



# 20 JAHRE RHEINÜBERWACHUNG

## ERFOLGE UND ANALYTISCHE NEUAUSRICHTUNG IN WEIL AM RHEIN

Die Überwachungsstationen des Rheins haben die Aufgabe, Trends in der Gewässerqualität aufzuzeigen und Fehleinleitungen aufzudecken. Zentrales Element der Überwachung an der Station in Weil ist eine umfangreiche tägliche Analytik auf organische Spurenstoffe. Mit Einführung der hochauflösenden Massenspektrometrie konnte die Analytik relevanter polarer Substanzen massiv ausgebaut werden. Gleichzeitig besteht künftig die Möglichkeit, unbekannte Substanzen aufzuspüren und zu identifizieren.

*Matthias Ruff; Heinz Singer, Eawag*

*Steffen Ruppe; Jan Mazacek; Reto Dolf, AUE (Amt für Umwelt und Energie) Basel-Stadt*

*Christian Leu, BAFU*

### RÉSUMÉ

#### 20 ANS DE SURVEILLANCE DU RHIN À WEIL-AM-RHEIN – SUCCÈS ET NOUVELLE ORIENTATION ANALYTIQUE

À l'automne de cette année, la station de surveillance internationale du Rhin à Weil-am-Rhein (SSR) fêtera ses 20 ans d'existence. La station fait partie du réseau de mesure de la Commission Internationale pour la Protection du Rhin (CIPR) qui coordonne les intérêts les plus divers des utilisateurs et protecteurs issus des états traversés par le Rhin. Les stations de surveillance se voient confier la mission de saisir les tendances à long terme en matière de qualité de l'eau, de démontrer l'atteinte des objectifs des mesures de protection des eaux et de détecter au plus tôt les substances étrangères dans le Rhin qui auraient été introduites par erreur. Pour se charger de ces fonctions d'avertissement, un échantillon quotidien doit être analysé quant aux substances organiques qu'il contient et être évalué avant l'après-midi. Eu égard aux impuretés organiques, les activités d'analyse de la SSR se concentrent de plus en plus sur des matières volatiles peu polaires grâce à l'utilisation de méthodes d'observation à chromatographie gazeuse. Avec l'introduction d'un spectromètre de masse haute résolution, associé à la chromatographie liquide dans le laboratoire de l'administration en charge de l'environnement et de l'énergie de la ville de Bâle, exploité par la SSR, des efforts ont été entrepris au

### BEDEUTUNG UND NUTZUNG DES RHEINS

Der Rhein gilt als einer der bedeutendsten Flüsse Europas. In seinem dicht besiedelten Einzugsgebiet leben 56 Millionen Menschen. Für sie sind Wasserqualität und deren Überwachung von grosser Bedeutung – mehr als 20 Millionen Menschen beziehen ihr tägliches Trinkwasser aus seinem Lauf [1]. Das Wasser und die Uferzonen bieten nicht nur zahlreichen heimischen Tier- und Pflanzenarten ein Habitat, sie werden auch als Erholungsraum intensiv genutzt. Im Gegensatz dazu gehört der 1230 km lange Strom, der zwischen der Nordsee und Basel auf einer Länge von 833 km schiffbar ist, zu den meistbefahrenen Binnenwasserstrassen weltweit. Auf dem Oberrhein zwischen Karlsruhe und Basel verkehren jährlich etwa 30 000 Schiffe mit einer transportierten Jahresfracht von knapp 28 Mio. Tonnen (Stand 2011) [2]. Zwischen dem Bodensee und Karlsruhe regulieren auf 360 km 21 Wasserkraftwerke den Ablauf und nutzen das Gefälle des Rheins zur Stromproduktion [3]. Hinzu kommt die Nutzung des Wassers zur Kühlung von Kraftwerken (78% der Wärmelastung des Rheins) und Industrieanlagen (22%) [4]. Neben diesen physikalischen Nutzungsbelastungen wird das gereinigte Abwasser unzähliger industrieller und kommunaler

\*Kontakt: [matthias.ruff@eawag.ch](mailto:matthias.ruff@eawag.ch)

Kläranlagen in den Rhein geleitet, was zu einem immensen Eintrag unterschiedlichster Stoffe anthropogenen Ursprungs führt. Der Anteil an gereinigtem, kommunalem Abwasser im Rhein bei Basel beträgt bei Niedrigwasser etwa 5% [5]. Etwas mehr als die Hälfte (53%) des Rheineinzugsgebietes wird landwirtschaftlich intensiv genutzt. Mit dem Regen können von behandelten Feldern organische Agrochemikalien wie Pflanzenschutzmittel und Veterinärpharmazeutika in den Rhein abgeschwemmt werden [1]. Der Rhein kennt keine Grenzen: Entlang seines Weges von der Quelle (Tomasee, 2345 m ü. M.) bis zur Mündung (Nordsee) durchfließt er zusammen mit seinen Zuflüssen sechs direkte Anrainerstaaten (CH, FL, A, D, F und NL; weitere Zuflüsse aus: L, B und I) mit unterschiedlichen Nutzungs- und Schutzinteressen.

## GESCHICHTE DER RHEINÜBERWACHUNG

Bereits im Jahre 1950 traten die Rheinuferstaaten Niederlande, Deutschland, Luxemburg, Frankreich und die Schweiz in Basel zusammen, um «über das Problem der Rheinwasserverschmutzung» [6] zu diskutieren. Im Jahre 1963 bekam die Internationale Kommission zum Schutz des Rheins (IKSR) in Bern eine völkerrechtliche Vertragsgrundlage. 1976 verpflichteten sich die Vertragsparteien im «Chemieübereinkommen» zum Betrieb von Messstationen sowie zum Aufbau von Messprogrammen und eines Warn- und Alarmsystems [6]. Nachdem sich Anfang der 80er-Jahre vor allem durch den Bau weiterer Kläranlagen die Wasserqualität des Rheins zwar stetig, aber dennoch relativ langsam verbesserte, führte der Brandunfall beim Chemiekonzern Sandoz im November 1986 zu einem Umdenken. Mit dem Löschwasser des Lagerbrandes in Schweizerhalle gelangten damals grosse Mengen Chemikalien in den Fluss [7]. Als Folge des Unfalls wurde elf Monate später auf Ministerebene das «Aktionsprogramm Rhein» mit folgenden Zielen beschlossen [8]:

- beschleunigte Reduzierung der ständigen Belastung aus direkten sowie aus diffusen Einleitungen<sup>1</sup> durch die Einführung definierter Einleitungskriterien
- Verringerung der störfallbedingten Gefährdung durch bauliche und technische Anpassungen in den Industriebetrieben und Kläranlagen
- Verbesserung der hydrologischen, biologischen und morphologischen Verhältnisse, um die verdrängte Flora und Fauna wieder anzusiedeln (Fernziel: Wiederansiedlung des Lachses)
- langfristige Sicherung des Flusswassers für die Trinkwassergewinnung

Gleichzeitig gab die Havarie auch den Anstoss zur Gründung der Internationalen Rheinüberwachungsstation Weil am Rhein bei Basel (RÜS), um die Wasserqualität im Hochrhein besser überwachen zu können. Die Station, die zu gleichen Teilen durch die Schweizer Eidgenossenschaft und das Land Baden-Württemberg finanziert wird, nahm vor 20 Jahren, im Mai 1993, den Messbetrieb auf. Die RÜS wird sowohl betrieblich als auch analytisch vom nahe gelegenen Labor des Amtes für Umwelt und Energie Basel-Stadt betreut. Für die Schweiz hat die Station einen hohen Stellenwert, da der Rhein mit 68% nicht nur einen Grossteil der

<sup>1</sup> Konkret wurde ein Liste aus 3 Nährstoffen, 8 Schwermetallen, 7 leichtflüchtigen Kohlenwasserstoffen (KW), 9 schwerflüchtigen KW und 20 Pestiziden definiert, deren punktförmige Einleitungen bis zum Jahr 2000 zwischen 30 und 100% reduziert oder sogar komplett eingestellt werden sollten.

Landesfläche, sondern auch die bevölkerungsstärksten Gebiete mit knapp 80% der Gesamtbevölkerung entwässert [5]. Das 20-jährige Jubiläum der RÜS wird nun zum Anlass genommen, um auf die bisherige Erfolgsgeschichte zurückzublicken und die neue analytische Ausrichtung zur Erfassung der aktuellen Herausforderungen zu präsentieren.

## AUFGABEN DER ÜBERWACHUNGSSTATIONEN - DER WARN- UND ALARMPAN

Die Rheinüberwachungsstationen erfüllen zwei Hauptaufgaben:

### 1. Trenderfassung

Die Beschreibung langfristiger Trends, insbesondere, um die Erreichung der Ziele des Aktionsprogramms im Bereich der Wasserqualität zu überprüfen



Fig. 1 Das Einzugsgebiet des 1230 km langen Rheins umfasst 200 000 km<sup>2</sup>. Eingezeichnet sind die 7 Rheinmessstationen, die im Überwachungsnetz der IKSR zusammengeschlossen sind. Die RÜS bei Basel betreibt im Flussbett des Rheins fünf Entnahmestellen mit je doppelsträngigen Leitungen (Kunststoff und Stahl) für die Analytik von Metallen, Nährstoffen und organischen Spurenstoffen  
Le bassin versant du Rhin, long de 1230 km, englobe 200 000 km<sup>2</sup>. Sont tracées les 7 stations de mesure sur le Rhin, regroupées dans le cadre du réseau de surveillance de la CIPR. La SSR près de Bâle exploite 5 points de prélèvements dans le lit du Rhin, avec des conduites bi-tubes (plastique et acier) pour l'analyse de métaux, substances nutritives et éléments traces organiques



## 2. Havarieüberwachung

Die rasche Erkennung kurzzeitiger Verunreinigungen, die beispielsweise durch Störfälle oder Fehleinleitungen im Rhein auftreten können, mit dem Ziel, Unterlieger und Trinkwasserwerke zeitnah im Rahmen des Warn- und Alarmplans (WAP) zu informieren und unbekannte Einleiter identifizieren zu können. Um diese Aufgabe wahrzunehmen, wird in Weil täglich eine Tagesmischprobe auf ein möglichst breites Stoffspektrum analysiert und bis zum Nachmittag ausgewertet. Dabei wird vor allem nach auffälligen (hochkonzentrierten) unbekanntem Substanzen gesucht (*Screening*), die im Rhein normalerweise nicht erwartet werden, weshalb diese Substanzen nicht mit dem Routine-Messprogramm erfasst werden können.

Die RÜS ist Teil des Überwachungsnetzes der IKSR, zu dem neben der Station in Weil weitere Rheinstationen in Karlsruhe, Worms, Mainz, Koblenz, Bad Honnef und Bimmen-Lobith gehören (*Fig. 1*). Aufseiten der Behörden wurden sieben internationale Hauptwarnzentralen entlang des Flusses definiert. Ziel des internationalen Warn- und Alarmplans ist es, plötzlich auftretende Befunde und Unregelmäßigkeiten in Form von Warnmeldungen, Informationen oder Suchanfragen weiterzuleiten, um den Behörden frühzeitige Abwehr-, Gegen- oder Aufklärungsmassnahmen zu ermöglichen [9]. Ausschlaggebend für eine internationale Alarmierung ist die Überschreitung von festgelegten Konzentrationsorientierungswerten für Verunreinigungen, die im Falle von Pflanzenschutzmitteln, Bioziden und Pharmazeutika bei 0,3 µg/l sowie für weitere organische Verunreinigungen bei 3 µg/l liegen. Beim Erreichen eines Schwellenwertes von 0,1 bzw 1 µg/l erfolgt eine Meldung auf regionaler Ebene.

## PROBENAHME AN DER RÜS

Für diesen Zweck wurden unterhalb der Palmrainbrücke (Rhein km 171,3), welche nördlich von Basel Weil am Rhein (D) mit Huningue (F) verbindet, fünf Entnahmestellen im mehr als 200 m breiten Flussbett verankert (*Fig. 1*). Die Station befindet sich im Staubereich eines Kraftwerks, das den Pegel für den Hafen von Basel reguliert. Da der Rhein an dieser Stelle aufgrund der laminaren Strömung nicht durchmischt ist, muss für eine repräsentative Probenentnahme das Querprofil beprobt werden. Der Vorteil darin ist, dass durch eine separate Messung der Einzelstränge eine grobe Herkunftsbestimmung eines Verursachers vorgenommen werden kann, da die einzelnen Entnahmestellen von konkreten Zuflüssen (es münden im Raum Basel die Birs, die Birsig und die Wiese in den Rhein), zwei Kläranlagenvorflutern und einer Kühlwasserleitung unterschiedlich beeinflusst werden. Mit einem kontinuierlichen Durchfluss von 15 m<sup>3</sup> pro Stunde führen von den fünf Entnahmestellen je zwei Leitungen aus Stahl bzw. Kunststoff zur Station auf der deutschen Uferseite. Die Leitungen werden in der Überwachungsstation getrennt zu fünf gekühlten Ereignisprobenehmern (Rückstellproben bis 11 Tage) geführt oder mengenproportional vereint zu den ebenfalls gekühlten und luftdicht abgeschlossenen Mischprobenehmern. Hier erfolgt die Probenahme zur Tagesmischprobe, indem ein Kolben im 6-Minuten-Takt Wasser in die Probenehmer zieht. Auch hier werden Rückstellmuster über einen Zeitraum von bis zu 31 Tagen gesammelt. Während der Hauptteil der anorganischen Analytik und die Metallanalytik aus Mischproben der Kunststoffleitungen erfolgen, werden die organischen Ana-

lyseparameter aus Mischproben der Stahlleitungen bestimmt. Schwebstoffproben werden mithilfe einer Durchflusszentrifuge gewonnen. Kontinuierliche Messungen werden im Hauptstrang (Flussmitte; 30% Wasseranteil) durchgeführt. Wird an der RÜS in der Tagesmischprobe eine Überschreitung festgestellt, kann zur Quellenabklärung das Querprofil durch die Analyse der fünf Ereignisprobenehmer gemessen werden.

## ERFASSUNG DER GEWÄSSERQUALITÄT AN DER RÜS

### SUMMENPARAMETER UND ANORGANISCHE STOFFE

Das umfangreiche Messprogramm ist mit den Vorgaben der IKSR abgestimmt. Wie die *Figur 2* verdeutlicht, wurde 2012 die chemische Zusammensetzung des Rheinwassers mit 476 Parametern aufgeteilt auf 40 verschiedene Analysenmethoden bestimmt. Daneben wird die Belastung von Schwebstoffen mit 120 Parametern erfasst; die Analytik der Schwebstoffphase wird in diesem Artikel jedoch nicht diskutiert. Die Qualität des Rheins wird durch kontinuierliche Online-Messungen von chemisch-physikalischen Parametern wie Temperatur, Leitfähigkeit, pH, Trübung und Sauerstoffgehalt als auch durch 14-tägige Messungen allgemeiner Summenparameter wie beispielsweise dem DOC (gelöster organischer Kohlenstoff), dem TOC (gesamter organischer Kohlenstoff), dem AOX (adsorbierbare organisch gebundene Halogene) und dem TN (Gesamt-Stickstoff) ermittelt. Des Weiteren werden die wichtigsten anorganischen Parameter wie Schwermetalle, Nährstoffe, Anionen und Kationen alle 14 Tage analysiert. Bei einem mittleren Abfluss von 1000 m<sup>3</sup>/s transportiert der Rhein pro Jahr etwa 60 000 t gelöste organische Kohlenstoffverbindungen (DOC) und 48 000 t Nährstoffe (Gesamt-Stickstoff und -Phosphor) bei Basel über die Grenze nach Deutschland (*Tab. 1*).

Die organischen und anorganischen Summenparameter weisen dabei eine kontinuierliche Abnahme der Frachten aus direkten sowie aus diffusen Einleitungen über die letzten 20 Jahre auf. Die im Aktionsplan Rhein formulierten Ziele und Massnahmen scheinen an der Station Weil damit zu greifen – wenn auch für manche Stoffe später als damals vorgesehen. So war Cadmium, dessen Eintrag in den Fluss gemäss den Vorgaben des Aktionsprogramms bis zum Jahr 2000 um 70–100% reduziert werden sollte [8], erst in den letzten Jahren in Weil nicht mehr nachweisbar (Bestimmungsgrenze 0,2 µg/l). Die Abnahme der Bleifracht kann mit dem Rückgang und dem abschliessenden Verbot bleihaltiger Antiklopfmittel im Jahr 2000 in Verbindung gebracht werden [10]. Der Rückgang der Nährstoffeinträge (Phosphor, Stickstoff und Ammonium) kann neben einer Reduktion des Eintrags aus diffusen Quellen auch auf den weiteren Ausbau des Kläranlagennetzwerks zurückgeführt werden. Während 1985 nur etwa 85% der Schweizer Bevölkerung an eine Kläranlage angeschlossen waren, wurden im Jahr 2005 bereits 97% des kommunalen Abwassers in einer Kläranlage zur weiteren Stickstoff- und Phosphor-Elimination behandelt [11].

### ORGANISCHE SPURENSTOFFE

Selbst bei niedrigen Konzentrationen können organische Spurenstoffe bereits negative Effekte auf Wasserorganismen auslösen. Deshalb kommt der Messung von organischen Substanzen im Rhein eine besondere Bedeutung zu. Aufgrund der Nachweisstärke und der Möglichkeit, nach unbekanntem Verbindungen zu suchen, eignen sich für die Detektion von organischen Spurenstoffen vor allem chromatografische Verfahren, die an

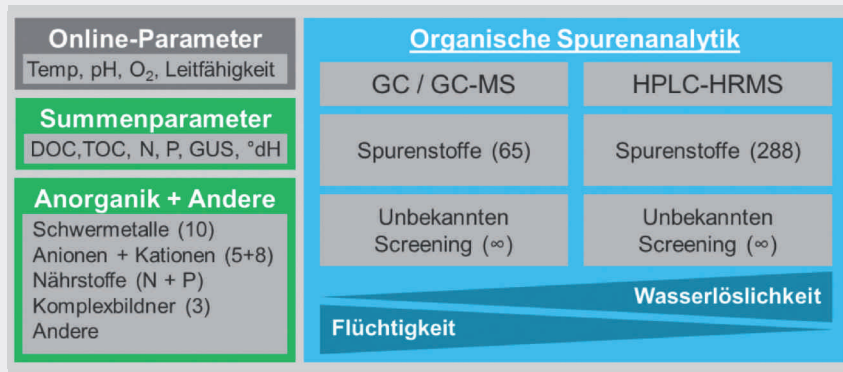


Fig. 2 Schematischer Überblick über die aktuelle Analytik der Wasserphase. Die in der Schwebstoffphase gemessenen 120 Parameter sind nicht aufgeführt. Die grau hinterlegten Online-Parameter werden kontinuierlich gemessen, blau hinterlegte Parameter werden täglich gemessen und ausgewertet (Trend- und Havarieüberwachung), grün hinterlegte Parameter werden 14-tägig bestimmt (langfristige Trendüberwachung). Bis zum Jahr 2009 wurden in der Wasserphase 259 Parameter aufgeteilt auf 29 verschiedene analytische Methoden bestimmt. Dabei wurde eine organische Jahresfracht von 62 t im Rhein erfasst (davon 55 t Komplexbildner). Im Jahr 2012 wurden 476 Parameter bei einer erfassten Jahresfracht von etwa 157 Tonnen (davon 57 t Komplexbildner) bestimmt

*Vue d'ensemble schématisée des outils d'analyse actuels de la phase aqueuse. Les 120 paramètres mesurés dans la phase de matières en suspension ne sont pas répertoriés. Les paramètres en ligne grisés sont mesurés en continu, les paramètres sur fond bleu sont mesurés et évalués tous les jours (surveillance des avaries et tendances), les paramètres sur fond vert sont définis tous les 14 jours (surveillance des tendances à long terme). Jusqu'en 2009, 259 paramètres répartis en 29 méthodes analytiques différentes étaient mesurés en phase aqueuse. Au cours de cette opération, une charge organique annuelle de 62 t a été enregistrée pour le Rhin (dont 55 t de complexants). En 2012, 476 paramètres ont été définis pour une charge annuelle enregistrée d'environ 157 tonnes (dont 57 t de complexants)*

Zeitspanne		1979	1984–1986	1995–1997	2005–2007	2010–2012
Abflussmittel	m <sup>3</sup> /s	1160	1040	1055	1035	1036
Meldungen RÜS <sup>1</sup>	Anz.			27/0	26/2	18/1
DOC	t/a	81 000	72 000	75 000	77 000	60 000
AOX	t/a			240	190	170
N (total)	t/a			61 000	53 000	47 000
P (total)	t/a	6300	4100	1800	1500	1100
Ammonium	t/a	2500	3100	2200	1900	1400
Cadmium	t/a			0,5	0,3	<0,1
Blei	t/a			4,6	2,5	2,4
Kupfer	t/a			110	41	35
Dichlormethan	t/a			2,4	1,8	1,0

<sup>1</sup> regionale Meldungen/internationale Meldungen

Tab. 1 Jahresfrachten ausgewählter Substanzen in Tonnen aus dem Messprogramm der RÜS.

Die Daten aus der Zeit vor Gründung der RÜS stammen von der früheren Messstation bei Village-Neuf, welche 1993 durch die heutige RÜS ersetzt wurde. Bei allen aufgeführten Parametern sind zumeist deutliche Rückgänge zu verzeichnen

*Charges annuelles de substances choisies en tonnes, issues du programme de mesure de la SSR.*

*Les données de l'époque de la création de la SSR viennent de la station de mesure précédente située près de Village-Neuf, qui fut remplacée en 1993 par l'actuelle station SSR. Concernant tous les paramètres présentés, l'on note généralement des baisses nettes*

die Massenspektrometrie gekoppelt sind. Wie Figur 2 verdeutlicht, müssen zur vollständigen Erfassung des gesamten Spektrums an organischen Substanzen zwei Verfahren eingesetzt werden: 1) die Gaschromatografie gekoppelt mit der

Massenspektrometrie (GC-MS) detektiert flüchtige und unpolare Substanzen und 2) die Flüssigchromatografie gekoppelt mit der Massenspektrometrie (LC-MS) lässt die Bestimmung von polaren und ionischen Substanzen zu.

Flüchtige und unpolare Spurenstoffe Herzstück der täglichen Trendüberwachung und des Warn- und Alarmplans bildete an der RÜS eine seit Inbetriebnahme der Station eingeführte GC-MS-Analytik. Für die gaschromatografische Messung müssen die Verbindungen durch Verdampfen in die Gasphase überführt werden. Damit lassen sich mit dieser Messtechnik lediglich flüchtige und thermisch stabile, zumeist unpolare Verbindungen der massenspektrometrischen Detektion zuführen. Mit dem GC-MS können diese organischen Verbindungen mit hoher Genauigkeit quantifiziert werden, weshalb sich die Technik hervorragend für die kontinuierliche Trendüberwachung des Rheins auf ausgewählte Spurenstoffe eignet. Daneben kann mit dieser Methodik auch ein Datenbank-Screening für unbekannte Substanzpeaks durchgeführt werden. Da Fehleinleitungen meist unangekündigt und unbemerkt stattfinden, ist dies die Methode der Wahl für eine zeitnahe Havarieüberwachung. Das Datenbank-Screening (NIST Spektrenbibliothek; *National Institute of Standards and Technology*) liefert unter standardisierten Bedingungen reproduzierbare Ergebnisse, die den Vergleich mit GC-MS-Resultaten anderer Rheinstationen zulassen. So können gegenseitige Suchanfragen zeitnah bearbeitet und verwertbare Konzentrationsabschätzungen von unbekanntem Verbindungen vorgenommen werden. Analytische Ansätze werden in einer Arbeitsgruppe regelmässig diskutiert, interne Ringversuche sorgen für eine hohe Qualität der Daten.

In Tabelle 1 ist die Summe der Anzahl der von Weil ausgehenden Meldungen im genannten Zeitraum aufgeführt. Während im Zeitraum 2005–2007 noch 28 Meldungen verschickt werden mussten, wovon zwei Ereignisse die internationale Alarmschwelle erreichten, wurden im Zeitraum 2008–2010 nur noch 19 Meldungen verzeichnet (davon ein internationaler Alarmwert). Eines der wichtigsten Ereignisse im 20-jährigen Bestehen der RÜS stellt die Detektion von Dimethylanilin im Rhein zwischen Januar und Februar 2006 dar. Damals gelangten 4,5 t der Industriechemikalien in den Rhein.

Figur 3 zeigt eine tagesaufgelöste Messreihe des Herbizids Atrazin, das als Bestandteil der täglichen Analytik von 1994–2012 bestimmt wurde. Das Pflanzenschutzmittel war Anfang der 90er-Jahre aufgrund der Gefährdung für das

Grundwasser stark in die Kritik geraten, worauf dessen Anwendung in Deutschland bereits 1991 verboten wurde. In der Schweiz wurde die Anwendung von Atrazin zwischen 1988 und 1993 mit zeitlichen (keine Herbstapplikation), örtlichen (Verbot im Karstgebiet) und mengenmäßigen (max. 1 kg/ha) Einschränkungen belegt. Damit ging die eingesetzte Atrazinnmenge zwischen 1986 und 2001 von jährlich 120 Tonnen auf ca. 40 Tonnen zurück [12]. Die Zulassung wurde dem Wirkstoff im Jahr 2008 entzogen, die Anwendung von Restbeständen war jedoch noch bis 2011 möglich. Bis zum Anwendungsverbot zeigten die täglich gemessenen Atrazinkonzentrationen im Rhein vor allem erhöhte Messwerte während Abflussereignissen in den Monaten Juni und Juli. Mit dem Regen wurde das Atrazin von den behandelten landwirtschaftlichen Nutzflächen in das Gewässer eingetragen. In regenreichen Jahren kam es im Rhein zu gelegentlichen Überschreitungen des numerischen Anforderungswertes an die Gewässerqualität von 0,1 µg/l (Schweizer Gewässerschutz-Verordnung). Der Verkaufsstopp (2008) und das nachfolgende Anwendungsverbot (2012) von Atrazin führten zu einem deutlichen Rückgang der Atrazinkonzentrationen im Rhein. Seit 2011 wird kaum mehr Atrazin nachgewiesen (Nachweisgrenze 0,005 µg/l). Die langjährigen, zeitlich hoch aufgelösten Datenreihen an der RÜS erlauben damit die Umsetzungs- und Wirkungskontrolle von Massnahmen auf nationaler Skala über längere Zeiträume hinweg. Ebenso können damit kurzzeitige Prozesse, wie zum Beispiel die Eintragsdynamik von Pflanzenschutzmitteln

in die Gewässer, verfolgt, analysiert und bewertet werden.

#### MESSUNG POLARER SPURENSTOFFE

Beschränkte sich das Analysefenster der RÜS bis zum Jahr 2010 aufgrund der vorhandenen GC-MS-Technologie vor allem auf den Bereich der flüchtigen und unpolaren Substanzen, wurde mit der Einführung der hochauflösenden Massenspektrometrie (HRMS) im Jahre 2012 das Analysefenster auf die polaren Spurenstoffe erweitert. Zwar wurden in der Vergangenheit bereits polare Substanzen gemessen, jedoch nur wenige gezielte Stoffe. Organische Verbindungen sind, je polarer, desto wasserlöslicher, weshalb genau diese Substanzen beim Gewässermonitoring eine verstärkte Aufmerksamkeit erfordern. Zudem zeigt eine 2010 abgeschlossene Studie, dass sich unter den polaren Spurenstoffen viele gewässerrelevante Substanzen befinden [13]. Die frachtrelevante Gruppe der Komplexbildner wird an der RÜS analytisch mit einer flüssigchromatographischen Spezialanalytik erfasst und deshalb gesondert zum polaren Screening behandelt.

Neben der Möglichkeit zur gleichzeitigen Quantifizierung einer beinahe beliebig grossen Anzahl an Substanzen können unter Ausnutzung der hochaufgelösten Massenspektren die Summenformeln unbekannter Substanzen theoretisch berechnet werden. Bei einer Kombination mit in Fragmentspektren enthaltenen strukturellen Informationen können dabei im günstigsten Fall Substanzen identifiziert werden. Damit werden die analytischen Anforderungen an die Überwachungsstation, Trenderfassung von

Zielsubstanzen und Havariedetektion durch Unbekanntenscreening erfüllt. Mit der Integration der fortgeschrittenen LC-HRMS-Technologie in den täglichen Routine-Messbetrieb der Überwachungsstation wurde die Lücke aufseiten der polaren Substanzen geschlossen. Das Bundesamt für Umwelt (BAFU) und das Amt für Umwelt und Energie (AUE) Basel-Stadt folgten 2009 mit der Anschaffung eines hochauflösenden Orbitrap-Massenspektrometers für die Analytik polarer organischer Spurenstoffe einer Empfehlung der Eawag, die in einer Pilotstudie in Zusammenarbeit mit der RÜS das Potenzial der LC-HRMS-Technologie für die Rheinüberwachung aufzeigen konnte [14]. Mit Unterstützung der Eawag wurde die Technologie in den Jahren 2009 bis 2011 im Labor des AUE Basel-Stadt installiert und in die tägliche Analytik integriert [15].

Seit Anfang 2012 wird mit der LC-HRMS-Technologie täglich eine zeitproportionale 24-Stunden-Mischproben aus dem Rhein gemessen. Die Wochenendproben werden gekühlt gelagert und montags der Messung zugeführt. Zur exakten Konzentrationsbestimmung wird die Rheinmischprobe mit 118 isotopenmarkierten internen Standards dotiert, auf einer gemischten SPE-Kartusche um den Faktor 1000 angereichert und nach flüssigchromatographischer Auftrennung mit dem LTQ-Orbitrap-XL-Massenspektrometer gemessen [14]. Die Auswertung auf 288 Substanzen erfolgt automatisiert, mit der Software «EnviMass 1.2» [16]. Positiv detektierte Stoffe werden dabei anhand des Isotopenmusters verifiziert, automatisiert quantifiziert und plausibilisiert. Kritische Befunde werden mithilfe der Fragment-

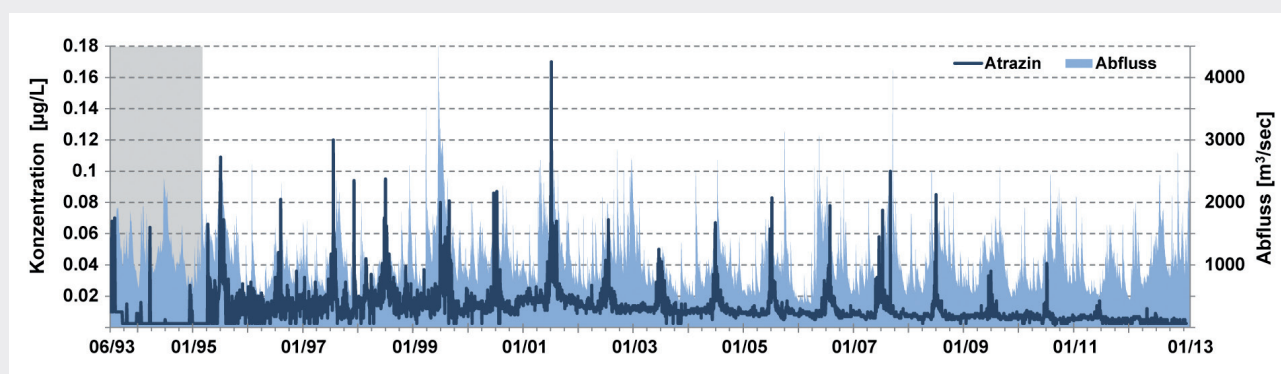


Fig. 3 Tägliche Konzentration in µg/l des Herbizids Atrazin (blaue Kurve) mit dem hell hinterlegten Tagesabfluss in m<sup>3</sup>/sec an der Messstation Weil am Rhein. Im grau hinterlegten Bereich bis 1994 galten höhere Bestimmungsgrenzen. Die Applikationsperiode im Frühjahr jedes Jahres kommt deutlich hervor. Seit 2008: Verkaufsstopp in der Schweiz, seit 2012 Anwendungsverbot

Concentration journalière en µg/l de l'herbicide atrazine (courbe bleue) avec le débit journalier en m<sup>3</sup>/sec (courbe bleue claire) au niveau de la SSR de Weil-am-Rhein. Des seuils de détermination plus élevés étaient appliqués jusqu'en 1994 (zone sur fond gris). La période de pulvérisation au printemps de chaque année est clairement visible. 2008: arrêt des ventes en Suisse, depuis 2012 interdiction d'utilisation



spektren bestätigt. Standard-dotierte Matrixproben (QC) und Hintergrundproben werden wöchentlich aufbereitet, gemessen und ausgewertet.

Substanzauswahl für die Trendüberwachung  
Um eine möglichst umfassende Liste von relevanten, organischen Verunreinigungen für die Messung polarer Spurenstoffe im Rhein bei Basel zu erhalten, wurden folgende Informationen genutzt:

- Studien in Schweizer Oberflächengewässern und Kläranlagen
- Verbrauchsmengen und Substanzzulassungen
- historisch relevante Substanzen
- von der IKSR als prioritär eingestufte Substanzen
- relevante Industriechemikalien für den Standort Basel, die in Zusammenarbeit mit den Industriebetrieben und Kläranlagenbetreibern im Raum Basel evaluiert wurden

Die Auswahl resultierte in einer Liste mit 288 Substanzen, welche in *Figur 4a* aufgeteilt in Substanzkategorien dargestellt ist. Neben den Pflanzenschutzmitteln und deren Transformationsprodukten bilden die Pharmazeutika mit Transformationsprodukten die grösste Stoffgruppe. Nachdem im GC-MS- und HPLC-MS-Messprogramm der RÜS bis 2010 schon viele Pflanzenschutzmittel (bis 2010: 49+23/ ab 2012: 49+80) vertreten waren, konnte das Messprogramm durch die Einführung der täglichen HPLC-Orbitrap-Analytik vor allem aufseiten der Pflanzenschutzmittel-Transformationsprodukte (bis 2010: 3/ ab 2012: 44), Pharmazeutika (12/88), Pharmazeutika-Transformationsprodukte (1/32), Biozide (3/14), Lebensmittelzusatzstoffe (5) und Industriechemikalien (1/11) profitieren. Im Gegensatz zu durchschnittlich 40 organischen Spurenstoffen, die in den Jahren 2001–2010 jährlich gefunden wurden, wurden im Jahr 2012 147 der 288 (51%) analysierten Substanzen aus dem täglichen Messprogramm allein mithilfe der HPLC-HRMS-Analytik detektiert und bestätigt. *Figur 4b* zeigt die Maximalkonzentrationen der 147 positiven Befunde sortiert nach Substanzklassen. Die Boxen machen deutlich, dass Pflanzenschutzmittel und Pharmazeutika am häufigsten detektiert wurden. Die hohen Konzentrationen mit Frachtrelevanz wurden jedoch von wenigen Pharmazeutika, den Lebensmittelzusatzstoffen (Süsstoffen) und wenigen Industriechemikalien dominiert.

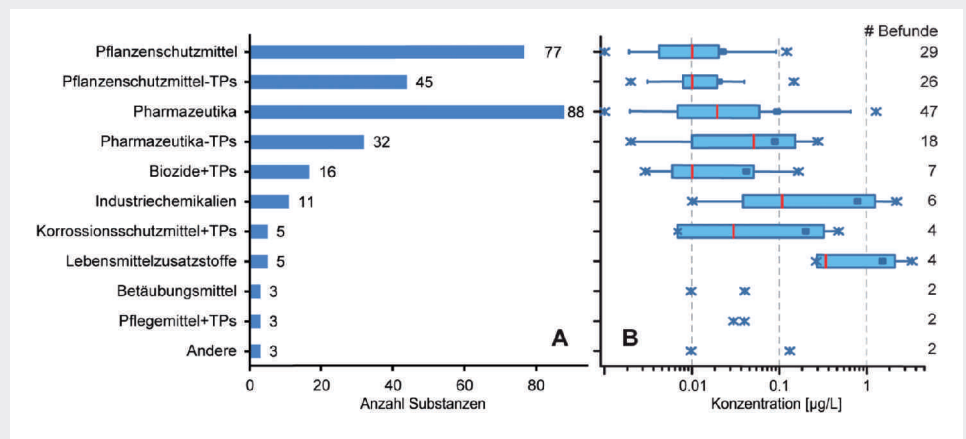


Fig. 4 a) Anzahl der täglich untersuchten Zielsubstanzen eingeteilt in Substanzkategorien im LC-HRMS-Messprogramm der RÜS.

b) Anzahl der gefundenen Substanzen pro Substanzkategorie im Messjahr 2012 mit der Verteilung der Maximalkonzentrationen logarithmisch aufgetragen in  $\mu\text{g/L}$ . Die höchsten gemessenen Konzentrationen verteilen sich auf nur wenige Substanzen, allen voran die Lebensmittelzusatzstoffe (Süsstoffe). Der Median ist rot gekennzeichnet, die Box umschließt die 25–75%-Quartile der Werte, die Antennen umfassen 5–95% aller Werte

a) Nombre de substances cibles analysées chaque jour, réparties en catégories de substances dans le programme de mesure LC-HRMS de la SSR.

b) Nombre de substances trouvées par catégorie de substance au cours de l'année de mesure 2012, avec distribution de la concentration maximale de manière logarithmique en  $\mu\text{g/L}$ . Les concentrations les plus élevées mesurées sont visibles sur un nombre faible de substances, notamment les compléments alimentaires (édulcorants). La ligne médiane est tracée en rouge, le cadre englobe les 25 à 75% quartiles des valeurs, les antennes regroupent 5 à 95% de toutes les valeurs

Konzentrationsbereich der Befunde

Die wichtigsten Vertreter der polaren organischen Spurenstoffe im Rhein bei Basel und weitere ausgewählte Vertreter einzelner Stoffklassen sind in *Figur 5* einzeln als Boxdiagramme über alle Positivbefunde des Jahres 2012 aufgeführt. Die Häufigkeit der Befunde oberhalb der Bestimmungsgrenze (BG) variiert von Substanz zu Substanz und ist deshalb angegeben. Die Frachtberechnung wurde wie folgt durchgeführt: Lagen mehr als 50% der Datenpunkte über der Bestimmungsgrenze, gingen in die Berechnung der Fracht alle Werte  $< \text{BG}$  mit einer Konzentration  $\frac{1}{2} \text{BG}$  ein, um das Ergebnis durch die Bestimmungsgrenze nicht zu verfälschen. Scheiterten dagegen mehr als 50% der Messdaten an der BG, wurden für die Frachtberechnung die Werte  $< \text{BG}$  nicht berücksichtigt. Dieser Fall traf auf jene fünf Substanzen zu, die in *Figur 5* mit einem Stern (\*) gekennzeichnet sind. Der Süsstoff Acesulfam wies mit einer Jahresfracht von  $>40 \text{ t}$  und einer Durchschnittskonzentration von  $1,2 \mu\text{g/L}$  die mit Abstand höchsten Konzentrationen im Hochrhein auf. Metformin (ebenfalls dargestellt als Verlauf in *Fig. 6*), ein häufig angewandtes Diabetes-Medikament, befand sich mit knapp  $13 \text{ t}$  Jahresfracht

und einer Durchschnittskonzentration von  $0,36 \mu\text{g/L}$  an zweiter Position der an der RÜS täglich gemessenen Substanzen. Das Korrosionsschutzmittel Benzotriazol belegte mit einer Jahresfracht von knapp  $9 \text{ t}$  und  $0,24 \mu\text{g/L}$  Durchschnittskonzentration Rang 3 der Top-Liste. Am häufigsten und mit den höchsten Konzentrationen im Rhein wurden Spurenstoffe gemessen, die mit dem kommunalen Abwasser in die Oberflächengewässer eingetragen werden. Dabei handelt es sich vor allem um Substanzen, die in sehr hohen Mengen angewendet und in der Kläranlage schlecht oder nur zum Teil abgebaut werden. So kommen die Süsstoffe Saccharin und Cyclamat zwar in ähnlich hohen Mengen zur Anwendung wie Acesulfam, werden jedoch in den Kläranlagen  $>90\%$  [17; 18] abgebaut und deshalb in den Oberflächengewässern nur nach grossen Regenereignissen aufgrund von Mischwasserentlastungen in höheren Konzentrationen gefunden. Trotz allem weisen die drei Top-Befunde des Rheins in den Kläranlagen völlig unterschiedliche Abbauraten auf: Während Acesulfam praktisch kaum ( $<10\%$ ) abgebaut wird [19], weist Metformin eine Abbaurate von etwa  $90\%$  auf [20], während die Abbaurate für Benzotriazol in den Literaturstellen

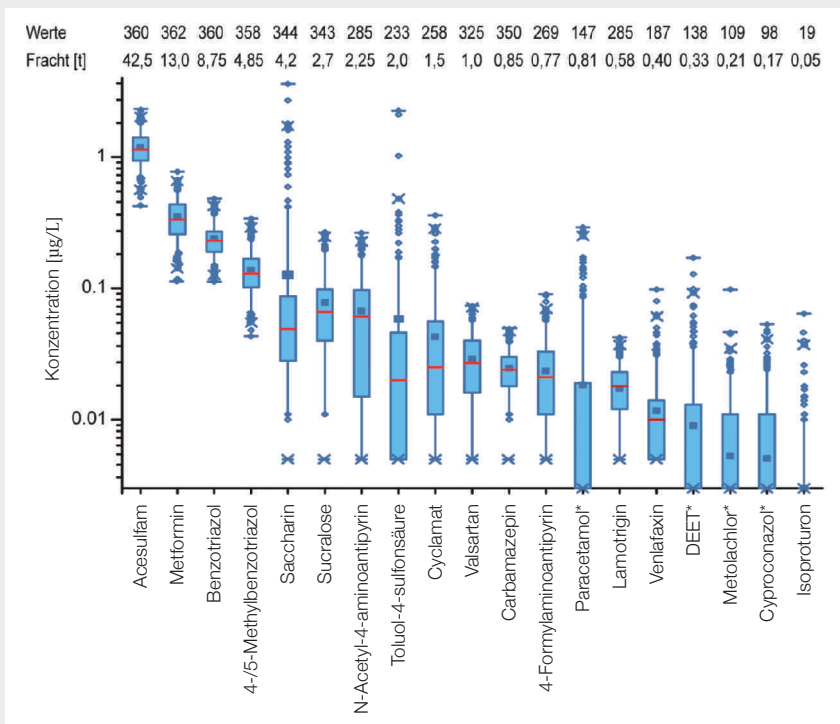


Fig. 5 Verteilung der positiven Befunde der Analytik ausgewählter Substanzen in 362 Tagesmischproben aus dem Jahr 2012. Dargestellt sind Boxplots auf einer logarithmischen Konzentrationsskala in µg/l. Die Anzahl der Befunde und die berechnete Jahresfracht ist angegeben. Angaben zur Frachtberechnung im Text. Für die mit \* markierten Substanzen lag der Anteil der positiven Befunde unter 50%. Box: 25–75%-Quartile, Antennen: 5–95% der Werte  
Répartition des résultats positifs d'analyse des substances sélectionnées dans 362 échantillons moyens journalier. Des boîtes à moustaches sont représentées sur une échelle de concentration logarithmique en µg/l. Le nombre des résultats et le charge annuelle calculée sont indiqués. Concernant les substances identifiées par un \*, la fraction des analyses positives étaient inférieures à 50%. Boîte: 25 à 75% quartiles, antennes: 5 à 95% des valeurs

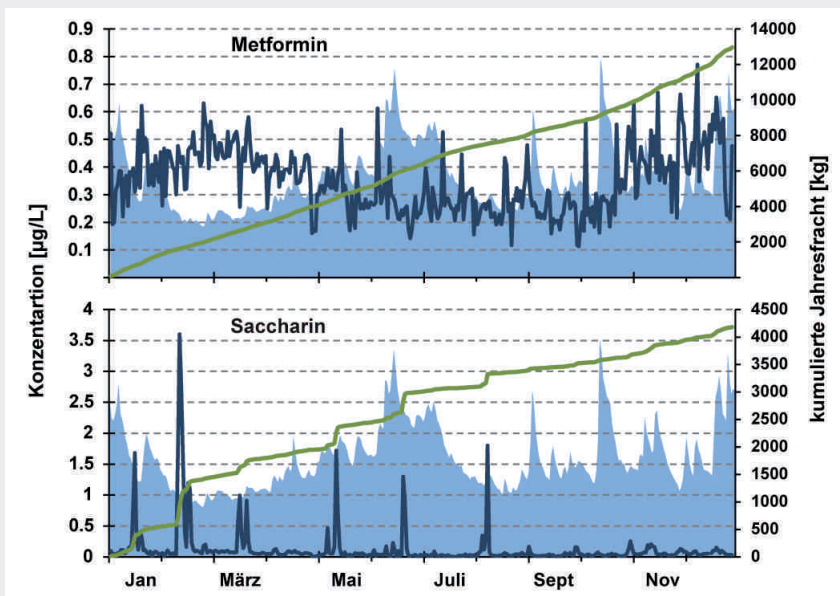


Fig. 6 Tagesaufgelöster Jahresverlauf der Konzentrationen des Pharmzeutikums Metformin und des Süsßstoffs Saccharin in µg/l. Hellblau: Abflusssdynamik des Rheins; blaue Kurve: Konzentrationsverlauf; grüne Kurve: kumulierte Jahresfracht in kg  
Évolution annuelle par moyenne journalière des concentrations du médicament metformine et de l'édulcorant saccharine en µg/l. La courbe bleue claire décrit la dynamique d'écoulement du Rhin. La courbe bleue montre l'évolution de la concentration, la courbe verte décrit la charge annuelle cumulée en kg

mit 3–62% stark schwankt [21; 22] und deshalb als mässig beschrieben werden kann. Die vom Schweizer Bundesrat vorgeschlagene Ausrüstung von ausgewählten Abwasserreinigungsanlagen mit Verfahren zur Spurenstoffelimination in den nächsten 25 Jahren würde die Frachten vieler Spurenstoffe wie Acesulfam, Benzotriazol und auch Metformin in Zukunft deutlich zurückgehen lassen [23–25].

Trendüberwachung polarer Spurenstoffe

In Fig. 6 ist der jahreszeitliche Konzentrations- und Frachtverlauf von Metformin und Saccharin dargestellt. Obwohl beide Substanzen aufgrund der gleichbleibend hohen Einsatzmengen im Haushalt einen konstanten Eintrag über die Zeit in die Kläranlagen erwarten lassen, ergibt sich ein völlig unterschiedliches Bild: Metformin erfüllt die Erwartungen voll und ganz, die Konzentrationen schwanken reziprok zum Abfluss ( $\bar{C} = 0,35 \pm 0,12 \mu\text{g/l}$ ; mittlere Tagesfracht bei  $36 \pm 16 \text{ kg}$ ), was die Frachtkurve kontinuierlich ansteigen lässt. Hingegen zeigt Saccharin unerwartete Konzentrationsspitzen bis maximal  $3,6 \mu\text{g/l}$ , die unregelmässig und von kurzer Dauer (1–4 Tage) sind. Diese wirken sich in Form mehrerer Sprünge signifikant auf die Frachtkurve aus. Zwar werden, wie bereits vorher beschrieben, für den gut abbaubaren Süsßstoff in Regenperioden Frachtschwankungen im Gewässer erwartet, doch lassen sich die Peaks mit der in der Grafik hinterlegten Abflusssdynamik des Rheins an der Messstation nicht korrelieren. Zudem müssten in diesen Zeiträumen auch andere Tracersubstanzen für ungeklärtes Abwasser, wie Koffein oder Cyclamat, ähnliche Spitzen zeigen. Dies konnte bei einer Überprüfung nicht bestätigt werden, weshalb die Saccharinspitzen nicht auf Entlastungen von häuslichem Abwasser, sondern auf eine einzelne Punktquelle im Einzugsgebiet der RÜS zurückzuführen sind. Dabei liefern die fünf grössten Eintragsereignisse mit einer Zeitdauer von ein bis vier Tagen ( $\Sigma 12 \text{ Tage}$ ) 40% ( $1,6 \text{ t}$ ) der Jahresfracht von  $4,1 \text{ Tonnen}$ .

Havarieüberwachung:

Verfolgung einer Schadstoffwelle

Wie in der Einleitung ausgeführt, ist die Überwachung des Rheins koordiniert und die RÜS in ein internationales Messnetz der IKSR eingebunden (Fig. 1). Die Fig. 7 gibt Antwort auf die Fragen, ob und mit welcher Genauigkeit Substanzen entlang

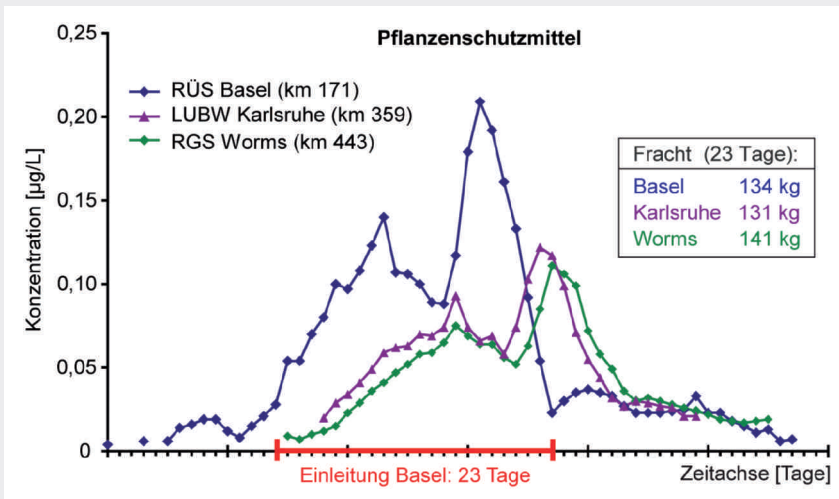


Fig. 7 Regionaler Verlauf einer Fehleinleitung vom Stadtgebiet Basel. Die 23-tägige Welle des Pflanzenschutzmittels (blaue Kurve: RÜS) wurde an der Rheinstation Karlsruhe unabhängig (violette Kurve) und an der Rheingütestation Worms 270 km rheinabwärts (grüne Kurve) in einer koordinierten Probenahme mit einer sehr guten Reproduzierbarkeit aufgenommen. Die kumulierten Frachten ergeben eine perfekte Übereinstimmung

Évolution régionale d'un rejet par erreur dans la région de Bâle. La vague de 23 jours de produits phytosanitaires (courbe bleue: SSR) a été enregistrée dans la station du Rhin de Karlsruhe de manière indépendante (courbe mauve) et dans la station de qualité du Rhin de Worms à 270 km en aval (courbe verte) dans le cadre d'un prélèvement d'échantillons coordonné avec une très bonne reproductibilité. Les charges cumulées sont concordantes

des Rheins verfolgt werden können. Dar gestellt ist die Messung eines mehr als 20 Tage dauernden Eintragsereignisses eines Pflanzenschutzmittels in der Region Basel an drei Standorten entlang des Rheins. Nachdem die für Januar unerwartet erhöhten Konzentrationen des Pflanzenschutzmittels an der RÜS in Basel (Rhein km 171) festgestellt wurden, wurden zusätzliche Proben von der Rheingütestation Worms (RGS Worms: Rhein km 443) beschafft. Die über 70 Tagesmischproben von zwei Querschnittspunkten über das Rheinprofil wurden in Basel im Labor des AUE Basel-Stadt mit der LC-HRMS-Technologie analysiert. Der Vergleich zeigte, dass an den zwei Stationen, die 272 km voneinander entfernt liegen, praktisch identische Frachten (RÜS: 133 kg; RGS: 141 kg) quantifiziert werden konnten und der verdünnte Konzentrationsverlauf mit ähnlicher Dynamik sechs Tage später in Worms abgebildet wurde. Der Datensatz konnte mit Messwerten der Landesanstalt für Umwelt, Messungen und Naturschutz Baden-Württemberg (LUBW) ergänzt werden, wo dasselbe Ereignis registriert und gemessen wurde. Diese von der Probenahme bis zur Auswertung völlig unabhängigen Messwerte stammen von der Rheinsmessstation Karlsruhe (Rhein km 359) und wurden mithilfe einer GC/MS-Targetanalytik aufgenommen. Auch in diesem

Fall fügen sich sowohl Konzentrationsdynamik als auch Gesamtfracht (131 kg über 23 Tage) perfekt in die Ergebnisse der beiden anderen Stationen ein. Die Eintragsquelle konnte in Basel aufgrund des eindeutigen Konzentrationsprofils des Rheinquerschnitts schnell ausfindig gemacht werden, womit ein grösserer Frachteintrag verhindert werden konnte. Die 20-tägige Dynamik der Einleitung entspricht nicht der zu erwartenden Dynamik einer typischen Punktequelle. Jedoch konnte die verzögerte Einleitung durch die Gegebenheiten vor Ort erklärt werden. Der Datensatz zeigt, dass Eintragsereignisse auch im tiefen Konzentrationsbereich über mehrere hundert Kilometer noch präzise abgebildet werden können. Zudem werden die Repräsentativität der Probenahme und die Vergleichbarkeit der Messdaten bestätigt, womit Funktion als auch Qualität der Rheinüberwachung demonstriert werden konnten.

#### ÜBERWACHUNG DURCH UNBEKANNENSCHREIBUNG

##### Stand und Ergebnisse

Mit der Einführung der hochauflösenden Massenspektrometrie für die Analytik der täglichen Rheinüberwachung von polaren Stoffen bietet sich auch die Möglichkeit, die Datensätze nach potenziellen un-

bekanntenen Substanzen zu durchsuchen. Die Einführung einer täglichen Suche nach Unbekanntem ist noch nicht abgeschlossen (s. *Ausblick*), deshalb soll der Ansatz des Screenings an einem Beispiel aufgezeigt werden. Die Ziele des Unbekanntenscreenings ergeben sich aus den Aufgaben der RÜS:

- zeitnahe Erkennung von Havarien und Fehleinleitungen von unbekanntem Substanzen
- Identifizierung häufig auftretender unbekannter Peaks und Überführung dieser ins Routine-Messprogramm

Für das folgende Beispiel wurden 92 Messungen aus dem Zeitraum 1. Mai – 31. Juli 2012 (positiver Ionisierungsmodus) verwendet. Aus den täglichen Datensätzen wurden mit der Auswerterroutine *EnviMass* die intensivsten Komponenten-Peaks herausgefiltert, die noch nicht Bestandteil des Routine-Messprogramms sind. Diese Unbekanntenslisten enthalten täglich etwa 1500–2500 Komponenteneinträge, deren Intensitäten exponentiell abnehmen. Deshalb wurden für eine Datenanalyse zunächst nur die täglich 50 intensivsten Komponenten berücksichtigt. Innerhalb einer Massentoleranz von 5 ppm und einem Retentionszeitenfenster von 0,5 min wurde nach auffälligen Mustern oder sich wiederholenden Einträgen gesucht. Eine Komponente schaffte es im untersuchten Zeitraum immer wieder auf die vordersten Plätze der Unbekanntensliste. Anhand des Isotopenmusters und der hochauflösten Masse ( $m/z = 279,0933$ ) konnte schnell auf die Summenformel  $C_{18}H_{15}OP$  geschlossen werden. Für diese Summenformel sind in der Chemspider-Datenbank ([www.chemspider.com](http://www.chemspider.com)) nur acht Einträge verzeichnet. Gemessen an der Anzahl an Referenzen als Mass für die Verwendung und Popularität einer Substanz sticht Triphenylphosphinoxid (TPPO) hervor. Der Stoff konnte schliesslich nach Vergleich mit einer Referenzsubstanz über die Retentionszeit und das Fragmentierungsmuster zweifelsfrei identifiziert werden und wurde ab September 2012 in das Messprogramm der RÜS aufgenommen. Im Zeitraum September bis Dezember 2012 wurde die Substanz regelmässig mit Konzentrationen um 0,1 µg/l (BG 0,01 µg/l) und einer Maximalkonzentration knapp unter 1 µg/l quantifiziert. Somit fiel die Substanz unter die Top 20 der höchstkonzentrierten Substanzen des Standorts Weil. In einem erst



kürzlich veröffentlichten Artikel wurde TPPO im Rheindelta in Proben aus dem Jahr 2010 mit Konzentrationen von 0,04–0,18 µg/l nachgewiesen [26], befindet sich nach unserem Wissen jedoch noch nicht in einem Routine-Messprogramm einer Überwachungsstation. Neben der Identifizierung dieser Einzelsubstanz lassen die untersuchten Unbekanntenslisten die Vermutung zu, dass in der Größenordnung 50–100 weitere unbekannte polare organische Komponenten im Rhein bei Basel zu erwarten sind, die relevante Konzentrationen erreichen können und damit einer Identifizierung zugänglich sind.

#### Ausblick

Seit beinahe 20 Jahren findet an der Rheinüberwachungsstation Weil am Rhein und anderen Überwachungsstationen täglich ein GC-MS-Datenbank-Screening auf unbekannte Verbindungen statt. Ausschlaggebend für die Auswahl ist ein Intensitätsschwellenwert relativ zu zwei definierten (und entlang der Rhein-Stationen standardisierten) isotope markierten Substanzen (<sup>13</sup>C<sub>3</sub>-Koffein und 1,4-Dibrombenzol-D<sub>4</sub>). Mithilfe einer kommerziellen Software kann ein infrage kommendes GC-MS-Fragmentspektrum mit den Spektreneinträgen der NIST-Datenbank verglichen werden. Hierbei können jedoch methodenbedingt nur unpolare und eher flüchtige Substanzen erfasst werden. Deshalb soll bis zum Ende 2013 an der RÜS mit Unterstützung der Eawag ein tägliches Unbekanntenscreening auch für polare, gut wasserlösliche

Substanzen eingeführt werden. Da sich umfassende Datenbanken für hochaufgelöste Fragmentspektren aufseite der HPLC-MS erst im Aufbau befinden, existieren bisher keine umfassenden Lösungen für einen routinemässigen Spektrenvergleich. Deshalb werden an der Eawag derzeit Methoden entwickelt und getestet, welche die tägliche Datenvielfalt bewältigen und filtern sollen. Der erste Schritt zur Priorisierung ist eine automatisierte, systematische Analyse der vollständigen Unbekanntenslisten. Erst dadurch können die Informationen, die in den Komponenten-Datensätzen abgebildet sind, auch zur Identifizierung nutzbar gemacht werden. Zur Identifizierung der priorisierten Komponenten wurden in den letzten Jahren zu verschiedenen Substanzklassen Stoffevaluationen auf Basis der Zulassungen durchgeführt. In Zusammenarbeit mit örtlichen Industriebetrieben wurden zudem Rhein-relevante Substanzen definiert. Die Daten wurden in einer Liste zusammengeführt, die im Falle unbekannter Befunde abgefragt wird. Inwieweit solche statistischen und rechenintensiven Auswertungen in einen täglichen Routinebetrieb integriert werden können, soll ab 2014 an der RÜS getestet werden.

#### SCHLUSSFOLGERUNG

Die Wasserqualität des Rheins hat in den letzten Jahrzehnten deutlich zugenommen. Ein flächendeckendes internationales Überwachungsnetz konnte in der Vergangenheit auf die Belastungssituation aufmerksam machen und politischen Entscheidungsträgern Argumente liefern, auf regulatorischem Wege Massnahmen zu ergreifen. Standen in den 80er- und 90er-Jahren vor allem Schwermetalle, Nährstoffe und chlorierte Industriechemikalien im Fokus öffentlicher Diskussionen, hat sich in den letzten zehn Jahren die Aufmerksamkeit hin zu Pflanzenschutzmitteln, Pharmazeutika und weiteren alltäglichen Haushaltschemikalien verschoben. Die Analytik an der RÜS wurde während der letzten Jahren optimiert, um eine möglichst breite Palette dieser oft polaren Spurenstoffe zu erfassen. Ein neu konzipiertes Messprogramm zur Erfassung der organischen Spurenstoffe, das vor allem auf der LC-HRMS-Analytik beruht, ist seit dem 1. Januar 2012 im Routinebetrieb und liefert täglich aktuelle Informationen über knapp 300 Substanzen. Ergänzt werden diese Messungen

durch ein tägliches GC-MS-Unbekanntenscreening. Dieses soll in naher Zukunft durch ein LC-HRMS-Unbekanntenscreening ergänzt werden. Die Gesamtfracht der mit den analytischen Methoden vor Einführung der LC-HRMS-Technologie erfassten organischen Spurenstoffe betrug im Jahre 2009 nur sieben Tonnen (plus 55 t Komplexbildner). Im Jahr 2012, in welchem erstmals auch tägliche LC-HRMS-Daten einbezogen werden konnten, wurden hundert Tonnen (plus 57 t Komplexbildner) Gesamtfracht erfasst. Dies zeigt, dass mehr, vor allem aber auch relevantere Substanzen in das tägliche Messprogramm aufgenommen werden konnten. Auf die Station abgestimmte, automatisierte Auswerteroutinen wurden eingeführt und helfen, täglich knapp 300 Analyten zuverlässig und zeitnah auszuwerten. Basierend auf den Resultaten konnten für die Station Weil etwa 50 Leitsubstanzen definiert werden, die im aktuellen Messjahr 2013 analytisch prioritär behandelt werden. Neue Analysetechniken wie die hochauflösende Massenspektrometrie erlauben nicht nur die langfristige Trendüberwachung einer Vielzahl bekannter Substanzen, sondern helfen auch, durch systematische Datenbank-Screenings und die Möglichkeit zur Identifizierung von Unbekanntens weitere Chemikalien im Rhein aufzuspüren. Dieses Wissen liefert die Grundlage zur Untersuchung der Effekte dieser Chemikalien auf das Ökosystem des Gewässers. Die Wirksamkeit eingeführter Reduktionsmassnahmen kann durch die regelmässige Messdatenerhebung direkt aufgezeigt werden. Neben der Trendüberwachung kommt der Havariedetektion nach wie vor eine zentrale Rolle im Überwachungsnetz zu. Mit den hier präsentierten Daten wird gezeigt, dass einzelne Punktquellen noch immer einen signifikanten Beitrag zur Frachtdynamik des Rheins bilden können. Da Punktquellen meist zu kurzzeitigen, aber hohen Konzentrationsspitzen führen, ist der hohe Aufwand zu deren Detektion (aufwendige Probenahme und tagesaufgelöste Analytik) vor allem mit Hinblick auf die Trinkwassergewinnung gerechtfertigt. Zudem können Punkteinträge durch Aufklärung und Massnahmen an der Quelle oft vermieden werden. Mit dem Programm «Rhein 2020» [27] verfolgt die IKSR auch weiterhin das Ziel, den Rhein neben seiner intensiven Nutzung auch für die heimische Flora und Fauna wieder attraktiv zu gestalten.

#### DANK

Den Mitarbeitern des Labors des AUE Basel-Stadt, besonders: *Dorrit Griesshaber, Avni Kozhani, Ingrid Langlois* und *Iris Zäh* für die tägliche Analytik organischer Spurenstoffe; *Manfred Beubler, Markus Dede* und *Rainer Geschke* für ihren Einsatz für die RÜS und das Projekt; den beteiligten Mitarbeitern der Eawag, Abteilung Umweltchemie: *Martin Loos, Philipp Longree, Juliane Hollender*. Weiter *Miriam Müller, David Plüss* und *Bernadette Vogler*; den Kollegen der LUBW: *Markus Lehmann, Werner Altkofer, Kurt Kreimes* sowie *Heike Robakowski* und *Herbert Lepper*; dem Team der RGS Worms: *Peter Diehl* und *Andreas Werner*; der Abteilung Gewässerschutz vom BAFU: *Ulrich Sieber* und *Stephan Müller*

Für künftige Herausforderungen ist die Rheinüberwachung bei Basel aus analytischer Sicht gewappnet.

## BIBLIOGRAPHIE

- [1] Internationale Kommission zum Schutz des Rheins (IKSR); Bewirtschaftungsplan Rhein 2009, Teil A
- [2] Zentralkommission für die Rheinschifffahrt (ZKR); Bericht Nr. 15: Marktbeobachtung 2012-1 und Wasser- und Schifffahrtsdirektion Südwest, Jahresbericht 2011
- [3] Internationale Kommission zum Schutz des Rheins (IKSR); Bericht Nr. 140 (2004)
- [4] Bund für Umwelt und Naturschutz Deutschland (BUND); Studie: Wärmelast Rhein (2009)
- [5] Ort, C. et al. (2009): Model-Based Evaluation of Reduction Strategies for Micropollutants from Wastewater Treatment Plants in Complex River Networks. *Environmental Science and Technology* 43: 3214–3220
- [6] Internationale Kommission zum Schutz des Rheins (IKSR) (2010): Es lebe der Rhein – 60 Jahre IKSR
- [7] Güttinger H. und Stumm W. (1990): Ökotoxikologie am Beispiel der Rheinverschmutzung durch den Chemie-Unfall bei Sandoz in Basel. *Naturwissenschaften* 77, 253–261
- [8] Internationale Kommission zum Schutz des Rheins (IKSR); Stromaufwärts – Bilanz Aktionsplan Rhein (2003): ISBN: 3-935324-44-8
- [9] Internationale Kommission zum Schutz des Rheins (IKSR); Internationaler Warn- und Alarmplan (2009)
- [10] Mosimann, M. et al. (2002): Vom Tiger im Tank – Geschichte des Bleibenzins. *GAIA* 11: 203–212
- [11] Bundesamt für Umwelt: [www.bafu.admin.ch/gewaesserschutz/01295/01296/01297/index.html?lang=de](http://www.bafu.admin.ch/gewaesserschutz/01295/01296/01297/index.html?lang=de)
- [12] Singer, H. et al. (2005): Pestizidbelastung von Oberflächengewässern. *gwa* 11
- [13] Götz, C. et al. (2010): Beurteilungskonzept für organische Spurenstoffe aus kommunalem Abwasser
- [14] Singer, H.W. et al. (2009): Multikomponenten-Screening für den Rhein bei Basel
- [15] Ruff, M. et al. (2012): 20 Jahre Internationale Rheinüberwachungsstation Weil am Rhein: Neuentwicklungen mit Hilfe der hochauflösenden Massenspektrometrie. *Vom Wasser* 110: 70–72
- [16] Loos, M. et al. (2011): Software für den freien Download unter [www.eawag.ch/forschung/uchem/software/enviMass1\\_2](http://www.eawag.ch/forschung/uchem/software/enviMass1_2)
- [17] Scheurer, M. et al. (2010): Performance of conventional multi-barrier drinking water treatment plants for the removal of four artificial sweeteners. *Water Research* 44: 3573–3584
- [18] Bürge, I. J. et al. (2011): Saccharin and Other Artificial Sweeteners in Soils: Estimated Inputs from Agriculture and Households, Degradation, and Leaching to Groundwater. *Environmental Science and Technology* 45: 615–621
- [19] Bürge, I. J. et al. (2009): Ubiquitous Occurrence of the Artificial Sweetener Acesulfame in the Aquatic Environment: An Ideal Chemical Marker of Domestic Wastewater in Groundwater. *Environmental Science and Technology* 43: 4381–4385
- [20] Scheurer, M. et al. (2009): Analysis and occurrence of seven artificial sweeteners in German waste water and surface water and in soil aquifer treatment (SAT). *Analytical Bioanalytical Chemistry* 394: 1585–1594
- [21] Weiss, S. and Reemtsma, T. (2005): Determination of Benzotriazole Corrosion Inhibitors from Aqueous Environmental Samples by Liquid Chromatography-Electrospray Ionization-Tandem Mass Spectrometry. *Analytical Chemistry* 77: 7415–7420
- [22] Voutsas, D. et al. (2006): Benzotriazoles, Alkylphenols and Bisphenol A in Municipal Wastewaters and in the Glatt River, Switzerland. *Environmental Science and Pollution Research* 13: 333–341
- [23] Scheurer, M. et al. (2011): Structural elucidation of main ozonation products of the artificial sweeteners cyclamate and acesulfame. *Environ Sci Pollut Res* 19: 1107–1118
- [24] Hollender, J. et al. (2009): Elimination of Organic Micropollutants in a Municipal Wastewater Treatment Plant Upgraded with a Full-Scale Post-Ozonation Followed by Sand Filtration. *Environmental Science and Technology* 43: 7862–7869
- [25] Scheurer, M. et al. (2012): Occurrence and fate of the antidiabetic drug metformin and its metabolite guanlylurea in the environment and during drinking water treatment. *Water Research* 46: 4790–4802
- [26] Bollmann, U.E. et al. (2012): Occurrence and fate of organophosphorus flame retardants and plasticizers in coastal and marine surface waters. *Water Research* 46: 531–538
- [27] Internationale Kommission zum Schutz des Rheins (IKSR); Rhein 2020 – Programm zur nachhaltigen Entwicklung des Rheins (2001): ISBN: 3-935324-36-7

## > SUITE DU RÉSUMÉ

cours des dernières années avec le soutien de l'Eawag pour se concentrer de manière renforcée sur les substances polaires qui se dissolvent facilement dans l'eau dans le cadre des analyses quotidiennes. Ces méthodes analytiques ont été ajustées de manière à couvrir les deux missions principales de la station de surveillance du Rhin à l'aide d'une seule mesure. Alors que des outils d'analyse étendus garantissent l'analyse des tendances, la spectrométrie de masse haute résolution offre des possibilités d'identification de composants inconnus, et ainsi parallèlement, une surveillance des rejets opérés par erreur de substances dans le Rhin. L'article présente les résultats de l'année 2012, année pendant laquelle ce nouveau concept analytique fut mis en œuvre pour la première fois. Le nombre de composés analysés dans la phase aqueuse a pu largement évoluer de 259 au cours du programme de mesures 2009 à 476 en 2012. Alors que les méthodes analytiques ont permis de détecter une charge totale de 7 tonnes d'éléments traces organiques en 2009 (sans complexants), cette quantité était de plus de 100 tonnes en 2012. Parmi les 288 éléments traces polaires mesurés, 147 substances ont pu être identifiées et quantifiées l'an dernier, avec en tête l'édulcorant acésulfame avec une charge annuelle cumulée de plus de 40 tonnes. Les premiers résultats des mesures d'observation de substances inconnues sont prometteurs. Des pics inconnus ont pu être priorisés pour une surveillance plus détaillée et les substances identifiées ont été intégrées dans le programme de mesure quotidien.