

Bachelor-Thesis

Untersuchung des Rheines auf Süßstoffe,
Korrosionsschutzmittel und Pflanzenschutzmittel
mittels HPLC/MS im Rahmen des Projektes
„Rheines Wasser“

von

Silvan Halmosi

Bio- und Prozesstechnologie

Prüfer

Erster Prüfer: Prof. Dr. Andreas Fath - HFU

Zweiter Prüfer: Dr. Matthias Ruff - Eawag

Teil 3

6.0 Diskussion

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse hinsichtlich ihrer Bewertbarkeit und Aussagekraft diskutiert.

6.1 Probeentnahme

Die Probenentnahme erfolgte wie in Kapitel 4.1 beschrieben von einem Beiboot aus.

Diese punktuelle Entnahme der Gewässerproben stellt eine Stichprobe dar. Diese Stichproben entlang des Rheins liefern allerdings keine repräsentativen Werte. So könnte beispielsweise die Probeentnahme direkt neben der Einleitstelle einer Kläranlage oder eines Industriebetriebs stattfinden. Diese würde die Ergebnisse erheblich verfälschen.

Eine optimale Probenentnahme würde eine über den ganzen Querschnitt entnommene Mischprobe darstellen. In der RÜS bei Weil am Rhein werden beispielsweise zeitproportionale 24 Stunden Mischproben über den kompletten Rheinquerschnitt entnommen.

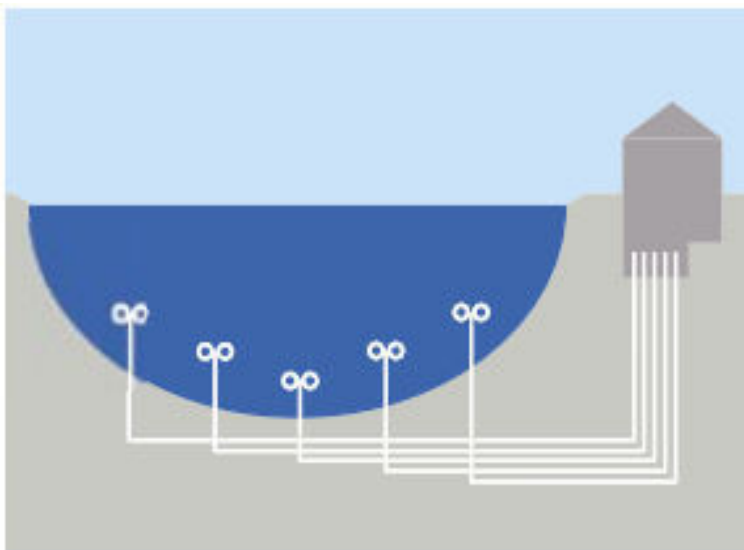


Abbildung 19: Querschnittsprobeentnahme bei Weil am Rhein (Entnommen aus dem Fachartikel "20 Jahre Rheinüberwachung" des Eawag [7])

6.2 Niederschlagsmenge

Das Wetter bzw. die Niederschlagsmenge an Regen kann die Ergebnisse maßgeblich beeinflussen. Bei erhöhtem Niederschlag werden die Substanzen im Rhein durch die zusätzliche Menge an Wasser verdünnt und können somit sogar unter die Nachweisgrenze sinken. Allerdings können die Werte auch erhöht werden. Biozide in Siedlungsgebieten werden durch Regen ausgewaschen und gelangen nur so in die Umwelt. Zudem kann bei starkem Regenguss mit einer überdurchschnittlichen Niederschlagsmenge die Kläranlagen und deren Regenüberlaufbecken nicht mehr das gesamte ankommende Wasser bewältigen und daher wird dieses direkt in den Rhein bzw. einen seiner Nebenflüsse geleitet. Substanzen die normalerweise in der Kläranlage ganz oder zum Teil abgebaut würden gelangen so in erhöhten Konzentrationen in den Rhein und die Umwelt.

Die Daten der RÜS Weil am Rhein zeigen für den Zeitraum der Rheindurchschwimmungen (ca. 05-07 August 2014 – rot markierter Bereich in Abb.20) einen erhöhten Durchfluss von ca. 2000 m³/s.

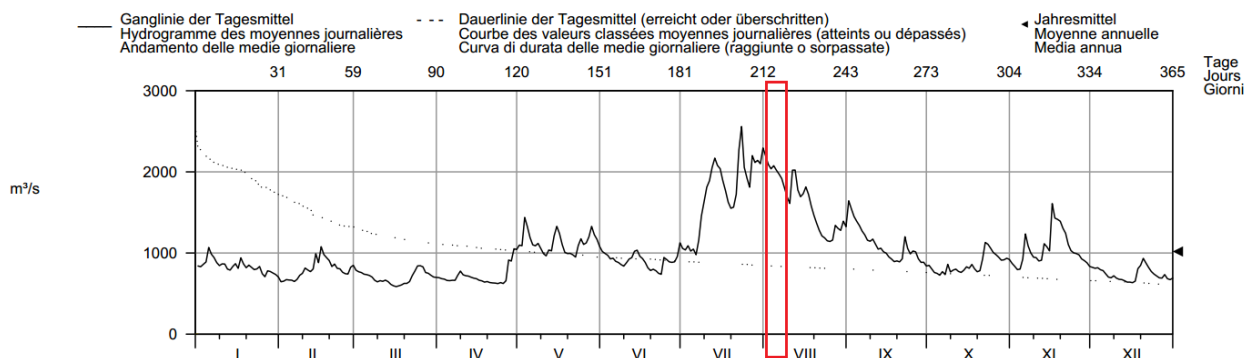


Abbildung 20: Durchflussmenge des Rhein an der RÜS Weil am Rhein in m³/s im Jahr 2014 (Entnommen und bearbeitet aus: http://www.hydrodaten.admin.ch/lhg/sdi/jahrestabellen/2289Q_14.pdf ; Stand: 04.02.2015 [58])

6.3 Vergleich mit den Daten der RÜS Basel/Weil am Rhein

Der Vergleich mit den Daten der RÜS soll Aufschluss über die Genauigkeit der Ergebnisse liefern. Dazu werden die Daten von drei Tagen 05, 06 und 07 August verglichen. Herr Dr. Prof. Fath durchschwamm den Rhein bei Basel am 07 August.

Substanz	05-August-2014			06-August-2014			07-August-2014		
	Werte in ng/L			Werte in ng/L			Werte in ng/L		
	RÜS	Eigene	Abw. / %	RÜS	Eigene	Abw. / %	RÜS	Eigene	Abw. / %
5-Methyl-Benzotriazol	53	52	2	56	60	6,6	70	55	21
Acesulfam	330	240	27	361	240	33,5	398	250	37
Atrazin	<5	2		<5	2		<5	3	
Bentazon	<10	-		<10	-		<10	-	
Benzotriazol	116	91	22	127	110	13,4	143	110	23
Carbendazim	3	3		4	-		3	3	
Diuron	<5	5		<5	4		<5	4	
Isoproturon	<1	1		<1	1		<1	1	
MCPA	<5	4		<5	3		<5	3	
Mecoprop	6	4		5	6		7	6	
Metolachlor	3	2		2	3		3	3	
Sucralose	49	56	13	55	69	20,3	43	70	39
Terbuthylazin	4	3		3	5		4	5	
Terbutryn (+Prometryn)	<2	-		<2	-		<2	-	

Tabelle 5: Vergleich der Konzentrationen von der RÜS Weil am Rhein mit den eigenen Proben und deren Abweichung in Prozent voneinander (Daten von der RÜS Basel/Weil am Rhein)

Bei niedrigen Konzentrationen wurde auf eine Berechnung der Abweichung verzichtet, da bereits 1-2 ng/L Unterschied eine Abweichung von >50% bedeuten könnten und dies über das eigentliche Ergebnis hinwegtäuscht. Es zeigt sich, dass hinsichtlich der Probenentnahme und der Analytik die Messergebnisse nahezu identisch und damit sehr

gut sind. Für die Substanzen 2-4-Dichlorphoxyessigsäure, Benzoyllecgonin und Cyclamat liegen keine Daten aus der RÜS Weil am Rhein vor.

Messstation	Mainz ⁴⁹		Bad Honnef ⁵⁰		Dormagen-Stürzelberg ⁵¹		Bimmen / Lobith ⁵²	
Probenentnahmeort	Nierstein		Bad Hönningen		Köln-Riehl		Millingen am Rhein	
Datum der letzte Messung	01.bis 24-August2014		19-August-2014		18-August-2014		21-August-2014	
Konzentration	ng/L		c / ng/L		c / ng/L		c / ng/L	
Substanz	RÜS	Eigene	RÜS	Eigene	RÜS	Eigene	RÜS	Eigene
2-4-D	k.A.	1	< 25	2	< 25	4	< 25	3
Atrazin	k.A.	3	< 25	4	< 25	4	< 25	2
Bentazon	< 20	-	< 25	9	< 25	8	< 25	6
Diuron	< 30	5	< 25	6	< 25	8	< 25	7
Isoproturon	< 30	2	< 25	3	< 25	4	< 25	4
MCPA	< 20	3	< 25	2	< 25	5	< 25	4
Mecoprop	< 20	5	< 25	8	< 25	9	< 25	6
Metolachlor	k.A.	3	< 25	4	< 25	5	< 25	5
Terbutryn	k.A.	1	< 10	2	< 10	3	< 10	2
Terbuthylazin	k.A.	4	< 25	6	< 25	7	< 25	7

Tabelle 6: Vergleich der Konzentrationen von verschiedenen Messstationen mit den eigenen Proben (Entnommen aus: Bericht des LUWG [59], Websites des LANUV – mehrere Messstationen [60], [61], [62])

Bei dem Vergleich der Daten mit den 4 Überwachungsstationen wurde auf ein Berechnen der Abweichung verzichtet, da alle Substanzen sich unter dem LOQ der jeweiligen Messstation befinden. Somit ist klar, dass mit diesen Daten keine eindeutigen Schlüsse gezogen werden können

6.4 Vergleich der Daten

Bei mehreren Graphen (siehe Abb. 13 – 17) gibt es stärkere vereinzelte Anstiege der Konzentration bei Köln und Wesel. Acesulfam kann wie bereits genannt als Tracer eingesetzt werden. Er fungiert dabei als Tracer für gereinigtes Kläranlagenabwasser, da

die Substanz kaum bis gar nicht abgebaut wird. [29] Da es bei Acesulfam ebenso Anstiege der Konzentration bei diesen zwei Probenentnahmestellen gibt liegt die Vermutung nahe, dass die Entnahme der Proben in der Nähe einer Kläranlage erfolgte, wo sich bis zum Ort der Probenentnahme das gereinigte Abwasser noch nicht vollständig mit dem Rheinwasser vermischt hat.

Mehrere Substanzen haben den Höhepunkt ihrer Konzentrationen bei den Entnahmestellen um Köln, Köln-Riehl und Duisburg weisen danach ein Plateau auf. Zudem befindet sich der letzte Messpunkt oft deutlich unter den davor liegenden Werten.

Dies lässt sich mit folgender Hypothese erklären: Je länger der Rhein wird desto größer wird auch die Population und die landwirtschaftliche Nutzfläche, welche die Mikroverunreinigungen (MV) in den Rhein eintragen. Jedoch nimmt das Wasser des Rheins auch zu wodurch ein Verdünnungseffekt entsteht. Es wird jedoch angenommen, dass dieser nicht so stark ist, als dass er die ansteigenden Frachten an MV kompensieren würde. Es ist also ein Anstieg der Konzentrationen der Länge des Rheins nach zu erwarten. Köln ist einer der größten Städte, die direkt am Rhein liegen. Davor bringen bereits der Main und der Neckar eine große Menge Wasser und damit auch eine Menge an MV ein, da an Main und Neckar eine hohe Populationsdichte herrscht.

Der Rhein wird jedoch in seinem Verlauf immer breiter und immer mehr Wassermassen kommen hinzu. Durch diese enorme Wassermassen und Breite wird der Rhein nicht mehr vollständig horizontal durchmischt. Zudem hat es in den Etappen nach und um Köln stark geregnet.

Die letzte Probenentnahme bei dem Standort „Kanal“ befindet sich unmittelbar (<1km) vor der Einmündung in die Nordsee. Durch die Gezeiten wird dieses Wasser sehr stark mit Nordseewasser vermischt und dadurch stark verdünnt. Somit sinken die gemessenen Konzentrationen in diesem letzten Punkt bei mehreren Substanzen.

6.5 Aussage und Bewertung der Daten

Im Allgemeinen gibt es keine bekannten gesetzlichen Grenzwerte für die gemessenen Substanzen. Es gibt Umweltqualitätsnormen, Trinkwasserleitwerte, Trinkwassermaßnahmewerte, Werte bei denen international und Werte bei denen auf nationaler Ebene bei den Rheinüberwachungsstationen Alarm gegeben wird, MAC-EQS = maximal zulässige Akutkonzentrationen, AA-EQS = zulässige durchschnittliche Jahreskonzentrationen

on, RAC (Zulassungswert) und PNEC (Vorausgesagte Konzentration unter der die jeweilige Substanz keinen Schaden an Organismen oder Umwelt verursacht). Im Allgemeinen wird für Pestizide das willkürlich festgelegte Qualitätskriterium mit einem Wert von 0,1 µg/L, was 100 ng/L entspricht, herangezogen. Dieser Wert beachtet allerdings nicht die jeweilige Wirkweise der einzelnen Pestizide und steht daher auch in der Kritik. [5] Für Süßstoffe wurde keine Grenzwert oder Kriterium gefunden. Für die Substanzen der Benzotriazole gibt es ebenfalls keine gesetzlichen Grenzwerte. Auch sind sie im Messprogramm der meisten Rheinüberwachungsstationen nicht vorhanden. Von den untersuchten Pestiziden befand sich keine unter dem allgemeinen Grenzwert von 100 ng/L. Die nächsthöhere Konzentration eines Pestizides lag bei 19 ng/L (Carbendazim). Auch für die anderen genannten Grenzwerte kam es in keinem gemessenen Fall zu einer Überschreitung.

Alle Süßstoffe und die Benzotriazole lagen deutlich über diesem Wert. Der MAC-EQS-Wert von 120 µg/l und der AA-EQS-Wert von 30 µg/L für Benzotriazol werden jedoch trotzdem deutlich unterschritten. Der höchste gemessene Wert liegt bei 530 ng/L. Laut dem Bericht „Ergebnisse der Auswertungsberichte des IKSR“ der Bundesanstalt für Gewässerkunde liegt der Medianwert von Benzotriazol bei 0,5 µg/L. Auch Spitzenwerte von über 1 µg/L können vorkommen. [63] Da die Substanz hier nur mit einem halb so hohen Spitzenwert gemessen wurde, liegt vermutlich an der starken Verdünnung durch den anhaltenden Niederschlag während der Reise.

Die Süßstoffe liegen in der höchsten Konzentration vor. Acesulfam erreicht einen Spitzenwert von über 1,1 µg/L. Durch den geringen Abbau in der Kläranlage und auch im Rhein selbst kann er sich kontinuierlich anreichern.

Korrosionsschutzmittel und Süßstoffe werden kontinuierlich über Abwässer in den Rhein und die Umwelt abgegeben und unterliegen damit keinen so großen Schwankungen wie die Pestizide. Die gemessenen Konzentrationen können jedoch je nach Abfluss schwanken. Hat es längere Zeit nicht geregnet sinkt der Verdünnungseffekt und die gemessene Konzentration erhöht sich. Die eingebrachten Frachten jedoch sind über nahezu gleichbleibend wie an Abbildung 21 und 22 durch den linearen Anstieg hervor geht.

Acesulfam 2013



Fracht und kumulierte Fracht der 24 h Mischproben

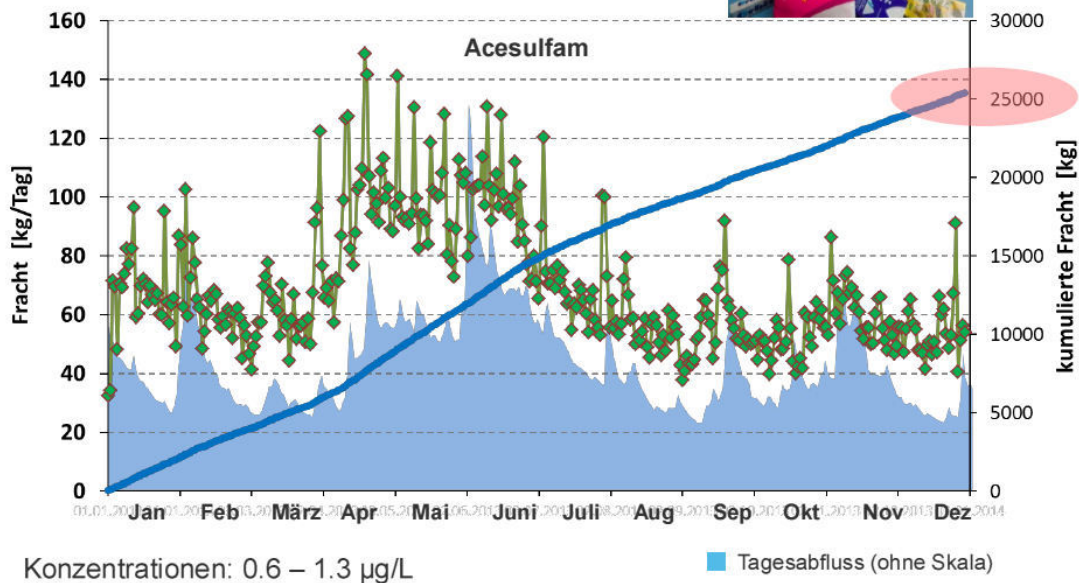


Abbildung 21: Fracht und kumulierte Fracht von 24h Mischproben über das ganze Jahr 2013 für Acesulfam (Quelle: Eawag, Zürich)

Benzotriazol 2013



Fracht und kumulierte Fracht der 24 h Mischproben

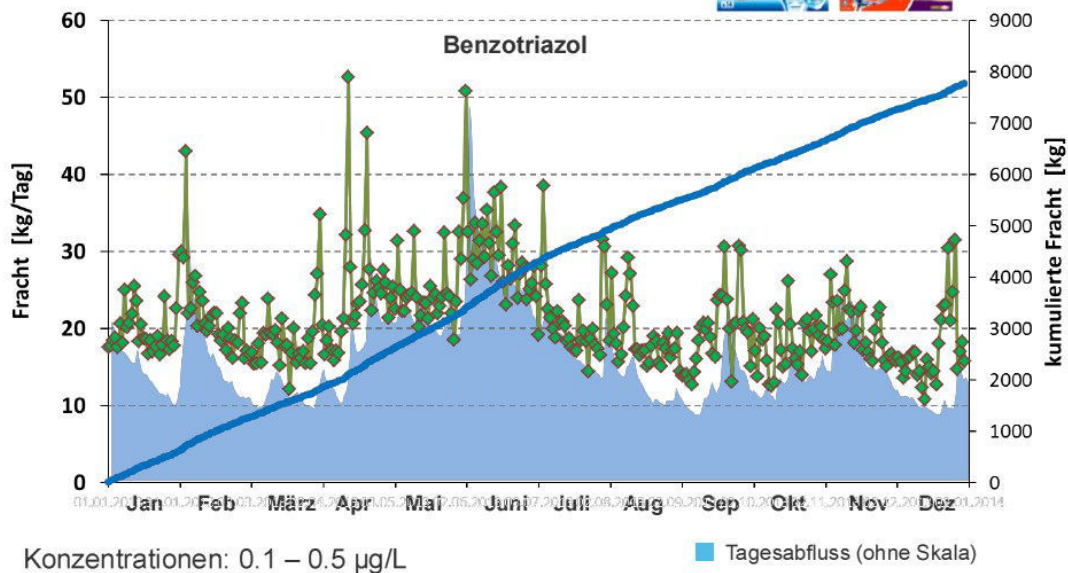


Abbildung 22: Fracht und kumulierte Fracht von 24h Mischproben über das ganze Jahr 2013 für Benzotriazol (Quelle: Eawag, Zürich)

Die Pflanzenschutzmittel werden saisonal eingebracht. Ihr Einsatz ist von mehreren Faktoren abhängig. Dem Wetter, dem Anbaubereich und dessen Topographie, der angebaute Pflanzenart und auch der Saison. Der wichtigste Punkt ist hierbei das Wetter. Pestizide gelangen durch Regenereignisse und die damit verbundenen Aus- und Abwaschungen in die Umwelt. Regnet es nicht können sie auch nicht mit dem Wasser abtransportiert werden. Dabei kommt es bei landwirtschaftlichem Nutzen zum Großteil während der Applikationsperiode der Pestizide zu Einträgen. Durch Abwaschungen gelangen sie in die losen Böden, wo sie nur sehr langsam abgebaut werden (siehe Beispiel Carbendazim 6 bis 12 Monate). Bei erneutem Regen werden die Substanzen dann aus dem Boden ausgewaschen.

Vor Regenereignissen sollte es somit nicht zu einer Ausbringung von Pestiziden kommen, da diese dann zum Großteil abgewaschen werden ohne ihre volle Wirkung zu erzielen. Im Weinbau beispielsweise werden nach Regenereignissen Herbizide eingesetzt, da der Niederschlag den Wachstum von Pilzen begünstigen kann. Die Werte der untersuchten Pestizide können daher über das ganze Jahr schwanken (siehe Beispiel Isoproturon Abb. 23).

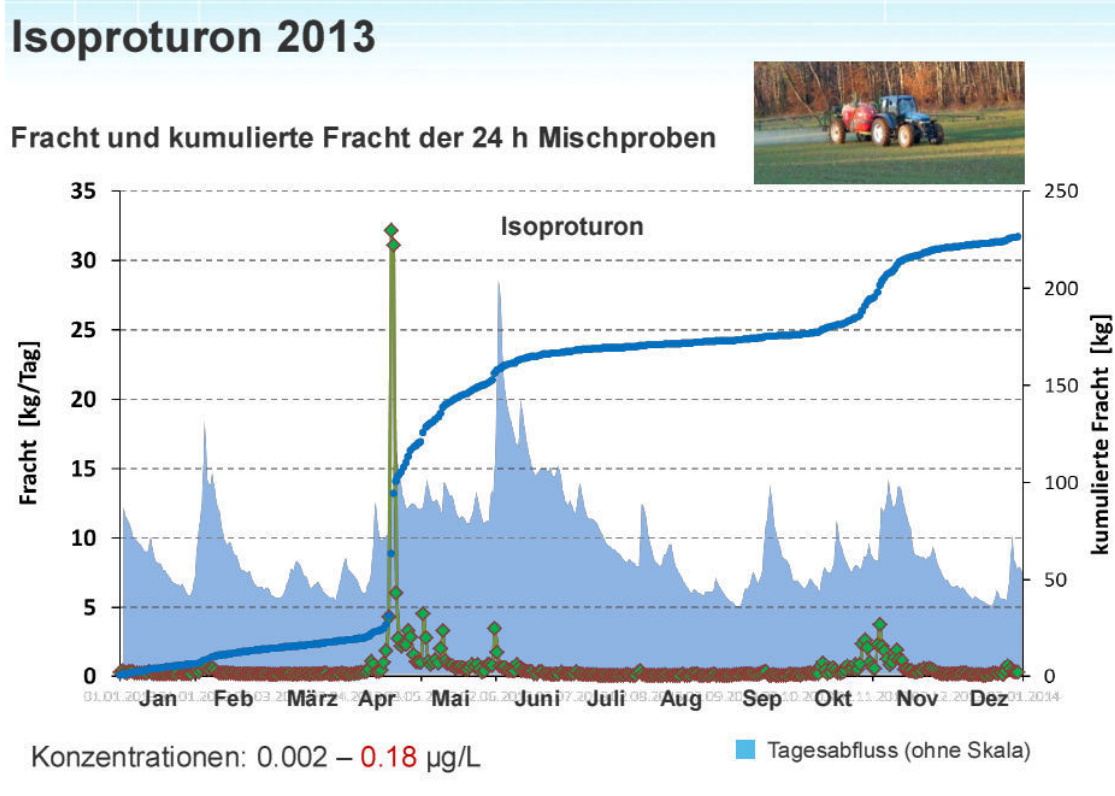


Abbildung 23: Fracht und kumulierte Fracht von 24h Mischproben über das ganze Jahr 2013 für Isoproturon (Quelle: Eawag, Zürich)

In Siedlungsbereichen dagegen kommt es zu einem kontinuierlichen Eintrag durch Auswaschungen, beispielsweise an Hausfassaden.

Der Eintrag von nicht landwirtschaftlichen Pflanzenschutzmitteln ist nicht zu vernachlässigen. Nach dem Artikel „Dynamik von Biozid- und Pestizideinträgen“ von Irene Wittmer lag die Menge an Landwirtschaftlich eingesetzten Pflanzenschutzmitteln im Jahr 2007 bei 1300 t und die aus Siedlungsbereichen bei 2000 t. [64]. Da die Böden in Siedlungsgebieten oft versiegelt sind können sie dort nicht einsickern sondern fließen mit dem Abwasser in die Kanalisation. [5]

Jeder Landwirt in Deutschland muss nach §23 des Pflanzenschutzgesetzes über einen Sachkundenachweis verfügen. Das bedeutet, er muss Anwendung von Pflanzenschutzmitteln bestimmungsgemäß und sachgerecht durchführen können. So soll vermieden werden, dass es zu einer falschen Anwendung kommt (Beispielsweise Austragung von Pestiziden vor einem Regenereignis) und somit zu keiner unnötigen Belastung der Umwelt.

Alle gemessenen Stoffe sind unten den vorgegebenen Grenzwerten. Nichts desto trotz ist der Rhein laut dem Bewertungskriterien der IKSR zum großen Teil in einem „nicht guten“ Zustand (siehe Abb. 24). Dies liegt vor allem daran, dass viele Stoffe in erhöhter Konzentration im Rhein vorhanden sind, dies aber vermeidbar ist.

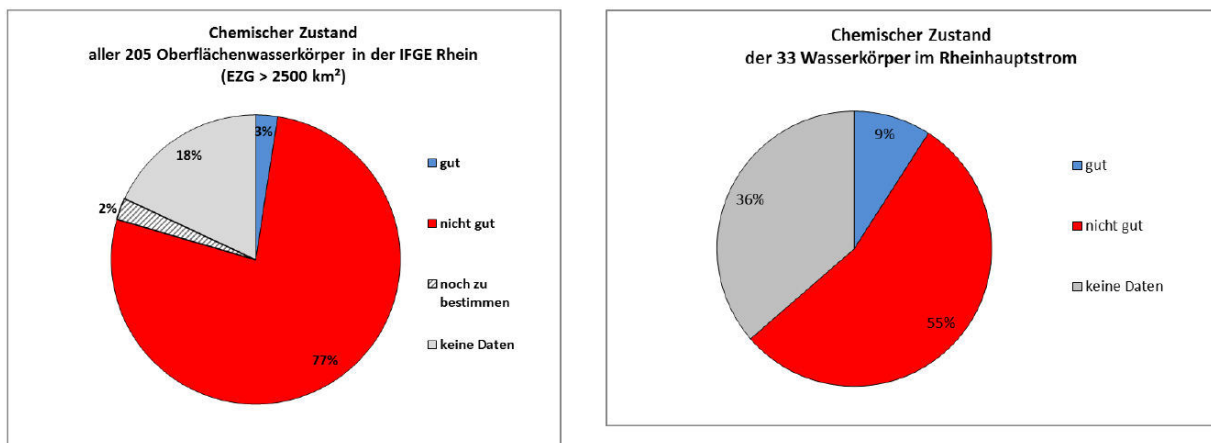


Abbildung 24: Aktueller chemischer Zustand (Aus den Jahren 2012/2013) aller Oberflächengewässer in der IFGE mit einem EZG von über 2500km² auf der linken Seite und der chemische Zustand der 33 Wasserkörper des Rheinhauptstromes auf der Rechten (Entnommen aus: Entwurf: 2. International koordinierter Bewirtschaftungsplan für die internationale Flussgebietseinheit Rhein [65])

Der Umwelteinfluss von Süßstoffen ist noch nicht vollständig erforscht. Benzotriazole sind als toxisch für aquatische Lebensformen eingestuft. [38] Die Konzentrationen sind

zwar, mit den Pestiziden verglichen, recht hoch allerdings gelten sie auch als weniger toxisch. [38] Pestizide sind aufgrund ihrer toxologischen und hemmenden Wirkung gegenüber Schädlingen und Pflanzen auch in der Lage Wasserorganismen zu schädigen. Es kann zu hohen Konzentrationsspitzen in den Messungen kommen (Bsp. siehe Abb. 23 Spitzenwert von Isoproturon nach einem Regenereignis), welche jedoch nur durch tägliche Messungen aufgedeckt werden können. In Bächen und mittelgroßen Nebenflüssen des Rheins können die Pestizide dann in solch einem Fall in mehreren µg/L gemessen werden. [5]

Beispielsweise und provisorische Berechnung einer Fracht bei Basel, für die drei genauer betrachteten Substanzen Acesulfam, Benzotriazol und Carbendazim. Dabei wird erst der Durchfluss von m³ in Liter umgerechnet (1917 m³/s am 07 August 2014) und dieser dann mit 86400 s/d multipliziert um auf die Liter pro Tag zu kommen. Dann wird dieses Ergebnis mal der Konzentration der Proben genommen (Bereits umgerechnet in kg/L)

Substanz	Durchfluss * 86400	Liter pro Tag	Konz. in kg/L	Kg pro Tag
Acesulfam	1,917*10 ⁶ L/s *	1656288 *10 ⁵	2,5 * 10 ⁻¹⁰	41,41
Benzotriazol			1,1 * 10 ⁻¹⁰	18,22
Carbendazim			3,0 * 10 ⁻¹²	0,5

Es ergäben sich für Acesulfam eine Menge von 41,41 kg pro Tag, was mehr als 15 Tonnen Süßstoff pro Jahr entsprechen würde. Benzotriazol fließt 18,22 kg pro Tag an Basel vorbei was einer Jahresfracht von 6,65 t entspräche. Nähme man das 5-Methyl-Benzotriazol noch hinzu, ergäbe sich ca. 9,98 Tonnen Fracht. Für Carbendazim ergibt sich eine Fracht von 0,5 kg pro Tag was eine Jahresfracht von 182 kg darstellen würde. Diese Daten sind nur Anhand von Stichproben berechnet worden und dienen nur der beispielhaften Veranschaulichung.

Vergleicht man die Daten aus Abb. 21 und 22 mit den hier errechneten Werten zeigt sich, dass die jährliche Fracht von Acesulfam ca. 25 t und die von Benzotriazol 8 t beträgt. Werden die jährlichen Frachten mit den Konzentrationen der RÜS (siehe Tabelle 5) berechnet, kommt man auf 24 t für Acesulfam und ca. 8,5 t Benzotriazol. Diese Werte liegen sehr nahe an denen der Abbildungen 21 und 22.

7.0 Ausblick

Um in Zukunft den Eintrag von Substanzen, welche einen Einfluss auf die Umwelt haben zu verringern, ist eine Aufklärung im öffentlichen und landwirtschaftlichen Sektor unabdingbar. Schon jetzt befinden wir uns auf einem guten Weg dahin. Alle Landwirte, die Pflanzenschutzmittel benutzen, sind vom Bundesministerium für Ernährung und Landwirtschaft gesetzlich dazu verpflichtet an Weiterbildungen zum Thema Anwendung, Lagerung und Umweltschutz für Pflanzenschutzmittel teilzunehmen. Dabei ist vor allem der verantwortungsbewusste Umgang mit Pflanzenschutzmitteln wichtig. Die Schulungen enthalten Tipps und Ratschläge, wann der ideale Zeitpunkt für welche Art von Wirkstoff ist. Zudem soll auf bewährte kulturtechnische Maßnahmen zurück gegriffen werden. Das Pestizid soll nicht den ersten sondern den letzten Weg darstellen. Durch diese Weiterbildung können unnötige Austragungen vermieden werden. [66]

Durch Information der Öffentlichkeit soll diese für den Umweltschutz sensibilisiert werden. Es muss gezeigt werden, dass etwas bewegt werden kann und zwar von jedem Einzelnen. Durch Projekte wie „Rheines-Wasser“ wird vielen Menschen erst bewusst wer der Hauptverursacher ist. Durch diese Aufklärung soll ein Umdenken stattfinden.

Durch die Arbeit der IKSR sind in den Jahren 1986-2000 viele punktuell eingeleitete Schadstoffe um 70-100% zurück gegangen. Dies ist vor allem der Aufklärung zu verdanken. So wurden beispielsweise u.a. Empfehlungen an Betriebe für Störfälle und Anlagensicherheit umgesetzt, um Unfälle mit umwelttoxologischen Stoffen zu vermeiden. [67]

Ein weiterer Ausblick auf einer Verbesserung ist die 4. Reinigungsstufe von kommunalen Kläranlagen. Dabei wird an die drei üblichen Stufen (Physikalische –Rechen/Gitter, Biologische – Belebtschlamm und Chemische – Flockung und Fällung) eine vierte Stufe angebracht. Diese kann auf mehrere Arten erfolgen, die häufigsten sind aber die Verwendung von granulierter- oder Pulveraktivkohle oder der Ozonierung. Durch diese Stufe können viele Mikroverunreinigungen entweder durch Aktivkohle adsorbiert und dann verbrannt werden oder durch Reaktion mit Ozon oxidiert und damit umgewandelt werden. Diese MV würden die ersten drei Stufen ungehindert passieren. In der Schweiz sind bereits Kläranlagen mit vier Reinigungsstufen aktiv und es sollen die größten 100 Kläranlagen aufgerüstet werden. [68] Da in Deutschland auch der Steuerzahle mit investieren muss und dadurch Zusatzkosten entstehen, hat sich das Verfahren noch nicht vollständig durchgesetzt. Weiterhin ist es Sinnvoll neue Methoden zu entwickeln um die

Substanzen zu eliminieren. Neben photolytischen Methoden könnten auch elektrolytische Methoden zum Einsatz kommen.

8.0 Zusammenfassung

Ziel der einmonatigen Reise durch den Rhein von Herr Dr. Prof. Fath war neben der Beprobung auch eine umfassende Analyse, der dort enthaltenen Substanzen. Mit allen gemessenen Parametern und Verunreinigungen lässt sich so eine grobe Einschätzung über die Beschaffenheit des Rheins machen, welche dann der Öffentlichkeit präsentiert werden kann. Nach einem schweren Chemieunfall am Rhein im Jahr 1986 wurde die RÜS Weil am Rhein gegründet. Ihre Aufgabe ist die Überwachung des Rheins und die Aufzeichnung der erhaltenen Daten um etwaige Trends festzustellen.

Die im Rhein untersuchten Substanzklassen und die, die bearbeitet wurden waren: Pestizide/Biozide, Korrosionsschutzmittel und Süßstoffe. In der Arbeit eines Kommilitonen wurden verschiedenen Pharmazeutika behandelt.

Pestizide und Biozide gelangen über zwei Arten in den Rhein und die Umwelt. Direkt und indirekt. Indirekt führt der Weg durch die Kanalisation über die Kläranlage in den Rhein, wobei die Substanzen zum Teil dort schon abgebaut werden können. Korrosionsschutzmittel gelangen durch Spülmaschinentabs in die Kläranlage und von dort in den Rhein. Die Süßstoffe gelangen fast ausschließlich durch die Ausscheidungen des Menschen in den Rhein. Es gibt mehrere gesetzliche Grundlagen auf europäischer und Landesebene die den Verbrauch und Umgang, sowie die Grenzwerte von Umweltgefährdenden Stoffen regeln. Der allgemeine Grenzwert für den Rhein liegt bei 0,1 µg/l. Der Rhein ist von seiner Quelle bis zu seiner Mündung in die Nordsee 1238,8km lang. In seinem Einzugsgebiet leben ca. 58 Millionen Menschen, wovon 20 Millionen ihr Trinkwasser aus dem Rhein beziehen.

Aus jeder Substanzklasse wurde eine Substanz ausgewählt, die genauer bearbeitet wurde. Die Substanz Carbendazim ist ein systemisches Fungizid. Seine toxologischen Eigenschaften wirken sich bei Tieren auf die Fortpflanzung aus und bewirken beim Menschen eine Störung der Mitose. Es müsste allerdings eine sehr große Menge der Substanz aufgenommen werden um eine ernsthafte Wirkung zu erzielen. Im Rhein selbst kann Carbendazim zu einem erhöhten Algenwachstum führen.

Benzotriazole sind Korrosionsschutzmittel, die nachweislich als schädlich und giftig für aquatische Lebensformen gelten. Sie sind auch noch verstärkt in der Nordsee nachweisbar, wohin sie hauptsächlich durch den Rhein gelangen. Zudem findet man sie in nahezu jedem europäischen Gewässer. Acesulfam-K ist einer der meist verwendeten Süßstoffe in unserer Gesellschaft. Für den Menschen gilt er als ungefährlich und wird auch nicht verstoffwechselt. Über die umwelttoxikologische Wirkung von Acesulfam-K und anderen Süßstoffen ist jedoch kaum etwas bekannt.

Während der Reise durch den Rhein wurden von einem Begleitboot aus 30 Proben entnommen und diese dann an dem schweizerischen Wasserforschungsinstitut, der Eawag in Zürich analysiert. Nach Filtration und Zugabe von ISTD-Mixen wurden die Proben vermessen. Für die Anreicherung wurde eine SPE benutzt. Anschließend kam es mittels einer HPLC zur spezifischen Auftrennung der verschiedenen Substanzen. Nach Ionisierung mittels ESI kamen die Substanzen dann in das MS mit Orbitrap. Anschließend wurden die so gewonnenen Daten ausgewertet und die Konzentrationen schlussendlich über den Entnahmeort aufgetragen. Der Vergleich mit mehreren Messstationen, insbesondere der RÜS Basel/Weil am Rhein zeigt, dass alle gemessenen Substanzen ein gutes Ergebnis liefern. Keine Substanz hat, für die angewendete Art der Probenentnahme und der Analyse, eine zu hohe Abweichung. Mehrere Substanzen weisen einen Höhepunkt der Konzentration bei Köln / Köln-Riehl auf. Da auch Acesulfam dort einen Hochpunkt hat und man diese Substanz als Tracer für Kläranlagenabwasser nutzen kann, wird vermutet, dass die dortige Probenentnahme nahe einem Kläranlageneinlauf stattfand. Keiner der Pestizid-Wirkstoffe hat einen der Grenzwert und Umweltnormen überschritten. Die am höchst konzentrierten Substanzen sind die, die kontinuierlich in den Rhein gelangen. Die Süßstoffe und Korrosionsschutzmittel. Die Pestizide dagegen werden Saisonal ausgebracht und unterliegen dabei mehreren Faktoren, wie Wetter, Saison und Art der Bepflanzung. Laut dem Entwurf des 2. Bewirtschaftungsplans der ISKR sind nur wenige Abschnitte des Rheins in einem „guten“ Zustand. Es gilt weiterhin das Ausbringen von Umwelttoxologischen Substanzen auf ein Minimum zu reduzieren. Dies kann durch gesetzliche Schulungen für Landwirte im Fall der Pestizide geschehen und durch Aufklärung im öffentlichen Sektor. So können die Konzentrationen verringert werden. Zudem zeigt sich, dass eine vierte Reinigungsstufe bei Kläranlagen mehrere umwelttoxologischen Substanzen abbauen kann. Weiterhin muss jedoch an neuen Methoden zur Eliminierung von MV gearbeitet werden.

9.0 Literaturverzeichnis

- [1] „IKSR,“ 25 November 2014. [Online]. Available: <http://www.iksr.org/index.php?id=12>. [Zugriff am 05 Januar 2015].
- [2] „Undine,“ Bmub, bfg, 2015. [Online]. Available: <http://undine.bafg.de/servlet/is/13870/>. [Zugriff am 04 Januar 2015].
- [3] „Undine,“ Bmub, bfg, 2015. [Online]. Available: <http://undine.bafg.de/servlet/is/20526/>. [Zugriff am 4 Januar 2015].
- [4] Hochschule Furtwangen University - HFU, „Rheines-Wasser,“ 2014. [Online]. Available: <http://www.rheines-wasser.eu/analytik/ergebnisse/>. [Zugriff am 2015 Januar 05].
- [5] N. Chèvre und B. Escher, „Welches Risiko stellen Pestizide für die Gewässer dar?,“ Eawag, Zürich, 2005.
- [6] Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz NRW, „Messwerte der Messstation Kleve-Bimmen,“ 2015. [Online]. Available: http://luadb.lids.nrw.de/LUA/gues/probe.php?messstellen_nr=000504&ersterAufruf=aktuelle+Werte&yAchse=Standard&hoehe=400&breite=724. [Zugriff am 11 März 2015].
- [7] H. Singer, M. Ruff, S. Ruppe, J. Mazacek, R. Dolf und C. Leu, „20 Jahre Rheinüberwachung - Erfolge und analytische Neuausrichtung in Weil am Rhein,“ Schweizerischer Verein des Gas- und Wasserfaches, Zürich, 2013.
- [8] M. Sebastian, „DoxCheck Flexikon,“ 12 Januar 2011. [Online]. Available: <http://flexikon.doccheck.com/de/Pestizid>. [Zugriff am 2015 Januar 14].
- [9] M. Dr. Kahle und I. Nöh, „Biozide in Gewässern, Eintragspfade und Informationen zur Belastungssituation und deren Auswirkungen,“ Umweltbundesamt, Dessau-Roßlau, 2009.
- [10] K. Fenner, H. Singer und C. Stamm, „Diffuse Einträge von Mikroverunreinigungen in Oberflächengewässer,“ Eawag, Bonn, 2010.
- [11] Internationale Kommission zum Schutz des Rheins (IKSR), „Bericht 183 - Auswertungsbericht Biozide und Korrosionsschutzmittel,“ Koblenz.
- [12] D. F. T. Lange, „Technologiezentrum Wasser,“ 2009. [Online]. Available: http://www.tzw.de/index.php?content_id=238. [Zugriff am 12 Januar 2015].
- [13] J. M. Kaub und N. Biebersrof, „Kläranlage Höxter 4. Reinigungsstufe zur Elimination von Mikroschadstoffen,“ TUTTAHS & MEYER Ingenieurgesellschaft mbH, Bochum, 2014.
- [14] „efsa - Europäische Behörde für Lebensmittelsicherheit,“ 22 Dezember 2014. [Online]. Available: <http://www.efsa.europa.eu/de/topics/topic/pesticides.htm>. [Zugriff am 2015 Januar 10].
- [15] „Handbuch - Pflanzenschutz-Kontrollprogramm,“ Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit, Braunschweig, 2014.
- [16] M. S. Müller, „Polar Organic Micro-pollutants in the River Rhine: Multi-compound Screening and Mass Flux Studien of Selected Substances,“ Berlin, 2011.
- [17] „Amt für Umwelt und Energie,“ Juli 2004. [Online]. Available: <http://www.aue.bs.ch/umweltanalytik/rheinueberwachungsstation-weil-am-rhein.html>. [Zugriff am 06 Januar 2015].
- [18] „Süßstoff-Verband,“ [Online]. Available: <http://www.suessstoff-verband.de/suessstoffe/>. [Zugriff am 12 Dezember 2014].
- [19] „Süßstoff-Verband,“ [Online]. Available: <http://www.suessstoff-verband.de/suessstoffe/verwendung/suesskraft-dosierung/>. [Zugriff am 23 Dezember 2014].

- [20] C. Fux, „Netdokter,“ 11 Juli 2013. [Online]. Available: <http://www.netdokter.de/magazin/in-der-suessstoff-falle/>. [Zugriff am 23 Dezemeber 2014].
- [21] „Deutsche Gesellschaft für Ernährung,“ 08 August 2007. [Online]. Available: <http://www.dge.de/presse/pm/suessstoffe-suess-und-sicher/>. [Zugriff am 10 Dezember 2014].
- [22] „Deutsche Diabetis-Stiftung,“ 12 Juli 2013. [Online]. Available: http://www.diabetes-risiko.de/dr_news_single.html?&no_cache=1&tx_ttnews%5Btt_news%5D=1552&cHash=dfe86841b147efb31ffb41f629a757da. [Zugriff am 2014 Dezember 20].
- [23] „Deutsche Gesellschaft für Ernährung,“ April 2007. [Online]. Available: <http://www.dge.de/wissenschaft/stellungnahmen/fachinformationen/suessstoffe-in-der-ernaehrung/>. [Zugriff am 18 Dezember 2014].
- [24] D. Mayer und F. Kemper, „A Sweet Surprise,“ in *Acesulfam-K*, New York, Marcel Dekker, 1991, pp. 1-7.
- [25] „Wikipedia,“ 08 Januar 2015. [Online]. Available: <http://de.wikipedia.org/wiki/Acesulfam>. [Zugriff am 20 Januar 2015].
- [26] „Zusatzstoffe-Online,“ 16 Dezember 2013. [Online]. Available: http://www.zusatzstoffe-online.de/zusatzstoffe/290.e950_acesulfam_k.html. [Zugriff am 22 Dezember 2014].
- [27] D. Dr. Reusch, A. Dr. Linkies, W. Dr. Reimann, O. E. Dr. Schweikert, K. E. Dr. Mack und W. Dr. Ebertz, „Verfahren zur Herstellung der nicht-toxischen Salze des 6-Methyl-3,4-dihydro-1,2,3-oxathiazin-4-on-2,2-dioxids“. Patent EP0218076 B1, 3 Januar 1986.
- [28] „Verordnung über die Zulassung von Zusatzstoffen zu Lebensmitteln zu technologischen Zwecken (Zusatzstoff-Zulassungsverordnung - ZZuV),“ Bundesministerium der Justiz und für Verbraucherschutz, Berlin, 1998.
- [29] I. J. Buerge, H.-R. Busher, M. Kahle, M. Müller und T. Poiger, „Ubiquitous Occurrence of the Artificial Sweetener Acesulfam in the Aquatic Environment; An Ideal Chemical Marker of Domestic Wastewater in Groundwater,“ *Plant Protection Chemistry*, Swiss Federal Research Station, Wädenswil, 2009.
- [30] P. Reuzel und C. van der Heijden, „Long-Term Oral Toxicity Study with Acesulfam-K in Beagles,“ in *Acesulfam-K*, New York, Marcel Dekker, 1991, pp. 71-87.
- [31] R. Beems, J. Newman, H. Til und D. Mayer, *Carcinogenicity Study with Acesulfam-K in Mice*, New York: Marcel Dekker, 1991, pp. 59-71.
- [32] E. Sinkeldam, C. Kuper, R. Beems, A. Newman und D. Mayer, „Combined Chronic Toxicity and Carcinogenicity Study with Acesulfam-K in Rats,“ in *Acesulfam-K*, New York, Marcel Dekker, 1991, pp. 43-59.
- [33] „Bundesinstitut für Risikobewertung,“ 1 Juli 2014. [Online]. Available: http://www.bfr.bund.de/cm/343/bewertung_von_suessstoffen.pdf. [Zugriff am 12 Januar 2015].
- [34] W. Weigand und M. Markert, „Acute Toxicity Studies of Acesulfam-K in Fish,“ in *Acesulfam-K*, New York, Marcel Dekker, 1991, pp. 163-167.
- [35] H. Wolschke, X. Zhiyong, A. Möler, R. Sturm und R. Ebinghaus, „Helmholz-Zentrum Geesthacht, Center for Materials and Coastal Research,“ Mai 2012. [Online]. Available: http://www.hzg.de/imperia/md/images/hzg/institut_fuer_kuestenforschung/poster_paces/be_gutachtung_mai_2012/kbc_wolschke_benzotriazole.pdf. [Zugriff am 13 Januar 2015].
- [36] D. Norbert und F. Chmelka, „Eis- aber nicht Schadstofffrei,“ *GERSTEL Aktuell*, Bremerhafen, 2012.
- [37] D. Norbert und F. Chmelka, „GERSTEL Aktuell,“ Dezember 2012. [Online]. Available: http://www.gerstel.de/pdf/GST_Aktuell_46_20-23.pdf. [Zugriff am 13 Januar 2015].

- [38] H. Wolschke, X. Zhiyong, M. Axel, S. Renate und E. Ralf, „Occurrence, distribution and fluxes of benzotriazoles along the German large river basins into the North Sea,“ Elsevier, Geesthacht, 2011.
- [39] „oekotoxzentrum.ch,“ Schweizerisches Zentrum für angewandte Ökotoxologie, 15 Dezember 2014. [Online]. Available: <http://www.oekotoxzentrum.ch/expertenservice/qualitaetskriterien/vorschlaege>. [Zugriff am 01 März 2015].
- [40] „U.S. Environmental Protection Agency,“ 05 August 2014. [Online]. Available: http://www.epa.gov/pesticides/about/index.htm#what_pesticide. [Zugriff am 15 Januar 2015].
- [41] „Absatz an Pflanzenschutzmitteln in der Bundesrepublik Deutschland - Ergebnisse der Meldungen gemäß § 64 Pflanzenschutzgesetz für das Jahr 2013,“ Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit, Braunschweig, 2014.
- [42] „Farm Chemicals International,“ 2014. [Online]. Available: <http://www.farmchemicalsinternational.com/crop-protection-database/#//product/detail/82980/>. [Zugriff am 15 Januar 2015].
- [43] T. Moser, „Auswirkungen des Fungizids Carbendazim auf Enchytraeidae (Annelida, Oligochaeta) in terrestrischen Modellökosystemen und im Freiland,“ Fachbereich Biologie und Informatik der Johann Wolfgang Goethe-Universität Frankfurt am Main, Frankfurt am Main, 2004.
- [44] „Auswertungsbericht - Biozide und Korrosionsschutzmittel,“ Internationale Kommission zum Schutz des Rheins, Koblenz, 2010.
- [45] C. W. Dr. Götz, R. Dr. Kase und J. Prof. Dr. Hollender, „Mikroverunreinigungen - Beurteilungskonzept für organische Spurenstoffe aus kommunalem Abwasser,“ Eawag, Dübendorf - Schweiz, 2010.
- [46] „Pflanzenschutzmittel-Wirkstoffe: ADI-Werte und gesundheitliche Trinkwasser-Leitwerte,“ Bund für Risikobewertung, 2013.
- [47] „oekotoxzentrum,“ Schweizerisches Zentrum für angewandte Ökotoxologie, 15 Dezember 2014. [Online]. Available: <http://www.oekotoxzentrum.ch/expertenservice/qualitaetskriterien/vorschlaege/index/>. [Zugriff am 5 März 2015].
- [48] P. Van den Brink, J. Hattink, F. Bransen, E. Van Donk und T. C. Brock, „Impact of the fungicide carbendazim in freshwater microcosms.2. Zooplankton, primary producers and final conclusions,“ Elsevier, 2000.
- [49] E. M. Rama, S. Bortolan, M. L. Viera, D. C. C. Geradin und E. G. Moreira, „Reproductive and possible hormonal effects of carbendazim,“ Elsevier Inc. , 2013.
- [50] M. Nakkai et al., „Acute and Long-term Effects of a Single Dose of the Fungicide Carbendazim (Methyl 2-Benzimidazole Carbamate) into the Male Reproductive System in the Rat,“ Journal of Andrology, 1992.
- [51] M. Dr. rer. nat. Roussev, „Der Fall "Carbendazim",“ Deutsche Lebensmittelrundscha, 2012.
- [52] „Bund für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit,“ 24 Juli 2014. [Online]. Available: http://www.bvl.bund.de/DE/04_Pflanzenschutzmittel/05_Fachmeldungen/2014/2014_07_24_Fa_AagranoUW2000.html?nn=1471850. [Zugriff am 15 Januar 2015].
- [53] „Bundesamt für Landwirtschaft BLW,“ 08 Januar 2015. [Online]. Available: <http://www.blw.admin.ch/psm/wirkstoffe/?lang=de&item=81>. [Zugriff am 15 Januar 2015].
- [54] „Planetorbitrap,“ Thermo Fisher Scientific, 2015. [Online]. Available: <http://planetorbitrap.com/q-exactive-plus#tab:schematic>. [Zugriff am 14 Januar 2015].

- [55] „Uni-Bielefeld,“ [Online]. Available: http://www.uni-bielefeld.de/chemie/analytik/ms/html/body_analysator.html. [Zugriff am 18 Januar 2015].
- [56] „Definitionen und Erläuterungen der Massenspektrometrie,“ Universität zu Köln - Institut für Organische Chemie, Köln, 2015.
- [57] M. Loos, H. Singer und C. Gerber, „enviPat,“ Eidgenössische Anstalt für Wasserversorgung, Abwasserreinigung und Gewässerschutz (Eawag), 2013. [Online]. Available: <http://www.envipat.eawag.ch/index.php>. [Zugriff am 11 März 2015].
- [58] Bundesamt für Umwelt - BAFU, „Provisorische Abflussdaten Rhein-Rekingen bei Basel,“ BAFU, 2014.
- [59] P. Diehl, „Gemessene Konzentrationen von verschiedenen Mikroverunreinigungen am Standort Mainz,“ Mainz, 2014.
- [60] Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz Nordrhein-Westfalen, „Messwerte der Messstation Bad Honnef,“ 2015. [Online]. Available: http://luadb.lids.nrw.de/LUA/gues/probe.php?messstellen_nr=000103&ersterAufruf=aktuelle+Werte&yAchse=Standard&hoehe=400&breite=724. [Zugriff am 01 März 2015].
- [61] Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz Nordrhein-Westfalen, „Messwerte der Messstation Dormagen-Stürzelberg,“ 2015. [Online]. Available: http://luadb.lids.nrw.de/LUA/gues/probe.php?messstellen_nr=000220&ersterAufruf=aktuelle+Werte&yAchse=Standard&hoehe=400&breite=724. [Zugriff am 01 März 2015].
- [62] Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz Nordrhein-Westfalen, „Messwerte der Messstation Kleve-Bimmen,“ 2015. [Online]. Available: http://luadb.lids.nrw.de/LUA/gues/probe.php?messstellen_nr=000504&ersterAufruf=aktuelle+Werte&yAchse=Standard&hoehe=400&breite=724. [Zugriff am 01 März 2015].
- [63] T. Ternes und M. Keller, „Ergebnisse der Auswertungsberichte der IKSR - Ausgangssituation und Befunde im Einzugsgebiet der FGG-Rhein,“ Bundesanstalt für Gewässerkunde, 2013.
- [64] I. Wittmer und M. Burkhart, „Dynamik von Biozid- und Pestizideinträgen,“ Eawag, Dübendorf, 2009.
- [65] Internationale Kommission zum Schutz des Rheins (IKSR), „Entwurf: 2. International koordinierter Bewirtschaftungsplan für die internationale Flussgebietseinheit Rhein,“ IKSR, 2013.
- [66] Bundesministerium für Ernährung, Landwirtschaft und Verbraucherschutz (BMELV), „Gute fachliche Praxis im Pflanzenschutz - Grundsätze für die Durchführung,“ BMELV, Referat 512, Bonn, 2010.
- [67] Internationale Kommission zum Schutz des Rheins, „IKSR,“ 22 November 2013. [Online]. Available: <http://www.iksr.org/index.php?id=165>. [Zugriff am 02 März 2015].
- [68] Hollinger, Ingenieurbüro Gujer AG, „Erste Ozonung auf einer kommunalen ARA in der Schweiz,“ Dübendorf, 2012.