



Sondermessprogramm Chemie 2017

Internationale
Kommission zum
Schutz des Rheins

Commission
Internationale
pour la Protection
du Rhin

Internationale
Commissie ter
Bescherming
van de Rijn

Bericht Nr. 257



Impressum

Herausgeberin:

Internationale Kommission zum Schutz des Rheins (IKSR)

Kaiserin-Augusta-Anlagen 15, D 56068 Koblenz

Postfach 20 02 53, D 56002 Koblenz

Telefon +49-(0)261-94252-0, Fax +49-(0)261-94252-52

E-mail: sekretariat@iksr.de

www.iksr.org

Sondermessprogramm Chemie 2017

Zusammenfassung

Im Sondermessprogramm 2013 wurden viele „neue“ Stoffe nachgewiesen. Dies zeigte, dass es wichtig ist neue analytische Methoden einzubinden und das aktuelle Messprogramm immer wieder zu hinterfragen. Daraufhin beschloss die IKSR ein neues Sondermessprogramm in 2017 durchzuführen, welches neben der Target-Analytik auch die Möglichkeiten der Non-Target-Analytik überprüfen sollte.

Für die Stoffliste zur Target-Analytik wurden basierend auf neuen Erkenntnissen und Erfahrungen in der IKSR 88 Substanzen festgelegt. Da kein Labor all diese Stoffe messen konnte, wurde die Untersuchung in fünf verschiedenen Laboren durchgeführt. Zwei Masterarbeiten beschäftigten sich mit der Non-Target-Analytik, wobei der Fokus vor allem auf der Erkennung unbekannter Quellen und der Priorisierung von detektierten Massen lag.

Im Sondermessprogramm 2017 wurden an 21 Messstellen Proben genommen. An allen 21 Messstellen wurde die Non-Target-Analytik eingesetzt und an 15 Messstellen die Target-Analytik. Von diesen 21 Messstellen wurden 10 bereits im Sondermessprogramm 2013 untersucht. Pro Messstelle erfolgten 4 Probenahmen zwischen März und September. Die Beprobung erfolgte weitestgehend als Wochenmischprobe entsprechend des Fließzeitmodells „in der fließenden Welle“. Die aufwendige Probenlogistik koordinierte und leistete die Bundesanstalt für Gewässerkunde.

Zu der Liste mit 88 Substanzen für die Target-Analytik kam Fexofenadin als Befund aus der Non-Target-Analytik hinzu, so dass am Ende 89 Substanzen untersucht wurden. 58 Substanzen wurden mindestens einmal und sieben Substanzen immer größer Bestimmungsgrenze nachgewiesen. Stark belastet zeigten sich die Nebenflüsse Schwarzbach und Emscher, die gemittelt die höchsten Konzentrationen aufwiesen. Bei 14 Substanzen lag das Konzentrationsmaximum oberhalb von 1 µg/L.

Bei der Interpretation der Daten fällt weiterhin auf, dass die Konzentrationsverteilung zwischen Rhein und seinen Zuflüssen bzw. das Frachtprofil entlang des Rheins deutliche Unterschiede aufweisen. Stoffe, wie die Valsartansäure, die entlang des Rheins einen Frachtanstieg zeigen, werden wahrscheinlich über kommunale Kläranlagen eingeleitet. Stoffe, wie das 2,2,6,6-Tetramethyl-4-piperidinon, die mit einer Frachtspitze und abnehmender bzw. gleichbleibender Fracht auffallen, kommen sehr wahrscheinlich aus Punktquellen (d. h. Industrieleitungen). Insgesamt konnten so 35 von den 51 im Rhein detektierten Substanzen klassifiziert werden. Bei den verbleibenden Substanzen war zum Teil die Anzahl der positiven Befunde zu gering oder eine klare Einordnung durch überlagernde Effekte nicht möglich.

Die Datenlage zu den untersuchten Substanzen ist nicht groß, so dass über eine Aufnahme in das Rheinmessprogramm Chemie diskutiert werden sollte. Hierfür sollte die Auswahl der Substanzen aus der Target-Analytik in Abhängigkeit von den gemessenen Konzentrationen und der Anzahl der Befunde oberhalb der Nachweisgrenze erfolgen. Auf Grundlage dieser beiden Kriterien wurde ein Punkteschema mit einer Maximalpunktzahl von 200 entwickelt. Die Substanzen, die mindestens 100 Punkte erhielten, wurden näher betrachtet und wenn möglich mit Daten zu Befunden und toxikologischen Werten hinterlegt. Resultierend ist die Empfehlung der Expertengruppe SANA, dass die Substanzen Dicyandiamid, Melamin, Guanylharnstoff, Oxypurinol, Valsartansäure, Fexofenadin, 2,2,6,6-Tetramethyl-4-piperidinon, Pyrazol, Triphenylphosphinoxid und 1H-1,2,4-Triazol verpflichtend aufgenommen werden sollten. Für weitere 15 Substanzen wäre eine Aufnahme ins Messprogramm wünschenswert, wenn dies im Rahmen einer bestehenden Methode möglich ist. Beachtet werden muss, dass einige dieser Substanzen

nicht in bestehende Methoden der bisherigen Rheinüberwachung eingebunden werden können und somit eine separate Methode mit entsprechendem Aufwand nötig ist.

Die Non-Target-Auswertung erfolgte im Rahmen zweier Masterarbeiten, die aufgrund des enormen Zeitaufwands nur die Proben der Märzkampagne untersuchten. Der Fokus der Arbeiten lag auf dem Erkennen unbekannter Quellen bzw. unbekannter Substanzen am Rhein sowie der Priorisierung von detektierten Massen bzw. der Erprobung eines bisher im Oberflächenwassermonitoring nicht verwendeten Analyseverfahrens. In beiden Arbeiten zeigte sich, dass Hotspots für industrielle Einleitungen bei den Messstellen Weil am Rhein, Worms, Koblenz und Duisburg liegen. Die darüber generierten Featurelisten (Feature: Kombination von Masse und dazugehöriger Retentionszeit) sind eine gute Grundlage für weitergehende Abklärungen und können den Messstellen zur Verfügung gestellt werden. Zusätzlich gelang es zwei bisher nicht bekannte Substanzen - das Antihistaminikum Fexofenadin und das Wurmmittel Praziquantel - aufzuklären und im Fall des Fexofenadins auch die Quelle ausfindig zu machen. Die in einer der Masterarbeiten neu entwickelte gaschromatographische Methode kann in ausgewählten Situationen eine wertvolle Ergänzung zur herkömmlichen Methode liefern, allerdings ohne diese ersetzen zu können. D. h. die bisherige Methode kann weiterhin als am besten geeignet angesehen werden.

Die Ergebnisse des Sondermessprogramms 2017 erhöhen den Wissensstand über den Rhein, insbesondere über die vorkommenden Mikroverunreinigungen, Einleitorte und Hintergründe zur Einleitung. Die Befunde wirken sich auf das Rheinmessprogramm Chemie aus und verdeutlichen die Wichtigkeit weitergehender Anstrengungen im Bereich der Non-Target-Analytik, aber auch bei der Gestaltung des Rheinmessprogramms.

1. Einleitung

Im laufenden Rheinmessprogramm Chemie (IKSR-Fachbericht Nr. 222) werden kontinuierlich Monitoringdaten über rund 200 Stoffe dokumentiert. Auf der Basis von regionalen Messprogrammen und der zeitnahen Rheinüberwachung an ausgewählten Rheinmessstellen liegen Befunde über weitere rund 200 Stoffe vor.

Das Sondermessprogramm 2013 (IKSR-Fachbericht Nr. 221) der IKSR hat gezeigt, dass mit neuen Analysemethoden und einer gezielten Auswahl von Messstellen ein aktueller Überblick über das Vorkommen und das Konzentrationsniveau von bisher nicht erfassten Stoffen gewonnen werden kann. Damit liegen den Staaten zusätzliche Erkenntnisse vor, um Nachweise dieser „neuen“ Stoffe im Rhein einzuordnen und gegebenenfalls das Rheinmessprogramm Chemie entsprechend der aktuellen Belastungssituation des Rheins anzupassen.

Das Sondermessprogramm 2017 verfolgte einen im Vergleich zum Sondermessprogramm 2013 breiteren analytischen Ansatz, da nicht nur Substanzen aus der Target-Analytik untersucht, sondern auch im Rahmen eines Non-Target-Screenings die Belastungssituation des Rheins eruiert werden sollte. Als Target-Analytik wird für diesen Bericht die Bestimmung und Quantifizierung bekannter chemischer Spezies - nach Kalibrierung mit entsprechenden Standards - verstanden. Als Non-Target Analytik wird die Erfassung von Substanzen ohne vorhergehende Begrenzung verstanden, soweit diese mit der eingesetzten Analysemethode detektierbar sind.

Bei der Target-Analytik wurden zunächst Substanzen ausgewählt, welche entweder im fakultativen Rheinmessprogramm Chemie enthalten waren oder bereits im Rheineinzugsgebiet nachgewiesen, jedoch nicht flächendeckend analysiert wurden. Darauf aufbauend wurden Substanzen anhand von Expertenbefragungen hinzugefügt oder entfernt (z. B. aufgrund fehlender analytischer Methoden). Als Reaktion auf Befunde beim Non-Target-Screening des Sondermessprogramms wurde zudem Fexofenadin dem laufenden Target-Analytik-Programm hinzugefügt, so dass hierfür letztlich eine Liste von 89 Substanzen festgelegt wurde. Einen großen Anteil der Stoffliste für die Target-Analytik nehmen Industriechemikalien ein, die vermutlich aus Punktquellen stammen und bei

denen der Wissensstand hinsichtlich der Rheinbelastung in Bezug auf ihre räumliche Verteilung und Konzentration zuvor gering war.

Insbesondere auf Grund der sehr aufwändigen Datenauswertung, ist die Non-Target-Analytik im Rahmen einer Routineuntersuchung noch nicht umsetzbar. Deshalb wurde im Rahmen von zwei Masterarbeiten ausgewählte Proben des Sondermessprogramms 2017 einer Non-Target-Analyse unterzogen. Die Masterarbeiten wurden an der Bundesanstalt für Gewässerkunde (BfG) und an der Eidgenössischen Anstalt für Wasserversorgung, Abwasserreinigung & Gewässerschutz (Eawag) durchgeführt. Neben dem klassischen LC-HRMS-Screening (Liquid Chromatography- High-Resolution Mass Spectrometry) wurde eine GC-DBDI-HRMS-Screening-Technik (Gas Chromatography-Dielectric Barrier Discharge Ionization- High-Resolution Mass Spectrometry) angewendet, mit deren Hilfe untersucht werden sollte, inwieweit mit zusätzlichen Methoden der erfasste Substanzbereich erweitert werden kann. Um die eingeschränkten zur Verfügung stehenden Kapazitäten optimal zu nutzen, wurde der Fokus bei beiden Masterarbeiten auf die Erfassung von Belastungsschwerpunkten und Quellen entlang des Rheins gelegt und weniger auf der Identifizierung von unbekanntem Substanzen.

Die gewonnenen Informationen sollten dazu genutzt werden, ggf. das Rheinmessprogramm Chemie anzupassen sowie messstellenspezifisch Empfehlungen/ Erkenntnisse für die Analytik am Rhein zu geben.

2. Messstellen und Probenahme

Um einen Vergleich zwischen den beiden Sondermessprogrammen zu ermöglichen, wurden die 10 Messstellen des Sondermessprogramms 2013 erneut untersucht. Hinzu kamen weitere elf Messstellen (s. Tabelle 1, **fett gedruckt**), wobei sechs dieser Messstellen ausschließlich im Rahmen der Non-Target-Analytik untersucht wurden. Somit wurden 21 Messstellen im Sondermessprogramm 2017 untersucht. An allen 21 Messstellen wurde die Non-Target-Analytik eingesetzt und an 15 Messstellen die Target-Analytik. Da bei der Non-Target-Analytik keine Vorkenntnisse vorliegen und die Befundlage sehr heterogen sein kann, ist ein Vergleich zwischen Messstellen sehr wichtig auch hinsichtlich möglicher Einleitquellen, so dass mehr Messstellen beprobt wurden.

Es erfolgten pro Messstelle vier Probenahmen (20.03.-01.04., 15.05.-27.05., 10.07.-22.07. 18.09.-30.09., siehe Tabelle Anhang 2), so dass insgesamt 60 Proben im Rahmen der Target-Analytik untersucht wurden. Weitestgehend wurden Wochenmischproben und diese möglichst entsprechend des Fließzeitmodells „in der fließenden Welle“ entlang der einzelnen Messstationen am Rhein entnommen.

Tabelle 1: Messstellen für das Sondermessprogramm 2017

Messstelle	Rhein- km	Target- Analytik	Non-Target- Analytik
Brugg - Aare	103		x
Rekingen - Rhein	100		x
Weil am Rhein	171	X	x
Karlsruhe/Lauterbourg	359	X	x
Mannheim (Neckar)	426	X	x
Worms (linksrheinisch)	443	X	x
Worms (rechtsrheinisch)	443	X	x
Kornsand (rechtsrheinisch)	482		x
Schwarzbach (Hessen)	475	X	x
Bischofsheim (Mainmündung)	497	X	x
Mainz	499		x
Koblenz - Rhein	590	X	x
Koblenz - Mosel	592	X	x
Bad Honnef	640	X	x

Messstelle	Rhein- km	Target- Analytik	Non-Target- Analytik
Düsseldorf-Flehe (rechtsrheinisch)	732		x
Duisburg (linksrheinisch)	779		x
Dinslaken (Emschermündung)	798	X	x
Lobith	863	X	x
Bimmen	865	X	x
Maassluis	1026	X	x
Kampen	994	X	x

2.1 Erkenntnisse für zukünftige Messprogramme (insbesondere zur Logistik)

Die Logistik der Probenahme und insbesondere des Probenversandes hängt stark von der Art und Anzahl der durch die Target-Analytik zu untersuchenden Stoffe und der Anzahl der teilnehmenden Labore ab. Im Sondermessprogramm 2017 wurden an 15 Messstellen Stoffe mittels Target-Analytik von fünf verschiedenen Laboren untersucht. Dabei unterschieden sich die von den einzelnen Laboren benötigten Volumina pro Probenahmestelle, entsprechend des abgedeckten Speziesspektrums, deutlich (von 100 mL Labor LANUV, BfG bis hin zu 3 L am TZW). Um die Anzahl der zu versendenden Proben-Pakete zu minimieren und somit auch Transportschäden zu vermeiden, wurden die Proben aus den einzelnen Messstellen in jeder der vier Kampagnen zunächst an der BfG in Koblenz gesammelt und dann zeitgleich an die einzelnen Analysenlabore versendet. Die Probenflaschen sowie die Transportkisten wurden den Messstellen von der BfG vor den vier Kampagnen zur Verfügung gestellt. Zudem übernahm die BfG die Rücksendungen der Transportkisten sowie das Spülen und Vorbereiten der Probenahmeflaschen für die nächste Messkampagne. Dieses Vorgehen war für die BfG sehr aufwändig, ist jedoch im Sinne der Qualitätssicherung unumgänglich. Die Proben wurden nahezu alle im angedachten Zeitrahmen in die Analysenlabore gesandt. Insgesamt kam es nur aufgrund von Glasbruch zu vereinzelt Verlusten während des Transports. Da bei zukünftigen Messprogrammen sehr wahrscheinlich das Analysenspektrum wieder sehr unterschiedlich sein wird und daher eine Vielzahl an analytischen Methoden, die nicht von einem einzelnen Labor geleistet werden können, nötig sein wird, sollte dann auf dem Vorgehen des Sondermessprogramms 2017 aufgebaut werden.

Des Weiteren sollten in der Zukunft die Personal- und Transportkosten, die von der BfG für das Sondermessprogramm 2017 erbracht wurden (Transport 4 k€, Materialverbrauch ~2 k€, ohne Personalkosten), in die Kostenplanung für weitere Sondermessprogramme eingerechnet und die Kosten auf die jeweiligen Messstellenbetreiber umgelegt werden. Auch eine Vergabe der Probenlogistik bzw. die Nutzung bereits bestehender Versandstrukturen sollten in Betracht gezogen werden, da nicht sichergestellt ist, dass ein einzelnes Institut – wie die BfG für das Sondermessprogramm 2017 – die personellen Ressourcen für die sehr aufwändige Logistik aufbringen kann. Zur Minimierung des logistischen Aufwands sind generell eine geringe Anzahl an Messlaboren und eine genaue Betrachtung der notwendigen Probenahmestellen ratsam.

3. Target-Analyse

Im Bereich der Target-Analytik wurden Stoffe quantifiziert, deren Bestimmung besonders empfindliche Analysenverfahren voraussetzt und die nicht bei allen Messstellenbetreibern in der Routine im Einsatz sind. Die Stoffliste umfasst 88 (+ Fexofenadin) Stoffe, für deren Messung mit entsprechend niedriger Bestimmungsgrenze 15 verschiedene analytische Methoden benötigt wurden. Zwei Methoden verwendeten GC-MS-Verfahren; die übrigen

Methoden basierten auf LC-MS-Verfahren mit oder ohne Anreicherung, verschiedenen Säulen usw. Die Details zur Analytik sind dem Anhang 3.3 zu entnehmen.

Die resultierenden Daten unterliegen einer Messunsicherheit, die im Wesentlichen durch die Probenahme, den Transport und die analytische Bestimmung charakterisiert ist. Darüber hinaus ist für die Dateninterpretation das Einbeziehen von regionalen Gegebenheiten um die Messstellen wichtig, wie z. B. das Wissen über industrielle Einleitquellen, Zuflüsse von Kläranlagen, Einflüsse von Nebenflüssen.

3.1. Auswertung nach Häufigkeit und Konzentration

Die 15 Messstellen wurden jeweils viermal zwischen März und September 2017 beprobt und untersucht. Insgesamt wurden somit 5340 Messwerte generiert, die detailliert im Anhang 3.1 zu finden sind.

Von 89 untersuchten Substanzen wurden 58 Substanzen mindestens einmal größer der Bestimmungsgrenze (BG) nachgewiesen (siehe Tabelle 2). Entsprechend wurden 31 Substanzen nicht nachgewiesen. 33 Substanzen wurden mindestens bei der Hälfte und sieben bei allen Untersuchungen größer der BG nachgewiesen. Die Bandbreite der Substanzen, welche immer gefunden wurden, ist groß. Mit Guanylarnstoff und Valsartansäure konnten Pharmametaboliten, mit Dicyandiamid ein Nitrifikationshemmer aus der Landwirtschaft (teilweise auch Einsatz in der chemischen Industrie, erhöhte Konzentrationen hier durch Industrieeinleiter), dazu noch Industriechemikalien (Melamin und Phosphorsäuretriethylester), ein Schmerzmittel (Phenazon) und das Insektenabwehrmittel DEET in allen 60 Proben der vier Messkampagnen nachgewiesen werden.

Bei 14 Substanzen lag die maximale Konzentration $\geq 1 \mu\text{g/L}$, weitere 29 wiesen ein Maximum zwischen 0,1 und $1 \mu\text{g/L}$ auf.

16 von 89 Substanzen konnten in mindestens einer der Proben über dem Orientierungswert des internationalen Warn- und Alarmplans Rhein (Orientierungswert für Biozide, PSM und Arzneimittel $0,3 \mu\text{g/L}$, sonstige Stoffe $3 \mu\text{g/L}$) nachgewiesen werden (in Tabelle 2 **fett gedruckt**). Beachtet werden muss, dass im Rahmen des Messprogrammes Wochenmischproben untersucht wurden, so dass unter Umständen im Tagesmittel die Konzentration noch höher waren.

Tabelle 2: Positive Befunde aus der Target-Analytik des Sondermessprogramms 2017 über alle Messstellen und Beprobungen; absteigend nach der Anzahl Befunde größer als Bestimmungsgrenze (BG) sortiert.

Substanz*	BG in $\mu\text{g/L}$	Anzahl >BG	MW >BG in $\mu\text{g/L}$	Max in $\mu\text{g/L}$	Quantil 90 in $\mu\text{g/L}$	Quantil 50 in $\mu\text{g/L}$
Guanylarnstoff	0,05	60	4,6	60	8,8	0,84
Dicyandiamid (Cyanoguanidin)	0,02	60	2,0	46	2,1	0,61
Melamin	0,025	60	2,3	21	3,2	1,5
Valsartansäure	0,005	60	0,58	4,8	1,2	0,26
Phosphorsäuretriethylester (TEP)	0,01	60	0,25	4,0	0,44	0,085
Phenazon	0,001	60	0,024	0,28	0,045	0,010
DEET	0,002	60	0,027	0,23	0,055	0,013
Oxypurinol	0,03	59	1,7	15	4,5	0,58
Pregabalin	0,005	59	0,056	0,61	0,076	0,031
Cyclamat	0,005	59	0,082	0,38	0,16	0,058
Hydrochlorothiazid	0,01	57	0,23	1,7	0,93	0,036
Denatonium Kation	0,005	56	0,046	0,33	0,14	0,018

Substanz*	BG in µg/L	Anzahl >BG	MW >BG in µg/L	Max in µg/L	Quantil 90 in µg/L	Quantil 50 in µg/L
Tris(2-butoxyethyl) phosphat (TBEP)	0,01	55	0,036	0,15	0,066	0,024
Carboxy-Acyclovir	0,02	54	0,17	1,1	0,34	0,076
Fexofenadin	0,002	54	0,1	0,84	0,19	0,048
Ethyltriphenylphosphonium Kation	0,001	53	0,025	0,24	0,043	0,014
Gabapentin-Lactam	0,02	52	0,12	1,0	0,236	0,045
Clopidogrelsäure	0,005	52	0,030	0,17	0,09	0,013
Olmesartan	0,01	51	0,089	0,79	0,22	0,026
Torasemid	0,003	51	0,026	0,18	0,10	0,008
TMDD (Surfynol 104)	0,1	50	0,55	4,4	0,65	0,23
Tris(1,3-dichlor-isopropyl) phosphat (TDCP)	0,01	47	0,022	0,16	0,031	0,014
Triphenylphosphinoxid (TPPO)	0,01	46	0,23	3,9	0,23	0,033
9-CA-Acridine	0,01	44	0,046	0,26	0,11	0,016
Atenololsäure	0,01	42	0,097	0,80	0,14	0,019
Pyrazol	0,05	41	0,98	4,3	2,3	0,18
Phosphorsäuretriisobutylester (TiBP)	0,02	41	0,038	0,15	0,049	0,026
Bisoprolol	0,005	39	0,057	0,67	0,14	0,007
2,2,6,6-Tetramethyl-4-piperidinon	0,1	35	0,79	13	0,62	0,13
Methyltriphenylphosphonium Kation	0,002	35	0,10	0,99	0,19	0,010
Diphenylphosphinoxid (DPPO)	0,01	34	0,059	0,28	0,084	0,016
2,4-Dichlorbenzoesäure	0,10	30	10	150	8,6	0,07
Diphenylphosphonsäure (DPPA)	0,01	30	0,11	0,45	0,14	0,008
AMPS	0,01	28	0,025	0,10	0,024	0,00
Tetrapropylammonium Kation	0,005	27	0,045	0,22	0,054	0,00
1H-1,2,4-Triazol	0,1	26	0,23	0,45	0,29	0,00
Phosphorsäure-tris(2-chlorethyl)ester (TCEP)	0,03	25	0,085	0,23	0,12	0,00
Tetrabutylammonium Kation	0,01	24	0,098	0,37	0,18	0,00
(Methoxymethyl)triphenylphosphonium Kation	0,01	19	0,094	0,42	0,044	0,00
Terbutrynsulfoxid	0,01	19	0,029	0,076	0,039	0,00
Tetracarbonitrilpropen	0,02	17	0,038	0,079	0,039	0,00
Tri-n-butylphosphat (TnBP)	0,02	16	0,052	0,15	0,048	0,00
4-Hydroxy-Diclofenac (4-OH-DCF)	0,005	14	0,022	0,047	0,024	0,00
Dimethomorph	0,005	13	0,010	0,027	0,007	0,00
14-Hydroxycclarithromycin (= 14R-Erythromycin)	0,01	10	0,047	0,120	0,034	0,00
Cefuroxim	0,01	8	0,05	0,097	0,018	0,00
Acyclovir	0,02	7	0,032	0,052	0,023	0,00
Atenolol	0,02	5	0,11	0,16	0,000	0,00
Duloxetine	0,003	4	0,008	0,015	0,000	0,00
Uvinul 4050H	0,15	3	0,21	0,22	0,000	0,00
Triphenylphosphinsulfid (TPPS)	0,01	3	0,049	0,072	0,000	0,00
Boscalid	0,025	3	0,030	0,030	0,000	0,00
Tributylphosphinoxid	0,01	2	0,012	0,012	0,000	0,00
Thiacloprid	0,01	1	0,020	0,020	0,000	0,00
Acetamiprid	0,005	1	0,017	0,017	0,000	0,00
Simvastatin	0,01	1	0,013	0,013	0,000	0,00
Opripramol	0,01	1	0,011	0,011	0,000	0,00
Dimoxystrobin	0,001	1	0,001	0,001	0,000	0,00

*Die Substanzen, welche nie grösser BG nachgewiesen werden konnten, sind im Anhang 3.2 aufgelistet.

Im Rahmen des Sondermessprogramms wurden neben dem Rhein auch die wichtigsten Zuflüsse beprobt, wobei diese Zuflüsse sich alle durch einen hohen Abwasseranteil (Emscher bis 100% Abwasser) gegenüber dem Rhein (in Basel ca. ca. 5 % Abwasser) auszeichnen. Stoffe, die über eine kommunale Kläranlage eingeleitet werden, sollten somit höherer Konzentration in den Zuflüssen als im Rhein haben. Bezieht man diesen Ansatz auf die gefundenen Konzentrationen sind Rückschlüsse auf die Einleitquellen von Stoffen möglich.

Für den Vergleich zwischen dem Rhein und den Zuflüssen unter Vermeidung von Extremwerten bietet sich das Verhältnis der Konzentrationsquantile 90 (VQ90) an (Abb. 1). Von den insgesamt 58 quantitativ nachgewiesenen Substanzen ist nur bei folgenden fünf Substanzen 2,2,6,6-Tetramethyl-4-piperidinon (VQ90=0,7), Pyrazol (VQ90=0,4), Tetrabutylammonium Kation (VQ90=0,27), AMPS (VQ90=0,99), Tetracarbonitrilpropen (VQ90=0) das Quantil 90 der Zuflüsse kleiner als im Rhein, bei Ethyltriphenylphosphonium Kation und Tetrapropylammonium Kation mit dem VQ90 von 1,1 nahezu identisch. Dies lässt sich nur durch eine industriell bedingte Einleitung entlang des Rheins erklären.

Quantil 90_Zufluss / Quantil 90_Rhein

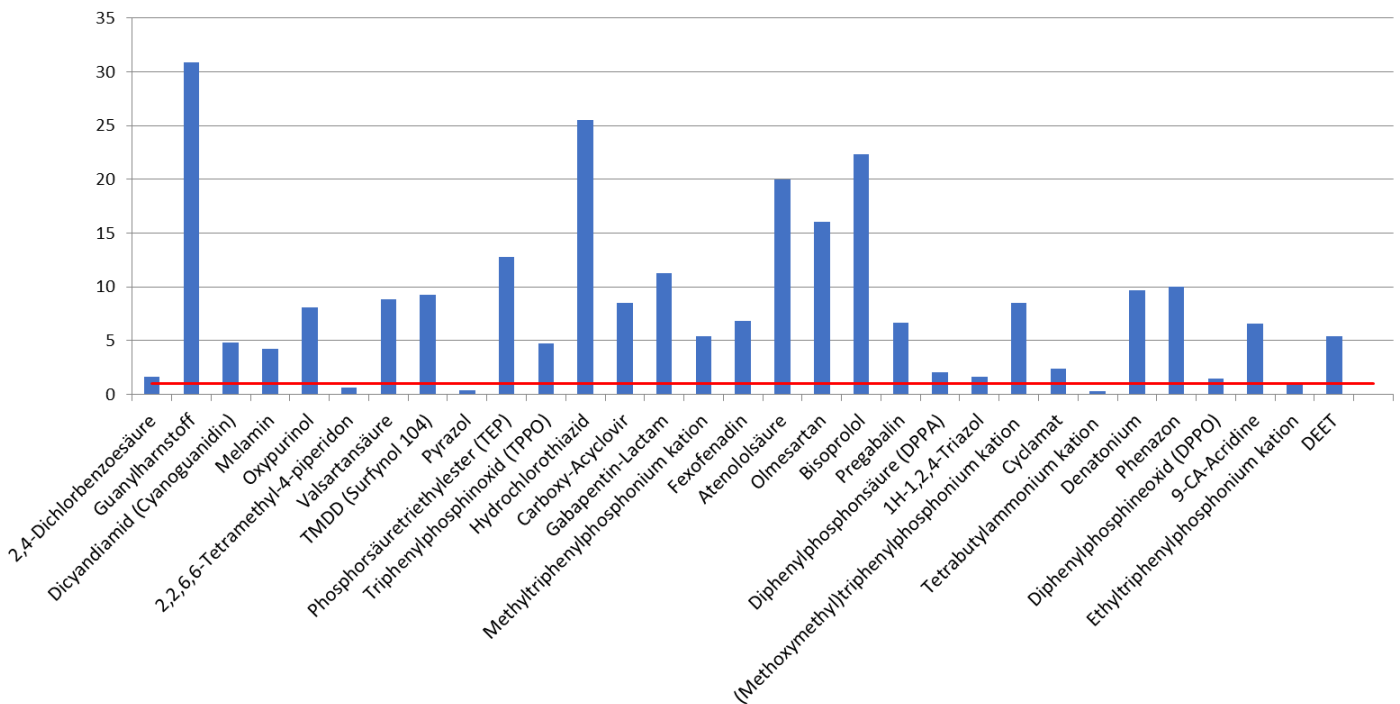


Abb. 1: Konzentrationsquantil-90-Verhältnis zwischen Zuflüssen und Rhein über alle Messstationen und Beprobungen. Dargestellt sind die ersten 31 Substanzen, sortiert nach absteigender max. Konzentration. Die rote Linie entspricht dem Verhältnis 1.

Zieht man die bekannte Verwendung der untersuchten Stoffe heran, so findet man vor allem Industriechemikalien und Weichmacher mit einem VQ90 kleiner fünf. Abbauprodukte von häufig eingesetzten Pharmaka wie Oxypurinol, Valsartansäure, Atenololsäure, Gabapentin-Lactam, die nicht einer Punktquelle zugeordnet werden können, weisen dagegen VQ von größer 8 auf. Die zwei Verhältniswerte von über 20 von Guanylharnstoff und Bisoprolol sind durch hohe Befunde vor allem im Schwarzbach und der Emscher zu erklären. Bei Hydrochlorothiazid ist zusätzlich die Konzentration im Main

auffällig. Der VQ von 2,4 für den Süßstoff Cyclamat fällt auf. Da es sich um eine abwasserbürtige Substanz handelt, wäre ein höherer VQ zu erwarten gewesen. Ob der sehr gute Abbau von Cyclamat in Kläranlagen (und im weiteren Verlauf im Oberflächengewässer selbst) dafür verantwortlich ist oder Zusatzeffekte eine Rolle spielen, kann nicht eindeutig geklärt werden. Beachtet werden muss, dass Punkteinleitungen in einem Zufluss, wie zum Beispiel Fexofenadin, mit dieser Kategorisierung nicht erfasst werden, da die Einleitung durch den hohen Abwasseranteil im Main maskiert wird.

3.2. Quellen

Durch den Ansatz der Probenahme in der fließenden Welle ist ein Vergleich der Konzentration bzw. Frachten im Längsverlauf möglich. Substanzen mit kommunalem Ursprung und geringem Abbauverhalten müssen sich entlang des Rheins entsprechend dem Abwasseranteil anreichern. Dagegen sollten industrielle Punktquellen durch Spitzenfrachten in der Nähe der Quelle und bleibenden oder abnehmenden Frachten entsprechend dem stoffspezifischen Abbauverhalten und durch eine weitere Verdünnung durch stromabwärts gelegene Zuflüsse auffallen. Zur Darstellung des Verlaufs wurde eine Heatmap der aufsummierten Frachten über die vier Probenahmen entlang des Rheins gewählt (Abb. 2). Die Abflussdaten zur Berechnung der Frachten wurden durch die Messstellenbetreiber zur Verfügung gestellt (Anhang 2). Da die Probenahmestelle Lobith direkt im Abfluss der Kläranlage Emmerich liegt und entsprechend im Sinne der Fragestellung nicht repräsentativ ist, wurde die Stelle Lobith in der Heatmap nicht mitberücksichtigt.

	Weil am Rhein	Karlsruhe/Lauterbourg	Worms-rechts	Worms-links	Koblenz – Rhein	Bad Honnef	Bimmen	Maassluis	vermutete Einleitquelle
(Methoxymethyl)triphenylphosphonium Kation									I
1H-1,2,4-Triazol									
2,2,6,6-Tetramethyl-4-piperidinon									I
2,4-Dichlorbenzoesäure									I
9-CA-Acridine									K
AMPS									
Atenololsäure									K
Bisoprolol									K
Boscalid									
Carboxy-Acyclovir									K
Clopidogrelsäure									K
Cyclamat									K
DEET									
Denatonium Kation									K
Dicyandiamid (Cyanoguanidin)									
Dimethomorph									I
Diphenylphosphineoxid (DPPO)									I
Diphenylphosphonsäure (DPPA)									I
Duloxetine									
Ethyltriphenylphosphonium Kation									I
Fexofenadin									I
Gabapentin-Lactam									K
Guanylharnstoff									K
Hydrochlorothiazid									K
Melamin									I
Methyltriphenylphosphonium Kation									I
Olmesartan									K
Opripramol									
Oxypurinol									K
Phenazon									K
Phosphorsäuretriethylester (TEP)									
Phosphorsäuretriisobutylester (TiBP)									
Phosphorsäure-tris(2-chlorethyl)ester (TCEP)									
Pregabalin									K
Pyrazol									I
Terbutryn sulfoxid									
Tetrabutylammonium Kation									I
Tetracarbonitrilpropen									I
Tetrapropylammonium Kation									I
TMDD (Surfynol 104)									I
Torasemid									K
Tributylphosphinoxid									
Tri-n-butylphosphat (TnBP)									
Triphenylphosphinesulfid (TPPS)									I
Triphenylphosphinoxid (TPPO)									I
Tris(1,3-dichlor-isopropyl) phosphat (TDCP)									K
Tris(2-butoxyethyl) phosphat (TBEP)									
Uvinul 4050H									I
Valsartansäure									K

Abb.2: Heatmap der aufsummierten Tagesfrachten der vier Probenahmen der Rhein-Probenahmestellen; vermutete Einleitquelle K = kommunaler Einleitung, I = Industriequelle. (Farbskalierung entsprechend ansteigender Fracht von grün über gelb, orange zu rot, wobei grün = geringe Fracht, rot = hohe Fracht, Bezugswerte jeweils pro Substanz)

Anhand der Farbkodierung (grün = geringe Fracht, rot = hohe Fracht) lassen sich mit Hilfe der Heatmap Frachtverläufe gut darstellen. Dabei muss beachtet werden, dass die beiden Entnahmeleitungen der Messstelle Worms den Rhein nicht als Gesamtes erfassen und in Maassluis nur Stichproben gezogen wurden. Trotz dieser Einschränkungen sind die Verläufe aufschlussreich.

Betrachtet man Valsartansäure, welche auch in der Masterarbeit der BfG als Vergleichssubstanz für eine kommunale Einleitung gewählt wurde (Kap. 4.1), zeigt sich deutlich eine ansteigende Fracht im Längsverlauf. Ähnliche Verläufe sind bei den mit „K“ bezeichneten Substanzen zu beobachten. Tetracarbonitrilpropen, welches durch eine Industrieproduktion kurz vor Basel in den Rhein gelangt, ist ein typisches Beispiel für den Frachtverlauf nach industrieller Punkteinleitung.

Überlagerungen von Einleitungen aus industriellen Punktquellen und Verwendung der Produkte (diffusen Einträge bzw. Eintrag über Kläranlagen) machen die Interpretation schwierig. Zum Beispiel weist Fexofenadin (Antihistaminikum) als neue Substanz aus dem Non-Target-Screening (siehe Kap. 4) eine Hintergrundbelastung mit kommunalem Ursprung aus, wird aber vor allem durch eine Punktquelle in den Main eingeleitet. Diese Punktquelle dominiert den Frachtverlauf unterhalb, so dass die Zuordnung „Industrielle Einleitung“ getroffen werden muss.

Substanzen mit wenigen Befunden in der Nähe der BG müssen, wegen der steigenden analytischen Unsicherheit, mit Vorsicht interpretiert werden und wurden daher auch nicht den beiden Kategorien, kommunale (K) oder industrielle (I) Einleitung, zugeordnet. Zum Beispiel liegen bei Phosphorsäure-tris(2-chlorethyl)ester die Tagesfrachten in Koblenz bei ca. 10 kg und sind somit nur 2,5mal höher als beim Bezug auf die BG.

3.3. Priorisierung der Ergebnisse – Konsequenzen für das Rheinmessprogramm Chemie

Für die Priorisierung der Ergebnisse des Sondermessprogramms 2013 wurden die maximalen Konzentrationen und die Nachweishäufigkeit herangezogen. Da im Rahmen des Sondermessprogramms 2017 viele Industriechemikalien und teilweise stark belastete Zuflüsse ins Untersuchungsprogramm aufgenommen wurden, ist dieser Ansatz nur mit Vorsicht auf das Sondermessprogramm 2017 übertragbar. Konzentrationsmaxima werden durch die stark belasteten Zuflüsse dominiert und Punkteinleitungen in stromaufwärts gelegenen Rheinabschnitten werden allein aufgrund der Nachweishäufigkeit höher gewichtet als Einleitungen nahe an der Mündung. Nichtsdestotrotz wurden die angepassten Kriterien (siehe Tabelle 3) von 2013 für eine Basisbeurteilung ausgewählt und die Substanzen nach diesen Bewertungskriterien priorisiert (siehe Tabelle 4). Beim Kriterium der maximalen Konzentration wurden die stark belasteten Zuflüsse Emscher und Schwarzbach nicht berücksichtigt, da diese für ca. dreiviertel der max. Konzentration verantwortlich sind und somit dieses Kriterium keine Aussagekraft mehr für den Rhein hätte. Für Pharmaka und Pestizide wurde aufgrund der meist besseren (öko)toxikologischen Bewertungsgrundlage ein 10-fach niedriger Wert für die Priorisierung anhand der maximalen Konzentrationen gewählt. Basierend auf diesen beiden Kriterien sind somit maximal 200-Punkte zu erreichen (Punkte Konzentration + Punkte prozentuale Befunde > Bestimmungsgrenze).

Tabelle 3. Kriterien für die Berechnung der Bewertungspunkte

Konzentration (µg/L)			prozentuale Befunde > Bestimmungsgrenze (BG)		
Pharmaka/ Pestizide	sonstige Chemikalien	Punkte	Punkte		
≥ 0,1	≥ 1	100	100%	> BG	100
≥ 0,075	≥ 0,75	75	75-99%	> BG	75
≥ 0,05	≥ 0,5	50	50-74%	> BG	50
≥ 0,03	≥ 0,3	30	30-49%	> BG	30
≥ 0,01	≥ 0,1	10	10-29%	> BG	10
<0,01	0,01 - 0,1	1	1-10%	> BG	1

Tab. 4: Bewertungspunkte aller Substanzen (ab 10 Punkte dargestellt)

Substanz	max. Konzentration in µg/L (ohne Emscher und	Konz.- Punkte	A ¹ > BG	Prozent grösser BG	H ² - Punkte	Summe
Dicyandiamid (Cyanoguanidin)	46	100	52	100	100	200
Melamin	5,8	100	52	100	100	200
Guanylharnstoff	3,2	100	52	100	100	200
Oxypurinol	2,3	100	51	98	75	175
Valsartansäure	0,96	75	52	100	100	175
Fexofenadin	0,84	100	46	88	75	175
Hydrochlorothiazid	0,22	100	49	94	75	175
2,2,6,6-Tetramethyl-4-piperidinon	13	100	28	54	50	150
Pyrazol	4,3	100	33	63	50	150
TMDD (Surfynol 104)	0,85	75	42	81	75	150
Pregabalin	0,091	75	51	98	75	150
Olmesartan	0,089	75	43	83	75	150
DEET	0,058	50	52	100	100	150
2,4-Dichlorbenzoesäure	57	100	22	42	30	130
Phenazon	0,046	30	52	100	100	130
Phosphorsäuretriethylester (TEP)	0,2	10	52	100	100	110
Cyclamat	0,33	30	51	98	75	105
Triphenylphosphinoxid (TPPO)	0,71	50	38	73	50	100
Carboxy-Acyclovir	0,29	10	46	88	75	85
Gabapentin-Lactam	0,18	10	44	85	75	85
Tris(2-butoxyethyl) phosphat (TBEP)	0,099	10	47	90	75	85
Torasemid	0,028	10	43	83	75	85
Denatonium Kation	0,069	1	48	92	75	76
Ethyltriphenylphosphonium Kation	0,056	1	46	88	75	76
Clopidogrelsäure	0,036	1	44	85	75	76
Tris(1,3-dichlor-isopropyl)phosphat (TDCP)	0,031	1	39	75	75	76
Diphenylphosphonsäure (DPPA)	0,45	30	23	44	30	60
Tetrabutylammonium Kation	0,37	30	16	31	30	60
1H-1,2,4-Triazol	0,33	30	18	35	30	60
Diphenylphosphineoxid (DPPO)	0,28	10	29	56	50	60
Methyltriphenylphosphonium Kation	0,27	10	31	60	50	60
Tetrapropylammonium Kation	0,22	10	27	52	50	60
Bisoprolol	0,026	10	31	60	50	60
Atenololsäure	0,087	1	34	65	50	51
9-CA-Acridine	0,08	1	36	69	50	51
Phosphorsäuretriisobutylester (TiBP)	0,062	1	33	63	50	51
Phosphorsäure-tris(2-chlorethyl)ester (TCEP)	0,12	10	17	33	30	40
AMPS	0,10	10	24	46	30	40
Tetracarbonitrilpropan	0,079	1	17	33	30	31
Boscalid	0,03	30	3	6	1	31
(Methoxymethyl)triphenylphosphonium Kation	0,18	10	15	29	10	20
Dimethomorph	0,027	10	12	23	10	20
Uvinul 4050H	0,22	10	3	6	1	11
Tri-n-butylphosphat (TnBP)	0,088	1	9	17	10	11
Terbutryn sulfoxid	0,043	1	14	27	10	11
Acyclovir	0,023	10	1	2	1	11
4-Hydroxy-Diclofenac (4-OH-DCF)	0,012	1	6	12	10	11
Cefuroxim	0,011	10	1	2	1	11
Opramamol	0,011	10	1	2	1	11
Triphenylphosphinesulfid (TPPS)	0,072	1	3	6	1	2
14-Hydroxycyclarithromycin (= 14R-Erythromycin)	0,013	1	2	4	1	2
Tributylphosphinoxid	0,012	1	1	2	1	2

¹ – Anzahl Messwerte grösser Bestimmungsgrenze; ² – Häufigkeit

Bei Substanzen der Tabelle 4, die in der Summe mindestens 100 Punkte aufweisen, ist eine Aufnahme ins Messprogramm zu diskutieren. Den Hauptteil dieser 18 Stoffe umfassenden Gruppe stellen Pharmaka bzw. Pharmakametabolite mit insgesamt acht Substanzen. Die aufgelistete maximale Konzentration entspricht der maximalen Konzentration über alle Messungen, jedoch ohne die stark belasteten Gewässer Emscher und Schwarzbach. Die weitere Bewertung sollte sich auch auf diesen reduzierten Datensatz stützen.

Grundsätzlich sollten neue Stoffe in ein regelmäßiges Messprogramm nur aufgenommen werden, wenn nachfolgende Bedingungen zutreffen:

- Ein Stoff wurde im Rahmen des Sondermessprogramms an mindestens einer der Messstelle oberhalb der Bestimmungsgrenze nachgewiesen.
- Falls ein Stoff an einer der Messstellen oberhalb der Bestimmungsgrenze nachgewiesen wurde, ist zu prüfen, ob 1/3 des Orientierungswertes des internationalen Warn- und Alarmplans Rhein überschritten wurde und/oder der Stoff bzw. die im Rahmen des Sondermessprogramms nachgewiesene Konzentration ökotoxikologisch (falls bekannt) als kritisch einzustufen ist.
- Bei Überschreitung von 1/3 des Orientierungswertes und/oder ökotoxikologischer Relevanz, sollte der Stoff verpflichtend in das regelmäßige Messprogramm aufgenommen werden. Allerdings sollten Stoffe, die als Industriechemikalien aus Punktquellen stammen, erst ab der Einleitquelle aufgenommen werden um Aufwand und Analysekosten zu minimieren.

Dicyandiamid, Melamin, Guanylharnstoff und Pyrazol sind gemäß dem zugrundeliegenden Bewertungsschema mit ≥ 150 Punkten bewertet worden. Bei den vier Stoffen handelt es sich um sehr polare Stoffe, die mit den üblicherweise angewandten chromatographischen Verfahren nicht erfasst werden können. Hier ist somit eine Spezialanalytik erforderlich, die i. d. R. mit einem zusätzlichen Zeit-, Personal- und Kostenaufwand für die Messstellenbetreiber verbunden ist.

Fexofenadin wurde gemäß dem zugrundeliegenden Bewertungsschema mit 175 Punkten bewertet. Recherchen im Nachgang zum Sondermessprogramm 2017 haben ergeben, dass die Haupteintragsquelle durch einen Industriebetrieb am Main erfolgt. Die Fachbehörde HLNUG aus Wiesbaden hat sich hierzu wie folgt geäußert: „Die Ableitung von Fexofenadin über die zentrale Abwasserbehandlungsanlage eines industriellen Großeinleiters in den Main ist der zuständigen Wasserbehörde bekannt und wurde nach eingehender Prüfung der Gewässerrelevanz dieses Stoffes im Rahmen eines Genehmigungsverfahrens zur Alternativherstellung von Fexofenadin nach BImSchG im Jahr 2017 neu genehmigt. Ein konkreter Überwachungswert wurde nach Gefährdungsabschätzung (biologisch abbaubar, PEC / PNEC <1) nicht festgelegt. Zur weiteren Minimierung der Ableitung von Fexofenadin wurden jedoch Betriebsversuche seitens des Emittenten erfolgreich durchgeführt, die voraussichtlich Mitte des Jahres 2019 umgesetzt und zu weiteren Entlastungen des Mains führen werden.“ (Email: E. Saller vom 30.11.2018 an Uwe Kunkel). Hinsichtlich dieser Erkenntnisse ist zur Kontrolle der Maßnahmen eine Überwachung bzw. eine Aufnahme ins Messprogramm nur in Mainz sinnvoll.

2,4-Dichlorbenzoesäure ist als Target im Schwarzbach und vor allem in den Proben aus Koblenz (Rhein aber auch Mosel) auffällig. Der weitere Konzentrationsverlauf mit Negativbefunden in Bad Honnef ist nicht plausibel, so dass die Datenlage erst überprüft werden müsste, bevor eine Aufnahme ins Messprogramm sinnvoll ist.

Die vorläufige Einschätzung der SANA über die Aufnahme, weitere Informationen, ökotoxikologische Erkenntnisse, Daten zu weiteren Untersuchungsergebnissen an den einzelnen Messstationen etc. zu den Substanzen, die mit 100 und mehr Punkten bewertet wurden, sind dem Anhang 3.4 zu entnehmen.

Auf Basis dieser Daten ist die Aufnahme der Stoffe (siehe Anhang 3.4) in das Rheinmessprogramm Chemie durch die IKSR zu prüfen. Insbesondere ist vor der Aufnahme in das Rheinmessprogramm Chemie die ökotoxikologische Datenlage zu prüfen.

Substanzen mit mehr als 100 Punkten, die nicht verpflichtend aufgenommen werden müssen, sich aber in bestehende Methoden einbauen lassen, können in das fakultative Rheinmessprogramm Chemie eingefügt werden.

4. Non-Target-Analyse

Die Non-Target-Analytik bietet die Chance bisher unbekannte Substanzen zu erkennen. Um auch regional eingetragene Substanzen, die ggf. auch nur dort nachgewiesen werden können, zu detektieren, wurde die Anzahl der Messstellen unterhalb von Einzugsgebieten mit höherer Dichte an möglicherweise relevanten Punktquellen erhöht. Aufgrund des enormen Aufwands der Non-Target-Analytik an 21 verschiedenen Messstellen und den zeitlichen Grenzen einer Masterarbeit wurden bisher nur die Proben der Märzkampagne näher ausgewertet. Die weiteren Kampagnen werden nur als Referenz bzw. Bestätigung für Auffälligkeiten der Märzkampagne herangezogen. Eine vertiefte Non-Target-Auswertung der Kampagne Mai, Juli und September ist nicht geplant.

4.1. Masterarbeit an der BfG / LC-ESI-HRMS Analyse

In dieser Arbeit (Gemüth 2017¹) wurden die Proben an den 21 Messstellen der Märzkampagne mit Hilfe der an der BfG entwickelten LC-HRMS Methode nach Schlüsener et al. (2015)² analysiert. Das Ergebnis der Non-Target-Analytik ist eine Featureliste, welche aus der hochauflösenden Masse, Retentionszeit (RT) und der Intensität der chromatographischen Peaks besteht. Jedes Feature kann für eine unbekannte chemische Substanz stehen. Die Veränderung der Intensität ist proportional zu der Veränderung der Konzentration dieser Substanz. Die Intensität der ausgewählten Features kann über verschiedene Proben hinweg, hier über den gesamten Rheinverlauf, betrachtet werden, um Trendverläufe zu ermitteln. War ein Feature in der Masterarbeit hinreichend auffällig, sollte versucht werden es in zukünftigen Arbeiten aufzuklären und somit dem Vollzug die Datengrundlage für weitere Maßnahmen an die Hand zu geben.

Abbildung 3 gibt die Anzahl der ermittelten Features der einzelnen Messstationen im Rheinverlauf wieder. Die Anzahl der Features im Rhein liegt im Mittel bei 2.250 (rote Linie). Nebenflüsse mit einem hohen anthropogenen Einfluss zeigen eine deutlich erhöhte Featureanzahl. Mit über 25.000 möglichen unbekanntem Substanzen lag die Emscher noch deutlich vor dem Schwarzbach, für den über 13.000 Features gefunden wurden.

¹ Gemüth, T. (2017) Identifizierung von Schadstoffen und ihrer Quellen im Rheinlängsverlauf mittels hochauflösender Massenspektrometrie gekoppelt mit Flüssigkeitschromatographie (LC-HRMS/MS) (bei der BfG und der IKSR (auch auf Workplace) verfügbar)

² Schlüsener M. P., Kunkel U., Ternes T. A. (2015) Quaternary Triphenylphosphonium Compounds: A New Class of Environmental Pollutants Environ. Sci. Technol., 49 (24), pp 14282–14291

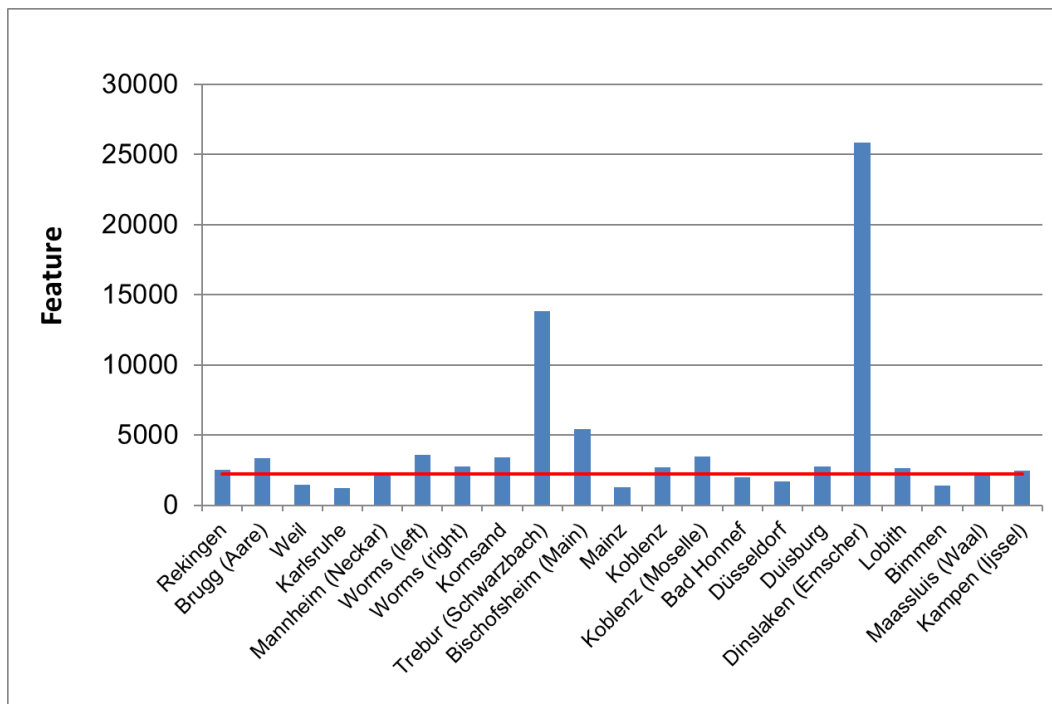


Abb. 3: Anzahl der ermittelten Features der einzelnen Messstationen im Rheinverlauf. Die rote Linie gibt den Mittelwert aller gemessenen Features im Rhein von 2250 wieder.

Um neu eingeleitete Substanzen in den Rhein an einzelnen Stationen zu identifizieren, erfolgte eine Priorisierung durch Vergleich der Featurelisten mit der davorliegenden Messstelle. Die Nebenflüsse wurden mit den vergleichsweise unbelasteten Proben der Messstation Rekingen verglichen. Die so erhaltenen Listen wurden nach Intensität sortiert und die TOP 35 der positiven und negativen Ionisierung jeder Messstation näher untersucht. Diese TOP 35 wurden bestimmten Kategorien zugeordnet, Kategorie A (Punktquelle kommunale Kläranlage) sowie Kategorie B (Punktquelle industrielle Kläranlage), indem sie mit einer Indikatorsubstanz für kommunales Abwasser wie Carbamazepin (positive Ionisierung) oder Valsartansäure (negative Ionisierung) in Relation gesetzt wurden. Diese Kategorisierung konnte nicht für die Nebenflüsse durchgeführt werden, da sich beim Vergleich der Nebenflüsse mit Rekingen die TOP 35 hauptsächlich nur Substanzen zeigten, die erhöht im kommunalen Abwasser vorkommen (Kategorie A). Features der Kategorie A haben einen ähnlichen Verlauf wie die Vergleichssubstanzen (Abbildung 4).

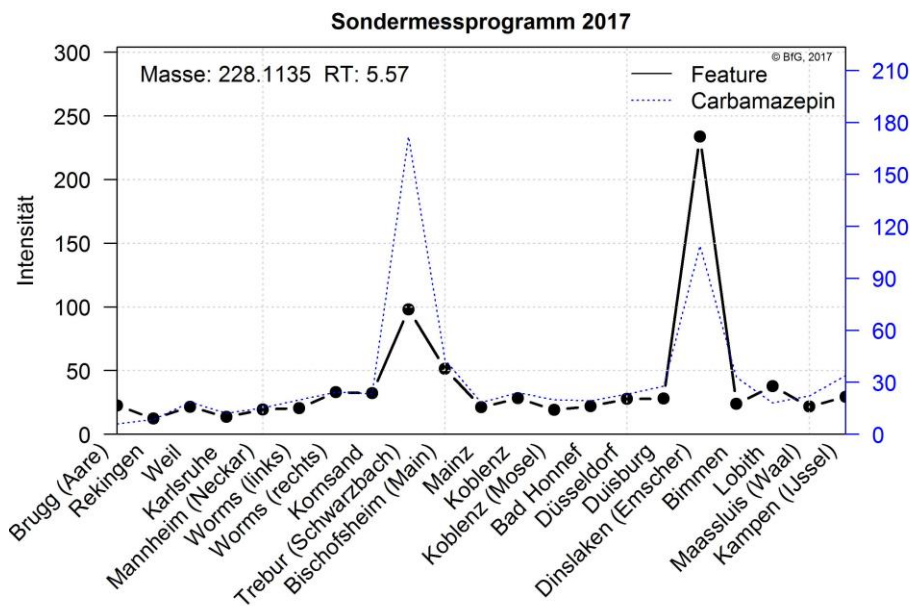


Abb. 4: Beispielhafte Darstellung für Features der Kategorie A (kommunale Kläranlage) im Vergleich zu Carbamazepin.

Features der Kategorie B (Abbildung 5) haben eine punktuell hohe Intensität an einem Messpunkt, der in der Nähe der Eintragsquelle liegt. Danach fällt die Intensität ab und weist einen konstanten bzw. leicht sinkenden Trend auf. Die Intensität im Längsverlauf des Rheins ist unähnlich zu der Vergleichssubstanz Carbamazepin. Nebenflüsse zeigen meist keinen Eintrag.

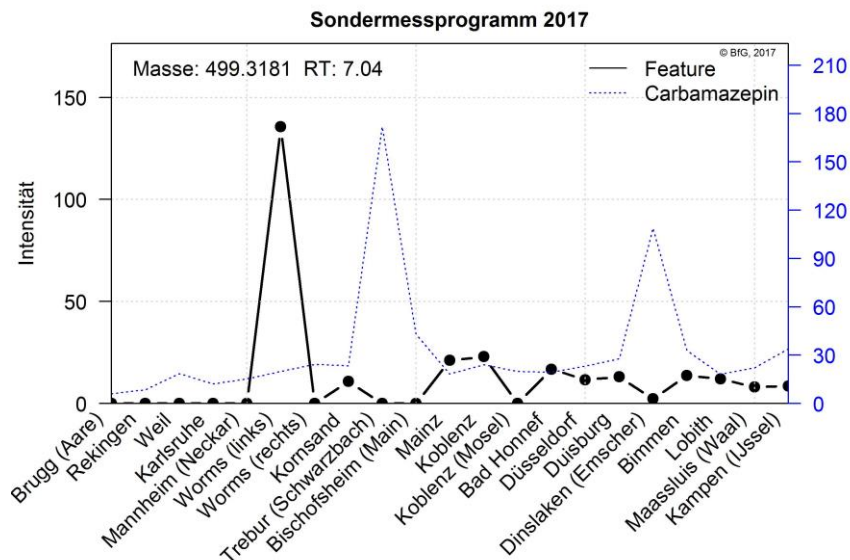


Abb. 5: Beispielhafte Darstellung für Features der Kategorie B ((Punkteinleitung nicht kommunaler Kläranlagen) im Vergleich zu Carbamazepin.

Die Auswertung der TOP 35 Kategorisierung ergab, dass sich im Mittel 40 % aller TOP 35 Features den Kategorien A (16 %) oder B (24 %) zuzuordnen lassen. In Abbildung 6 zeigt die Station Lobith die höchste Anzahl an Kategorie A Features (33). Dies ist der Kläranlage Emmerich geschuldet, die unmittelbar vor der Messstation auf der gleichen

Flussseite in den Rhein einleitet. Im Vergleich dazu zeigt Bimmen, welches auf der gegenüberliegenden Flussseite liegt, keine neuen Einträge in den Rhein. Die höchsten Signale der Kategorie B sind in Worms linksrheinisch (63), Duisburg (40) und Weil (36) zu finden. Vor diesen Messstationen müssen sich also Einleiter befinden, die neuartige Substanzen, die in der Regel nicht über kommunale Kläranlagen eingeleitet werden, in den Rhein emittieren. Ziel ist es nun in zukünftigen Arbeiten, anhand der so priorisierten Features der Kategorie B die dahinter liegenden chemischen Substanzen zu ermitteln und einem Einleiter zuzuordnen.

Fazit:

Es ist festzuhalten, dass mit Hilfe der Non-Target-Analytik in Kombination mit einer Rheinlängsbeprobung Eintragsorte bislang unbekannter Substanzen eingegrenzt werden können. In den Proben der Märzkampagne (Probenahme innerhalb 3 Wochen) liegen die Haupteintragsorte von punktuell neu eingetragenen Substanzen in den Rhein jeweils unmittelbar vor den Messstationen Weil, Worms und Duisburg. Die Identifizierung der priorisierten Features ist für die nächsten Jahre vorgesehen und erfolgt durch die BfG (M. Schlüsener). Nach Identifizierung der unbekannt Substanzen kann nachträglich die Konzentration im Rhein ermittelt werden, um Bewertungen anzustoßen. Die Non-Target-Analytik zeigt, dass sie ein leistungsstarkes Instrument der Gewässerüberwachung ist, mit deren Hilfe nicht nur das Vorkommen, sondern auch die Eintragsorte bzw. Verursacher der Belastungen ermittelt werden können.

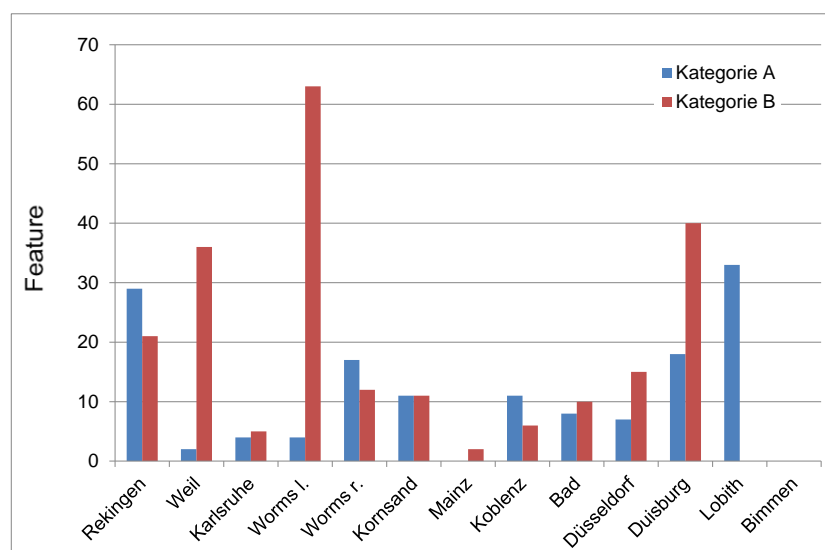


Abb. 6: TOP 35 Features beider Ionisierungsarten im Längsverlauf des Rheines die sich der Kategorie A oder B zuordnen lassen (für Details Masterarbeit Gemüth 2017³).

4.2. Masterarbeit an EAWAG und AUE-BS / GC-DBDI-HRMS-Analyse

Als Ergänzung zu den Non-Target Ergebnissen aus der Masterarbeit an der BfG wurde mit einer zweiten Masterarbeit an der Eawag untersucht, inwieweit das erfassbare Substanzspektrum der Non-Target-Analyse mit einer weiteren Analysetechnik ausgeweitet werden kann. Hierfür kam eine Technik zum Einsatz, bei welcher nach einer gaschromatographischen Trennung die Analyten in einer Plasma-Quelle (DBDI - Dielectric

³ Gemüth, T. (2017) Identifizierung von Schadstoffen und ihrer Quellen im Rheinlängsverlauf mittels hochauflösender Massenspektrometrie gekoppelt mit Flüssigkeitschromatographie (LC-HRMS/MS) (bei der BfG und der IKSR (auch auf Workplace) verfügbar)

Barrier Discharge Ionization) ionisiert und anschließend in einem hochauflösenden Massenspektrometer (Orbitrap Technologie) detektiert werden. Da bei diesem Verfahren analog zum gängigen LC-ESI-HRMS-Screening Molekülonen (meist protoniert) gebildet werden, eignet sich diese Analysetechnik grundsätzlich für die weiterführende Non-Target-Analyse insbesondere für unpolare, thermostabile und flüchtige Substanzen. Die GC-DBDI-HRMS-Methode wurde zunächst in mehreren Schritten entwickelt und optimiert. Zur Erhöhung der Nachweisempfindlichkeit wurde außerdem ein Anreicherungsschritt mittels Festphasenextraktion (Solid Phase Extraction, SPE) implementiert. Das mit dieser Methode erfassbare Substanzspektrum wurde mit einem 390 Substanzen umfassenden Test-Setup evaluiert. 49 % der getesteten Substanzen konnten mit der Methode erfasst werden. Alle anderen Analyten waren aufgrund ihrer thermischen Instabilität und der Temperaturen während der gaschromatographischen Trennung nicht nachweisbar.

Analog zu der Non-Target-Analyse mittels LC-HRMS (Masterarbeit bei der BfG) wurden 16 Proben des Rheins und dessen Hauptzuflüsse aus der Märzkampagne mit der neu entwickelten GC-DBDI-HRMS-Methode untersucht. Es konnten damit 31 Target-Substanzen quantifiziert werden, darunter Triethylphosphat und Tetraglyme mit Maximalkonzentrationen von 1.700 ng/L und 310 ng/L. Auch Substanzen, die noch nicht in der Routine am Rhein analysiert werden, konnten erfolgreich quantifiziert werden. So wurde Praziquantel mit einer Höchstkonzentration von 680 ng/L im Schwarzbach nachgewiesen. Quervergleiche mit bereits vorhandenen Messwerten im Rhein zeigten eine gute Übereinstimmung auf und unterstreichen die Eignung der entwickelten Methode für die quantitative Analyse.

Analog zur Non-Target-Analyse mittels LC-ESI-HRMS wurde eine Featureliste, welche aus der hochaufgelösten Masse, der Retentionszeit (RT) und der Intensität (Fläche) der gaschromatographischen Peaks besteht, aus den aufgezeichneten GC-DBDI-HRMS Daten generiert. Die Peakflächen der 1.765 detektierten Non-Target-Features entlang des Rheins (Zuflüsse wurden nicht untersucht) wurden nach Normalisierung gegen einen Surrogat-Standard in einer Heatmap zur Identifizierung örtlicher Hotspots dargestellt (Abb. 7). Auffällig viele unbekannte Substanzen (Features) wurden in den Proben der Stationen Worms links, Worms rechts und Koblenz identifiziert. Die in Abbildung 7 blau umrahmten Substanzcluster weisen dabei für jede Messstation diejenigen unbekannteten Features aus, die sich für eine aufwändige Substanzidentifizierung empfehlen.

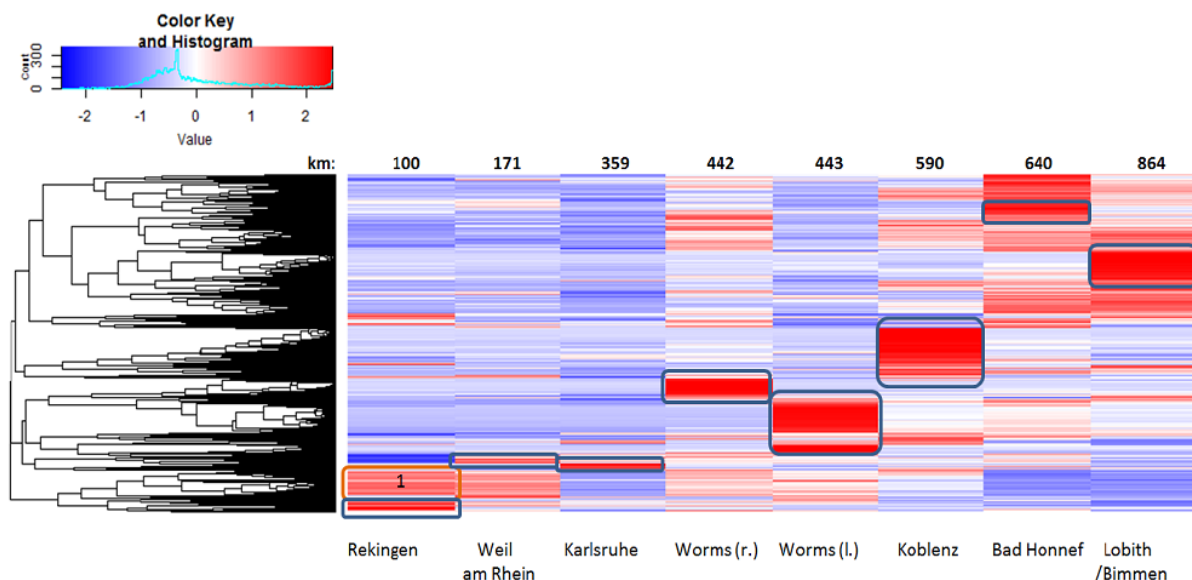


Abb. 7: Heatmap aus 1.756 Features entlang des Rheins.

Fazit:

Die entwickelte GC-DBDI-HRMS-Methode eignet sich sowohl für die nachweisstarke Quantifizierung von Targetsubstanzen als auch für die Identifizierung von unbekannt Substanzen (Non-Target-Feature). Zusammen mit der sehr guten gaschromatographischen Auflösung kann die Methode in ausgewählten Situationen eine wertvolle Ergänzung zu der herkömmlichen LC-ESI-HRMS-Analyse darstellen allerdings ohne diese ersetzen zu können. Damit ist der routinemäßige Einsatz dieser Methode bei der Überwachung des Rheins neben der LC-ESI-HRMS-Methode zwar grundsätzlich möglich, ist aber aufgrund des eingeschränkten Zusatznutzens nicht als dringend notwendig anzusehen.

4.3 Schlussfolgerungen aus der Non-Target-Analyse für Messprogramme und Messstellenauswahl

Die beiden im Sondermessprogramm 2017 im Rahmen von Masterarbeiten angewandten Non-Target-Verfahren lieferten einen wertvollen Zusatzgewinn an Informationen im Vergleich zur reinen Target-Analytik. Es konnten bisher nur vereinzelt neue, möglicherweise rheinrelevante Stoffe, die in hohen Konzentrationen an vielen Messstellen vorkommen, identifiziert werden. Dies war allerdings auch nicht der Hauptaspekt der beiden Masterarbeiten. Diese konzentrierten sich vielmehr auf das Erkennen unbekannter Quellen bzw. unbekannter Substanzen am Rhein sowie der Priorisierung von detektierten Massen (Masterarbeit BfG) bzw. auf die Erprobung eines bisher im Oberflächenwassermonitoring nicht verwendeten Analyseverfahrens (Masterarbeit Eawag). Dabei zeigte sich, dass die bisher angewandte LC-HRMS die Methode der Wahl bei der Untersuchung von polaren bis mittelpolaren Stoffen ist.

Die Masterarbeiten fokussierten sich auf der einen Seite auf ein ausgedehntes Suspect-Screening (gezieltes Durchsuchen der Probe entsprechend einer vorhandenen Substanzliste) und des Weiteren hauptsächlich auf das Erkennen von Substanzen, die vorwiegend über einzelne industrielle Punktquellen in den Rhein eingetragen werden. Dieser Ansatz diskriminiert per se Stoffe, die (nahezu) ubiquitär im Rhein vorkommen, aber noch auf keiner Suspect-Liste (Substanzliste mit Angaben zur exakten Masse und teilweise zur Retentionszeit) erfasst sind, also genau die eigentlichen Non-Targets. Dennoch wurden mit den erhöhten Konzentrationen des Antihistaminikums Fexofenadin im Main und des Wurmmittels Praziquantel im Schwarzbach zwei Stoffe identifiziert, die nicht (in erhöhten Konzentrationen) im Rhein erwartet wurden.

Insgesamt bestätigten die beiden Masterarbeiten, dass es neben der Hintergrundbelastung mit Stoffen aus kommunalen Kläranlagen einige (bekannte) Hotspots im Unterlauf von größeren Industriebetrieben gibt, an denen eine große Anzahl an bekannten und vor allem unbekannt Substanzen in den Rhein eingeleitet werden. Dazu gehören in den Proben der Märzkampagne vor allem Weil am Rhein, Worms (links, rechts), Duisburg und teilweise Koblenz. Diese Erkenntnisse sollten in die Planungen von zukünftigen Messprogrammen und bei der Messstellenauswahl im Zuge einer Optimierung der zeitnahen Gewässerüberwachung berücksichtigt werden. An den priorisierten Messstellen sollten in Zukunft – wenn möglich – vorwiegend LC-HRMS-Verfahren zur zeitnahen Gewässerüberwachung eingesetzt werden, um schnell und effektiv unbekannt Einleitungen zu erfassen und ggf. entsprechende Minderungsmaßnahmen einzuleiten.

Für eine Empfehlung zum Einsatz der Non-Target-Analytik in der zukünftigen zeitnahen Gewässerüberwachung am Rhein wird auf Dokument „Recommendations for an efficient and contemporary non-target screening with LC/ESI/HRMS/MS along the river Rhine“ verwiesen. In diesem Dokument werden die Vorschläge der EG SANA zur Umsetzung eines harmonisierten Mess- und Auswerteverfahrens basierend auf der LC-HRMS-Methode dargelegt. In dieses Dokument flossen neben den Ergebnissen des innerhalb der IKSR durchgeführten Ringversuchs zur Non-Target-Analytik auch die Erkenntnisse der beiden im Rahmen des Sondermessprogramms 2017 durchgeführten Masterarbeiten ein.

5. Fazit

Im Sondermessprogramm 2017 konnte durch das Aufteilen in einen Target- und Non-Target-Teil und die Beprobung in der fließenden Welle das Verständnis bzw. der Wissensstand über den Rhein insbesondere über die vorkommenden Mikroverunreinigungen, Einleitorte und Hintergründe zur Einleitung vergrößert werden. Von den 89 gemessenen Target-Substanzen wurden insgesamt 58 mindestens einmal positiv nachgewiesen. Bei den 51 Substanzen, die im Rhein nachgewiesen wurden, sind 18 Substanzen wahrscheinlich auf industrielle Einleitungen zurückzuführen. Auf Basis einer Priorisierung über Anzahl Befunde und Konzentration werden folgende zehn Substanzen für die Aufnahme in das Rheinmessprogramm Chemie empfohlen: Dicyandiamid, Melamin, Guanylharnstoff, Oxypurinol, Valsartansäure, Fexofenadin, 2,2,6,6-Tetramethyl-4-piperidinon, Pyrazol, Triphenylphosphinoxid und 1H-1,2,4-Triazol. Der Fokus des Non-Target-Teils (2 Masterarbeiten) lag in der Erfassung und Kategorisierung der beobachteten Features (Kombination von Masse und dazugehöriger Retentionszeit). Die Hotspots für industrielle Einleitquellen liegen bei den Stationen Weil am Rhein, Worms, Koblenz und Duisburg. Dies bedeutet, dass an diesen Stationen priorisiert die Non-Target-Analyse mit LC-HRMS angewendet werden sollte.

Anhang 1: Target-Liste (89 Substanzen)

Substanz	CAS Nr.	Verwendung	JD-UQN* (PNEC) [µg/L]	Kommentar	Labor
14-Hydroxyclearithromycin (= 14R-Erythromycin)	116836-41-0	Metabolit des Antibiotikums Clarithromycin		Clarithromycin auf EU-Watchlist	TZW
1H-1,2,4-Triazol	288-88-0	Grundgerüst von Pestiziden und Fungiziden, Nitrifikationshemmer			TZW
2,2,6,6-Tetramethyl-4-piperidinon	826-36-8	UV-Stabilisator, Arzneimittelinhaltsstoff			TZW
2,4-Dichlorbenzoesäure	50-84-0	Intermediat bei der Herstellung von Pharmaka, Pestiziden, etc.			TZW
3-Trifluormethylanilin	98-16-8	Intermediat bei der Herstellung von Pharmaka, Pestiziden, etc.			AUE BS
4'-Hydroxydiclofenac	64118-84-9	Metabolit/TP von Diclofenac			BfG
9-Carboxy-acridin	5336-90-3	TP von Carbamazepin-Metaboliten			BfG
Acetamidiprid	160430-64-8	Insektizid		EU-Watchlist	AUE BS
Aciclovir	59277-89-3	Antivirenmittel			BfG
Carboxy-Aciclovir	80685-22-9	TP von Aciclovir			BfG
Aclonifen	74070-46-5	Pestizid	0,12	Prioritärer Stoff, IKSR-Prüfliste 2014	TZW
Allopurinol	315-30-0	Gichtmittel			BfG
Oxypurinol	2465-59-0	Metabolit/TP von Allopurinol			AUE BS
Amlodipin	8815042-9	Blutdrucksenker			BfG
Amoxicillin	26787-78-0	Antibiotikum		EU-Watchlist	BfG
AMPS	15214-89-8	Additiv in vielen Produkten			AUE BS

Substanz	CAS Nr.	Verwendung	JD-UQN* (PNEC) [µg/L]	Kommentar	Labor
Atenolol	29122-68-7	Betablocker			BfG
Atenololsäure	56392-14-4	Metabolit/TP von Atenolol und Metoprolol			BfG
Bifenox	42576-02-03	Herbizid	0,012	Prioritärer Stoff, IKSR-Prüfliste 2014	TZW
Bifenoxyssäure	53774-07-5	TP von Bifenox			TZW
Bisoprolol	66722-44-9	Betablocker			AUE BS
Boscalid	188425-85-6	Fungizid			LANU V
Butyltriphenylphosphonium	1779-51-7 (als Bromid)	Industriechemikalie			BfG
Cefaclor	53994-73-3	Antibiotikum			TZW
Cefuroxim	64544-07-6	Antibiotikum			TZW
Chlorxylenol	88-04-0	Desinfektionsmittel			TZW
Chlorpropham	101-21-3	Herbizid			BfG
Clopidogrelsäure	144457-28-3	Metabolit von Clopidogrel, Thrombozytenhemmer			AUE BS
Clothianidin	210880-92-5	Insektizid	0,44 (PNEC)	EU-Watchlist	LANU V
DEET	134-62-3	Repellent			BfG
Denatonium	3734-33-6 (als Benzoat)	Bitterstoff			BfG
Dicyandiamid (Cyanoguanidin)	461-58-5	Nitrifikationshemmer, Industriechemikalie (Intermediat)			TZW
Dimethomorph	110488-70-5	Fungizid			AUE BS
Dimoxystrobin	149961-52-4	Fungizid	0,03		AUE BS

Substanz	CAS Nr.	Verwendung	JD-UQN* (PNEC) [µg/L]	Kommentar	Labor
Diphenylphosphinoxid (DPPO)	4559-70-0	Industriechemikalie			BfG
Diphenylphosphonsäure (DPPA)	1707-03-5	Industriechemikalie			BfG
Duloxetin	116539-59-4	Antidepressivum			AUE BS
Ethyltriphenylphosphonium	1530-32-1 (als Bromid)	Industriechemikalie			BfG
Etrimfos	38260-54-7	Pestizid	0,004		AUE BS
Phenazon	60-80-0	Entzündungshemmer			AUE BS
Fexofenadin	83799-24-0	Antihistaminikum		Non-Target-Befund	BfG
Flurtamon	96525-23-4	Pestizid	0,2		AUE BS
Gabapentin-Lactam	64744-50-9	TP von Gabapentin			BfG
Guanylharnstoff	141-83-3	Metabolit/TP von Metformin			TZW
Hydrochlorothiazid	58-93-5	Antidiuretikum			AUE BS
Icaridin	119515-38-7	Insektizid			AUE BS
Lincomycin	154-21-2	Antibiotikum			TZW
Melamin	108-78-1	Intermediat bei Kunststoffherstellung			TZW
Methiocarb	2032-65-7	Insektizid		EU-Watchlist	AUE BS
Methoxymethyltriphenylphosphonium	4009-98-7 (als Chlorid)	Industriechemikalie			BfG
Methylaminoantipyrin	519-98-2	Metabolit von Metamizol			BfG
Methyltriphenylphosphonium	1779-49-3 (als Bromid)	Industriechemikalie			BfG
Cyclamat	139-05-9	Süßstoff			AUE BS

Substanz	CAS Nr.	Verwendung	JD-UQN* (PNEC) [µg/L]	Kommentar	Labor
	(als Na-Salz)				
Nevirapin	129618-40-2	Antivirenmittel			BfG
Nicosulfuron	111991-09-4	Herbizid	0,009		AUE BS
Nitenpyram	150824-47-8	Insektizid	0,045 (PNEC)		LANU V
Olmesartan	144689-24-7	Blutdrucksenker			AUE BS
Omethoat	1113-02-6	Insektizid	0,004		AUE BS
Opipramol	315-72-0	Antidepressivum			BfG
Pentoxifyllin	6493-05-6	Gerinnungs- und Entzündungshemmer			BfG
Phosphorsäuretriethyl-ester (TEP)	78-40-0	Flammschutzmittel, Weichmacher			UBA AT
Phosphorsäuretriisobutylester (TiBP)	126-71-6	Weichmacher			UBA AT
Phosphorsäure-triphenylester (TPP)	115-86-6	Flammschutzmittel, Weichmacher			UBA AT
Phoxim	14816-18-3	Insektizid	0,008		UBA AT
Pregabalin	148553-50-8	Antiepileptikum			AUE BS
Pyrazol	288-13-1	Intermediat bei der Herstellung von Pharmaka, Pestiziden, etc.			LANU V
Repaglinid	135062-02-1	Antidiabetikum			BfG
Simvastatin	79902-63-9	Cholesterinsenker			AUE BS
Phosphorsäure-tris(2-chlorethyl)ester (TCEP)	51805-45-9	Weichmacher			UBA AT
Terbutryn-Sulfoxid	-	TP von Terbutryn		Terbutryn prioritärer Stoff	BfG
Tetrabutylammonium	1112-67-0 (als Chlorid)	Industriechemikalie			BfG

Substanz	CAS Nr.	Verwendung	JD-UQN* (PNEC) [µg/L]	Kommentar	Labor
Tetrabutylphosphonium	2304-30-5 (als Chlorid)	Industriechemikalie			BfG
Tetracarbonitrilpropen	36589-04-5	Industriechemikalie			AUE BS
Tetrapropylammonium	5810-42-4 (als Chlorid)	Industriechemikalie			BfG
Thiacloprid	111988-49-9	Insektizid	0,03 (PNEC)	EU-Watchlist	LANU V
Thiamethoxam	153719-23-4	Insektizid		EU-Watchlist	LANU V
TMDD (Surfynol 104)	126-86-3	Tensid			TZW
Topramezon	210631-68-8	Herbizid			AUE BS
Torasemid	56211-40-6	Blutdrucksenker			AUE BS
Triphenylphosphinoxid (TPPO)	791-28-6	Industriechemikalie			BfG
Triphenylphosphinsulfid (TPPS)	3878-45-3	Industriechemikalie			BfG
Triallat	2303-17-5	Herbizid		EU-Watchlist	TZW
Tributylphosphinoxid	814-29-9	Industriechemikalie			AUE BS
Tri-n-butylphosphat (TnBP)	126-73-8	Weichmacher			UBA AT
Tris(1,3-dichlorisopropyl) phosphat (TDCP)	13674-87-8	Flammschutzmittel			UBA AT
Tris(2-butoxyethyl) phosphat (TBEP)	78-51-3	Weichmacher			UBA AT
Uvinul 4050H	124172-53-8	UV-Stabilisator			BfG
Valsartansäure	164265-78-5	TP von Valsartan (und anderen Sartanen)			AUE BS
Zidovudin	30516-87-1	Antivirenmittel			BfG

*Umweltqualitätsnorm (UQN), ausgedrückt als Jahresdurchschnitt (JD-UQN) für oberirdische Gewässer ohne Übergangsgewässer gemäß Oberflächengewässerverordnung (OGewV) vom 20.06.2016

Anhang 2: Probenahmestelle mit Probenahmezeiten, Abfluss, Rahmenbedingungen

Rhein-km	Probenahmestelle	RUNDE	Probengenerierung	Beginn	Ende	Lagerung während Probenahme	Lagerung nach der Probenahme	Abfluss (m ³ /s)
100	Rekingen - Rhein	1	zeitproportional	19.03.2017 24:00	26.03.2017 24:00	4°C	4°C	350
		2	zeitproportional	15.05.2017	22.05.2017	4°C	4°C	495
		3	zeitproportional	10.07.2017	16.07.2017	4°C	4°C	412
				18.09.2017	24.09.2017			
4	zeitproportional	0:00	23:59	6°C	4°C	580		
103	Brugg - Aare	1	zeitproportional	20.03.2017 10:20	27.03.2017 14:10			293
		2	zeitproportional	15.05.2017	14:00		4°C	322
		3	zeitproportional	10.07.2017	17.07.2017		4°C	300
		4	zeitproportional	18.09.2017	24.09.2017			145
171	Weil am Rhein - Rhein	1	abflussproportional	21.03.2017 8:00	28.03.2017 8:00	4°C	4°C	1010
		2	abflussproportional	16.05.2017 8:00	23.05.2017 8:00	4°C	4°C	1140
		3	abflussproportional	11.07.2017 8:00	18.07.2017 8:00	4°C	4°C	900
		4	abflussproportional	19.09.2017 8:00	26.09.2017 8:00	4°C	4°C	960
359	Karlsruhe/Lauterbourg -	1	zeitproportional	23.03.2017	29.03.2017	4°C	gekühlt	1180
		2	zeitproportional	18.05.2017	25.05.2017	4°C	gekühlt	1246
		3	zeitproportional	13.07.2017	20.07.2017	4°C	gekühlt	895
		4	zeitproportional	21.09.2017	27.09.2017	4°C	gekühlt	1013
426	Mannheim - Neckar	1	zeitproportional	24.03.2017	30.03.2017	4°C	gekühlt	102
		2	zeitproportional	19.05.2017	26.05.2017	4°C	gekühlt	95
		3	zeitproportional	14.07.2017	21.07.2017	4°C	gekühlt	58
		4	zeitproportional	22.09.2017	28.09.2017	4°C	gekühlt	50
443	Worms (rechts) - Rhein	1	abflussproportional	24.03.2017	30.03.2017	4°C	4°C	1311
		2	abflussproportional	19.05.2017	26.05.2017	4°C	4°C	1373
		3	abflussproportional	14.07.2017	21.07.2017	4°C	4°C	963
		4	abflussproportional	22.09.2017	28.09.2017	4°C	4°C	1074
443	Worms (links) - Rhein	1	abflussproportional	24.03.2017	30.03.2017	4°C	4°C	1311
		2	abflussproportional	19.05.2017	26.05.2017	4°C	4°C	1373
		3	abflussproportional	14.07.2017	21.07.2017	4°C	4°C	963
		4	abflussproportional	22.09.2017	28.09.2017	4°C	4°C	1074
475	Trebur - Schwarzbach	1	zeitproportional	25.03.2017 0:00	01.04.2017 0:00	17°C	7°C	
		2	zeitproportional	20.05.2017 0:00	27.05.2017 0:00	25°C	7°C	
		3	zeitproportional	15.07.2017 0:00	22.07.2017 0:00	27°C	7°C	
		4	zeitproportional	23.09.2017 0:00	30.09.2017 0:00	17°C	7°C	
482	Kornsand-Rhein	1	Stichprobe	06.04.2017 15:00				
		2	Stichprobe	23.05.2017 12:00	-	24°C	4°C	
		3	Stichprobe	19.07.2017 15:00	-	24°C	4°C	
497	Bischofsheim - Main	1	zeitproportional	25.03.2017 0:00	01.04.2017 0:00	4°C	4°C	191
		2	zeitproportional	20.05.2017 0:00	27.05.2017 0:00	4°C	4°C	154
		3	zeitproportional	15.07.2017 0:00	22.07.2017 0:00	4°C	4°C	133
		4	zeitproportional	23.09.2017 0:01	30.09.2017 0:01	4°C	4°C	134
499	Mainz - Rhein	3	abflussproportional	15.07.2017	21.07.2017	4°C	4°C	1112

Rhein-km	Probenahmestelle	RUNDE	Probengenerierung	Beginn	Ende	Lagerung während Probenahme	Lagerung nach der Probenahme	Abfluss (m3/s)
590	Koblenz – Rhein	1	zeitproportional	26.03.2017 0:00	01.04.2017 24:00	4°C	4°C	1530
		2	zeitproportional	21.05.2017 16.07.2017	27.05.2017 23.07.2017	4°C	4°C	1566
		3	zeitproportional	0:00	0:00	4°C	4°C	1087
		4	zeitproportional	24.09.2017	01.10.2017	4°C	4°C	1214
592	Koblenz – Mosel	1	zeitproportional	26.03.2017 0:00	01.04.2017 24:00	4°C	4°C	211
		2	zeitproportional	21.05.2017 16.07.2017	27.05.2017 23.07.2017	4°C	4°C	90
		3	zeitproportional	0:00	0:00	4°C	4°C	48
		4	zeitproportional	24.09.2017	01.10.2017	4°C	4°C	64
640	Bad Honnef - Rhein	1	zeitproportional	26.03.2017 0:00	01.04.2017 24:00	6-8 °C	6-8 °C	1825
		2	zeitproportional	21.05.2017 0:00	27.05.2017 23:59	5-10 °C	6-8 °C	1678
		3	zeitproportional	16.07.2017 0:00	23.07.2017 0:00	5-10 °C	6-8 °C	1169
		4	zeitproportional	24.09.2017 0:00	30.09.2017 24:00	5-10°C	6-8°C	1317
732	Duesseldorf - Rhein	2	zeitproportional	22.05.2017 8:00	29.05.2017 8:00	6-8 °C	6-8 °C	1677
		3	zeitproportional	17.07.2017 8:00	24.07.2017 8:00	6-8 °C	6-8 °C	1210
779	Duisburg - Rhein	1	Stichprobe	06.04.2017 11:00				
		2	Stichprobe	29.05.2017 11:00	-	24°C	4°C	1450
		3	Stichprobe	24.07.2017 11:10	-	22.5 °C	4°C	1290
		4	Stichprobe	26.09.2017 14:35	-	20°C	4°C	1450
798	Dinslaken - Emscher	1	zeitproportional	28.03.2017 7:00	04.04.2017 7:00	6-8 °C	6-8 °C	13
		2	zeitproportional	23.05.2017 8:00	30.05.2017 8:00	6-8 °C	6-8 °C	11
		3	zeitproportional	18.07.2017 8:00	25.07.2017 8:00	6-8 °C	6-8 °C	19
		4	zeitproportional	27.09.2017 8:00	04.10.2017 8:00	6-8 °C	6-8 °C	15
863	Lobith - Rhein	1	zeitproportional	29.03.2017 0:00	05.04.2017 0:00	5°C	5°C	1847
		2	zeitproportional	24.05.2017 0:00	30.05.2017 23:59	5°C	5.4°C	1593
		3	zeitproportional	19.07.2017 0:00	25.07.2017 23:59	5°C	5°C	1210
		4	zeitproportional	27.09.2017 0:00	03.10.2017 23:59	5°C	5°C	1395
865	Bimmen - Rhein	1	zeitproportional	29.03.2017 0:00	04.04.2017 23:59	9°C	9°C	1857
		2	zeitproportional	24.05.2017 0:00	30.05.2017 23:59	7.3°C	4°C	1672
		3	zeitproportional	19.07.2017 0:00	25.07.2017 23:59	8.5 - 11.5 °C	4°C	1272
		4	zeitproportional	27.09.2017 0:00	03.10.2017 23:59	8°C	9°C	1431
994	Kampen - IJssel	1	Stichprobe	11.04.2017 13:30	-			289
		2	Stichprobe	08.06.2017 13:35	-			321
		3	Stichprobe	01.08.2017 13:35	-			326
		4	Stichprobe	24.10.2017 13:34	-			257
1026	Maassluis - Nieuwe Waterweg	1	Stichprobe	06.04.2017 05:05	-			1194
		2	Stichprobe	01.06.2017 13:04	-			1141
		3	Stichprobe	27.07.2017 10:29	-			1107
		4	Stichprobe	02.11.2017 14:50	-			1092

* Die Probenahme bei den Stellen Trebur, Kornsand, Duisburg erfolgte ohne gekühlten Probenehmer.

Anhang 3.1 Target-Ergebnisse der Messkampagne

Rhein-km	Probenahmestelle	Runde	(Methoxymethyl)triphenylphosphonium kation	14-Hydroxycyclithromycin (= 14R-Erythromycin)	1H-1,2,4-Triazol	2,2,6,6-Tetramethyl-4-piperidon	2,4-Dichlorbenzoesäure	3-Trifluormethylanilin	4-OH-Diclofenac	9-CA-Acridine	Acetamidrid	Aclonifen	Acyclovir	Allupurinol	Amlopidin	Amoxicillin		
LOQ in µg/L			0,01	0,01	0,1	0,1	0,1	0,1	0,005	0,01	0,005	0,01	0,02	0,1	1	0,3		
171	Weil am Rhein - Rhein	1	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	
		2	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
		3	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,82	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
		4	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
359	Karlsruhe/Lauterbourg Rhein	1	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	
		2	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,39	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
		3	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,16	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
		4	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
426	Mannheim - Neckar	1	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,14	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	
		2	0,18	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,017	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	
		3	0,016	<LOQ	<LOQ	0,19	0,17	<LOQ	<LOQ	0,058	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	
		4	<LOQ	<LOQ	0,15	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,005	0,080	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	
443	Worms (rechts) - Rhein	1	0,13	<LOQ	<LOQ	13	<LOQ	<LOQ	0,012	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	
		2	0,033	<LOQ	<LOQ	1,8	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	
		3	<LOQ	<LOQ	<LOQ	2,9	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,015	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	
		4	<LOQ	<LOQ	<LOQ	1,1	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,021	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	
443	Worms (links) - Rhein	1	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,18	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	
		2	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,18	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	
		3	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,23	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	
		4	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,010	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	
475	Trebur - Schwarzbach	1	0,42	0,064	0,37	0,22	150	<LOQ	0,030	0,13	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	
		2	0,22	0,044	0,38	0,5	14	<LOQ	0,043	0,068	<LOQ	<LOQ	0,025	<LOQ	<LOQ	<LOQ		
		3	0,31	0,021	0,4	0,37	1,4	<LOQ	0,014	0,13	<LOQ	<LOQ	0,027	<LOQ	<LOQ	<LOQ		
		4	0,26	0,035	0,45	0,2	9,4	<LOQ	0,045	0,26	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ		
497	Bischofsheim - Main	1	<LOQ	0,013	0,13	0,1	4,2	<LOQ	0,010	0,035	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	
		2	<LOQ	<LOQ	0,13	<LOQ	1,4	<LOQ	0,012	0,021	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ		
		3	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,12	0,59	<LOQ	0,005	0,057	<LOQ	<LOQ	0,023	<LOQ	<LOQ	<LOQ		
		4	<LOQ	<LOQ	0,13	<LOQ	0,39	<LOQ	0,011	0,063	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ		
590	Koblenz - Rhein	1	0,034	<LOQ	<LOQ	0,61	57	<LOQ	<LOQ	0,013	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	
		2	0,016	<LOQ	<LOQ	0,18	20	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ		
		3	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,19	12	<LOQ	<LOQ	0,017	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ		
		4	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	8,5	<LOQ	<LOQ	0,020	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ		
592	Koblenz - Mosel	1	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	4,1	<LOQ	<LOQ	0,012	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ		
		2	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	2,5	<LOQ	<LOQ	0,016	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ			
		3	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	3,8	<LOQ	<LOQ	0,038	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ			
		4	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,14	1,6	<LOQ	<LOQ	0,061	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ			
640	Bad Honnef - Rhein	1	0,032	<LOQ	<LOQ	0,41	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,011	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ		
		2	0,011	<LOQ	<LOQ	0,17	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ			
		3	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,16	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,017	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ			
		4	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,020	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ			
798	Dinslaken - Emscher	1	<LOQ	0,072	0,22	<LOQ	3	<LOQ	0,047	0,14	<LOQ	<LOQ	0,031	<LOQ	<LOQ	<LOQ		
		2	<LOQ	0,12	0,29	0,57	2,9	<LOQ	0,025	0,13	<LOQ	<LOQ	0,024	<LOQ	<LOQ			
		3	<LOQ	0,034	0,23	0,74	1,3	<LOQ	0,029	0,11	<LOQ	<LOQ	0,052	<LOQ	<LOQ			
		4	<LOQ	0,059	0,17	0,79	1,6	<LOQ	0,024	0,15	0,017	<LOQ	0,042	<LOQ	<LOQ			
863	Lobith - Rhein	1	0,026	<LOQ	0,29	0,42	1,1	<LOQ	<LOQ	0,015	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ			
		2	0,011	<LOQ	0,2	0,16	0,75	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ				
		3	<LOQ	<LOQ	0,23	0,19	0,5	<LOQ	<LOQ	0,023	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ				
		4	<LOQ	0,011	0,14	<LOQ	0,55	<LOQ	<LOQ	0,027	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ				
865	Bimmen - Rhein	1	0,026	<LOQ	0,33	0,4	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,012	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ				
		2	0,010	<LOQ	0,14	0,11	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,01	<LOQ	<LOQ	<LOQ					
		3	<LOQ	<LOQ	0,23	0,14	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,021	<LOQ	<LOQ	<LOQ					
		4	<LOQ	<LOQ	0,16	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,023	<LOQ	<LOQ	<LOQ					
994	Kampen - IJssel	1	0,018	<LOQ	0,27	0,57	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,019	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ				
		2	0,011	<LOQ	0,16	0,13	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,012	<LOQ	<LOQ	<LOQ					
		3	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,21	<LOQ	<LOQ	0,025	<LOQ	<LOQ	<LOQ					
		4	<LOQ	<LOQ	0,11	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,006	0,029	<LOQ	<LOQ					
1026	Maassluis - Nieuwe Waterweg	1	0,014	<LOQ	0,24	0,24	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,019	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ				
		2	<LOQ	<LOQ	0,25	0,12	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,012	<LOQ	<LOQ	<LOQ					
		3	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,13	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,016	<LOQ	<LOQ	<LOQ					
		4	<LOQ	<LOQ	0,11	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,015	<LOQ	<LOQ	<LOQ					

Rhein-km	Probenahmestelle	Runde	AMPS	Atenolol	Atenolol säure	Bifenox	Bifenoxsäure	Bisoprolol	Boscalid	Butyltriphenylphosphonium kation	Carboxy-Acyclovir	Cefaclor	Cefuroxim	Chlorpropham	Chlorxylenol	Clopidrogelsäure		
LOQ in µg/L			0,01	0,02	0,01	0,003	0,01	0,005	0,025	0,01	0,02	0,1	0,01	0,01	0,04	0,005		
171	Weil am Rhein - Rhein	1	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	
		2	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
		3	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
		4	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,006
359	Karlsruhe/Lauterbourg Rhein	1	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,027	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	
		2	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	
		3	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
		4	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,020	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,007
426	Mannheim - Neckar	1	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,031	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	
		2	<LOQ	<LOQ	0,036	<LOQ	<LOQ	0,014	<LOQ	<LOQ	0,083	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,016	
		3	<LOQ	<LOQ	0,058	<LOQ	<LOQ	0,011	<LOQ	<LOQ	0,17	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,023	
		4	<LOQ	<LOQ	0,070	<LOQ	<LOQ	0,016	<LOQ	<LOQ	0,17	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,035	
443	Worms (rechts) - Rhein	1	<LOQ	<LOQ	0,013	<LOQ	<LOQ	0,007	<LOQ	<LOQ	0,057	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,007	
		2	<LOQ	<LOQ	0,013	<LOQ	<LOQ	0,005	<LOQ	<LOQ	0,036	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,007	
		3	0,015	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,007	<LOQ	<LOQ	0,047	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,007	
		4	<LOQ	<LOQ	0,015	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,067	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,014	
443	Worms (links) - Rhein	1	0,012	<LOQ	0,012	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,03	<LOQ	0,055	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,007	
		2	0,015	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,026	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,005	
		3	0,046	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,040	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	
		4	0,02	<LOQ	0,012	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,03	<LOQ	0,036	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,010
475	Trebur - Schwarzbach	1	0,023	0,021	0,13	<LOQ	<LOQ	0,67	<LOQ	<LOQ	0,73	<LOQ	0,017	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,055	
		2	<LOQ	<LOQ	0,15	<LOQ	<LOQ	0,16	<LOQ	<LOQ	0,26	<LOQ	0,041	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,13	
		3	0,012	<LOQ	0,14	<LOQ	<LOQ	0,12	<LOQ	<LOQ	0,31	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,13	
		4	<LOQ	<LOQ	0,18	<LOQ	<LOQ	0,14	<LOQ	<LOQ	0,64	<LOQ	0,022	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,17	
497	Bischofsheim - Main	1	0,017	<LOQ	0,057	<LOQ	<LOQ	0,026	<LOQ	<LOQ	0,29	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,021	
		2	0,03	<LOQ	0,051	<LOQ	<LOQ	0,025	<LOQ	<LOQ	0,092	<LOQ	0,011	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,027	
		3	0,1	<LOQ	0,037	<LOQ	<LOQ	0,010	<LOQ	<LOQ	0,14	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,021	
		4	0,024	<LOQ	0,087	<LOQ	<LOQ	0,024	<LOQ	<LOQ	0,14	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,031	
590	Koblenz - Rhein	1	0,016	<LOQ	0,015	<LOQ	<LOQ	0,006	<LOQ	<LOQ	0,078	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,008	
		2	0,02	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,006	<LOQ	<LOQ	0,039	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,006	
		3	0,023	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,050	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,008	
		4	<LOQ	<LOQ	0,019	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,055	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,011	
592	Koblenz - Mosel	1	<LOQ	<LOQ	0,010	<LOQ	<LOQ	0,007	<LOQ	<LOQ	0,093	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,013	
		2	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,14	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,025	
		3	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,03	<LOQ	0,12	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,014	
		4	<LOQ	<LOQ	0,034	<LOQ	<LOQ	0,01	<LOQ	<LOQ	0,18	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,033	
640	Bad Honnef - Rhein	1	0,014	<LOQ	0,019	<LOQ	<LOQ	0,008	<LOQ	<LOQ	0,087	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,009	
		2	0,016	<LOQ	0,01	<LOQ	<LOQ	0,006	<LOQ	<LOQ	0,038	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,007	
		3	0,024	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,051	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,008	
		4	<LOQ	<LOQ	0,017	<LOQ	<LOQ	0,006	<LOQ	<LOQ	0,057	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,013	
798	Dinslaken - Emscher	1	0,023	0,15	0,61	<LOQ	<LOQ	0,24	<LOQ	<LOQ	1,1	<LOQ	0,048	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,12	
		2	0,017	0,15	0,56	<LOQ	<LOQ	0,22	<LOQ	<LOQ	0,76	<LOQ	0,07	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,11	
		3	<LOQ	0,087	0,49	<LOQ	<LOQ	0,15	<LOQ	<LOQ	0,7	<LOQ	0,094	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,092	
		4	<LOQ	0,16	0,8	<LOQ	<LOQ	0,21	<LOQ	<LOQ	0,93	<LOQ	0,097	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,14	
863	Lobith - Rhein	1	0,011	<LOQ	0,026	<LOQ	<LOQ	0,014	<LOQ	<LOQ	0,11	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,016	
		2	0,017	<LOQ	0,015	<LOQ	<LOQ	0,008	<LOQ	<LOQ	0,047	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,010	
		3	0,052	<LOQ	0,035	<LOQ	<LOQ	0,010	<LOQ	<LOQ	0,079	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,013	
		4	<LOQ	<LOQ	0,038	<LOQ	<LOQ	0,013	<LOQ	<LOQ	0,090	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,018	
865	Bimmen - Rhein	1	0,013	<LOQ	0,019	<LOQ	<LOQ	0,01	<LOQ	<LOQ	0,12	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,014	
		2	0,014	<LOQ	0,026	<LOQ	<LOQ	0,006	<LOQ	<LOQ	0,055	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,009	
		3	0,055	<LOQ	0,021	<LOQ	<LOQ	0,005	<LOQ	<LOQ	0,076	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,009	
		4	<LOQ	<LOQ	0,024	<LOQ	<LOQ	0,008	<LOQ	<LOQ	0,075	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,014	
994	Kampen - IJssel	1	0,022	<LOQ	0,033	<LOQ	<LOQ	0,015	<LOQ	<LOQ	0,12	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,018	
		2	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,070	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,010	
		3	<LOQ	<LOQ	0,040	<LOQ	<LOQ	0,009	<LOQ	<LOQ	0,093	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,015	
		4	0,012	<LOQ	0,054	<LOQ	<LOQ	0,013	<LOQ	<LOQ	0,11	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,036	
1026	Maassluis - Nieuwe Waterweg	1	<LOQ	<LOQ	0,026	<LOQ	<LOQ	0,010	<LOQ	<LOQ	0,11	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,01	
		2	0,024	<LOQ	0,025	<LOQ	<LOQ	0,007	<LOQ	<LOQ	0,067	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,019	
		3	<LOQ	<LOQ	0,035	<LOQ	<LOQ	0,006	<LOQ	<LOQ	0,074	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,011	
		4	<LOQ	<LOQ	0,028	<LOQ	<LOQ	0,008	<LOQ	<LOQ	0,077	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,012	

Rhein-km	Probenahmestelle	Runde	Clothianidin	Cyclamat	DEET	Denatonium	Dicyandiamid (Cyanoguanidin)	Dimethomorph	Dimoxystrobin	Diphenylphosphineoxid (DPPO)	Diphenylphosphonsäure (DPPA)	Duloxetin	Ethyltriäthylphosphonium kation	Etrifmos	Fexofenadin	Flurtamom
LOQ in µg/L			0,01	0,005	0,002	0,005	0,02	0,005	0,001	0,01	0,01	0,003	0,001	0,003	0,002	0,001
171	Weil am Rhein - Rhein	1	<LOQ	0,019	0,011	<LOQ	0,061	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,056	<LOQ	<LOQ	<LOQ
		2	<LOQ	0,043	0,009	<LOQ	0,11	<LOQ	<LOQ	0,031	<LOQ	<LOQ	0,036	<LOQ	0,012	<LOQ
		3	<LOQ	0,054	0,011	<LOQ	0,097	<LOQ	<LOQ	0,081	<LOQ	<LOQ	0,014	<LOQ	0,013	<LOQ
		4	<LOQ	0,032	0,007	<LOQ	0,083	<LOQ	<LOQ	0,043	<LOQ	<LOQ	0,009	<LOQ	0,006	<LOQ
359	Karlsruhe/Lauterbourg Rhein	1	<LOQ	0,031	0,010	0,005	0,07	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,046	<LOQ	<LOQ	<LOQ
		2	<LOQ	0,051	0,010	0,005	0,12	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,034	<LOQ	0,011	<LOQ
		3	<LOQ	0,05	0,012	0,006	0,1	<LOQ	<LOQ	0,019	<LOQ	<LOQ	0,013	<LOQ	0,013	<LOQ
		4	<LOQ	0,029	0,006	0,008	0,081	<LOQ	<LOQ	0,015	<LOQ	<LOQ	0,011	<LOQ	0,006	<LOQ
426	Mannheim - Neckar	1	<LOQ	0,034	0,009	0,006	0,067	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,045	<LOQ	<LOQ	<LOQ
		2	<LOQ	0,33	0,019	0,031	11	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,001	<LOQ	0,021	<LOQ
		3	<LOQ	0,11	0,058	0,056	46	0,014	<LOQ	0,019	<LOQ	<LOQ	0,034	<LOQ	0,035	<LOQ
		4	<LOQ	<LOQ	0,043	0,069	18	<LOQ	<LOQ	0,014	<LOQ	<LOQ	0,029	<LOQ	0,0212	<LOQ
443	Worms (rechts) - Rhein	1	<LOQ	0,076	0,011	0,011	1,6	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,029	<LOQ	<LOQ	<LOQ
		2	<LOQ	0,1	0,012	0,011	1,7	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,026	<LOQ	0,016	<LOQ
		3	<LOQ	0,056	0,018	0,014	5,6	<LOQ	<LOQ	0,018	<LOQ	<LOQ	0,013	<LOQ	0,017	<LOQ
		4	<LOQ	0,013	0,012	0,018	3,2	<LOQ	<LOQ	0,015	<LOQ	<LOQ	0,011	<LOQ	0,010	<LOQ
443	Worms (links) - Rhein	1	<LOQ	0,04	0,010	0,013	0,073	<LOQ	<LOQ	0,17	0,2	<LOQ	0,043	<LOQ	<LOQ	<LOQ
		2	<LOQ	0,079	0,011	0,010	0,12	0,02	<LOQ	<LOQ	0,060	<LOQ	0,051	<LOQ	0,013	<LOQ
		3	<LOQ	0,052	0,015	0,023	0,12	<LOQ	<LOQ	0,28	0,43	<LOQ	0,034	<LOQ	0,014	<LOQ
		4	<LOQ	0,064	0,007	0,021	0,13	<LOQ	<LOQ	0,17	0,45	<LOQ	0,022	<LOQ	0,007	<LOQ
475	Trebur - Schwarzbach	1	<LOQ	0,04	0,036	0,14	0,16	<LOQ	<LOQ	0,12	0,26	0,006	0,020	<LOQ	0,48	<LOQ
		2	<LOQ	0,25	0,055	0,16	0,22	0,009	<LOQ	<LOQ	0,050	0,015	0,035	<LOQ	0,17	<LOQ
		3	<LOQ	0,005	0,058	0,18	0,12	<LOQ	<LOQ	0,17	0,31	<LOQ	0,061	<LOQ	0,14	<LOQ
		4	<LOQ	0,079	0,044	0,33	0,12	<LOQ	<LOQ	0,23	0,21	<LOQ	0,240	<LOQ	0,13	<LOQ
497	Bischofsheim - Main	1	<LOQ	0,12	0,019	0,022	0,83	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,16	<LOQ
		2	<LOQ	0,18	0,027	0,030	1,5	<LOQ	0,001	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,51	<LOQ
		3	<LOQ	0,21	0,046	0,035	0,18	0,008	<LOQ	0,017	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,84	<LOQ
		4	<LOQ	0,07	0,024	0,043	0,25	<LOQ	<LOQ	0,016	<LOQ	<LOQ	0,002	<LOQ	0,61	<LOQ
590	Koblenz - Rhein	1	<LOQ	0,049	0,013	0,011	0,71	<LOQ	<LOQ	0,022	0,041	<LOQ	0,029	<LOQ	0,049	<LOQ
		2	<LOQ	0,097	0,015	0,012	0,76	0,006	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,031	<LOQ	0,053	<LOQ
		3	<LOQ	0,054	0,018	0,017	1,7	<LOQ	<LOQ	0,057	0,082	<LOQ	0,020	<LOQ	0,08	<LOQ
		4	<LOQ	0,025	0,012	0,020	0,99	<LOQ	<LOQ	0,041	0,087	<LOQ	0,013	<LOQ	0,070	<LOQ
592	Koblenz - Mosel	1	<LOQ	0,084	0,007	0,008	0,052	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
		2	<LOQ	0,074	0,015	0,032	0,12	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,022	<LOQ
		3	<LOQ	0,11	0,027	0,025	0,13	0,027	<LOQ	0,017	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,027	<LOQ
		4	<LOQ	0,064	0,024	0,037	0,088	<LOQ	<LOQ	0,015	<LOQ	<LOQ	8E-04	<LOQ	0,018	<LOQ
640	Bad Honnef - Rhein	1	<LOQ	0,068	0,010	0,012	0,62	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,02	<LOQ	0,028	<LOQ	0,055	<LOQ
		2	<LOQ	0,064	0,012	0,013	0,69	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,028	<LOQ	0,056	<LOQ
		3	<LOQ	0,072	0,017	0,016	1,8	0,005	<LOQ	0,056	0,083	<LOQ	0,014	<LOQ	0,089	<LOQ
		4	<LOQ	0,037	0,009	0,019	1,2	<LOQ	<LOQ	0,036	0,091	<LOQ	0,011	<LOQ	0,060	<LOQ
798	Dinslaken - Emscher	1	<LOQ	0,038	0,097	0,15	2,7	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,067	<LOQ	0,001	<LOQ	0,24	<LOQ
		2	<LOQ	0,06	0,23	0,3	0,59	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,001	<LOQ	0,33	<LOQ
		3	<LOQ	0,38	0,17	0,13	0,69	<LOQ	<LOQ	0,020	0,13	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,18	<LOQ
		4	<LOQ	0,051	0,1	0,24	0,79	<LOQ	<LOQ	0,018	0,13	<LOQ	0,002	<LOQ	0,15	<LOQ
863	Lobith - Rhein	1	<LOQ	0,074	0,011	0,015	0,65	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,043	<LOQ	0,018	<LOQ	0,049	<LOQ
		2	<LOQ	0,082	0,012	0,014	0,63	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,021	<LOQ	0,047	<LOQ
		3	<LOQ	0,24	0,023	0,024	1,4	0,006	<LOQ	0,046	0,093	<LOQ	0,010	<LOQ	0,074	<LOQ
		4	<LOQ	0,046	0,013	0,027	0,7	<LOQ	<LOQ	0,033	0,079	<LOQ	0,009	<LOQ	0,055	<LOQ
865	Bimmen - Rhein	1	<LOQ	0,052	0,010	0,013	0,66	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,019	<LOQ	0,018	<LOQ	0,049	<LOQ
		2	<LOQ	0,051	0,014	0,016	0,62	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,023	<LOQ	0,044	<LOQ
		3	<LOQ	0,13	0,019	0,020	1,4	0,006	<LOQ	0,048	0,088	<LOQ	0,012	<LOQ	0,073	<LOQ
		4	<LOQ	0,036	0,010	0,023	0,76	<LOQ	<LOQ	0,035	0,08	<LOQ	0,009	<LOQ	0,049	<LOQ
994	Kampen - IJssel	1	<LOQ	0,041	0,011	0,016	0,26	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,06	<LOQ	0,021	<LOQ	0,073	<LOQ
		2	<LOQ	0,044	0,014	0,019	0,5	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,015	<LOQ	0,048	<LOQ
		3	<LOQ	0,16	0,029	0,023	0,38	0,007	<LOQ	0,056	0,074	<LOQ	0,014	<LOQ	0,031	<LOQ
		4	<LOQ	0,069	0,012	0,027	0,26	<LOQ	<LOQ	0,034	0,063	<LOQ	0,007	<LOQ	0,053	<LOQ
1026	Maassluis - Nieuwe Waterweg	1	<LOQ	0,045	0,010	0,013	0,3	0,006	<LOQ	<LOQ	0,016	<LOQ	0,012	<LOQ	0,044	<LOQ
		2	<LOQ	0,099	0,028	0,018	0,39	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,025	0,007	0,016	<LOQ	0,09	<LOQ
		3	<LOQ	0,098	0,018	0,014	2	0,013	<LOQ	0,029	0,032	<LOQ	0,010	<LOQ	0,033	<LOQ
		4	<LOQ	0,023	0,007	0,023	0,89	0,005	<LOQ	0,027	0,036	0,005	0,004	<LOQ	0,039	<LOQ

Rhein-km	Probenahmestelle	Runde	LOQ in µg/L													
			Gabapentin-Lactam	Guanylharnstoff	Hydrochlorothiazid	Icaridin	Lincomycin	Melamin	Methiocarb	Methylaminoantipyrine	Methyltriphenylphosphonium kation	Nevapirin	Nicosulfuron	Nitenpyram	Olmesartan	Omethoat
			0,02	0,05	0,01	0,01	0,01	0,025	0,003	0,1	0,002	0,01	0,025	0,01	0,01	0,005
171	Weil am Rhein - Rhein	1	<LOQ	0,64	0,017	<LOQ	<LOQ	0,23	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
		2	<LOQ	0,5	0,011	<LOQ	<LOQ	0,32	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
		3	<LOQ	0,43	0,011	<LOQ	<LOQ	0,4	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
		4	<LOQ	0,41	0,014	<LOQ	<LOQ	0,26	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
359	Karlsruhe/Lauterbourg Rhein	1	<LOQ	0,46	0,017	<LOQ	<LOQ	0,43	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
		2	<LOQ	0,47	0,011	<LOQ	<LOQ	0,48	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
		3	<LOQ	0,24	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,61	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
		4	<LOQ	0,38	0,014	<LOQ	<LOQ	0,66	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,013	<LOQ	<LOQ
426	Mannheim - Neckar	1	0,018	0,54	0,019	<LOQ	<LOQ	0,38	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
		2	0,079	1,6	0,083	<LOQ	<LOQ	1,6	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,038	<LOQ	<LOQ
		3	0,18	2,5	0,044	<LOQ	<LOQ	3,7	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,039	<LOQ	<LOQ
		4	0,17	2,4	0,1	<LOQ	<LOQ	1,9	<LOQ	<LOQ	0,052	<LOQ	<LOQ	0,074	<LOQ	<LOQ
443	Worms (rechts) - Rhein	1	0,024	1,3	0,051	<LOQ	<LOQ	0,71	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,017	<LOQ
		2	0,029	0,85	0,034	<LOQ	<LOQ	0,87	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,019	<LOQ	<LOQ
		3	0,040	0,83	0,019	<LOQ	<LOQ	1,1	<LOQ	<LOQ	0,002	<LOQ	<LOQ	0,014	<LOQ	<LOQ
		4	0,041	0,81	0,034	<LOQ	<LOQ	0,75	<LOQ	<LOQ	0,009	<LOQ	<LOQ	0,021	<LOQ	<LOQ
443	Worms (links) - Rhein	1	0,020	0,92	0,03	<LOQ	<LOQ	1,8	<LOQ	<LOQ	0,061	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,013	<LOQ
		2	0,018	0,79	0,026	<LOQ	<LOQ	2,2	<LOQ	<LOQ	0,27	<LOQ	<LOQ	0,013	<LOQ	<LOQ
		3	0,020	0,61	0,016	<LOQ	<LOQ	5,8	<LOQ	<LOQ	0,22	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
		4	0,022	0,68	0,032	<LOQ	<LOQ	3,1	<LOQ	<LOQ	0,19	<LOQ	<LOQ	0,015	<LOQ	<LOQ
475	Trebur - Schwarzbach	1	0,57	16	1,7	<LOQ	<LOQ	2,7	<LOQ	<LOQ	0,25	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,79	<LOQ
		2	0,58	10	0,92	<LOQ	<LOQ	2,5	<LOQ	<LOQ	0,34	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,44	<LOQ
		3	0,64	3,8	0,64	<LOQ	<LOQ	2,7	<LOQ	<LOQ	0,49	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,53	<LOQ
		4	1	8,7	1,4	<LOQ	<LOQ	1,8	<LOQ	<LOQ	0,99	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,5	<LOQ
497	Bischofsheim - Main	1	0,062	3,2	0,16	<LOQ	<LOQ	2,5	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,047	<LOQ
		2	0,089	2,1	0,18	<LOQ	<LOQ	2,9	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,064	<LOQ
		3	0,12	1,9	0,12	<LOQ	<LOQ	3	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,057	<LOQ
		4	0,13	2,9	0,22	<LOQ	<LOQ	2,4	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,089	<LOQ
590	Koblenz - Rhein	1	0,026	0,94	0,038	<LOQ	<LOQ	1,2	<LOQ	<LOQ	0,012	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,022	<LOQ
		2	0,029	0,6	0,023	<LOQ	<LOQ	1,1	<LOQ	<LOQ	0,054	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,017	<LOQ
		3	0,035	0,61	0,017	<LOQ	<LOQ	2,1	<LOQ	<LOQ	0,041	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,015	<LOQ
		4	0,039	0,72	0,031	<LOQ	<LOQ	1,3	<LOQ	<LOQ	0,041	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,02	<LOQ
592	Koblenz - Mosel	1	0,026	0,67	0,029	<LOQ	<LOQ	0,5	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,026	<LOQ
		2	0,095	0,31	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,66	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,069	<LOQ
		3	0,091	0,94	<LOQ	<LOQ	<LOQ	1	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,063	<LOQ
		4	0,10	1,4	0,037	<LOQ	<LOQ	1,3	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,05	<LOQ
640	Bad Honnef - Rhein	1	0,032	1	0,04	<LOQ	<LOQ	1,1	<LOQ	<LOQ	0,012	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,018	<LOQ
		2	0,033	0,55	0,027	<LOQ	<LOQ	1,2	<LOQ	<LOQ	0,045	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,021	<LOQ
		3	0,045	0,55	0,018	<LOQ	<LOQ	2	<LOQ	<LOQ	0,036	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,023	<LOQ
		4	0,044	0,69	0,043	<LOQ	<LOQ	1,2	<LOQ	<LOQ	0,034	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,029	<LOQ
798	Dinslaken - Emscher	1	0,29	59	1,6	<LOQ	<LOQ	21	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,25	<LOQ
		2	0,44	60	1,5	<LOQ	<LOQ	13	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,22	<LOQ
		3	0,14	21	0,97	<LOQ	<LOQ	11	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,17	<LOQ
		4	0,23	44	1,7	<LOQ	<LOQ	6,1	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,24	<LOQ
863	Lobith - Rhein	1	0,042	1,8	0,067	<LOQ	<LOQ	1,5	<LOQ	<LOQ	0,009	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,029	<LOQ
		2	0,045	0,76	0,035	<LOQ	<LOQ	1,6	<LOQ	<LOQ	0,038	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,028	<LOQ
		3	0,056	1,4	0,056	<LOQ	<LOQ	2,5	<LOQ	<LOQ	0,028	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,062	<LOQ
		4	0,055	1,6	0,091	<LOQ	<LOQ	1,7	<LOQ	<LOQ	0,025	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,039	<LOQ
865	Bimmen - Rhein	1	0,036	0,98	0,053	<LOQ	<LOQ	1,4	<LOQ	<LOQ	0,009	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,025	<LOQ
		2	0,050	0,15	0,028	<LOQ	<LOQ	1,5	<LOQ	<LOQ	0,036	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,023	<LOQ
		3	0,052	0,73	0,034	<LOQ	<LOQ	2,2	<LOQ	<LOQ	0,030	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,027	<LOQ
		4	0,049	0,81	0,069	<LOQ	<LOQ	1,5	<LOQ	<LOQ	0,026	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,037	<LOQ
994	Kampen - IJssel	1	0,050	1,2	0,055	<LOQ	<LOQ	1,6	<LOQ	<LOQ	0,017	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,026	<LOQ
		2	0,046	0,09	0,011	<LOQ	<LOQ	1,3	<LOQ	<LOQ	0,023	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,023	<LOQ
		3	0,066	0,71	0,038	<LOQ	<LOQ	1,4	<LOQ	<LOQ	0,021	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,021	<LOQ
		4	0,061	1,4	0,14	<LOQ	<LOQ	1,7	<LOQ	<LOQ	0,018	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,046	<LOQ
1026	Maassluis - Nieuwe Waterweg	1	0,033	1,1	0,027	<LOQ	<LOQ	1,2	<LOQ	<LOQ	0,009	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,018	<LOQ
		2	0,062	0,51	0,046	<LOQ	<LOQ	1,6	<LOQ	<LOQ	0,042	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,028	<LOQ
		3	0,038	1	0,024	<LOQ	<LOQ	2,3	<LOQ	<LOQ	0,013	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,016	<LOQ
		4	0,042	0,82	0,068	<LOQ	<LOQ	1,5	<LOQ	<LOQ	0,011	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,031	<LOQ

Rhein-km	Probenahmestelle	Runde	Opipramol	Oxypurinol	Pentoxifyllin	Phenazon	Phosphorsäuretriethylester (TEP)	Phosphorsäuretrisobutylester (TIBP)	Phosphorsäuretriphenylester (TPP)	Phosphorsäure-tris(2-chlorethyl)ester (TCEP)	Phoxim	Pregabalin	Pyrazol	Repaglinid	Simvastatin	Terbutryn sulfoxid	
			0,01	0,03	0,01	0,001	0,01	0,02	0,1	0,03	0,05	0,005	0,05	0,01	0,01	0,01	
			LOQ in µg/L														
171	Weil am Rhein - Rhein	1	0,011	0,088	<LOQ	0,002	0,053	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,011	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
		2	<LOQ	0,13	<LOQ	0,002	0,032	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,011	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
		3	<LOQ	0,094	<LOQ	0,002	0,02	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,012	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
		4	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,003	0,03	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,005	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
359	Karlsruhe/Lauterbourg Rhein	1	<LOQ	0,24	<LOQ	0,002	0,065	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,02	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	
		2	<LOQ	0,22	<LOQ	0,003	0,046	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,014	<LOQ	<LOQ	<LOQ	
		3	<LOQ	0,26	<LOQ	0,003	0,034	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,008	<LOQ	<LOQ	<LOQ	
		4	<LOQ	0,058	<LOQ	0,002	0,036	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,02	<LOQ	<LOQ	<LOQ	
426	Mannheim - Neckar	1	<LOQ	0,21	<LOQ	0,003	0,06	0,02	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,011	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	
		2	<LOQ	1,7	<LOQ	0,013	0,12	0,042	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,091	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	
		3	<LOQ	1,6	<LOQ	0,021	0,15	0,044	<LOQ	0,063	<LOQ	0,057	0,11	<LOQ	<LOQ	0,043	
		4	<LOQ	0,85	<LOQ	0,017	0,2	0,032	<LOQ	0,045	<LOQ	0,033	0,076	<LOQ	<LOQ	0,038	
443	Worms (rechts) - Rhein	1	<LOQ	0,55	<LOQ	0,005	0,073	0,032	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,046	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	
		2	<LOQ	0,52	<LOQ	0,006	0,11	0,022	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,036	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	
		3	<LOQ	0,57	<LOQ	0,006	0,046	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,021	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	
		4	<LOQ	0,2	<LOQ	0,005	0,092	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,011	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,01	
443	Worms (links) - Rhein	1	<LOQ	0,17	<LOQ	0,004	0,063	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,021	2,5	<LOQ	<LOQ	<LOQ	
		2	<LOQ	0,24	<LOQ	0,005	0,041	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,028	3	<LOQ	<LOQ	<LOQ	
		3	<LOQ	0,19	<LOQ	0,004	0,048	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,015	4,3	<LOQ	<LOQ	<LOQ	
		4	<LOQ	0,3	<LOQ	0,006	0,041	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,022	0,053	<LOQ	<LOQ	<LOQ	
475	Trebur - Schwarzbach	1	<LOQ	8,6	<LOQ	0,078	0,43	0,064	<LOQ	0,064	<LOQ	0,12	0,08	<LOQ	0,013	<LOQ	
		2	<LOQ	4,7	<LOQ	0,037	0,43	0,049	<LOQ	0,16	<LOQ	0,046	0,17	<LOQ	<LOQ	0,052	
		3	<LOQ	6,5	<LOQ	0,044	0,52	0,064	<LOQ	0,23	<LOQ	0,05	0,93	<LOQ	<LOQ	0,053	
		4	<LOQ	4,5	<LOQ	0,045	0,53	0,072	<LOQ	0,13	<LOQ	0,037	0,28	<LOQ	<LOQ	0,063	
497	Bischofsheim - Main	1	<LOQ	1,2	<LOQ	0,017	0,079	0,031	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,074	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	
		2	<LOQ	1,5	<LOQ	0,045	0,085	0,062	<LOQ	0,034	<LOQ	0,044	0,06	<LOQ	<LOQ	<LOQ	
		3	<LOQ	2,3	<LOQ	0,046	0,12	0,03	<LOQ	0,04	<LOQ	0,034	0,13	<LOQ	<LOQ	0,022	
		4	<LOQ	1,2	<LOQ	0,031	0,099	0,023	<LOQ	0,033	<LOQ	0,028	0,081	<LOQ	<LOQ	0,022	
590	Koblenz - Rhein	1	<LOQ	0,34	<LOQ	0,006	0,045	0,025	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,035	0,49	<LOQ	<LOQ	<LOQ	
		2	<LOQ	0,58	<LOQ	0,009	0,07	0,039	<LOQ	0,061	<LOQ	0,026	0,6	<LOQ	<LOQ	<LOQ	
		3	<LOQ	0,47	<LOQ	0,011	0,14	0,031	<LOQ	0,11	<LOQ	0,008	0,83	<LOQ	<LOQ	<LOQ	
		4	<LOQ	0,14	<LOQ	0,007	0,14	0,04	<LOQ	0,12	<LOQ	0,006	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,01	
592	Koblenz - Mosel	1	<LOQ	0,23	<LOQ	0,003	0,041	0,021	<LOQ	0,046	<LOQ	0,034	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	
		2	<LOQ	1,6	<LOQ	0,009	0,094	0,026	<LOQ	0,054	<LOQ	0,053	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	
		3	<LOQ	1,6	<LOQ	0,013	0,12	0,027	<LOQ	0,069	<LOQ	0,033	0,08	<LOQ	<LOQ	<LOQ	
		4	<LOQ	0,52	<LOQ	0,006	0,19	0,026	<LOQ	0,079	<LOQ	0,016	0,077	<LOQ	<LOQ	0,023	
640	Bad Honnef - Rhein	1	<LOQ	0,62	<LOQ	0,007	0,084	0,036	<LOQ	0,051	<LOQ	0,038	0,45	<LOQ	<LOQ	<LOQ	
		2	<LOQ	0,34	<LOQ	0,008	0,058	0,026	<LOQ	0,056	<LOQ	0,013	0,56	<LOQ	<LOQ	<LOQ	
		3	<LOQ	0,47	<LOQ	0,01	0,042	<LOQ	<LOQ	0,076	<LOQ	0,012	0,83	<LOQ	<LOQ	<LOQ	
		4	<LOQ	0,48	<LOQ	0,009	0,05	0,021	<LOQ	0,06	<LOQ	0,014	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,013	
798	Dinslaken - Emscher	1	<LOQ	15	<LOQ	0,13	4	0,053	<LOQ	0,077	<LOQ	0,61	0,16	<LOQ	<LOQ	<LOQ	
		2	<LOQ	14	<LOQ	0,28	0,69	0,042	<LOQ	0,13	<LOQ	0,31	0,2	<LOQ	<LOQ	<LOQ	
		3	<LOQ	6,4	<LOQ	0,13	2,1	0,15	<LOQ	0,18	<LOQ	0,46	0,31	<LOQ	<LOQ	0,05	
		4	<LOQ	3,9	<LOQ	0,18	1,9	0,045	<LOQ	0,13	<LOQ	0,2	0,19	<LOQ	<LOQ	0,076	
863	Lobith - Rhein	1	<LOQ	1	<LOQ	0,011	0,13	0,029	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,061	2,3	<LOQ	<LOQ	<LOQ	
		2	<LOQ	0,96	<LOQ	0,013	0,066	0,039	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,04	1,3	<LOQ	<LOQ	<LOQ	
		3	<LOQ	1,2	<LOQ	0,017	0,16	0,027	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,037	2,8	<LOQ	<LOQ	0,013	
		4	<LOQ	1,1	<LOQ	0,013	0,11	0,024	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,034	0,38	<LOQ	<LOQ	0,014	
865	Bimmen - Rhein	1	<LOQ	0,53	<LOQ	0,009	0,089	0,034	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,045	2,5	<LOQ	<LOQ	<LOQ	
		2	<LOQ	0,58	<LOQ	0,01	0,086	0,022	<LOQ	0,034	<LOQ	0,017	1,3	<LOQ	<LOQ	<LOQ	
		3	<LOQ	0,96	<LOQ	0,013	0,094	0,038	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,025	3,2	<LOQ	<LOQ	0,012	
		4	<LOQ	0,66	<LOQ	0,01	0,063	0,035	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,018	0,48	<LOQ	<LOQ	0,013	
994	Kampen - IJssel	1	<LOQ	0,91	<LOQ	0,011	0,12	0,029	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,042	1,9	<LOQ	<LOQ	<LOQ	
		2	<LOQ	0,51	<LOQ	0,01	0,077	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,016	1,1	<LOQ	<LOQ	<LOQ	
		3	<LOQ	0,55	<LOQ	0,013	0,12	0,024	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,015	1,8	<LOQ	<LOQ	0,016	
		4	<LOQ	0,99	<LOQ	0,013	0,11	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,037	0,53	<LOQ	<LOQ	0,01	
1026	Maassluis - Nieuwe Waterweg	1	<LOQ	0,73	<LOQ	0,007	0,083	0,025	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,043	1,7	<LOQ	<LOQ	<LOQ	
		2	<LOQ	1,4	<LOQ	0,014	0,072	0,026	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,039	1,3	<LOQ	<LOQ	<LOQ	
		3	<LOQ	0,79	<LOQ	0,009	0,084	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,02	0,7	<LOQ	<LOQ	<LOQ	
		4	<LOQ	0,42	<LOQ	0,009	0,07	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,013	0,3	<LOQ	<LOQ	<LOQ	

Rhein-km	Probenahmestelle	Runde	Tetrabutylammonium Kation	Tetrabutylphosphonium Kation	Tetracarbonitrilpropen	Tetrapropylammonium Kation	Thiacloprid	Thiamethoxam	TMDD (Surfynol 104)	Topramezon	Torasemid	Triallat	Tributylphosphinoxid	Tri-n-butylphosphat (TnBP)	Triphenylphosphinesulfid (TPPS)		
	LOQ in µg/L		0,01	0,005	0,02	0,005	0,01	0,01	0,1	0,01	0,003	0,01	0,01	0,02	0,01		
171	Weil am Rhein - Rhein	1	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	
		2	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
		3	<LOQ	<LOQ	0,079	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,13	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
		4	<LOQ	<LOQ	0,054	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
359	Karlsruhe/Lauterbourg Rhein	1	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	
		2	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,14	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	
		3	<LOQ	<LOQ	0,045	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,13	<LOQ	0,003	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	
		4	<LOQ	<LOQ	0,029	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,16	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	
426	Mannheim - Neckar	1	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	
		2	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,65	<LOQ	0,014	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	
		3	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,46	<LOQ	0,021	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	
		4	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,023	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	
443	Worms (rechts) - Rhein	1	0,16	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,11	<LOQ	0,004	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	
		2	0,012	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,16	<LOQ	0,005	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	
		3	0,023	<LOQ	0,022	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,006	<LOQ	0,012	<LOQ	<LOQ	
		4	<LOQ	<LOQ	0,026	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,13	<LOQ	0,007	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	
443	Worms (links) - Rhein	1	0,37	<LOQ	<LOQ	0,017	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,003	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	
		2	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,22	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,1	<LOQ	0,004	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,029	
		3	0,18	<LOQ	0,061	0,061	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,004	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,072	
		4	<LOQ	<LOQ	0,033	0,010	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,005	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,047	
475	Trebur - Schwarzbach	1	0,051	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,24	<LOQ	0,18	<LOQ	0,012	0,029	<LOQ	<LOQ	
		2	0,027	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,02	<LOQ	<LOQ	0,27	<LOQ	0,11	<LOQ	<LOQ	0,12	<LOQ	
		3	0,030	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,26	<LOQ	0,12	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	
		4	0,050	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,39	<LOQ	0,12	<LOQ	<LOQ	0,15	<LOQ	
497	Bischofsheim - Main	1	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,13	<LOQ	<LOQ	0,51	<LOQ	0,015	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	
		2	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,061	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,67	<LOQ	0,022	<LOQ	<LOQ	0,031	<LOQ	
		3	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,015	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,65	<LOQ	0,025	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	
		4	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,85	<LOQ	0,028	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	
590	Koblenz - Rhein	1	0,24	<LOQ	<LOQ	0,019	<LOQ	<LOQ	0,15	<LOQ	0,005	<LOQ	<LOQ	0,021	<LOQ	<LOQ	
		2	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,053	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,25	<LOQ	0,006	<LOQ	<LOQ	0,031	<LOQ	
		3	0,012	<LOQ	0,051	0,006	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,23	<LOQ	0,007	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	
		4	<LOQ	<LOQ	0,043	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,3	<LOQ	0,007	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	
592	Koblenz - Mosel	1	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,13	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	
		2	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,3	<LOQ	0,008	<LOQ	<LOQ	0,024	<LOQ	
		3	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,1	<LOQ	0,010	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	
		4	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,26	<LOQ	0,009	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	
640	Bad Honnef - Rhein	1	0,20	<LOQ	<LOQ	0,020	<LOQ	<LOQ	0,13	<LOQ	0,006	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	
		2	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,047	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,14	<LOQ	0,006	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	
		3	0,040	<LOQ	0,038	0,017	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,13	<LOQ	0,009	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	
		4	<LOQ	<LOQ	0,027	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,23	<LOQ	0,009	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	
798	Dinslaken - Emscher	1	0,082	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	4,4	<LOQ	0,1	<LOQ	<LOQ	0,071	<LOQ		
		2	0,023	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	3,3	<LOQ	0,12	<LOQ	<LOQ	0,031	<LOQ	
		3	0,015	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	3,1	<LOQ	0,085	<LOQ	<LOQ	0,033	<LOQ	
		4	0,029	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	3,6	<LOQ	0,1	<LOQ	<LOQ	0,031	<LOQ	
863	Lobith - Rhein	1	0,19	<LOQ	<LOQ	0,026	<LOQ	<LOQ	0,29	<LOQ	0,008	<LOQ	<LOQ	0,048	<LOQ		
		2	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,037	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,32	<LOQ	0,008	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	
		3	0,0208	<LOQ	0,027	0,011	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,26	<LOQ	0,013	<LOQ	<LOQ	0,052	<LOQ	
		4	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,4	<LOQ	0,011	<LOQ	<LOQ	0,088	<LOQ	
865	Bimmen - Rhein	1	0,19	<LOQ	<LOQ	0,020	<LOQ	<LOQ	0,22	<LOQ	0,007	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ		
		2	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,037	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,38	<LOQ	0,007	<LOQ	<LOQ	0,049	<LOQ	
		3	0,022	<LOQ	0,026	0,011	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,3	<LOQ	0,01	<LOQ	<LOQ	0,026	<LOQ	
		4	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,41	<LOQ	0,009	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	
994	Kampen - IJssel	1	0,24	<LOQ	0,028	0,010	<LOQ	<LOQ	0,43	<LOQ	0,008	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ		
		2	0,011	<LOQ	<LOQ	0,035	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,17	<LOQ	0,007	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	
		3	<LOQ	<LOQ	0,032	0,017	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,2	<LOQ	0,014	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	
		4	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,062	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,32	<LOQ	0,011	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	
1026	Maassluis - Nieuwe Waterweg	1	0,12	<LOQ	<LOQ	0,022	<LOQ	<LOQ	0,14	<LOQ	0,005	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ		
		2	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,010	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,46	<LOQ	0,009	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	
		3	<LOQ	<LOQ	0,02	0,2	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,3	<LOQ	0,007	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	
		4	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,032	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,2	<LOQ	0,008	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	

Rhein-km	Probenahmestelle	Runde	Triphenylphosphinoxid (TPPO)	Tris(1,3-dichlor-isopropyl)phosphat (TDCP)	Tris(2-butoxyethyl)phosphat (TBEP)	Uvinul 4050H	Valsartansäure	Zidovudin
	LOQ in µg/L		0,01	0,01	0,01	0,15	0,005	0,03
171	Weil am Rhein - Rhein	1	<LOQ	0,011	0,016	<LOQ	0,046	<LOQ
		2	0,014	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,052	<LOQ
		3	0,020	<LOQ	0,015	<LOQ	0,065	<LOQ
		4	0,023	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,06	<LOQ
359	Karlsruhe/Lauterbourg Rhein	1	<LOQ	0,014	0,015	<LOQ	0,062	<LOQ
		2	<LOQ	0,012	0,012	<LOQ	0,087	<LOQ
		3	0,012	0,01	0,018	<LOQ	0,13	<LOQ
		4	0,019	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,13	<LOQ
426	Mannheim - Neckar	1	<LOQ	<LOQ	0,015	<LOQ	0,083	<LOQ
		2	<LOQ	0,012	0,099	<LOQ	0,46	<LOQ
		3	0,015	0,031	0,064	<LOQ	0,88	<LOQ
		4	0,015	0,022	0,06	<LOQ	0,79	<LOQ
443	Worms (rechts) - Rhein	1	<LOQ	0,021	0,03	0,19	0,12	<LOQ
		2	<LOQ	<LOQ	0,029	0,22	0,17	<LOQ
		3	0,015	0,013	0,024	0,22	0,28	<LOQ
		4	0,018	<LOQ	0,012	<LOQ	0,23	<LOQ
443	Worms (links) - Rhein	1	0,71	0,01	0,016	<LOQ	0,074	<LOQ
		2	0,16	0,013	0,019	<LOQ	0,11	<LOQ
		3	0,25	<LOQ	0,014	<LOQ	0,15	<LOQ
		4	0,23	0,018	<LOQ	<LOQ	0,16	<LOQ
475	Trebur - Schwarzbach	1	0,27	0,033	0,044	<LOQ	4,8	<LOQ
		2	0,94	0,033	0,12	<LOQ	3	<LOQ
		3	2,3	0,026	0,081	<LOQ	3,7	<LOQ
		4	3,9	0,032	0,036	<LOQ	3,2	<LOQ
497	Bischofsheim - Main	1	<LOQ	0,019	0,038	<LOQ	0,25	<LOQ
		2	<LOQ	0,018	0,041	<LOQ	0,51	<LOQ
		3	<LOQ	0,023	0,019	<LOQ	0,96	<LOQ
		4	0,011	0,016	0,02	<LOQ	0,77	<LOQ
590	Koblenz - Rhein	1	0,15	0,015	0,03	<LOQ	0,12	<LOQ
		2	0,022	0,011	0,031	<LOQ	0,17	<LOQ
		3	0,075	<LOQ	0,037	<LOQ	0,31	<LOQ
		4	0,075	<LOQ	0,016	<LOQ	0,23	<LOQ
592	Koblenz - Mosel	1	<LOQ	0,01	0,033	<LOQ	0,077	<LOQ
		2	<LOQ	0,016	0,017	<LOQ	0,51	<LOQ
		3	<LOQ	0,016	0,013	<LOQ	0,71	<LOQ
		4	<LOQ	0,019	0,028	<LOQ	0,54	<LOQ
640	Bad Honnef - Rhein	1	0,091	0,022	0,034	<LOQ	0,12	<LOQ
		2	0,016	<LOQ	0,027	<LOQ	0,19	<LOQ
		3	0,067	0,016	0,029	<LOQ	0,35	<LOQ
		4	0,055	0,012	0,014	<LOQ	0,33	<LOQ
798	Dinslaken - Emscher	1	0,041	0,16	0,14	<LOQ	0,81	<LOQ
		2	0,014	0,035	0,054	<LOQ	1,6	<LOQ
		3	0,055	0,03	0,11	<LOQ	1,5	<LOQ
		4	0,12	0,07	0,15	<LOQ	1,2	<LOQ
863	Lobith - Rhein	1	0,113	0,011	0,024	<LOQ	0,16	<LOQ
		2	0,019	<LOQ	0,026	<LOQ	0,23	<LOQ
		3	0,074	0,018	0,034	<LOQ	0,45	<LOQ
		4	0,083	0,026	0,022	<LOQ	0,4	<LOQ
865	Bimmen - Rhein	1	0,075	0,018	0,033	<LOQ	0,16	<LOQ
		2	0,024	0,02	0,024	<LOQ	0,23	<LOQ
		3	0,087	0,014	0,029	<LOQ	0,4	<LOQ
		4	0,082	0,019	0,023	<LOQ	0,36	<LOQ
994	Kampen - IJssel	1	0,044	0,015	0,03	<LOQ	0,22	<LOQ
		2	0,021	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,22	<LOQ
		3	0,1	0,013	0,023	<LOQ	0,49	<LOQ
		4	0,075	0,011	0,021	<LOQ	0,4	<LOQ
1026	Maassluis - Nieuwe Waterweg	1	0,055	0,015	0,023	<LOQ	0,11	<LOQ
		2	0,096	0,011	0,018	<LOQ	0,33	<LOQ
		3	0,051	0,011	0,011	<LOQ	0,33	<LOQ
		4	0,052	0,013	0,011	<LOQ	0,27	<LOQ

Farbcode:

0,0001 - 0,01

0,01-0,1

0,1 - 1

1 - 200

Anhang 3.2: 31 Targetsubstanzen, die nicht größer Bestimmungsgrenze (BG) nachgewiesen werden konnten

Substanz	BG µg/L	Substanz	BG µg/L
3-Trifluormethylanilin	0,1	Methiocarb	0,003
Aclonifen	0,01	Methylaminoantipyrine	0,1
Allupurinol	0,1	Nevapirin	0,01
Amlopidin	1	Nicosulfuron	0,025*
Amoxicillin	0,3*	Nitenpyram	0,01
Bifenox	0,003	Omethoat	0,005*
Bifenoxsäure	0,01	Pentoxifyllin	0,01
Butyltriphenylphosphonium Kation	0,01	Phosphorsäuretriphenylester (TPP)	0,10
Cefaclor	0,1	Phoxim	0,05*
Chlorpropham	0,01	Repaglinid	0,01
Chlorxylenol	0,04	Tetrabutylphosphonium kation	0,005
Clothianidin	0,01	Thiamethoxam	0,01
Etrimfos	0,003	Topramezon	0,01
Flurtamon	0,001	Triallat	0,01
Icaridin	0,01	Zidovudin	0,03
Lincomycin	0,01		

*BG ist größer als 1/3 der UQN nach WRRL bzw. 3 x der geforderten NG nach der Beobachtungsliste (Watch-List)

Anhang 3.3: Methodenbeschreibungen zu analytischen Target-Methoden

Tab.: Auflistung der verwendeten Methode pro Substanz und ob eigener ISTD bei Quantifizierung verwendet wurde

Substanz	Methode	eigener ISTD	Substanz	Methode	eigener ISTD	Substanz	Methode	eigener ISTD
14-Hydroxycarithromycin	7		Denatonium	2	x	Phosphorsäuretriethylester (TEP)	14	
1H-1,2,4-Triazol	6	x	Dicyandiamid (Cyanoguanidin)	6	x	Phosphorsäuretriisobutylester (TiBP)	14	
2,2,6,6-Tetramethyl-4-piperidon	12	x	Dimethomorph	1		Phosphorsäuretriphenylester (TPP)	14	
2,4-Dichlorbenzoesäure	13	x	Dimoxystrobin	1		Phoxim	15	
3-Trifluormethylanilin	1		Diphenylphosphinoxid (DPPO)	3		Pregabalin	1	x
4-Hydroxydiclofenac	2	x	Diphenylphosphonsäure (DPPA)	3		Pyrazol	5	x
9-Carboxy-acridin	2	x	Duloxetine	1	x	Repaglinid	3	
Acetamiprid	1	x	Ethyltriphenylphosphonium Kation	2	x	Simvastatin	1	x
Aciclovir	2	x	Etrimfos	1		Phosphorsäure-tris(2-chlorethyl)ester (TCEP)	14	
Carboxy-Aciclovir	2	x	Phenazon	1	x	Terbutryn-Sulfoxid	3	
Aclonifen	1		Fexofenadin	2	x	Tetrabutylammonium Kation	2	x
Allopurinol	2		Flurtamon	1		Tetrabutylphosphonium Kation	2	x
Oxypurinol	1	x	Gabapentin-Lactam	2	x	Tetracarbonitrilpropen	1	
Amlodipin	2		Guanylarnstoff	8	x	Tetrapropylammonium Kation	2	x
Amoxicillin	2		Hydrochlorothiazid	1	x	Thiaclopid	4	
AMPS	1		Icaridin	1		Thiamethoxam	4	
Atenolol	1	x	Lincomycin	7		TMDD (Surfynol 104)	12	x
Atenololsäure	1	x	Melamin	9	x	Topramezon	1	
Bifenox	11		Methiocarb	1		Torasemid	1	x

Substanz	Methode	eigner ISTD	Substanz	Methode	eigner ISTD	Substanz	Methode	eigner ISTD
Bifenoxsäure	10		Methoxymethyl-triphenylphosphonium Kation	2	x	Triphenylphosphinoxid (TPPO)	3	
Bisoprolol	1	x	Methylaminoantipyrin	3		Triphenylphosphinsulfid (TPPS)	3	
Boscalid	4		Methyltriphenylphosphonium Kation	2	x	Triallat	10	
Butyltriphenylphosphonium Kation	3		Cyclamat	1	x	Tributylphosphinoxid	1	
Cefaclor	7		Nevirapin	3		Tri-n-butylphosphat (TnBP)	14	
Cefuroxim	7		Nicosulfuron	1	x	Tris(1,3-dichlorisopropyl)phosphat (TDCP)	14	
Chlorxylenol	12	x	Nitenpyram	4		Tris(2-butoxyethyl)phosphat (TBEP)	14	
Chlorpropham	3		Olmesartan	1		Uvinul 4050H		
Clopidogrelsäure	1		Omethoat	1		Valsartansäure	1	x
Clothianidin	4		Opipramol	3		Zidovudin		
DEET	2	x	Pentoxifyllin	3				

Auflistung der einzelnen Methoden

	Methode 1			Methode 2		
Probenvorbereitung:	Filtration:	ja	über Glasfaserfilter	Filtration:	ja	über Glasfaserfilter
	Zentrifugation:	nein		Zentrifugation:	nein	
	pH-Wert:	eingestellt auf 6,5-7		pH-Wert:	so wie Probe	
Probenvolumen:	0,5 L			Injektionsvolumen		
Anreicherung:	ja	SPE	selbsthergestellte Kartusche (Oasis HLB/ ENV+, ZT-WAX, ZT-WCX)	nein		
Anreicherungsfaktor:			1000		Anreicherungsfaktor:	
Direktinjektion	nein			ja		
Injektionsvolumen:	20 µL			Methode 1: 80 µL; Methode 2: 100 µL; Methode 3: 50 µL		
Säule:	Waters XBridge, C18 3,5 µm, 2,1 mm x 50 mm			Zorbax Eclipse Plus C18 column (2,1 x 150 mm, 3,5 µm)		
Elutionsmittel:	Wasser/0,1% HCOOH (A) / MeOH/0,1% HCOOH (B)			ACN/Wasser je 0,1%HCOOH		
Säulentemp.:	25 °C			30°C		
LCMS-Messung:	LC-HRMS/MS	Massenbereich:	115-1000	LC-MS/MS	Massenbereich:	SMRM
		Ionisierung:	heated ESI		Ionisierung:	ESI
		Quantifizierung:	über Fullscan (Auflösung 60000 bei m/z 400)		Quantifizierung:	SMRM Spur
		MS/MS:	data dependent		MS/MS:	ja
	Methode 3			Methode 4		
Probenvorbereitung:	Filtration:	ja	über Glasfaserfilter	Filtration:	nein	
	Zentrifugation:	nein		Zentrifugation:	nein	
	pH-Wert:	so wie Probe		pH-Wert:	keine Einstellung	
Probenvolumen:	Injektionsvolumen			Injektionsvolumen		
Anreicherung:	nein			nein		
		Anreicherungsfaktor:			Anreicherungsfaktor:	
Direktinjektion	ja			ja		
Injektionsvolumen:	100 µL			100 µL		
Säule:	Zorbax Eclipse Plus C18 column (2,1 x 150 mm, 3,5 µm)			Synergi Hydro RP 2,5 µm, 100 x 3 mm		
Elutionsmittel:	ACN/Wasser je 0,1%HCOOH			A: 2,5 mmol/l HCOONH ₄ /0,005 V% HCOOH / Wasser B: 2,5 mmol/l HCOONH ₄ + 0,005 V% HCOOH / MeOH		
Säulentemp.:	30°C			40°C		
LCMS-Messung:	LC-HRMS/MS	Massenbereich:	100-1200	LC-HRMS/MS	Massenbereich:	
		Ionisierung:	ESI		Ionisierung:	ESI pos
		Quantifizierung:	Fullscan		Quantifizierung:	MRM
		MS/MS:	data dependent		MS/MS:	

	Methode 5			Methode 6		
Probenvorbereitung:	Filtration:	nein		Filtration:	nein	
	Zentrifugation:	nein		Zentrifugation:	nein	
	pH-Wert:	keine Einstellung		pH-Wert:	neutral	
Probenvolumen:	Injektionsvolumen			1 mL		
Anreicherung:	nein			keine		
	Anreicherungsfaktor:			Anreicherungsfaktor:		
Direktinjektion	ja			ja		
Injektionsvolumen:	90 µL			100 µL		
Säule:	Synergi Hydro RP 2,5 µm, 100 x 3 mm			Thermo Hypercarb, 150 x 2,1 mm, 5 µm		
Elutionsmittel:	A: 0,05 V% HCOOH / Wasser B: 0,05 V% HCOOH / ACN			A: Wasser + 0,1 % HCOOH B: MeOH + 0,1 % HCOOH		
Säulentemp.:	40 °C			40 °C		
LCMS-Messung:	LC-HRMS/MS	Massenbereich:		LC-MS/MS	Massenbereich:	
		Ionisierung: ESI pos			Ionisierung: ESI pos	
		Quantifizierung: MRM			Quantifizierung: MRM	
		MS/MS			MS/MS ja	
	Methode 7			Methode 8		
Probenvorbereitung:	Filtration:	nein		Filtration:	nein	
	Zentrifugation:	nein		Zentrifugation:	nein	
	pH-Wert:	neutral		pH-Wert:	neutral	
Probenvolumen:	1 mL			1 mL		
Anreicherung:	keine			keine		
	Anreicherungsfaktor:			Anreicherungsfaktor:		
Direktinjektion	ja			ja		
Injektionsvolumen:	100 µL			40 µL		
Säule:	Phenomenex Kinetex 100 x 2,1 mm, 2,6 µm			TCI Dual ODS CX15, 150 x 2 mm, 5µm		
Elutionsmittel:	A: Wasser + 0,1 % HCOOH + 0,2 mM HCOONH4 B: MeOH + 0,1 % HCOOH			A: Wasser + 50 mM HCOONH4 mit HCl auf pH3 B: ACN		
Säulentemp.:				40 °C		
LCMS-Messung:	LC-HRMS/MS	Massenbereich:		LC-HRMS/MS	Massenbereich:	
		Ionisierung: ESI pos			Ionisierung: ESI pos	
		Quantifizierung: MRM			Quantifizierung: MRM	
		MS/MS ja			MS/MS ja	

	Methode 9			Methode 10		
Probenvorbereitung:	Filtration:	nein		Filtration:	nein	
	Zentrifugation:	nein		Zentrifugation:	nein	
	pH-Wert:	neutral		pH-Wert:	neutral	
Probenvolumen:		1 mL			1 mL	
Anreicherung:	keine			keine		
		Anreicherungsfaktor:			Anreicherungsfaktor:	
Direktinjektion	ja			ja		
Injektionsvolumen:	40 µL			100 µL		
Säule:	Phenomenex Luna, 150 x 3 mm, 3 µm			Waters Xbridge C18, 75 x 2,1 mm, 2,5 µm		
Elutionsmittel:	A: Wasser + 0,1 % HCOOH B: MeOH + 0,1 % HCOOH			A: Wasser + 2 mM NH4-Acetat B: MeOH + 2 mM NH4-Acetat		
Säulentemp.:	40 °C			40 °C		
LCMS-Messung:	LC-HRMS/MS	Massenbereich:		LC-HRMS/MS	Massenbereich:	
		Ionisierung:	ESI pos		Ionisierung:	ESI
		Quantifizierung:	MRM		Quantifizierung:	MRM
		MS/MS	ja		MS/MS	ja
	Methode 11			Methode 12		
Probenvorbereitung:	Filtration:	nein		Filtration:	nein	
	Zentrifugation:	nein		Zentrifugation:	nein	
	pH-Wert:	neutral		pH-Wert:	neutral	
Probenvolumen:	20mL				500mL	
Anreicherung:	ja			ja		
		Anreicherungsfaktor:	160		Anreicherungsfaktor:	2500
Direktinjektion	nein			nein		
Injektionsvolumen:	80 µL			2 µL		
Säule:	Waters Xbridge C18, 75 x 2,1 mm, 2,5 µm			Restek RTX 502.2, 30 m x 250 µm		
Elutionsmittel:	A: Wasser + 2 mM NH4-Acetat B: MeOH + 2 mM NH4-Acetat					
Säulentemp.:	40 °C			bis 270 °C		
LCMS-Messung:	LC-HRMS/MS	Massenbereich:		GC-MS	Massenbereich:	
		Ionisierung:	ESI pos		Ionisierung:	EI
		Quantifizierung:	MRM		Quantifizierung:	
		MS/MS	ja		MS/MS	nein

	Methode 13			Methode 14		
Probenvorbereitung:	Filtration:	nein		Filtration:	nein	
	Zentrifugation:	nein		Zentrifugation:	nein	
	pH-Wert:		2	pH-Wert:	keine Einstellung	
Probenvolumen:	500mL			500 mL		
Anreicherung:	ja			ja		fl/fl-Extraktion mit Dichlormethan
		Anreicherungsfaktor: 2500			Anreicherungsfaktor: 1000	
Direktinjektion	nein			ja		
Injektionsvolumen:	2 µL			10 µL		
Säule:	Agilent DB5 MS, 30 m x 0,32 mm, 1 µm			Zorbax Eclipse Plus C18 column (2,1 x 150 mm, 3,5 µm)		
Elutionsmittel:				ACN/Wasser je 0,2% HCOOH		
Säulentemp.:	bis 270 °C					
LCMS-Messung:	GC-MS	Massenbereich:		LC-HRMS/MS	Massenbereich:	
		Ionisierung:	EI		Ionisierung:	ESI
		Quantifizierung:			Quantifizierung:	MRM??
		MS/MS	nein		MS/MS	
	Methode 15					
Probenvorbereitung:	Filtration:	nein				
	Zentrifugation:	nein				
	pH-Wert:	neutral				
Probenvolumen:						
Anreicherung:	keine					
		Anreicherungsfaktor:				
Direktinjektion	ja					
Injektionsvolumen:	20 µL					
Säule:	Acquity BEH C18-Säule (1,7µm; 2,1 x 50 mm; Waters)					
Elutionsmittel:	A: Wasser + 0,01% Eisessig B: MeOH + 0,25 mM NH4-Acetat					
Säulentemp.:						
LCMS-Messung:	LC-HRMS/MS	Massenbereich:				
		Ionisierung:	ESI			
		Quantifizierung:	MRM			
		MS/MS	ja			

Anhang 3.4 Bewertung Substanztabelle –Vorschlag für Aufnahme ins Messprogramm

Substanz	max. Konzentration (ohne Emscher und Schwarzbach)	Konz.-Punkte	> BG	Prozent > BG	H*-Punkte	Summe	Maximum (ohne Emscher, Schwarzbach)	Einschätzung	Bemerkung	Analyt. Messbarkeit*	toxikologische Werte	Links
Dicyandiamid (Cyanoguanidin)	46	100	52	100	100	200	Neckar	ab Worms verpflichtend	Sonderanalytik – Industriechemikalie und Nitrifikationshemmer, auch im Rhein > 3 µg/L	1		
Melamin	5,8	100	52	100	100	200	Worms links	verpflichtend	Sonderanalytik	1	AA-EQS: 525 µg/L MAC-EQS: 6000 µg/L	https://www.rivm.nl/bibliotheek/rapporten/2018-0077.pdf
Guanylharnstoff	3,2	100	52	100	100	200	Main	verpflichtend	Sonderanalytik, auch im Rhein > 3 µg/L	1/2	GOW 1 µg/L	https://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/374/dokumente/liste_der_nach_gow_bewerteten_stoffe_201802.pdf
Oxypurinol	2,3	100	51	98	75	175	Main	verpflichtend	Überschreitung der gesetzten Grenzen	2	GOW 0,3 µg/L	https://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/374/dokumente/liste_der_nach_gow_bewerteten_stoffe_201802.pdf
Valsartansäure	0,96	75	52	100	100	175	Main	verpflichtend	ständige Hintergrundbelastung bis 0,5 µg/L	2	GOW 0,3 µg/L	https://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/374/dokumente/liste_der_nach_gow_bewerteten_stoffe_201802.pdf
Fexofenadin	0,84	100	46	88	75	175	Main	für Mainz verpflichtend	Hintergrundwert bei 0.02 µg/L	2		
Hydrochlorothiazid	0,22	100	49	94	75	175	Main	wenn möglich einbinden	nur Main ansonsten keine Überschreitung von 0.1 µg/L	2		
2,2,6,6-Tetramethyl-4-piperidinon	13	100	28	54	50	150	Worms rechts	ab Worms verpflichtend	Industriechemikalie	3/2		
Pyrazol	4,3	100	33	63	50	150	Worms links	ab Worms verpflichtend	Industriechemikalie	1/2	GOW 3 µg/L	https://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/374/dokumente/liste_der_nach_gow_bewerteten_stoffe_201802.pdf
TMDD (Surfynol 104)	0,85	75	42	81	75	150	Main	wenn möglich einbinden	Industriechemikalie, Karlsruhe-Max. bei 0.6 µg/L seit 2014, GC-MS-Substanz	3/2		
Pregabalin	0,091	75	51	98	75	150	Neckar	wenn möglich einbinden		2		
Olmesartan	0,089	75	43	83	75	150	Main	wenn möglich einbinden		2	GOW 0,3 µg/L	https://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/374/dokumente/liste_der_nach_gow_bewerteten_stoffe_201802.pdf
DEET	0,058	50	52	100	100	150	Neckar	wenn möglich einbinden	kommt in Basel immer wieder in Wellen mit Überschreitungen von 0.1 µg/L	2		
2,4-Dichlorbenzoesäure	57	100	22	42	30	130	Koblenz Rhein	wenn möglich einbinden	Datenlage nicht ausreichend, Industriechemikalie	1/2		
Phenazon	0,046	30	52	100	100	130	Main	nicht einbinden	Hintergrundbelastung deutlich unter 0,1 µg/L		GOW 0,3 µg/L	https://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/374/dokumente/liste_der_nach_gow_bewerteten_stoffe_201802.pdf

Substanz	max. Konzentration (ohne Emscher und Schwarzbach)	Konz.-Punkte	> BG	Prozent > BG	H*-Punkte	Summe	Maximum (ohne Emscher, Schwarzbach)	Einschätzung	Bemerkung	Analyt. Messbarkeit*	toxikologische Werte	Links
Phosphorsäuretriethyl ester (TEP)	0,20	10	52	100	100	110	Neckar	nicht einbinden	Messwerte LANUV und LUBW deutlich unter 1 µg/L, überall nachweisbar			
Cyclamat	0,33	30	51	98	75	105	Neckar	wenn möglich einbinden	Süßstoff	2		
Triphenylphosphinoxid (TPPO)	0,71	50	38	73	50	100	Worms links	verpflichtend	Industriechemikalie, relevant für Sediment	2		
Carboxy-Acyclovir	0,29	10	46	88	75	85	Main	wenn möglich einbinden		2		
Gabapentin-Lactam	0,18	10	44	85	75	85	Main	wenn möglich einbinden	im Rhein <0.1 µg/L	2	GOW 1 µg/L	https://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/374/dokumente/liste_der_nach_gow_bewerteten_stoffe_201802.pdf
Tris(2-butoxyethyl)phosphat (TBEP)	0,099	10	47	90	75	85	Main	nicht einbinden			13 µg/L (MPC)	https://rvszoekstysteem.rivm.nl/stof/detail/1308
Torasemid	0,028	10	43	83	75	85	Main	nicht einbinden				
Denatonium Kation	0,069	1	48	92	75	76	Neckar	nicht einbinden				
Ethyltriphenylphosphonium kation	0,056	1	46	88	75	76	Weil am Rhein	wenn möglich einbinden	toxikologisch relevant, Industriechemikalie, ab Basel	2		
Clopidogrelsäure	0,036	1	44	85	75	76	Neckar	nicht einbinden	Hauptabbauprodukt von Clopidogrel			
Tris(1,3-dichlorisopropyl)phosphat (TDCP)	0,031	1	39	75	75	76	Neckar	nicht einbinden			10 µg/L	https://circabc.europa.eu/sd/a/7fe29322-946a-4ead-b3b9-e3b156d0c318/Monitoring-based%20Exercise%20Report_FINAL%20DRAFT_25nov2016.pdf
Diphenylphosphonsäure (DPPA)	0,45	30	23	44	30	60	Worms links	nicht einbinden	Industriechemikalie			
Tetrabutylammonium kation	0,37	30	16	31	30	60	Worms links	nicht einbinden	Industriechemikalie			
1H-1,2,4-Triazol	0,33	30	18	35	30	60	Bimmen	verpflichtend	Sonderanalytik, wird als relevanter Metabolit diskutiert	1		
Diphenylphosphineoxid (DPPO)	0,28	10	29	56	50	60	Worms links	nicht einbinden	Industriechemikalie			
Methyltriphenylphosphonium Kation	0,27	10	31	60	50	60	Worms links	wenn möglich einbinden ab Worms	toxikologisch relevant, Industriechemikalie	2		
Tetrapropylammonium kation	0,22	10	27	52	50	60	Worms links	nicht einbinden				
Bisoprolol	0,026	10	31	60	50	60	Main	nicht einbinden			0,1 µg/L	Abgeleiteter Toleranz in Trinkwasser für Erwachsene: http://www.umweltbundesamt.at/fileadmin/site/publikationen/REP0623.pdf
Atenololsäure	0,087	1	34	65	50	51	Main	wenn möglich einbinden	Dauerbelastung	2		
9-Carboxy-acridin	0,080	1	36	69	50	51	Neckar	wenn möglich einbinden	Werte im Rhein <0,05 µg/L,	2	GOW 0,1 µg/L	https://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/374/dokumente/liste_der_nach_gow_bewerteten_stoffe_201802.pdf

Substanz	max. Konzentration (ohne Emscher und Schwarzbach)	Konz.-Punkte	> BG	Prozent > BG	H*-Punkte	Summe	Maximum (ohne Emscher, Schwarzbach)	Einschätzung	Bemerkung	Analyt. Messbarkeit*	toxikologische Werte	Links
Phosphorsäuretriisobutylester (TiBP)	0,062	1	33	63	50	51	Main	nicht einbinden			0,1 µg/L	JRC 2016: https://circabc.europa.eu/sd/a/7fe29322-946a-4ead-b3b9-e3b156d0c318/Monitoring-based%20Exercise%20Report_FINAL%20DRAFT_25nov2016.pdf
Phosphorsäure-tris(2-chlorethyl)ester (TCEP)	0,12	10	17	33	30	40	Koblenz Rhein	nicht einbinden			4 µg/L	JRC 2016: https://circabc.europa.eu/sd/a/7fe29322-946a-4ead-b3b9-e3b156d0c318/Monitoring-based%20Exercise%20Report_FINAL%20DRAFT_25nov2016.pdf
AMPS	0,10	10	24	46	30	40	Main	nicht einbinden	Trinkwasserrelevant, passiert Ufer-Bodenpassage			
Tetracarbonitrilpropen	0,079	1	17	33	30	31	Weil am Rhein	nicht einbinden	Industriechemikalie, stabil in der Wasserphase, Einleitung vor Basel			
Boscalid	0,030	30	3	6	1	31	Worms, Mosel	nicht einbinden			12 µg/L	http://www.oekotoxzentrum.ch/experteservice/qualitaetskriterien/qualitaetskriterienvorschlaege-oekotoxzentrum/
(Methoxymethyl)triphenylphosphonium Kation	0,18	10	15	29	10	20	Worms rechts	wenn möglich einbinden	toxikologisch relevant, Industriechemikalie	2		
Dimethomorph	0,027	10	12	23	10	20	Mosel	nicht einbinden				
Uvinul 4050H	0,22	10	3	6	1	11	nur in Worms rechts	nicht einbinden				
Tri-n-butylphosphat (TnBP)	0,088	1	9	17	10	11	Lobith	nicht einbinden			11 µg/L	JRC 2016: https://circabc.europa.eu/sd/a/7fe29322-946a-4ead-b3b9-e3b156d0c318/Monitoring-based%20Exercise%20Report_FINAL%20DRAFT_25nov2016.pdf
Terbutryn sulfoxid	0,043	1	14	27	10	11	Neckar	wenn möglich einbinden	gegebenenfalls toxikologisch relevant	2		
Acyclovir	0,023	10	1	2	1	11	Main	nicht einbinden	nur einmal pos. nachgewiesen		GOW 0,3 µg/L	https://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/374/dokumente/liste_der_nach_gow_bewerteten_stoffe_201802.pdf
4-Hydroxy-Diclofenac (4-OH-DCF)	0,012	1	6	12	10	11	nur Main pos.	nicht einbinden				
Cefuroxim	0,011	10	1	2	1	11	Main	nicht einbinden				
Opripramol	0,011	10	1	2	1	11	Weil am Rhein	nicht einbinden				

GOW = Der GOW gilt als deutscher Vorsorgewert in Trinkwasser und Trinkwasserressourcen bzw. in Gewässern, aus denen Rohwasser für die Trinkwasserversorgung gewonnen wird. Dabei handelt es sich um einen allgemeinen Vorsorgewert für nachweislich nicht genotoxische Stoffe, bei denen Daten zur oralen Toxizität, zur Immuntoxizität und zum Keimzellen schädigenden Potenzial nicht zu einem niedrigeren Wert als 1 µg/L führen (GOW₄) (vgl. UBA, 2003). Als solcher gilt er auch für Komponenten von Summen gleichzeitig ähnlich wirkender Stoffe.

* Messbarkeit: 1- Einzelstoffanalytik (Sonderanalytik), 2 – Messung mit bestehenden LC/MS-Methoden möglich, 3 – Messung mit bestehenden GC/MS-Methoden möglich, 3/2 – Messung mit bestehenden GC/- oder LC/MS-Methoden, 1/2 – Nur durch Anpassungen von bestehenden LC/MS-Methoden messbar