

# Reduzierung von Mikroverunreinigungen im Rheineinzugsgebiet

-

## Monitoring und Bewertungssystem



Internationale  
Kommission zum  
Schutz des Rheins

Commission  
Internationale  
pour la Protection  
du Rhin

Internationale  
Commissie ter  
Bescherming  
van de Rijn

*Bericht Nr. 287*



## **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](mailto:sekretariat@iksr.de)

[www.iksr.org](http://www.iksr.org)

<https://twitter.com/ICPRhine/>

© IKSR-CIPR-ICBR 2022

# Reduzierung von Mikroverunreinigungen im Rheineinzugsgebiet

-

## Monitoring und Bewertungssystem

*Die folgenden Personen haben an der Erstellung dieses Berichts mitgearbeitet. Die Delegationen der Staaten im Rheineinzugsgebiet haben in der IKSR Stimmrecht und die Beobachter/Verbände haben Rederecht.*

- Federführung: Friederike Vietoris, Ronald van Dokkum,  
Nikola Schulte-Kellinghaus, Tabea Stötter
- Bearbeitung: Tom Bechet (Administration de la gestion de l'eau);  
Denis Besozzi (Agence de l'Eau Rhin-Meuse);  
Nicole Brennholt (Landesamt für Natur, Umwelt und  
Verbraucherschutz NRW, LANUV);  
Björn Brumhard (Syngenta Agro GmbH);  
Manfred Clara (Bundesministerium für Landwirtschaft, Regionen  
und Tourismus);  
Ronald van Dokkum (Rijkswaterstaat WVL);  
Lars Düster (Vorsitz EG SMON, Bundesanstalt für Gewässerkunde,  
BfG);  
Anke Hofacker (Bundesamt für Umwelt, BAFU);  
Dennis Kalf (Rijkswaterstaat WVL);  
Paul Kröfges (BUND e.V.);  
Thomas Kullick (VCI);  
Danièle Mousel (Administration de la gestion de l'eau);  
Nicole Munz (Bundesamt für Umwelt, BAFU);  
Werner Reifenhäuser (Bayerisches Landesamt für Umwelt, LfU);  
Gerard Rijs (Rijkswaterstaat WVL);  
Steffen Ruppe (Vorsitz EG SANA, Amt für Umwelt und Energie)  
Markus Scheithauer (Bayerisches Landesamt für Umwelt, LfU);  
Marco Scheurer (IAWR);  
Michael Schluesener (Bundesanstalt für Gewässerkunde, BfG);  
Gerard Stroomberg (RIWA-Rijn);  
Thomas Ternes (Bundesanstalt für Gewässerkunde, BfG);  
Friederike Vietoris (Vorsitz EG MICROMIN, Landesamt für Natur,  
Umwelt und Verbraucherschutz NRW, LANUV)
- Übersetzung: Dieuwke Beljon, Dominique Falloux, Fabienne van Harten,  
Marianne Jacobs, Gwénaëlle Janiaud, Internationale  
Kommission zum Schutz des Rheins (IKSR)
- Koordination und Redaktion: Nikola Schulte-Kellinghaus und Tabea Stötter,  
Internationale Kommission zum Schutz des Rheins  
(IKSR)

# Inhalt

<b>1. Einleitung</b> .....	<b>4</b>
<b>2. Mandat der EG MICROMIN</b> .....	<b>5</b>
<b>3. Auswahl der Indikatorstoffe</b> .....	<b>6</b>
<b>3.1 Kriterien für die Auswahl der Indikatorstoffe</b> .....	<b>6</b>
<b>3.2 Vorgehen bei der Auswahl der Indikatorstoffe</b> .....	<b>7</b>
3.2.1 Kläranlagen.....	8
3.2.2 Industrie.....	9
3.2.3 Landwirtschaft.....	10
<b>3.3 Stoffauswahl für die Vorschlagsliste Rhein 2040</b> .....	<b>11</b>
<b>4. Messstellenauswahl</b> .....	<b>12</b>
<b>4.1 Kläranlagen und Industrie</b> .....	<b>12</b>
<b>4.2 Landwirtschaft</b> .....	<b>13</b>
<b>5. Vorgaben für das Monitoring</b> .....	<b>14</b>
<b>5.1 Monitoring Kläranlagen und Industrie</b> .....	<b>14</b>
5.1.1 Probenahmetechnik.....	14
5.1.2 Messfrequenz .....	14
<b>5.2 Monitoring Landwirtschaft</b> .....	<b>15</b>
5.2.1 Probenahmetechnik.....	15
5.2.2 Messfrequenz .....	15
<b>6. Ergänzendes Schwebstoffmessprogramm</b> .....	<b>16</b>
<b>6.1 Probenahmestandorte und Probenahmefrequenz</b> .....	<b>16</b>
<b>6.2 Trendanalyse</b> .....	<b>16</b>
<b>6.3 Substanzspektrum und analytische Methoden</b> .....	<b>17</b>
<b>7. Bewertung der Eintragsreduktion</b> .....	<b>18</b>
<b>7.1 Bewertungsansatz für Kläranlagen und Industrie</b> .....	<b>19</b>
<b>7.2 Bewertungsansatz für die Landwirtschaft</b> .....	<b>22</b>
<b>8. Berichterstattung und Datenreporting</b> .....	<b>25</b>
<b>9. Zusammenfassung und Ausblick</b> .....	<b>26</b>
<b>Anlagen</b> .....	<b>28</b>
<b>I. Auswahl der Indikatorstoffe</b> .....	<b>29</b>
(A) Kläranlagen .....	29
(B) Industrie .....	30
(C) Landwirtschaft.....	31
(D) Ergänzendes Schwebstoffmessprogramm .....	33
<b>II. Stoffauswahl für die Vorschlagsliste Rhein 2040</b> .....	<b>35</b>
<b>III. Übersicht über die Messstellenauswahl</b> .....	<b>36</b>
(A) Kläranlagen und Industrie.....	36
(B) Landwirtschaft.....	38
<b>IV. Bewertungsansatz für Kläranlagen und Industrie</b> .....	<b>39</b>

## 1. Einleitung

Am 13. Februar 2020 fand in Amsterdam die 16. Rhein-Ministerkonferenz statt. Die Minister:innen stellten dabei fest, dass „Stoffeinträge über Punktquellen und diffuse Eintragspfade einschließlich zahlreicher Mikroverunreinigungen wie Arzneimittel und Pflanzenschutzmittel nach wie vor ein Problem für die Wasserqualität darstellen und Gegenmaßnahmen insbesondere hinsichtlich diffuser Eintragspfade ergriffen werden müssen“. In Abhängigkeit von den Eintragswegen sind jedoch auch punktuelle Quellen in den Blick zu nehmen.

Das Programm „[Rhein 2040](#)“, das auf der Ministerkonferenz veröffentlicht wurde, hält fest, dass „die Einträge von Mikroverunreinigungen in die Gewässer aus den Bereichen kommunale Abwassersammel- und Behandlungssysteme (nachfolgend als „Kläranlagen“ bezeichnet), Industrie und Gewerbe (nachfolgend als „Industrie“ bezeichnet) und Landwirtschaft im Vergleich zum Zeitraum 2016-2018 insgesamt um mindestens 30 % reduziert werden sollen – konsistent mit einer längerfristigen Ambition, die Verschmutzung im gesamten Rheineinzugsgebiet weiter zu verringern. Um die Eintragsreduzierung in regelmäßigen Abständen zahlenmäßig überprüfen zu können und gegebenenfalls das Reduktionsziel zu erhöhen, wurde die IKSR beauftragt, ein gemeinsames Bewertungssystem für die Reduzierung über die drei Bereiche (nachfolgend als „Emissionsbereiche“ bezeichnet) zu entwickeln.“

Gesetzte Randbedingungen für das Bewertungssystem waren der Referenzzeitraum 2016-2018, die Rheinstoffliste als Stoffausgangspunkt für die Auswahl repräsentativer Parameter und die Bedingung, dass Stoffe aus den drei Emissionsbereichen Kläranlagen, Industrie und Landwirtschaft ausgewählt werden sollten. Der Fokus lag dabei auf der Oberflächengewässerbelastung.

Um das genannte gemeinsame Bewertungssystem für die Reduzierung zu erarbeiten, wurde die befristete Ad-hoc-Expertengruppe (EG) „MICROMIN“ für den Zeitraum 2020-2022 gegründet.

Der zeitliche Fortschritt der Eintragsreduzierung wird anhand der Immissionsdaten verfolgt, da es für viele Stoffe ausgesprochen schwierig ist, die Emissionen über die unterschiedlichen Eintragspfade zu quantifizieren. Am einfachsten nachweisbar ist die Reduktion über immissionsseitige Messungen – zumal hierfür entsprechende Datengrundlagen für den Referenzzeitraum 2016-2018 vorliegen. Die zukünftigen Entwicklungen der Konzentrationen und Frachten der ausgewählten Stoffe an den jeweiligen Messstellen müssen somit auch im Zusammenhang mit der Umsetzung der Maßnahmenpakete oder -programme betrachtet werden, die die Staaten aufgestellt haben und/oder aufstellen werden, um Einträge von Mikroverunreinigungen in die Gewässer zu reduzieren – ausgehend von der Quelle bis zur weitergehenden Reinigung. Weitere Informationen dazu finden sich z. B. im [IKSR-Fachbericht Nr. 253](#).

## 2. Mandat der EG MICROMIN

Das Mandat der EG MICROMIN war befristet und umfasste die Festlegung des Gewässermonitorings sowie die Entwicklung eines gemeinsamen Bewertungssystems für die Reduzierung von Einträgen von Mikroverunreinigungen in die Gewässer über die drei Emissionsbereiche Kläranlagen, Industrie und Landwirtschaft.

In diesem Zusammenhang beschäftigte sich die Expertengruppe mit folgenden Fragen:

- Welche Schutzgüter werden betrachtet? Aquatische Ökosysteme und Trinkwassergewinnung? (vgl. Kap. 3 und Kap. 7.2)
- Was ist die Ausgangsliste: Rheinstoffliste? Festlegung von Stoffen für die drei Emissionsbereiche. (vgl. Kap. 3.2)
- In welchem Zeitraum soll die Liste überprüft werden, und soll ein „delisting“ bzw. die Aufnahme neuer Substanzen stattfinden? (vgl. Kap. 3.2 und Kap. 8)
- An welchen Messpunkten werden die Reduktionen überprüft? (vgl. Kap. 4 und Anlage III)
- Welche Datenbasis wird zugrunde gelegt? (vgl. Kap. 4, Kap. 6 und Anlage III)
- Welche zu berücksichtigenden Vorarbeiten aus den Staaten bzw. von Organisationen werden ausgewählt?
- Welche Methoden werden bereits in den Staaten angewendet, um die Reduktion zu bewerten?
- Werden die Reduktionen auf Fracht und/oder Konzentrationen bezogen? (vgl. Kap. 7)
- In welchen Abständen soll die Zielerreichung überprüft werden, wenn die Ad-hoc-Expertengruppe ihre Arbeit abgeschlossen hat? (vgl. Kap. 8)

### 3. Auswahl der Indikatorstoffe

Um die Reduktion der Einträge von Mikroverunreinigungen in die Gewässer aus den drei Emissionsbereichen Kläranlagen, Industrie und Landwirtschaft – im Vergleich zum Zeitraum 2016-2018 – insgesamt um mindestens 30 % zu dokumentieren, ist eine Auswahl von relevanten und repräsentativen Stoffen – sogenannte Indikatorstoffe – für jeden der Emissionsbereiche einzeln erforderlich.

Im ersten Schritt wurden Auswahlkriterien für die Indikatorstoffe festgelegt (vgl. Kap. 3.1). Im zweiten Schritt wurde eine Liste an Stoffen erstellt, die repräsentativ für die drei Emissionsbereiche sind (vgl. Kap. 3.2). Von dieser umfangreichen Liste wurden gemäß den abgestimmten Kriterien Indikatorstoffe ausgewählt.

#### 3.1 Kriterien für die Auswahl der Indikatorstoffe

Folgende Kriterien – unterteilt in harte und weiche Kriterien – für die Auswahl der Indikatorstoffe wurden in der EG MICROMIN festgelegt:

##### **Harte Kriterien:**

- (H1) Berücksichtigung von Einzelstoffen aus unterschiedlichen Herkunfts- und Anwendungsbereichen, die den Emissionsbereichen Kläranlage, Industrie und Landwirtschaft als Quellen zugeordnet werden können
- (H2) keine Stoffe mit nur lokaler Relevanz (bei der Landwirtschaft Berücksichtigung der regionalen Anbaumuster)
- (H3) Konzentrationsbereich der Messwerte: gut messbar in 2016-2018 (Messbarkeit der Reduktion, z. B. dreimal höher als Bestimmungsgrenze)
- (H4) Fracht: die Berechnung der Frachtreduktion muss auf Basis von Konzentration und Abfluss möglich sein, gilt nicht für die Landwirtschaft
- (H5) Relevanz für die Ziele der Trinkwassergewinnung und/oder der aquatischen Ökosysteme
- (H6) standardisierte Analysemethode oder weitere validierte Analysetechniken verfügbar (z. B. BfG-Methode für Schwebstoffe)
- (H7) überschaubare Analysekosten oder Standard im Rheinmessprogramm (d. h. wird bereits gemessen)
- (H8) bei zusätzlichen Analysen: Stoffe in möglichst wenigen „Analyseschritten“ messbar (Einsparung von Kosten und Logistik)

##### **Ergänzende (weiche) Kriterien:**

- (W1) Berücksichtigung von Überwachungs- und Indikatorstoffen aus den Bundesländern und Staaten, um die weitergehende Behandlung in Kläranlagen zu überprüfen
- (W2) Stoffe, die im Rohwasser zur Trinkwassergewinnung (= nachgewiesene Persistenz und Mobilität) gemessen werden
- (W3) Berücksichtigung von internationalen und nationalen Erkenntnissen zur Gewässerbelastung
- (W4) Stoffe, welche nicht durch natürliche Trinkwasseraufbereitungsprozesse entfernt werden können
- (W5) Verfügbarkeit von Daten zur Ökotoxikologie und Trinkwasserrelevanz von Vorteil

- (W6) PMT-Stoffe (persistent, mobil, toxisch)
- (W7) Erwartung, dass die von der IKSR empfohlenen Maßnahmen zu einer Reduzierung des ausgewählten Stoffes führen ([IKSR-Fachbericht Nr. 253](#))
- (W8) Ergänzende Maßnahmen (zu W7-Kriterium) führen zu einer Reduzierung des Eintrags in Oberflächengewässer für weitere ausgewählte Stoffe
- (W9) Pflanzenschutzmittel sind in mindestens einem Staat im Rheineinzugsgebiet zugelassen oder befinden sich noch in der Karenzzeit (vorgeschriebene Zeitspanne zwischen Anwendung eines Pflanzenschutzmittels und der nachfolgenden Ernte) und werden hauptsächlich in der Landwirtschaft eingesetzt
- (W10) Pflanzenschutzmittel anfällig für Drift, Abfluss und Drainage

### **3.2 Vorgehen bei der Auswahl der Indikatorstoffe**

Für die Auswahl der Indikatorstoffe wurden Stoffvorschläge in mehreren Schritten diskutiert. Es sollen sowohl Untersuchungen in der Wasserphase als auch im Schwebstoff (vgl. Kap. 6) berücksichtigt werden.

Die ausgewählten Stoffe für die drei Emissionsbereiche finden sich in Anlage I (A bis C).

Gestartet wurde mit einer Basisstoffliste bestehend aus der neuen und alten Rheinstoffliste ([IKSR-Fachberichte Nr. 266](#) und [Nr. 242](#)), der Prüfliste sowie den Stoffen des Rheinmessprogramms Chemie 2021-2026 ([IKSR-Fachbericht Nr. 265](#)). Da die Basisstoffliste nicht für jeden der drei Emissionsbereiche ausreichend relevante Stoffe enthielt, wurden andere Informationsquellen herangezogen, z. B. nationale Stofflisten sowie die stoffliche Expertise der Mitglieder der EG MICROMIN (vgl. Abb. 1). Danach wurden aus der umfangreichen Stoffliste (Ausgangsliste) mithilfe der Kriterien (vgl. Kap. 3.1) die Indikatorstofflisten für die Emissionsbereiche Kläranlagen und Industrie zusammengestellt (vgl. Kap. 3.2.1 und Kap. 3.2.2).

Die Indikatorstoffliste für den Emissionsbereich Landwirtschaft wurde vorübergehend gesondert in einer Kleingruppe der EG MICROMIN behandelt, da sich die Herangehensweise für die Landwirtschaft von der für Kläranlagen und Industrie unterscheidet (vgl. Kap. 3.2.3).

Stoffe, die nicht den in Kapitel 3.1 genannten Kriterien entsprachen, wurden für die Auswahl als Indikatorstoff gestrichen; sie werden wieder vorgelegt und bei Erfüllung der Kriterien aufgenommen (vgl. Kap. 3.1 und Kap. 3.3). Stoffe, für die im Referenzzeitraum 2016-2018 keine Messdaten vorlagen und die nicht verlässlich in der Wasserphase gemessen werden können, aber dennoch gemäß den Kriterien relevant sind, wurden, sofern es die Analysemethode erlaubte, im Schwebstoffmessprogramm ergänzt (vgl. Kap. 6 und Anlage I.D).

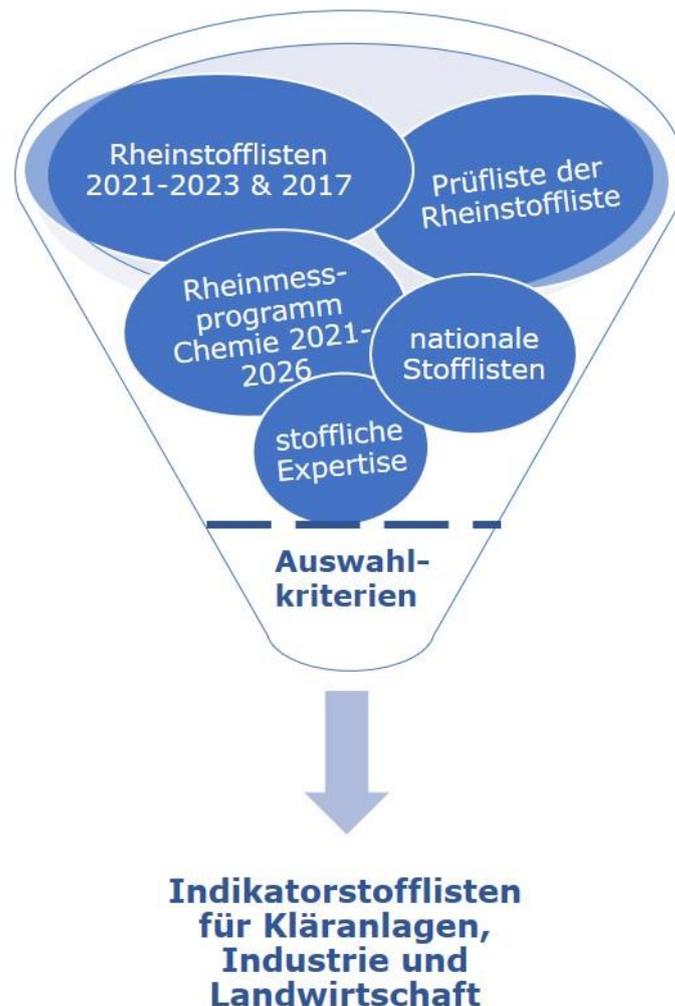
Einzelne Stoffe lassen sich keinem der drei Emissionsbereiche eindeutig zuordnen. Sie würden für alle drei Emissionsbereiche geführt (vgl. Kap. 3.3).

Die Stofflisten der Indikatorstoffe bleiben dynamisch: nicht mehr relevante Stoffe können gestrichen werden und neue Stoffe können hinzukommen.

Im Rahmen der regelmäßigen Überprüfung der Stofflisten alle drei Jahre kann die Streichung eines Stoffes auf Basis von „expert judgement“ erfolgen, wenn er z. B. im Prüfzeitraum immer unter der Bestimmungsgrenze gemessen wurde und keine Erkenntnisse über eine Änderung der Eintragssituation vorliegen oder – speziell bei den landwirtschaftlichen Indikatorstoffen – wenn nach dem Referenzzeitraum 2016-2018 keine Überschreitung der Bewertungsmaßstäbe festgestellt wurde. Das „delisting“ soll jedoch erst nach einer gewissen Zeit möglich sein (vorgeschlagen wird erstmalig nach 9 Jahren, d. h. 2029), da Stoffe, die lange nicht nachgewiesen wurden, auch

wiederauftauchen können (bspw. Atrazin). Eine Entscheidung inwieweit Streichungen durchgeführt werden, kann erst nach Vorliegen aussagekräftiger Daten und Zwischenberichten und nach 2029 erfolgen.

Die Aufnahme von neuen Stoffen ist ab 2024 bis spätestens 2034 möglich. Diese Frist wird – vor dem Hintergrund der statistischen Auswertung – vorgeschlagen. Ab 2034 sollte vereinbart werden, wie die weiteren Arbeitsschritte aussehen können. Auswirkungen der nachträglichen Aufnahme von Substanzen – auch vor dem Hintergrund des Reduktionsziels – werden 2024 bei der Erstellung des ersten Zwischenberichts weiter geprüft (vgl. Kap. 7). Die EG SMON prüft die Datenlage der Stoffe der Vorschlagsliste Rhein 2040 und macht bei Bedarf Vorschläge für entsprechende Messungen.



**Abbildung 1:** Vorgehen bei der Auswahl der Indikatorstoffe

Die detaillierte Vorgehensweise für die drei Emissionsbereiche ist in den Kapiteln 3.2.1, 3.2.2 und 3.2.3 beschrieben.

### 3.2.1 Kläranlagen

Für die Auswahl von Indikatorstoffen, die als repräsentativ für kommunales Abwasser eingeschätzt und derzeit über die Kläranlagenabläufe eingeleitet werden, wurde eine Basisstoffliste (vgl. Kap. 3.2) erstellt und als Ausgangspunkt genutzt. Diese Basisstoffliste wurde um Stoffe ergänzt, die in der Schweiz, Deutschland und den Niederlanden verwendet werden, um die Notwendigkeit einer weitergehenden Reinigungsstufe zur Elimination von organischen Mikroverunreinigungen aus Abwasser in

Kläranlagen festzustellen und die Leistungsfähigkeit nach deren Bau zu überwachen. Indem auch diese Stoffe aufgenommen werden, ist es in Zukunft möglich, eine Verbindung zwischen dem Grad der Reduzierung dieser Stoffe im Rhein und der weitergehenden Behandlung kommunalen Abwassers im Rheineinzugsgebiet herzustellen. Neben diesen und den bereits in der Basisstoffliste aufgeführten Stoffen wurden nach „expert judgement“ weitere Stoffe hinzugefügt, die allgemein in kommunalem Abwasser vorkommen und über Kläranlagenausläufe eingeleitet werden. Hierbei wurde insbesondere geprüft, ob ein Stoff für eine Stoffgruppe repräsentativ ist. Es wurden unter anderem Arzneimittelrückstände, Süßstoffe, Biozide oder Flammenschutzmittel betrachtet. Es wurde ebenso geprüft, ob kommunales Abwasser die Emissionsquelle für weitere wichtige Stoffe, wie z. B. die Kandidaten für prioritäre Stoffe der EU-Wasserrahmenrichtlinie (WRRL) ist. Zudem wurde diskutiert, dass die Substitution einzelner Stoffe, z. B. aus der Gruppe der Süßstoffe oder Röntgenkontrastmittel, eine Reduktion eines Stoffes aus der Stoffgruppe bewirken kann, aber dafür ein anderer Stoff der Gruppe zunimmt. Es wurde deshalb festgelegt, mehrere Stoffe der Gruppe als Indikator aufzunehmen, um einen solchen Effekt ausschließen zu können.

Entscheidend war die gute Messbarkeit der Stoffe im Rhein und seinen Nebenflüssen (vgl. H3-Kriterium, Kap. 3.1) an den vorgesehenen IKSR-Messstellen; zusätzliche, spezifische Kriterien für kommunales Abwasser als Emissionsquelle waren nicht notwendig. Dazu wurde geprüft, ob die Stoffe an diesen IKSR-Messstellen gemessen werden, ob die Messdaten deutlich über der Bestimmungsgrenze lagen und ob ein verwertbarer Datensatz für den Referenzzeitraum 2016-2018 vorliegt.

### 3.2.2 Industrie

Die Indikatorstoffe für die Industrie wurden mit der Stoffliste des Sondermessprogramms Chemie 2017 ([IKSR-Fachbericht Nr. 257](#)) auf Übereinstimmung abgeglichen und Industriebereichen zugeordnet. Entscheidend war die gute Messbarkeit der Stoffe im Rhein und seinen Nebenflüssen an den angedachten IKSR-Messstellen (vgl. H3-Kriterium, Kap. 3.1).

Die Zuordnung der Industriechemikalien zu Industriebereichen erfolgte zweistufig.

Zunächst wurden in verschiedenen Datenbanken Informationen zur Produktion und Anwendung der Chemikalien recherchiert. Folgende Datenbanken fanden hierbei Verwendung:

- IGS-OW (Informationssystem für gefährliche Stoffe in Oberflächengewässern) des LANUV NRW: [https://igsow.lanuv.nrw.de/igs\\_ow](https://igsow.lanuv.nrw.de/igs_ow) (Registrierung erforderlich)
- IGS (Informationssystem für gefährliche Stoffe) des LANUV NRW: <https://igsvtu.lanuv.nrw.de/igs80s/Suche?scope=776005e466a0cc00>
- PubChem (open chemistry database at the National Institutes of Health (NIH)) der U.S. National Library of Medicine: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/>
- substance databases der European Chemicals Agency (ECHA): <https://echa.europa.eu/de/home>
- eChemPortal (The Global Portal to Information on Chemical Substances) der OECD: <https://www.echemportal.org/echemportal/>

Teilweise wurden auch dortige Verlinkungen z. B. zu U.S. EPA (United States Environmental Protection Agency), UNEP (United Nations Environment Programme), Environment and Climate Change Canada und ChemSec (International Chemical Secretariat) genutzt. In Ausnahmefällen wurde Wikipedia zu Rate gezogen, wenn anderweitig keine ausreichenden Informationen zur Verfügung standen.

Parallel dazu wurde geprüft, inwieweit die Stoffe bestimmten Industriebereichen als Quelle zugeordnet werden können. Gemäß Anhang I der Industrieemissionsrichtlinie

(2010/75/EU, EN: „Industrial Emissions Directive“ (IED)) werden folgende industrielle Tätigkeiten – mit einer weiteren Untergliederung – unterschieden:

- (1) Energiewirtschaft;
- (2) Herstellung und Verarbeitung von Metallen;
- (3) Mineralverarbeitende Industrie;
- (4) Chemische Industrie (u. a. Kunststoffe, Farbstoffe und Pigmente, Düngemittel, Pflanzenschutzmittel oder Biozide, Arzneimittel, Fotoindustrie, Biotechnologie);
- (5) Abfallbehandlung;
- (6) Sonstige Tätigkeiten (u. a. Papier oder Pappe, Vorbehandlung oder Färben von Textilfasern oder Textilien, Herstellung von Nahrungsmitteln oder Futtererzeugnissen, Intensivhaltung oder -aufzucht von Geflügel oder Schweinen, Konservierung von Holz und Holzserzeugnissen).

Die Herstellung von Düngemitteln, Pflanzenschutzmitteln und Bioziden im industriellen Umfang wird in der IED der chemischen Industrie zugeschlagen. Die mögliche Anwendung dieser Stoffe im Agrarsektor (als Emittent) findet hier keine Berücksichtigung. Die IED berücksichtigt nur die Herstellung bestimmter Stoffe; die Verwendung dieser Stoffe/Stoffgruppen wird in anderen Regelwerken behandelt.

Bei den genannten Stoffgruppen wurde demzufolge zunächst die Zuordnung zur chemischen Industrie als produzierendem Wirtschaftssektor getroffen. Der Agrarsektor wurde als „Anwender“ dieser Stoffe verstanden. Die Betrachtung der Anwendungsseite kommt im nachfolgenden Kapitel 3.2.3 zum Tragen.

### **3.2.3 Landwirtschaft**

Als Ausgangspunkt für die Erstellung der Indikatorstoffliste für die Landwirtschaft diente eine Sammlung von Substanzen (Herbizide, Fungizide und Insektizide sowie von einigen Wirkstoffen auch ihre bekannten mobilen Transformationsprodukte), die ein oder mehrere der folgenden Kriterien erfüllten:

- Substanzen des Rheinmessprogramms Chemie 2021-2026 ([IKSR-Fachbericht Nr. 265](#))
- Befunde gemäß der Rheinwasserqualitätsberichte 2015/2016 ([IKSR Fachbericht Nr. 251](#)) und/oder 2017/2018 ([IKSR Fachbericht Nr. 281](#))
- Substanzen, für die Befunde im Rhein im RIWA-Bericht 2018 und/oder in ARW-Berichten 2018 belegt wurden
- Substanzen, die in Wasserproben entlang des Rheins (Weil am Rhein, Koblenz und Bimmen) gemessen wurden (z. B. Boulard et al. 2018, Hermes et al. 2018)
- Wirkstoffe aus Pflanzenschutzmitteln mit hohen Verkaufsmengen in Deutschland im Jahr 2015 (Herbizide: > 500 t, Fungizide: > 400 t, Insektizide: > 30 t)

Aus der umfangreichen Stoffliste wurden diejenigen Substanzen gestrichen, die inzwischen in den Staaten nicht mehr genehmigt sind oder in naher Zukunft auslaufen werden und damit nicht mehr angewendet werden dürfen.

Substanzen aus der landwirtschaftlichen Anwendung führen primär in kleinen Einzugsgebieten der Nebenflüsse des Rheins zu Überschreitungen der Qualitätsnormen (vgl. Kap. 7.2 und Anlage I.C), wohingegen die Konzentrationen im Rhein stark verdünnt sind und somit meist unterhalb der Bestimmungsgrenze der Routineanalytik liegen. Daher wurde entschieden in der ersten Überwachungsperiode, anstelle des Rheins, Nebenflüsse und kleinere Gewässer im Rheineinzugsgebiet zu berücksichtigen (vgl. Kap. 4.2 und Anlage III.B). Damit soll ermöglicht werden, dass Einträge nahe am Entstehungsort gemessen und beurteilt werden können. In die Liste wurden daher

zusätzlich Substanzen aufgenommen, die im Rahmen nationaler Monitoringprogramme in kleinen Einzugsgebieten auffällig waren oder von denen auf Basis von „expert judgement“ begründet angenommen werden kann, dass ihre Bedeutung in Zukunft zunehmen könnte.

Schließlich wurde für die Auswahl der Indikatorstoffe für die Landwirtschaft auch berücksichtigt, ob auf Basis vorhandener Messdaten und Erfahrung zu erwarten ist, dass die gemessenen Konzentrationen oberhalb der öko(toxiko)logischen Wasserqualitätsnormen bzw. der Qualitätsnormen für das Schutzgut Trinkwasser (vgl. Anlage I.C) liegen. Nur unter dieser Bedingung ist eine Quantifizierung der Reduktion möglich. Dieses Vorgehen hat unmittelbaren Bezug zum Bewertungsansatz für die Landwirtschaft (vgl. Kap. 7.2), der auf den Überschreitungen der öko(toxiko)logischen Wasserqualitätsnormen bzw. der Qualitätsnormen für das Schutzgut Trinkwasser basiert (die sogenannte SNU-Methode („Summen-Norm-Überschreitung“)).

Für den Emissionsbereich Landwirtschaft bedeutet eine dynamische Indikatorstoffliste zudem, dass sie aktualisiert werden muss, wenn ein neuer Bewertungsmaßstab für einen Stoff vorliegt (vgl. Kap. 7.2). Bezogen auf das „delisting“ ist speziell bei den landwirtschaftlichen Indikatorstoffen zu berücksichtigen, dass hier neben der Unterschreitung der Bestimmungsgrenze ergänzend ein „delisting“ erfolgen kann, wenn nach dem Referenzzeitraum keine Überschreitung der Bewertungsmaßstäbe festgestellt wurde.

Substanzen, die in der Wasserphase schwer analysierbar sind, wurden derzeit nicht als Indikatorstoff in die Stoffliste für die Landwirtschaft aufgenommen, jedoch auf die Vorschlagsliste Rhein 2040 (vgl. Kap. 3.3) gesetzt.

### **3.3 Stoffauswahl für die Vorschlagsliste Rhein 2040**

Eine Reihe von möglichen Indikatorstoffen wurde für die erste Berichterstattung (vgl. Kap. 8) von der Ausgangsliste für Indikatorstoffe gestrichen, da beispielsweise zu wenig Daten für den Referenzzeitraum 2016-2018 vorlagen. Bei der Überprüfung der Stofflisten nach drei Jahren (entspricht auch dem Prüfzyklus des Rheinmessprogramms Chemie, erste Überprüfung 2023) sollen auch diese Stoffe geprüft und dann erneut entschieden werden, ob sie als Indikatorstoffe für einen der drei Emissionsbereiche aufgenommen werden sollen. Eine Übersicht dieser gesammelten Kandidatenstoffe findet sich in Anlage II.

## 4. Messstellenauswahl

Die Eintragsreduzierung von Mikroverunreinigungen für die Emissionsbereiche Kläranlagen und Industrie soll an vorhandenen Messstellen des Rheinhauptstroms sowie an ausgewählten Nebenflussmündungen überwacht werden (vgl. Kap. 4.1 und Anlage III.A), um einen möglichst umfassenden Überblick über das Flusseinzugsgebiet zu erhalten. Für die Landwirtschaft sind diese Messstellen weniger geeignet, da die Pflanzenschutzmittel im Rhein aufgrund der Verdünnung nur in so niedrigen Konzentrationen nachweisbar sind, dass eine Aussage zur Erreichung des Reduktionsziels für den Emissionsbereich Landwirtschaft nicht mehr möglich ist. Um eine Reduktion der landwirtschaftlichen Einträge überwachen und beurteilen zu können, sind deshalb in erster Linie kleinere Fließgewässer im Einzugsgebiet des Rheins in das Monitoring einzubeziehen. Daher erfolgte hier eine separate Messstellenauswahl (vgl. Kap. 4.2 und Anlage III.B).

Zudem wurden bei der Messstellenauswahl für den Emissionsbereich Landwirtschaft die Schutzgüter aquatische Ökosysteme und Trinkwassergewinnung berücksichtigt (vgl. Kap. 4.2). Dies wurde nicht explizit für die Messstellen für Kläranlagen und Industrie gemacht, jedoch dienen die IKSR-Hauptmessstellen (vgl. Kap. 4.1) u. a. im Rahmen des Internationalen Warn- und Alarmplans Rhein (IWAP) ([IKSR-Fachbericht Nr. 256](#)) ausdrücklich diesen zwei Schutzgütern.

### 4.1 Kläranlagen und Industrie

Die größte Messdatendichte der zu betrachtenden Indikatorstoffe für Kläranlagen und Industrie liegt für die IKSR-Hauptmessstellen vor. Um auch die größtmöglichen Synergien zur Berichterstattung der Expertengruppe „Monitoring“ (EG SMON) zu nutzen, sollen die folgenden Messstellen, gelegen am Rheinhauptstrom, für die Proben in der Wasserphase herangezogen werden: Weil am Rhein, Karlsruhe-Lauterbourg, Koblenz/Rhein, Koblenz/Mosel, Bimmen, Lobith und Maassluis. Die IKSR-Hauptmessstellen Rekingen und Kampen können aufgrund der unzureichenden Datenlage (für Kampen: im Referenzzeitraum 2016-2018) nicht berücksichtigt werden.

Zusätzlich zu diesen IKSR-Hauptmessstellen wurden weitere Messstellen für die Emissionsbereiche Kläranlagen und Industrie (inklusive Nebengewässer) gemeldet: Brugg/Aare (CH), Mannheim/Neckar (DE), Bischofsheim/Main (DE), Lippemündung bei Wesel (DE) und Nieuwegein (NL). Die Messungen und statistischen Auswertungen für diese zusätzlichen Messstellen werden seitens der Delegationen übernommen (vgl. Tab. 4). Die Gesamttaggregation der Daten kann von der EG SMON übernommen werden. Für die Berichterstattung sei auf Kapitel 8 verwiesen.

Eine Übersichtskarte mit den ausgewählten Messstellen findet sich in Anlage III.A.

Es muss darauf hingewiesen werden, dass die Reduzierung der Mikroverunreinigungen im Rheineinzugsgebiet nicht überall eindeutig zugeordnet werden kann und nicht immer repräsentativ für das ganze Einzugsgebiet ist. Dies liegt einerseits an den unterschiedlichen Zuflüssen des Rheins und andererseits an den Verzweigungen des Rheins im Deltarhein flussabwärts von Bimmen/Lobith an der deutsch-niederländischen Grenze. Die Messergebnisse an den niederländischen Messstellen Maassluis und Nieuwegein werden somit nicht die Reduzierung der Mikroverunreinigungen im ganzen Deltarhein widerspiegeln. Jedoch kann mit beiden Messstellen die mögliche Reduktion von Frachten und Konzentrationen sowie die Wirksamkeit von Maßnahmen, wie bereits in Kapitel 1 erläutert, dargestellt werden.

## 4.2 Landwirtschaft

Für den Emissionsbereich Landwirtschaft wurden die folgenden Kriterien bei der Messstellenauswahl herangezogen:

- (1) Der landwirtschaftliche Einfluss ist prägend und der Einfluss weiterer Belastungen dagegen gering (< 50 %).
- (2) Die Messstellen liegen in kleinen, mittelgroßen und großen Einzugsgebieten (EZG) verteilt, mit Schwerpunkt auf kleinen EZG.
- (3) Es handelt sich um Messstellen, bei denen bereits Überschreitungen der Qualitätsnormen für die ausgewählten Indikatorstoffe auftraten und weiterhin zu erwarten sind (vgl. Anlage I.C).
- (4) Die Messstellen werden dauerhaft verfügbar sein und einem bestehenden Messnetz angehören (*Hinweis: es besteht keine 100-prozentige Garantie, dass die Messstellen bis 2040 betrieben werden, da in den Niederlanden und in der Schweiz Vereinbarungen mit den Betreibern immer für einige Jahre gelten*).
- (5) Der Referenzzeitraum ist 2016-2018 (*Hinweis: auch ein späterer Referenzzeitraum ist in begründeten Ausnahmefällen möglich*).
- (6) Jede Messstelle soll möglichst den Einfluss verschiedener landwirtschaftlicher Kulturen abdecken.

Für diesen Emissionsbereich haben die Schweiz 6 Messstellen ausgewählt, Deutschland 10, Frankreich 4 und die Niederlande 16.

Anhand einer von den Niederlanden erstellten Excel-Vorlage soll die Auswertung durch die Staaten vereinheitlicht werden (vgl. Kap. 8).

Eine Übersichtskarte mit den ausgewählten Messstellen findet sich in Anlage III.B.

## 5. Vorgaben für das Monitoring

Nachfolgend wird eine Übersicht über die Vorgaben für das Monitoring der Indikatorstoffe für Kläranlagen sowie Industrie (vgl. Kap. 5.1) und Landwirtschaft (vgl. Kap. 5.2) gegeben. Maßgebend sind die Anlagen I und III.

Die eingesetzten Analysemethoden müssen die Anforderungen an die QA/QC-Richtlinie 2009/90/EG erfüllen. Die Analytik muss durch Labore erfolgen, die über ein Qualitätsmanagementsystem nach DIN EN ISO/IEC 17025 verfügen und regelmäßig durch Teilnahme an Ringversuchen ihre Befähigung zur Durchführung der Analytik nachweisen.

### 5.1 Monitoring Kläranlagen und Industrie

Für das Monitoring der Indikatorstoffe für die Emissionsbereiche Kläranlagen und Industrie wird entsprechend auf die Vorgaben des Rheinmessprogramms Chemie 2021-2026 verwiesen ([IKSR-Fachbericht Nr. 265](#)). Die folgenden Eckpunkte zur Probenahmetechnik und Messfrequenz sind hier zu nennen:

#### 5.1.1 Probenahmetechnik

Mit Ausnahme der Messstellen der Schweiz und der Bundesanstalt für Gewässerkunde (BfG) werden derzeit im Rheinmessprogramm Chemie an den Hauptmessstellen nur Stichproben gezogen. Da die Überprüfung des Reduktionsziels für Mikroverunreinigungen aus Kläranlagen und Industrie auf Frachtberechnung basiert (vgl. Kap. 7), sollte zur weiteren Verbesserung der Aussagesicherheit in Zukunft an den IKSR-Hauptmessstellen eine Umstellung auf die Entnahme von Mischproben angestrebt werden.

Analyten, die nicht hinreichend stabil sind oder bei denen Sorptionseffekte auftreten, sind weiterhin in der Stichprobe zu untersuchen.

Die jährlichen Probenahmekalender werden von der EG SMON erstellt und durch das IKSR-Sekretariat zur Verfügung gestellt.

#### 5.1.2 Messfrequenz

Als Regelmessfrequenz wurden 13 Messungen pro Jahr pro Messstelle festgelegt.

Falls die Stoffe eine große Schwankungsbreite in den Konzentrationen aufzeigen oder wenn es fachlich gerechtfertigt ist, soll die Messfrequenz erhöht werden.

## 5.2 Monitoring Landwirtschaft

Im Folgenden wird für den Emissionsbereich Landwirtschaft eine Übersicht über die Probenahmetechnik und die Messfrequenz gegeben. Entscheidend ist für die Vorgaben die gewählte Bewertungsmethode für den Emissionsbereich Landwirtschaft: die SNU-Methode („Summen-Norm-Überschreitung“, vgl. Kap. 7.2).

### 5.2.1 Probenahmetechnik

Die Probenahmetechnik unterscheidet sich in den Staaten. Es werden Stich- und Mischproben genommen. Aufgrund der oft saisonalen Anwendung sind aus fachlicher Sicht punktuelle Stichproben in größeren zeitlichen Abständen (meist 4-wöchentlich) für das Erfassen von dynamischen, häufig regengetriebenen Einträgen – wie sie beispielsweise für Pflanzenschutzmittel aus der Landwirtschaft zu erwarten sind – oder für Trendberechnungen weniger gut geeignet. Eine kontinuierliche Mischprobenahme oder eine aufwändige, ereignisbezogene Probenahme bilden die Belastung durch Pflanzenschutzmittel aus der Landwirtschaft deutlich besser ab.

Bei der Anwendung der SNU-Methode für die Trendberechnung macht allerdings die gewählte Probenahmetechnik keinen Unterschied, solange die Probenentnahme an einer Messstelle immer auf die gleiche Art und Weise erfolgt.

### 5.2.2 Messfrequenz

Die SNU-Methode gibt vor, dass mindestens 10 Stoffe mit öko(toxiko)logischen Wasserqualitätsnormen gemessen werden müssen. Die aktuell vorliegende Stoffliste für den Emissionsbereich Landwirtschaft umfasst 26 Stoffe (vgl. Anlage I.C).

Als Regelmessfrequenz soll angestrebt werden, an allen Messstellen mindestens einmal pro Monat Proben zu nehmen. Wo dies nicht möglich ist, sind als Minimalvariante jedoch Messungen viermal in der Vegetationsperiode und zweimal in der Abflussperiode notwendig (vgl. Tab. 1).

**Tabelle 1:** Übersicht über die Messfrequenz in der Landwirtschaft

Regelmessfrequenz	Jährlich, 12x pro Jahr
Empfohlene Probenahmemonate	1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12
<i>Sofern dies nicht möglich ist:</i>	
Minimale Messfrequenz	Jährlich, mindestens 6x pro Jahr
Minimale Probenahmemonate	4, 5, 6, 7, 8, 10

## 6. Ergänzendes Schwebstoffmessprogramm

Mehrere Studien haben gezeigt, dass die Untersuchung von Schwebstoff-Mischproben für eine große Bandbreite von Mikroverunreinigungen sehr sensitive Trendanalysen ermöglicht (z. B. Boulard et al., 2020<sup>1</sup>; Brand et al., 2018<sup>2</sup>; Nagorka & Koschorreck, 2020<sup>3</sup>; Rüdél et al., 2013<sup>4</sup>; Wick et al., 2016<sup>5</sup>). Daher werden die Schwebstoff-Jahresmischproben des Rheins aus der Umweltprobenbank des Bundes (UPB) ebenfalls untersucht und hinsichtlich der Reduktion von Mikroverunreinigungen bewertet (vgl. Kap. 3.2).

### 6.1 Probenahmestandorte und Probenahmefrequenz

Durch die Untersuchung von Schwebstoff-Jahresmischproben der UPB werden für drei Standorte entlang des Rheins (Weil am Rhein, Rh-km 174; Koblenz, Rh-km 590,3 und Bimmen, Rh-km 865) die Langzeittrends für ausgewählte Analyten bestimmt. Der Schwebstoff wird von der BfG mit Sedimentationskästen über jeweils einen Monat gesammelt, bei der UPB zu Jahresmischproben vereinigt und bei < -150 °C gelagert. Die Probenahme und Probenverarbeitung erfolgen gleichbleibend nach Standardprotokollen (Ricking et al., 2017<sup>6</sup>), sodass die Vergleichbarkeit gewährleistet ist. Die Möglichkeit zur Bereitstellung der entsprechenden Proben aus der UPB wurde vom Umweltbundesamt (UBA) bestätigt.

### 6.2 Trendanalyse

Bezüglich einer linearen und nicht-linearen Trendstatistik wurden gute Erfahrungen mit der Verwendung einer nicht-kommerziellen Software des UBA (LOESS-Trend, Version 1.1, basierend auf Microsoft Excel) gemacht. Die Software wendet einen lokal gewichteten Regression-Streudiagramm-Glätter (LOESS, mit einem festen Zeitfenster von 7 Jahren) auf der Basis der jährlichen Konzentrationsdaten an und testet dann auf Signifikanz von linearen und nicht-linearen Trends mit Hilfe einer Varianzanalyse (ANOVA) entsprechend des Ansatzes von Fryer & Nicholson (1999<sup>7</sup>). Ausgehend von Schwebstoffproben aus dem Jahr 2016 sind erste aussagekräftige Trends bereits in 2023 zu erwarten. Es wird aber auch geprüft, inwieweit eine höhere zeitliche Auflösung (z. B. 3-Monatsmischproben) sowie die Nutzung weiterer Software-Werkzeuge (z. B. *Trendanalyst*; <https://www.amo-nl.com/software/trendanalyst>) praktisch umsetzbar und sinnvoll sind. Die Proben werden in Dreifachbestimmung analysiert und zur Qualitätssicherung, Wiederfindungen und Präzision regelmäßig bestimmt. In Abhängigkeit von den analytischen Ressourcen ist es ggf. möglich, die retrospektive Analyse zurück bis

---

<sup>1</sup> Boulard, L.; Dierkes, G.; Schlüsener, M.P.; Wick, A.; Koschorreck, J.; Ternes, T.A. (2020). Spatial distribution and temporal trends of pharmaceuticals sorbed to suspended particulate matter of German rivers. *Wat. Res.* 171, 111366.

<sup>2</sup> Brand, S.; Schlüsener, M.P.; Albrecht, D.; Kunkel, U.; Strobel, C.; Grummt, T.; Ternes, T.A. (2018). Quaternary (triphenyl-) phosphonium compounds: Environmental behavior and toxicity. *Wat. Res.* 136, 207-219.

<sup>3</sup> Nagorka, R.; Koschorreck, J. (2020). Trends for plasticizers in German freshwater environments – Evidence for the substitution of DEHP with emerging phthalate and non-phthalate alternatives. *Environ. Pollut.* 262, 114237.

<sup>4</sup> Rüdél, H.; Böhmer, W.; Müller, M.; Fliedner, A.; Ricking, M.; Teubner, D.; Schröter-Kermani, C. (2013). Retrospective study of triclosan and methyl-triclosan residues in fish and suspended particulate matter: Results from the German Environmental Specimen Bank. *Chemosphere* 91, 1517-1524.

<sup>5</sup> Wick, A.; Jacobs, B.; Kunkel, U.; Heininger, P.; Ternes, T.A. (2016). Benzotriazole UV stabilizers in sediments, suspended particulate matter and fish of German rivers: New insights into occurrence, time trends and persistency. *Environ. Pollut.* 212, 401-412.

<sup>6</sup> Ricking, M.; Keller, M.; Heininger, P.; Körner, A. (2017). Richtlinie zur Probenahme und Probenbearbeitung – Schwebstoff. [https://www.umweltprobenbank.de/upb\\_static/fck/download/SOP\\_UPB\\_Schwebstoffe\\_V\\_4.0.3.pdf](https://www.umweltprobenbank.de/upb_static/fck/download/SOP_UPB_Schwebstoffe_V_4.0.3.pdf)

<sup>7</sup> Fryer, R.J., Nicholson, M.D., (1999). Using smoothers for comprehensive assessments of contaminant time series in marine biota. *Ices J. Mar. Sci.* 56, 779-790.

zum Jahr 2005 auszuweiten, um die statistische Aussagekraft bei der Trendanalyse weiter zu erhöhen.

### 6.3 Substanzspektrum und analytische Methoden

Basierend auf Experteneinschätzungen wurde ein breites Spektrum von etwa 50 Mikroverunreinigungen, die einen großen Bereich an physikochemischen Eigenschaften und Anwendungsgebieten abdecken, für das Monitoring von Schwebstoffen ausgewählt (vgl. Anlage I.D). Die Substanzen repräsentieren die drei gewählten Emissionsbereiche der Mikroverunreinigungen:

- a) kommunale Kläranlagen (z. B. Arzneistoffe und Biozide);
- b) industrielle Emissionen (z. B. Phosphoniumverbindungen);
- c) (diffuse) Einträge aus der Landwirtschaft (Pflanzenschutzmittel).

Bis zu 20 weitere optionale Mikroverunreinigungen können dem Messprogramm hinzugefügt werden, wenn Messungen in 2022 zeigen, dass a) die Konzentrationen dieser Substanzen in Schwebstoffproben der Jahre 2016, 2017 und 2018 mindestens einen Faktor 5 oberhalb der Bestimmungsgrenze liegen und b) validierte Methoden verfügbar sind.

Da Substanzen teilweise substituiert werden und neue Substanzen auf den Markt kommen, kann sich das Substanzspektrum im Laufe der Jahre verändern. Ergeben sich aus der Literatur und durch die Identifizierung mittels Non-Target-Analysen Hinweise auf bisher nicht betrachtete Substanzen, denen für die Bewertung der Trendentwicklung eine besondere Relevanz zugeschrieben wird, können diese Substanzen potenziell nachträglich noch in das Analysenspektrum aufgenommen und retrospektiv in den eingelagerten Schwebstoffproben der UPB analysiert werden.

Zur Vervollständigung eines ganzheitlichen Monitoringansatzes sollen die Schwebstoffe auch mittels hochauflösender Massenspektrometrie untersucht werden. Die Anwendung einer Datenbank-basierten Untersuchung (Jewell et al., 2019<sup>8</sup>), die sich auf eine mehr als 1.000 Mikroverunreinigungen umfassende BfG-hauseigene Spektrendatenbank stützt, ermöglicht das Screening auf eine Vielzahl an Mikroverunreinigungen, die dann bei entsprechender Relevanz in das quantitative Trendmonitoring integriert werden können.

---

<sup>8</sup> Jewell, K.S.; Kunkel, U.; Ehlig, B.; Thron, F.; Schlüsener, M.; Dietrich, C.; Wick, A.; Ternes, T.A. (2019). Comparing mass, retention time and tandem mass spectra as criteria for the automated screening of small molecules in aqueous environmental samples analyzed by liquid chromatography/quadrupole time-of-flight tandem mass spectrometry. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 34:e8541.

## 7. Bewertung der Eintragsreduktion

Ziel ist es, auf Basis der erhobenen Daten einen Überblick über den Stand der Reduktion des Eintrags von Mikroverunreinigungen aus den drei Emissionsbereichen in den Rhein im Vergleich zum Zeitraum 2016-2018 zu erhalten. Hierfür wurden einerseits für die Emissionsbereiche Kläranlagen und Industrie und andererseits für den Emissionsbereich Landwirtschaft unterschiedliche Bewertungsansätze gewählt.

### Emissionsbereiche Kläranlagen und Industrie

Zur Überprüfung des Reduktionsziels für die Emissionsbereiche Kläranlagen und Industrie werden primär Frachten betrachtet (vgl. Kap. 7.1). Dabei ist aber zu berücksichtigen, dass derzeit an vielen Messstellen nur Stichproben genommen werden. Werden diese zur Frachtberechnung herangezogen, ist dies mit höheren Unsicherheiten verbunden, welche bei der Bewertung der Ergebnisse berücksichtigt werden müssen (vgl. Kap. 5.1.1).

Die **Bewertung** erfolgt generell pro Stoff und pro Messstelle. Wie die Gesamtbewertung letztendlich vorgenommen wird, kann erst zu einem späteren Zeitpunkt entschieden werden, wenn erste Ergebnisse verfügbar sind. Im Folgenden werden mögliche Vorgehensweisen für Kläranlagen und Industrie kurz benannt, die in der EG MICROMIN diskutiert wurden:

Für eine **Gesamtbewertung** könnten beispielsweise die Frachten aller Stoffe an allen Messstellen aufsummiert werden (indem die Gesamtfracht pro Messstellen zusammengerechnet wird).

Zur Bewertung einer möglichen Gefährdung der Schutzgüter Trinkwassergewinnung bzw. aquatische Ökosysteme kann eine Konzentrationsbetrachtung ergänzt werden und notwendig sein. Der Nachteil der beschriebenen Herangehensweisen ist, dass keine öko(toxiko)logische Bewertung gegeben werden kann, da die Eigenschaften der betreffenden Indikatorstoffe nicht mitberücksichtigt werden. Hier ist zukünftig zu prüfen, ob diese Vorgehensweisen weiter angewendet werden sollen.

### Emissionsbereich Landwirtschaft

Der Ansatz für die Landwirtschaft wurde gesondert betrachtet, da sich hier die Eintragungssituation gegenüber den Emissionsbereichen Kläranlage und Industrie deutlich unterscheidet (vgl. Kap. 4.2). Frachtberechnungen sind an landwirtschaftlichen Standorten in kleineren Wasserkörpern oft nicht möglich, da nicht immer Durchflussdaten verfügbar sind. Demgegenüber liegen die Konzentrationen der meisten Pflanzenschutzmittel an den Rheimesstellen aufgrund von Verdünnungseffekten meist unterhalb der Bestimmungsgrenzen.

Für die Landwirtschaft wurde deshalb ein **Bewertungsansatz** auf Basis von Konzentrationen und Überschreitung von Bewertungsmaßstäben gewählt (vgl. Kap. 7.2). Grundsätzlich wurde festgelegt, dass die beiden Schutzgüter aquatische Ökosysteme und Trinkwassergewinnung betrachtet werden sollen. Der für die Landwirtschaft gewählte Bewertungsansatz ist an sich bereits eine Bewertung pro Messstelle aller Indikatorstoffe für die Landwirtschaft. Für eine **Gesamtbewertung** des Rheineinzugsgebietes sind die Bewertungen aller Messstellen zusammenzurechnen (vgl. Kap. 7.2).

### Auswirkung der Änderung der Stofflisten

Indikatorstoffe, die vor 2040 aus der Stoffbetrachtung gestrichen werden (vgl. Kap. 3.2), werden entsprechend in die Gesamtbewertung eingerechnet. Für die Stoffe, die im Laufe der Zeit bis 2034 als Indikatorstoff ergänzend in die Bewertung aufgenommen werden, kann jedoch nicht dasselbe 30 % Reduktionsziel angesetzt werden, sondern

beispielsweise davon der entsprechende Anteil im Verhältnis zum Zeitpunkt der Ergänzung des Stoffes in die Bewertung der Eintragsreduktion. Da für die Trendanalyse ein Mindestzeitraum an Messwerten vorliegen muss, können nach jetziger Auffassung nur bis 2034 Stoffe neu aufgenommen werden. Bei der Erstellung des ersten Zwischenberichts im Jahr 2024, wenn voraussichtlich zum ersten Mal neue Indikatorstoffe hinzukommen, soll weiter geprüft werden, wie diese Stoffe in die bis dahin verwendeten Bewertungsmethoden einbezogen werden können.

## **7.1 Bewertungsansatz für Kläranlagen und Industrie**

Für die Bewertung der Reduktion der Mikroverunreinigungen aus den Emissionsbereichen Kläranlagen und Industrie wird auf das in den Niederlanden bewährte Programm *Trendanalist* auf Basis von Immissions-Frachtberechnungen (kg/Tag) zurückgegriffen. Dies wird im Folgenden kurz beschrieben, Anlage IV enthält eine Langfassung dazu auf Englisch.

*Trendanalist* ermöglicht die Bestimmung der Größe und der Richtung des Trends und die Prüfung der statistischen Signifikanz. *Trendanalist* wurde speziell für die Umweltforschung entwickelt und kann somit spezifische Eigenschaften der Oberflächenwasserqualitätsvariablen berücksichtigen, wie z. B. eine nicht normale Wahrscheinlichkeitsverteilung (ja oder nein durch Ausreißer), Autokorrelation, saisonale Effekte, Befunde kleiner Bestimmungsgrenze und fehlende Messwerte.

Da eine Frachtreduzierung von 30 % in 20 Jahren einer durchschnittlichen Reduzierung von 1,5 % pro Jahr entspricht, ist es nachvollziehbar, dass die Überwachung einer zeitlichen Trendentwicklung der Fracht eine gute Möglichkeit ist, um festzustellen, ob die emissionsreduzierenden Maßnahmen erfolgreich sind und greifen.

Erst wenn die Reduzierung der Belastung eines Stoffes mindestens 1,5 % pro Jahr entspricht, kann mit ausreichender statistischer Zuverlässigkeit (Signifikanz) sichergestellt werden, dass das Reduktionsziel für die Einträge von 30 % im Jahr 2040 erreicht wird, vorausgesetzt die unternommenen Anstrengungen werden fortgesetzt.

Um die Qualität des Prüfergebnisses über unterschiedliche Datensätze hinweg sicherzustellen, müssen die Datensätze gewisse Rahmenbedingungen erfüllen. Bei der Anwendung von *Trendanalist* werden folgende Kriterien für die Auswahl der Daten festgelegt: Um die Fracht in den Stichproben zu bestimmen, wird die gemessene Konzentration und der Tagesmittelabfluss des Kalendertages (24-Stunden-Zeitraum) der Probenahme genutzt. Für die Mischproben wird der Tagesmittelabfluss des Kalendertages, an dem die Mischprobe genommen wurde, genutzt. Wenn eine Mischprobe einen Zeitraum von mehreren Kalendertagen abdeckt, wird der Tagesmittelabfluss dieser Kalendertage genutzt.

Die zu realisierende Frachtreduktion wird bezogen auf den Referenzzeitraum 2016-2018 bestimmt. Als Referenzwert wird der Median aller Befunde im Zeitraum 2016-2018 festgelegt. Der Median wird ausgewählt, da die Wasserqualitätsbefunde generell anormal (schief) verteilt sind. Im Falle einer schiefen Verteilung beschreibt der Median die Wasserqualität besser, da Ausreißer nicht so einen großen Einfluss haben, als es beim arithmetischen Mittelwert der Fall sein kann. Für Stoffe, deren Befunde jedoch normal verteilt sind, entspricht der Median dem Mittelwert. Auch in diesem Falle führt die Wahl des Medians zu validen Befunden.

### **Prognose der Zielerreichung**

Es gibt zwei Möglichkeiten, um zu prüfen, inwieweit man auf dem richtigen Weg ist, um das gesetzte Reduktionsziel zu erreichen: einerseits, indem der relative jährliche Trend (% pro Jahr) berechnet wird und andererseits, indem die bis dahin realisierte Reduktion

der Fracht gegenüber dem Referenzwert 2016-2018 in % berechnet wird. Beide Ergebnisse sind wichtig und deshalb wird auch vorgeschlagen, beide zu präsentieren und das Gesamtergebnis anhand einer Farbskala zu veranschaulichen (vgl. Kap. 8, Tab. 3).

Zur Visualisierung der wahrscheinlichen Zielerreichung (Trendanalyse, vgl. Tab. 2) im Berichtszeitraum wird vorgeschlagen, die realisierte Reduktion anhand von Symbolen zu bewerten (Häkchen, Ausrufungszeichen und Kreuz):

- Häkchen: die erreichte Reduktion ist  $\geq 30\%$ .
- Ausrufungszeichen: die erreichte Reduktion ist  $< 30\%$ , aber bei gleichbleibender Anstrengung wird dieser Parameter das gesetzte Ziel bis 2040 erreichen.
- Kreuz: die erreichte Reduktion ist  $< 30\%$  oder es gibt eine Zunahme; bei gleichbleibender Anstrengung wird dieser Parameter das gesetzte Ziel nicht bis 2040 erreichen.

Tabelle 2 zeigt beispielhaft, wie so eine vorgeschlagene Symbolik aussehen könnte. Hier wurden, gemäß der vorgeschlagenen Methode am Beispiel des Zeitraums 2016-2020, Berechnungen für verschiedene Stoffe aus den Emissionsbereichen Kläranlagen und Industrie durchgeführt. Es erfolgt keine Bewertung, wenn noch keine ausreichende Zahl an Messdaten vorhanden ist (weniger als fünf Jahre) oder wenn zu viele Werte unter der Bestimmungsgrenze liegen (mehr als 30 %).

Die Stofflisten werden alle drei Jahre überprüft und Stoffe werden neu hinzugenommen oder herausgenommen (vgl. Kap. 3.2). Vorausgesetzt, dass die zusammengetragenen Daten den Rahmenbedingungen entsprechen, können neue Stoffe auch bei der Bewertung mitberücksichtigt werden. Zur Berechnung des Referenzwertes müssen für drei Jahre Daten vorliegen, auf deren Grundlage der Median bestimmt werden kann. Auf der Datengrundlage von mindestens fünf Jahren kann eine Trendanalyse durchgeführt werden, so dass die Richtung des Trends ermittelt werden kann. Sind alle Bedingungen erfüllt, kann der relative Trend berechnet werden.

**Tabelle 2:** Beispielhafte Trendanalyse der Stoffe am Standort Lobith für den Zeitraum 2016-2020.

Gruppe	Parameter		Reduktionsziel erreicht?		Erreichte Reduzierung oder Zunahme (% insgesamt)	Statistische Signifikanz	Berücksichtigte Jahre	Befunde < Bestimmungsgrenze (%)
			✓	!				
Industrie	1,4-Dioxan	✓	-76	-15,2	*	5	5	
Kläranlagen <sup>1</sup>	Acesulfam-K	✓	-73	-14,5	*	5		
Industrie	Methyl-tertiär-butylether (MTBE)	✓	-72	-14,4	*	5	9	
Kläranlagen	Iopamidol	✓	-64	-12,9		5		
Kläranlagen	Hydrochlorothiazid	✓	-63	-12,7	*	5		
Kläranlagen	Gabapentin	✓	-55	-11,0	*	5		
Kläranlagen	Metformin	✓	-52	-10,3	*	5		
Industrie	Ethylendiamintetraacetat (EDTA)	✓	-41	-8,1	*	5		
Kläranlagen	Amidotrioesäure	✓	-38	-7,6	*	5		
Industrie	1,3,5-triazine-2,4,6-triamin (melamin)	!	-26	-5,1	*	5		
Kläranlagen	Iopromid	!	-22	-4,5		5		
Kläranlagen	Iomeprol	!	-21	-4,1		5		
Kläranlagen	Diclofenac	!	-15	-3,0		5		
Kläranlagen	Benzotriazol	!	-13	-2,6		5		
Kläranlagen	Metoprolol	!	-11	-2,2		5		
Kläranlagen	Carbamazepin	!	-8	-1,6		5	2	
Industrie	Nitrilotriessigsäure (NTA)	✗	13	2,7		5	9	
Kläranlagen	Iohexol	✗	25	4,9		5		
Kläranlagen	Sucralose	✗	67	13,4	*	5		
Kläranlagen	Candesartan		Keine Bewertung			4		
Kläranlagen	Clarithromycin		Keine Bewertung			5	55	

<sup>1</sup> kommunale Abwassersammel- und Behandlungssysteme

NB: "Keine Bewertung" wird angegeben, wenn die Anzahl der Jahre mit verfügbaren Daten zu klein (< 5 Jahre) oder der Anteil der Befunde < Bestimmungsgrenze zu hoch ist (> 30 %).

## 7.2 Bewertungsansatz für die Landwirtschaft

Mikroverunreinigungen, welche ihren Ursprung in der Landwirtschaft haben, unterliegen oft starken Konzentrationsschwankungen in Oberflächengewässern. Problematisch sind insbesondere Peakkonzentrationen in kleineren Gewässern. Im Rheinhauptstrom sind diese Stoffe dann meist schon stark verdünnt. Daher werden in erster Linie kleinere Fließgewässer im Rheineinzugsgebiet berücksichtigt (vgl. Kap. 3.2.3, Kap. 4.2 und Anlage III.B). Im Weiteren kann geprüft werden, ob der Rheinhauptstrom hinzugenommen wird.

In den Niederlanden wird für die Bewertung der öko(toxiko)logischen Auswirkungen (Umweltbelastung) von Pflanzenschutzmitteln eine Methode angewandt, die auf der Überschreitung der öko(toxiko)logischen Wasserqualitätsnormen basiert<sup>9</sup>. Diese sogenannte SNU-Methode („Summen-Norm-Überschreitung“) wird auch hier für die Messstellen für die Landwirtschaft im Rheineinzugsgebiet vorgeschlagen.

Die Summe der Normüberschreitungen (SNU) beschreibt das Ausmaß der Normüberschreitungen für alle gemessenen Substanzen zu einem bestimmten Zeitpunkt an einer Messstelle.

Bei dieser Methode wird angenommen, dass die Umweltbelastung linear mit dem Ausmaß der Normüberschreitung zusammenhängt.

Die SNU-Methode geht von einem *distance-to-target-Ansatz*, dem relativen Unterschied zwischen gemessenem Wert und Zielwert, aus:

$$\text{distance – to – target} = \frac{\text{aktuell} - \text{Ziel}}{\text{Ziel}}$$

Dabei ist ‚distance-to-target‘ die relative Normüberschreitung der gemessenen Konzentration („aktuell“) eines Stoffes im Verhältnis zur öko(toxiko)logischen Wasserqualitätsnorm („Ziel“).

Normüberschreitungen (NU) und somit die Umweltbelastung werden zunächst pro Stoff bestimmt und anschließend für jede einzelne Messstelle summiert. Die sich daraus ergebende Summe der NU kann anschließend pro Jahr und für alle Messstellen aggregiert werden.

Die SNU wird folgendermaßen berechnet:

### A) Berechnung der NU-Fraktion pro Messstelle (Standort), Datum und Substanz:

- Wenn Messwert < BG und BG > Qualitätsnorm: keine Berechnung
- Wenn Messwert < BG und BG <= Qualitätsnorm: Konzentration = 0
- Berechnung NU-Fraktion:

$$\text{NU}_{\text{Stoff 1, Standort 1, Datum 1}} = \frac{\text{Konzentration}_{\text{Stoff 1, Standort 1, Datum 1}} - \text{Qualitätsnorm}_{\text{Stoff 1}}}{\text{Qualitätsnorm}_{\text{Stoff 1}}}$$

<sup>9</sup> Peijnenburg, W. J. G. M., H. A. den Hollander, R. Luttik, D. van de Meent & D. de Zwart (2000). Ontwikkeling en toepassing van een Milieukwaliteitsindicator Bestrijdingsmiddelen. RIVM Bericht 607880 002, <https://www.rivm.nl/bibliotheek/rapporten/607880002.pdf>;

Bestrijdingsmiddelen en waterkwaliteit, G.R de Snoo, M.G. Vijver (2012). Universiteit Leiden, Centrum voor Milieuwetenschappen, ISBN 978-90-5191-170-1,

[http://www.leidenuniv.nl/cml/ssp/publications/bestrijdingsmiddelen\\_en\\_waterkwaliteit.pdf](http://www.leidenuniv.nl/cml/ssp/publications/bestrijdingsmiddelen_en_waterkwaliteit.pdf);

Atlas bestrijdingsmiddelen in oppervlaktewater, Universiteit Leiden, Centrum voor Milieuwetenschappen, Royal HaskoningDHV

wobei:

- BG = Bestimmungsgrenze (limit of quantification)
- Qualitätsnorm = öko(toxiko)logische Wasserqualitätsnorm oder D3-Wert (wenn „Artikel 7-Gewässer“ gemäß WRRL) (vgl. Anlage I.C)
- NU = Fraktion der Normüberschreitung pro Stoff (pro Standort, pro Datum)
- Messwerte unter der Bestimmungsgrenze ( $< BG$ ), deren Bestimmungsgrenze höher als die Qualitätsnorm ( $BG > \text{Qualitätsnorm}$ ) ist, werden nicht berücksichtigt, obgleich die tatsächliche Konzentration über Qualitätsnorm gelegen haben kann.
- Für Messwerte, die unter der Bestimmungsgrenze ( $< BG$ ) liegen, deren Bestimmungsgrenze unter der Qualitätsnorm liegt oder gleich dieser ist ( $BG \leq \text{Qualitätsnorm}$ ) wird für die Berechnung der SNU der Wert ,0' genommen.
- Wenn  $NU \leq 0$ :  $NU = 0$

Dieses Verfahren führt dazu, dass Messungen, die als unter der Bestimmungsgrenze angegeben werden, deren tatsächliche (aber nicht bekannte) Konzentrationen zwischen der Qualitätsnorm und der Bestimmungsgrenze liegen, dafür sorgen, dass der SNU-Wert gesenkt wird, da sie mit  $NU = 0$  eingerechnet werden (siehe oben). Somit unterschätzt der SNU-Wert potenziell die tatsächliche Umweltbelastung, rechnet jedoch nur gemessene Belastungen und keine potentiell „falsch positiven“ Belastungen mit ein.

### B) Berechnung der SNU pro Standort und Datum für alle Stoffe:

- Mindestens 10 Stoffe, wenn Anzahl der Stoffe  $< 10$ : keine Berechnung
- Berechnung der Summe der Normüberschreitungen (SNU) für alle Stoffe:

$$SNU_{\text{alle Stoffe, Standort 1, Datum 1}} = \sum_{x=1}^{\text{Anzahl Stoffe}} NU_{\text{Stoff } x, \text{ Standort 1, Datum 1}}$$

- z. B.: 50 an Standort 1 und Datum 1 gemessene Stoffe: max. 50 NU-Fractionen

wobei:

- SNU = Summe der Normüberschreitungsfraktionen aller Stoffe
- Wenn  $NU \leq 0$ :  $NU = 0$
- Es müssen mindestens 10 Stoffe gemessen werden, für die eine Qualitätsnorm verfügbar ist. Wenn in einer Probe weniger als 10 Stoffe mit Qualitätsnorm gemessen werden, wird keine SNU berechnet.

Das ergibt pro Probe (Standort, Datum) einen SNU-Wert. Für das Aggregieren aller Proben eines Standortes zu einem jährlichen SNU-Wert, wird das 90-Perzentil der einzelnen SNU-Werte verwendet, um Ausreißer-Effekte abzumildern.

### C) Berechnung der aggregierte SNU pro Standort für alle Daten pro Jahr und für alle Stoffe:

- Berechnung des 90-Perzentils (P90) aller SNU-Werte für das Jahr pro Standort:

$$SNU_{\text{alle Stoffe, Standort 1, Jahr}} = \sum_{y=1}^{\text{Anzahl Daten}} P90[SNU_{\text{alle Stoffe, Standort 1, Datum } y}]$$

- z. B.: 6 Messungen von 50 Stoffen an Standort 1 pro Jahr: max. 6 SNU-Werte
- Damit erhält man den aggregierten SNU-Wert pro Jahr und Standort.

- Die SNU-Werte aller Standorte können grafisch auf einer Karte dargestellt werden.

Für die aggregierten SNU-Werte aller Standorte wird anschließend ein SNU-Jahresmittelwert bestimmt.

#### **D) Berechnung des SNU-Mittelwertes für alle Standorte pro Jahr und für alle Stoffe:**

- Berechnung aller SNU-Werte auf Basis der gemittelten SNU-Werte für alle Standorte:

$$SNU_{\text{alle Stoffe, alle Standorte, Jahr}} = \left[ \sum_{z=1}^{\text{Anzahl Standorte}} SNU_{\text{alle Stoffe, Standort } z, \text{ Jahr}} \right] / \text{Anzahl Standorte}$$

- Die gemittelten SNU-Werte pro Jahr für jeweils alle Standorte können grafisch in eine Trendgrafik umgesetzt werden.

Zur Bestimmung der Zielerreichung kann das dreijährige Mittel des Prüfzeitraums mit dem dreijährigen Mittel des Referenzzeitraums verglichen werden.

Für den Emissionsbereich Landwirtschaft sollen die beiden Schutzgüter aquatische Ökosysteme und Trinkwassergewinnung betrachtet und die SNU-Methode angewandt werden. Für das Schutzgut Trinkwassergewinnung ist dies nur dann der Fall, wenn es sich um ein „Artikel 7-Gewässer“ gemäß WRRL handelt, das heißt dort, wo tatsächlich auch eine Trinkwasserentnahme stattfindet. Dann gilt der D3-Wert<sup>10</sup> aus NRW (Deutschland) in der Regel basierend auf der Trinkwasserverordnung (TrinkwV.) bzw. den GOW (Gesundheitlichen Orientierungswerten) des Umweltbundesamtes. Für die SNU-Berechnung wird der strengere Wert verwendet.

Die vorhandenen öko(toxiko)logischen Wasserqualitätsnormen sollen mit den folgenden Prioritäten angewendet werden, wobei je nach Verfügbarkeit zuerst die Qualitätsnorm (1), dann (2) oder (3) angewendet wird:

- (1) (Gesetzlich festgelegte) Qualitätsnormen in einem Staat im Rheineinzugsgebiet (Jahresdurchschnitt) basierend auf den aktuellsten UQN-Werten oder chronischen Qualitätskriterien, abgeleitet gemäß den Vorgaben des [EU Guidance Document No. 27](#) (vgl. Anlage I.C)
- (2) MPC-Werte der Niederlande (EN: „maximum permissible concentration“, DE: „maximal zulässige Konzentration“) (bei allen Einzelproben anzuwenden, kein Jahresdurchschnitt)
- (3) Deutsche RAK-Werte<sup>11</sup> („regulatorisch akzeptable Konzentration“) (bei allen Einzelproben anzuwenden, kein Jahresdurchschnitt)

Die Berechnung des Trends erfolgt mit den aktuellen Qualitätsnormen. Dies bedeutet, dass der Trend rückwirkend neu berechnet werden muss, falls sich eine Qualitätsnorm ändert (vgl. SNU-Methode).

<sup>10</sup> In NRW abgeleiteter trinkwasserspezifischer Zielwert. Dieser gewährleistet einen aus humantoxikologischer Sicht lebenslang unbedenklichen Trinkwasserkonsum. Weitere Informationen erhältlich beim Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz Nordrhein-Westfalen (<https://www.lanuv.nrw.de/>).

<sup>11</sup> Weiterführende Informationen im deutschen nationalen Aktionsplan zur nachhaltigen Anwendung von Pflanzenschutzmitteln (NAP): <https://www.nap-pflanzenschutz.de/>

## 8. Berichterstattung und Datenreporting

Die Datensammlung und -prüfung werden an den ausgewählten IKSR-Hauptmessstellen für die **Emissionsbereiche Kläranlagen und Industrie** von der BfG übernommen. Für die zusätzlichen Messstellen wird dies von der jeweiligen Delegation durchgeführt. Die Gesamttaggregation der Daten kann von der EG SMON übernommen werden (vgl. Kap. 4.1). Datenerhebung, Validierung und eine Trendanalyse erfolgen jährlich und werden anhand einer internen Tabelle dokumentiert und kommuniziert. Als Datenbasis wurde der Zeitraum 2016-2018 festgelegt.

Für den **Emissionsbereich Landwirtschaft** wertet jede Delegation ihre Messstellen selbst aus. Die Aggregation der Daten und die Auswertung werden anhand einer einheitlichen Excel-Vorlage von den Staaten durchgeführt (vgl. Kap. 4.2) sowie jährlich dokumentiert und kommuniziert.

Die Gesamtauswertung und Berichterstattung der drei Emissionsbereiche erfolgen als IKSR-Fachbericht alle drei Jahre und werden von einer Kleingruppe aus der Arbeitsgruppe „Gewässerqualität/Emissionen“ (AG S) durchgeführt. Eine erste öffentliche Berichterstattung ist demnach im Jahr 2024 für die Jahre 2021, 2022 und 2023 geplant.

Die Zwischenberichte sollten dabei folgende Elemente umfassen:

- Konzentrations- bzw. Frachtverlauf der Indikatorstoffe für Kläranlagen sowie Industrie pro Messstelle (Farbskala ausgewählter Messstellen bzw. Heatmap, vgl. Tab. 3) sowie Gesamtbewertung;
- Analyse weitergehender Ambitionen (Reduktion > 50/70 %);
- Trendanalyse ausgewählter Stoffe an ausgewählten Messstellen (vgl. Tab. 2);
- SNU für das Rheineinzugsgebiet für die Landwirtschaft-Indikatorstoffe;
- Prüfung der Stoffliste und eventuelle Aufnahme zusätzlicher Stoffe von der Vorschlagsliste Rhein 2040;
- Im Rahmen der ersten Berichterstattung auch Überprüfung der Geeignetheit der Messstellen im Zusammenhang mit den Bewertungsmethoden.

Der abschließende Bericht soll 2040 veröffentlicht werden.

Die Visualisierung der Gesamtergebnisse erfolgt anhand einer Farbskala (vgl. Tab. 3).

**Tabelle 3:** Farbskala für die Visualisierung der Gesamtergebnisse

Farbe	Veränderung Kläranlagen/Industrie	Veränderung Landwirtschaft
grün	Reduktion $\geq$ 30 %	SNU $\leq$ 0,7 SNU Referenzperiode
gelb	Reduktion < 30 %	SNU > 0,7 SNU Referenzperiode
rot	Keine Reduktion oder Zunahme	SNU Referenzperiode bzw. keine Reduktion oder Zunahme

## 9. Zusammenfassung und Ausblick

Im Programm „Rhein 2040“ wurde vereinbart, dass Einträge von Mikroverunreinigungen in die Gewässer um mindestens 30 % reduziert werden sollen. Um dieses Ziel in regelmäßigen Abständen faktenbasiert überprüfen zu können, wurde im vorliegenden Fachbericht das hierfür durchzuführende Monitoring festgelegt sowie ein Bewertungssystem über die drei Emissionsbereiche Kläranlagen, Industrie und Landwirtschaft definiert.

Die dafür gegründete EG MICROMIN löst sich somit auf. Die Überprüfung des Reduktionsziels und der Stofflisten wird zukünftig von der AG S mithilfe ihrer Expertengruppen durchgeführt (vgl. [IKSR-Arbeitsplan 2022-2027](#)).

Für jeden der drei Emissionsbereiche wurde eine dynamische Stoffliste aufgestellt. Der Bewertungsansatz für die Landwirtschaft wurde zudem gesondert betrachtet, da sich hier die Eintragsituation gegenüber den Emissionsbereichen Kläranlage und Industrie deutlich unterscheidet.

Die Bewertung erfolgt generell pro Stoff und pro Messstelle. Wie die Gesamtbewertung letztendlich vorgenommen werden wird, wird zu einem späteren Zeitpunkt entschieden, wenn erste Ergebnisse verfügbar sind.

Datenerhebung, Validierung und eine Trendanalyse erfolgen jährlich und werden anhand einer internen Tabelle dokumentiert und kommuniziert. Als Datenbasis wurde der Zeitraum 2016-2018 festgelegt. Eine erste öffentliche Berichterstattung ist für das Jahr 2024 und ein Endbericht für 2040 geplant.

Für die Bewertung der Ergebnisse soll geprüft werden, inwiefern durch weitere Informationsquellen, z. B. Studien in Bezug auf Klimaprojektionen oder den deutschen nationalen Aktionsplan zur nachhaltigen Anwendung von Pflanzenschutzmitteln (NAP), die bestehenden Kenntnisse ergänzt werden können. Ebenfalls von Relevanz bei der Ergebnisbewertung ist die Berücksichtigung von Maßnahmen an der Quelle bzw. weiterer emissionsreduzierender Maßnahmen z. B. bei der Anwendung. Hierbei sollte die zukünftige EU-Statistik der [SAIO-Verordnung](#) (EN: „Statistics on Agricultural Input and Output“) zur Anwendung von Pflanzenschutzmitteln in den einzelnen EU-Mitgliedstaaten mitbetrachtet werden.

Die Grundwasserbelastung wurde bei der Bearbeitung in der EG MICROMIN nicht mitbetrachtet. Der Fokus lag – auch vor dem Hintergrund der sonstigen Arbeiten der AG S und der vorhandenen Datenlage – auf der Oberflächengewässerbelastung und der dortigen Etablierung eines Bewertungssystems für eine Eintragsreduzierung. Bei einer Evaluierung der Vorgehensweise ist zu überprüfen, ob der Fokus in Zukunft zu erweitern wäre.

Öko(toxiko)logische Effekte werden derzeit nur für den Emissionsbereich Landwirtschaft berücksichtigt. Auch für die Emissionsbereiche Kläranlagen und Industrie könnten öko(toxiko)logische Effekte, beispielsweise durch Anwendung der SNU-Methode, berücksichtigt werden.

Außerdem könnte pro Messstelle zukünftig zusätzlich ein Toxizitätsindex bestimmt werden. Dafür gibt es unterschiedliche Methoden. Eine davon ist die sogenannte msPAF-Methode (multi substances Potential Affected Fraction<sup>12</sup>). Mithilfe dieses Rechentools kann auf der Grundlage der Überwachungsdaten der toxische Druck der Stoffe, Stoffgruppen und vollständigen Stoffgemische berechnet werden.

Weiterhin soll auch geprüft werden, inwieweit Ergebnisse aus der Non-Target-Analytik oder effektbasierte Methoden berücksichtigt werden können.

---

<sup>12</sup> Dekker, E., J. Sloopweg, R. Koopman, L. Osté & L. Posthuma (2021). Protocol gebruik rekentool Chemie-spoor SFT2. Achtergronddocument beschikbare kennis bij de sleutelfactor Toxiciteit. Versie 1, 30 november 2021. KIWK-Toxiciteit Notitie. Amersfoort, the Netherlands. Kennis Impuls Water Kwaliteit.

Bei bzw. nach einer ersten Auswertung für den Zwischenbericht 2024 soll geprüft werden, inwieweit Mischungseffekte zukünftig berücksichtigt werden könnten.

Sobald erste Erfahrungen mit den Messergebnissen und deren Auswertung vorliegen, wird über die Durchführung eines Workshops unter Beteiligung der Staaten zu offenen Fragen entschieden. Dazu zählen bspw. ob die Stichprobenahme genau genug ist und auf welche Weise der toxische Druck neben den Stofffrachten berücksichtigt werden kann.

# Anlagen

## I. Auswahl der Indikatorstoffe

Das Vorgehen zur Auswahl der Indikatorstoffe (I.A bis I.C) wird in Kapitel 3.2 beschrieben.

### (A) Kläranlagen

Substance name	CAS registry number	Application
<b>Acesulfame</b>	55589-62-3	artificial sweetener
<b>Benzotriazole</b>	95-14-7	corrosion inhibitor
<b>Candesartan</b>	139481-59-7	ACE-inhibitor (antihypertensive)
<b>Carbamazepine</b>	298-46-4	antiepileptic
<b>Carbendazim</b>	10605-21-7	biocide/fungicide
<b>Clarithromycin</b>	81103-11-9	antibiotic (macrolide)
<b>Diatrizoate/Amidotrizoic acid</b>	117-96-4	X-ray contrast agent
<b>Diclofenac</b>	15307-86-5	antiphlogistic
<b>Gabapentin</b>	60142-96-3	antiepileptic
<b>Hydrochlorothiazide</b>	58-93-5	diuretic
<b>Ibuprofen</b>	15687-27-1	antiphlogistic
<b>Iohexol</b>	66108-95-0	X-ray contrast agent
<b>Iomeprol</b>	78649-41-9	X-ray contrast agent
<b>Iopamidol</b>	60166-93-0	X-ray contrast agent
<b>Iopromide</b>	73334-07-3	X-ray contrast agent
<b>Metformin</b>	657-24-9	antidiabetic agent
<b>Methylbenzotriazole (Sum 4- and 5-Methylbenzotriazole)</b>	- // 136-85-6	corrosion inhibitor
<b>Metoprolol</b>	37350-58-6	beta blocker
<b>Sucralose</b>	56038-13-2	artificial sweetener
<b>Sulfamethoxazole</b>	723-46-6	antibiotic (sulfonamide)
<b>Venlafaxine</b>	93413-69-5	psychiatric drug (antidepressant)

**(B) Industrie**

Substance name	CAS registry number	Application	Industrial sector (according to IED)*
<b>1,4-Dioxane</b>	123-91-1	solvent	(4) chemical industry (6) other activities
<b>EDTA (Ethylenediaminetetraacetic acid)</b>	60-00-4	complexing agent	(2) production and processing of metals (4) chemical industry (6) other activities
<b>Glyme (Di-, Tri-, Tetra-)</b>	111-96-6 112-49-2 143-24-8	solvent	(4) chemical industry (6) other activities
<b>Melamine</b>	108-78-1	various (melamine resins, pastes, glues)	(3) mineral industry (4) chemical industry (6) other activities
<b>MTBE (Methyl tertiary-butyl ether)</b>	1634-04-4	solvent	(4) chemical industry
<b>NTA (Nitrilotriacetic acid)</b>	139-13-9	complexing agent	(2) production and processing of metals (4) chemical industry (6) other activities
<b>PFBA (Perfluorobutanoic acid)</b>	375-22-4	PFAS	(2) production and processing of metals (4) chemical industry
<b>PFBS (Perfluorobutanesulfonic acid)</b>	375-73-5	PFAS	(4) chemical industry (6) other activities
<b>PFOA (Perfluorooctanoic acid)</b>	335-67-1	PFAS	(4) chemical industry (6) other activities
<b>PFOS (Perfluorooctanesulfonic acid)</b>	1763-23-1	PFAS	(2) production and processing of metals (4) chemical industry (6) other activities
<b>TPPO (Triphenylphosphine oxide, old: Triphenylphosphane oxide)</b>	791-28-6	intermediate of Wittig synthesis	(4) chemical industry

\* IED: Industrial Emissions Directive (2010/75/EU)

**(C) Landwirtschaft**

Substance name	CAS registry number	Application	EQS value* [µg/l] (year, country)	D3 value** [µg/l]
<b>Herbicides</b>				
<b>2,4-Dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D)</b>	94-75-7	orchards, arable crops (cereal)	0,6 (2016, CH)	0,1
<b>AMPA</b> <i>(only for protected good drinking water)</i>	1066-51-9	arable crops, viticulture, orchards <i>(TP of glyphosate)</i>	/	1
<b>Chlortoluron</b>	15545-48-9	arable crops (cereals)	0,6 (2016, NL)	0,1
<b>Desethylterbuthylazine</b>	30125-63-4	arable crops (maize) <i>(TP of terbuthylazine)</i>	0,25 (2016, NL)	0,1
<b>Diflufenican</b>	83164-33-4	arable crops (cereals)	0,01 (2018, CH)	0,1
<b>Dimethachlor</b>	50563-36-5	arable crops (oil seed rape)	0,12 (2019, CH)	0,1
<b>Dimethenamid</b>	87674-68-8	arable crops	0,26 (2019, CH)	0,1
<b>Flufenacet</b>	142459-58-3	arable crops (maize, cereals)	0,048 (2018, CH)	0,1
<b>Glyphosate</b> <i>(only for protected good drinking water)</i>	1071-83-6	arable crops, viticulture, orchards	/	0,1
<b>MCPA (2-methyl-4-chlorophenoxyacetic acid)</b>	94-74-6	orchards, arable crops (cereal)	0,66 (2016, CH)	0,1
<b>Metamitron</b>	41394-05-2	arable crops (sugar beet)	4 (2016, CH)	0,1
<b>Metazachlor</b>	67129-08-2	arable crops (oil seed rape)	0,02 (2015, CH)	0,1
<b>Metazachlor ethane sulfonic acid (Metazachlor ESA)</b> <i>(only for protected good drinking water)</i>	172960-62-2	arable crops (oil seed rape) <i>(TP of metazachlor)</i>	/	3
<b>Metazachlor oxanilic acid (Metazachlor OXA)</b> <i>(only for protected good drinking water)</i>	1231244-60-2	arable crops (oil seed rape) <i>(TP of metazachlor)</i>	/	3
<b>Metolachlor</b>	51218-45-2	arable crops (maize)	0,69 (2016, CH)	0,1
<b>Metolachlor ethane sulfonic acid (Metolachlor ESA)</b> <i>(only for protected good drinking water)</i>	171118-09-5	arable crops (maize) <i>(TP of metolachlor)</i>	/	3
<b>Metolachlor oxanilic acid (Metolachlor OXA)</b> <i>(only for protected good drinking water)</i>	152019-73-3	arable crops (maize) <i>(TP of metolachlor)</i>	/	3
<b>Metribuzin</b>	21087-64-9	arable crops (potato, cereals)	0,058 (2016, CH)	0,1
<b>Nicosulfuron</b>	111991-09-4	arable crops (maize)	0,0087 (2016, CH)	0,1
<b>Propyzamide</b>	23950-56-5	arable crops (oil seed rape)	0,063 (2018, CH)	0,1
<b>Prosulfocarb</b>	52888-80-9	arable crops (potato, cereals)	0,55 (2013, NL)	0,1
<b>Terbuthylazine</b>	5915-41-3	arable crops (maize)	0,32 (2020, NL)	0,1

Fortsetzung der Tabelle folgt auf der nächsten Seite.

Fortsetzung:

<b>Fungicides</b>				
<b>Azoxystrobin</b>	131860-33-8	arable crops (cereals)	0,2 (2017, NL)	0,1
<b>Tebuconazole</b>	107534-96-3	orchards, viticulture, arable crops (cereals, oil seed rape)	0,24 (2016, CH)	0,1
<b>Insecticides</b>				
<b>Pirimicarb</b>	23103-98-2	arable crops (cereals)	0,09 (2016, CH)	0,1
<b>Thiacloprid</b>	111988-49-9	orchards, arable crops	0,01 (2016, CH)	0,1

\* EQS value: Annual average/chronic EQS based on the most recent EQS values according to the requirements of EU Guidance Document No. 27.

\*\* year: year of the derivation of the EQS value

\*\*\* D3 value: Drinking water-specific target value derived in NRW. This value ensures that drinking water consumption is safe for life from a human toxicologic perspective.

**(D) Ergänzendes Schwebstoffmessprogramm**

Weiterführende Informationen zum ergänzenden Schwebstoffmessprogramm finden sich in Kapitel 6.

Substance name	CAS registry number	Application	Emission source (mainly)*
<b>Herbicides</b>			
<b>Flufenacet</b>	142459-58-3	herbicide	agriculture
<b>Metazachlor</b>	67129-08-2	herbicide	agriculture
<b>Metolachlor</b>	51218-45-2	herbicide	agriculture
<b>Pendimethalin</b>	40487-42-1	herbicide	agriculture
<b>Prosulfocarb</b>	52888-80-9	herbicide	agriculture
<b>Terbuthylazine</b>	5915-41-3	herbicide	agriculture
<b>2-Hydroxyterbuthylazine</b>	66753-07-9	TP of terbuthylazine	agriculture
<b>Desethylterbuthylazine</b>	30125-63-4	TP of terbuthylazine	agriculture
<b>Fungicides</b>			
<b>Chlorothalonil</b>	1897-45-6	fungicide	agriculture
<b>Chlorthalonil Metabolit R417888</b>	1418094-02-95	TP of Chlorothalonil	agriculture
<b>Epoxiconazol</b>	133855-98-8	fungicide	agriculture
<b>Fenpropimorph</b>	67564-91-4	fungicide	agriculture
<b>Prochloraz</b>	67747-09-5	fungicide	agriculture
<b>Prothioconazole</b>	178928-70-6	fungicide	agriculture
<b>Prothioconazol-desthio</b>	120983-64-4	TP of Prothioconazol	agriculture
<b>Tebuconazol</b>	107534-96-3	fungicide	agriculture
<b>Biocides</b>			
<b>DEET</b>	134-62-3	biocide/repellent	UWWTP, agriculture
<b>Propiconazole</b>	60207-90-1	biocide/fungicide	UWWTP, agriculture
<b>Terbutryn</b>	886-50-0	biocide/herbicide	UWWTP, agriculture
<b>Triclosan</b>	3380-34-5	biocide/bactericide	UWWTP, agriculture
<b>Pharmaceuticals and human metabolites</b>			
<b>Amisulpride</b>	71675-85-9	psychiatric drug (antidepressant)	UWWTP
<b>Cetirizine</b>	83881-51-0	antihistamine	UWWTP
<b>Citalopram</b>	59729-33-8	psychiatric drug	UWWTP
<b>Desmethylocitalopram</b>	62498-67-3	metabolite of citalopram	UWWTP
<b>Clarithromycin</b>	81103-11-9	antibiotic (macrolide)	UWWTP
<b>Fexofenadine</b>	83799-24-0	antihistamine	UWWTP
<b>Flecainide</b>	54143-55-4	antiarrhythmic agent	UWWTP
<b>Fluoxetine</b>	54910-89-3	psychiatric drug (antidepressant)	UWWTP
<b>Lamotrigine</b>	84057-84-1	antiepileptic	UWWTP
<b>Lidocaine</b>	137-58-6	local anesthetic	UWWTP
<b>Metoprolol</b>	37350-58-6	beta blocker	UWWTP
<b>Sitagliptin</b>	486460-32-6	antidiabetic	UWWTP
<b>Sotalol</b>	3930-20-9	beta blocker	UWWTP
<b>Sulpiride</b>	15676-16-1	psychiatric drug (neuroleptic, antidepressant)	UWWTP
<b>Telmisartan</b>	144701-48-4	ACE-inhibitor (antihypertensive)	UWWTP
<b>Trimethoprim</b>	738-70-5	antibiotic	UWWTP
<b>Venlafaxine</b>	93413-69-5	psychiatric drug (antidepressant)	UWWTP
<b>O-Desmethylvenlafaxine</b>	93413-62-8	metabolite/TP of venlafaxin	UWWTP
<b>UV-filter substances</b>			
<b>Octocrylen</b>	6197-30-4	UV sunscreen agent	industry
<b>UV-234</b>	70321-86-7	Phenolbenzotriazol UV filter	industry
<b>UV-326</b>	3896-11-5	Phenolbenzotriazol UV filter	industry
<b>UV-327</b>	3864-99-1	Phenolbenzotriazol UV filter	industry
<b>UV-328</b>	25973-55-1	Phenolbenzotriazol UV filter	industry
<b>UV-329</b>	3147-75-9	Phenolbenzotriazol UV filter	industry

Fortsetzung der Tabelle folgt auf der nächsten Seite.

Fortsetzung:

Flame retardants and plastizisers			
<b>Bisphenol-A</b>	80-05-7	monomer of plastics and epoxy resins	industry
<b>DEHP, Bis(2-ethylhexyl)phthalate</b>	117-81-7	plastiziser	industry
<b>DIBP, Di-isobutylphthalate</b>	84-69-5	plastiziser	industry
<b>TCEP, Tris(2-chloro ethyl)phosphate</b>	115-96-8	organo phosphorous flame retardant	industry
<b>TCPP, Tris(2-chloro-1-methylethyl)phosphate</b>	13674-87-8	organo phosphorous flame retardant	industry
<b>TDCP, Tris(2-chloro-1-(chloromethyl)ethyl)phosphate</b>	13674-87-8	organo phosphorous flame retardant	industry
<b>TiBP, Tri-isobutylphosphate</b>	126-71-6	organo phosphorous flame retardant	industry
<b>TnBP, Tri-n-butylphosphate</b>	126-73-8	organo phosphorous flame retardant	industry
Perfluorinated alkyl substances (PFAS)			
<b>PFOA</b>	335-67-1	PFAS	industry
<b>PFOS</b>	1763-23-1	PFAS	industry
<b>TOP-Assay</b>			industry
Quaternary phosphonium compounds (QPCs)			
<b>Ethyltriphenylphosphonium</b>	198488-16-3	intermediate of Wittig synthesis	industry
<b>Methoxymethyltriphenylphosphonium</b>		intermediate of Wittig synthesis	industry
<b>Methyltriphenylphosphonium</b>	15912-74-0	intermediate of Wittig synthesis	industry
Quaternary ammonia compounds (QACs)			
<b>Benzyldimethyldodecylammonium</b>		biocide/bactericide	agriculture
<b>Denatonium</b>	3734-33-6	bitterant	industry
<b>Dimethyldioctylammonium</b>		biocide/bactericide	agriculture
<b>Dimethyldecyloctylammonium</b>		biocide/bactericide	agriculture
<b>Tetrabutylammonium</b>		diverse	industry
Further substances			
<b>4- and 5-Methylbenzotriazole</b>	29878-31-7 and 136-85-6	corrosion inhibitor	UWWTP
<b>Benzotriazole</b>	95-14-7	corrosion inhibitor	UWWTP
<b>Nonlyphenol</b>	25154-52-3		industry

\* UWWTP: urban wastewater treatment plant

**Legend: Yellow ("optional")**

Will be included if a) compounds at least a factor of 5 above the limit of quantification (LOQ) are detected in samples from 2016, 2017 and 2018 and b) integration in validated methods is possible (checked within 2022).

## II. Stoffauswahl für die Vorschlagsliste Rhein 2040

Eine Beschreibung der Stoffauswahl für die Vorschlagsliste Rhein 2040 findet sich in Kapitel 3.3. In welchem Zyklus die Auswahl der Indikatorstoffe überprüft werden sollen, lässt sich in Kapitel 8 nachlesen.

Substance name	CAS registry number	Application	Emission source (mainly)*
<b>1,7-Dinaphthalinsulfonic acid</b>	85-47-2	production colourants	industry
<b>2,2,6,6-Tetramethyl-4-piperidione</b>	167078-06-0	UV stabilizers	industry
<b>2-Naphthalinsulfonic acid</b>	120-18-3	intermediate production direct colourants, reactive colourants	industry
<b>Amisulprid</b>	71675-85-9	psychiatric drug (antidepressant)	UWWTP
<b>Azithromycin</b>	83905-01-5	antibiotic (macrolide)	UWWTP
<b>Bezafibrat</b>	41859-67-0	Cholesterol lowering agent	UWWTP
<b>Butylpyrrolidin</b>	767-10-2	intermediate, solvent	industry
<b>Ciprofloxacin</b>	85721-33-1	antibiotic	UWWTP
<b>Citalopram</b>	59729-33-8	psychiatric drug	UWWTP
<b>DCD (Dicyanodiamide)</b>	461-58-5	nitrification inhibitor, catalyst	industry
<b>Diphenylphosphine oxide</b>	4559-70-0	intermediate of Wittig synthesis	industry
<b>Erythromycin</b>	114-07-8	antibiotic (macrolide)	UWWTP
<b>Foramsulfuron</b>	173159-57-4	herbicide	agriculture
<b>Guanylurea</b>	141-83-3	TP of metformin	UWWTP
<b>Irbesartan</b>	138402-11-6	ACE-inhibitor (antihypertensive)	UWWTP
<b>Lamotrigine</b>	84057-84-1	antiepileptic	UWWTP
<b>Mecoprop</b>	93-65-2	biocide/herbicide	UWWTP
<b>Oxipurinol</b>	2465-59-0	active metabolite of allopurinol	UWWTP
<b>Phosphoric acid triethyl ester (TEP)</b>	83588-59-4	catalyst	industry
<b>Propranolol</b>	525-66-6	beta blocker	UWWTP
<b>Pyrethroid</b>			suspended matter (additional)
<b>Sitagliptin</b>	486460-32-6	antidiabetic agent	UWWTP
<b>Sotalol</b>	3930-20-9	beta blocker	UWWTP
<b>TFA (Trifluoroacetic acid)</b>	76-05-1	PFAS	UWWTP, industry, agriculture
<b>TMDD (Surfynol 104) (2,4,7,9-Tetramethyl-5-decyl-4,7-diol)</b>	126-86-3	foam inhibitor	industry
<b>Tramadol</b>	27203-92-5	analgesic	UWWTP
<b>Triacetamin (TAA)</b>	826-36-8	stabiliser for polymers	industry
<b>Triclosan</b>	3380-34-5	biocide/bactericide	UWWTP
<b>Trimethoprim</b>	738-70-5	antibiotic	UWWTP

\* UWWTP: urban wastewater treatment plant

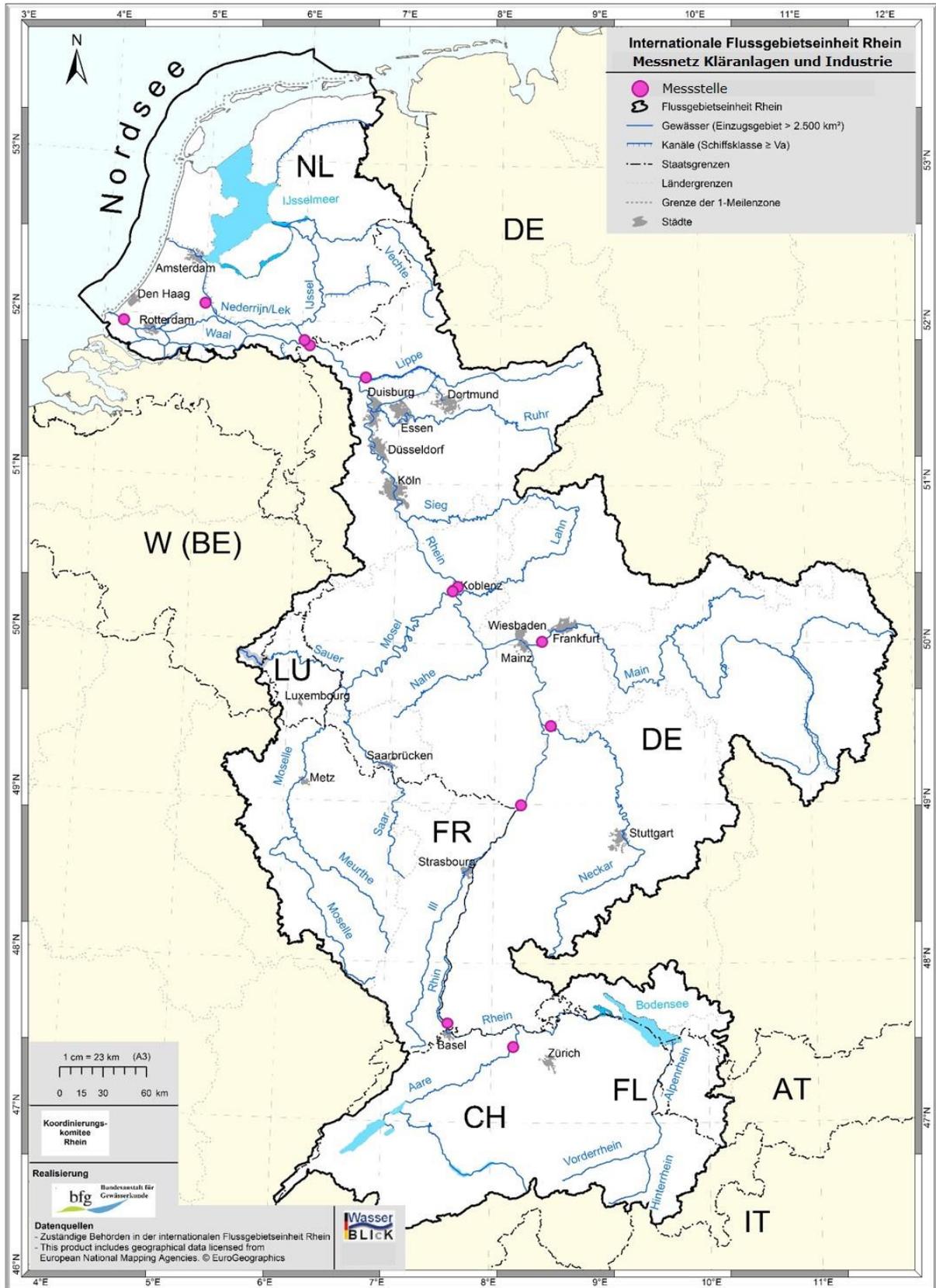
### III. Übersicht über die Messstellenauswahl

Das Vorgehen zur Auswahl der Messstellen wird in Kapitel 4 beschrieben.

#### (A) Kläranlagen und Industrie

**Tabelle 4:** Messstellenauswahl und Verantwortliche für die Probenahme und Datenanalyse

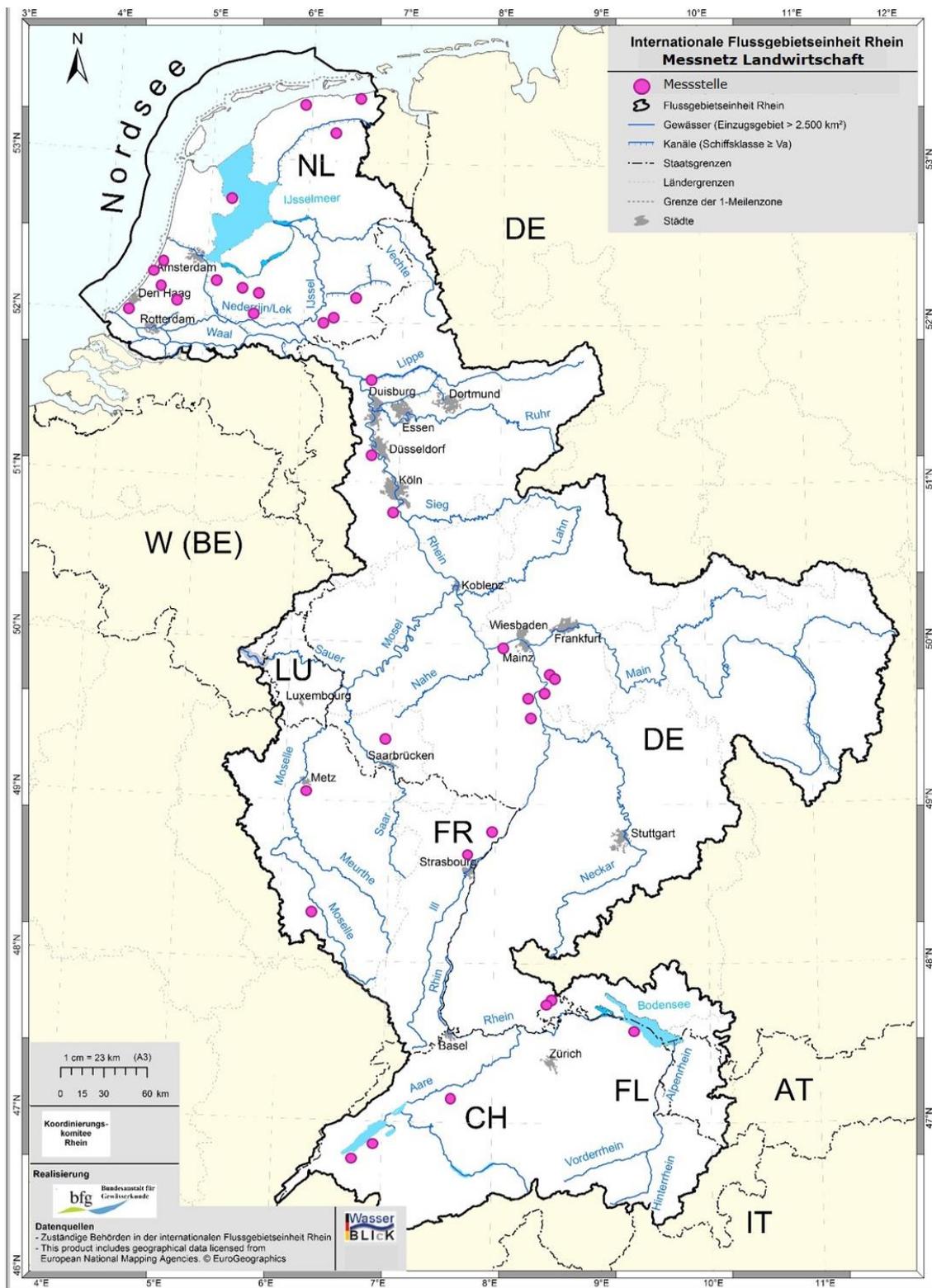
<b>Messstelle</b>	<b>Verantwortliche Probennahme</b>	<b>Verantwortliche Datenanalyse</b>
Brugg/Aare	CH	CH
Weil am Rhein	CH/DE-BW	BfG
Karlsruhe-Lauterbourg	DE-BW	BfG
Mannheim/Neckar	DE-BW	DE
Bischofsheim/Main	DE-HE	DE
Koblenz/Rhein	BfG	BfG
Koblenz/Mosel	BfG	BfG
Lippemündung bei Wesel	DE-NRW	DE
Bimmen	DE-NRW	NL
Lobith	NL	NL
Nieuwegein	RIWA-Rijn	RIWA-Rijn
Maassluis	NL	BfG



**Abbildung 2:** Messstellennetz für die Emissionsbereiche Kläranlagen und Industrie

## (B) Landwirtschaft

Detaillierte Informationen zum Messstellennetz für den Emissionsbereich Landwirtschaft können beim IKSR-Sekretariat erfragt werden.



**Abbildung 3:** Messstellennetz für den Emissionsbereich Landwirtschaft

## IV. Bewertungsansatz für Kläranlagen und Industrie

To determine the successful execution of the declaration of the 2020 Rhine Ministerial Conference, a few operational choices will have to be made. As it was determined that the micropollutant emissions are difficult to monitor directly, it was decided that the load (kg/day) will be used as a proxy. Considering that a reduction of 30% in 20 years equals, on average, 1.5% per year it becomes apparent that monitoring the trend development of the load over time is a suitable way to determine the successful implementation of emissions reducing measures.

If the load reduction is shown to be at least or larger than 1.5% per year with sufficient statistical confidence one can be assured that the emission reduction target of 30% will be met by 2040, provided efforts made are maintained.

To determine the size and direction of the trend and test its statistical significance, it is proposed to use the *Trendanalist* programme [by Baggelaar and Van der Meulen, 2019]. *Trendanalist* has been in use for many years by water authorities and drinking water suppliers in the Netherlands for monitoring water quality by time series analysis. Below is a description of the programme and how it performs the trend analysis, followed by a proposal on how to use the programme to monitor the 30% reduction target. Finally, a proposal on how to present the results in a condensed manner is included.

### Trend analysis with *Trendanalist*

Various statistical techniques have been implemented using *Trendanalist*; tests based on four linear modelling techniques (e. g. the Box-Jenkins modelling) and Mann-Kendall tests (with or without autocorrelation and seasonal effects). This allows the programme to flexibly take account of the special characteristics that often typify measurement series, such as non-normal probability distributions (whether due to outliers), seasonal effects, autocorrelation, missing measured values and values below the limit of quantification.

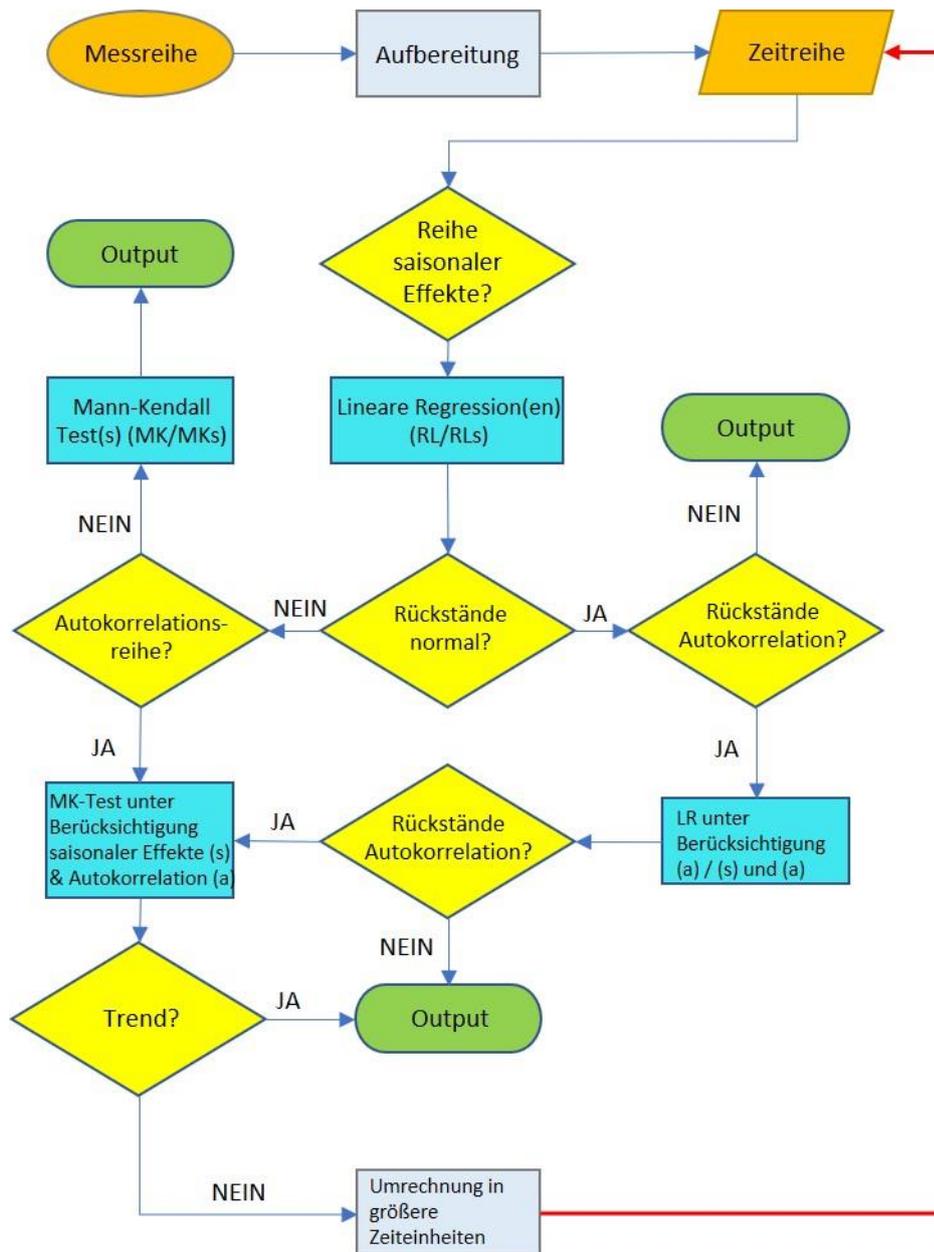
The term trend here means a permanent or semi-permanent change in the level of a time series over a time horizon of at least a few years. Seasonal changes and short-term calamities are therefore not included.

To be able to objectively determine whether a time series shows a trend, statistical trend analysis is performed using the *Trendanalist* programme. The statistical trend analysis comprises two parts per analysed series, namely:

- i. trend detection, leading to an (objective) statement on the presence or absence of a statistically significant trend
- ii. trend quantification, leading to an estimate of the magnitude of the trend (expressed as change per year)

*Trendanalist* tests for a monotonic trend, i. e. for a predominant decrease or increase from the starting point of the series be this in the form of a linear, convex or concave change. Testing shall be two-sided, i. e. testing for a change whether it is a decrease or an increase, with 95% confidence.

*Trendanalist* has been especially developed for environmental research and can therefore also take account of the specific properties of surface water quality variables. Depending on the properties of the time series in question, the programme applies the trend detection test and corresponding trend estimator that are best suited to these properties. The steps that are followed are graphically represented in a flow chart, see Figure 1.



**Figure 1:** Flow chart showing the selection procedure that *Trendanalyst* automatically follows for each data set. The different parts of the selection procedure are: orange ellipse = input, orange parallelogram = processed input, light blue rectangle = action, yellow diamond = decision moment, blue rectangle = trend test, green ellipse = output. Trend tests: LR = linear regression, MK = Mann-Kendall test, s = taking seasonal effects into account, a = taking autocorrelation into account, sa = taking seasonal effects and autocorrelation into account

Measurement series of environmental variables are rarely directly suitable for trend analysis, due to outliers, changes in measurement frequency, missing values or values below the limit of quantification. Therefore, the *Trendanalyst* performs a pre-processing step by first checking each measurement series for such characteristics and based on the available suitable measurement values, converts them into a time series. This time series can consist of time units of four weeks, calendar months, two months, quarters, trimesters, half years or one year. The conversion of a measurement series to a time series shall be done by replacing all the values of the measurement series that fall within the time unit of the time series with their median.

Based on the time series characteristics, the internal expert system can choose from six trend detection tests and four trend estimators comprising three tests based on the linear regression test and three tests based on the Mann-Kendall test, the distribution-free equivalent of the linear regression test. The tests can also take seasonal effects and/or autocorrelation into account.

In the case of non-normality, distribution-free methods are considered, as they are superior to parametric methods, even with small deviations from normality and they are also not or hardly affected by outliers. The selection procedure and subsequent trend analysis are objectified in such a way that they can be carried out fully automatically. This is important in view of the large number of time series that monitoring networks can contain.

This flexibility allows for customisation and the application of the most appropriate trend test and trend estimator for each time series. This results in greater distinctiveness when testing for trend and more accuracy when estimating the trend. This ensures that the information present in the measurement series – which often required a great deal of effort in terms of sampling and analysis – is used to the best possible effect.

If a time series is tested for trend using the linear regression test, the trend is estimated as the linear regression slope and if it is tested using the Mann-Kendall test, the trend is estimated as the Theil slope [Theil, 1950; Sen, 1968]. The latter is the median of all individual slopes between the individual values in the time series and can thus be understood as a distribution-free trend estimator, which is resistant to the influence of extremes.

### **Data format *Trendanalist***

*Trendanalist* is available as a stand-alone application for Windows. Individual and group licences for the use of *Trendanalist* are offered for companies or agencies that manage their own networks.

*Trendanalist* reads measurement series saved as a text file (ASCII format). The extension of the file name must be: '.tai', '.csv', '.dia' and '.riw'.

The standard input file for *Trendanalist* has the extension '.tai', an abbreviation of 'Trendanalist input'. Such files have to be constructed as follows:

- Measuring location: x-coordinate; y-coordinate; parameter name; date; time; measured value; unit of measurement
- Optional are y-coordinate, y-coordinate (Dutch national triangle coordinates) and time
- The fields are separated by a tab or a semi-colon (';'), the decimal separator is a point ('.')

Below is an example of a standard *Trendanalist* input file with the extension '.tai'. In this example, the fields are separated by a tab:

Example1	252491	473930	Cd	8-4-2021	11:40	0,32 µg/l
Example1	252491	473930	Cd	26-5-2021	11:30	0,25 µg/l
Example1	252491	473930	Cd	10-6-2021	9:40	0,28 µg/l
Example1	252491	473930	Cd	7-7-2021	11:50	<0,1 µg/l

**Further specifications:**

- If a measurement value is preceded by a '<' sign, the measurement value is interpreted as a value below the limit of quantification.
- Measured values may be missing. The relevant field is then empty.
- The file may contain several measurement series.

**Operational choices**

The application of *Trendanalyst* described above leaves a lot of room for making operational choices. To guarantee unambiguity of the test results across different data sets, a number of proposals for preconditions are submitted which the data sets must meet. In *Trendanalyst*, too, choices can be laid down in advance. The influence of these choices is limited in some cases and larger in others. Nevertheless, confidence in the test result hinges on an unambiguous execution as much as possible, regardless of the origin of the data. If, due to circumstances, it is not possible to comply with these preconditions and operational choices, it is still possible to carry out an assessment, possibly with less statistical eloquence. It is then up to the users or rapporteurs to decide whether to accept the test result. In that case, the deviation and why the result is accepted are described.

**Determination of load**

The load is calculated as the product of the concentration (e. g.  $\mu\text{g/l}$ ) and the discharge ( $\text{m}^3/\text{s}$ ). Preferably, it shall be expressed in  $\text{kg/day}$  ( $\text{kg}/24 \text{ h}$ ). In case of sampling, the measured concentration and the daily average discharge of the calendar day (24-hour period) of sampling are used to calculate the load. The discharge is often measured at high frequency, but the exact time of collection of a sample from which the concentration is determined is not always recorded, therefore the daily average discharge is chosen. For composite samples, the daily average discharge of the calendar day is used on which the composite sample was taken. Where a composite sample is collected covering a time period starting before midnight (00:00 hrs) and ending after midnight, the load shall be calculated using the average discharge for the two calendar days in question.

There are locations where, for example due to weir management, discharge may be  $0 \text{ m}^3/\text{s}$  at any given time. In that case, the calculated load over this sampling period is also  $0 \text{ kg/day}$ . This is a different situation from when the measured concentration is below the limit of quantification or reporting limit.

**Determination of reference load**

In accordance with the reduction target formulated by the 2020 Rhine Ministerial Conference, the load reduction achieved is determined as a fraction of the load in the period 2016-2018. The median of all observations in the period 2016-2018 is chosen as the reference value. The median is chosen because water quality observations are generally non-normally (skewed) distributed. In the case of a skewed distribution, the median gives a better description of the water quality, as it is less sensitive to outliers for example, due to calamities. For substances with a normal distribution, the median is equal to the mean, in which case the choice for the median is also valid. For substances with a measurement series starting after 2016 see 'Adding new substances'.

## Boundary conditions for data set

*Starting year:* To determine the statistically tested slope, it is suggested that the data set should include data from at least five measurement years. These measurement years start in 2016 at the earliest. Substances can be added to the reduction target programme later. The first fully completed measurement year then forms the start of the data series to be tested, see 'Adding new substances'.

*Measurement series and frequency:* As a minimum requirement for performing the test, it is suggested that the measurement series cover at least five calendar years and that in each quarter at least two measurements be available. This requirement is lower than the proposed measurement programme, but it does make it possible to perform the test if, due to circumstances, less measurement data has been collected than foreseen.

*Trendanalist* analyses the measurement series and produces a so-called 'measurement density matrix', see Table 1. This shows how many values each measurement series contains per year. Therefore, this overview can be consulted when assessing the completeness of the data set.

**Table 1:** Section of measurement density matrix produced by *Trendanalist*. The green columns show the total number of data per measurement series (column 'aantal') and the number of measurement values per year (columns '2016' to '2021') (example).

Meetpunt	Parameter	Eenheid	aantal	#gecensureerd	trendanalyse mogelijk?	2016	2017	2018	2019	2020	2021
LOB	1,2-dichloorethaan (vracht)	g/s	66	0	Ja	13	13	13	14	13	0
LOB	1,3,5-triazine-2,4,6-triamine (melamine) (vracht)	g/s	65	0	Ja	13	13	13	13	13	0
LOB	1,4-dioxaan (vracht)	g/s	65	0	Ja	13	13	12	14	13	0
LOB	10,11-dihydro-10,11-dihydroxycarbamazepine (vracht)	g/s	65	0	Ja	13	13	13	13	13	0
LOB	acesulfaam-K (vracht)	g/s	65	0	Ja	13	13	13	13	13	0
LOB	amidotrizoïnezuur (vracht)	g/s	65	0	Ja	13	13	13	13	13	0
LOB	aminomethylfosfonzuur (AMPA) (vracht)	g/s	64	0	Ja	13	13	13	13	12	0
LOB	atenololzuur (vracht)	g/s	49	0	Nee	0	10	13	13	13	0
LOB	bentazon (vracht)	g/s	66	0	Ja	13	13	13	14	13	0
LOB	carbamazepine (vracht)	g/s	65	0	Ja	13	13	13	13	13	0
LOB	methenamine (vracht)	g/s	47	0	Ja	13	0	8	13	13	0
LOB	sucralose (vracht)	g/s	65	0	Ja	13	13	13	13	13	0

*Values below the limit of quantification:* It is to be expected that at some point the measured values will fall below the limit of quantification or reporting limit. On the one hand, not all substances will have a high initial load or concentration at all locations. On the other hand, it is conceivable that with the improvement of water quality, the loads and concentrations may drop below the limit of quantification or reporting limit. It is therefore suggested that the test should only be carried out if no more than 30% of the values in the measurement series are below the limit of quantification (or reporting limit). It is conceivable that for some substances the initial level at some locations will be close to the limit of quantification. In this case, if the fraction of values below the limit of quantification exceeds 30%, the judgement "target achieved" can be made, even if this series is insufficient for trend analysis because of the number of values below the limit of quantification. If in the course of time the limit of quantification or reporting limit threshold decreases and the measurement series again contains less than 30% of censored values, the assessment can still be resumed.

## Processing values below the limit of quantification

It is common practice that observations below the limit of quantification (or reporting limit) are generally converted to half the value of the limit of quantification or reporting limit for further processing e. g. averaging or risk estimation. However, since loads are now looked at, a special situation arises. As the discharge increases during a flood event, the concentration of a parameter may decrease proportionally due to dilution. If the measured value then drops below the limit of quantification or reporting limit and is replaced by half of the value of the limit of quantification or reporting limit, this value in

combination with a very high discharge would be used in the load calculation. As a result, the load at high discharge would become disproportionately high and could influence the result of the trend determination. This problem becomes more significant as loads and concentrations decrease over time as water quality improves.

For this reason, it was decided to replace the loads based on data below the limit of quantification with the value 0. An additional advantage is that in doing so, false trends resulting from the improvement of determination or reporting limits are avoided. It is reasonable to assume that over the 20-year period of the work plan, analytical techniques will continue to improve and limits of quantification or reporting limits will decrease. In the case of replacing data below the limit of quantification with half the limit of quantification or reporting limit, one would detect a trend that is only caused by the lower limit of quantification or reporting and not by the improved water quality. Furthermore, this choice of using zero values is similar to the SNO method (see 7.2).

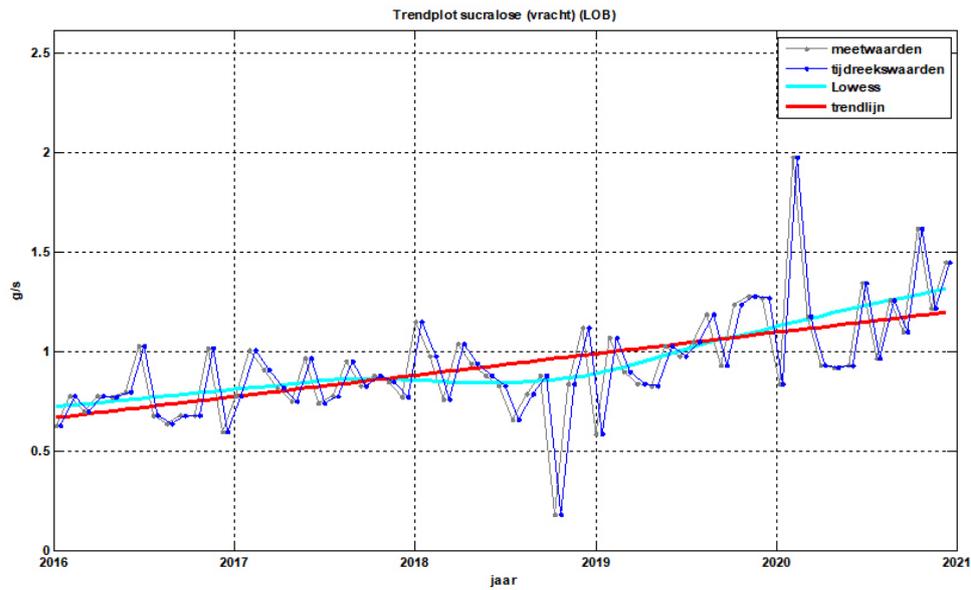
### **Target range assessment**

Formally, on the basis of the declaration of the 2020 Rhine Ministerial Conference, it would be possible to compare the reference load for the period 2016-2018 with the median load for the period 2038-2040 in order to check whether the reduction target has been achieved. If necessary, this comparison could also be carried out in the interim in order to see whether the target is on course to be achieved. This approach has the disadvantage that only a limited set of available data is used over the entire period. Trend analysis using all the available data gives a statistically more robust statement and visual inspection of the graphs also makes it possible to quickly identify any deviations, thus providing more information than just the judgment "target achieved/not achieved".

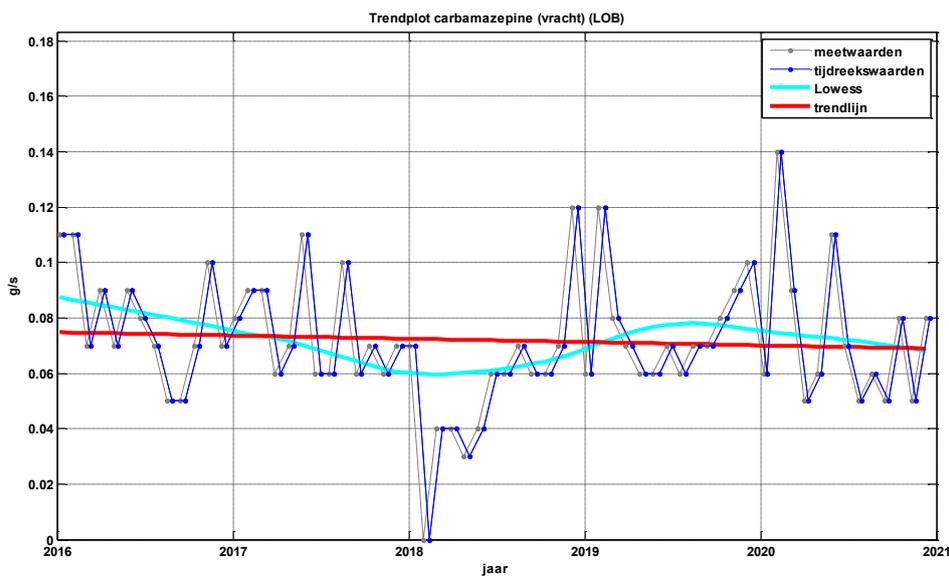
*Determining the slope of the trend line and the relative trend:* For the reason mentioned above, it is proposed to test whether the reduction target is met by using the slope of the trend line of the measurement series and the reference load. From this, the annual percentage change compared to the reference load can be determined, i. e. the relative trend per year. Assuming that the objective is to reduce the load of a parameter by 30% over a period of no more than 20 years, it can also be stated that the load must decrease by 1.5% annually compared to the reference load from the starting period. Every parameter with a reduction of more than or equal to 1.5% will, all other things being equal, achieve the target within the specified time. Naturally, there will be substances that are reduced by more than 1.5% per year, these will reach the target sooner and may be eligible for reassessment for a higher reduction target. This is in line with the ambition of the 2020 Rhine Ministerial Conference to increase the reduction target in the interim. For parameter loads, which decrease by less than 1.5% per year, stagnate or even increase, additional measures will be required. The trend analysis may also provide an early warning if this analysis is carried out continuously during the period 2020-2040.

By determining the slope of the trend line, its statistical significance can also be determined. It goes without saying that in the absence of sufficient statistical significance, the calculated slope may be the result of chance. Even more so, it means that this slope may change direction in subsequent years due to one or a few added measurement values. This is particularly noticeable for small slopes. The statistical significance of the trend makes it clear whether a result is robust or determined by coincidence. It is conceivable that measurement series show a reduction of 1.5% or more that is ultimately insignificant. In that case, the next measurement year may have a noticeable influence on the result in the following years.

The *Trendanalyst* programme can perform trend analysis and display the results in the form of tables and graphs. Two examples of such graphs are shown below (see Figure 2). These graphs can provide additional insight into the measurement series and the calculated trend.



Resultaat L.R.toets is  
Oordeel = grote trend  
De geschatte trend = 0.10722 eenheden per jaar.



Resultaat L.Rsa.toets is  
Oordeel = geen trend  
De geschatte trend = -0.0011812 eenheden per jaar.

**Figure 2:** Two examples of trend plots generated by *Trendanalist*. In each plot, the determined (overall) trend line (red line) and the local trend (at the measuring site) (bluish line) are shown. Below each plot, the slope of the trend is shown.

*Determination of target outcome:* By determining the relative trend, it is easy to test in the interim to what extent the reduction target has been met. The realised relative change is determined by calculating the product of the relative trend per year and the number of years in the measurement series. If this value is less than or equal to -30%, one can conclude that the reduction target has already been met. When the trend is significant, it can also be concluded with sufficient statistical certainty that the target has been met.

### **Length of measurement series**

The trend analysis is carried out on measurement series of at least five years. In most cases, this period is the minimum required to be able to make a statistically significant statement. During the period 2020-2040, data from each subsequent year will be added to this measurement series to assess the slope and target range. However, as the measurement series grows longer, the trend will become less and less sensitive to changes in water quality, whether better or worse. In particular, when measures are implemented late in the work plan period, it is possible that the trend line lags behind the actual reduction. In that case, in addition, the trend can also be calculated over a shorter period of time to get a better insight into the reduction as a result of the measures and whether the reduction target has been reached. Even then, the recommendation is to use no less than five years of data to determine the slope of the trend, see also 'Special situations: Discontinuity'.

### **Assessment and visualisation of the results**

As mentioned earlier, there are two ways to determine the level of progress made towards achieving the set reduction target: by calculating the relative trend or by calculating the relative change achieved so far. Both results have their value, and it is therefore suggested presenting both and visualising the result by symbols. Because these results are determined for a large number of substances and locations, a table format seems the most appropriate, possibly supplemented by bar charts. Substances that show sufficient relative load reduction will, under unchanged conditions, easily meet the target and require little attention. Substances exhibiting insufficient relative load reduction can be inspected visually on a case by case basis. Depending on the additional information this provides, graphs of these substances (or a selection of representative substances) can be added to the report to highlight these substances.

By ordering the substances in order of relative trend from negative to positive percentage, substances with the highest annual reduction are listed at the top and substances with the lowest reduction or increase are listed at the bottom. The symbols of these values make it possible to assess large numbers of substances and locations at a glance. If the result is significant, this can be indicated with the \* symbol. Whether or not the reduction target has been met in the interim can be indicated by the relative change achieved so far and visualised by means of a symbol.

### **Symbols**

For visualising the target coverage or the achieved relative change over the reporting period, it is suggested using symbols (tick, exclamation mark and cross) based on the value.

- Tick: The reduction achieved is  $\geq 30\%$ .
- Exclamation mark: The reduction achieved is  $< 30\%$ , but with unchanged effort this parameter will reach its target by 2040.
- Cross: The reduction achieved is  $< 30\%$  or there is an increase and with unchanged effort this parameter will not reach its target by 2040.

An example for the proposed symbols is presented in section 7.1, Table 2.

As more reporting periods are added for a location, a picture emerges of the extent to which the reduction target has been achieved for a large number of substances.

### **Adding new substances**

It is to be expected that during the work plan period new substances will emerge that also qualify for an emission reduction target. Provided the data collected fulfils the preconditions set, it is possible to include these substances in the assessment. To calculate the reference value, three years of data must be available from which the median can be determined. On the basis of at least five years of data, a trend analysis can be carried out to determine the slope of the trend. Subsequently, the relative trend can be calculated. This can also be evaluated according to the criteria as described in 'Assessment and visualisation of the results', regardless of the starting year of the new measurement series.

### **Special situations**

The proposed method tries to treat all measurement series in a uniform way as much as possible to be able to perform an unambiguous assessment for a large number of parameters and locations. However, in doing so, one must not lose sight of the objective, which is to determine the reduction of emissions by at least 30% compared to the period 2016-2018. Special situations are conceivable that require extra attention to prevent the intended improvement (or possibly also a deterioration) from not being noticed in time.

*Discontinuity:* The proposed method is mainly aimed at establishing a gradual (monotonous) improvement in water quality. However, it is conceivable that, due to local circumstances, an incremental improvement is realised, for example by expanding an urban wastewater treatment plant (UWWTP) with a 4<sup>th</sup> purification step. In that case, it may be that the improvement realised is not immediately noticed in the trend analysis and that the determination of the achievement of the target also lags behind the reality. It is therefore useful to compare the result of the trend analysis with expectations based on measures taken to avoid realised improvements not being noticed. Similarly, a gradual deterioration might not be noticed in time and it remains necessary to critically examine individual measurement series.

*Peak shaving:* It was noted earlier that water quality data is in general not normally distributed and that for this reason the median is the better variable to choose as the reference load. An additional advantage is that the reference load is less influenced by (particularly upward) outliers. However, this can also be a disadvantage, e. g. when an emission reduction is achieved by modifying a discharge permit. If the new permit imposes stricter requirements on peak discharges (outliers upwards), this improvement will be less well noticed if the median is chosen for the test. Assuming one has knowledge of such a measure, one may choose to perform the assessment for this parameter using the mean.