oder Monate) ökotoxikologisch relevante

Gewässerkonzentrationen auftreten. Daher müssen auch entsprechende Einzelwerte >BG und nur zeitweilige Belastungen berücksichtigt werden. Bei den organischen Spurenstoffen, die an wenigstens einer Messstelle die 50%-Quote überschreiten, stammt rd. ein Viertel (Industriechemikalien) bzw. ein Drittel (PBSM) der Höchstwerte nicht von Messstellen mit Überschreitung der 50%-Quote, sondern von anderen Probenahmestellen bzw. Gewässern.

#### **Parameter unterhalb der 50%-Quote**

Bei fünf der 17 Parametergruppen wurde die 50%-Quote in keinem Fall erreicht (vgl. Tab. IX.3). Dies sind: Aromatische Kohlenwasserstoffe, Polyzyklische Aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK), Polychlorierte Biphenyle, Chlorphenole und Nematizide.

Bei diesen Parametergruppen waren die einzelnen Stoffe trotz z.T. großer Probenzahl oberhalb der BG nicht oder fast nicht zu bestimmen. Die Anzahl der Messwerte >BG lag deutlich unter 1 Prozent. Eine Ausnahme machen nur einige PAK, die häufiger mit Einzelwerten unter der 50%-Quote nachweisbar waren.

#### **Parameter mit zeitweiliger Überschreitung der 50%-Quote**

Die 63 Parametern mit zeitweiliger Überschreitung der 50%-Quote müssen als die wichtigsten nachgewiesenen Gewässerkontaminanten im Untersuchungszeitraum betrachtet werden. Es handelt sich um 34 Industriechemikalien und 29 PBSM. Die größte Stoffgruppe stellen dabei die Herbizide mit 24 Parametern (Wirkstoffe bzw. Abbauprodukte; vgl. Tab. IX.3).

Bei der folgenden Darstellung der wichtigsten Befunde bei Industriechemikalien und PBSM wird auf die tabellarischen Ergebnisübersichten in Tab. IX.4 und Tab. IX.5 Bezug genommen. Die Tabellen enthalten zu den 63 Parametern Angaben zu Beprobungszeiten, Bestimmungsgrenzen, Messwertzahlen, Jahresmittelwerten bei den Messstellen mit Überschreitung der 50%-Quote und letzten Nachweisjahren, zu Konzentrationsmaxima, Anzahl der untersuchten Gewässer und Gewässer mit Nachweis (50%-Quote) sowie zu QN-Überschreitungen. Zusätzlich wird gelegentlich auf die Übersichtstabellen zu den einzelnen Parameter-Gruppen in der vorliegenden Studie verwiesen.

Tab. IX. 3: Parametergruppen nach Werten und Nachweisbarkeit; Parameter mit Überschreitung der 50%-Quote

| Nr.  | Stoffgruppe/ Parametergruppe | Werte-Zahl |         | Parameter Zahl |                |          | Parameter mit mehr als 50% der Werte >BG/a an mindestens einer Messstelle |        |   |
|--|------------------------------|------------|---------|----------------|----------------|----------|---|--------|---|
|  |                              | Insges.    | <BG     | >BG            | ins-ges. (<BG) | nn (>BG) | ins-ges.  | Stoffe |   |
| <b>Industriechemikalien</b>  |                              |            |         |                |                |          |   |        |   |
| 1  | Aliphatische HKW             | 27.754     | 24.217  | 3.537          | 27             | 15       | 12  | 4      | Trichlormethan; 1,1,1-Trichlorethan; Trichlorethen; Tetrachlorethen   |
| 2  | Aromatische KW               | 8.593      | 8.589   | 4              | 8              | 6        | 2   | 0      |   |
| 3  | Aromatische CKW              | 9.856      | 9.367   | 489            | 17             | 10       | 7   | 4      | 1,2-Dichlorbenzol; 1,3-Dichlorbenzol; 1,4-Dichlorbenzol; 1,2,4-Trichlorbenzol   |
| 4  | PAK                          | 2.589      | 2.496   | 93             | 16             | 3        | 13  | 0      |   |
| 5  | PCB                          | 280        | 280     | 0              | 7              | 7        | 0   | 0      |   |
| 6  | Nitroaromaten                | 4.682      | 4.232   | 450            | 26             | 15       | 11  | 7      | Nitrobenzol; 2-, 3- und 4-Chlornitrobenzol; 2-, 3- und 4-Nitro-luol   |
| 7  | Chlorphenole                 | 314        | 312     | 2              | 13             | 12       | 1   | 0      |   |
| 8  | Komplexbildner               | 4.849      | 1.288   | 3.561          | 5              | 0        | 5   | 3      | NTA, EDTA, DTPA   |
| 9  | Aniline                      | 5.380      | 4.586   | 794            | 28             | 12       | 16  | 7      | Anilin; p-Chloranilin; 2,4-Dichloranilin; N,N-Diethylanilin; N,N-Dimethylanilin; 2,4-Dimethylanilin, 2,6-Dimethylanilin   |
| 10   | Nitrososchus-Verb.           | 1.853      | 1.293   | 560            | 2              | 0        | 2   | 2      | Moschus-Keton; Moschus Xylol  |
| 11   | Phosphorsäureester           | 45         | 20      | 25             | 1              | 0        | 1   | 1      | Tributylphosphat  |
| 12   | Sonst. Organ. Verb.          | 7.180      | 6.652   | 528            | 23             | 17       | 6   | 6      | Diaceton-L-Sorbose; TPPO; 2-Chlorpyridin; Clofibrinsäure; Chlor-essigsäure; Dimethylamin  |
| <b>Pflanzenbehandlungs- und Schädlingsbekämpfungsmittel (PBSM)</b> |                              |            |         |                |                |          |   |        |   |
| 13   | Fungizide                    | 3.268      | 3.008   | 260            | 23             | 9        | 14  | 3      | Tebuconazol; Dimetomorph; Kresoximsäure   |
| 14   | Herbizide                    | 36.175     | 28.125  | 8.050          | 73             | 29       | 44  | 24     | Dichlorprop; Mecoprop; Fluazifop-butyl; 2,4-D; MCPA; Fluroxypyr; Chlortolu-ron; Diuron; Isoproturon; Metobromuron; Metazachlor; Terbutylazin; Atrazin; Desethylatrazin; Desisopropylatrazin; Simazin; Bentazon; AIPA; Chloridazon; i-Chloridazon; Chloridazon gesamt; Ethofumesat; Glyphosate; AMPA |
| 15   | Insektizide                  | 7.460      | 6.896   | 564            | 56             | 49       | 7   | 1      | gamma-HCH (Lindan)  |
| 16   | Nematizide                   | 1.938      | 1.937   | 1              | 4              | 3        | 1   | 0      |   |
| 17   | Wachstumsregulatoren         | 107        | 39      | 68             | 1              | 0        | 1   | 1      | Dikegulac   |
| Insgesamt  |                              | 122.323    | 103.337 | 18.986         | 330            | 187      | 143   | 63     |   |
| Prozent  |                              | 100,00     | 84,5    | 15,5           | 100,00         | 56,7     | 43,3  | 19,1   |   |

## 9.6 Nachweisbare Industriechemikalien

Die 34 im Untersuchungszeitraum von 1985 bis 2003 in rheinland-pfälzischen Fließgewässern zumindest an einer Messstelle mit Überschreitung der 50%-Quote nachgewiesenen Industriechemikalien sind in Tab. IX.4 aufgeführt.

Von den **aliphatischen HKW** waren die seit 1985 mit hoher Probenzahl (zwischen 2.195 und 3.077 Messwerte) in 26 Gewässern untersuchten Leichtflüchter **Trichlormethan, 1,1,1-Trichlorethan, Trichlorethen** und **Tetrachlorethen** nach Anteil der Messwerte >BG und nach Anzahl der Gewässer mit Überschreitung der 50%-Quote häufig und verbreitet nachweisbar.

Der Anteil der Messwerte >BG beträgt für Trichlormethan ca. 52 Prozent, für 1,1,1-Trichlorethan 12,7 Prozent, für Trichlorethen 17,9 Prozent und für Tetrachlorethen 40,4 Prozent. Die 50%-Quote wurde überschritten bei Trichlormethan in 19 der 26 Gewässer, bei 1,1,1-Trichlorethan und Trichlorethen in 6 bzw. 7, bei Tetrachlorethen in 10 Gewässern. Gewässer, in denen Überschreitungen der 50%-Quote von zwei der Parameter registriert wurden, waren Rhein, Erbach, Guldenbach und Appelbach; höhere Konzentrationen von drei Parametern traten in Lahn, Nahe und Wiesbach auf, von vier Parametern in Alsenz, Lauter (Glan), Mosel und Saar (vgl. Tab. VI.1.1).

Letzte Nachweisjahre mit mehr als 50% der Messwerte >BG fallen bei den entsprechenden Gewässern für Trichlormethan und Tetrachlorethen auf 2001 und 2003, sind also aktuell, bei 1,1,1-Trichlorethan und Trichlorethen dagegen auf die früheren Jahre 1994 und 1997. Die Konzentrationen erreichten im Jahresmittel maximal 0,6 (1,1,1-Trichlorethan), 5,2 (Tetrachlorethen), 6,2 (Trichlormethan) und 7,4 µg/l (Trichlorethen), waren jedoch i.d.R. weitaus niedriger und deutlich rückläufig. Einzelwerte und Mittelwerte >1 µg/l traten häufiger nur bei Trichlormethan und Tetrachlorethen auf. Höchstwerte wurde in den 1980er und in der ersten Hälfte der 1990er Jahre gemessen.

An den Messstellen mit längerfristiger Beprobung zeigt sich entweder ein mehr oder weniger deutlicher Rückgang der Konzentrationswerte oder ein Verharren auf niedrigem Niveau. Die höchsten Konzentrationen an solchen Messstellen nach 2000 traten im Wiesbach auf mit 0,2 µg/l für Trichlormethan, mit 0,1 µg/l für Trichlorethen und 0,5 µg/l für Tetrachlorethen. QN wurden nicht überschritten.

Andere aliphatische HKW wie Tetrachlormethan und Bromdichlormethan wurden gelegentlich in kleineren Gewässern mit Einzelwerten nachgewiesen (Tab. VI.1.1).

**Aromatische CKW** (26 Gewässer seit 1989 untersucht) traten mit Überschreitung der 50%-Quote nur im Rhein auf. Dies gilt für **1,2-, 1,3- und 1,4-Dichlorbenzol** und **1,2,4-Trichlorbenzol**. Der Anteil der Messwerte >BG ist bei ihnen mit 4,0 bis 15,2 Prozent deutlich niedriger als bei den aliphatischen HKW. Die Höchstwerte fallen in die Jahre 1989-1992, die letzten Nachweisjahre auf 1991, 1995 und 1998. Hierin zeigt sich der Rückgang der CKW-Belastung im Rhein. Die Jahresmittelwerte erreichten im Maximum 0,16 µg/l (1,2-Dichlorbenzol) und waren sonst <0,1 µg/l. QN wurden, soweit dies überprüfbar war, nicht überschritten. Unterhalb der 50%-Quote traten 1,2,3-Trichlorbenzol und 1,3,5-Trichlorbenzol gelegentlich im Rhein sowie in einigen kleineren Gewässern auf (Tab. VI.3.1).

Tab. IX.4: Industriechemikalien mit Überschreitung der 50%-Quote – Messwerte >BG, Mittel- und Höchstwerte, letzte Nachweisjahre, Anteil Gewässer mit 50%-Quote, QN-Überschreitungen

| Parameter               | Beprobungsjahre      | BG (µg/l)     | Anzahl Messwerte | Anteil Messwerte >BG (%) | Messstellen mit >50% der Messwerte oberhalb der BG |                      | alle Messstellen           |                                     | Anzahl untersuchter Gewässer |               | QN-Überschreitung      |                          |
|-------------------------|----------------------|---------------|------------------|--------------------------|--|----------------------|----------------------------|-------------------------------------|------------------------------|---------------|------------------------|--------------------------|
|                         |                      |               |                  |                          | Jahresmittelwerte (µg/l)                           | letztes Nachweisjahr | Höchster Einzelwert (µg/l) | Gewässer, Jahr                      | insgesamt                    | mit 50%-Quote | QN (µg/l) <sup>1</sup> | Gewässer/Jahr            |
| <b>Aliphatische HKW</b> |                      |               |                  |                          |  |                      |                            |                                     |                              |               |                        |                          |
| Trichlormethan          | 1985-2003            | 0,1-5         | 3077             | 51,9                     | 0,08-6,20  | 2001                 | 42,0                       | Mosel 1987                          | 26                           | 19            | 12                     |                          |
| 1,1,1-Trichlorethan     | 1985-1998; 2001      | 0,01-1        | 2195             | 12,7                     | 0,09-0,60  | 1994                 | 1,20                       | Aar 1994                            | 26                           | 6             | 10                     |                          |
| Trichlorethen           | 1985-2001            | 0,02-0,1      | 2555             | 17,9                     | 0,08-7,40  | 1997                 | 12,0                       | Lauter (Glan) 1991, 1992            | 26                           | 7             | 10                     |                          |
| Tetrachlorethen         | 1985-2003            | 0,02-1        | 2550             | 40,4                     | 0,05-5,20  | 2003                 | 18,0                       | Wiesbach 1991; Lahn 1993; Nahe 1994 | 26                           | 10            | 10                     |                          |
| <b>Aromatische CKW</b>  |                      |               |                  |                          |  |                      |                            |                                     |                              |               |                        |                          |
| 1,2-Dichlorbenzol       | 1989-2003            | 0,01-5        | 1425             | 15,2                     | 0,01-0,16  | 1998                 | 0,44                       | Rhein 1989                          | 26                           | 1             | 10                     |                          |
| 1,3-Dichlorbenzol       | 1989-2001            | 0,01-3        | 1247             | 4,0                      | 0,01-0,02  | 1991                 | 0,04                       | Rhein 1989                          | 26                           | 1             | 10                     |                          |
| 1,4-Dichlorbenzol       | 1989-2003            | 0,01-3        | 1519             | 8,5                      | 0,01-0,09  | 1995                 | 0,29                       | Rhein 1991                          | 26                           | 1             | 10                     |                          |
| 1,2,4-Trichlorbenzol    | 1989-2000            | 0,01-0,9; 30* | 1194             | 5,1                      | 0,01-0,02  | 1991                 | 0,9                        | Lauter (Glan) 1992                  | 26                           | 1             | 0,4**                  | k.A. möglich, BG zu hoch |
| <b>Nitroaromaten</b>    |                      |               |                  |                          |  |                      |                            |                                     |                              |               |                        |                          |
| Nitrobenzol             | 1989-2003            | 0,01-2        | 1384             | 6,3                      | 0,069-0,129  | 1994                 | 0,58                       | Rhein 1989                          | 26                           | 1             | 0,1                    | Rhein 1989, 1994         |
| 2-Chlornitrobenzol      | 1989-1999            | 0,01-0,02     | 251              | 48,6                     | 0,014-0,074  | 1994                 | 0,17                       | Rhein 1989                          | 1                            | 1             | -                      |                          |
| 3-Chlornitrobenzol      | 1989-1998            | 0,01-0,05     | 229              | 8,7                      | 0,017-0,017  | 1989                 | 0,08                       | Rhein 1989                          | 1                            | 1             | -                      |                          |
| 4-Chlornitrobenzol      | 1989-1999; 2001      | 0,01-0,1      | 258              | 22,1                     | 0,010-0,016  | 1995                 | 0,05                       | Rhein 1989, 1991                    | 4                            | 1             | -                      |                          |
| 2-Nitrotoluol           | 1989-1998; 2000-2003 | 0,01-0,02     | 328              | 22,6                     | 0,018-0,064  | 1992                 | 0,37                       | Rhein 1989                          | 1                            | 1             | -                      |                          |

| Parameter                   | Beprobungsjahre                       | BG (µg/l)  | Anzahl Messwerte | Anteil Messwerte >BG (%) | Messstellen mit >50% der Messwerte oberhalb der BG |                       | alle Messstellen           |                         | Anzahl untersuchter Gewässer |               | QN-Überschreitung      |               |
|-----------------------------|---------------------------------------|------------|------------------|--------------------------|--|-----------------------|----------------------------|-------------------------|------------------------------|---------------|------------------------|---------------|
|                             |                                       |            |                  |                          | Jahresmittelwerte (µg/l)                           | letztes Nachweissjahr | Höchster Einzelwert (µg/l) | Gewässer, Jahr          | insgesamt                    | mit 50%-Quote | QN (µg/l) <sup>1</sup> | Gewässer/Jahr |
|                             |                                       |            |                  |                          |  |                       |                            |                         |                              |               |                        |               |
| 3-Nitrotoluol               | 1989-1998                             | 0,01-0,02  | 228              | 12,7                     | 0,020-0,020  | 1991                  | 0,05                       | Rhein 1991              | 1                            | 1             | -                      | -             |
| 4-Nitrotoluol               | 1989-1999                             | 0,01-0,02  | 241              | 22,0                     | 0,021-0,031  | 1991                  | 0,06                       | Rhein 1991              | 1                            | 1             | -                      | -             |
| <b>Komplexbildner</b>       |                                       |            |                  |                          |  |                       |                            |                         |                              |               |                        |               |
| NTA                         | 1992-2003                             | 0,4-0,6    | 1461             | 93,7                     | 0,679-32,133                                       | 2003                  | 140                        | Sieg 1996               | 21                           | 14            | -                      | -             |
| EDTA                        | 1992-2003                             | 0,4        | 1446             | 99,1                     | 1,656-48,667                                       | 2003                  | 383,0;<br>128              | Saar 2003;<br>Sieg 1997 | 21                           | 13            | -                      | -             |
| DTPA                        | 1993-2003                             | 0,04-2     | 1422             | 52,8                     | 0,493-5,300  | 2003                  | 8,30                       | Saar 1998               | 21                           | 8             | -                      | -             |
| <b>Aniline</b>              |                                       |            |                  |                          |  |                       |                            |                         |                              |               |                        |               |
| Anilin                      | 2000-2003                             | 0,02-0,03  | 132              | 70,5                     | 0,044-0,103  | 2003                  | 0,38                       | Rhein 2001              | 1                            | 1             | -                      | -             |
| p-Chloranilin               | 1990-1991;<br>1994-1995;<br>1997-2003 | 0,03-0,05  | 276              | 12,7                     | 0,055-0,060  | 2000                  | 0,31                       | Rhein 2000              | 4                            | 1             | 0,05                   | Rhein 2000    |
| 2,4-Dichloranilin           | 1990-1993;<br>2000-2003               | 0,05-0,07  | 245              | 9,4                      | 0,044-0,044  | 1991                  | 0,11                       | Rhein 1993              | 4                            | 1             | 1                      | -             |
| N,N-Diethylanilin           | 1989-2003                             | 0,01-0,05  | 436              | 31,7                     | 0,035-0,188  | 1999                  | 0,84                       | Rhein 1989              | 1                            | 1             | -                      | -             |
| N,N-Dimethylanilin          | 1989-2003                             | 0,01-0,05  | 403              | 36,2                     | 0,028-0,101  | 2001                  | 0,63                       | Rhein 1991              | 1                            | 1             | -                      | -             |
| 2,4-Dimethylanilin          | 1990-1991;<br>1994-1996;<br>1998-2003 | 0,02-0,2   | 268              | 54,1                     | 0,038-0,268  | 2001                  | 1,9                        | Rhein 1994              | 1                            | 1             | -                      | -             |
| 2,6-Dimethylanilin          | 1990-1991;<br>1998-2003               | 0,01-0,05  | 222              | 55,4                     | 0,026-0,109  | 2003                  | 0,54                       | Rhein 2000              | 1                            | 1             | -                      | -             |
| <b>Nitrososverbindungen</b> |                                       |            |                  |                          |  |                       |                            |                         |                              |               |                        |               |
| Moschus-Xylol               | 1995-2001                             | 0,01-0,1   | 732              | 13,9                     | 0,020-0,026  | 1997                  | 0,21                       | Saar 2000               | 11                           | 1             | -                      | -             |
| Moschus-Keton               | 1995-2001                             | 0,01-0,015 | 1121             | 40,9                     | 0,010-0,043  | 1998                  | 0,132                      | Wiesbach 1996           | 11                           | 11            | -                      | -             |

| Parameter                               | Beprobungsjahre | BG (µg/l) | Anzahl Messwerte | Anteil Messwerte >BG (%) | Messstellen mit >50% der Messwerte oberhalb der BG |                      | alle Messstellen           |            | Anzahl untersuchter Gewässer |                        | QN-Überschreitung |             |
|---|-----------------|-----------|------------------|--------------------------|--|----------------------|----------------------------|------------|------------------------------|------------------------|-------------------|-------------|
|   |                 |           |                  |                          | Jahresmittelwerte (µg/l)                           | letztes Nachweisjahr | Höchster Einzelwert (µg/l) | insgesamt  | mit 50%-Quote                | QN (µg/l) <sup>1</sup> | Gewässer/Jahr     |             |
|   |                 |           |                  |                          |  |                      |                            |            |                              |                        |                   | Wert (µg/l) |
| <b>Phosphorsäureester</b>               |                 |           |                  |                          |  |                      |                            |            |                              |                        |                   |             |
| Tributylphosphat                        | 2001-2003       | 0,02-0,1  | 45               | 55,6                     | 0,048-0,105  | 2003                 | 0,150                      | Nahe 2002  | 4                            | 1                      | 10                |             |
| <b>Sonstige organische Verbindungen</b> |                 |           |                  |                          |  |                      |                            |            |                              |                        |                   |             |
| Diaceton-L-Sorbose                      | 1989-1997       | 0,02-0,05 | 107              | 68,2                     | 0,099-2,572  | 1994                 | 5,560                      | Rhein 1989 | 1                            | 1                      | -                 |             |
| TPPO                                    | 1993-2003       | 0,04-2,6  | 320              | 90,0                     | 0,211-1,515  | 2003                 | 2,600                      | Rhein 1994 | 1                            | 1                      | -                 |             |
| 2-Chlorpyridin                          | 1994-2003       | 0,02-0,05 | 262              | 26,0                     | 0,056-0,080  | 1997                 | 0,280                      | Rhein 1995 | 1                            | 1                      | -                 |             |
| Clofibrinsäure                          | 2000-2003       | 0,03-0,06 | 556              | 12,1                     | 0,040-0,040  | 2000                 | 0,110                      | Nahe 2003  | 6                            | 1                      | -                 |             |
| Chloressigsäure                         | 2001            | 0,1       | 24               | 91,7                     | 0,163-1,175  | 2001                 | 2,0                        | Saar 2001  | 4                            | 4                      | 10                |             |
| Dimethylamin                            | 2001            | 0,1       | 24               | 33,3                     | 0,103-0,103  | 2001                 | 0,43                       | Nahe 2001  | 4                            | 1                      | 10                |             |

<sup>1</sup> Qualitätsnormen nach LWBÜVO (2004) bzw. (in Klammern) AA-EQS-Werte der EU (EC 2004); \* insgesamt 8 Proben; \*\* Summe der drei Trichlorbenzole.

**Nitroaromaten** (Untersuchungszeitraum: 1989-1998/99, z.T. 2003) wurden z.T. nur im Rhein, meist aber in Rhein, Nahe, Mosel und Saar untersucht (Tab. VI.6.1). Positive Nachweise erfolgten wie bei den aromatischen CKW nur im Rhein. Die Jahresmittelwerte für **Nitrobenzol, 2-, 3- und 4-Chlor-nitrobenzol, 2-,3- und 4-Nitrotoluol** überschreiten  $0,13 \mu\text{g/l}$  nicht, Maximalwerte liegen zwischen  $0,05$  und  $0,58 \mu\text{g/l}$  in den Jahren 1989 bzw. 1991. Letzte Nachweise mit mehr als 50% der Messwerte  $>\text{BG}$  fallen in die Jahre 1989 bis 1995, was auf die Konzentrationsabnahme bei den Nitroaromaten im Rhein verweist. Für Nitrobenzol beträgt die QN  $0,1 \mu\text{g/l}$ ; dieser Wert wurde 1989 und 1994 im Rhein überschritten.

Bei den 1992/93-2003 in 21 Gewässern beprobten **Komplexbildnern** lagen fast alle (**EDTA, NTA**) bzw. mehr als die Hälfte (**DTPA**) der Messwerte oberhalb der BG. Die drei Parameter wurden während der gesamten Beprobungszeit in allen Gewässern (Ausnahme: DTPA im Appelbach) gefunden und in einer Breite mit Überschreitung der 50%-Quote in 14 (NTA), 13 (EDTA) bzw. 8 (DTPA) der 21 Fließgewässer nachgewiesen, wie dies bei den Industriechemikalien sonst nur für die aliphatischen HKW und Moschus-Keton gilt (Tab. VI.8.1 und IX.4). Die Spanne der Jahresmittelwerte für die drei Parameter reicht von  $0,5$ - $48,7 \mu\text{g/l}$ , wobei sie für EDTA und NTA deutlich höher als für DTPA sind. Die NTA-Konzentrationen liegen i.d.R. nicht über, sondern eher unter  $10 \mu\text{g/l}$ , die EDTA-Konzentrationen dagegen bei  $10 \mu\text{g/l}$  und mehr, während sich DTPA unter  $5 \mu\text{g/l}$  bewegt. Die Höchstwerte fallen, wenn ein ungewöhnlich hoher EDTA-Wert für 2003 (Saar) außer acht gelassen wird, in die Jahre 1996-1998. Ein durchgängiger Trend ist nicht festzustellen. Im Rhein ist eine allmähliche Reduzierung der NTA- und EDTA-Konzentrationen zu beobachten, was für Lahn, Nahe, Mosel und Saar nicht gilt. Die DTPA-Werte im Rhein lassen trotz zeitweiligen Rückgangs ebenfalls keinen eindeutigen Trend sichtbar werden.

ADA und PDTA traten nur mit wenigen Einzelwerten im Rhein (einziger untersuchter Fluss) in Erscheinung.

Die **Aniline** (Messwertanteil  $>\text{BG}$  zwischen 9,4 und 70,5 Prozent) wurden mit Ausnahme von Anilin (nur 2000-2003 analysiert) seit 1989/1990 mit Unterbrechung bis 2003 untersucht und durchweg nur im Rhein nachgewiesen. Die Jahresmittelwerte für **Anilin, p-Chloranilin, 2,4-Dichloranilin, N,N-Diethylanilin und 2,6-Dimethylanilin** lagen im Maximum um  $0,1 \mu\text{g/l}$ , bei **N,N-Dimethylanilin und 2,4-Dimethylanilin** um  $0,2$  bzw.  $0,3 \mu\text{g/l}$ . Letzte Nachweisjahre waren i.d.R. 2001-2003. Höchstwerte ( $0,11$ - $1,9 \mu\text{g/l}$ ) fallen bei den längerfristig beprobten Anilinen z.T. ebenfalls in diesen Zeitraum (p-Chloranilin, 2,6-Dimethylanilin), mehrheitlich aber in die Zeit von 1989-1994 (Konzentrationsrückgang). Die QN nach LWBÜVO von  $0,05 \mu\text{g/l}$  für p-Chloranilin wurde im Rhein im Jahr 2000 überschritten. Trendaussagen sind bei den Anilinen wegen z.T. zu kurzer Beprobungszeiten und kleinen Werte zahlen nur schwer zu treffen (Anilin, p-Chloranilin). Während für 2,4-Dichloranilin, N,N-Diethyl- und N,N-Dimethylanilin eine abnehmende Tendenz in den letzten Jahren zu beobachten ist, gilt dies für 2,4- und 2,6-Dimethylanilin nicht.

Von den anderen untersuchten Anilinen wurden nur 4-Chlor-2,6-dimethylanilin Anfang der 1990er Jahre im Rhein mit Einzelwerten gefunden (Tab. VI.9.1).

Die beiden **Nitromoschus-Verbindungen Moschus-Xylol und Moschus-Keton** waren in allen 1995-2001 (Moschus-Xylol) bzw. 1995-2003 (Moschus-Keton) untersuchten 11 Gewässern der Bearbeitungsgebiete Mittelrhein und Mosel/Saar nachweisbar. Der Anteil Messwerte  $>\text{BG}$  beträgt rd. 14 (Moschus-Xylol) bzw. 41 Prozent (Moschus-Keton). Moschus-Xylol wurde oberhalb der 50%-Quote in einem Gewässer (Guldenbach und Zuläufe, 1996-1997, Mittelwert  $0,02$ - $0,026 \mu\text{g/l}$ ), Moschus-Ke-

ton dagegen in allen 11 teils bis 2001, teils bis 2003 untersuchten Gewässern gefunden. Die letzten Nachweisjahre (Messstellen mit 50%-Quote) sind 1997 (Moschus-Xylol) bzw. 1998 (Moschus-Keton). Deutlich höhere Einzelwerte traten auch später auf (Moschus-Xylol, Saar 2000, 0,21 µg/l). Die Jahresmittelwerte für Moschus-Keton reichten von 0,01-0,043 µg/l. Das Konzentrationsmaximum für Moschus-Keton betrug 0,132 µg/l (Wiesbach 1996). Trendaussagen sind wegen zu geringer Datendichte für Moschus-Xylol nicht möglich. Bei Moschus-Keton, das seit Ende der 1990er Jahre oberhalb der BG nicht mehr nachweisbar war, sind die Gewässerkonzentrationen im Beprobungszeitraum zurückgegangen. QN liegen nicht vor.

**Tributylphosphat** wurde 2001-2003 in den vier untersuchten Gewässern (Rhein, Nahe, Mosel, Saar) mit max. 0,15 µg/l nachgewiesen (fast 56 Prozent der Messwerte >BG), darunter in der Nahe in allen drei Probenahmejahren auch oberhalb der 50%-Quote (Mittelwerte 0,048-0,105 µg/l). Die QN nach LWBÜVO von 10 µg/l wurde weit unterschritten.

**Sonstigen organische Verbindungen: Diaceton-L-Sorbose** wurde im Rhein (einziger untersuchter Fluss) zwischen 1989 und 1997 sehr häufig mit bis zu 5,6 µg/l (1989) nachgewiesen, oberhalb der 50%-Quote 1989-1994. Die Jahresmittel lagen im Bereich 2,57 µg/l (1989) bis knapp 0,1 µg/l (1994). Im Untersuchungszeitraum gingen die Konzentrationen deutlich zurück. **TPPO** (1993-2003 ebenfalls nur im Rhein untersucht, 90 Prozent der Messwerte >BG) trat im gesamten Untersuchungszeitraum ab 1994 oberhalb der 50%-Quote auf, im Jahresmittel mit 0,21-1,51 µg/l (Maximum 2,6 µg/l, 1994), wobei die Konzentrationen bis 2003 sukzessive zurückgingen. Für **2-Chlorpyridin** (1994-2003 gleichfalls nur im Rhein beprobt, 26 Prozent der Messwerte >BG) wurden maximal 0,28 µg/l (1995) gemessen bei Jahresmittelwerten von etwa 0,06-0,08 µg/l. Seit dem letzten Nachweis mit 50%-Quote 1997 tritt 2-Chlorpyridin im Rhein nur noch geringfügig mit wenigen Werten >BG auf.

Das Arzneimittelabbauprodukt **Clofibrinsäure** war zwischen 2000 und 2003 in Rhein, Selz, Lahn, Nahe, Mosel und Saar nachweisbar (12 Prozent der Messwerte >BG), oberhalb der 50%-Quote aber nur 2000 in der Lahn. Hier betrug das Jahresmittel 0,04 µg/l, während der Höchstwert mit 0,11 µg/l 2003 in der Nahe gemessen wurde. Eine Trendaussage ist bei dem kurzen Beprobungszeitraum nicht möglich. Für **Chloressigsäure** (2001 in Rhein, Nahe, Mosel und Saar erfasst, in allen vier Gewässern oberhalb der 50%-Quote) ergaben sich Jahresmittelwerte zwischen annähernd 0,2 und 1,2 µg/l und ein Höchstwert von 2 µg/l, 2001 gemessen in der Saar. Die QN nach LWBÜVO von 10 µg/l wurde deutlich unterschritten. Das ebenfalls nur kurzfristig (2001) in Rhein, Nahe, Mosel und Saar analysierte **Dimethylamin** war in Rhein, Nahe und Saar nachweisbar, darunter im Rhein mit 50%-Quote (Mittelwert 0,1 µg/l). Der Höchstwert wurde in der Nahe mit 0,43 µg/l gefunden. Auch hier lagen die Befunde weit unter der QN von 10 µg/l.

## 9.7 Nachweisbare PBSM

Bei den PBSM waren 67 der insgesamt 157 Parameter (knapp 43 Prozent) oberhalb der BG nachweisbar, darunter 29 mit erhöhten Konzentrationswerten, also der Hälfte und mehr der Messwerte oberhalb der BG in zumindest einem Jahr an wenigstens einer Messstelle (vgl. Tab. IX.5). 90 Parameter konnten nicht nachgewiesen werden. Die Bestimmungsgrenzen können der Tab. IX.5 entnommen werden.

Insgesamt 23 zu den **Fungiziden** gehörende Parameter wurden untersucht, von denen neun ohne Befund oberhalb der BG blieben. Von den nachweisbaren 14 Parametern überschritten drei in jeweils allen Untersuchungsjahren die 50%-Quote (vgl. Tab. XI.5 und VII.1.1): **Tebuconazol** (Beprobung 1993-2003, sechs Gewässer, 625 Messwerte, davon 27 Prozent >BG), **Dimetomorph** und **Kresoxim-säure** als Abbauprodukt von Kresoxim-methyl (beide 1999-2000 mit jeweils 52 Werten in der Selz analysiert, davon 26 bzw. 21 >BG). Tebuconazol trat oberhalb der BG in Selz, Nahe und Mosel auf (Rhein, Lahn, Saar ohne Befunde), jedoch nur in der Selz mit Überschreitung der 50%-Quote (1997-2003). Es wurde mit Jahresmittelwerten von 0,075 bis 0,53 µg/l und einem Höchstwert von 4,7 µg/l (Selz, 2001) bestimmt. Die Tebuconazol-Werte in der Selz sind – bei Schwankungen – rückläufig. Die Jahresmittelwerte der beiden anderen 1999-2000 beprobten Parameter erreichten 0,12-0,14 µg/l bei um 0,7 µg/l als Höchstwerte (jeweils im Jahr 2000, Selz). QN bestehen für diese Fungizide nicht.

Von den anderen Fungiziden trat allein Iprodion in den drei untersuchten Flüssen Selz, Nahe und Mosel zwischen 1996 und 1998 mit Einzelwerten >BG auf (Höchstkonzentration unterhalb 0,1 µg/l).

Bei den **Herbiziden** waren von 73 Parametern 28 nicht nachweisbar, während 24 Stoffe mit Werten oberhalb der 50%-Quote auftraten (Tab. IX.5; VII.2.1). Letzteres betrifft

- sechs von 16 untersuchten Carbonsäurederivaten (**Dichlorprop**, **Mecoprop**, **Fluazifop-butyl**, **2,4-Dichlorphenoxyessigsäure**, **MCPA** und **Fluroxypyr**);
- vier von acht Harnstoffderivaten (**Chlortoluron**, **Diuron**, **Isoproturon**, **Metobromuron**);
- eine von sechs Anilid-Verbindungen (**Metazachlor**);
- fünf von 10 Triazin-Parametern (die drei Wirkstoffe **Terbutylazin**, **Atrazin** und **Simazin** sowie die Abbauprodukte **Desethylatrazin** und **Desisopropylatrazin**);
- die beiden untersuchten Thiadiazin-Parameter (**Bentazon** nebst Abbauprodukt **AIPA**);
- die drei beprobten Pyridazinon-Verbindungen (**Chloridazon** sowie **iso-Chloridazon** und **Chloridazon gesamt**);
- das Benzofuranderivat **Ethofumesat** und
- die beiden beprobten Aminophosphonsäure-Parameter (**Glyphosat** und dessen Abbauprodukt **AMPA**).

Die zu den **Carbonsäurederivaten** gehörenden Wirkstoffe Dichlorprop, Mecoprop, 2,4-Dichlorphenoxyessigsäure und MCPA wurden im Zeitraum 1988-2003 in neun Gewässern mit jeweils 1772 bis 1785 Messwerten bestimmt. **Dichlorprop** (über 24 Prozent der Messwerte >BG), **Mecoprop** (36 Prozent der Befunde >BG) und **MCPA** (18 Prozent) waren fast durchgehend zumindest mit Einzelwerten in allen untersuchten Gewässern nachweisbar (Rhein, Selz, Lahn, Nahe, Mosel, Lieser, Kyll, Sauer und Saar). **2,4-D** (7 Prozent der Messwerte >BG) wurde in drei der neun Gewässer (Lieser, Kyll, Sauer) nicht gefunden, in den anderen zeitweilig.

Die 50%-Quote überschritt **Dichlorprop** während einiger Jahre Jahr in Rhein (1988), Selz (1997), Nahe (1995/1996) und Mosel (1996, 1999). Bei **Mecoprop** war dies häufiger in Rhein (1988-1991, 1998), Selz (1997-2003), Lahn (1995-1996), Nahe (1994, 1998, 2001, 2003), Mosel (1999) Sauer (1996-1997) und Saar (1995, 1999, 2002-2003) der Fall. **MCPA** trat mit Überschreitung der 50%-Quote seltener in Selz (1997-2001, 2003) und Sauer (1996-1997) auf, **2,4-D** 1996 in Nahe und Mosel.

Die entsprechenden Jahresmittelwerte lagen durchweg bei maximal 0,3-0,4 µg/l, wobei die letzten Nachweise mit Überschreitung der 50%-Quote in die Jahre 1996 und 1999 (2,4-D, Dichlorprop) bzw. 2003 (Mecoprop, MCPA) fallen. Höchstwerte betragen um 1,4 µg/l (2,4-D, MCPA) bzw. 2,3 (Mecoprop) und 4,1 µg/l (Dichlorprop). Trendaussagen sind kaum möglich; in der Selz zeigt sich bei Dichlorprop und MCPA ein (leichter) Rückgang der Konzentrationen.

Die Qualitätsnormen nach LWBÜVO betragen für Dichlorprop, Mecoprop, 2,4-D und MCPA 0,1 µg/l. Sie wurden im Fall von Mecoprop nicht, dagegen im Fall von Dichlorprop in Nahe (1995/1996), Mosel (1996) und Selz (1997), im Fall von 2,4-D 1996 in der Nahe und bei MCPA in Selz (1997.-2000,2003) und Sauer (1996) verletzt.

**Fluroxypr**, das in Selz, Nahe und Mosel zwischen 1996 und 2000) bestimmt wurde, kam in allen drei Fließgewässern vor (39 Prozent der Messwerte >BG), mit mehr als 50 Prozent der Messwerte oberhalb der BG 1996 in der Nahe und 1997 bzw. 2000 in der Selz. Der Jahresmittelwert erreichte als Maximum in der Selz 0,117, in der Nahe 0,173 µg/l. Der Höchstwert wurde 1998 in der Selz mit 0,8 µg/l bestimmt. Ein Trend ist nicht auszumachen. Das 1993-1998 im Rhein beprobte **Fluazifopbutyl** trat nur 1994 mit Überschreitung der 50%-Quote auf (vier Werte, im Maximum 0,09 µg/l).

Von den **Harnstoffderivaten** mit Überschreitung der 50%-Quote gehören Chlortoluron, Diuron und Isoproturon zu den sehr gut untersuchten Parametern mit zwischen 1.500 und annähernd 2.000 Messwerten aus 9 bzw. 10 Fließgewässern (Beprobungsjahre 1993-2003). Metobromuron wurde im gleichen Zeitraum in vier Gewässern untersucht (451 Messwerte).

**Chlortoluron** wurde zeitweilig in Rhein, Selz, Lahn, Nahe, Mosel und Saar nachgewiesen und fehlte in Lieser, Kyll und Sauer. Es überschritt die 50%-Quote 1996 im Rhein und 1999 in der Selz (Jahresmittelwerte bis 0,06 µg/l). Als Höchstwert ergaben sich 3,9 µg/l in der Saar (1994). Die QN von 0,4 µg/l wurde eingehalten. Ein Trend ist nicht erkennbar.

Das seit 1997 in seiner Anwendung stark eingeschränkte **Diuron** wurde in allen zehn untersuchten Gewässern regelmäßig nachgewiesen (knapp 44 Prozent der Messwerte >BG), bis auf die Kyll sehr oft oberhalb der 50%-Quote: Dies gilt für Rhein und Selz in allen Untersuchungsjahren (1993-1996 bzw. 1997-2003), für Lahn (1995-1997, 2000, 2003), Nahe (2002-2003), Wiesbach (2000, 2002, 2003), Mosel (1994-2000, 2002, 2003); Lieser und Sauer (1996-1997) sowie die Saar (durchgehend 1995-2003 mit Ausnahme von 1998 und 2001). Die Jahresmittelwerte lagen zwischen 0,025 und 0,326 µg/l. Der Höchstwert wurde mit 1,5 µg/l 1995 in der Mosel bestimmt. Eine QN liegt nicht vor; der EQS-Wert der EU von 0,2 µg/l wurde verschiedentlich überschritten (1995 in Lahn, Mosel und Saar, 1996 in der Mosel, 1998 und 2003 in der Selz). Insgesamt gibt es beim Diuron keinen einheitlichen Trend bei Konzentrationsabnahme an einzelnen Messstellen. Eine durchgehend positive Auswirkung der Anwendungsbeschränkungen ist nicht erkennbar.

**Isoproturon**: Im gleichen Zeitrahmen und in den gleichen Gewässern untersucht wie Diuron, überall nachgewiesen (38 Prozent der Messwerte >BG), dabei mit Ausnahme von Wiesbach und Kyll auch oberhalb der 50%-Quote: Rhein (1993-1996), Selz (1997, 1999), Lahn (2002-2003), Nahe (1996-1996, 2003), Mosel (1994-2003); Lieser und Sauer (1997), Saar (1994, 1996, 2001-2003). Die Jahresmittelwerte liegen mit 0,018-0,502 µg/l in der gleichen Größenordnung wie bei Diuron, der Höchstwert mit 3 µg/l (Saar 1994) etwas höher. Wie bei Diuron gibt es auch für Isoproturon nur einen EQS-Wert (Vorschlag) der EU, der 0,3 µg/l beträgt und in der Saar 1994 überschritten wurde. Ein einheitlicher Trend ist – bei rückläufigen Konzentrationen an einzelnen Messstellen – nicht zu konstatieren.

Tab. IX.5: PBSM mit Überschreitung der 50%-Quote – Messwerte >BG, Mittel- und Höchstwerte, letzte Nachweisjahre, letzte Nachweisjahre, Anteil Gewässer mit 50%-Quote, QN-Überschreitungen

| Parameter        | Beprobungsjahre | BG (µg/l)  | Anzahl Messwerte | Anteil Messwerte >BG (%) | Messstellen mit >50% der Messwerte oberhalb der BG |                      | alle Messstellen |                                    | Anzahl untersuchter Gewässer |               | QN-Überschreitung      |  |
|------------------|-----------------|------------|------------------|--------------------------|--|----------------------|------------------|------------------------------------|------------------------------|---------------|------------------------|--|
|                  |                 |            |                  |                          | Jahresmittelwerte (µg/l)                           | letztes Nachweisjahr | Wert (µg/l)      | Höchster Einzelwert Gewässer, Jahr | insgesamt                    | mit 50%-Quote | QN (µg/l) <sup>1</sup> | Gewässer/Jahr  |
|                  |                 |            |                  |                          |  |                      |                  |                                    |                              |               |                        |  |
| <b>Fungizide</b> |                 |            |                  |                          |  |                      |                  |                                    |                              |               |                        |  |
| Tebuconazol      | 1993-2003       | 0,03-0,05  | 625              | 27,2                     | 0,075-0,530  | 2003                 | 4,700            | Selz 2001                          | 6                            | 1             | -                      | -  |
| Dimetomorph      | 1999-2000       | 0,03-0,05  | 52               | 50,0                     | 0,119-0,128  | 2000                 | 0,680            | Selz 2000                          | 1                            | 1             | -                      | -  |
| Kresoximsäure    | 1999-2000       | 0,03-0,05  | 52               | 40,4                     | 0,139-0,139  | 1999                 | 0,730            | Selz 2000                          | 1                            | 1             | -                      | -  |
| <b>Herbizide</b> |                 |            |                  |                          |  |                      |                  |                                    |                              |               |                        |  |
| Dichlorprop      | 1988-2003       | 0,016-0,16 | 1772             | 24,4                     | 0,045-0,364  | 1999                 | 4,140            | Selz 1998                          | 9                            | 4             | 0,1                    | Nahe 1995/96; Mosel 1996; Selz 1997                    |
| Mecoprop         | 1988-2003       | 0,02-0,095 | 1784             | 36,3                     | 0,030-0,357  | 2003                 | 2,300            | Selz 2002                          | 9                            | 6             | 0,1                    | -  |
| Fluazifop-butyl  | 1993-1998       | 0,05       | 129              | 3,1                      | 0,060  | 1994                 | 0,090            | Rhein 1994                         | 1                            | 1             | -                      | -  |
| 2,4-D            | 1988-2003       | 0,01-0,12  | 1781             | 7,0                      | 0,093-0,368  | 1996                 | 1,430            | Nahe 1996                          | 9                            | 2             | 0,1                    | Nahe 1996  |
| MCPA             | 1988-2003       | 0,022-0,52 | 1785             | 18,2                     | 0,036-0,333  | 2003                 | 1,400            | Selz 1999                          | 9                            | 2             | 0,1                    | Selz 1997-2000, 2003; Sauer 1996                       |
| Fluroxypyr       | 1996-2000       | 0,03       | 151              | 39,1                     | 0,076-0,173  | 2000                 | 0,830            | Selz 1998                          | 3                            | 2             | -                      | -  |
| Chlortoluron     | 1993-2003       | 0,005-0,5  | 1508             | 15,5                     | 0,011-0,059  | 1999                 | 3,900            | Saar 1994                          | 9                            | 2             | 0,4                    | -  |
| Diuron           | 1993-2003       | 0,005-0,1  | 1990             | 43,5                     | 0,025-0,326  | 2003                 | 1,500            | Mosel 1995                         | 10                           | 9             | 0,2 (EQS)              | Lahn 1995; Mosel 1995-1996; Saar 1995; Selz 1998, 2003 |
| Isoproturon      | 1993-2003       | 0,005-0,1  | 1998             | 38,1                     | 0,018-0,502  | 2003                 | 3,030            | Saar 1994                          | 10                           | 8             | 0,3 (EQS)              | Saar 1994  |
| Metobromuron     | 1993-2003       | 0,01-0,05  | 451              | 10,4                     | 0,061-0,070  | 1997                 | 0,230            | Nahe 1996                          | 4                            | 2             | -                      | -  |
| Metazachlor      | 1988-2003       | 0,01-0,12  | 1929             | 5,7                      | 0,026-0,032  | 1992                 | 0,390            | Selz 1997                          | 24                           | 1             | 0,4                    | -  |
| Terbutylazin     | 1990-2003       | 0,01-0,1   | 1537             | 17,6                     | 0,011-0,031  | 1997                 | 0,130            | Mosel 1999                         | 24                           | 3             | 0,5                    | -  |
| Atrazin          | 1988-2003       | 0,01-0,55  | 1915             | 69,7                     | 0,013-0,354  | 2003                 | 2,100            | Mosel 1995                         | 24                           | 11            | 0,6 (EQS)              | -  |

| Parameter                           | Beprobungsjahre      | BG (µg/l)  | Anzahl Messwerte | Anteil Messwerte >BG (%) | Messstellen mit >50% der Messwerte oberhalb der BG |                      | alle Messstellen |                                    | Anzahl untersuchter Gewässer |               | QN-Überschreitung             |   |
|-------------------------------------|----------------------|------------|------------------|--------------------------|--|----------------------|------------------|------------------------------------|------------------------------|---------------|-------------------------------|---|
|                                     |                      |            |                  |                          | Jahresmittelwerte (µg/l)                           | letztes Nachweisjahr | Wert (µg/l)      | Höchster Einzelwert Gewässer, Jahr | insgesamt                    | mit 50%-Quote | QN (µg/l) <sup>1</sup>        | Gewässer/Jahr   |
|                                     |                      |            |                  |                          |  |                      |                  |                                    |                              |               |                               |   |
| Desethylatrazin                     | 1990-2003            | 0,01-0,1   | 1834             | 44,5                     | 0,012-0,116  | 2001                 | 0,370            | Selz 2001                          | 24                           | 9             | -                             | -   |
| Desisopropylatrazin/Desethylsimazin | 1990-2003            | 0,021-0,16 | 1146             | 7,1                      | 0,038  | 2002                 | 0,180            | Saar 2000                          | 24                           | 1             | -                             | -   |
| Simazin                             | 1990-2003            | 0,01-0,1   | 1849             | 39,2                     | 0,012-0,355  | 2003                 | 1,544            | Selz 1998                          | 24                           | 11            | 1 (EQS)                       | -   |
| Bentazon                            | 1988-2003            | 0,02-0,1   | 1334             | 31,4                     | 0,033-0,361  | 2001                 | 1,800            | Selz 2001                          | 6                            | 4             | 0,1                           | Rhein 1988; Selz 1997-2001  |
| AIPA                                | 1989; 1991-2003      | 0,01-0,1   | 669              | 12,4                     | 0,030-0,528  | 1992                 | 5,220            | Rhein 1991                         | 9                            | 1             | -                             | -   |
| Chloridazon                         | 1993-1999; 2001-2003 | 0,02-0,1   | 344              | 15,4                     | 0,139-0,197  | 1994                 | 0,490            | Rhein 1994                         | 5                            | 1             | 0,1                           | Rhein 1994  |
| iso-Chloridazon                     | 1990-2003            | 0,02-0,76  | 699              | 22,9                     | 0,032-0,118  | 1997                 | 0,470            | Rhein 1992                         | 19                           | 1             | -                             | -   |
| Chloridazon gesamt                  | 1988-1989; 1996-2000 | 0,01-0,05  | 184              | 27,7                     | 0,100-0,220  | 2000                 | 1,440            | Selz 1997                          | 4                            | 1             | 0,1*                          | Selz 1997, 2000   |
| Ethofumesat                         | 1993-2000            | 0,03-0,01  | 276              | 21,0                     | 0,150-0,199  | 2000                 | 1,610            | Selz 1999                          | 4                            | 1             | -                             | -   |
| Glyphosat                           | 1997-2003            | 0,03-0,05  | 115              | 93,9                     | 0,057-1,488  | 2003                 | 2,540            | Selz 2000                          | 2                            | 2             | -                             | -   |
| AMPA                                | 1997-2003            | k.A.       | 115              | 100,0                    | 0,234-2,030  | 2003                 | 3,550            | Selz 1999                          | 2                            | 2             | -                             | -   |
| <b>Insektizide</b>                  |                      |            |                  |                          |  |                      |                  |                                    |                              |               |                               |   |
| gamma-HCH (Lindan)                  | 1985-2001            | 0,001-0,02 | 1147             | 46,0                     | 0,010-0,037  | 1999                 | 0,120            | Mosel 1987                         | 22                           | 5             | 0,02 (EQS); 0,05 <sup>2</sup> | Lahn 1985-1986; Wiesbach 1991; Mosel 1985-1990, 1993; Saar 1985-1986, 1988-1990 |
| <b>Wachstumsregler</b>              |                      |            |                  |                          |  |                      |                  |                                    |                              |               |                               |   |
| Dikegulac                           | 1989-1997            | 0,05       | 107              | 63,6                     | 0,099-3,218  | 1994                 | 4,830            | Rhein 1989                         | 1                            | 1             | -                             | -   |

<sup>1</sup> Qualitätsnormen nach LWBÜVO (2004) bzw. (in Klammern) AA-EQS-Werte der EU (EC 2004); <sup>2</sup> HCH gesamt (alle Isomere). \* QN für Chloridazon.

Das 1993-2003 in Rhein, Selz, Nahe und Mosel analysierte **Metobromuron** überschritt bei 10 Prozent der Proben die BG. Es konnte im Rhein nicht, in der Selz 1997, in der Nahe 1996 oberhalb der 50%-Quote bestimmt werden. Die Jahresmittelwerte blieben unterhalb 0,07 µg/l (Höchstwert: 1996 in der Nahe mit 0,23 µg/l). Der Konzentrationsrückgang zeigt sich darin, dass Metobromuron 2001-2003 nicht mehr nachweisbar war.

Die **Anilid**-Verbindung **Metazachlor** (zwischen 1988 und 2003 in 24 Gewässern untersucht) weist nur einen geringen Anteil an Messwerten >BG auf (5,7 Prozent). Nachweisbar war Metazachlor in sechs der 24 beprobten Gewässer, nämlich im Rhein, in Selz, Nahe, Mosel, Saar und Schwarzbach. Im Rhein wurde die 50%-Quote 1988 sowie 1991/1992 überschritten (Jahresmittelwerte bis 0,032 µg/l; Höchstwert in der Selz 1997 0,39 µg/l). Die QN von 0,4 µg/l wurde nirgendwo verletzt. Eine Trendaussage ist nicht möglich.

Fünf Parameter mit Überschreitung der 50%-Quote gehören zu den **Triazinen**. Sie wurden durchgängig wie Metazachlor in 24 Gewässern untersucht, zumeist von 1990 bis 2003, im Fall von Atrazin ab 1988 bis 2003. Die Messwertzahlen sind hoch (zwischen rd. 1.000 und über 1.900 Werten). Nachweise von **Terbuthylazin** (knapp 18 Prozent der Messwerte >BG) erfolgten in Rhein, Selz, Lahn, Nahe, Wiesbach, Mosel, Kyll, Sauer, Saar und Schwarzbach, wobei in Rhein (1993-1996), Lahn (1996) und Mosel (1997) zeitweilig die 50%-Quote überschritten wurde. Die Jahresmittelwerte reichten an den entsprechenden Messstellen bis 0,031 µg/l. Die höchste gemessene Konzentration (Mosel 1999) betrug 0,13 µg/l. Die QN von 0,5 µg/l wurde damit nirgendwo erreicht. Im Rhein (Meßstation Mainz, Leitung 1) ging die Konzentration seit 1994 deutlich zurück, während für andere Messstellen (Rhein, Mosel, Saar, Selz) ein vergleichbarer Trend nicht zu beobachten ist.

Die Anwendung von **Atrazin** ist seit 1991 verboten. Es gehört neben Simazin und Desethylatrazin zu den drei im Rahmen der vorliegenden Messungen am intensivsten untersuchten Herbizid-Parametern mit 1.915 Messwerten von 42 Messstellen an 24 Gewässern (Zeitraum: 1988-2003). Knapp 70 Prozent der Werte waren >BG. Es wurde nachgewiesen in Rhein, Selz, Wies-Lauter, Wied, Lahn, Ahr, Nette, Nahe, Wiesbach, Mosel, Lieser, Kyll, Sauer, Sieg, Saar und Schwarzbach. Von den 24 untersuchten Gewässern blieben acht ohne Nachweis (Altrheingraben/Meerwasser, Seegraben, Seebach, Isenach/Altrheinkanal, Isenach-Zuläufe, Guldenbach und Zuläufe sowie Our und Nister). Die 50%-Quote wurde zeitweilig überschritten in der Hälfte der Gewässer: Rhein (1988-2001), Selz (2000), Wies-Lauter (1994), Wied (1994), Lahn (1994, 1996, 1999-2000), Nahe (1995), Mosel und Saar (1994-2003), Lieser und Sauer (1996-1997), Kyll (1994) und Schwarzbach (1994-1995). Die meisten Nachweise fallen in die Zeit nach dem Atrazin-Verbot. Die Jahresmittelwerte von 0,013-0,354 µg/l blieben unter dem EQS-Wert (0,6 µg/l). Als Konzentrations-Höchstwert wurden 1995 2,1 µg/l in der Mosel gemessen. Insgesamt sind die Konzentrationen rückläufig. In Rhein und Nahe halbieren sie sich, in der in den 1990er Jahren besonders stark belasteten Mosel fallen sie auf ein Zehntel, ebenso in der Saar.

**Simazin** (24 Gewässer im Zeitraum 1990-2003 untersucht, Anteil der Messwerte >BG ca. 39 Prozent) wurde in 20 der 24 untersuchten Gewässern gefunden; Altrheingraben/Meerwasser, Isenach-Zuläufe, Our und Nister blieben ohne Befunde >BG. Nachweise mit 50%-Quote erfolgten wie bei Atrazin in der Hälfte der Gewässer: Rhein (1994-1996, 1999), Selz (1997-1998, 2000-2003), Wied und Ahr (1994), Lahn (1997, 1999), Nahe (1994-1999, 2003), Mosel (1994-2000, 2002), Saar (1997), Lieser (1996-1997), Sauer (1996) Kyll (1994) und Seegraben (1992). Die Jahresmittelwerte entsprechen mit 0,012-0,355 µg/l fast genau jenen von Atrazin, was der Größenordnung nach auch für den Höchstwert (1,54 µg/l, Selz 1998) gilt. Der EQS-Wert von 1 µg/l wurde nicht überschritten. Bei eini-

gen Gewässern und Messstellen mit längerfristiger Beprobung zeigt sich ein allmählicher Rückgang der Simazin-Konzentrationen. So in Rhein, Nahe, Mosel und Selz.

Das Atrazin-Abbauprodukt **Desethylatrazin** konnte in neun der 24 Gewässer mit erhöhten Werten nachgewiesen werden (ca. 45 Prozent der Werte >BG), wobei die Jahresmittelwerte bei den entsprechenden Messstellen mit max. 0,116 µg/l nur wenig unter jenen für die Muttersubstanz lagen. Das mit **Desethylsimazin** strukturgleiche Desisopropylatrazin wurde dagegen nur einmal oberhalb der 50%-Quote in einem der 24 Gewässer nachgewiesen (Selz 2002, Mittelwert 0,04 µg/l). In Rhein und Mosel kann ab 2001 eine Abschwächung der Desethylatrazin-Konzentrationen beobachtet werden. Bei Desisopropylatrazin sind Trendaussagen nicht möglich.

**Thiadiazine: Bentazon** (1.300 Messwerte aus 6 Gewässern, Zeitrahmen 1988-2003, 31 Prozent der Werte >BG) konnte in allen Gewässern fast an jeder Messstelle in jedem Jahr mit Einzelwerten nachgewiesen werden. Die 50%-Quote wurde in Rhein (1988-1989, 1998, 2001), Selz (1997-2003), Nahe und Mosel (1996) bei Mittelwerten bis maximal 0,361 µg/l überschritten, was 1988 im Rhein und 1997 sowie 2001 in der Selz zur Verletzung der QN für Bentazon von 0,1 µg/l führte. Als Höchstwert ergaben sich 1,8 µg/l in der Selz 2001. Die erhöhten Konzentrationen im Rhein (1988/1989) wurden in den Folgejahren nicht mehr registriert. In der Selz ist für 1997-2001 kein Trend erkennbar, danach wurden wesentlich niedrigere Bentazon-Konzentrationen gemessen. **AIPA**, ein selbst relativ schnell metabolisierbares Abbauprodukt von Bentazon, war bei neun untersuchten Gewässern (1989 und 1991-2003) faktisch nur im Rhein (regelmäßig bis 2003) nachweisbar, dabei 1989, 1991 und 1992 oberhalb der 50%-Quote mit Jahresmittelwerten bis 0,528 µg/l. Der Höchstwert (5,22 µg/l) wurde 1991 registriert. Ludwigshafen ist Produktionsstandort für Bentazon. Sonst mit Bentazon belastete Gewässer blieben ohne Nachweis von AIPA.

Aus der Gruppe der **Pyridazone** wurde Chloridazon in Gestalt von drei Parametern untersucht: Chloridazon, das Isomer iso-Chloridazon und **Chloridazon** gesamt als deren Summe. Die drei Parameter wurden mit unterschiedlicher Intensität und in z.T. verschiedenen Gewässern untersucht (Gesamtzahl der Messwerte zwischen 184 und 699, Anteil der Messwerte >BG zwischen 15 und knapp 28 Prozent). Das in Rhein, Selz, Nahe, Mosel und Saar untersuchte Chloridazon wurde de facto nur im Rhein (1993-1999 mit abnehmender Zahl von Einzelwerten) nachgewiesen, dabei 1994 mit Überschreitung der 50%-Quote (Mittelwert unter 0,2 µg/l; Höchstwert 0,49 µg/l). **iso-Chloridazon** wurde bei 19 beprobten Gewässern ebenfalls nur im Rhein zwischen 1990 und 1999 gefunden, davon 1990-1997 mit Überschreitung der 50%-Quote. Die Mittelwerte reichten von 0,032 bis 0,12 µg/l. Der Höchstwert von 0,47 µg/l wurde 1992 bestimmt. **Chloridazon gesamt** trat in den vier untersuchten Gewässern Rhein, Selz, Nahe und Mosel mit relativ wenigen Einzelwerten auf, in der Selz häufiger und 1997/2000 mit Überschreitung der 50%-Quote (Mittelwerte 0,1-0,22 µg/l, Höchstwert 1,44 µg/l 1999). Für Chloridazon besteht eine QN nach LWBÜVO von 0,1 µg/l. Sie wurde 1991 im Rhein überschritten, ebenfalls 1997/2000 in der Selz (Chloridazon gesamt). Eine eindeutige Trendaussage für die Chloridazon-Parameter und die jeweiligen Messstellen ist nicht möglich. Chloridazon ist im Rhein (Mainz, Leitung 1) eindeutig rückläufig, was an dieser Messstelle im Gegensatz zur Meßstation Mainz insgesamt in abgeschwächter Form auch für iso-Chloridazon gilt. In der Selz ist für Chloridazon gesamt kein klarer Trend auszumachen.

Konzentrationsdaten für **Ethofumesat**, ein **Benzofuranderivat**, liegen aus vier Gewässern für die Jahre 1993-2000 vor. Positive Befunde traten im Rhein überhaupt nicht, in Nahe und Mosel nur gelegentlich, dagegen häufiger in der Selz auf und dort 1998-2000 mit Überschreitung der 50%-Quo-

te. Die Mittelwerte belaufen sich auf 0,15- 0,199 µg/l, der Maximalwert (Selz 1999) beträgt 1,16 µg/l. Ein Trend ist nicht zu erkennen.

**Glyphosat** und dessen Abbauprodukt **AMPA**, das jedoch auch in hohem Maße als Abbauprodukt von abwassergängigen Aminopolyphosphonsäuren (Waschmittel, Reiniger, Kühlwasseradditive usw.) auftritt, wurden in den beiden untersuchten Flüssen Selz (1997-2000) und Nahe (2001-2003) jeweils durchgängig nachgewiesen (fast alle Messwerte >BG). Die Jahresmittelwerte betragen für Glyphosat in der Nahe 0,057-0,231, in der Selz 0,669-1,488 µg/l. Bei AMPA lauteten die Werte 0,234-0,773 (Nahe) bzw. 1,286-2,03 (Selz) µg/l. Die Höchstkonzentrationen erreichten in der abflussstärkeren Nahe 0,49 (Glyphosat) und 1,43 (AMPA) µg/l, in der Selz 2,54 bzw. 3,55 µg/l. In den kurzen Beprobungszeiträumen zeigen die Konzentrationswerte beider Parameter keine grundsätzliche Veränderung.

Von den 56 zu den **Insektiziden** zu rechnenden Parametern (darunter fünf Abbau- und Beiprodukte sowie drei Mischungen von auch sonst untersuchten Einzelstoffen), für die zwischen 1988 und 2003 Daten aus rheinland-pfälzischen Fließgewässern gewonnen wurden, waren 49 Parameter oberhalb der BG überhaupt nicht nachweisbar. Sechs Parameter traten mit nur sehr geringer Messwertzahl >BG in Erscheinung (Parathion-methyl und -ethyl, Pirimicarb, alpha-Endosulfan und Isodrin mit zwischen einem und 7 Befunden >BG sowie Dimethoat mit 23 Werten >BG bei 675 Proben). Allein das zwischen 1985 und 2001 in 22 Gewässern untersuchte **gamma-HCH (Lindan)** war in der Hälfte dieser Gewässer häufig und in fünf von ihnen mit Überschreitungen der 50%-Quote nachweisbar (46 Prozent der Messwerte >BG). Das Auslaufen der Zulassung für dieses CKW-Insektizid in der Bundesrepublik zu Ende 1997 bedeutete zugleich das Verbot von Lindan nach Ablauf der Aufbrauchfrist ab dem Jahr 2000.

Gewässer mit Überschreitung der 50%-Quote bei gamma HCH (Lindan) waren die Lahn (1985-1988, 1996-1997), die Nahe (1997), die Mosel (1985-1999), die Saar (1985-1990, 1992-1993 und 1996-1998) sowie der Wiesbach (1991). 1999 ist das letzte Nachweisjahr für Überschreitung der 50%-Quote (Mosel). Die Mittelwertspanne reichte an den entsprechenden Messstellen von 0,01 bis 0,037 µg/l; als Höchstwert (Mosel 1987) wurde mit 0,12 µg/l bestimmt. Lindan wurde auch in unterschiedlichem Maße mit Einzelwerten unterhalb der 50%-Quote an Messstellen von Rhein, Isenach/Altrheinkanal, Isenach-Zuläufen, Wies-Lauter, Guldenbach und Zuläufen, Lauter (Glan) sowie Schwarzbach gefunden. Ohne Befunde blieben die in der ersten Hälfte der 1990er Jahre beprobten Wied, Ahr, Nette und Nitzbach, Erbach, Kyll, Our, Sieg und Nister sowie die Selz (2000). Die Lindan-Konzentrationen sind schon seit längerem rückläufig; das Lindan-Verbot ab 2000 hat gleichfalls Wirkung gezeigt, obwohl auch danach Einzelbefunde noch auftreten.

Die angeführten Mittelwerte übersteigen bis Anfang der 1990er Jahre z.T. den als QN vorgeschlagenen EQS-Wert für Lindan von 0,02 µg/l (Lahn 1985-1986; Wiesbach 1991; Mosel 1985-1990, 1993; Saar 1985-1986, 1988-1990).

Das zu den **Wachstumsreglern** zu rechnende **Dikegulac** trat in der Vergangenheit zugleich als abwassergängiges Nebenprodukt der Vitamin-C-Synthese auf. Hieraus resultierende Belastungen des Rhein sollten nach der 1994 bzw. 1999 erfolgten Produktionsein- bzw. -umstellung durch die beiden in den Oberrhein einleitenden Herstellerbetriebe ausgeschlossen sein. Die vorliegenden Dikegulac-Daten aus dem Rhein beziehen sich auf die Beprobungen von 1989-1997. 64 Prozent der Messwerte lagen oberhalb der BG. Die 50%-Quote wurde 1990-1994 überschritten. Die Höchstkonzentration betrug 1989 4,83 µg/l, in den folgenden Jahren maximal 0,76 µg/l. Die Mittelwerte bewegten sich 1990-1994 bei etwa 0,1-0,3 µg/l. Ab 1995 wurden nur noch wenige Einzelwerte mit Konzentrationsabnahme bei ausgeprägten Schwankungen registriert.

## 9.8 Überschreitungen von Qualitätsnormen und Zielvorgaben

Für die Bewertung der Stoffkonzentrationen werden die heute rechtlich verbindlichen Qualitätsnormen der rheinland-pfälzischen LWBÜVO von 2004 herangezogen, mit denen die entsprechenden Vorgaben der WRRL umgesetzt wurden. Die LWBÜVO enthält darüber hinaus weitere QN, die z.T. auf die Richtlinie 76/464 EWG zurückgehen. Herangezogen werden ebenfalls als nicht verbindliche Zielwerte die AA-EQS-Normvorschläge der EU (EC 2004) sowie die Zielvorgaben der LAWA für die Schutzgüter Aquatische Lebensgemeinschaften und Trinkwasserversorgung, soweit sie strenger sind. QN nach LWBÜVO liegen für 108 der 173 Industriechemikalien und für 53 der 144 PBSM-Wirkstoffe (ohne Abbauprodukte) vor. Dazu kommen 14 AA-EQS-Normvorschläge (für 2 Industriechemikalien und 12 PBSM), so dass insgesamt bei 175 Parametern QN zu berücksichtigen sind.

Die Einhaltung von QN zu überprüfen und die Gewässerkonzentrationen anhand entsprechender Zielwerte zu bewerten ist nur möglich, wenn die BG für die jeweiligen Parameter unterhalb der Zielwerte liegt. Dies war bei 43 Parametern nicht der Fall (17 Industriechemikalien, ein Herbizid, 25 Insektizide). Für diese Parameter mit zu hoher BG sind Aussagen über die QN-Einhaltung nicht möglich.

Bei den restlichen 132 Parametern, für die QN vorliegen und die Bestimmungsgrenzen kleiner als diese Zielwerte waren, wurden QN nach LWBÜVO bei zwei Industriechemikalien (Nitrobenzol und p-Chloranilin) und sechs Herbiziden (Dichlorprop, 2,4-D, MCPA, Bentazon, Chloridazon und Chlorigidazon gesamt) verletzt sowie AA-EQS-Normvorschläge der EU bei zwei Herbiziden (Diuron, Isoproturon) und einem Insektizid (Lindan), insgesamt also bei 11 Parametern. In Übersicht IX.2 werden für diese 11 Parameter auch die Überschreitungen von LAWA-ZV angegeben.

Die QN-Normüberschreitungen liegen z.T. zeitlich weit zurück, reichen in einigen Fällen aber bis in die Jahre 2000-2003. Dies gilt für p-Chloranilin (Rhein, 2000), MCPA (Selz, 2000, 2003), Diuron (Selz, 2003), Bentazon (Selz, 2000-2001), Chloridazon gesamt (Selz, 2000). Überschreitungen der LAWA-ZV (T) treten häufiger auf und dabei auch öfter in den Jahren 2000-2003.

Die LAWA-ZV (T) wurde außerdem von acht weiteren Parametern zeitweilig überschritten (ZV in Klammern): Trichlormethan und Tetrachlorethen (je 1 µg/l), NTA und EDTA (je 10 µg/l) sowie Simazin (1 µg/l), Mecoprop, Chlortoluron und Atrazin (je 0,1 µg/l). Für die beiden Komplexbildner NTA und EDTA sowie für Atrazin liegen keine QN vor. Im Fall von Trichlormethan gilt die Überschreitung auch für die LAWA-ZV (A) von 0,8 µg/l. Die letzten Überschreitungen traten auf bei Trichlormethan 1994 in Lahn und Aar, bei Tetrachlorethen 2001 in der Nahe, bei NTA 2002 in der Nahe, bei EDTA 2003 in Rhein, Nahe, Mosel und Saar, bei Mecoprop und Chlortoluron 2003 in der Selz sowie bei Atrazin 2003 in der Mosel.

Die Übersicht zur Verletzung der LAWA-ZV (T), die oft nominell niedriger als die QN und, bei gleicher Größe, strenger sind, weil am 90-Perzentil statt am Mittelwert zu messen, läßt erkennen, dass sich die Gewässerbelastungen durch die jeweiligen Parameter i.d.R. in den zurückliegenden Jahren deutlich gemindert haben.

## Übersicht IX.2: Parameter mit Überschreitung von Qualitätsnormen nach Gewässern und Jahren

| Parameter                   | QN LWBÜVO<br>(µg/l; Mittelwert) |                                     | QN EU AA-EQS<br>(µg/l; Mittelwert) |  | LAWA-ZV (T) <sup>1</sup><br>(µg/l; 90-Perzentil) |   |
|-----------------------------|---------------------------------|-------------------------------------|------------------------------------|--|--|---|
|                             | Wert                            | Gewässer                            | Wert                               | Gewässer   | Wert   | Gewässer  |
| <b>Industriechemikalien</b> |                                 |                                     |                                    |  |  |   |
| Nitrobenzol                 | 0,1                             | Rhein 1989, 1994 <sup>2</sup>       | -                                  |  | 10   |   |
| p-Chloranilin               | 0,05                            | Rhein 2000                          | -                                  |  | 0,1  |   |
| <b>Herbizide</b>            |                                 |                                     |                                    |  |  |   |
| Dichlorprop                 | 0,1                             | Nahe 1995/96, Mosel 1996, Selz 1997 | -                                  |  | 0,1  | Nahe, 1996; Mosel 1996, 1999; Selz 1997   |
| 2,4-D                       | 0,1                             | Nahe 1996                           | -                                  |  | 0,1  | Nahe 1996; Mosel 1996   |
| MCPA                        | 0,1                             | Selz 1997-2000, 2003; Sauer 1996    | -                                  |  | 0,1  | Selz 1997-2000, 2003; Sauer 1996  |
| Diuron                      | -                               |                                     | 0,2                                | Lahn 1995; Mosel 1995-1996; Saar 1995; Selz 1998, 2003                           | 0,1<br>(A): 0,05                                 | Lahn 1995-1998, 2000, 2003; Nahe 2003; Wiesbach 2000, 2002-2003; Mosel 1995-2000, 2002-2003; Lieser 1996-1997; Sauer 1996-1997; Saar 1995-1997, 1999-2000, 2002-2003; Selz 1997-2003<br>zusätzlich: Rhein 1993-1996; Nahe 2002; Wiesbach 1999 |
| Isoproturon                 | -                               |                                     | 0,3                                | Saar 1994  | 0,1  | Rhein 1994-1996; Lahn 1995-1996, 2002-2003; Nahe 1996, 2002-2003; Mosel 1994-2003; Lieser 1997; Sauer 1997; Saar 1994, 1996, 2000-2003; Selz 1997, 1999   |
| Bentazon                    | 0,1                             | Rhein 1988; Selz 1997-2001          | -                                  |  | 0,1  | Rhein 1988-1989, 1998; Nahe 1996; Mosel 1996; Selz 1997-2001, 2003  |
| Chloridazon                 | 0,1                             | Rhein 1994                          | -                                  |  | 0,1  | Rhein 1994  |
| Chloridazon, gesamt         | 0,1                             | Selz 1997, 2000                     | -                                  |  | 0,1  | Selz 1997, 2000   |
| <b>Insektizide</b>          |                                 |                                     |                                    |  |  |   |
| gamma-HCH (Lindan)          | 0,05 <sup>3</sup>               |                                     | 0,02                               | Lahn 1985, 1986; Wiesbach 1991; Mosel 1985-1990, 1993; Saar 1985-1986, 1988-1990 | 0,1  |   |

<sup>1</sup> ergänzt um die LAWA-ZV für das Schutzgut Aquatische Lebensgemeinschaften (A), sofern diese kleiner als die QN und die LAWA-ZV (T) ist (betrifft Diuron). <sup>2</sup> Meßstation Mainz, Leitung 1; an den übrigen Messtellen war die BG zu hoch, so dass eine Angabe nicht möglich ist. <sup>3</sup> HCH-gesamt (alle Isomere).

## 9.9 Gewässer mit erhöhter Belastung (Überschreitung der 50%-Quote)

Zeitweilig oberhalb der 50%-Quote nachgewiesen wurden 34 Industriechemikalien und 29 PBSM-Parameter. Sie wurden in insgesamt 28 Gewässern gefunden, davon Industriechemikalien in 21 Gewässern und PBSM in 15 Gewässern. Von den insgesamt untersuchten 36 Fließgewässern blieben acht ohne Nachweis organischer Spurenstoffe oberhalb der 50%-Quote, darunter die beiden einzigen untersuchten Gewässer aus dem Bearbeitungsgebiet Niederrhein (Sieg und Nister).

Tab. IX. 6 führt alle Gewässer auf, in denen die 50%-Quote an einer oder mehreren Messstellen zeitweilig überschritten wurde. Neben der Anzahl der Parameter wird auch deren Anteil an allen untersuchten Parametern des jeweiligen Gewässers angegeben. Dieser Wert kann als gewässerspezifische „Nachweisquote“ betrachtet werden. Da die Anzahl der pro Gewässer untersuchten Parameter jedoch sehr unterschiedlich ist und andererseits der Kreis der mit 50%-Quote nachgewiesenen Parameter mit 63 begrenzt ist, hängt die Größe dieser Quote u.a. auch von der Zahl der pro Gewässer beprobten Parameter ab und davon, ob gezielt auf „verdächtige“ Parameter untersucht wurde oder ob ein breites Parameterspektrum analysiert wurde. In der Lieser wurden z.B. nur 15 Parameter analysiert, von denen ein Drittel (5) mit 50%-Quote nachweisbar war. Im Appelbach konnten ebenfalls 5 Parameter mit 50%-Quote nachgewiesen werden, was bei 44 untersuchten Parametern aber eine deutlich niedrigere „Nachweisquote“ von rd. 11 Prozent ergibt. Eine ähnlich große Nachweisquote (11 Prozent) weist auch die Nahe auf, aber hier wurden bei 202 untersuchten Parametern 22 mit 50%-Quote nachgewiesen. Es sind, um ein realistisches Bild zu gewinnen, beim Gewässervergleich also sowohl die absoluten Zahlen wie die „Nachweisquote“ zu betrachten.

Bei den Industriechemikalien zeigt sich ein deutlicher Unterschied der Belastungssituation in der Vergangenheit zwischen dem Rhein und den übrigen 20 Gewässern.

Außerhalb des Rheins wurden pro Gewässer maximal 9 Industriechemikalien mit 50%-Quote nachgewiesen, die folgendem Kreis von 11 Parametern angehören:

- leichtflüchtige HKW (Trichlormethan, 1,1,1-Trichlorethan, Trichlorethen, Tetrachlorethen),
- die drei Komplexbildner NTA, EDTA und DTPA,
- die beiden Nitroschus-Verbindungen sowie ferner
- Chloressigsäure und
- Tributylphosphat (ein Fall, Nahe)

Von diesen 11 für die Belastung der 20 Rhein-Zuläufe insbesondere aus kommunalen Kläranlagen stammenden abwasserrelevanten Parametern aus gewerblichen Prozessen und Konsumprodukten wurden im Rhein 6 Parameter mit 50%-Quote gefunden (Trichlormethan, Tetrachlorethen, die drei Komplexbildner sowie Chloressigsäure). Unter den anderen 23 zu den Industriechemikalien gehörenden organischen Spurenstoffe, die im Rhein gefunden wurden, befinden sich 14 Parameter (industrielle Zwischen- und Hilfsprodukte), die in anderen Gewässern nicht untersucht wurden, so dass über deren weiteres Vorkommen nichts gesagt werden kann. Die restlichen 9 Parameter wurden auch in anderen Gewässern analysiert, jedoch nicht oberhalb der 50%-Quote gefunden: 1,2-, 1,3- und 1,4-Dichlorbenzol, 1,2,4-Trichlorbenzol, Nitrobenzol, p-Chloranilin, 2,4-Dichloranilin, Clofibrinsäure und Dimethylanilin. Es handelt sich im wesentlichen um organische Spurenstoffe, die aus industriellen Prozessen und Produkten stammen. Hierin drückt sich die besondere produktionsbedingte Belastung des Rheins mit Industriechemikalien aus.

Tab. IX.6: Gewässer mit zeitweiliger Überschreitung der 50%-Quote nach Anzahl der Parameter

| Gewässer                              | Industriechemikalien |           |       | PBSM        |           |      | Gesamt      |           |      |
|---------------------------------------|----------------------|-----------|-------|-------------|-----------|------|-------------|-----------|------|
|                                       | Anzahl Parameter     |           |       |             |           |      |             |           |      |
|                                       | unter-sucht          | 50%-Quote |       | unter-sucht | 50%-Quote |      | unter-sucht | 50%-Quote |      |
|                                       | abs.                 | abs.      | %     | abs.        | abs.      | %    | abs.        | abs.      | %    |
| Rhein                                 |                      |           |       |             |           |      |             |           |      |
| Rhein                                 | 146                  | 29        | 19,9  | 113         | 14        | 12,4 | 259         | 43        | 16,6 |
| <b>Bearbeitungsgebiet Oberrhein</b>   |                      |           |       |             |           |      |             |           |      |
| Selz                                  | 50                   | -         | -     | 91          | 18        | 19,8 | 141         | 18        | 12,8 |
| Seegraben                             | 38                   | -         | -     | 18          | 1         | 5,6  | 56          | 1         | 1,8  |
| Isenach/Altrheinkanal                 | 49                   | 1         | 2,0   | 34          | -         | -    | 83          | 1         | 1,2  |
| Wies-Lauter                           | 19                   | -         | -     | 21          | 2         | 9,5  | 40          | 2         | 5,0  |
| <b>Bearbeitungsgebiet Mittelrhein</b> |                      |           |       |             |           |      |             |           |      |
| Wied                                  | 19                   | -         | -     | 21          | 2         | 9,5  | 40          | 2         | 5,0  |
| Lahn                                  | 60                   | 7         | 11,7  | 27          | 7         | 25,9 | 87          | 14        | 16,1 |
| Aar                                   | 38                   | 1         | 2,6   | 2           | -         | -    | 40          | 1         | 2,5  |
| Gelbach                               | 38                   | 1         | 2,6   | 2           | -         | -    | 40          | 1         | 2,5  |
| Dörsbach                              | 38                   | 1         | 2,6   | 2           | -         | -    | 40          | 1         | 2,5  |
| Mühlbach                              | 38                   | 1         | 2,6   | 2           | -         | -    | 40          | 1         | 2,5  |
| Ahr                                   | 19                   | -         | -     | 17          | 1         | 5,9  | 36          | 1         | 2,8  |
| Nette                                 | 55                   | 1         | 1,8   | 33          | -         | -    | 88          | 1         | 1,1  |
| Nahe                                  | 129                  | 8         | 6,2   | 73          | 14        | 19,2 | 202         | 22        | 10,9 |
| Wiesbach                              | 54                   | 6         | 11,1  | 35          | 2         | 5,7  | 89          | 8         | 9,0  |
| Erbach                                | 48                   | 1         | 2,1   | 17          | -         | -    | 65          | 1         | 1,5  |
| Guldenbach und Zuläufe                | 43                   | 6         | 14,0  | 2           | -         | -    | 45          | 6         | 13,3 |
| Simmerbach                            | 43                   | 4         | 9,3   | 2           | -         | -    | 45          | 4         | 8,9  |
| Appelbach                             | 42                   | 5         | 11,9  | 2           | -         | -    | 44          | 5         | 11,4 |
| Alsenz                                | 43                   | 7         | 16,3  | 2           | -         | -    | 45          | 7         | 15,6 |
| Glan                                  | 43                   | 6         | 14,0  | 2           | -         | -    | 45          | 6         | 13,3 |
| Lauter (Glan)                         | 60                   | 8         | 13,3  | 17          | -         | -    | 77          | 8         | 10,4 |
| <b>Bearbeitungsgebiet Mosel/Saar</b>  |                      |           |       |             |           |      |             |           |      |
| Mosel                                 | 118                  | 9         | 7,6   | 89          | 10        | 11,2 | 207         | 19        | 9,2  |
| Lieser                                | -                    | -         | -     | 15          | 5         | 33,3 | 15          | 5         | 33,3 |
| Kyll                                  | 19                   | 2         | 10,5  | 25          | 3         | 12,0 | 44          | 5         | 11,1 |
| Sauer                                 | 3                    | 3         | 100,0 | 15          | 7         | 46,7 | 18          | 10        | 55,6 |
| Saar                                  | 116                  | 9         | 7,8   | 60          | 7         | 11,7 | 176         | 16        | 9,1  |
| Schwarzbach                           | 19                   | -         | -     | 21          | 1         | 4,8  | 40          | 1         | 2,5  |

Die 29 PBSM-Parameter mit 50%-Quote wurden in insgesamt 15 Gewässern nachgewiesen. Bei ihnen ist ein so ausgeprägter Unterschied zwischen Rhein und den anderen Gewässern wie bei den Industriechemikalien nicht festzustellen.

Vier Parameter wurden nur in Rhein (Fluazifop-butyl und Dikegulac) bzw. Selz (Dimetomorph, Kresoximsäure) analysiert, so dass über ihr Vorkommen in anderen Gewässern nichts gesagt werden kann.

Nur im Rhein nachgewiesen wurden sechs Parameter: Fluazifop-butyl, Metazachlor, AIPA, Chloridazon, iso-Chloridazon, Dikegulac. Bei allen Parametern ist (auch) eine produktionsbedingte Be-

lastung des Rhein anzunehmen. Hier zeigt sich auch bei den PBSM die Besonderheit des Rhein als Vorfluter bedeutender chemischer Produktionsstandorte.

Nur in der Selz traten folgende sechs Parameter mit 50%-Quote auf: Desisopropylatrazin, Chloridazon gesamt, Ethofumesat, Dimetomorph, Kresoximsäure und Tebuconazol.

Sieben Parameter (2,4-D, MCPA, Fluroxypyr, Chlortoluron, Metobromuron, Glyphosat und AMPA) wurden in zwei Gewässern nachgewiesen, wobei Glyphosat und AMPA auch nur in diesen beiden Gewässern untersucht und zu 100 Prozent nachgewiesen wurden (Selz, Nahe). Das breit beprobte Terbutylazin trat in drei Gewässern (Rhein, Lahn, Mosel) mit 50%-Quote auf.

Die übrigen 9 Parameter wurde in vier bis zwölf Gewässern nachgewiesen, am häufigsten Mecoprop (8), Isoproturon (8), Diuron (9) – diese drei wurde in 9 bzw. 10 Gewässern analysiert und fast jedes Mal nachgewiesen – sowie die in jeweils 24 Gewässern beprobten Desethylatrazin (9), Atrazin (12) und Simazin (12).

Die acht stark und längerfristig beprobten Gewässer Rhein, Selz, Lahn, Nahe, Wiesbach, Guldenbach, Mosel und Saar mit den 16 Messstellen mit langer Beprobungsdauer (sieben und mehr Jahre) und hoher Messwertzahl (>1.000), von denen über 68 Prozent aller Messdaten stammen, sind i.d.R. auch die Gewässer mit der höchsten Parameterzahl (Ausnahme Guldenbach, 45 Parameter). Alle Gewässer wurden bis 2003 beprobt (Guldenbach: 1990er Jahren).

Der **Rhein** (259 Parameter) hat, wenn man von Sonderfällen absieht, die höchste Nachweisquote (16,6 Prozent). Dies gilt in erster Linie für Industriechemikalien (29 von 146 analysierten Parameter, annähernd 20 Prozent) Von 113 PBSM-Parametern wurden im Rhein 14 (über 12 Prozent) mit einer 50%-Quote gefunden.

**Mosel** (207 Parameter) und **Saar** (176 Parameter) weisen mit einer Nachweisquote von rd. 9 Prozent ein sehr ähnliches Profil auf: In beiden Gewässern wurden die gleichen neun Industriechemikalien gefunden: vier CKW, drei Komplexbildner, Moschus-Keton und Chloressigsäure (Nachweisquote weniger als 8 Prozent). Bei den PBSM (Nachweisquote über 11 Prozent) wurden die sieben in der Saar mit 50%-Quote bestimmten PBSM (Mecoprop, Diuron, Isoproturon, Atrazin, Dexsethylatrazin, Simazin und Lindan) ebenfalls in der Mosel gefunden, daneben noch Dichlorprop und 2,4-D.

Die Anzahl der Jahre mit QN-Überschreitung beträgt beim Rhein 5 (Nitrobenzol 1989, 1994; p-Chloranilin 2000; Bentazon 1988 und Chloridazon 1994), bei der Saar 7 (Diuron 1995, Isoproturon 1994, Lindan 1985-86 und 1988-90) und bei der Mosel 9 (Dichlorprop 1996, Diuron 1995-96, Lindan 1985-90, 1993). QN-Überschreitungen in Saar und Mosel betreffen nur PBSM, im Rhein mehrheitlich Industriechemikalien.

Die **Nahe** (202 Parameter) hat eine etwas höhere Nachweisquote (rd. 11 Prozent) als Saar und Mosel. Es wurden von 129 Industriechemikalien acht nachgewiesen (ähnliche Größenordnung wie in Lahn, Mosel und Saar: drei CKW, zwei Komplexbildner, Moschus-Keton sowie Tributylphosphat und Chloressigsäure). Bei den PBSM fanden sich 14 von 73 untersuchten Parametern. Nach QN-Überschreitungen (Dichlorprop 1995/96 und 2,4-D 1996) ist die Nahe jedoch weniger belastet als Saar, Mosel oder Selz.

In der **Selz** (141 Parameter) wurde keine der 50 untersuchten Industriechemikalien mit 50%-Quote nachgewiesen, wohl aber annähernd 20 Prozent der untersuchten 91 PBSM (nur im Rhein wurde mehr PBSM-Parameter analysiert). Sechs PBSM-Parameter kommen mit 50%-Quote nur in der Selz vor, wobei zwei von ihnen nur in der Selz analysiert wurden (Dimetomorph, Kresoximsäure). Für die

Selz wurden die meisten QN-Überschreitungen festgestellt (5 Parameter, 14 Überschreitungsjahre: Dichlorprop 1997, MCPA 1997-2000; Bentazon 1997-2001; Chloridazon gesamt 1997 und 2000, Diuron 1998 und 2003). Die PBSM-Belastung ist in der Selz insofern am intensivsten und auch zeitlich am aktuellsten.

In der **Lahn** (87 Parameter) wurden sieben Industriechemikalien (drei CKW, drei Komplexbildner, Moschus-Keton) und sieben von 27 PBSM mit 50%-Quote gefunden (Nachweisquote 16 Prozent). QN-Überschreitungen traten in der Lahn (Diuron 1995; Lindan 1985/86) mit gleicher Häufigkeit wie in der Nahe und seltener als in den anderen Gewässern dieser Gruppe auf.

Der rechtsseitig der Nahe zulaufende **Wiesbach** (Messstelle unterhalb Gensingen 1991-1992 und 1994-2003 beprobt, insgesamt 89 Parameter) zeigte eine ausgeprägtere Belastung mit Industriechemikalien (6 von 54 Parametern dieser Stoffgruppe: drei CKW, zwei Komplexbildnern und Moschus-Keton) sowie den PBSM Diuron und Lindan (35 PBSM-Parameter untersucht). Dabei ergab sich eine zeitlich weit zurückliegende QN-Überschreitung (Lindan, 1991).

Beim **Guldenbach und Zuläufen** wurden zwei PBSM-Parameter und 43 Industriechemikalien untersucht. 50%-Quoten ergaben sich für sechs Industriechemikalien (zwei CKW, zwei Komplexbildner und beide Nitromoschus-Verbindungen). Die Nachweisquote ist mit 13 Prozent wegen der niedrigen Anzahl untersuchter Parameter vergleichsweise hoch.

Bei den übrigen Gewässern wurde i.d.R. von den Industriechemikalien nur gelegentlich Trichlormethan (**Isenach/Altrheinkanal, Aar, Gelbach, Dörsbach, Mühlbach**) bzw. 1,1,1-Trichlorethan (**Erbach**) gefunden. In **Appelbach, Alsenz, Glan sowie Lauter (Glan)** traten dagegen CKW, Komplexbildner und Moschus-Keton in wechselnder Zahl mit 50%-Quote auf, in **Kyll** (zwei) und **Sauer** (drei) Komplexbildner. Insgesamt waren dies acht Industriechemikalien (Trichlormethan, 1,1,1-Trichlorethan, Trichlorethen und Tetrachlorethen, die drei Komplexbildner und Moschus-Keton).

Von den PBSM, die nur in einem Teil dieser Gewässer untersucht wurden, waren in der **Wies-Lauter** Atrazin und Desethylatrazin, in **Seegraben und Ahr** Simazin, im **Schwarzbach** Atrazin, in der **Wied** Simazin und Atrazin, in der **Kyll** Atrazin, Desethylatrazin und Simazin, in der **Lieser** Diuron, Isoproturon, Atrazin, Desethylatrazin sowie Simazin und in der **Sauer** Mecoprop, MCPA, Diuron, Isoproturon, Atrazin, Desethylatrazin und Simazin mit 50%-Quote nachweisbar, also insgesamt die sieben PBSM, die zusammen in der Sauer nachgewiesen wurden.

**Fazit:** Die Zusammenfassung zeigt, dass die gefundenen Belastungen mit organischen Spurenstoffen in rheinland-pfälzischen Gewässern – soweit sie anhand entsprechender Zielwerte bewertet werden konnten – zumeist gering sind. Jedoch ist eine Vielzahl organischer Spurenstoffe regelmäßig nachweisbar, über deren Zusammenwirken wenig bekannt ist. In einer Reihe von Fällen erreichen bzw. überschreiten die gemessenen Konzentrationen bestehende Qualitätsziele.

Die Quellen für die Belastungen der Gewässer sind zumindest grundsätzlich bekannt: Einleitungen aus industriellen Kläranlagen (z. B. in den Rhein) und aus kommunalen Kläranlagen (z. B. Komplexbildner in kleineren Nebengewässern), Einträge aus der Landwirtschaft (z. B. PBSM in landwirtschaftlich genutzten Einzugsgebieten). In vielen Fällen müssten jedoch zur Ursachenaufklärung weitere detailliertere Untersuchungen erfolgen. Zudem müsste bei vielen Parametern überprüft werden, ob in früheren Jahren festgestellte Belastungen aktuell noch vorhanden sind. Mit dem neuen, operativen Messnetz zur Umsetzung der Wasserrahmenrichtlinie werden ausgewählte Spurenstoffe dort untersucht, wo bekannte Emittenten-Daten Belastungen erwarten lassen. PBSM-Einträge werden an ausgewählten Beispiel-Gewässern überprüft. Wo im Einzelfall weitere Schwerpunkte zu setzen sind, wird sich aus dann noch offenen Fragen ergeben.

## Literatur

Akkan/Flaig/Ballschmiter 2003: Z. Akkan/H. Flaig/K. Ballschmiter, Pflanzenbehandlungs- und Schädlingsbekämpfungsmittel in der Umwelt. Emissionen, Immissionen und ihre human- und ökotoxikologische Bewertung, [Erich Schmidt Verlag GmbH & Co.] Berlin

Bach/Huber/Frede 2000: M. Bach/A. Huber/H.-G. Frede, Schätzung der Einträge von Pflanzenschutzmitteln aus der Landwirtschaft in die Oberflächengewässer Deutschlands, Umweltbundesamt, Berichte 3/00, [Erich Schmidt Verlag GmbH & Co.] Berlin

BVL 2005: Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit (BVL), Braunschweig, G. Joermann, schriftl. Mitt. v. 13. und 19.7.2005

BWL 2004: Bundesamt für Landwirtschaft. Hauptabteilung Forschung und Beratung [Bern], Pflanzenschutzmittelverzeichnis 2004, [http://www.blw.admin.ch/pflanzenschutzverz/pb\\_home\\_d.html](http://www.blw.admin.ch/pflanzenschutzverz/pb_home_d.html)

EC 2004 (“Non-paper”): Draft Directive of the European Parliament and of the Council on environmental quality standards and emission controls in the field of water policy and amending Directive 2000/60/EC and 96/61/EC. Draft for consultation Non-paper, 7.6.2004, ver2

Fischer 1989: Heinz Fischer, Rheinland-Pfalz und Saarland. Eine geographische Landskunde, [Wissenschaftliche Buchgesellschaft] Darmstadt

IVA 2000: Industrieverband Agrar e.V. (Hrg.), Wirkstoffe in Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmitteln. Physikalisch-chemische und toxikologische Daten, 3. Neubearb. A., [BLV Verlagsgesellschaft mbH] München

Knepper 2002: Th. P. Knepper et al., Einträge synthetischer Komplexbildner in die Gewässer, Umweltbundesamt Texte 03/02, [Umweltbundesamt] Berlin

LfW 2004: Landesamt für Wasserwirtschaft Rheinland-Pfalz (Hrg.), Pflanzenschutzmittelwirkstoffe in der Selz. Bearbeiter: J. Sälzer, I. Ittel et al., Mainz

LUA RLP 2002: Landesuntersuchungsamt Rheinland-Pfalz, Jahresbericht 2002, Koblenz

LWBÜVO 2004: Landesgewässerbestandsaufnahme- und -zustandsüberwachungs-Verordnung. Vom 6. Oktober 2004, in: Gesetz- und Verordnungsblatt für das Land Rheinland-Pfalz G 3231, Mainz, 10. November 2004, Nr. 20, S. 465-498

MUF RLP 2000: Ministerium für Umwelt und Forsten Rheinland-Pfalz (Hrg.), Gütebericht 2000. Bearbeitet vom Landesamt für Wasserwirtschaft Rheinland-Pfalz, Mainz

MUF RLP 2004: Ministerium für Umwelt und Forsten Rheinland-Pfalz, Abteilung Wasserwirtschaft (Hrg.), Vorläufige Ergebnisse der Bestandsaufnahme der rheinland-pfälzischen Gewässer nach der Europäischen Wasserrahmenrichtlinie. Bericht des Ministeriums für Umwelt und Forsten, Mainz

MUF RLP 2005: Ministerium für Umwelt und Forsten Rheinland-Pfalz (Hrg.), Stand der Abwasserbeseitigung in Rheinland-Pfalz. Lagebericht 2004 gemäß Artikel 16 der EG-Richtlinie über die Behandlung von kommunalem Abwasser (91/271/EWG), Mainz

Perkow/Ploss 1993: Wirksubstanzen der Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmittel, 3.A., [Paul Parey] Berlin/Hamburg

Schmidt/Holzmann/Alisch 1999: H.-H. Schmidt/A. Holzmann/E. Alisch, Art und Menge der in der Bundesrepublik Deutschland abgegebenen und exportierten Wirkstoffe in Pflanzenschutzmitteln (1987-1997) – Ergebnisse aus dem Meldeverfahren nach §19 des Pflanzenschutzgesetzes. Berichte aus der Biologischen Bundesanstalt für Land- und Forstwirtschaft, Heft 49, [BBA] Braunschweig

Schmidt 2003: K. Schmidt, Ergebnisse der Meldungen für Pflanzenschutzmittel und Wirkstoffe nach §19 des Pflanzenschutzgesetzes für die Jahre 1999, 2000 und 2001 im Vergleich zu 1998, in: Nachrichtenbl. Deut. Pflanzenschutzd. 55, 2003, S. 121-133

Schmidt/Brauch 2003: C. K. Schmidt/H.-J. Brauch, Aminopolycarbonsäuren in der aquatischen Umwelt. Quellen, Vorkommen, Umweltverhalten, Toxizitäten und Beseitigung, [TZW] Karlsruhe

UBA 2005: Umweltbundesamt II 2.4 Klett/Irmer, Übersicht über chemische Qualitätsanforderungen an Oberflächengewässer, Stand 08.09.2005. [http://umweltbundesamt.de/wasser/themen/downloads/chem\\_q-anf\\_oberflaechengewaesser.pdf](http://umweltbundesamt.de/wasser/themen/downloads/chem_q-anf_oberflaechengewaesser.pdf)

VVVWS 2005: Allgemeine Verwaltungsvorschrift zur Änderung der Verwaltungsvorschrift wassergefährdende Stoffe. Vom 27. Juli 2005, in: Bundesanzeiger, 57. Jhrg., Nr. 142a vom 30.7.2005

## Abkürzungen

|             |   |
|-------------|---|
| AA-EQS:     | annual average environmental quality standard entsprechend 2000/60/EWG                |
| a.:         | am  |
| Abb.:       | Abbildung   |
| Anl.:       | Anlage  |
| Anw. Verb.: | Anwendungsverbot  |
| Anz.:       | Anzahl  |
| b.:         | bei   |
| BBA:        | Biologische Bundesanstalt für Land- und Forstwirtschaft, Braunschweig<br>(heute: BVL) |
| BFG:        | Bundesanstalt für Gewässerkunde (Koblenz)   |
| BG:         | Bestimmungsgrenze   |
| Bhf.:       | Bahnhof   |
| BVL:        | Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit, Braunschweig              |
| bzw.:       | beziehungsweise   |
| CKW:        | Chlorkohlenwasserstoffe   |
| d:          | dies (Tag)  |
| E:          | Einwohner   |
| EC:         | European Commission   |
| EPA:        | Environmental Protection Agency   |
| EU:         | Europäische Union   |
| EW:         | Einwohnerwert<br>(Vergleichswert für die in Abwässern enthaltenen Schmutzfrachten)    |
| EWG:        | Europäische Wirtschafts-Gemeinschaft  |
| EQS:        | sh. AA-EQS  |
| g:          | Gramm   |
| ggf.:       | gegebenenfalls  |
| ha:         | Hektar  |
| HKW:        | Halogenierte Kohlenwasserstoffe   |
| i.d.R.:     | in der Regel  |
| KA:         | Kläranlage  |
| kg:         | Kilogramm   |
| km:         | Kilometer   |
| Konz.:      | Konzentration   |
| KW:         | Kohlenwasserstoff(e)  |
| l:          | Liter   |
| LAWA:       | Bund/Länder-Arbeitsgemeinschaft Wasser  |

|              |   |
|--------------|---|
| LUWG:        | Landesamt für Umwelt, Wasserwirtschaft und Gewerbeaufsicht Rheinland-Pfalz  |
| LWBÜVO:      | Landesgewässerbestandsaufnahme- und -zustandsüberwachungs-<br>Verordnung [des Landes Rheinland-Pfalz] vom 6. Oktober 2004 |
| Max:         | Maximum   |
| Mdg.:        | Mündung   |
| Min:         | Minimum   |
| mind.:       | mindestens  |
| MQ:          | Mittlerer jährlicher Abfluss  |
| µg:          | Mikrogramm  |
| ng:          | Nanogramm   |
| nn:          | nicht nachweisbar oberhalb der Bestimmungsgrenze  |
| nördl.:      | nördlich  |
| o.a.:        | oben angeführt  |
| ob.:         | oberhalb  |
| östl.:       | östlich   |
| OWK:         | Oberflächenwasserkörper   |
| PAK:         | Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe  |
| PBSM:        | Pflanzenbehandlungs- und Schädlingsbekämpfungsmittel  |
| PflSchAnwVO: | Pflanzenschutz-Anwendungsverordnung   |
| QN:          | Qualitätsnorm   |
| resp.:       | respektive  |
| RhIPf:       | Rheinland-Pfalz   |
| sh.:         | siehe   |
| Tab.:        | Tabelle   |
| Übers.:      | Übersicht   |
| unt.:        | unterhalb   |
| unterh.:     | unterhalb   |
| vgl.:        | vergleiche  |
| VO:          | Verordnung  |
| VVWWS:       | Verwaltungsvorschrift wassergefährdende Stoffe  |
| WRRL:        | Wasserrahmenrichtlinie  |
| ZV:          | Zielvorgabe   |
| zugel.:      | zugelassen  |
| Zus.:        | Zusammenstellung  |
| zzgl.:       | zuzüglich   |