

Modellierung, Analyse und Bewertung des chemischen Gewässerzustandes in Flussgebieten

**Vom Fachbereich Mathematik/Informatik
der Universität Osnabrück
zur Erlangung des akademischen Grades
eines Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)
genehmigte**

Dissertation

**vorgelegt von
Oliver Heß
geboren am 16. Februar 1970**

Mai 2003

Die Arbeit entstand am Institut für Umweltsystemforschung
der Universität Osnabrück

Betreuer: Prof. Dr. Michael Matthies, Osnabrück

Zweitgutachter: Prof. Dr. Joachim W. Härtling, Osnabrück

Danksagung

Das Gelingen einer wissenschaftlichen Arbeit hängt in besonderem Maße auch von der Mithilfe und Unterstützung vieler Personen ab.

Herrn Prof. Dr. Michael Matthies möchte ich für die Betreuung der Arbeit danken. Ebenso möchte ich Herrn Prof. Dr. Joachim W. Härtling danken für die Übernahme des Korreferats.

Am Institut für Umweltsystemforschung herrschte immer eine nette Atmosphäre, die mir in der Entstehungszeit der Arbeit sowohl fachlich geholfen als auch viel Spaß gemacht hat. Insbesondere gilt mein Dank Herrn Dr. Jörg Klasmeier für viele anregende Diskussionen und konstruktive Kritiken.

Dem Umweltbundesamt möchte ich für die finanzielle Förderung des Projektes danken.

Eine Vielzahl von Behörden und Verbänden haben das Projekt durch die freundliche Überlassung von Daten unterstützt. Besonders das Landesumweltamt Nordrhein-Westfalen und die nachgeordneten Staatlichen Umweltämter. Viele notwendige Informationen haben auch der Ruhrverband, der Wupperverband, der Aggerverband, der Erftverband und der Bergisch-Rheinische Wasserverband auf unkompliziertem Weg zur Verfügung gestellt.

Einen großen und unverzichtbaren Rückhalt, besonders in den schwierigen Phasen der letzten drei Jahre, gab mir meine Frau Barbara, wofür ich ihr ganz besonders danke.

Für Adrian.

Zusammenfassung

Der Schwerpunkt der chemischen Belastungen von Oberflächengewässern durch Abwasseremissionen verlagert sich in jüngerer Zeit, durch die Ertüchtigung der Abwasserreinigungsanlagen, von biologisch leicht abbaubaren organischen Substanzen hin zu Mikroverunreinigungen. Die Expositionsanalyse von Gewässersystemen gegen xenobiotische Substanzen mit dem Ziel einer Steuerung der Belastungen rückt immer mehr in den Vordergrund des Interesses (EG 2000, EG 2001).

Am Beispiel des nordrhein-westfälischen Rheineinzugsgebiets wird in der vorliegenden Arbeit eine Analyse und Bewertung des chemischen Gewässerzustandes durch georeferenzierte Modellierung von Flussgebieten durchgeführt. Eingesetzt wird das Modellsystem GREAT-ER (Georeferenced Regional Exposure Assessment Tool for European Rivers). Der methodische Teil der Arbeit beschreibt die Kalibrierung des Modellsystems für das Einzugsgebiet des Rheins in Nordrhein-Westfalen. Weiter werden die für die Modellierung notwendigen Eingangsparameter verschiedener beispielhafter Substanzen aus verschiedenen Quellen hergeleitet.

In den Anwendungsstudien werden Simulationsergebnisse für die Stoffe Bor, EDTA, HHCb, und Diclofenac sowie Diuron und Ammoniumstickstoff dargestellt und mit Messwerten der Gewässerkonzentrationen verglichen. Die Emissionsmengen für Bor und EDTA aus dem Gebrauch im Haushalt sind gut quantifizierbar. Beide Substanzen verhalten sich in den Gewässern konservativ und konnten deshalb für die Kalibrierung des Modellsystems genutzt werden. HHCb und Diclofenac sind Substanzen, die typischerweise über Haushaltsabwässer in die Gewässer gelangen, aus diesen jedoch gut eliminiert werden. Das Pestizid Diuron gelangt mit dem Oberflächenabfluss von versiegelten Flächen in das Abwasser und die Gewässer. Die Elimination aus den Gewässern ist gering. In der Arbeit wird eine Quantifizierung der Emissionsmengen auf Basis der versiegelten Flächen durchgeführt und damit eine räumliche Zuordnung der Eintragsmengen erreicht. Mit Ammoniumstickstoff wird schließlich die Gewässerexposition einer Substanz berechnet, die auch über diffuse Quellen in die Gewässer gelangt. Grundannahme ist hier, dass die Frachten aus Punktquellen die diffusen Einträge überlagern.

In Abhängigkeit von der jeweiligen Substanz und Lage der Messstellen zeigen die Ergebnisse sowohl gute Übereinstimmung als auch stellenweise große Abweichungen zu den gemessenen Substanzkonzentrationen in den Gewässern. Für die auftretenden Abweichungen ergeben sich Erklärungsansätze, aber auch weiterer Untersuchungsbedarf wird deutlich.

Die Ergebnisse der Arbeit belegen, dass das mit GREAT-ER entwickelte Werkzeug zur georeferenzierten Modellierung von Substanzkonzentrationen in Gewässern auf dem Gebiet der zeitlichen und räumlichen Analyse von realen Messwerten und im Rahmen eines Immissions- und Belastungsmanagements einsetzbar ist. Es können aus den Umgebungsparametern begründete Hypothesen zu lokalen Substanzkonzentrationen in Gewässern entwickelt werden, deren Informationsgehalt gegenüber Messung und generischer Modellierung höher ist.

Inhaltsverzeichnis

1	EINLEITUNG, STAND UND FRAGESTELLUNG.....	1
1.1	EINLEITUNG.....	1
1.2	STAND DER EXPOSITIONSANALYSE	2
1.3	FRAGESTELLUNG.....	6
2	DATENGRUNDLAGEN UND ABSCHÄTZUNGSMETHODEN	9
2.1	DATENGEBER	10
2.2	EINZUGSGEBIET.....	10
2.3	DIGITALES GEWÄSSERNETZ	12
2.4	FLUSSABSCHNITTSDATEN.....	13
2.4.1	<i>Abflüsse.....</i>	<i>13</i>
2.4.2	<i>Fließgeschwindigkeiten und Wassertiefen</i>	<i>19</i>
2.4.3	<i>Seen.....</i>	<i>21</i>
2.4.4	<i>Flussabschnittslängen.....</i>	<i>22</i>
2.5	EINLEITER	23
2.5.1	<i>Indirekteinleiter.....</i>	<i>24</i>
2.5.2	<i>Direkteinleiter</i>	<i>25</i>
2.6	MONITORING.....	25
2.7	VERDÜNNUNG DER ABWÄSSER	27
2.7.1	<i>Verdünnungssituation im Rheingebiet</i>	<i>29</i>
3	SUBSTANZEN	33
3.1	VERBRAUCHSDATEN	33
3.2	BOR.....	36
3.2.1	<i>Berechnungsgrundlagen für die GREAT-ER Simulationen</i>	<i>38</i>
3.3	EDTA.....	39
3.3.1	<i>Berechnungsgrundlagen für die GREAT-ER Simulationen</i>	<i>41</i>
3.4	HHCB	42
3.4.1	<i>Berechnungsgrundlagen für die GREAT-ER Simulationen</i>	<i>43</i>
3.5	DICLOFENAC UND PARACETAMOL.....	44
3.5.1	<i>Berechnungsgrundlagen für die GREAT-ER Simulationen</i>	<i>48</i>
3.6	DIURON	50
3.6.1	<i>Berechnungsgrundlagen für die GREAT-ER Simulationen</i>	<i>53</i>
3.7	AMMONIUMSTICKSTOFF	55
3.7.1	<i>Berechnungsgrundlagen für die GREAT-ER Simulationen</i>	<i>57</i>

4	ERGEBNISSE UND DISKUSSION DER ANWENDUNGSSTUDIEN	59
4.1	BOR	60
4.1.1	<i>Vertiefte Belastungsanalyse im Ruhreinzugsgebiet.....</i>	<i>67</i>
4.2	EDTA.....	71
4.3	HHCB	77
4.4	DICLOFENAC UND PARACETAMOL.....	84
4.5	DIURON	90
4.6	AMMONIUM.....	95
5	ZUSAMMENFASSENDER DISKUSSION.....	105
5.1	AUSSAGEKRAFT DER MESSWERTE.....	105
5.2	KALIBRIERUNG.....	107
5.3	ANWENDUNG AUF ‚DOWN THE DRAIN‘ CHEMIKALIEN	109
5.4	AUSWEITUNG / ANWENDUNG AUF DIURON	110
5.5	AUSWEITUNG AUF DEN GÜTEPARAMETER NH ₄ ⁺	111
6	SCHLUSSFOLGERUNGEN UND AUSBLICK	113
6.1	GREAT-ER ALS ANALYSEINSTRUMENT	113
6.2	GREAT-ER ALS WERKZEUG FÜR EIN IMMISSIONS- UND BELASTUNGS-MANAGEMENT	115
6.3	BILDUNG VON SUBSTANZKLASSEN.....	119
6.4	SCHLUSSBETRACHTUNG	123
7	LITERATUR.....	127

Verzeichnis der Abbildungen

ABBILDUNG 1: LAGE UND AUSDEHNUNG DES UNTERSUCHUNGSGEBIETS IN DEUTSCHLAND	11
ABBILDUNG 2: GEWÄSSERNETZ UND KLÄRANLAGEN IM BEARBEITETEN GEBIET.....	11
ABBILDUNG 3: ABFLUSSMESSSTELLEN IM UNTERSUCHUNGSGEBIET.....	14
ABBILDUNG 4: MESSWERTE VS. ABSCHÄTZUNGEN DER ABFLUSSKENNWERTE Q_5 UND MQ IM RHEINGEBIET	18
ABBILDUNG 5: TRENDMESSSTELLEN IM UNTERSUCHUNGSGEBIET	26
ABBILDUNG 6: VERDÜNNUNG DER ABWÄSSER IM RHEINGEBIET	31
ABBILDUNG 7: PHOTOLYSERATEN IN ABHÄNGIGKEIT VON DER WASSERTIEFE.	47
ABBILDUNG 8: JÄHRLICHER VERLAUF DER DIURONKONZENTRATIONEN.....	53
ABBILDUNG 9: EDTA IM NORDRHEIN-WESTFÄLISCHEN RHEINEINZUGSGEBIET, SCREENSHOT DER ERGEBNISDARSTELLUNG VON GREAT-ER	59
ABBILDUNG 10: BOR IN DER RUHR (BEISPIEL FÜR DIE KARTOGRAPHISCHE WEITERVERARBEITUNG DER ERGEBNISSE).....	60
ABBILDUNG 11: JÄHRLICHE MITTELWERTE DER BORKONZENTRATIONEN (C) UND ABFLUSSMENGEN (Q) AN DEN MÜNDUNGEN VON NEBENFLÜSSEN DES RHEINS VON 1995 BIS 1999.....	61
ABBILDUNG 12: BORFRACHTEN AUS DEN NEBENFLÜSSEN DES RHEINS.....	62
ABBILDUNG 13: KONZENTRATIONSPROFILE FÜR BOR IN DER RUHR IN 1996, 1997 UND 1998.....	63
ABBILDUNG 14: KONZENTRATIONSPROFILE FÜR BOR IN DER LIPPE IN 1996, 1997 UND 1998	63
ABBILDUNG 15: KONZENTRATIONSPROFILE FÜR BOR IN DER WUPPER IN 1996, 1997 UND 1998	64
ABBILDUNG 16: KONZENTRATIONSPROFILE FÜR BOR IN DER SIEG IN 1996, 1997 UND 1998.....	65
ABBILDUNG 17: KONZENTRATIONSPROFILE FÜR BOR IN DER ERFT IN 1996, 1997 UND 1998.....	66
ABBILDUNG 18: SIMULATIONSERGEBNISSE MIT UND OHNE ZUSÄTZLICHE EMISSIONSQUELLEN	69
ABBILDUNG 19: VERGLEICH DER ERGEBNISSE MIT UND OHNE BERÜCKSICHTIGUNG ZUSÄTZLICHER BOREINTRÄGE DURCH GRUBENENTWÄSSERUNG UND GEWERBE / INDUSTRIE	70
ABBILDUNG 20: MITTELWERTE UND MEDIANE DER EDTA-KONZENTRATIONEN IM MÜNDUNGSBEREICH DER GRÖßEREN NEBENFLÜSSE	72
ABBILDUNG 21: SIMULATIONSERGEBNIS UND MESSWERTE (1993 UND 1998) FÜR EDTA IN DER RUHR.....	73
ABBILDUNG 22: SIMULATIONSERGEBNIS UND MESSWERTE (1993 UND 1998) FÜR EDTA IN DER SIEG.....	75
ABBILDUNG 23: SIMULATIONSERGEBNIS UND MESSWERTE (1993 UND 1998) FÜR EDTA IN DER LIPPE	75
ABBILDUNG 24: SIMULATIONSERGEBNIS UND MESSWERTE (1993 UND 1998) FÜR EDTA IN DER WUPPER...	76
ABBILDUNG 25: HHCB KONZENTRATIONSPROFIL DER RUHR.....	78
ABBILDUNG 26: JAHRESGANG DER HHCB-KONZENTRATIONEN AN DER STATION ESSEN IN 1995.....	79
ABBILDUNG 27: HHCB KONZENTRATIONSPROFIL DER LIPPE	80
ABBILDUNG 28: VERGLEICH DES NACH ANNAHME (A) BERECHNETEN UND EINES UNTER REDUZIERUNG DER VERBRAUCHSMENGEN AUF 1/3 SIMULIERTEN KONZENTRATIONSPROFILS MIT DEN VORHANDENEN MESSDATEN	81

ABBILDUNG 29: ERGEBNISSE DER HHCB-SIMULATION IN AGGREGIERTER FORM.....	83
ABBILDUNG 30: SIMULIERTE UND GEMESSENE KONZENTRATION FÜR DICLOFENAC IN DER RUHR.	85
ABBILDUNG 31: ERGEBNISSE DER SIMULATIONEN FÜR DICLOFENAC IM RHEINGEBIET (SIEHE TEXT).....	87
ABBILDUNG 32: ERGEBNISSE DER SIMULATION FÜR PARACETAMOL IM RHEINGEBIET	88
ABBILDUNG 33: KONZENTRATIONSPROFIL FÜR DIURON IN DER RUHR BEI KONTINUIERLICHEN JÄHRLICHEN EMISSIONEN.	91
ABBILDUNG 34: KONZENTRATIONSPROFIL FÜR DIURON IN DER RUHR, BERECHNET MIT ANGEPASSTEN ABFLUSS UND VERBRAUCHSMENGEN.	93
ABBILDUNG 35: KUMULIERTE DARSTELLUNG DER BERECHNETEN DIURONKONZENTRATIONEN IM RUHREINZUGSGEBIET (MITTELWERT UND 90-PERZENTIL) IM VERGLEICH ZUR ZIELVORGABE DER LAWA FÜR DIURON ZUM SCHUTZ DER AQUATISCHEN LEBENSGEMEINSCHAFTEN.	95
ABBILDUNG 36: NH ₄ -N KONZENTRATIONSPROFIL DER LIPPE	97
ABBILDUNG 37: NH ₄ -N KONZENTRATIONSPROFIL DER WUPPER	98
ABBILDUNG 38: NH ₄ -N KONZENTRATIONSPROFIL DER SIEG.....	99
ABBILDUNG 39: NH ₄ -N KONZENTRATIONSPROFIL DER ERFT MIT MESSWERTEN AUS 1998	100
ABBILDUNG 40: NH ₄ -N KONZENTRATIONSPROFIL DER RUHR.....	101
ABBILDUNG 41: NH ₄ -N MESSWERTE 1995 UND 1999 IN DER RUHR.....	101
ABBILDUNG 42: VERGLEICH VERSCHIEDENER KONZENTRATIONSPROFILE FÜR BOR, DICLOFENAC UND DIURON IN DER RUHR.	119
ABBILDUNG 43: VERGLEICH VERSCHIEDENER DER KONZENTRATIONSPROFILE FÜR BOR, DICLOFENAC UND DIURON IN NEBENFLÜSSEN DER RUHR.....	120

Verwendete Abkürzungen

<i>AS</i>	Belebtschlammanlage (<i>activated sludge</i>)
<i>BSB</i>	biologischer Sauerstoffbedarf
<i>dMean</i>	mittlere Tiefe [m]
<i>d5</i>	5-Perzentil der Tiefe [m]
<i>E</i>	Einwohner
<i>EGW</i>	Einwohnergleichwert
<i>EW</i>	Einwohnerwert ($E + EGW$)
<i>L</i>	Liter
<i>MQ</i>	Mittelwert der Abflussverteilung
<i>TF</i>	Tropfkörperanlage (<i>trickling filter</i>)
<i>Q</i>	Abfluss [m^3s^{-1}]
<i>Q_{adj}</i>	lokal angepasster Abfluss [m^3s^{-1}]
<i>Q_{reg}</i>	durch Regression ermittelter Abfluss [m^3s^{-1}]
<i>Q5</i>	5-Perzentil der Abflussverteilung
<i>vMean</i>	mittlere Fließgeschwindigkeit [ms^{-1}]
<i>v5</i>	5-Perzentil der Fließgeschwindigkeit [ms^{-1}]

1 Einleitung, Stand und Fragestellung

1.1 Einleitung

Fließgewässer sind wichtiges Medium für den Transport von Substanzen im regionalen bis kontinentalen, aber auch im lokalen Maßstab. Eine Vielzahl von anthropogen induzierten Substanzemissionen geschieht unmittelbar in die Fließgewässer. Nach Angaben des UMWELTBUNDESAMTS BERLIN (UBA) werden mehr als die Hälfte aller „Alten und Neuen Stoffe“ bei bestimmungsgemäßer Verwendung in größerer Menge in Fließgewässer eingetragen. Flüsse und Seen sind eine „Drehscheibe des zivilisatorischen Stofftransports“ (FRIMMEL 2000). Die Binnengewässer sind durch „Verschmutzungen“ stark beeinträchtigt, gleichzeitig ist die Verfügbarkeit statistischer Daten zu diesen Belastungen „unzureichend“ (BUNDESANSTALT F. ARBEITSSCHUTZ U. ARBEITSMEDIZIN 1999). Die Emissionen der Städte – also anthropogene Einträge - liegen sowohl bei Nährstoffen als auch bei persistenten Schadstoffen über der Aufnahmekapazität der Vorfluter (KREBS 2001).

Aus technischer Sicht haben Flüsse eine wichtige Funktion für die Entsorgung gereinigten Abwassers. Sie bieten sowohl einen Transport als auch eine aktive und passive Reinigungsfunktion, die nicht mit direkten Kosten verbunden ist. Fließgewässer haben eine Vielzahl weiterer Funktionen im Ökosystem, dem Haushalt der belebten und unbelebten Natur. Darunter befinden sich weitere Leistungen direkt für die Gesellschaft, z.B. als Trink- und Brauchwasserlieferant (FIEDLER 1996).

In der Vergangenheit wurde die Beeinträchtigung der Gewässer vorwiegend anhand der Belastung mit leicht abbaubaren organischen Substanzen bestimmt. Diese Belastung hat sich seit den achtziger Jahren stark reduziert. Heute entstehen Gütedefizite in hohem Maße durch Mikroverunreinigungen. Die resultierenden Beeinträchtigungen können mit den konventionellen Verfahren der Gewässergütebestimmung nicht erfasst und bewertet werden (FRIEDRICH & SEUTER 2000). Das RIWA (2000a) warnt davor, als Folge der verbesserten Gewässergüte die Belastungen durch andere Substanzen, die nicht in den bisherigen Gütekriterien enthalten sind, zu übersehen.

Um die Funktionstüchtigkeit dieses Haushaltssystems für die Bio- und Anthroposphäre zu erhalten, muss die Belastung der Oberflächengewässer durch derartige Substanz-einträge begrenzt und reguliert werden. Dies kann geschehen durch Vermeidung und Minimierung von Emissionen allgemein oder durch standortspezifische Reglementierung der Immissionsmengen auf Basis eines lokal erwünschten Zielzustands. Ziel der Maßnahmen muss sein, dass erstens der stoffliche Input das Selbstreinigungsvermögen der aquatischen Umwelt nicht übersteigt und zweitens keine nachteiligen Wirkungen auf Ökosysteme entstehen. Diese Maßnahmen müssen im bestehenden Nutzungskonflikt

zwischen den verschiedenen oben genannten Funktionen vermitteln und benötigen dazu Werkzeuge, die Gewässerbelastungen als Nutzungsfolge anschaulich darstellen und dabei ebenso die Auswirkungen von Nutzungsänderungen wiedergeben können.

Die dominierende Quelle für Problemstoffe in Fließgewässern sind die (kommunalen) Kläranlagen (u.a. SEEL 1998). Oftmals wird eine Korrelation zwischen dem Abwasseranteilen am Gesamtabfluss und der Belastung mit Substanzen, die ohne regionalen Schwerpunkt eingesetzt werden, festgestellt (KLOPP 1986; KREBS 2001). Diese Korrelation lässt sich für konservative, also nicht oder nur schwer aus dem Fluss eliminierbare Substanzen nachvollziehen und in einfache Rechenmodelle integrieren. Einzelne dominierende Punktquellen können jedoch diesen Zusammenhang bereits signifikant überprägen. Sobald eine Substanz allerdings einer irgendwie gearteten Elimination unterliegt, ist nicht erkennbar wie eine direkte Korrelation zwischen Abwasseranteil und Substanzgehalt zustande kommen sollte. Dieses Verhältnis verschiebt sich mit der Aufenthaltszeit, also dem Quotienten aus Geschwindigkeit und Fließstrecke, beeinflusst durch die substanzspezifische Eliminationsrate. Nur wenn diese beiden Steuergrößen berücksichtigt werden, können aus Immissionen an bekannten Punkten die resultierenden Konzentrationen an beliebigen Punkten im Gewässer standortspezifisch bestimmt und erklärt werden.

Für aus dem Wasser eliminierbare Substanzen steigt der Aufwand einer rechnerischen Lösung sehr stark an, da für alle Emissionsquellen spezifische Abbauraten auf die emittierte Substanzfracht bis zum Betrachtungspunkt berechnet werden müssten. Zur Analyse bestehender und für die vorausschauende Bestimmung potentieller Gewässerbelastungen durch im Raum verteilte Emissionsquellen werden georeferenzierte Modelle benötigt, die neben den punktspezifischen Immissionsmengen auch das chemische Selbstreinigungsvermögen der Gewässer lokal berücksichtigen können.

1.2 Stand der Expositionsanalyse

Die Quantifizierung der aus der Anwendung und damit verbundenen Freisetzung xenobiotischer Substanzen resultierenden Umweltkonzentrationen ist eine wesentliche Grundlage für Abschätzung und Management der mit dem Substanzgebrauch einhergehenden Umweltrisiken. Umweltrisiken sind die Wahrscheinlichkeiten für das Eintreten konkreter, durch Auswirkungen beschriebener Gefahren. Um Risiken auszuschließen werden allgemeingültige Ziel- und Grenzwerte der Substanzkonzentrationen im Wasser für Gewässersysteme einheitlich festgelegt. Beispiele für Ziel und Grenzwerte sind die Richtlinien für Gewässergüte. Aufgrund spezieller lokaler Ansprüche (Schutzziele) kann zusätzlich räumlich begrenzt eine Anpassung bzw. Verschärfung der Zielwerte erfolgen.

Die Überprüfung der Einhaltung gegebener Grenzwerte erfolgt bisher durch lokale Konzentrationsmessungen. Beispiele sind Gewässergütemonitoring und Trendmessprogramme der Bundesländer und der Internationalen Kommissionen zum Schutz des Rheins, deren Daten auch in dieser Arbeit zur Überprüfung von Modellergebnissen eingesetzt werden.

Dem Vorsorgegedanken folgend muss die Risikoabschätzung möglichst bereits vor dem Entstehen einer Gefahr durchgeführt werden. Das einer Substanz aufgrund ihrer Eigenschaften innewohnende Risiko für nachteilige Auswirkungen auf die Umwelt entwickelt sich zu einer akuten Gefahr, sobald ein wirkungsbezogener Schwellenwert (Konzentration) überschritten wird. Dieser Schwellenwert kann durch kurz- und langfristige Exposition auf einem bestimmten Konzentrationsniveau und durch Anreicherung überschritten werden, wobei letzteres im Grunde eine stetig ansteigende Exposition beschreibt. Exposition bezeichnet den Grad des Ausgesetztseins gegen eine äußere Wirkung (LANGENSCHIEDTS FREMDWÖRTERBUCH ONLINE), im Projektzusammenhang die Höhe, und damit Einwirkung der Substanzkonzentrationen im Wasser auf die belebte und somit zu Reaktionen fähige Umwelt. Die Anreicherung einer Substanz ist an Stoffsenken gebunden, während die bloße Exposition in allen Umweltmedien auftritt, in welche die Substanz gelangt. Besteht eine Exposition und damit die Möglichkeit der Überschreitung eines Schwellenwertes, ist ein Umweltrisiko vorhanden.

Umgesetzt wird die Risikoabschätzung schon bisher in dem sog. PEC/PNEC Konzept. Hierbei wird die vorhergesagte Umweltkonzentration PEC (predicted environmental concentration) dem Konzentrationsschwellenwert PNEC (predicted no effect concentration) der Substanz, unterhalb der keine Auswirkungen in der Umwelt zu erwarten sind, gegenübergestellt. Ist der Quotient PEC/PNEC kleiner eins, besteht kein Risiko. Während der PNEC durch Versuche ermittelt wird, muss der PEC durch Berechnungen bestimmt werden. Messwerte zu den Umweltkonzentrationen scheinen zwar auf den ersten Blick ein besseres, weil reales, Bild des Vorkommens einer Substanz in der Umwelt wiederzugeben, durch räumliche und zeitliche Variationen der Umgebungsbedingungen sind sie jedoch mit großen Unsicherheiten in Bezug auf die Vergleichbarkeit untereinander behaftet. Gemessene und berechnete Umweltkonzentrationen sollten sich in der Interpretation des Belastungszustandes allerdings gegenseitig ergänzen (vgl. EC 2003).

Nach der *Commission Directive 93/67/EEC* und *Commission Regulation No. 1488/94* muss für neue und alte prioritäre Substanzen eine Umweltrisikoaanalyse durchgeführt werden. Die aktuell gebräuchliche Methode der Belastungsanalyse für Substanzen in Gewässern beruht auf den Umsetzungsvorschlägen dieser Beschlüsse in den Technical

Guidance Documents (TGD) (EC 2003). Nach dem TGD wird die Verteilung von Substanzen auf die Kompartimente Wasser (Oberflächenwasser), Boden und Luft sowie die Exposition von Mensch und Ökosystemen gegen die Substanz berechnet. Dabei werden die Substanzeigenschaften und Umweltparameter berücksichtigt, die über Emission, Verteilung und Abbau zu einer regionalen Gleichgewichtsverteilung führen.

Wichtige Kennwerte für Belastungen der Fließgewässer mit Chemikalien sind nach TGD die regionale Hintergrundkonzentration (PEC_{regional}) und die lokale Konzentration (PEC_{local}). Der PEC_{regional} wird unter der einfachen Annahme eines Fließgleichgewichts aus dem Gesamtinput in das Umweltsystem errechnet. Die Substanzkonzentrationen ergeben sich aus den Verteilungskoeffizienten der jeweiligen Substanz zwischen den Umweltmedien einschließlich der belebten Natur (s.o.). Eingesetzt wird das Multimedia Modell „Simple Box“ in einer generischen Region. Diese hat standardmäßig eine Fläche von 40.000 km², wovon 3 % Wasserflächen sind. Die Bevölkerungszahl ist auf 20 Mio. festgelegt. Diese Parameter entsprechen einer typischen dicht besiedelten europäischen Region (BERDING ET AL. 2000; EC 1996b).

Der PEC_{local} wird für abwassergängige Substanzen auf Basis der gemittelten Betriebsdaten einer typischen Kläranlage berechnet. Die Emissionsmenge dieser Anlage wird für „consumer products“ (Gebrauch hauptsächlich im Haushalt) an der Einleitstelle um Faktor 10, welcher als mittlerer Wert für mitteleuropäische Verhältnisse gilt, verdünnt und der PEC_{regional} addiert. Da die tatsächlichen Verdünnungsraten an den Einleitstellen der Kläranlagen eine große zeitliche und räumliche Variabilität aufweisen, ist nach TGD bei einer Betrachtung spezifischer Anlagen eine Anpassung vorgesehen. Eine genaue Beschreibung und Analyse dieses Ansatzes und seiner Implementation in das Modellsystem EUSES findet sich in BERDING, SCHWARTZ ET AL. (2000).

Vorteil des generischen Modellansatzes ist, dass mit relativ geringem Aufwand Prognosen zu Substanzkonzentrationen in der Umwelt berechnet werden können (vgl. BEULSHAUSEN 2003; EMEA 2001). Da für die bestimmenden Umweltparameter bereits Standardwerte mitgeliefert werden, entfällt eine aufwändige Datenrecherche. Als externe Parameter müssen die physico-chemischen Daten der Substanz, sowie deren Verbrauchsmengen bekannt sein, die nach der EG (2001) zumindest in Zukunft vorliegen sollen.

Als Nachteil des generischen Modellansatzes ist die fehlende standortbezogene Vergleichbarkeit mit real gemessenen Werten offensichtlich. Die generischen Systemannahmen verhindern einen direkten Vergleich mit Messwerten, weil sich die Umgebungsbedingungen der Messstationen mehr oder weniger stark von den Modellparametern unterscheiden. Aus diesem Grund werden die Ergebnisse der generischen

Modellierung mit einzugsgebietweit statistisch aufbereiteten Messwerten verglichen. Die Messwerte unterliegen an den jeweiligen Stationen jedoch zusätzlich einer lokalspezifischen Variabilität, die zwischen den einzelnen Stationen nicht zwingend in einem Zusammenhang stehen muss. Diese Variabilität zeigt auf, dass eine einzugsgebietweite statistische Aufbereitung mit Problemen verbunden ist.

Den generischen Modellen gegenüber steht der in GREAT-ER verfolgte Ansatz der georeferenzierten Modellierung, in dem ein enger Bezug zu den realen Zuständen in der betrachteten Umwelt hergestellt wird. Hierbei werden Parameter, welche die Exposition gegen Chemikalien beeinflussen in ihren tatsächlichen Ausprägungen berücksichtigt. Die Variabilität dieser Parameter im Raum wird über eine georeferenzierte Erfassung berücksichtigt. In der modellhaften Abbildung der realen Welt wird eine Beziehung zwischen Zustand und Lage der Systemglieder hergestellt. Der „einfache“ generische Ansatz mit gemittelten Standardwerten wird ersetzt durch eine Variabilität der Parameter in Abhängigkeit zur Lage des betrachteten Punktes im Raum. Anders ausgedrückt wird die einheitliche generische Umwelt ersetzt durch eine endliche Anzahl kleiner Ausschnitte des betrachteten Raumes, die jeweils spezifisch parametrisiert sind, in einem definierten räumlichen Beziehungsgeflecht zueinander stehen und zwischen denen ein bekannter Stofffluss stattfindet.

Das Modellsystem GREAT-ER verknüpft verschiedene Einzelmodelle unter Berücksichtigung der Raumbezüge zwischen den betrachteten Teilgliedern. Verknüpft sind ein Kanal-, ein Kläranlagen- und ein Flussmodell. Erreicht wird dies durch das Aufsetzen der sog. ‚chemical fate models‘ auf ein geographisches Informationssystem (GIS), welches die Lagedaten der Entitäten speichert und für die Berechnungen und Ergebnisauswertung zur Verfügung stellt. Die bestimmenden Teilglieder für die Konzentration von ‚down-the-drain‘ Chemikalien in Gewässern werden in GREAT-ER auf Basis geographischer Koordinaten erfasst, in Lagebeziehung zueinander gesetzt und anhand der realen Parameter kalibriert. Auf der Emissionsseite sind dies die Lage und Freisetzungsmenge der Emittenten, wobei die Quantifizierung der Verbrauchsmengen dem Modell vorgeschaltet ist. Auf der Expositionsseite ist die Gewässerstruktur als Ausdruck der Eigenschaften und räumlichen Anordnung bestimmend.

Hervorzuheben ist, dass GREAT-ER auf einem stochastischen Ansatz beruht. Verschiedene Eingangsparameter können oder müssen in Form von Häufigkeitsverteilungen in das Modellsystem eingegeben werden. Simulationen werden dann nicht nur einmal durchgerechnet, sondern es wird eine Anzahl von ‚Monte-Carlo shots‘ festgelegt. Die Simulation wird für das gesamte Einzugsgebiet entsprechend der festgelegten Anzahl der ‚Monte-Carlo shots‘ wiederholt und dabei entsprechend der gegebenen

Wahrscheinlichkeit variierende Konstellationen der Umgebungsparameter benutzt. Die Ergebnismenge wird statistisch ausgewertet, wodurch sich eine Wahrscheinlichkeitsverteilung für die auftretenden Substanzkonzentrationen in den Gewässern ergeben. Technische Details des GREAT-ER Modellsystems und eine genauere Beschreibung der Simulationsverfahren finden sich unter anderem in BOEIJE (1999), WAGNER & KOORMANN (1999), ECETOC (1999) und WAGNER (2001).

1.3 Fragestellung

Messungen von Gewässerbelastungen (Monitoring) liefern genaue Daten zu Substanzkonzentrationen an den Messstellen zum jeweiligen Messzeitpunkt. Dieses „einfache“ Instrument zur Kontrolle der Gewässerbelastung gibt letztlich summiert das Ergebnis der Einflussgrößen flussaufwärts eines Messpunktes wieder, ohne jedoch eine Erklärung für das Entstehen der Konzentrationsverhältnisse zu bieten. Ein vorsorgender Schutz durch Reglementierung von Immissionen ist durch Messungen nicht möglich. Messungen sind zudem, nicht zuletzt aus finanziellen Gründen, oft auf die voraussichtlichen Belastungsschwerpunkte begrenzt, die oft genug nicht vollständig erfasst werden. Es verbleiben deshalb immer räumliche und normalerweise auch zeitliche Informationslücken. Messwerte bieten weder räumlich noch zeitlich übertragbare Informationen zum genauen Belastungszustand eines Einzugsgebietes.

Durch die Vereinheitlichung der Umgebungsbedingungen liefern einfach einsetzbare generische Modellansätze auf regionaler Betrachtungsebene ein stark generalisiertes Bild der voraussichtlichen Substanzkonzentrationen in den Gewässern. Die Ergebnisse geben ein statistisch gemittelt Bild der tatsächlichen räumlichen Variationen der bestimmenden Umgebungsparameter wieder, wodurch Extremsituationen aus der Betrachtung weitgehend ausgeklammert werden. Ein direkter Vergleich und damit eine Bestätigung der Modellergebnisse mit Messwerten kann nicht erfolgen. Ein Modell basiert auf den zugrundeliegenden Systemzusammenhängen welche letztlich zu den Substanzkonzentrationen führen und liefert damit einen Erklärungsansatz.

Um „auf der sicheren Seite“ zu stehen, werden in generischen Modellannahmen meist hohe Sicherheitsfaktoren berücksichtigt. Hierzu wirft FRIMMEL (2000) die Frage auf, ob diese konservativen Konzepte den Anforderungen eines modernen Industriestaats noch gerecht würden. Die übliche Berechnung von ‚worst case‘ Annahmen führt zu einem hohen Sicherheitsbereich, um auf diese Weise alle Eventualitäten – z.B. lokal oder saisonal schlechte Verdünnungsverhältnisse oder außergewöhnlich hohe Emissionsraten – mit abzudecken. Der berechnete Konzentrationswert wird dann an vielen Punkten in der Realität niemals erreicht. Wird die generische PEC-Berechnung dagegen ohne Berücksichtigung von Sicherheitsfaktoren durchgeführt, kommt es mit hoher

Wahrscheinlichkeit an vielen unbekanntem Betrachtungspunkten (Gewässerabschnitten) zu Überschreitungen in unbekannter Höhe. In EG (2001) werden in der Argumentation für eine neue, angepasste Chemikalienpolitik auch wirtschaftliche Gründe angeführt. Für die Risikobewertung von Substanzen wird eine Abschätzung der Exposition in Abhängigkeit von deren wirklicher Verwendung und inhärenten Eigenschaften in der realen Welt verlangt (vgl.a. FRIMMEL 2000).

Die realen Substanzkonzentrationen liegen begründet in einer ortsspezifischen (Lage zu den Immissionsquellen, Verdünnung) und einer substanzspezifischen (Verhalten in der Umwelt) Komponente. Die Berücksichtigung beider Einflüsse in georeferenzierten Modellen wie GREAT-ER müsste demnach zu einer Verbesserung der bisher verwendeten Ansätze zur Expositionsanalyse führen.

Die grundlegende Frage dieser Arbeit ist, welche Möglichkeiten und Vorteile die georeferenzierte Expositionsanalyse, wie sie mit dem Modellsystem GREAT-ER ermöglicht wird, im Vergleich oder in Kombination mit den anderen Ansätzen bietet.

Um diese Frage zu beantworten, wird anhand des Modellsystems GREAT-ER für verschiedene Substanzen untersucht, ob durch georeferenzierte Simulationen, ausgehend von unterschiedlichen Daten zu Emission und Substanzverhalten, die an einzelnen Monitoring-Stationen gemessenen Konzentrationen erklärt werden können. Durch den Vergleich von georeferenzierten Modellergebnissen mit Messwerten und generischen Berechnungsergebnissen werden die Vor- und Nachteile beider Vorgehensweisen aufgezeigt. Dies geschieht auch im Hinblick auf die bereits angedeuteten Fragen, ob die aus den existierenden Monitoringprogrammen vorhandenen Daten für eine Überwachung der Gewässer hinsichtlich der anthropogenen Belastungen für sich alleine ausreichend sind, oder ob durch Modellierung eine verbesserte Analyse erstellt werden kann. In dieser Arbeit wird das Modell GREAT-ER (Georeferenced Regional Exposure Assessment Tool for European Rivers) anhand vorhandener Informationen kalibriert und angewendet.

2 Datengrundlagen und Abschätzungsmethoden

Die Parametrisierung eines georeferenzierten Modellsystems beinhaltet einen räumlichen und einen stofflichen Teil. Der räumliche Teil umfasst die genaue Lageerfassung aller beteiligten Systemglieder und die Kennzeichnung der räumlichen Beziehungen dieser Systemglieder zueinander (Entfernungen, Abfolge in der Baumstruktur der Gewässer). Im stofflichen Teil werden die Einflüsse der verschiedenen Systemglieder und ihrer Raumbeziehungen auf den Stoffhaushalt im betrachteten Gesamtsystem erfasst. Der stoffliche Teil gliedert sich in die Teilbereiche Input (Emissionen), Transport und Output (Abbau, Elimination).

In diesem und dem folgenden Abschnitt der Arbeit wird diese Parametrisierung durchgeführt, in Abschnitt 4 werden die Ergebnisse verschiedenen Anwendungsstudien vorgestellt und diskutiert. In Abschnitt 5 erfolgt eine zusammenfassende Diskussion der Arbeitsergebnisse. Abschnitt 6 geht auf die allgemeine Bedeutung der Ergebnisse im Hinblick auf Kontrolle und Management der Gewässer im Schnittpunkt der verschiedenen Nutzungsansprüche ein.

Die Lageerfassung der beteiligten Systemglieder erscheint auf den ersten Blick problemlos. Doch in Abhängigkeit vom Betrachtungsmaßstab tauchen auch hier mehr oder weniger große Schwierigkeiten auf. Das Gewässernetz als solches wird zumeist hinreichend genau in vorhandenem Kartenmaterial wiedergegeben. Allerdings führt das Digitalisieren analoger Karten zu Generalisierungsfehlern, insgesamt ist die zu erwartende "Verzerrung" des Modellsystems hier in Anbetracht des Bearbeitungsmaßstabs jedoch gering. Größere Probleme ergeben sich bei der punktgenauen Erfassung von Emissionsquellen in das Gewässernetz. Für Abwasseranlagen (Kläranlagen, Direkteinleiter) existieren im Normalfall Angaben in Flusskilometern der Einleitstelle. Diese sind aber nur exakt verwendbar, wenn die Abbildung des Gewässernetzes im Modellsystem eine entsprechend hohe Genauigkeit aufweist. Generalisierungen und Digitalisierungsfehler verändern die Kilometrierung der Abbildung insgesamt und zudem noch ungleichmäßig. Entsprechend verlangt die Übernahme der Emissionsquellen in das Modellsystem eine Nachbearbeitung.

Die Kalibrierung eines Flusseinzugsgebiets für das Modellsystem GREAT-ER erfordert in verschiedenen Bereichen raumspezifische und objektbezogene Daten. Notwendig sind sowohl Daten zu den Emittenten als auch zur Ausprägung der Oberflächengewässer hinsichtlich der hydrologischen und morphologischen Verhältnisse. Eine detaillierte Beschreibung der in GREAT-ER verwendeten Daten findet sich z.B. in WAGNER & KOORMANN (1999) und ECETOC (1999). Weiterhin werden zum Vergleich der Modellergebnisse mit den realen Zuständen Messwerte der Gewässerkonzentrationen

für die berechneten Substanzen benötigt. Alle notwendigen Daten liegen für die beiden Einzugsgebiete in unterschiedlicher Dichte und Qualität vor.

2.1 Datengeber

Die wichtigsten Datengeber waren:

- Ministerium für Umwelt und Naturschutz, Landwirtschaft und Verbraucherschutz Nordrhein Westfalen (MUNLV-NRW)
- Landesumweltamt Nordrhein Westfalen (LUA-NRW) einschließlich der untergeordneten staatlichen Umweltämter (STUÄ)
- Umweltbundesamt (UBA)
- Ruhrverband, Essen
- Erftverband, Bergheim
- Wupperverband
- Aggerverband
- Bergisch Rheinischer Wasserverband (BRW)
- Bundesanstalt für Gewässerkunde (BFG)

2.2 Einzugsgebiet

Das Einzugsgebiet des Rheins in Nordrhein-Westfalen ist zwischen den Pegeln Bad Honnef und Bimmen / Lobith insgesamt als GREAT-ER-Catchment aufbereitet worden. Im Rahmen der Bearbeitung wurde das große Gebiet in Teil-Einzugsgebiete differenziert. Durch die Abgrenzung kleinerer Gebietseinheiten erreicht die Parametrisierung der Abflussmengen durch Übertragung der hydrologischen Kennwerte eine höhere Genauigkeit (siehe Abschnitt 2.4). Diese Teileinzugsgebiete des Rheins sind weiterhin für eigenständig für Simulationen verfügbar, wurden aber auch zusammengeführt um mit einer einzigen Simulation auch Berechnungen für das gesamte Untersuchungsgebiet durchführen zu können. Die Verwendung eigenständiger Teilgebiete ist sinnvoll, um bei lokal begrenzten Aufgabestellungen die zu verarbeitenden Datenmengen und Rechenzeiten für die Simulationen zu verringern.

Die Abbildungen 1 und 2 einen Überblick zur Lage, Größe und räumlichen Struktur des in GREAT-ER integrierten Teileinzugsgebiet des Rheins.

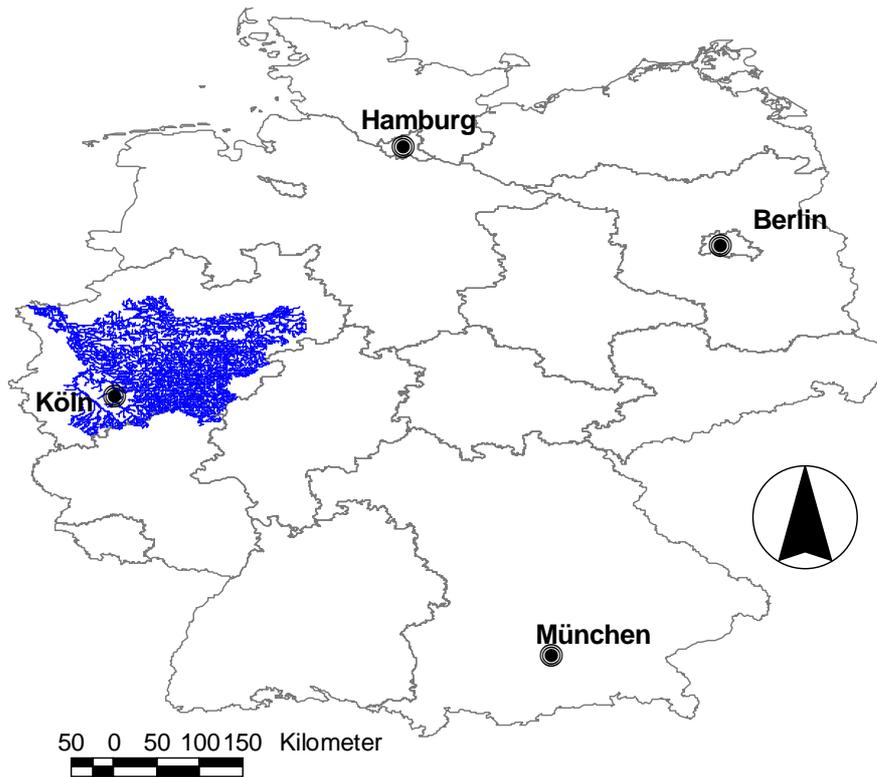


Abbildung 1: Lage und Ausdehnung des Untersuchungsgebiets in Deutschland

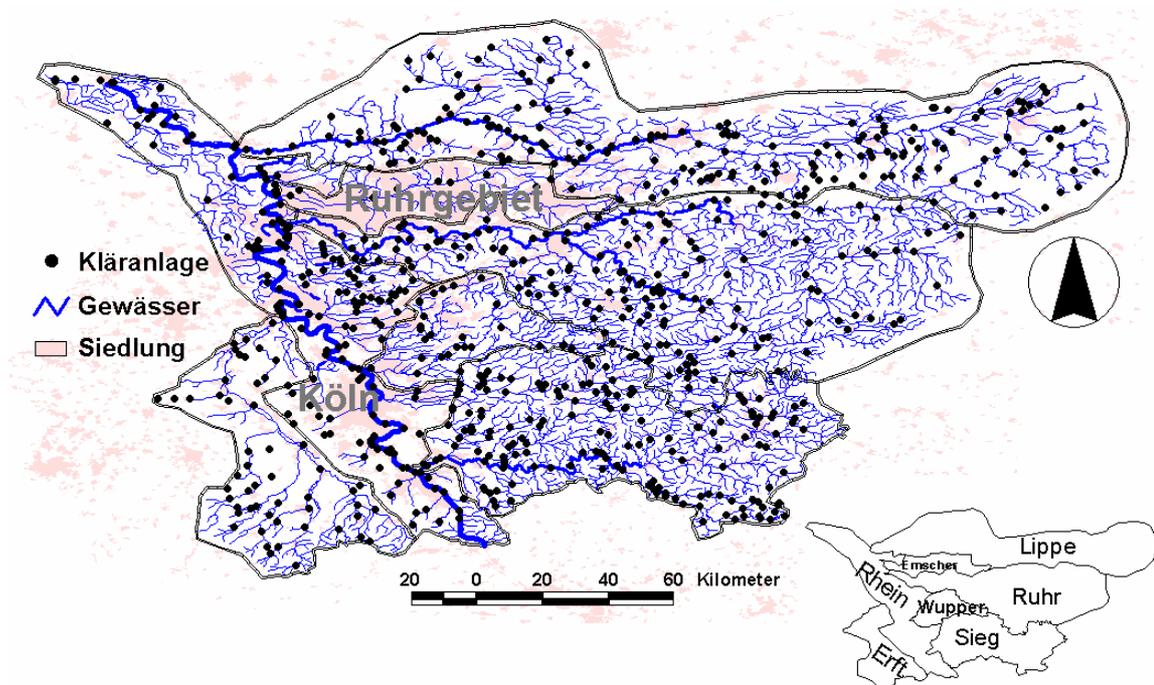


Abbildung 2: Gewässernetz und Kläranlagen im bearbeiteten Gebiet

Das Untersuchungsgebiet wurde bei der Bearbeitung in die Teileinzugsgebiete Ruhr, Lippe, Erft, Sieg, Wupper und Rhein untergliedert. Die Emscher konnte aufgrund der

Datenlage und der starken anthropogenen Überprägung nicht mit hoher Genauigkeit parametrisiert werden. Da nur ein kleiner Teil des gesamten Rheineinzugsgebiets kalibriert wurde und es schwierig ist, unter variablen Umgebungsparametern an einer Bilanzmessstelle Startkonzentrationen „künstlich“ zu generieren, können für den Hauptlauf des Rheins keine aussagekräftigen Simulationsergebnisse berechnet werden. Zudem tragen die Gesamtabflüsse im Untersuchungsgebiet nur einen Bruchteil zum Abfluss des Rheins bei. Aus diesem Grund beziehen sich die Ergebnisbetrachtungen in dieser Arbeit jeweils auf die Einzugsgebiete der insgesamt kalibrierten Nebenflüsse. Insgesamt sind für das Rheingebiet 10.850 km Gewässer im Modellsystem integriert. Die Größe des bearbeiteten Einzugsgebiets beträgt rund 18.800 km².

2.3 Digitales Gewässernetz

Das digitale Gewässernetz wurde auf der Grundlage des vom Umweltbundesamt zur Verfügung gestellten „feinen Gewässernetzes der Bundesrepublik Deutschland“ (Gewässer-GIS Deutschland, Umweltbundesamt) aufbereitet. Dessen Detailgenauigkeit entspricht dem Maßstab 1 : 200.000. Das „feine Gewässernetz“ wurde dem ATKIS-DLM 250 vorgezogen, da dessen exakte topographische Abbildung Unterbrechungen der Gewässer z.B. bei Brücken oder Verrohrungen enthält, die nur mit großem Aufwand korrigiert werden könnten, um die notwendige geschlossene Struktur des Gewässersystems zu erhalten.

Das als Arc/Info[®]-Linien-Coverage vorliegende „feine Gewässernetz“ musste zur Verwendbarkeit in GREAT-ER ebenfalls überarbeitet werden. Für den Modellzweck überflüssige Gewässerstrukturen (z.B. Entwässerungsgräben) wurden entfernt, die Digitalisierrichtungen den Fließrichtungen angeglichen sowie Aufspaltungen und Zusammenflüsse korrigiert, um die baumartige Struktur eines gerichteten Graphen herzustellen. Diese Arbeiten wurden mittels der geographischen Informationssysteme Arc/INFO 7.0[®]/ ArcView 3.1[®] (ESRI) mit einem Abgleich zu georeferenzierten Rasterdaten aus der „Amtlichen Topographischen Karte auf CD-ROM – Eine Serie der deutschen Landesvermessung“ (Landesvermessungsämter der Bundesländer (Hrsg.)) – in den Maßstäben 1 : 200.000 und 1 : 50.000 vorgenommen. Dies ermöglichte Lagekorrekturen und das Nachdigitalisieren fehlender Segmente. Des Weiteren wurden die z.T. mehr als 10 km Reallänge entsprechenden Linien-Features des Original-Coverages segmentiert, so dass diese im Modell in der Regel etwa 1-2 km lange Gewässerabschnitte darstellen.

2.4 Flussabschnittsdaten

2.4.1 Abflüsse

GREAT-ER benötigt als Grundlage eine Parametrisierung jedes Gewässerabschnitts mit den Kennwerten mittlerer Abfluss (MQ) und 5-Perzentil ($Q5$) (der im langjährigen Mittel an 5 % der Zeit unterschrittene Abfluss) für die Häufigkeitsverteilung der Abflussraten. Bei Bearbeitung der kleineren Untersuchungsgebiete der GREAT-ER Pilotvorhaben in Großbritannien (*Yorkshire River*) und Italien (*Lambro*) wurde zur Berechnung dieser Kennwerte die Software MicroLowFlows[®] (INSTITUTE OF HYDROLOGY, WALLINGFORD) eingesetzt (ECETOC 1999). Der Einsatz dieses, wie auch anderer prozessbasierter hydrologischer Modelle ist für die Einzugsgebiete dieser Studie nicht praktikabel, da z.T. hochaufgelöste, flächendeckende Daten zu Niederschlägen, Bodentypen und Geländehöhen benötigt werden. Bereits bei früheren Integrationen von Einzugsgebieten in GREAT-ER wurde ein empirisches Verfahren zur Übertragung von an Pegeln beobachteten Abflüssen auf das gesamte Flussnetz erfolgreich eingesetzt (SCHULZE 2001). Dieses wurde im Grundsatz in den hier bearbeiteten Einzugsgebieten ebenfalls angewendet. Für das Rheineinzugsgebiet wurde zudem noch eine Anpassung an lokale Abwassermengen durchgeführt.

Die Bestimmung der Abflussraten über eine aus vorhandenen Daten entwickelte Ausgleichsfunktion führt in jedem Fall zu einer Generalisierung von vielgestaltig ausgeprägten lokalen Wasserhaushaltssystemen. Je kleiner ein betrachtetes Einzugsgebiet ist, desto spezifischer ist das Beziehungsgeflecht, welches dem messbaren oberflächlichen Gebietsabfluss in Gerinnen zugrunde liegt bzw. diesen steuert. Bestimmend sind hier vor allem die absoluten Niederschlagsmengen pro Zeiteinheit, jedoch ist bei langfristiger Betrachtungsweise – wie es eine Abflussstatistik erforderlich macht – auch das Vermögen des Einzugsgebiets Wasser zu speichern und verzögert an die Oberflächengewässer abzugeben von Bedeutung.

Ein Indiz für Unterschiede in der Entwässerungsdynamik ist die Dichte des Gewässernetzes in Einzugsgebieten, welche die resultierende akkumulierte Gewässerslänge entscheidend beeinflusst. Limitierend für die Bildung der Teileinzugsgebiete zur Bestimmung einer Ausgleichsfunktion ist die Anzahl der vorhandenen Pegel, da für eine aussagekräftige Regression eine Mindestanzahl an Datensätzen eingehen muss. Aus diesem Grund stellen die zur Regression verwendeten Teileinzugsgebiete, jeweils gebildet aus Teilgebieten mit unterschiedlichen hydraulischen Eigenschaften, bereits eine Generalisierung abflusssteuernder Eigenschaften dar. Je weiter die hydraulischen Eigenschaften von Einzugsgebieten auf unterster Ebene, repräsentiert durch einzelne Pegel, von den gemittelten Eigenschaften des jeweiligen für die Regression gebildeten

Teileinzugsgebiets abweichen, desto größer wird an diesem Punkt die Abweichung zwischen den gemessenen und den über die Ausgleichsfunktion ermittelten Abflusswerten sein.

Im Folgenden werden verschiedene Varianten zur flächenhaften Übertragung der empirischen Abflussdaten auf ein gesamtes Flussnetz beschrieben.

2.4.1.1 Eingangsdaten

Für das Untersuchungsgebiet wurden an 192 Pegeln größtenteils langjährige Messreihen der Abflussmengen statistisch ausgewertet. Diese liegen auf im Normalfall auf Tagesbasis (teilweise auch höher oder geringer aufgelöst) vor. Lag für Pegel keine langjährige Messreihe vor, wurde auf das DGJ 1998 (Rheingebiet, Teil III) zurückgegriffen.

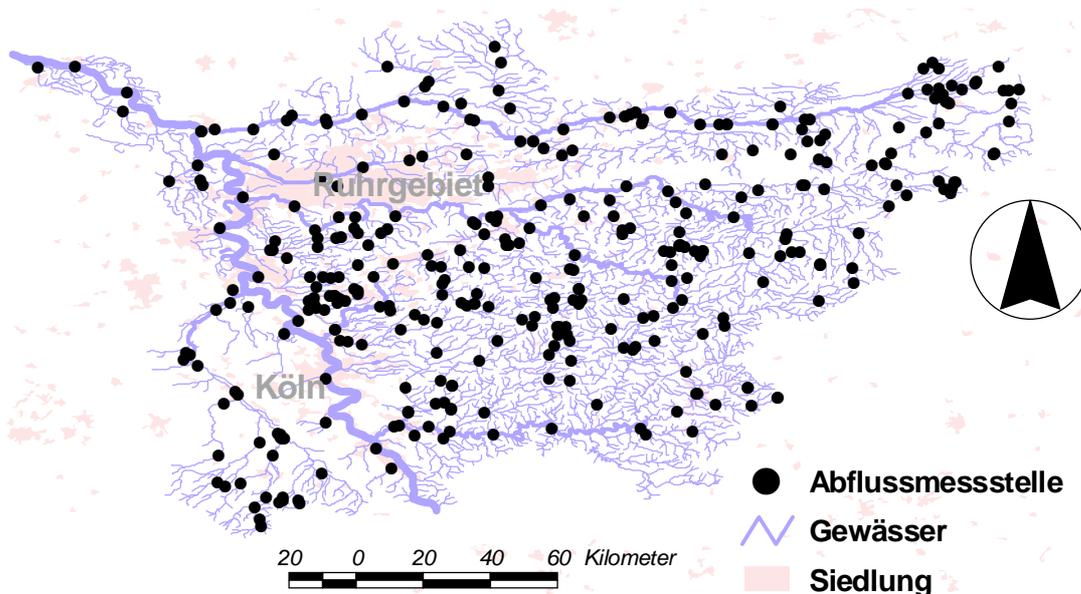


Abbildung 3: Abflussmessstellen im Untersuchungsgebiet

Abbildung 3 zeigt die Lage der vorhandenen Abflussmessstellen im Untersuchungsgebiet. Gut zu erkennen ist, dass für viele kleinere Nebengewässer keine Informationen zu den Abflussmengen vorhanden sind. Daneben gibt es lokale Häufungen von Messstellen.

Abflusskennwerte werden in der Hydrologie im Normalfall für Zeiträume über 30 Jahre bestimmt. Weil die Wasserführung der Oberflächengewässer in einem stark anthropogen überprägten Raum durch technische Aus- und Umbaumaßnahmen relativ kurzfristig tiefgreifend verändert werden kann, wurde die statistische Auswertung der Abflussmengen auf die Zeitspanne 1989 bis 1999 beschränkt.

2.4.1.2 Nichtlineare Regression über die akkumulierten Flusslängen

Die Übertragung der punktuellen Pegelmessungen in die „Fläche“, also auf alle Flussabschnitte, erfolgt gemäß einer u.a. bei DYCK (1980) beschriebenen Korrelation zwischen dem Abfluss in einem Gewässerabschnitt und der summierten Länge aller Gewässerläufe, die in diesen Abschnitt fließen:

Gleichung 1

$$Q_{reg}(SID) = A * Acc(SID)^B$$

Q_{reg} = Abfluss (ermittelt durch Regression)

Acc = akkumulierte Flusslänge aller den betreffenden Flussabschnitt speisenden Flussläufe

SID = betreffender Flussabschnitt (Stretch-ID)

A, B = Regressionsparameter

Die der Gleichung 1 zugrundeliegende Formel gilt strenggenommen nur für hinsichtlich der Bildung von Gerinneabfluss homogene Einzugsgebiete. Bei der Parametrisierung der Abflussmengen wurden separate Regressionen für die verschiedenen Teileinzugsgebiete durchgeführt, um diese Einschränkung soweit als möglich zu berücksichtigen.

In diesem Verfahren wird die Gewässernetzdichte des Einzugsgebiets mit dem Gebietsabfluss korreliert. Da die Gewässernetzdichte ursächlich durch geogene (Morphologie, Gestein und Substrat) und klimatische (Wasserbilanz) Einflüsse gesteuert wird, können kleinräumige Differenzen dieses Beziehungsgefüges innerhalb der Einzugsgebiete bestehen. Diese werden aufgrund der zur Gebietsgröße relativ geringen Zahl der Pegel auf Basis der definierten Teileinzugsgebiete (vgl. Abschnitt 2.2) generalisiert. Insgesamt führt dies nicht zu weitreichenden Abweichungen (siehe Abbildung 4).

2.4.1.3 Nichtlineare Regression unter Berücksichtigung der Abwassermengen am Pegel

Der gemessene Abfluss ist, vereinfacht gesehen, die Summe aller Zuflüsse in ein Gewässersystem oberhalb eines Beobachtungspunktes. Außer Acht gelassen werden hier Verdunstung, Versickerung und Entnahmen aus dem Wasserkörper. Die Wasserführung eines Gewässers unterhalb von Kläranlagenemissionen ist die Summe aus dem eingeleiteten Abwasser und den anderen Abflusskomponenten, wobei letztere hier als „natürlicher“ Abfluss zusammengefasst werden.

Gleichung 2

$$Q_{ges} = Q_{nat} + Q_{abw}$$

Q_{ges} = gesamter Abfluss [m³/s]

Q_{nat} = „natürlicher“ Abfluss [m³/s]

Q_{abw} = abwasserbürtiger Abfluss [m³/s]

Für den natürlichen Abfluss, dem Überschuss der Wasserbilanz eines Einzugsgebietes, gilt – in homogenen Gebieten – ein Zusammenhang zwischen Fläche und Abflussmenge. Dieser Zusammenhang wurde unter 2.4.1.2 dargelegt. Dagegen steht die Abwassermenge in den jeweiligen Gewässerabschnitten in keiner direkten Abhängigkeit zur Einzugsgebietsgröße.

Der tatsächliche, messbare Gebietsabfluss würde in Teileinzugsgebieten mit hohen Abwasseranteilen demnach stark von dem im Gesamtgebiet über die Fläche bzw. akkumulierte Gewässerlänge, als stetige Funktion ermittelten Durchfluss abweichen. In der Realität kommen Gewässer vor, deren Abfluss zu annähernd 100 % aus gereinigtem Abwasser besteht (HLFU 1998). Dies ist zumindest abschnittsweise häufig der Fall, wenn die Abflussspende oberhalb einer Kläranlage, durch ein kleines Einzugsgebiet, im Verhältnis zur Abwassermenge gering ausfällt.

Eine Differenzierung in die Anteile Abwasser und natürlicher Gebietsabfluss kann erfolgen, wenn die flussaufwärts eingeleitete Abwassermenge quantifizierbar ist. Die georeferenzierte Erfassung der Kläranlagen für die Kalibrierung der Einzugsgebiete für GREAT-ER bietet diese Möglichkeit. Unter Berücksichtigung der eingeleiteten Abwassermenge kann so eine lokale Anpassung der Abflussmengen an realistischere Bedingungen erfolgen.

Die mit der akkumulierten Gewässerlänge stetig ansteigenden Abflussmengen werden im Nahbereich der Einleitungen korrigiert. Auf diesem Wege ergeben sich lokal auch andere Werte für die spezifische und allgemeine Verdünnungssituation für Abwässer (siehe Abschnitt 2.7). Die Quantifizierung der Abwassermengen wird ebenfalls im Abschnitt 2.7 erläutert.

Bevor die Regression durchgeführt werden kann, müssen zunächst die Abflussmesswerte um den jeweiligen Abwasseranteil an den Pegeln bereinigt werden.

Gleichung 3

$$Q_{abw} = EW_{angeschl} * ABW_{EGW}$$

Q_{abw} = abwasserbürtiger Abfluss in Stretch [m^3/s]

$EW_{angeschl}$ = angeschlossene Einwohnerwerte []

ABW_{EGW} = Abwassermenge pro Einwohnergleichwert [m^3/s]

An allen bekannten Pegeln wurden die nach Gleichung 3 ermittelten Abwassermengen von den statistischen Kennwerten der Messungen MQ und $Q5$ abgezogen (Gleichung 4).

Gleichung 4

$$Q_{peg} = Q_{ges} - Q_{abw}$$

Q_{peg} = gemessener Abfluss [m³/s]

Q_{ges} = gesamter Abfluss [m³/s]

Q_{abw} = abwasserbürtiger Abfluss [m³/s]

Anschließend wurde die Regression mit SPSS[®] 10.0 (SPSS Inc. 1999) über die den natürlichen Gebietsabfluss repräsentierenden Werte (Q_{peg}) für die Teileinzugsgebiete des Rheins durchgeführt. Die ermittelten Regressionsparameter A und B wurden in Gleichung 5 eingesetzt. Im Unterschied zu Gleichung 1 wird also ein zusätzlicher Term angehängt, mit dem deterministisch eine statistisch ermittelte Abwassermenge an jeden Gewässerabschnitt addiert wird.

In Erweiterung zu Gleichung 1

Gleichung 5

$$Q_{reg}(SID) = A * Acc(SID)^B + Q_{abw}(SID)$$

Q_{reg} = Abfluss (ermittelt durch Regression) [m³/s]

Acc = akkumulierte Flusslänge aller den betreffenden Flussabschnitt speisenden Flussläufe [m]

SID = betreffender Flussabschnitt (Stretch-ID) []

A, B = Regressionsparameter []

Q_{abw} = abwasserbürtiger Abfluss [m³/s]

Die nichtlineare Regression wurde mit der Software SPSS[®] (Version 10.0, SPSS Inc. 1999) für jedes Teil-Einzugsgebiet gesondert durchgeführt.

Tabelle 1: Regressionsparameter für die Abflussberechnung in den Teileinzugsgebieten

Einzugsgebiet	mittlerer Abfluss (MQ)		5-Perzentil (Q5)	
	A	B	A	B
Erft	0,00000000	2,0808	0,00000000	2,6027
Lippe	0,00005384	0,9324	0,00000149	1,1141
Rhein	0,00177912	0,5977	0,00025616	0,6784
Ruhr	0,00004443	0,9653	0,00001262	0,9626
Wupper	0,00000674	1,1407	0,00000071	1,2403
Sieg	0,00001493	1,0356	0,00000291	1,0096

Im Einzugsgebiet der Erft sind die hier dargestellten Regressionsparameter nur unter Vorbehalt gültig, da das Abflussregime vielfältig anthropogen beeinflusst wird. Durch

Grundwasserabsenkungen einerseits und Sumpfungswassereinleitungen andererseits, ist es im angestrebten Bearbeitungsmaßstab nicht möglich, eine genaue Regression durchzuführen.

Die folgenden Diagramme stellen für das Projektgebiet jeweils die gemessenen statistischen Kennwerte der Abflusshäufigkeiten (MQ und $Q5$) den über die Regressionsformeln bestimmten Werten gegenüber. Es wurden die Gleichung 1 und zusätzlich die Gleichung 5 für die Regression eingesetzt. Die Diagramme stellen beide die Werte über $100 \text{ m}^3/\text{s}$ nicht dar. Oberhalb dieses Wertes sind die Abweichungen zwischen gemessenen und über die Regressionsformeln bestimmten Werten durchweg sehr gering.

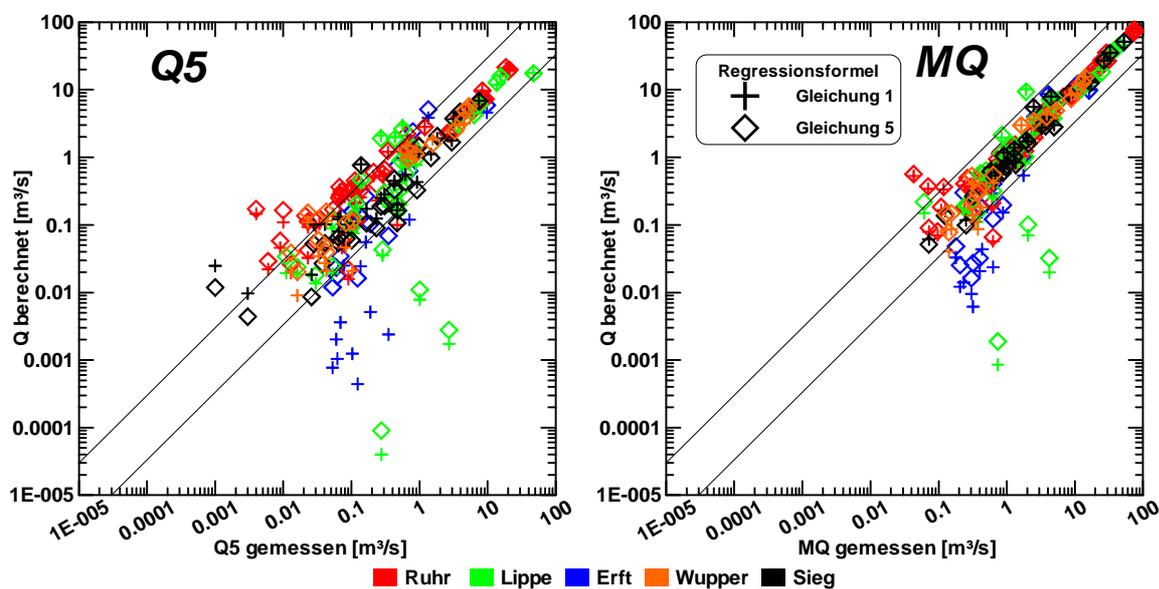


Abbildung 4: Messwerte vs. Abschätzungen der Abflusskennwerte $Q5$ und MQ im Rheingebiet (Legende gilt für beide Teilgrafiken)

In Abbildung 4 sind die Ergebnisse beider Regressionsverfahren für das Rheingebiet dargestellt. Die Kreuze repräsentieren die Ergebnisse nach Gleichung 1, die Rauten die Ergebnisse nach Gleichung 5. Besonders an den Pegeln mit den größten Abweichungen, vor allem bei $Q5$ Werten an der Erft, sind deutliche Verbesserungen der abgeschätzten Abflussmengen durch die Anwendung von Gleichung 5 zu erkennen.

Die Korrelationskoeffizienten liegen im Rheingebiet nach dem herkömmlichen Verfahren bei 99,27 % (MQ) und 89,32 % ($Q5$), unter Berücksichtigung der Abwassermengen (Abschnitt 2.4.1.3) bei 99,24 % (MQ) und 89,07 % ($Q5$).

Allgemein sind die Abweichungen beim $Q5$ höher als bei den mittleren Abflüssen. Der mittlere Abfluss ist das Ergebnis aller abflussbeeinflussenden Prozesse im Jahresmittel,

mit einer starken Gewichtung auf die raum-zeitliche Niederschlagsverteilung. Alle Einflussgrößen für die Wasserhaushaltsdynamik eines Einzugsgebietes werden hier gemittelt. Dagegen ist der Q_5 als Niedrigwasserabfluss sehr stark von endogenen, einzugsgebietspezifischen Größen – z.B. dem Speichervolumen von Gestein und Boden sowie der spezifischen Entwässerungsdynamik – bestimmt. Der direkte Einfluss des Niederschlags als externe Größe ist für den Q_5 vernachlässigenswert klein.

Die Übereinstimmung von Mess- und Regressionswerten ist zwischen den einzelnen Pegeln und beim Rheingebiet unterhalb der Teileinzugsgebiete unterschiedlich. Besonders in den Einzugsgebieten der Erft (s.o.) und zum Teil auch der Lippe zeigen sich höhere Abweichungen. Bei der Erft ist dies in erster Linie auf die besonderen Einflüsse der Tagebaugebiete zurückzuführen. Karstgebiete im Oberlauf der Pader (Lippeinzugsgebiet) führen ebenso zu schwer fassbaren hydrologischen Verhältnissen. Unterhalb von etwa $10 \text{ m}^3/\text{s}$ nehmen die Abweichungen zwischen Prognose und Messwert, insbesondere des Q_5 , stark zu.

Die Ergebnisse zeigen, dass insgesamt die Abschätzung der kleineren Abflüsse noch verbesserungsbedürftig ist. Gerade in kleinen Gewässern bestehen oft schlechte Verdünnungssituationen und somit können dort hohe Stoffkonzentrationen erwartet werden.

2.4.2 Fließgeschwindigkeiten und Wassertiefen

Für diejenigen Stoffe, die eine nennenswerte Abbaurate im Gewässer aufweisen, ist eine möglichst realitätsnahe Abbildung von Fließgeschwindigkeiten und Flussabschnittslängen, bei photolytischem Abbau und Volatilisierung auch der Wassertiefen anzustreben. Zur Parametrisierung der einzelnen Flussabschnitte in GREAT-ER werden wie beim Abfluss Kennwerte der Häufigkeitsverteilungen, Mittelwerte (v_{Mean} bzw. d_{Mean}) und 5-Perzentile (v_5 bzw. d_5), herangezogen.

Zur Ermittlung von Wasserstands-Abfluss-Beziehungen werden an einigen Wasserstandspegeln, den Abflussmessstellen, in regelmäßigen Abständen von den Betreibern Fließgeschwindigkeiten und Querschnittsprofile gemessen. Die Eignung dieser Daten für eine Übertragung der Fließgeschwindigkeiten auf das Gewässernetz ist fraglich, da Abflussmessstellen häufig in für natürliche Bedingungen nicht repräsentativen Flussabschnitten, sondern beispielsweise in Messwehren oder „Venturi-Kanälen“ vorgenommen werden. Zweck der Messungen ist ausschließlich die abfließenden Wassermengen zu quantifizieren. Für die Nebenflüsse des Rheins stehen an einigen Pegeln Messreihen zur Verfügung.

2.4.2.1 Abschätzung der Parameter aus den Abflüssen nach Regressionsformel

Für die Abschätzung der Fließgeschwindigkeiten und Tiefen wurden für das gesamte Flussnetz die in WAGNER & KOORMANN (1999) beschriebenen empirischen Formeln genutzt. Für beide Parameter wird eine Korrelation mit dem Abfluss angenommen.

Die Fließgeschwindigkeit bestimmt als Grundlage des advektiven Transports die Aufenthaltszeit der Substanz (-menge) in den jeweiligen Flussabschnitten. Damit stellt sie das Bindeglied zwischen der räumlichen Struktur des Gewässernetzes in Form der Reisezeit zwischen zwei Punkten, und dem substanzspezifischen Verhalten, genauer den zeitbezogenen Eliminationsraten, dar.

Fließgeschwindigkeiten:

Gleichung 6

$$v_{Mean} = A * MQ^B$$

Gleichung 7

$$v_5 = A * MQ^B * \left(\frac{Q_5}{MQ} \right)^C$$

v_{Mean} = mittlere Fließgeschwindigkeit [m/s]

v_5 = 5-Perzentil der Fließgeschwindigkeit [m/s]

A, B, C = Regressionsparameter []

MQ = mittlerer Abfluss [m³/s]

Q_5 = 5-Perzentil des Abflusses [m³/s]

Wobei die in den Pilotgebieten ermittelten Regressionsparameter $A = 0,261$; $B = 0,283$ und $C = 0,495$ eingesetzt wurden.

Die Tiefe beeinflusst die Elimination durch Photolyse und Volatilisierung (siehe Abschnitt 3.5 und 3.4). Für diesen Parameter wird eine Formel nach SIMONS & ALBERTSON (1960) genutzt, die für Gerinne in Alluvien entwickelt wurde.

Tiefe:

Gleichung 8

$$r = 0,57 * e^{0,36 * LN(Q)}$$

Gleichung 9

$$d = (r > 2,13 ? 0,610 + 0,93 * r : 1,21 * r)$$

d = Wassertiefe [m]

Q = Abflüsse [m³/s]

Dieses Verfahren hatte sich bereits bei der Integration der kleineren Pilotgebiete in GREAT-ER bewährt. Eine gebietspezifische Anpassung der Regressionsparameter an die bearbeiteten Gebiete wäre wünschenswert, konnte aber auf Basis der bestehenden Datenlage bisher nicht realisiert werden.

Die Größe und Heterogenität der hier bearbeiteten Einzugsgebiete verhindert, zusammen mit der geringen die Menge an Datensätzen als auch deren „Naturferne“, eine Anpassung der Regressionsparameter an die gebietsspezifischen Zustände. Für das Einzugsgebiet des Rheins wurden die verfügbaren Daten zu den Fließgeschwindigkeiten untersucht. Im Ergebnis zeigt sich mit den im ‚GREAT-ER final processing‘ gelieferten Regressionsparametern größtenteils eine Unterschätzung der Fließgeschwindigkeiten gegenüber den aus den Messreihen hervorgehenden Abfluss-Geschwindigkeits-Kurven.

2.4.3 Seen

Die unter 2.4.1.2 beschriebene Abschätzung der Fließgeschwindigkeiten und Tiefen allein mit Hilfe des im Abschnitt gegebenen Abflusses Q ist für durchflossene Seen nicht praktikabel. Von BOEIJE (1999) wird daher vorgeschlagen, die für den Abbau relevante Aufenthaltsdauer T von Stoffen in als Seen gekennzeichneten Flussabschnitten mit gegebenem Volumen V gemäß der Formel

Gleichung 10

$$T = V/Q$$

zu berechnen.

Die hydraulischen Eigenschaften von natürlichen und künstlichen Seen sind in der Realität sehr komplex. Gleichung 10 setzt einen vollständigen Austausch des Wasserkörpers in Abhängigkeit vom Zustrom, und damit eine maximale Aufenthaltszeit, voraus. Dies ist in der Realität, besonders in tiefen Seen, nicht gegeben. Vielmehr entsteht dort oft eine stabile temperaturabhängige Schichtung des Wasserkörpers. Durch diese Schichtung wird tatsächlich nur ein Teil des Wassers ausgetauscht, wodurch sich die Aufenthaltszeit des zufließenden Wassers verkürzt.

Da keine Daten zu den Austauschraten der Seen vorliegen, mussten diese für die Kalibrierung abgeschätzt werden. In Abhängigkeit von der Größe des jeweiligen Sees wurde eine effektive Austauschrate von 50 bis 10 % des Wassers angenommen. Dies wurde im Modell über die Fließgeschwindigkeiten in den entsprechenden Flussabschnitten berücksichtigt.

Aufgrund der Vielzahl von Seen in den Einzugsgebieten konnte eine entsprechende Zuordnung der Stillgewässer und eine dem obigen Ansatz folgende Parametrisierung nur für die wichtigsten Seen vorgenommen werden. Hauptkriterium ist die Abwasserbelastung, d.h. die Summe der oberhalb der Seen angeschlossenen Einwohner. Im Untersuchungsgebiet sind hier besonders die verschiedenen Stauseen entlang der Ruhr hervorzuheben. Weitere sehr große Seen wurden auch bei vergleichsweise geringer Abwasserbelastung berücksichtigt; so z.B. die zahlreichen Talsperren im Oberlauf von

Ruhr-, Wupper- und Siegzulüssen. Eine Auflistung der berücksichtigten Seen und Talsperren gibt Tabelle 2.

Tabelle 2: Seen im nordrhein-westfälischen Rheineinzugsgebiet.

Name	Stauinhalt (10 ⁶ m ³)	Name	Stauinhalt (10 ⁶ m ³)
Biggetalsperre	171,7	Brettenbachtalsperre	7,8
Moehnetalsperre	134,5	Neyetalsperre	6
Grosse Dhuentalsperre	81	Hengsteysee	3,3
Sorpesee	70,4	Harkortsee	3,1
Wahnbachtalsperre	40,9	Kemnader See	3
Hennese	38,4	Sengbachtalsperre	2,78
Versetalsperre	32,8	Lingesetalsperre	2,6
Wiehltalsperre	31,5	Gloertalsperre	2,1
Wuppertalsperre	25,6	AhauserStausee	2,09
Bevertalsperre	23,7	Hespertalsperre	2,05
Halterner Stausee	20,5	Fuerwiggetalsperre	1,67
Aabach Talsperre	19,5	Kettwiger See	1,4
Aggertalsperre	19,3	Jubachtalsperre	0,98
Kerspetalsperre	15,5	FuelbeckerTalsperre	0,7
Obernautalsperre	14,9	Heilenbecker	0,45
Ennepetalsperre	12,6	Panzertalsperre	0,27
Hullerner Stausee	11	Unterherbringhauser Talsperre	0,18
Baldeneysee	8,3	Ronsdorfer Talsperre	0,01418
Genke Talsperre	8,2		

Informationsquellen zu den Seenvolumina waren z.B. statistische Landesämter, das Umweltbundesamt, Landesämter für Umwelt und Bewirtschaftungsverbände sowie Internetquellen, z.B. Wassersportverbände. Die für die Intensität einiger Eliminationsprozesse grundlegenden Gewässertiefen wurden entweder aus den genannten Quellen entnommen oder über Volumina und Flächen berechnet.

2.4.4 Flussabschnittslängen

Die Längen der Flussabschnitte sind ein weiterer für den Abbau im Flusssystem relevanter Parameter. Sie wurden ausschließlich mit Standard-GIS-Methoden aus dem genutzten „Feinen Gewässernetz“ (UBA) berechnet. Die Abweichungen dieser berechneten von den realen Längen sinken mit der Geradlinigkeit und Digitalisiergenauigkeit der Geodaten.

Für die Nebenflüsse des Rheins wurde die Längentreue der Abbildung durch einen Vergleich der im Statistischen Jahrbuch Nordrhein-Westfalen 2001 (LDS 2001) angegebenen Gesamtlängen für die Nebenflüsse mit den Gesamtlängen der Modellflüsse überprüft. Hier ergeben sich auf die Gesamtlänge bezogen durchweg geringe Unterschätzungen der Länge von 2 bis 3 %.

2.5 Einleiter

Für das Untersuchungsgebiet liegen sowohl Daten vom LUA-NRW als auch Angaben einzelner Wasserverbände als Betreiber für Kläranlagen ab etwa 20 Einwohnerwerten vor.

Minimal notwendige Angaben für die Integration der Kläranlagen in GREAT-ER sind:

- die Lagekoordinaten Anlagen und Einleitstellen,
- die angeschlossenen Einwohnerzahlen
- und die Verfahrenstypen.

Bei den Verfahrenstypen werden derzeit in GREAT-ER drei Effizienzklassen unterschieden, zwischen denen auch in der nachfolgenden Tabelle 3 differenziert wird: Anlagen mit Belebtschlammbecken (*AS* „activated sludge“) und Tropfkörper-Anlagen (*TF* „trickling filter“). Kommunale Kläranlagen mit ausschließlich mechanischer Behandlung kommen im Einzugsgebiet nicht vor.

Der vorhandene Auszug aus dem NIKLAS Kläranlagenkataster (LUA-NRW 1999) enthält für den weitaus größten Teil der Anlagen genaue Angaben zu den angewendeten Verfahren und angeschlossenen Einwohnern und Einwohnerwerten.

Problematisch bei der Parametrisierung der Kläranlagen ist die mittelfristige Variabilität der Auslastung und technischer Ausstattung. Teilweise wichen die vorliegenden Daten einzelner Kläranlagen hinsichtlich der Auslastung, aber auch des angewendeten Verfahrens voneinander ab. Um einen in sich konsistenten Datensatz zu erhalten, wurde in Nordrhein-Westfalen grundsätzlich auf einen Auszug des NIKLAS Kläranlagenkatasters für 1998 zurückgegriffen. Ein kleiner Teil des Siegeinzugsgebiets liegt in Rheinland-Pfalz. Die dort einleitenden Kläranlagen wurden mit Daten des im Internet zugänglichen Auszugs des Kläranlagenkatasters von Rheinland-Pfalz parametrisiert (MUF-RLP 2002).

Die Gesamtanzahl der Anlagen und angeschlossenen Einwohnerwerte, verteilt auf die in GREAT-ER verwendeten Anlagentypklassen, zeigt die nachfolgende Tabelle 3.

Tabelle 3: Kommunale Kläranlagen im Rheingebiet

				AS		TF		Σ (AS + TF)	
	AS	TF	Σ	E	EW	E	EW	E	EW
Emscher	4	0	4	2.506.000	5.280.000	0	0	2.506.000	5.280.000
Erft	41	3	44	619.265	783.475	900	900	620.165	784.375
Lippe	88	50	138	1.715.890	2.896.942	90.106	115.828	1.805.996	3.012.770
Ruhr	75	52	127	1.736.582	2.071.419	384.312	444.602	2.120.894	2.516.021
Sieg	78	17	95	938.839	1.367.317	58.715	62.410	997.554	1.429.727
Wupper	12	4	16	679.817	1.094.423	0	0	679.817	1.094.423
Rhein (direkt)	69	15	84	3.968.976	6.689.747	14.396	14.910	3.983.372	6.704.657
Insgesamt	367	141	508	12.165.369	20.183.323	548.429	638.650	12.713.798	20.821.973

Tabelle 3 zeigt einen Überblick der kommunalen Kläranlagen im nordrhein-westfälischen Rheineinzugsgebiet, aufgeschlüsselt nach Teileinzugsgebieten, Verfahrenstyp und den angeschlossenen Einwohnern (*E*) bzw. Einwohnerwerten (*EW*). Einige der hier aufgelisteten Kläranlagen sind jedoch zur Zeit nicht, oder nicht mehr in Betrieb. Diese Anlagen wurden trotzdem in das Einzugsgebiet integriert, jedoch mit einem Anschlusswert von 0 Einwohnern versehen. Damit geben ist die Emissionsfracht der Anlagen auf null gesetzt. Für einzelne Fallszenarien können diese Anlagen einfach nachkalibriert und in den Simulationen berücksichtigt werden.

Lagekoordinaten der Kläranlagen lagen in den allermeisten Fällen vor, ansonsten wurden die Kläranlagen mit Hilfe der digitalen topographischen Karte (TOP50) lokalisiert und integriert. Ebenso wurde bei offensichtlich fehlerhaften Hoch- und / oder Rechtswerten in den gelieferten Daten verfahren. Für die Einleitstellen der Kläranlagen in die Gewässer wurden oft keine, oder nur ungenaue Angaben geliefert. In diesen Fällen wird für die Einleitstelle der nächstgelegene Flussabschnitt angenommen. Diese Zuordnung ist in den meisten Fällen plausibel, da ein großer Teil der Anlagen relativ nah zu einem Flusslauf gelegen ist.

2.5.1 Indirekteinleiter

Insgesamt werden vom LUA-NRW Zahlen von bis zu 50.000 Indirekteinleitungen in NRW genannt, deren Abwasseranteil am kommunalen Abwasser bis zu 50 % beträgt. Daten zu Schadstofffrachten dieser Indirekteinleitungen liegen dem Land Nordrhein-Westfalen, weder insgesamt noch auf spezifische Kläranlagen bezogen, vor. Der Eintrag gefährlicher Stoffe durch Indirekteinleiter ist insgesamt deutlicher höher ist als derjenige durch industrielle Direkteinleiter (MURL-NRW 1999; LUA-NRW 2000b). Bei sauerstoffzehrenden und eutrophierenden Substanzen liegt der Anteil der Indirekteinleiter am kommunalen Abwasser bei 40 % (MURL-NRW 1999). Anlagen für Abwasserableitung und -behandlung sind grundsätzlich für häusliches Wasser ausgelegt, gewerbliche und

industrielle Indirekteinleitungen können einen negativen Einfluss auf die „ordnungsgemäße Abwasserentsorgung“ ausüben (ILIC 1993).

2.5.2 Direkteinleiter

Im Rheineinzugsgebiet wurden insgesamt 215 Direkteinleiter, deren genaue Lagekoordinaten vom LUA-NRW geliefert wurden, mit in das Catchment integriert. Zu diesen sind momentan keine Emissionsdaten vorhanden. Es besteht jedoch auch hier die Möglichkeit, bei verbesserter Datenbasis Emissionsmengen einfach zuzuordnen.

Als „virtueller Einleiter“ wurde der Pegel „Bad Honnef“ (Rhein) in GREAT-ER integriert. Hier können die, aus den oberhalb des in diesem Projekt kalibrierten Einzugsgebiet des Rheins eingetragenen, Stofffrachten für Simulationen des Hauptlaufes „eingeleitet“ werden.

2.6 *Monitoring*

Eine Einordnung der Simulationsergebnisse in die realen Umgebungsbedingungen und Bewertung der Aussagekraft von Simulationsergebnisse erfolgt normalerweise durch einen Vergleich der berechneten Konzentration mit Messwerten der jeweiligen Substanz. Bei georeferenzierten Modellen besteht zusätzlich ein Bezug zu einem spezifischen Messort. Wichtigste Datengeber für Messwerte von Stoffkonzentrationen waren die Staatlichen Umweltämter (StUÄ) bzw. das Landesumweltamt Nordrhein-Westfalen (LUA-NRW). Zusätzlich wurden verschiedene Literaturquellen ausgewertet.

Das LUA-NRW hat für dieses Projekt einen umfangreichen Auszug der im Rahmen des Trendmessprogramms gewonnen Daten für dieses Projekt zur Verfügung gestellt. In Abbildung 5 ist die Lage der Trendmessstellen im Untersuchungsgebiet dargestellt. Nicht an allen Messstellen sind Werte zu allen Parametern vorhanden.

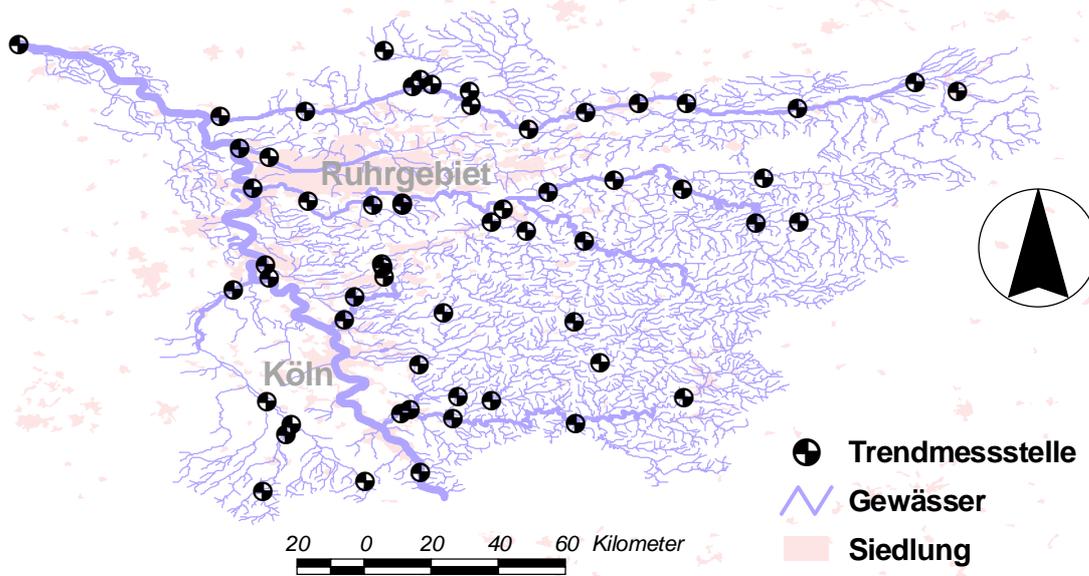


Abbildung 5: Trendmessstellen im Untersuchungsgebiet

Tabelle 4 zeigt die Anzahl der Werte und Messstellen für die einzelnen in diesem Projekt mit GREAT-ER simulierten Substanzen. Zusätzlich wird die in der Gesamtmenge enthaltene Anzahl der Werte unterhalb der Nachweisgrenze (< NG) angegeben.

Tabelle 4: Anzahl der Messwerte für in GREAT-ER simulierte Substanzen

Substanz	Werte	< NG	Messstellen
Ammonium-Stickstoff	11381	1481	59
EDTA	3009	870	40
Bor	2695	354	41
Paracetamol	-	-	-
Diclofenac	85	?	?
HHCB	80	?	45
Diuron	714	385	39

Die Modellergebnisse, als mittlere errechnete Konzentration der Substanz im jeweiligen Gewässerabschnitt, werden in erster Linie mit den Mittelwerten der vorhandenen Messungen verglichen. Die Mittelwerte der Messungen werden dabei, je nach Zahl der vorhandenen Werte für verschiedene Zeitabschnitte gebildet. Im Normalfall geschah dies nach Kalenderjahren, da z.B. für Bor sich die Verbrauchsmengen im Lauf der Zeit ändern und Verbrauchsdaten auf Jahresbasis vorlagen. Zusätzlich wurden teilweise auch die Mediane der Messwerte betrachtet.

Um die Schwankungsbreite der gemessenen Konzentrationen zu berücksichtigen, wurden in verschiedenen Fällen auch die zentrale 68 %-Massen der als lognormal-verteilt angenommenen Messwerte bestimmt. Zu diesem Zweck werden die

Standardabweichungen der logarithmierten Messwerte bestimmt und dann in Verbindung mit dem Median der Messwerte nach Gleichung 11 und Gleichung 12 eine Streubreite der „typischen“ Konzentrationen berechnet (vgl. SACHS 1984).

Gleichung 11

$$P16 = Median * e^{LN StAbwn}$$

Gleichung 12

$$P84 = Median / e^{LN StAbwn}$$

Median = Median der Messwerte über einen Zeitraum

LN StAbwn = Standardabweichung der logarithmierten Messwerte

P16 = 16-Perzentil; unteres Streuungsmaß

P84 = 84-Perzentil; oberes Streuungsmaß

2.7 Verdünnung der Abwässer

Die Verdünnung der Abwässer spielt eine zentrale Rolle bei der Entstehung von Substanzkonzentrationen in Fließgewässern. Der Fokus einer Betrachtung der Verdünnungssituation kann auf zwei unterschiedlichen Bereichen liegen. Einmal direkt im Nahbereich der Einleitstelle – entweder einer spezifischen oder statistisch über alle Einleiter – und weiter durch Bestimmung der Abwasseranteile in allen Abschnitten des Gewässernetzes. Insgesamt gilt auch hier die im Abschnitt 2.4.1 dargelegte Unsicherheit in der Beschreibung der tatsächlich abfließenden Wassermengen.

Der Nahbereich der Immissionspunkte verlangt eine genaue Beobachtung in der Expositionsanalyse von Fließgewässern. In diesem Bereich werden die höchsten Substanzkonzentrationen erwartet, weil noch keine Elimination aus dem Gewässer stattgefunden hat. Dies wird in den Technical Guidance Documents (TGD) (EC 2003) mit dem PEC_{local} berücksichtigt, GREAT-ER setzt dem den $PEC_{initial}$ auf georeferenzierter Basis entgegen. Beide Kennwerte liefern einen statistischen, in der Hauptsache durch die Verdünnung bestimmten Konzentrationswert für den Nahbereich der Einleitstellen. Dabei werden im $PEC_{initial}$ explizit die Konzentrationsverhältnisse oberhalb der Einleitstelle berücksichtigt.

Für die Verdünnungsraten und resultierenden Substanzkonzentrationen am Emissionspunkt ist das Verhältnis der hinzukommenden Abwassermenge zur Abflussrate des Vorfluters verantwortlich. Es gilt Gleichung 13.

Gleichung 13

$$VERD = \frac{Q + ABW}{ABW}$$

VERD = Verdünnungsfaktor []

ABW = Abwassermenge [m³/s]

Q = Abfluss oberhalb der Einleitstelle [m³/s]

Große Kläranlagen führen nicht automatisch zu hohen Abwasseranteilen im Gewässer. Extremwerte hinsichtlich der relativen Abwasserbelastung treten auch an kleinen Kläranlagen auf. In Konzentrationslängsprofilen schlägt sich dies in den charakteristischen hohen Peaks im Oberlauf der Gewässer nieder (siehe hierzu Abbildungen der Konzentrationsprofile in Abschnitt 4).

Es existieren Kläranlagen, die gereinigtes Abwasser in Vorfluter mit relativ geringer Wasserführung einleiten. Entsprechend klein sind dort die Verdünnungsfaktoren, und die Substanzkonzentrationen nähern sich der Ablaufkonzentration der Kläranlage an. Diese Verhältnisse können sich auch über mehrere Kilometer erstrecken, besonders in Trockenzeiten ist es möglich, dass Gewässer zu 100 % aus gereinigtem Abwasser bestehen (HLFU 1998; TERNES 2000). Solche Situationen können mit georeferenzierten Analysen identifiziert werden und erfordern eine gesonderte Betrachtung hinsichtlich ihrer Erheblichkeit für die Bildung aggregierter Belastungswerte.

Der Abwasseranteil am Gesamtabfluss kann bei klärwerksgängigen Substanzen, welche schlecht oder nicht aus den Fließgewässern eliminiert werden, zur Abschätzung der auftretenden Belastungen herangezogen werden. Je schlechter eine Substanz aus dem Gewässer eliminiert wird, desto gradliniger verläuft die Beziehung zwischen Abwasseranteil und Substanzkonzentration.

Liegt eine Kläranlage nicht flussaufwärts von allen anderen Abwassereinleitungen, enthält das Wasser im Vorfluter oberhalb der Einleitstelle schon einen Anteil an gereinigtem Abwasser und damit eine Grundbelastung. Dies kann bei schlecht aus dem Flusswasser eliminierten Substanzen zu einer Fehleinschätzung der tatsächlichen Verdünnungssituation der Abwässer bzw. der darin enthaltenen Substanzen führen, da bereits eine erhebliche Vorbelastung des Gewässers vorliegen kann. Für eine genauere Betrachtung der Verdünnungssituation bietet sich eine Abwandlung von Gleichung 13 an.

Gleichung 14

$$VERD = \frac{Q_{nat} + Q_{abw} + ABW}{ABW + Q_{abw}}$$

$VERD$ = Verdünnungsfaktor []

ABW = Abwassermenge [m^3/s]

Q_{abw} = Abwassermenge oberhalb der Einleitstelle [m^3/s]

Q_{nat} = natürlicher Abfluss oberhalb der Einleitstelle [m^3/s]

In Gleichung 14 wird der bereits oberhalb der Einleitstelle vorhandene Abwasseranteil am Gesamtabfluss (Q_{abw}) nicht in die Verdünnungsrate des zufließenden Abwasserstroms des Einleiters (ABW) mit einbezogen.

2.7.1 Verdünnungssituation im Rheingebiet

Bereits in Abschnitt 2.4.1.3 wurde die Unterteilung des Gesamtabflusses in den „natürlichen Abfluss“ und das eingeleitete Abwasser eingeführt, und zur Kalibrierung der Abflussmengen im gesamten Einzugsgebiet genutzt. Grundlage für diese Unterteilung ist die Kenntnis bzw. Bestimmung der durch Kläranlagen emittierten Abwassermengen.

2.7.1.1 Bestimmung der Abwassermenge

Grundsätzlich lässt sich die Abwassermenge in den kommunalen Kläranlagen über den Verbrauch an Frischwasser näherungsweise berechnen. Die landesweit durchschnittlichen Wasserverbrauchsdaten liegen in Nordrhein-Westfalen bei 140 L/(E*Tag) bzw. 306 L/(EGW*Tag) (MURL-NRW 1999). Der Pro-Kopf-Verbrauch von 140 L/Tag deckt sich grob mit Angaben aus anderen Quellen (z.B. DORGELOH 1994: 32 bis 145 L; HEINTZ & REINHARDT 1996: 165 bis 140 L; FRIMMEL 2000: 3 bis 130 L; PECHER 2002: 41 bis 140 L; KOPPE & STOZEK 1999: 5 bis 150 L). RAACH ET AL. (1999) geben 150 L/(E*Tag) für den häuslichen Wasserverbrauch an, insgesamt kommen diese zu einem Gesamtanfall von 456 L/(E*Tag) Abwasser ("Rohwasser"). Diese Menge setzt sich, neben den schon genannten 150 L/(E*Tag), zusammen aus, jeweils in L/(E*Tag), gewerbliches Schmutzwasser: 50; Niederschlag: 161; Fremdwasser: 95,5; Deponiesickerwasser: 1 und landwirtschaftliches Schmutzwasser: 1. Die Daten von RAACH ET AL. beziehen sich speziell auf das Einzugsgebiet der Ruhr. In der Schweiz liegt der Trinkwasserverbrauch bei 500 L/(E*Tag), das zur Hälfte im Haushalt und je zu einem Viertel in Gewerbe/Industrie und öffentlichen Zwecken verbraucht wird (KUMMERT & STUMM 1992). PECHER (2002) nennt unter Einschluss kleinerer, nicht abwasserintensiver Gewerbebetriebe ein Mittel von 196 L/(E*Tag). KOPPE & STOZEK (1999) errechnen eine Abwassermenge von 540 L/(E*Tag).

Es gibt „verhältnismäßig hohe Schwankungen“ des Schmutzwasserabflusses durch unterschiedliche Lebensgewohnheiten und -ansprüche, wie auch Siedlungsdichte und zusätzlich noch „regionale Besonderheiten“ (DORGELOH 1994). Dagegen schreibt HELLMANN (1986): „Das kommunale Abwasser fällt nach Menge und Zusammensetzung so einheitlich an, dass man nicht nur regional, sondern auch innerhalb von Flussgebieten, ja sogar bundesweit mit gleichem Zahlenmaterial arbeiten und längerfristig prognostizieren kann“.

Die Analysen der vorhandenen Daten zu den Abwasserströmen der Kläranlagen im Untersuchungsgebiet ergibt im Mittel einen Trockenwetterabfluss von 356 L/(EW*Tag). Dieser Wert basiert auf Daten aus der NIKLAS-Datenbank (LUA-NRW 1998), errechnet aus dem Trockenwetterzufluss der Anlagen dividiert durch die angeschlossenen

Einwohnerwerte ($EW = E + EGW_{B60}$). Der Trockenwetterabfluss repräsentiert den Schmutzwasserzufluss der betrachteten Kläranlagen im Verlauf eines Tages, wenn am entsprechenden Tag und am Vortag der summierte Niederschlag einen definierten Grenzwert (1 mm) nicht überschreitet. Der Median liegt bei $329 \text{ L}/(EW \cdot \text{Tag})$, der Minimal- und Maximalwert bei 9 bzw. $1222 \text{ L}/(EW \cdot \text{Tag})$.

Für die Berechnung der Wasserdurchflüsse der kommunalen Kläranlagen wird der nach Auswertung vorhandener Daten und Literaturangaben plausibel erscheinende Wert von $140 \text{ L}/(E \cdot \text{Tag})$ genutzt. Basierend auf der amtlichen Überwachung der Wassermengen in NRW wird ein Wert von $306 \text{ L}/(EW \cdot \text{Tag})$ (MUNLV-NRW 1999) angenommen.

2.7.1.2 Verdünnungssituation

Unter Annahme der oben bestimmten Abwassermengen ergibt sich für das Rheingebiet die in Abbildung 6 dargestellte Verdünnungssituation. In die Analyse sind die Daten von 501 kommunalen Kläranlagen eingegangen, für die Anschlusswerte aus den in Abschnitt 2.5 genannten Quellen vorliegen. Die Verdünnung wurde berechnet aus der Abwassermenge bezogen auf die Abflussmenge oberhalb der Einleitstelle. Einschränkend muss vermerkt werden, dass die Abflussmenge im Gewässer nicht das Ergebnis lokaler Messungen ist, sondern nach dem in Abschnitt 2.4.1 vorgestellten Regressionsverfahren ermittelt wurde.

Als Vergleichswert für die Verdünnung der Abwässer ist der im TGD (EC 2003) als durchschnittlicher Wert angegebene Faktor 10 hervorgehoben. Dieser Faktor 10 wird in den generischen Berechnungen der Substanzkonzentrationen nach TGD als Standard vorgeschlagen.

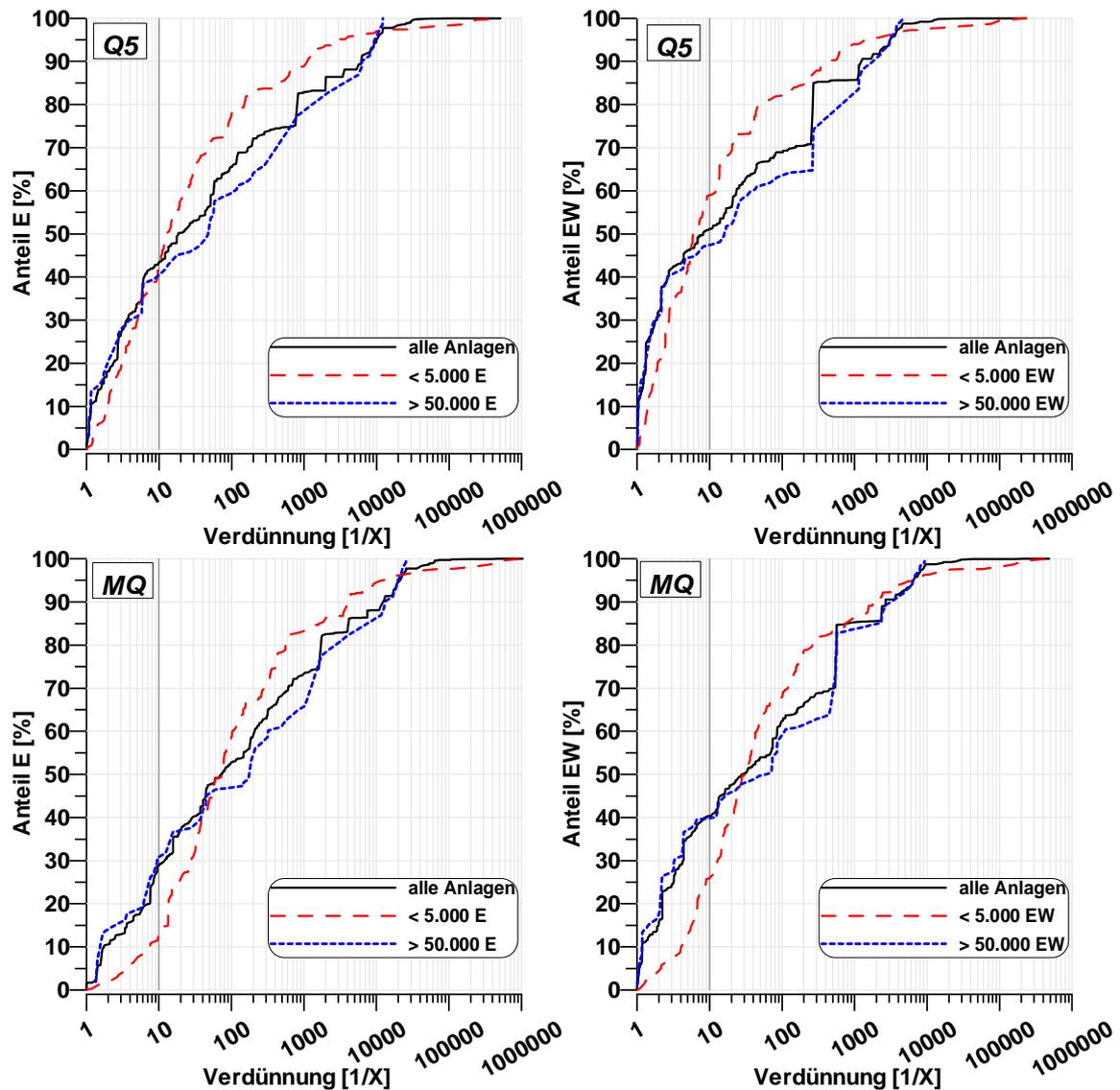


Abbildung 6: Verdünnung der Abwässer im Rheingebiet

Die Einzelgrafiken in Abbildung 6 zeigen, dass die Verdünnungsraten der gereinigten Abwässer an den Einleitstellen bei mittlerem Abfluss (*MQ*) für rund 30 % der angeschlossenen Einwohner (*E*) und rund 40 % der angeschlossenen Einwohnerwerte (*EW*) kleiner als 10 sind. Im Falle eines 5 %-Niedrigwasserabflusses (*Q5*) liegen die Verdünnungsraten für über 50 % der Einwohnerwerte (*EW*) und knapp 45 % der Einwohner (*E*) unter 10. Auf den ersten Blick bestätigen diese Werte die Annahme einer mittleren Verdünnung der Abwässer an der Einleitstelle um den Faktor 10. Es bedeutet aber auch, dass schon bei einem mittleren Abfluss ein großer Teil der Abwässer schlechter verdünnt wird, und somit die gebräuchliche pauschale Verdünnungsrate unterschritten wird. Führt man sich die linksschiefe Form der Häufigkeitsverteilungen für Abflüsse vor Augen, wird offensichtlich, dass der Median des Abflusses, und damit auch die Verdünnung des Abwassers, die meiste Zeit des Jahres unterhalb der hier gegebenen

Mittelwerte liegt. Somit erhöht sich auch der Anteil der geringer als Faktor 10 verdünnten Abwasseremissionen.

Der Ansatz eines pauschalen Verdünnungsfaktors von 1 : 10, wie er in den Technical Guidance Documents (EC 2003) und in EMEA (1999) als Durchschnittswert vorgeschlagen wird, erscheint vor dem vorhergehend beschriebenen Hintergrund im Sinne eines ‚realistic worst case‘ nicht angemessen. Im Untersuchungsgebiet werden bereits bei mittlerem Abfluss (MQ) die auf den Pro-Kopf-Verbrauch bezogenen Haushaltsabwässer zu 30 % mit 1 : 10 oder schlechter verdünnt. Die auf die angeschlossenen Einwohnerwerte (EW) bezogenen Abwässer werden bei MQ zu rund 40 % Faktor 10 oder schlechter verdünnt werden. Betrachtet man nur die Anlagen > 50.000 EW kommt man hier zum selben Ergebnis.

3 Substanzen

Umweltkonzentrationen xenobiotischer Substanzen basieren grundlegend auf den Emissionsmengen und -pfaden auf der einen Seite und dem Verhalten der Substanz in und zwischen verschiedenen Medien auf der anderen Seite. Ort, Zeitpunkt, Dauer und Menge der Emissionen bestimmen die Höhe der Umweltkonzentrationen. Das Verhalten in der Umwelt wird gekennzeichnet durch die physico-chemischen Eigenschaften der Substanz.

Durch Abbildung dieser Eigenschaften in mathematischen Formeln und Integration dieser Formeln in einem Beziehungsgeflecht, erhält man eine modellhafte Abbildung des Substanzverhaltens. Verbindet man dieses Substanzverhalten mit einer Abbildung der aus lokal definierten Raumkompartimenten gebildeten Umwelt, können raumbezogene Rückschlüsse auf das Vorkommen der Substanz in dieser Umwelt gezogen werden.

Die genutzte Version 1 von GREAT-ER wurde entwickelt um sogenannte ‚down-the-drain‘ Chemikalien zu modellieren. Diese Chemikalien gelangen bei bestimmungsgemäßer Anwendung überwiegend in das Abwassersystem und schließlich in bestimmten Anteilen mit dem gereinigten Abwasser an definierten Punkten, den Einleitstellen, in die Vorfluter.

Grundsätzlich müssen Substanzen, die hier betrachtet werden, die Bedingung erfüllen, dass die in das (Ab-)Wasser gelangende Substanzmenge und möglichst alle, zumindest aber die überwiegende Zahl der Eintragungspunkte in die Gewässer bekannt sind. Um das Verhalten der Substanzen modellhaft abbilden zu können, werden Daten zu den physico-chemischen Eigenschaften benötigt. Die notwendige Auflösung dieser Daten hängt von der angestrebten Differenzierung der einzelnen Teilprozesse im Modell ab. Informationen zu den verschiedenen Modi finden sich in der technischen Dokumentation (ECETOC 1999).

In diesem Abschnitt werden die in dieser Arbeit simulierten Substanzen kurz vorgestellt. Es wird für die Modellierung und Ergebnisinterpretation notwendiges Hintergrundwissen zu den Verwendungen, Verwendungsmengen und Eigenschaften der Stoffe dargelegt. In jedem Unterabschnitt sind am Ende jeweils die verwendeten Berechnungsgrundlagen – also Eingangsgrößen – für die Simulation aufgeführt.

3.1 Verbrauchsdaten

Die bisher in Abschnitt 2 beschriebenen Datengrundlagen kennzeichnen jeweils Parameter der Einzugsgebiete als individuelle Räume (im Gegensatz zur europäischen Durchschnittsregion nach dem TGD (siehe EC 2003), welche für die letztlich

resultierenden Substanzkonzentrationen in den Gewässern von Belang sind. Bevor im diesem Abschnitt die Eigenschaften und Verbrauchsmengen für die einzelnen, im Projekt simulierten Substanzen jeweils zusammengetragen und definiert werden, sollen hier zunächst einige Aspekte zur Ermittlung und Berücksichtigung punktspezifischer Emissionsmengen für die georeferenzierte Modellierung angeführt werden.

Grundlage für ein georeferenziertes Expositionsmodell können nur georeferenzierte Daten als Eingangsgrößen sein. Die genaue Zuordnung von emittierten Frachten an definierte Emissionspunkte im Gewässersystem ist je nach betrachteter Substanz mit mehr oder weniger großen Schwierigkeiten verbunden. Flächendeckende und zugleich punktspezifische Datensätze zu Emissionsmengen, in die Umwelt allgemein und die Gewässer im speziellen, sind nicht vorhanden. Eine wichtige Aufgabe im Vorfeld der Anwendung eines georeferenzierten Expositionsmodells ist die Definition und Entwicklung im Kontext zur Raumstruktur plausibler Emissionsdaten.

Ein zentraler Aspekt des stofflichen Teils ist die Emissionsabschätzung ‚oberhalb‘ des Gewässers. Hier wird analysiert, welche Substanzmengen durch die bekannten, räumlich diskreten Emissionsquellen an das Gewässersystem abgegeben werden.

Unterscheiden kann man hierbei zwischen:

1. ‚harten Daten‘, also diskreten Angaben zu Substanzmengen pro Zeiteinheit an einem definierten Punkt im Modellsystem;
2. ‚statistischen Daten‘, also solche Emissionsmengen, die durch eine nachvollziehbare Verknüpfung unterschiedlicher vorhandener Informationen erschlossen werden können.

Wie sich später zeigen wird, dominieren in dieser Arbeit Daten nach 2. Grund hierfür ist in erster Linie die Verfügbarkeit von genauen Informationen zu Herstellung, Vertrieb und Umsatz von Substanzen in Industrie und Bevölkerung.

Grundlegendes Problem für alle punktdiskreten Betrachtungen von Emissionsmengen anhand von Daten nach 2. ist die räumliche Variabilität der tatsächlichen Freisetzungsraten aus dem Substanzverbrauch. Diese Variabilität findet sich zunächst auf der untersten Ebene des Stoffflusses; dem Verbraucher als Individuum, das in Abhängigkeit von wirtschaftlichen, sozialen und sonstigen persönlichen Eigenschaften unterschiedliche Konsumgewohnheiten aufweist und sich damit in der jeweils freigesetzten Substanzmenge unterscheidet. Eingangshypothese für den in dieser Arbeit eingesetzten Pro-Kopf-Verbrauch (PKV) ist, dass sich das Konsumverhalten der Bevölkerung im gesamten Arbeitsgebiet soweit gleicht, dass der Gesamtverbrauch über die Bevölkerungszahl statistisch gemittelt werden kann. Kommen, neben den oben angeführten auf Individuen basierenden Varietäten, im Substanzgebrauch regionale

Unterschiede hinzu, kann diese einfache Umrechnung nicht ohne weitere Untersuchungen durchgeführt werden. Für das Bearbeitungsgebiete wird eine hier nicht beweisbare regionale Homogenität des Konsumentenverhaltens angenommen.

Daneben gibt es, wie die Untersuchungsergebnisse in den folgenden Abschnitten noch zeigen werden, für viele Substanzen signifikante zusätzliche Emissionen in die Gewässer, die nicht über den Pro-Kopf-Verbrauch fassbar sind. Dies sind zunächst die direkten Einträge aus der Herstellung oder Verarbeitung (hierbei auch Zwischenhandel und Konfektionierung von Produkten) der Substanzen. Hohe, nicht im Zusammenhang mit der Einwohnerzahl stehende, punktuelle Emissionen entstehen auch durch Nutzung bestimmter Substanzen zu gewerblich-industriellen Zwecken (Metallverarbeitung, Wäschereien) (RUHRVERBAND 1996) oder in stark zentralisierten Anwendungen wie z.B. Krankenhäusern (u.a. KÜMMERER 2000; KÜMMERER 2001b; GARTISER & BRINKER 1995) und Fotoindustrie (BAUMANN 1994). Würden die Emissionsfrachten dieser signifikanten Punktquellen über den statistischen Ansatz auf eine Gesamtbevölkerung „verteilt“, ergäben sich höhere personenbezogene Frachten und damit eine Überschätzung der Intensität einer Vielzahl von Emissionsquellen und folglich der resultierenden Gewässerkonzentrationen in Bereichen ohne Einfluss zusätzlicher Einleiter.

Der Anteil von Produktionsabwässern an der Gesamtbelastung der Gewässer nimmt immer weiter ab (SEEL 1998). Die Brennpunkte der Belastungen verlagern sich dementsprechend von wenigen großen Einleitern (Industriebetriebe) hin zu einer Vielzahl von Einzelquellen, dem (häuslichen, aber auch gewerblichen) Verbrauch und somit den kommunalen Kläranlagen.

Die Emissionsabschätzung für die georeferenzierte Modellierung benötigt zu betrachteten Substanzen folgenden Angaben:

- Verbrauchsdaten
verbrauchte Substanzmengen pro Zeiteinheit
- Art des Verbrauchs
entsprechend einer ‚use category‘ nach TGD; z.B. im Haushalt oder in Gewerbe und Industrie bzw. in mehreren Bereichen; dazu Angaben zu den jeweiligen Anteilen der einzelnen Verbraucher am Gesamtverbrauch
- Ort des Verbrauchs
bezogen auf die Standorte der Verbraucher (Einwohner, Direkt- und Indirekteinleiter); damit die jeweiligen Frachten einem Emissionspunkt in das Gewässernetz zugeordnet werden können; auch wichtig um vorgelagerte Eliminationsprozesse bzw. Senken bei der Bestimmung der effektiven Freisetzungsraten in die Gewässer berücksichtigen zu können.

Mit diesen Angaben ließen sich, wenn vollständig vorliegend, alle Substanzen, deren Verhalten im Gewässernetz modellierbar ist, berechnen. Im Rahmen dieses Projekts wurde allerdings keine Substanz gefunden, für die diese Datenanforderungen insgesamt erfüllbar waren.

Wenn sich der Verbrauch einer Substanz auf verschiedene ‚use categories‘ verteilt und entsprechend zum Pro-Kopf-Verbrauch zusätzliche Einträge zu erwarten sind, kann die Simulation mit dem Pro-Kopf-Verbrauch zunächst dazu dienen, die auftretenden Gewässerkonzentrationen durch den häuslichen Gebrauch zu bestimmen. Stammen die zusätzlichen Einträge aus Branchen mit vielen, weit verbreiteten Standorten und homogener Emissionsstruktur wäre eine Umverteilung dieser Emissionen auf einen ‚quasi-PKV‘, also gleichmäßige Umlage auf die Bevölkerung am Standort der gewerblichen Einleiter, denkbar. Dies setzt einen engen Bezug zwischen Bevölkerungsdichte und Gewerbestruktur voraus, einer bestimmten Zahl von Einwohnern müsste im entsprechenden Raum eine vergleichbar hohe Emissionsfracht aus dem Gewerbe entgegenstehen. Zusätzlich muss dieses Verhältnis über die Einzugsgebiete gleich sein.

3.2 Bor

Bor wird, wegen seiner hohen Mobilität, in zahlreichen Veröffentlichungen zur Identifizierung der Abwasserbelastung in Fließgewässern als geeigneter, „inert“ Tracer angeführt (SCHRÖDER 2002; FOOKEN ET AL. 1997; HUBER 1986; DIETZ 1975).

Die Hessische Landesanstalt für Umwelt (FOOKEN ET AL. 1997) führt aus, dass aufgrund der gleichmäßig niedrigen natürlichen Hintergrundkonzentrationen die Borkonzentration in Fließgewässern als Maß für den Anteil des gereinigten Abwassers am Gesamtablauf dienen könnte. Als Beleg wird eine insgesamt gute Korrelation zwischen berechnetem Schmutzwasseranteil und gemessener Borkonzentration in untersuchten hessischen Gewässern angeführt. Auch SEEL (1998) stellt für Stoffe, die häufig und ohne regionale Schwerpunkte eingesetzt werden, eine Korrelation von Konzentrationen in Gewässern und dem Abwasseranteil fest.

Natürliche Hintergrundkonzentrationen liegen in europäischen Gewässern bei 0,01 bis 0,05 mg Bor/L (HUBER 1986; KUHLMANN 1999). Für die Hintergrundkonzentration im Ruhreinzugsgebiet wird ein Wert um 0,01 mg Bor/L angegeben (DIETZ 1975; HABERER 1996). Für die Quellwässer im Einzugsgebiet der Ruhr gibt der RUHRVERBAND (1996) eine durchschnittliche Konzentration von 0,03 mg Bor/L an.

Im Grundwasserbericht Nordrhein-Westfalen 2000 (MUNLV-NRW 2002) wird für 1245 Grundwassermessstellen (5494 Proben) einen Median von 0,01 mg Bor/L angegeben, das 90-Perzentil liegt bei 0,18 mg Bor/L. DIETZ (1975) beschreibt für Grundwasser im Bereich Biggese (im Ruhreinzugsgebiet) Konzentrationen von 0,01 mg Bor/L.

Als natürliches Element ist Bor auch in Gesteinen enthalten. Nach BUTTERWICK (1989) finden sich die höchsten Hintergrundkonzentrationen in Sedimenten und Sedimentgesteinen, besonders in tonreichen marinen Sedimenten, was sich aus den hohen Borkonzentrationen von 4,5 mg/L (u.a. MERKEL 1999) im Meerwasser erklärt. Dies ist wiederum ein Hinweis auf die Transportcharakteristik des Bors in den Flüssen, denn Borat wird ohne weitere Umwandlung und Akkumulation vom Flusssystem in die Stoffsenke Meer transportiert und dort angereichert.

Für Regenwasser werden Konzentrationsspannen für Bor von 0,002 bis 0,08 mg/L (HUBER 1986; KUHLMANN 1999) und 0,002 bis 0,1 mg/L (KOPPE & STOZEK 1999) angegeben. KOPPE & STOZEK führen dies auf die Wasserdampflichkeit der freien Borsäure bei höheren Temperaturen (>50°C) zurück. Industrielle Belastungen könnten hier eine Rolle spielen (HUBER 1986). Es sind jedoch keine quantitativen Daten zu Boremissionen in die Luft bekannt (ATSDR 1992).

Wichtige Quellen anthropogener Boremissionen in die Umwelt sind nach METZNER ET AL. (1999) und KUHLMANN (1999):

- Wasch- und Reinigungsmittel
- Holzbehandlungs- und Flammschutzmittel, Farben, Imprägniermittel
- Glas- und Keramikindustrie, optische Gläser
- zur Pufferung in Galvanik, Textilfärbung und fotografische Prozesse
- Schleifmittel, Sinterstoffe sowie Fluss- und Lötmassen
- landwirtschaftliche Düngemittel

Untersuchungen des RUHRVERBAND haben gezeigt, dass der überwiegende Teil der Borfracht in den Flüssen bereits bei geringen Gesamtabflüssen transportiert wird. Dies unterstützt die Annahme, dass Bor in der Hauptsache mit dem gereinigten Abwasser, häuslich und gewerblich / industriell, als stetige Emission in die Flüsse gelangt (RUHRVERBAND 1996). Folglich können die diffusen Einträge in die Gewässer durch Dünger und atmosphärische Deposition insgesamt als unbedeutend angesehen werden. Problematisch ist, dass keine quantitativen georeferenzierten Daten zu Emissionen aus Industrie und Gewerbe vorliegen (BUTTERWICK ET AL. 1989). Eine signifikante

Hintergrundkonzentration durch natürliche und diffuse anthropogene Boreinträge in die Gewässer ist nicht allgemein feststellbar, kann aber lokal bis regional auftreten.

Haupteintragspfad von Borat-Bor in die Ruhr und ihre Nebenflüsse sind kommunale Kläranlagen (RUHRVERBAND 1996). Die Hauptquelle für anthropogen induzierte Boremissionen in die Fließgewässer identifizieren verschiedene Autoren im Verbrauch an Perboraten in Haushaltswasch- und Reinigungsmitteln (ABKE, ENGEL & POST 1997; HABERER 1996; HUBER 1986; KOPPE & STOZEK 1999; FOOKEN ET AL. 1997). In diesen Produkten ist das Bor als Perborat enthalten, welches während des Waschvorgangs Sauerstoff für die Bleichung der Wäsche zur Verfügung stellt (RUHRVERBAND 1996). Das Bor gelangt anschließend als Borat in das Abwasser, aus welchem es im Zuge der Abwasserbehandlung weder eliminiert noch an den Klärschlamm angereichert wird.

Die aufgeführten Erkenntnisse belegen eine gute Eignung von GREAT-ER zur Modellierung der Gewässerkonzentrationen von Bor. Dies wurde bereits in verschiedenen GREAT-ER Studien für kleinere Einzugsgebiete nachgewiesen (WAGNER 2001; SCHULZE ET AL. 1999, SCHRÖDER ET AL. 2002; SCHULZE & MATTHIES 2001).

3.2.1 Berechnungsgrundlagen für die GREAT-ER Simulationen

Für den deutschen Markt gibt der Industrieverband Körperpflege und Waschmittel (IKW) an, dass die Menge an „verbrauchtem“ Bor in Wasch- und Reinigungsmitteln im Zeitraum von 1991 bis 1998 von 8150 auf 4314 t/a zurückgegangen ist (Zahlen berechnet aus Angaben zu Natriumperborat-Tetrahydrat in UBA 2001). Auf Basis von 80 Mio. Einwohnern ergeben sich daraus die in Tabelle 5 dargestellt Bor-Verbrauchsmengen (Pro-Kopf und gesamt) in den jeweiligen Jahren.

Tabelle 5: Gesamt- und Pro-Kopf-Verbrauch von Bor in Wasch- und Reinigungsmitteln in Deutschland für verschiedene Jahre.

	1991	1992	1993	1994	1995	1996	1997	1998
B [t/a]	8150	7377	6878	7237	6253	4637	5157	4314
B [g/(E*a)]	102	92	86	90	78	58	64	54

Für das Einzugsgebiet der Ruhr liegt eine Stoffstrombilanz für Bor im Zeitraum 1990 - 1995 vor (RAACH ET AL. 1999). Nach dieser Bilanz beträgt der im Rohabwasser der Kläranlagen bestimmbare quasi Pro-Kopf-Verbrauch 146 g Bor/(E*a), wovon 120 g Bor/(E*a) aus Wasch- und Reinigungsmitteln stammen sollen. Diese Emissionsmengen ergeben sich aus einer Umlage der Gesamtfracht auf die Einwohnerzahl des Einzugsgebiets, sind nicht georeferenziert und liegen um einiges über den in Tabelle 5 gegebenen Borfrachten aus Wasch- und Reinigungsmitteln.

Bor wird in vielen Industrie- und Gewerbebezweigen (s.o.) eingesetzt und gelangt auch über diesen Pfad in das Abwasser. Nach HLFU (1997) liegen die Borgehalte im Ablauf der meisten industriellen Kläranlagen zwischen 0,1 und 0,7 mg/L. Allerdings variieren diese Konzentrationen stark zwischen den Betrieben und es kommen auch Gehalte von mehreren mg Bor/L vor.

Qualitative Abschätzungen zu Substanzeinträgen lassen sich aus Industriestruktur und Gebrauchsmustern für Substanzen treffen. Diese sind jedoch naturgemäß sehr ungenau, da nichts über die Stoffflüsse innerhalb der Betriebe bekannt ist. Sie können jedoch eine Hilfestellung zur Erklärung lokaler Messwerte bieten.

Der Ruhrverband hat 1996 in 330 Betrieben, von denen relevante Emissionen zu erwarten sind, die Abläufe auf Borat-Bor analysiert. Die Untersuchungen ergaben eine Häufigkeitssummenkurve von Borat-Bor im Ablauf von metallbe- und verarbeitenden Betrieben, die durch eine drei Zehnerpotenzen umfassende Konzentrationsspannweite gekennzeichnet ist, und etwa bis 200 mg/L reicht. Diese haben mit 80 % den weitaus größten Anteil an der Borfracht von 56 t/a gewerblich-industriellen Ursprungs in den kommunalen Kläranlagen des Ruhreinzugsgebiets. Dies entspricht immerhin 22 % der Gesamtemission von 260 t Bor/a (RUHRVERBAND 1996).

3.3 EDTA

Der Komplexbildner EDTA (Ethyldiamintetraacetat ($C_{10}H_{16}N_2O_8$, CAS No. 60-00-4) wird vorwiegend über die kommunalen Kläranlagen mit dem gereinigten Abwasser in Oberflächengewässer eingetragen. Die privaten Haushalte sind jedoch nur zum Teil für die Belastung der Kläranlagenabläufe verantwortlich (FOOKEN ET AL. 1997). Der weit überwiegende Anteil der EDTA-Produktionsmengen wird für gewerblich / industrielle Anwendungen eingesetzt (WOLF & GILBERT 1992; UBA 2001a). Die meisten Nutzungen von EDTA führen zur Freisetzung der Substanz in die aquatische Umwelt (WORLD HEALTH ORGANIZATION (WHO) 2002).

Zu den in Deutschland eingesetzten EDTA-Mengen gibt es widersprüchliche Angaben:

- Im Anhang zum Ergebnisprotokoll des „14. EDTA-Fachgesprächs“ (UBA 2001a) befinden sich Aufstellungen für die in deutsche Gewässer emittierten EDTA-Frachten der Jahre 1999 und 2000. Vorangestellt werden muss, dass diese Daten einschränkend als „grob und mit größerer Fehlerbreite behaftet“ bezeichnet werden.

Dem Umweltbundesamt zufolge wurden in allen Anwendungsbereichen insgesamt ca. 800 t (1999, Gesamteinsatzmenge 860 t) und 775 t (2000, Gesamteinsatzmenge 1085 t) EDTA in die Gewässer eingetragen. Auf die Bereiche „Körperpflegemittel“ und „Putz- u. Pflegemittel Haushalt“ entfallen in der Summe 16,5 % (128 t) in 1999

und 15,6 % (121 t) in 2000. Durch „gewerbliche Wasch- und Reinigungsmittel“ (inklusive Milchwirtschaft als großen Verbraucher) wurden 1999 47 % (379 t) und 2000 38,5 % (299 t) der insgesamt verwendeten, wassergängigen EDTA-Menge eingesetzt.

Der Gesamtverbrauch aus den Anwendungsbereichen „Körperpflegemittel“, „Putz- u. Pflegemittel Haushalt“ und „gewerbliche Wasch- und Reinigungsmittel“ liegt somit bei 507 t (1999) bzw. 420 t (2000). Bezogen auf eine Bevölkerung von 80 Mio. Einwohnern entsprechen diese Zahlen einem Pro-Kopf-Verbrauch von 6,3 (1999) bzw. 5,3 g EDTA/(E*a) (2000).

- Weit über den Angaben aus UBA (2001a) liegen die von der CEFIC veröffentlichten Verbrauchsmengen für EDTA (CEFIC 2000; BAUA 2000; BUA 1995). Nach Angaben der CEFIC wurden in Deutschland 1999 insgesamt 3894 t EDTA verbraucht. Der Anteil des in Haushalts-, Industrie-Reinigungsmitteln, Waschmitteln und Kosmetika eingesetzten EDTA beläuft auf 32 % des Gesamtverbrauchs (also 1246 t) (CEFIC 2000). SCHULZE (2001) verglich im Rahmen einer GREAT-ER Fallstudie für die Rur (Nordrhein-Westfalen) verschiedene EDTA-Verbrauchsszenarien. Unter der Annahme, dass diese 32 % durch einen statistisch ermittelten Pro-Kopf-Verbrauch (15,6 g/(E*a) über kommunale Kläranlagen in die Vorfluter gelangen, wurden die besten Übereinstimmungen zwischen realen Messwerten und Modellprognosen erreicht.

Der Anteil des EDTA, der in gewerblichen Wasch- und Reinigungsmitteln verwendet wird, kann über den Pro-Kopf-Verbrauch berücksichtigt werden, da diese z.B. von professionellen Gebäudereinigern oder Wäschereien eingesetzt werden. Bei diesen Verwendungszwecken kann von einem Eintrag der Substanz in die kommunalen Kläranlagen ausgegangen werden, der sich zudem auf alle Kläranlagen in einem Einzugsgebiet relativ gleichmäßig verteilt.

Die Angaben zu den insgesamt eingesetzten Mengen im Jahr 1999 nach UBA (2001a) und CEFIC (2000) weichen um Faktor 4,5 voneinander ab. Für die als Pro-Kopf-Verbrauch zusammengefassten Einsatzzwecke liegen die Angaben der CEFIC um rund Faktor 2,5 über den Angaben des UBA (15,6 g/(E*a) gegenüber 6,3 g/(E*a)).

Wie schon erwähnt berücksichtigen die Pro-Kopf-Eintragsmengen jeweils nur einen Teil der insgesamt eingesetzten EDTA-Mengen. Eine Abschätzung des für Oberflächengewässer relevanten Anteils aus gewerblich / industriellen Anwendungen, z.B. in der Foto-, Galvano- und Zellstoffindustrie, ist mit den vorliegenden Daten nicht möglich (GARTISER 1999). Grundsätzlich besteht das Problem für die georeferenzierte

Modellierung darin, die Standorte der wichtigen Emittenten zu bestimmen. Bekannt ist, dass es z.B. in der Fotoindustrie eine starke Zentralisierung gibt: 80 % der in Deutschland anfallenden Color-Materialien werden an 80 Standorten verarbeitet (BAUMANN 1994). Da im Rahmen des Projekts die Standorte dieser Betriebe nicht erfasst werden konnten, können die dort emittierten EDTA-Frachten nicht lagespezifisch berücksichtigt werden.

3.3.1 Berechnungsgrundlagen für die GREAT-ER Simulationen

Zur Elimination von EDTA in Kläranlagen liegen verschiedene Angaben vor. Einerseits wird in konventionellen Kläranlagen weder eine Elimination des EDTA noch Adsorption in größerem Umfang an den Klärschlamm festgestellt (GARTISER 1999, WOLF & GILBERT 1992, LAHL & BURBAUM 1988). Ergebnisse anderer Untersuchungen zeigen eine Eliminationsrate von 10 % für EDTA (KRÖBER & HÄCKL 1989). Grundsätzlich kann EDTA durch oxidative Abwasserbehandlung aus dem Abwasser entfernt werden (REICHERT 1993). Da die meisten Studien eine Elimination von EDTA in der (konventionellen) Abwasserbehandlung ausschließen, wird dies für die Simulationen angenommen.

EDTA ist im Gewässer nicht biologisch abbaubar und es wird auch keine Bio- oder Geoakkumulation beobachtet (HLFU 1997). Für freies EDTA in Wasser mit pH 9,0 liegt die Halbwertszeit bei 36 Jahren (WORLD HEALTH ORGANIZATION 2002).

Als Fe(III)-EDTA-Komplex ist EDTA aus dem Wasser allerdings durch Photolyse eliminierbar (WOLF & GILBERT 1992). Die Halbwertszeit liegt für Fe(III)-EDTA in Fließgewässern bei rund 2 Stunden (NOWACK & BAUMANN 1998).

Hohe Fe(III)-EDTA-Gehalte können in Gewässern aus der Zugabe von eisenhaltigen Fällmitteln zur Phosphatfällung in Kläranlagen resultieren (GRISCHEK ET AL. 1997). Die Fe(III)-Komplexe werden dann mit dem Abwasser in die Flüsse geleitet. NOWACK & BAUMANN (1998) haben einen Fe(III)-EDTA-Anteil von bis zu 90 % festgestellt. Dies ist allerdings ein lokales Phänomen, welches bisher nicht georeferenziert aufgearbeitet werden konnte, und hier in den Berechnungen nicht berücksichtigt werden kann.

EDTA liegt in Gewässern bevorzugt als Komplex mit zweiwertigen Ionen vor, in Flusswasser hauptsächlich in Form von Ca-, Ni-, Cu- und Zn-Komplexen, für die kein photolytischer Abbau nachweisbar ist (BUA 1996). Diese, teilweise widersprüchlichen, Angaben werden in der Simulation mit einer als Verteilungsfunktion angenommenen Halbwertszeit berücksichtigt.

Tabelle 6 zeigt eine Zusammenstellung der für EDTA verwendeten Simulationsannahmen.

Tabelle 6: Überblick der Modellparameter für die Simulation von EDTA

Parameter	Wert
Verbrauch angeschlossener Einwohner pro Kopf (CEFIC)	6,3 g/(E*a)
Elimination in Kläranlagen	0 %
Halbwertszeit im Gewässer	24 Tage

3.4 HHCB

Polycyclische Moschusverbindungen sind großtechnisch einfach und billig herstellbar, und werden z.B. in Parfümen, Kosmetikartikeln, Pflegeartikeln, Seifen und Wasch- und Reinigungsmitteln eingesetzt (u.a. VAN DE PLASSCHE & BALK 1997; FOOKEN ET AL. 1997). HHCB (*1,3,4,6,7,8-hexahydro-4,6,6,7,7,8-hexamethylcyclopenta[g]-2-benzopyran*, CAS No. 1222-05-5) ist der in den höchsten Umweltkonzentrationen gemessene Vertreter dieser Substanzklasse (SCHWARTZ ET AL. 1999; SCHWARTZ 2000). RIMKUS (1999) stellt fest, dass polycyclische synthetische Moschusverbindungen (darunter HHCB) in beinahe allen „parfümierten“ Produkten für den privaten Konsum enthalten sind.

HHCB gelangt bei oder in Folge der Anwendung in das Abwasser und über die Kläranlagen auch in die Oberflächengewässer (ENIUS AG 2002; VAN DE PLASSCHE & BALK 1997). Dies Pfad stellt den Haupteintragsweg in die Gewässer dar (FOOKEN ET AL. 1997). Allerdings stellen BALK & FORD (1999) fest, dass die Zulaufkonzentrationen der Kläranlagen um den Faktor 5 bis 10 niedriger seien als es aus den Verbrauchsdaten zu erwarten wäre und deshalb die Einträge in die Kanalisation weit geringer als 100 % der Gebrauchsmenge sein könnten.

Seit Anfang der 90er Jahre wurde die Substanz in Oberflächengewässern, Fischen, Humanfett und Muttermilch nachgewiesen (BUNKE 1999). Moschusduftstoffe sind dabei schon allein aufgrund ihrer hohen Lipophilie (hoher K_{OW}), Persistenz und offensichtlichen Akkumulationsfähigkeit als sehr problematisch einzustufen (FOOKEN ET AL. 1997; ENIUS AG 2003). Es gibt keinerlei Zielvorgaben für Moschusverbindungen in Schwebstoff oder Oberflächenwasser (FOOKEN ET AL. 1997). Die Produktionsraten für polycyclische Moschusduftstoffe im Allgemeinen steigen (RIMKUS 1999). Zusammengenommen deutet dies darauf hin, dass diese Substanzen in Zukunft weiter in das in das Interesse rücken und weitere Untersuchungen notwendig sind.

HHCB ist nicht bioabbaubar wird jedoch sorptiv gebunden, die Elimination in Kläranlagen geht in erster Linie auf Sorption an den Klärschlamm zurück. Die höchsten

HHCB-Konzentrationen werden, entsprechend des Gebrauchsmusters und der Substanzeigenschaften, in den Zu- und Abflüssen der Kläranlagen gemessen. Aus den Gewässern findet eine Elimination durch Volatilisierung, Bioakkumulation und Adsorption am Schwebstoff statt. Nicht belegt sind Photoabbau und Hydrolyse, die Sedimentation ist vernachlässigbar.

Die Gewässerkonzentration von HHCB hängt, wie bei anderen ‚down-the-drain‘ Chemikalien, entscheidend von der Distanz zu den Einleitstellen und der Verdünnung des Abwassers ab. Die Elimination beruht in Oberflächengewässern hauptsächlich auf Volatilisierung des gelösten Anteils. VAN DE PLASSCHE & BALK (1997) haben für den adsorbierten Teil eine Größenordnung von rund 10 % angenommen. FOOKEN ET AL. (1997) geben für HHCB ein Schwebstoff-Wasser-Verteilungsgleichgewicht auf Seiten der Wasserphase an, bei dem die Substanz zu 85 % gelöst vorliegt.

3.4.1 Berechnungsgrundlagen für die GREAT-ER Simulationen

Die Verbrauchsmengen für HHCB lagen nach Angaben des Research Institute for Fragrance Materials (RIFM) für Europa 1995 bei 1482 t/a gegenüber 2400 t/a im Jahr 1992 (VAN DE PLASSCHE & BALK 1997).

In der Literatur gibt es widersprüchliche Angaben zur Elimination von HHCB in kommunalen Kläranlagen. Für die Kläranlage Dortmund-Nord wurde als Orientierungswert eine Eliminationsrate von 57 % für HHCB in festgestellt (BESTER 2002, pers. Mitteilung). HEBERER ET AL. (2001) zitieren ESCHKE ET AL. (1995) mit einer Eliminationsrate in Kläranlagen von 34 % für HHCB. Dagegen beschreiben SIMONICH ET AL. (2000) und SIMONICH ET AL. (2002) für mehrere Kläranlagen in den USA und Europa mittlere Eliminationsraten von 92 % und 83 % für HHCB in Belebtschlamm- bzw. Tropfkörperanlagen.

Die in Tabelle 7 zusammengestellten Simulationsannahmen wurden VAN DE PLASSCHE & BALK (1997), SIMONICH ET AL. (2000), SIMONICH ET AL. (2002), BALK & FORD (1999) sowie SCHWARTZ ET AL. (1999) entnommen. Bei den Verbrauchsmengen sind zeitliche und räumliche Schwankungen bis Faktor \pm 2 möglich (VAN DE PLASSCHE & BALK 1997). Jedoch kann von einem ständigen Input über die Kläranlagen in die Gewässer ausgegangen werden (s.a. DSIKOWITZKY ET AL. 2002). Für ‚worst-case‘ Abschätzungen benutzen VAN DE PLASSCHE & BALK 1997 einen Faktor 3 für die Verbrauchsmengen an. Für die hier durchgeführten Mittelwertberechnungen wird der statistisch mittlere Verbrauch berücksichtigt.

Tabelle 7 zeigt eine Zusammenstellung der für HHCB verwendeten Simulationsannahmen.

Tabelle 7: Simulationsannahmen für HHCB

Parameter	Wert
molare Masse	258.4 g/mol
log KOW	5.9
Wasserlöslichkeit	1.75 mg/L
Dampfdruck	0.073 Pa
KAW	0.0044
Pro Kopf Verbrauch	4.015 g/a
Elimination im Belebtschlammanlagen	92 %
Elimination in Tropfkörperanlagen	83 %

3.5 Diclofenac und Paracetamol

Humanarzneimittel sind typische ‚down-the-drain‘ Chemikalien, da diese nach bestimmungsgemäßen Gebrauch primär mit menschlichen Ausscheidungen, bei Salben auch mit dem Bade- und Duschwasser, in das Abwasser gelangen. Zusätzlich werden noch große Anteile der Medikamente über Toiletten entsorgt. Das häusliche Abwasser ist die wichtigste Eintragsquelle dieser Substanzen in die Umwelt (BUND / LÄNDERAUSSCHUSS FÜR CHEMIKALIENSICHERHEIT (BLAC) 1999). Teilweise werden von den eingenommenen Arzneimittelmengen bis zu 50 % unverändert wieder ausgeschieden (TERNES 2000). In den Kläranlagenabflüssen und Oberflächengewässern Deutschlands konnten Pharmaka bereits so häufig nachgewiesen werden, dass diese als ubiquitär verbreitete Umweltchemikalien anzusehen sind (STUMPF ET AL. 1996; RÖMBKE ET AL. 1996). Für die Zukunft wird eine Steigerung des Medikamentengebrauchs in Europa aufgrund des wachsenden Durchschnittsalters der Bevölkerung erwartet (THORNTON ET AL. 2001).

Eine Reihe von Arzneimittelwirkstoffen können in den Reinigungsstufen der Kläranlagen nicht eliminiert werden (SCHEYTT, HEBERER & STAN 2000). Die messbaren Konzentrationen der Humanarzneimittel in Kläranlagenabläufen reichen bis in den µg/L - Bereich (TERNES 2000). Die in die Oberflächengewässer gelangenden Arzneimittel verhalten sich dort wie schwer abbaubare, gut wasserlösliche Industriechemikalien (AHRENS & PIMTKE 1999).

Ein statistischer Pro-Kopf-Verbrauch kann nur anhand der Verschreibungsmengen ermittelt werden, da Informationen zu den Produktionsmengen in Deutschland und anderen europäischen Staaten nicht zugänglich sind (PFLUGER & DIETRICH 2001; HEBERER 2002; RÖMBKE ET AL. 1996; TERNES 2000). Bei bestimmten Arzneimitteln

kann die Anwendung in Kliniken einen Großteil des Gesamtverbrauchs ausmachen. Der Pro-Kopf-Verbrauch ist in solchen Fällen nicht als alleinige Grundlage georeferenzierter Simulationen verwendbar. Die beiden hier betrachteten Vertreter der Substanzgruppe Humanarzneimittel lassen sich wegen ihrer weit verbreiteten Anwendung im häuslichen Bereich auf Grundlage des statistischen Pro-Kopf-Verbrauchs gut in der räumlichen Verteilung der Eintragsmengen parametrisieren. Daten zu den Verbrauchsmengen finden sich unter anderem im Arzneimittelverordnungsreport (SCHWABE & PAFFRATH 1994).

Insgesamt stehen die Untersuchungen zu den Konzentrationen von Arzneimitteln in Oberflächengewässern, auch aus messtechnischen Gründen, erst in der jüngeren Vergangenheit im Vordergrund. Die sich häufenden Nachweise von Arzneimitteln in der Umwelt auf der einen Seite und die zu erwartenden Wirkungen dieser Substanzen in der Umwelt andererseits (ARGE WESER 2000), bestimmen aktuell die Diskussion über einen Regulierungsbedarf (s.a. RÖNNEFAHRT ET AL. 2002). Grundlage einer Bewertung von Arzneimittelemissionen in die Gewässer müssen die bestehenden oder die zu erwartenden Konzentrationen im aquatischen Raum sein. Für die wenigen bekannten Messdaten stellt sich auch hier die Frage nach der Aussagekraft einzelner „zufällig“ gemessener Werte, im Vergleich zu einer systematisch begründeten Hypothese (siehe Abschnitt 5.1).

Da Informationen zu Umweltkonzentrationen noch sehr lückenhaft sind, wird auf verschiedenen Ebenen an Methoden gearbeitet, diese aus Verbrauchs- bzw. Emissionsmengen abzuschätzen. In einem Diskussionspapier der EUROPEAN AGENCY FOR THE EVALUATION OF MEDICINAL PRODUCTS (EMA 2001) wird zur generischen Abschätzung der zu erwartenden Gewässerkonzentration von Arzneimitteln eine grobe Abschätzung vorgeschlagen.

Gleichung 15

$$PEC_{\text{surfacewater}} = \frac{A * (100 - R)}{(365 * P * V * D * 100)}$$

A = Verbrauchsmenge der Substanz pro Jahr

R = pauschale Eliminationsrate in Prozent (Sorptions an Belebtschlamm, Volatilisierung, Photolyse, Bioabbau etc.)

P = Einwohnerzahl

V = Wasserverbrauch pro Kopf und Tag

D = Verdünnungsfaktor (Durchschnittswert: 10)

Mit dieser Berechnung (Gleichung 15) soll keine allgemein zu erwartende Gewässerkonzentration der betrachteten Substanz bestimmt werden. Das Ergebnis dient nur dazu, eine mögliche Überschreitung des festgelegten Schwellenwertes von 0,01 µg/L

zu überprüfen. Ist das Ergebnis der Abschätzung größer $0,01 \mu\text{g/L}$, fordert die EMEA die Durchführung einer ‚crude environmental effect analysis‘.

Unklar am EMEA-Ansatz ist, auf welchem Wege die mit unter R zusammengefassten Eliminationsprozesse im Gewässer quantifiziert und berücksichtigt werden können. Die Elimination benötigt, ausgedrückt als Rate, einen Zeitbezug der in diesem Ansatz nicht vorhanden ist. Somit wurde in den später folgenden Berechnungen für R nur der pauschale Abbau in der Kläranlage berücksichtigt. EMEA (2001) selbst bezeichnet es als ausreichend, mit einer konservativen Berechnung die Konzentration der Substanz am Einleitpunkt („point of entry“) in die aquatische Umwelt zu bestimmen. Solange die Elimination im Gewässer nicht berücksichtigt werden kann, gilt die Formel nur für Konzentrationen am Einleitpunkt, entsprechend dem $\text{PEC}_{\text{local}}$ (jedoch ohne Berücksichtigung der regionalen Hintergrundkonzentration $\text{PEC}_{\text{regional}}$) nach den TGD (siehe Abschnitt 1.2). Wie in Abschnitt 2.7 gezeigt, wird der pauschal angenommenen Verdünnungsfaktor 10 jedoch in der Realität oft unterschritten. Zusätzlich können mit dieser Formel durch Vernachlässigung der bestehenden Hintergrundkonzentrationen keine Wechselwirkungen von räumlich nahen Multipunktemissionen berücksichtigt werden.

Unter Berücksichtigung der angegebenen Verbrauchs- bzw. Ausscheidungsmengen (Zulauffrachten der Kläranlagen), Kläranlageneffizienzen und der (konservativen) Annahme eines Wasserverbrauchs von 120 Litern pro Kopf und Tag und Vernachlässigung des Abbaus im Flusssystem berechnen sich nach Gleichung 15 für Diclofenac 88 ng/L und für Paracetamol 40 ng/L als $\text{PEC}_{\text{surfacewater}}$. Diese generisch erzeugten Konzentrationswerte, die letztlich einen reinen $\text{PEC}_{\text{local}}$ (ohne Hintergrundkonzentration) repräsentieren, bieten einen Ansatz, die Ergebnisse des GREAT-ER Modellsystems einzuordnen.

Diclofenac wird unter natürlichen Bedingungen in Fließgewässern nur fotochemisch abgebaut (POIGER ET AL. 2001). Damit bietet sich die Möglichkeit, für die Simulationen mit GREAT-ER den MODE III für den Abbau im Fluss einzusetzen, und so georeferenziert den effektiven Substanzabbau durch Photolyse berücksichtigen zu können. Der photolytische Abbau xenobiotischer organischer Substanzen in Gewässern unterliegt einer komplexen Dynamik sowohl aus direkten als auch den indirekten Abbauprozessen (SCHINDELIN 1998). In GREAT-ER ist dieses hochkomplexe System über einen vereinfachten Ansatz integriert, der ausschließlich den direkten Abbau der Substanz über eine Rate erster Ordnung berücksichtigt. Die Photolyserate als Resultat der Lichtabschwächung ist in GREAT-ER über Gleichung 16 implementiert (BOEIJE 1999). Berücksichtigt werden die Lichtabschwächung als Rate erster Ordnung und die Tiefe.

Gleichung 16

$$k_{\text{photolyse}} = k_{\text{ph},0} * \frac{1 - e^{-k_z * d}}{k_z * d}$$

$k_{\text{photolyse}}$ = Photolyserate erster Ordnung
 $k_{\text{ph},0}$ = Photolyserate an der Oberfläche
 k_z = Licht Extinktionskoeffizient Wasser
 d = Wassertiefe

In Gleichung 16 wird die gemittelte Lichtabschwächung für die jeweilige Gesamttiefe berechnet, so dass in der Simulation lokalspezifische Abbauraten in den Gewässern, abhängig von der Wassertiefe, berücksichtigt werden können. Im Unterschied zu einer allgemeinen mittleren Abbauraten wie sie in MODE I für alle Gewässerabschnitte eingeht, werden standortspezifisch differenzierte Abbauraten verwendet. Allerdings kann nur der Wert für die Lichtabschwächung einer Wellenlänge bzw. ein entsprechend gemittelter Wert eingehen, eine differenzierte Betrachtung verschiedener Wellenlängen ist nicht möglich.

In Abbildung 7 sind die aus Gleichung 16 resultierenden Photolyseraten in Abhängigkeit von der Wassertiefe ($k_{\text{photolyse}}$) für die Extinktionskoeffizienten ($k_z [m^{-1}]$) 1, 5 und 11 dargestellt.

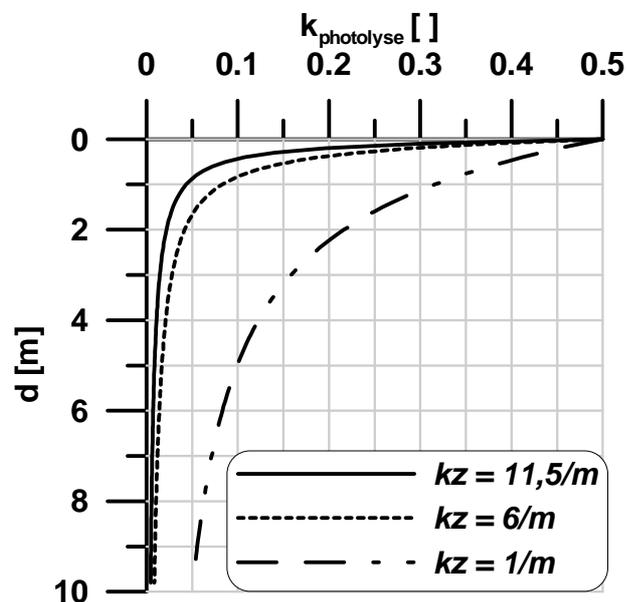


Abbildung 7: Photolyseraten in Abhängigkeit von der Wassertiefe für 3 Extinktionskoeffizienten k_z .

In natürlichen Gewässern geht die Lichtabschwächung im hier wichtigen UV-Bereich primär auf die organischen Bestandteile, besonders die gelöste organische Substanz zurück (SCHWARZENBACH ET AL. 2003). Als Kennwert für den Anteil gelöster organischer Substanz dient der DOC (diluted organic carbon) Wert.

SCHWARZENBACH ET AL. beschreiben weiter einen Zusammenhang zwischen dem DOC [mg/L] und der Abschwächung des Lichts in Abhängigkeit von der Wellenlänge. Die Absorption der Strahlung im Wasser erhöht sich im Bereich zwischen 600 und 300 nm mit sinkender Wellenlänge. Für die Wellenlänge 300 nm liegen die angegebenen Absorptionskoeffizienten zwischen rund 0,5 und 3 m⁻¹/mg DOC. Diese Variation in der Lichtabschwächung führen die Autoren auf die verschiedenen Arten von Humin- bzw. Fulvosäuren zurück.

Die Strahlungsabsorption im Wasser liegt im Verlauf der Ruhr im Jahr 1998 für die Wellenlänge 254 nm im Mittel bei rund 6 m⁻¹, mit Spitzenwerten im Sommer (RUHRVERBAND 1999). Der oben nach SCHWARZENBACH ET AL. (2003) beschriebene Zusammenhang zwischen DOC und dem Absorptionskoeffizienten bestätigt sich im Einzugsgebiet der Ruhr in etwa. Der Mittelwert aus 828 vorhandenen DOC-Messwerten liegt bei 2,9 mg/L (Median 2,8 mg/L), womit die Abschwächungsrate von 6 m⁻¹ bei 254 nm einem Absorptionskoeffizienten von etwas über 2 m⁻¹/mg DOC entspricht. Die Abschwächung ist allgemein für den energiereichen kurzwelligen Bereich höher (SCHINDELIN 1998). In der Ozonschicht wird Strahlung im Bereich < 290 nm vollständig eliminiert, so dass der im Labor ermittelte spektrale Absorptionskoeffizient von 6 m⁻¹ bei 254 nm in der Realität wohl unterschritten wird, wodurch sich die Reichweite der Strahlung in die Tiefe vergrößert, was wiederum den direkten Fotoabbau entsprechend verstärkt.

Die hier verwendeten Raten für den Photoabbau aus POIGER ET AL. (2001) beruhen auf Messungen unter natürlichen Bedingungen und repräsentieren somit das natürliche Strahlungsspektrum in Mitteleuropa. Der standardmäßig labortechnisch ermittelte Wert für die Lichtabschwächung im Flusswasser bezieht sich dagegen auf eine Wellenlänge im UV-Bereich (254 nm), die unter natürlichen Bedingungen nicht vorkommt. Eine einfache Interpolation zwischen den Werten 254 nm und 436 nm ist nicht möglich, da die Abschwächungsraten für verschiedene Wellenlängen nicht in einer direkten Beziehung zueinander stehen.

Zusammengenommen bedeuten diese Einschränkungen, dass die Photolyse in den Simulationen eine vereinfachte Annahme der natürlichen Bedingungen berücksichtigt. Dieser Umstand ist allerdings kennzeichnend für jede Art von Modellierung.

3.5.1 Berechnungsgrundlagen für die GREAT-ER Simulationen

Die Verkaufsmengen von Diclofenac und Paracetamol können relativ gut mit Hilfe der Anzahl verordneter Tagesdosen aus dem Arzneimittelverordnungsreport (SCHWABE & PAFFRATH 1994) und den empfohlenen Tagesdosen laut der ROTEN LISTE

(1994) ermittelt werden. Problematisch ist jedoch die Abschätzung des durch den Metabolismus im menschlichen Körper dauerhaft eliminierten Anteils. In vielen Fällen wird ein bedeutender Anteil der verabreichten Menge in Form von Konjugaten ausgeschieden. HENSCHTEL ET AL. (1997) vermuten, dass die Konjugate des Paracetamol mikrobiell reaktiviert bzw. dekonjugiert werden. SCHOWANEK & WEBB (2001) treffen daher für eine Simulation von Paracetamol im Aire-Einzugsgebiet die Annahme, dass der gesamte Anteil an Konjugaten (geschätzt werden 85 %) schließlich als Paracetamol in die Abwasserbehandlung gelangt. Wie folgende Tabelle zeigt, stimmt diese Annahme gut mit der von TERNES (1998) für den Zulauf einer kommunalen Kläranlage angegebenen Fracht überein. Für die Simulation wurden zunächst die von TERNES (1998) im Zulauf einer Kläranlage mit 300.000 angeschlossenen Einwohnern quantifizierten Frachten verwendet. Eine weitere Simulationsannahme beruht auf Verbrauchsdaten aus RÖNNEFAHRT ET AL. (2002) und einer von HEBERER (2002) gegebenen Metabolisierungsrate.

Die in Tabelle 8 aufgeführten Daten entstammen den zitierten Quellen. Paracetamol wird in Kläranlagen zu 99 % eliminiert, Diclofenac zu 69 % (TERNES 1998). Für drei Berliner Kläranlagen wurde allerdings auch nur eine durchschnittliche Elimination des Diclofenac um 17 % bestimmt (HEBERER 2002).

Die angenommene Halbwertszeit von einem halben Tag für Paracetamol im Flusssystem basiert auf einer Angabe von RICHARDSON & BOWRON (1985).

Tabelle 8: Simulationsannahmen für Diclofenac und Paracetamol

	Diclofenac	Paracetamol
Verabreichte Menge pro E^*a (Rote Liste, SCHWABE & PAFFRATH 1994)	0.74 g	1.75 g
Kläranlagenzulauf pro E^*a (TERNES 1998)	0.124 g	1.76 g
Kläranlagenzulauf pro E^*a errechnet aus RÖNNEFAHRT ET AL. (2002) und HEBERER (2002)	0.400 g	
Kläranlagenabbau (TERNES 1998)	69 %	99 %
Pauschale Abbaurate im Fluss (RICHARDSON & BOWRON 1998)	-	0.0525 h ⁻¹
Oberflächennahe Photolyse (POIGER ET AL. 2001)	0.5 h ⁻¹	-

3.6 Diuron

Substanzen, deren Haupteinsatzgebiet die flächenhafte Anwendung im Freien ist, können nicht ohne weiteres mit einem auf die Simulation von ‚down-the-drain‘ Chemikalien ausgelegten Modell bearbeitet werden. Die Eintragungspunkte in die Gewässer lassen sich bei Freilandanwendungen nur schwer in der notwendigen Genauigkeit diskretisieren. Erreichen jedoch die Einträge einer flächenhaft in die Umwelt emittierten Substanz die Fließgewässer hauptsächlich an definierbaren Punkten, besteht die Möglichkeit, auch mit GREAT-ER nachvollziehbare Simulationen durchzuführen.

Grundvoraussetzung für die Simulation von Diuron (3-(3,4-dichlorophenyl)-1,1-dimethylurea) ist die Quantifizierbarkeit und Lokalisierbarkeit der Emissionen in das Gewässernetz. Obwohl allgemein nur sehr wenige systematische / vergleichbare Daten für Pestizidemissionen in den aquatischen Raum zugänglich sind (STANNER & BOURDEAU 1995), konnte für Diuron eine ausreichend genaue Quantifizierung vorgenommen werden. Als Haupteintragsquelle für Diuron in die Gewässer werden von verschiedenen Autoren die kommunalen Kläranlagen benannt (z.B. KLOPP 1993; SEEL ET AL. 1996; GLADTKE ET AL. 1997; GERECKE ET AL. 2001; FISCHER ET AL. 1996; BACH 1999; SATTELBERGER 2001). Die Gründe erschließen sich aus dem Anwendungsmuster: Diuron wird in der Landwirtschaft nur in geringem Maße verwendet (GLADTKE 1997; SKARK 1999; GERECKE ET AL. 2001), und die dort ausgebrachten Mengen gelangen nur zu 0,02 % in die Oberflächengewässer (KRAAIJ ET AL. 1996). Untersuchungen der Deutschen Bahn AG von 1995 – die Diuron auf Gleisen anwendet bzw. angewendet hat – zufolge findet eine Ausbreitung des auf Gleisanlagen applizierten Diuron im Grundwasser nicht statt (SATTELBERGER 2001). Aufgrund der geringen Pflanzenbehandlungs- und schutzmittel (PBSM)-Konzentrationen im Grundwasser ist ein Transport in die Oberflächengewässer auf diesem Pfad vernachlässigbar (LUA-NRW 1999).

Die Anwendung von Diuron erfolgt sowohl durch Privatpersonen als auch durch öffentliche Betriebe. Für die Bezirksregierungen in den Niederlanden wird ein Gesamtverbrauch von 13 t/a angegeben, wovon 11 t/a auf befestigten Flächen angewendet werden (VERSTAPPEN 1999).

Das primäre Einsatzgebiet von Diuron ist innerhalb der Siedlungsbereiche. Hier kommt das Totalherbizid häufig auf befestigten Flächen innerhalb von Städten und Siedlungen zum Einsatz (ARGE WESER 2000; THORNTON ET AL. 2001; KLOPP 1993; SEEL ET AL. 1996; STUA-MÜNSTER 1997; VERSTAPPEN 1999). Die befestigten urbanen Oberflächen bieten ideale Bedingungen für einen Transport in die Kanalisation, wodurch diese Substanzen auch bei niedrigen Anwendungsmengen zu einer wichtigen Belastungsquelle

für das Schmutzwasser wird (THORNTON ET AL. 2001). Für dieses Emissionsszenario spricht auch, dass die Substanz in vielen Handelsprodukten für den privaten Gebrauch enthalten ist, die entgegen den Bestimmungen zur Unkrautvernichtung auf befestigten Flächen eingesetzt werden (STUA-MÜNSTER 1997; LUA-NRW 1999).

Aufgrund der guten Wasserlöslichkeit und des geringen Haftvermögens auf befestigten Flächen kann mit einer hohen Abschwemmrate in die Kanalisation (Siedlungsentwässerung) gerechnet werden (STUA-MÜNSTER 1997). Diese Annahme wird unterstützt durch Beobachtungen, nach denen die größten Diuronfrachten mit Niederschlägen in die Kläranlagen und damit in die Vorfluter gelangen (SEEL ET AL. 1993). In kommunalen Kläranlagen findet weder Abbau noch eine Retention des Diurons am Klärschlamm statt, die Zulauf- und Ablaufkonzentrationen liegen in der gleichen Größenordnung (KLOPP 1993). Spitzenwerte in den Zulaufkonzentrationen werden während des Kläranlagendurchlaufs geglättet, Extremwerte in den Gewässern sind demnach auf direkte Regenwassereinleitungen, ohne zeitintensive Klärwerkspassage zurückzuführen (STUA-MÜNSTER 1997). Die Belastung der Kläranlagen wird nicht durch einen gleichmäßigen Eintrag bestimmt, sondern addiert bzw. mittelt sich aus der Summe von Einzelereignissen (SEEL ET AL. 1996). Die Glättung der Variabilität der Emissionsmengen durch die Aufenthaltsdauer in den Kläranlagen, ermöglicht aber die Simulation mit einem stationären Modell.

Während die wichtigsten Eintragspfade in die Gewässer für Diuron punktuell erfassbar sind, bereitet die Quantifizierung der Eintragsmengen Schwierigkeiten. Bislang liegen kaum belastbare Daten zur Bilanzierung der Diuronfrachten aus dem Siedlungsbereich vor (STUA-MÜNSTER 1997). Für Diuronkonzentrationen im Ablauf von sechs Kläranlagen wurde ein Mittelwert von 520 ng/L (Median 515 ng/L; Spannbreite der Messwerte 80 - 1400 ng/L) gemessen (KLOPP 1993). An der Kläranlage Bochum - Ölbachtal lagen die Messwerte bei jeder Messung über 300 ng/L. Dies gilt für Trockenwetter und für Zeiten, in denen nicht mit der Anwendung von Diuron gerechnet werden muss (Jahresende). Das STUA-MÜNSTER (1997) gibt als 90-Perzentil aus 552 Einzelproben einen Wert von 2300 ng/L für Kläranlagenabläufe im Münsterland an, wobei als Maximalkonzentration 13.500 ng/L festgestellt wurden.

Als weiterer Faktor ist die Menge des im Siedlungsbereich ausgebrachten Diurons von der Bevölkerungsdichte abhängig. In größeren Städten wurden umgerechnet geringere Diuronfrachten pro Einwohner gemessen als in kleineren Siedlungen (STUA-MÜNSTER 1997), die Abwasserkonzentrationen sind in Gebieten mit hohem Anteil an Einfamilienhäusern höher als in durch Mehrfamilienhäuser dominierten Bereichen (LUA-NRW 1999).

In verschiedenen Quellen werden unterschiedliche Frachten / Eintragsmengen für Diuron genannt. Das STUA-MÜNSTER (1997) stellt für einen Beobachtungszeitraum von 120 Tagen im typischen Anwendungszeitraum (Mai bis August) eine mittlere Emissionsmenge von 52 mg pro Einwohner in die Kläranlagen fest. KLOPP (1993) ermittelt aus den bereits oben angeführten Abwasserkonzentrationen (Mittelwert: 520 ng/L) eine abwasserbürtige Diuronfracht von 120 kg/a für das Ruhreinzugsgebiet. Oberhalb der Ruhrmündung (bei Essen) ergibt die Bilanz für 1992 eine Jahresfracht von 150 kg Diuron bei einer angenommenen Grundbelastung des Wassers von 20 ng/L.

Die Messwerte in der Ruhr liegen im Bereich der Mündung auch im Spätherbst noch im Bereich von 100 ng/L (KLOPP 1993).

Die vorliegenden Messdaten für Diuron (Quellen: LUA-NRW, RUHRVERBAND) geben insgesamt gesehen zunächst den saisonalen Einsatz der Substanz wieder. Die höchsten Konzentrationen werden langfristig von Mai bis August gemessen (siehe Abbildung 8), allerdings wird die Substanz auch im Oktober bis Dezember in Gewässern nachgewiesen. Langfristig scheinen die Konzentrationswerte einen Rückgang der Diuronkonzentrationen wiederzugeben.

Eine Analyse aller vorliegenden Messwerte (1409 Werte) für Diuron gibt folgendes Bild zum saisonalen Einsatz der Substanz: In den Monaten Januar und Februar liegen grob 95 % aller Werte unter der Messgrenze, im März sind es noch rund 90 %. Ab April steigt der Anteil der „positiven“ Messwerte sprunghaft an: April 40 %, Mai 70 %, Juni 75 % und Juli 70 % oberhalb der Messgrenze. Ab August fallen die Werte langsam aber stetig wieder ab: August 55 % und September 35 % oberhalb der Messgrenze. Aber auch im Oktober und November liegen noch rund 25 % bzw. 20 % oberhalb der Messgrenze, im Dezember liegen wieder rund 90 % der Messwerte unterhalb der Messgrenze. Daraus erschließt sich eine Haupteinsatzzeit des Diurons in den Monaten Mai bis August, danach ein Rückgang bis in den November und ab Dezember fast keine Einträge mehr. Allerdings gibt es offenbar einen ständigen Eintrag im gesamten Jahresverlauf (GERECKE ET AL. 2001; GLADTKE ET AL. 1997; KLOPP 1993).

können entstehen, wenn weite Überleitungen für die Abwässer zu entfernt liegenden Vorflutern existieren und zugleich der Oberflächenabfluss von den betreffenden Flächen in nahe Vorfluter abgeleitet wird.

Das Verhältnis der verwendeten Flächenanteile der Siedlungen zu den tatsächlich angeschlossenen Einwohnern ergibt für die größeren Anlagen tendenziell eine höhere „Bevölkerungsdichte“. Wenn die Emissionsfrachten basierend auf der Fläche ermittelt werden, bedeutet dies für urbane, dicht besiedelte Gebiete einen geringeren Pro-Kopf-Verbrauch. Dies deckt sich mit den Angaben zum Einfluss der Siedlungsdichte und -größe auf die Emissionsmengen in Nordrhein-Westfalen (STUA-MÜNSTER 1997; LUA-NRW 1999).

Zur Bestimmung der flächenbezogenen Emissionsmenge muss auf Massenbilanzierungen in der Literatur zurückgegriffen werden, da sonst keine Daten vorliegen. Als Grundlage wurden der von KLOPP (1993) angegebene Wert von 120 kg Diuron/a herangezogen. Dieser Wert wurde auf die gesamte befestigte Fläche (27.649 ha bestehend aus „Strassen, Wege, Plätze“ im Einzugsgebiet der Ruhr) in den Katasterdaten umgelegt. Daraus ergibt sich eine Emissionsrate von 4,3 g / (ha*a) für diese Flächen. Die 27649 ha Fläche entsprechen bei 2,2 Mio. Einwohnern einem Verhältnis von rund 126 m² pro Einwohner, und damit einem theoretischen mittleren Pro-Kopf-Verbrauch von rund 55 mg Diuron pro Einwohner und Jahr. Dies deckt sich mit der Angabe des STUA-MÜNSTER (1997) von 52 mg Diuron/Einwohner in der Hauptanwendungszeit. Der theoretisch eingehende Pro-Kopf-Verbrauch schwankt, je nach Besiedlungsdichte, zwischen den Extremwerten 0,88 und 4799,283 mg/(Einwohner*a) mit einem Median von 80,67 mg Diuron/(Einwohner*a).

Basierend auf den Angaben verschiedener Autoren (s.o.) wird in den Simulationen für die kommunalen Kläranlagen keine Elimination angenommen. In den Gewässern ist ebenfalls kein Bioabbau des Diurons zu erwarten. Photolytischer Abbau mit gelöster organischer Substanz als Senzitizer wird als einzig relevanter Eliminationsprozess genannt (GERECKE ET AL. 2001). Die direkte Photolyse ist demgegenüber vernachlässigbar. Die Höhe der Eliminationsraten für Diuron ergibt sich aus Messungen im Greifensee (Schweiz) mit $2,1 \cdot 10^{-4}$ und $3,0 \cdot 10^{-4} \text{ min}^{-1}$ (photosensitized), $11 \cdot 10^{-5}$ bzw. $6,7 \cdot 10^{-5} \text{ min}^{-1}$ (direct) (GERECKE ET AL. 2001). Für die Simulationen wurde in einzelnen Simulationsläufen eine Photolyserate von $0,0192 \text{ h}^{-1}$ angesetzt.

Eine Reduzierung der Diuronfracht durch Photolyse würde bedeuten, dass die oben zitierten Frachten (nach KLOPP 1993) an der Mündung nicht die gesamte Emissionsmenge repräsentieren. Der Vergleich der auf einen Pro-Kopf-Verbrauch

umgerechneten Mündungsfracht ergab jedoch eine gute Übereinstimmung mit einwohnerbezogenen Verbrauchsdaten des STUA-MÜNSTER (1997) (s.o.), so dass, auch mangels anderer Daten, der errechnete Verbrauchswert benutzt wird.

Tabelle 9 zeigt die verwendeten Simulationsannahmen für Diuron. Zu den berücksichtigten Grundlagen und der Herleitung der angenommenen Lichtabsorption im Wasser siehe Abschnitt 3.5.

Tabelle 9: Simulationsannahmen für Diuron

Emissionsmenge	4,3 g/(ha*a)
Elimination in Kläranlagen	0
Photolyserate an der Oberfläche	0 bzw. 0,0192 h ⁻¹
Lichtabsorption im Wasser	6 m ⁻¹

3.7 Ammoniumstickstoff

Hauptquelle für Stickstoff im häuslichen Abwasser sind die menschlichen Ausscheidungen. Ammonium gelangt zu einem kleinen Anteil direkt in das Abwasser, im Kanalsystem wird zusätzlich ein Teil der sonstigen vorhandenen Stickstoffverbindungen in Ammonium umgewandelt (KOPPE & STOZEK 1999).

In Abhängigkeit vom Eliminationsvermögen der Kläranlagen passiert ein bestimmter Anteil des Ammoniums die Kläranlagen und gelangt als Punkteinträge in die Vorfluter. Entsprechend kann dort eine Ammoniumbelastung in Abhängigkeit von Abwassereinleitungen gemessen werden.

Diffuse Quellen für NH₄-N haben eine vergleichsweise geringe Bedeutung gegenüber den Einträgen durch Abwassereinleitungen (LFU SACHSEN ANHALT 1996; BORCHARDT 2000). Große Mengen Ammoniumsalze werden zwar in der Landwirtschaft als Düngemittel eingesetzt, im Gegensatz zum Nitrat wird Ammonium im Boden jedoch gut adsorbiert und nitrifiziert, so dass nur ein geringer Anteil als Ammonium ausgelaugt wird. Insbesondere über Erosion und Abdrift (nach bzw. bei der Düngemittelausbringung) sowie aus trockener und nasser Deposition können auch diffuse Einträge in die Gewässer erfolgen. Als regional und jahreszeitlich unterschiedlich bedeutsame Quelle für Ammonium in Gewässern kommen die Zersetzung natürlich eingetragener Biomasse (Detritus) (BORCHARDT 2000) und die Ausscheidung von Ammonium durch Biomassenwachstum und -atmung (REIMANN 1973) in Betracht.

In vielen Gewässersystemen wird ein ausgeprägter Jahresgang der Ammoniumkonzentrationen mit hohen Werten in Winter und Spätherbst und niedrigen Werten während der Vegetationsperiode beobachtet. Diese Beobachtung erklärt sich

unter anderem auch aus der Tatsache, dass bei einer Temperatur von ca. 10-15 °C die untere Schwelle für die Aktivität / Vermehrung von Nitritbakterien (*Nitrosomonas*) liegt. Die erhebliche Konzentrationsabnahme im Frühjahr, noch vor dem Einsetzen der Nitrifikation, deutet auf eine Inkorporation des Ammoniums in Phytoplankton-Biomasse hin. Ungefähr Ende Mai vermehrt auftretende Konzentrationsmaxima werden dann wiederum der Freisetzung von Ammonium beim Abbau von Phytoplankton-Biomasse zugeschrieben (GUHR ET AL. 1999).

Die zeitliche Dynamik der Ammoniumkonzentrationen in Fließgewässern lässt sich aus dem saisonalen Zyklus von Abbau- und Freisetzungsprozessen innerhalb des Subsystems Fluss auch ohne eine spezifische Annahme nicht-punktueller Einträge in das System erklären.

Es kann die Annahme getroffen werden, dass die Prozesse im Subsystem Fluss im langjährigen Mittel durch eine aggregierte Prozessrate hinreichend beschrieben werden können. Diese Prozessrate ist ein aggregierter Kennwert, welcher nicht den spezifischen Abbau des Ammoniums im Fluss beschreibt. Vielmehr muss diese Rate als Manifestation der Nettobilanz, resultierend aus einer Vielzahl von Prozessen verstanden werden. Die in den hier vorgestellten Simulationen (Abschnitt 4.6) verwendete Abbaurrate wird einer Untersuchung für die Unterweser entlehnt, welche im Gewässer eine durchschnittliche Halbwertszeit für Ammonium von 8 Tagen ergab (GRABEMANN ET AL. 1999).

Kritisch bleibt festzuhalten, dass die Annahme einer durchschnittlichen Eliminationsrate im Gewässer keine räumliche Differenzierung zulässt. Dies könnte durch die Berücksichtigung räumlich diskreter Parameter für die Elimination im Subsystem Fluss erreicht werden, wobei hier auch ‚negative‘ Abbauraten, d.h. zeitweilige Freisetzungen des zuvor in Phytoplanktonmasse inkorporierten NH_4 einzubeziehen wären. Eine weitere Unwägbarkeit besteht bzgl. der Bedeutung regional unterschiedlicher Temperaturen und pH-Milieus (und damit einer unterschiedlich hohen Dissoziation des Ammoniums) für den Bioabbau bzw. die kurzzeitige Wiederfreisetzung des zuvor in Phytoplanktonbiomasse inkorporierten Ammoniums (s.o.). Auch eine derartige räumliche Differenzierung von Umgebungsparametern bzw. Abbauraten könnte in GREAT-ER prinzipiell umgesetzt werden, war aber aufgrund des extrem hohen Datenbedarfes für die bearbeiteten großen Einzugsgebiete in diesem Projekt nicht möglich.

3.7.1 Berechnungsgrundlagen für die GREAT-ER Simulationen

Die Grundannahme, dass Kläranlagen die dominierenden (Punkt-) Quellen für Ammonium in die Oberflächengewässer sind, und daneben die aggregierte Prozessrate die Stoffbilanz im Gewässer hinreichend beschreibt, ermöglicht die Simulation von Gewässerkonzentrationen dieser Substanz mit GREAT-ER.

In von kommunalen Abwässern unbeeinflussten Flussabschnitten herrscht durch die „diffusen Quellen“ und den Zufluss anoxischen Grundwassers bereits eine geogene Grundbelastung für Ammonium (u.a. BEHRENDT ET AL. 1999b). An der Siegquelle wurden langfristig Ammoniumkonzentrationen unter 0,01 mg/L gemessen, jedoch zeitweise auch erhöhte Werte bis 0,7 mg/L. Der Median aus 370 Messwerten für Ammonium an drei Messstellen ohne Belastung mit kommunalem Abwasser liegt bei 0,015 mg/L (Mittelwert 0,027 mg/L). Für die Simulationen im Rheingebiet wurde aufgrund dieser großen Variabilität keine pauschale Hintergrundkonzentration für alle Gewässerabschnitte angenommen. Die vorhandenen Konzentrationswerte in Quellbereichen von Gewässern liegen größtenteils unter der Messgrenze, so dass keine abgesicherten Angaben zu Hintergrundkonzentrationen in den Gewässern möglich sind. Die Annahme der aggregierten Prozessrate berücksichtigt flussabwärts des ersten Emissionspunkts die „diffuse Hintergrundkonzentration“.

Ammonium gelangt aus den Haushalten nur zu einem kleinen Teil direkt in das Abwasser. KOPPE & STOZEK (1999) berechneten die folgend aufgeführte Bilanz aus durchschnittlichen Werten. Die Gesamtstickstofffracht beläuft sich auf 4,9 kg N/(E*a) und besteht zu 72 % aus Harnstoff-Stickstoff. Es fallen nur etwa 0,4 kg NH₄-N/(E*a) in den Haushalten an. Durch enzymatische Spaltung des Harnstoffes durch *Urease* auf dem Wege zur Kläranlage erhöht sich NH₄-N-Fracht um weitere 2 kg NH₄-N/(E*a) bis zum Kläranlagenzulauf. Die Summe originären und aus Harnstoff gebildeten Ammoniumstickstoffs beträgt somit 2,4 kg NH₄-N/(E*a). Dies steht in guter Übereinstimmung mit den Zulauffrachten von 2,34 NH₄-N/(E*a) zum Hamburger Klärwerksverbund „Köhlbrandthöft/Dradenau“ im Jahre 1997 (HH 2002).

Es gibt bis dato keine systematischen Untersuchungen zu den frachtbezogenen Abbaueffizienzen der verschiedenen Kläranlagentypen (Belebtschlammanlagen / Tropfkörper) für Ammonium. Aufgrund einer Novellierung der Abwasserverordnung für N-gesamt beginnt man erst jetzt, den Frachtabbau für Stickstoffverbindungen differenziert zu betrachten (ABWASSERTECHNISCHE VEREINIGUNG (ATV), pers. Kommunikation 2003).

Die Abbaueffizienz in mehrstufigen Belebtschlamm-Anlagen wird aus den Angaben der Zulauf- und Ablauffrachten von „Köhlbrandthöft / Dradenau“ (HH 2002) mit 95 % eingeschätzt. Für einstufige Tropfkörperanlagen, aber auch Abwasserteiche und Pflanzenkläranlagen, wird zunächst eine erheblich schlechtere Abbauquote von nur 10 % angenommen, was etwa dem Verhältnis aus Ablauf- und Zulauffrachten der 1999 stillgelegten einstufigen biologischen Anlage „Stellinger Moor“ entspricht (HH 2002).

Mit diesen Annahmen zu den effektiven Eliminationsleistungen der Kläranlagentypen wurden bereits in einer Vorstudie für das Saaleeinzugsgebiet (SCHRÖDER & MATTHIES 2002) gute Ergebnisse erzielt. Deshalb wird diese Annahme für den Pro-Kopf Zulauf der Kläranlagen die effektive Eliminationseffizienz den hier durchgeführten Simulationen als Ausgangshypothese zugrundegelegt (siehe Abschnitt 4.6).

Allerdings gibt es auch Hinweise auf erheblich höhere Effizienzen von Tropfkörperanlagen für die Elimination von Ammonium. Für die Kläranlage von Markt Babenhausen (Schwaben) werden für Ammonium Eliminationsraten von 76 % im April und 99 % im August beschrieben (VESTNER 2002). Ein Hinweis auf die geringere Eliminationseffizienz von Tropfkörperanlagen gegenüber Belebtschlammanlagen für Ammonium ist, dass eine „hinreichende“ Nitrifikation nur bei niedrig belasteten Tropfkörperanlagen ($B_{R\ BSB_5} < 0,2 \text{ kg/m}^3\text{h}$) erfolgt (AUST 2003). Daneben wirkt, besonders im Winter, die Abwassertemperatur limitierend, da die Tropfkörper oberirdisch stehen und die Belüftung durch Umgebungsluft erfolgt. Für die Anlage Markt Babenhausen variieren die mittleren Ammoniumkonzentrationen im Ablauf des Tropfkörpers um rund Faktor 50 (Winter 10,5 mg/L – Sommer 0,2 mg/L) (VESTNER 2002). Rein mechanische Kläranlagen können Ammoniumstickstoff nicht oxidieren (HLFU 1995).

4 Ergebnisse und Diskussion der Anwendungsstudien

In Abschnitt 2 wurde das Modell auf georeferenzierter Basis parametrisiert und die angewandten Methoden dargelegt. Die notwendigen Grundlagen zu den Emissionsmengen und dem Verhalten der einzelnen Substanzen im Modell sind in Abschnitt 3 zusammengetragen. In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse der GREAT-ER Simulationen dargestellt und hinsichtlich ihrer Aussagekraft für die Modellgüte, aber auch der stofflichen Exposition der Gewässer interpretiert.

GREAT-ER besitzt eine graphische Benutzeroberfläche. Simulationsergebnisse erscheinen als farbcodierte Karte des Gewässernetzes auf dem Bildschirm. Diese Karte gibt einen ersten Eindruck zu den resultierenden Konzentrationen in den Gewässern und ihrer räumlichen Verteilung. Kritische Punkte mit hohen Konzentrationen können so schnell erfasst werden. In Abbildung 9 ist als Beispiel ein Screenshot des Ergebnisbildschirms dargestellt.

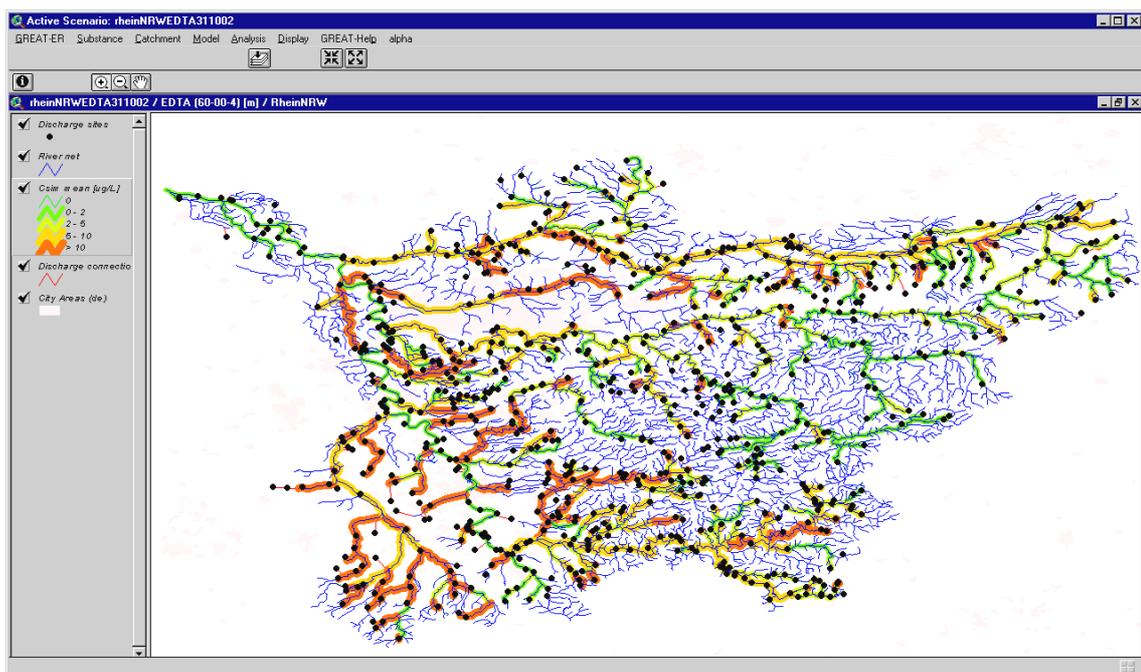


Abbildung 9: EDTA im nordrhein-westfälischen Rheineinzugsgebiet, Screenshot der Ergebnisdarstellung von GREAT-ER

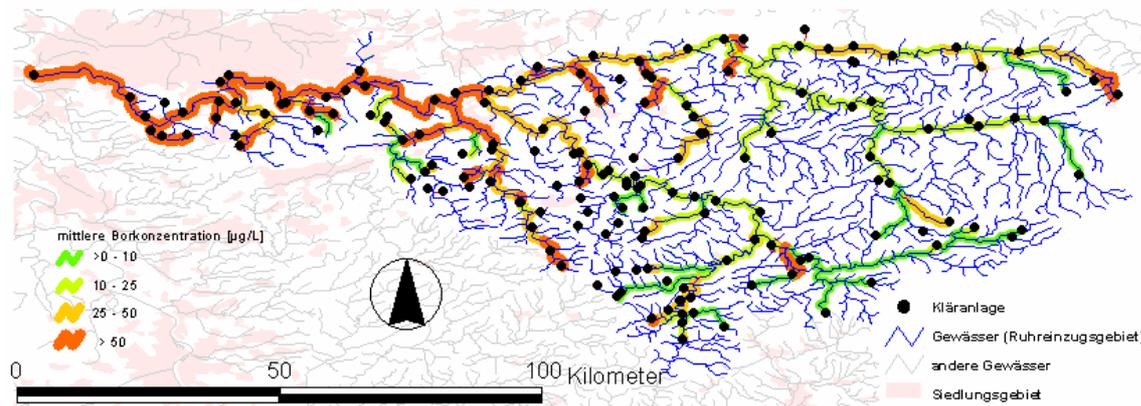


Abbildung 10: Bor in der Ruhr (Beispiel für die kartographische Weiterverarbeitung der Ergebnisse)

Abbildung 10 zeigt beispielhaft eine aus den Simulationsergebnissen erstellte Karte. Eine genauere Betrachtung der Simulationsergebnisse wird durch das Abspeichern der Simulationsergebnisse für alle Gewässerabschnitte in Tabellen ermöglicht. Damit ist sowohl eine räumliche Analyse als auch eine statistische Analyse über Häufigkeitsverteilungen der Konzentrationen möglich. In den Ergebnisauswertungen dieser Arbeit werden nur die letztgenannten Methoden genutzt. Die räumlichen Informationen der Karten und anderes Hintergrundwissen fließen jedoch in die Ergebnisbetrachtungen mit ein.

Für die Simulationen in großen Einzugsgebieten mit komplexen, statistisch verteilten Umgebungsparametern werden für die Berechnung eines stabilen 90-Perzentils in der Ergebnisverteilung 5.000 ‚Monte-Carlo shots‘ als ausreichend angesehen, für einen stabilen Mittelwert genügen 2.500 ‚Monte-Carlo shots‘ (ECETOC 1999). Diese Faustregel ist auf Erfahrungen aus vorherigen Studien begründet. Eine allgemein gültige Regel für eine notwendige Anzahl von ‚Monte-Carlo shots‘ kann nicht gegeben werden (WAGNER 2001). Die vorgestellten Berechnungen wurden grundsätzlich mit 10.000 ‚Monte-Carlo shots‘ durchgeführt, um eine hohe statistische Sicherheit in den Ergebnisverteilungen zu erreichen.

4.1 Bor

Für Borkonzentrationen in Fließgewässern liegen im betrachteten Gebiet 2695 gemessene Einzelwerte und 291 Jahresmittelwerte aus dem Zeitraum 1990 bis 2000 vor. Die Analyse der Daten ergibt für die arithmetischen Jahresmittelwerte der Konzentrationen in diesem Zeitraum eine abnehmende Tendenz. Die Menge des aus Wasch- und Reinigungsmitteln freigesetzten Bors, welche in verschiedenen Quellen als Haupteintragsquelle der Substanz in die Gewässer genannt werden, ist im Laufe der 90er Jahre gesunken (siehe Tabelle 5). Um die Auswirkungen der zurückgehenden

Verbrauchsmengen auf die simulierten Konzentrationen zu berücksichtigen und einen Vergleich zu den zeitlich entsprechenden Messwerten zu ermöglichen, wurden für Bor verschiedene Szenarien gerechnet.

Die gemessenen Konzentrationen scheinen bei oberflächlicher Betrachtung ursächlich auf dem Rückgang der Verbrauchsmengen (Emissionsmengen) in Wasch- und Reinigungsmitteln zu beruhen. Hierbei ist aber zu beachten, dass sich in den verschiedenen Jahren das Abflussregime der betrachteten Flüsse variierte und sich somit bei gleichen Substanzfrachten in nassen Jahren entsprechend niedrigere Substanzkonzentrationen als in trockenen Jahren ergeben. In Abbildung 11 sind die arithmetisch gemittelten Konzentrationen (C) und die gemittelten Abflussraten (Q) an den Mündungen der größeren Nebenflüsse des Rheins dargestellt.

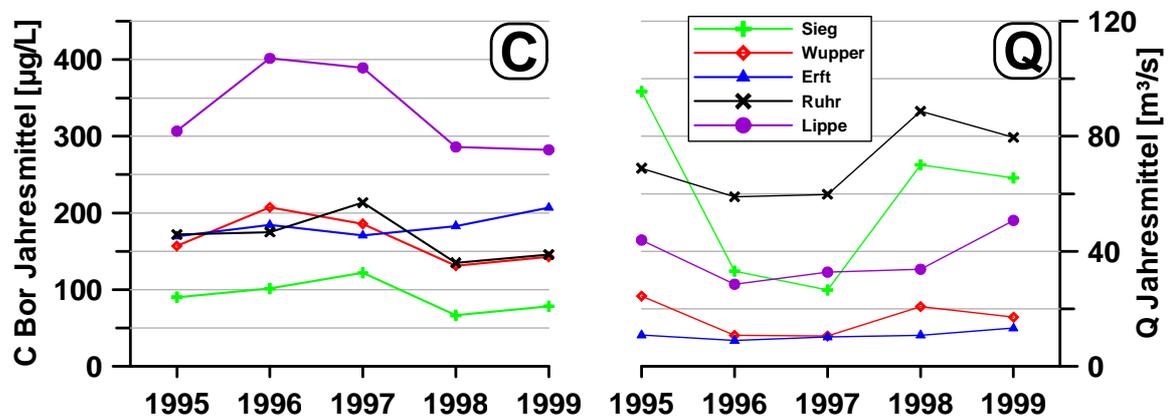


Abbildung 11: jährliche Mittelwerte der Borkonzentrationen (C) und Abflussmengen (Q) an den Mündungen von Nebenflüssen des Rheins von 1995 bis 1999.

Da Bor nicht aus den Gewässern eliminiert wird, ist die Verdünnung bei gleichbleibenden Immissionsfrachten die einzig signifikante Steuergröße für die Konzentrationsverläufe im Gewässer. Aus diesem Umstand leiten verschiedene Autoren eine gute Korrelation zwischen dem Anteil gereinigten Abwassers und der Borkonzentration ab (u.a. FOKKEN ET AL. 1997). Diese Abhängigkeit vom Abflussregime übt einen nicht zu vernachlässigenden Einfluss auf die Jahresmittelwerte der gemessenen Borkonzentrationen aus. Alle Konzentrationsmesswerte unterliegen somit einer hydraulisch gesteuerten Variabilität und sind damit untereinander nicht uneingeschränkt direkt vergleichbar. GREAT-ER repräsentiert im Flussmodell ein stationäres, langfristig gemitteltes Abflussregime (siehe Abschnitt 2.4.1). Aus diesem Grund wird die hydraulisch gesteuerte Variabilität der Konzentrationen über die verschiedenen Jahre nicht direkt berücksichtigt. Allerdings ist in GREAT-ER die Möglichkeit vorgesehen verschiedene Perzentile der Ergebniskonzentrationen auszugeben, und somit auch

„Trockenwetterereignisse“ in der Ergebnisauswertung zu berücksichtigen. Näheres zu diesem Thema findet sich in der Modelldokumentation (ECETOC 1999).

Um den Einfluss der variablen Abflussmengen auf die Beurteilung zu minimieren, wurden an verschiedenen Messstationen, für die in räumlicher Nähe Abflussmesswerte an den Messtagen vorliegen, die entsprechenden Borfrachten errechnet. Im Ergebnis zeigt sich, dass sich trotz sinkender Konzentrationen die Frachten nicht grundlegend geändert haben. Daraus kann geschlossen werden, dass sich die mit dem Fluss transportierte Bormenge nicht weitreichend verringert hat. Abbildung 12 zeigt in Teil (F) die jährlichen, arithmetisch gemittelten Borfrachten an den Mündungen der größeren Nebenflüsse des Untersuchungsgebiets. Die Frachten errechnen sich aus den Konzentrationsmessungen multipliziert mit dem mittleren Abfluss am Messtag. Zusätzlich sind in der Abbildung die rechnerischen Borfrachten dargestellt, die sich aus dem Verbrauch von Bor in Wasch- und Reinigungsmitteln durch die angeschlossenen Einwohner in den Einzugsgebieten ergeben (W).

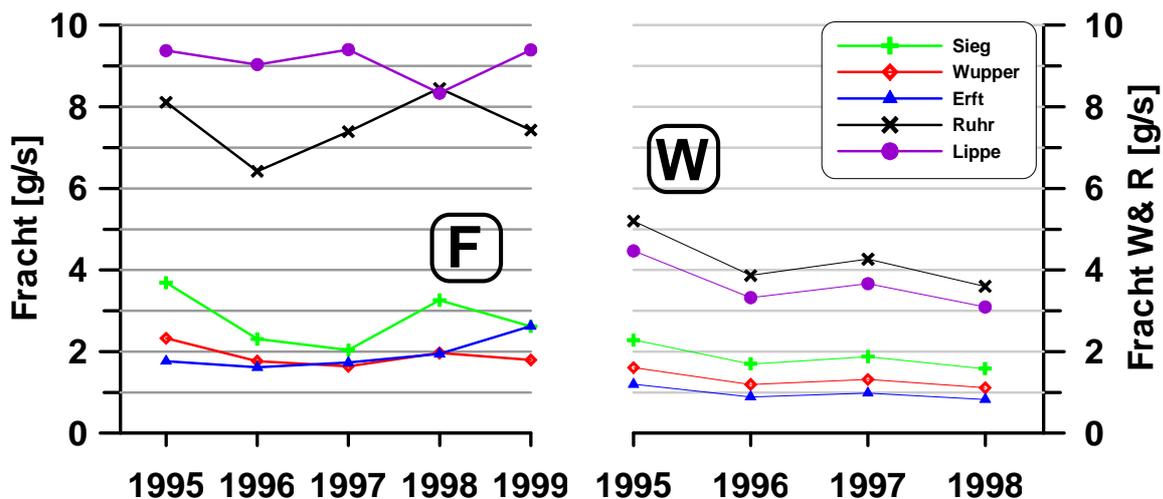


Abbildung 12: Borfrachten aus den Nebenflüssen des Rheins

Abbildung 12 zeigt, dass die Annahme wonach Bor in der Hauptsache durch Haushaltswaschmittel in die Gewässer gelangt, nicht für das gesamte Einzugsgebiet haltbar ist. Besonders in den Flüssen Ruhr und Lippe muss es signifikante zusätzliche Emissionsquellen geben. Simulationen, die nur die Eintragungsmengen aus Waschmitteln für die verschiedenen Jahre berücksichtigen (siehe Tabelle 5), ergeben folgerichtig im Vergleich mit den entsprechenden Monitoringdaten Unterschätzungen (siehe Abbildung 13 und Abbildung 14).

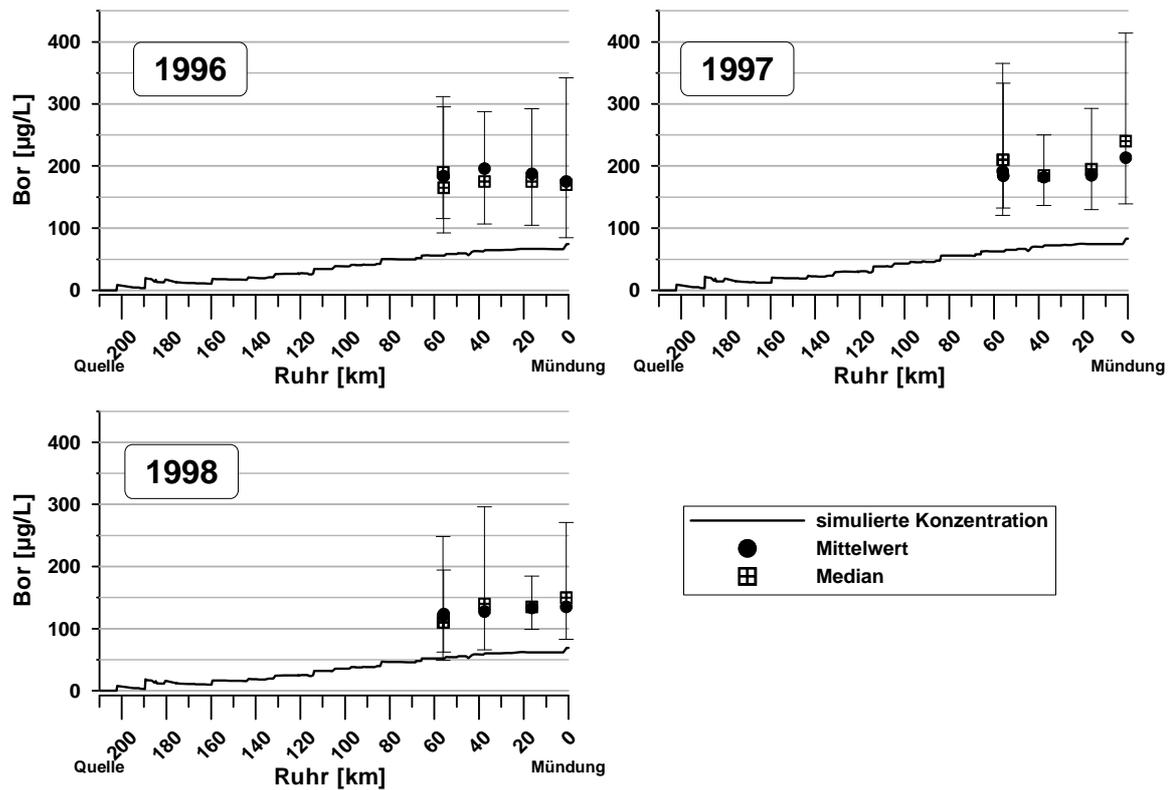


Abbildung 13: Konzentrationsprofile für Bor in der Ruhr in 1996, 1997 und 1998

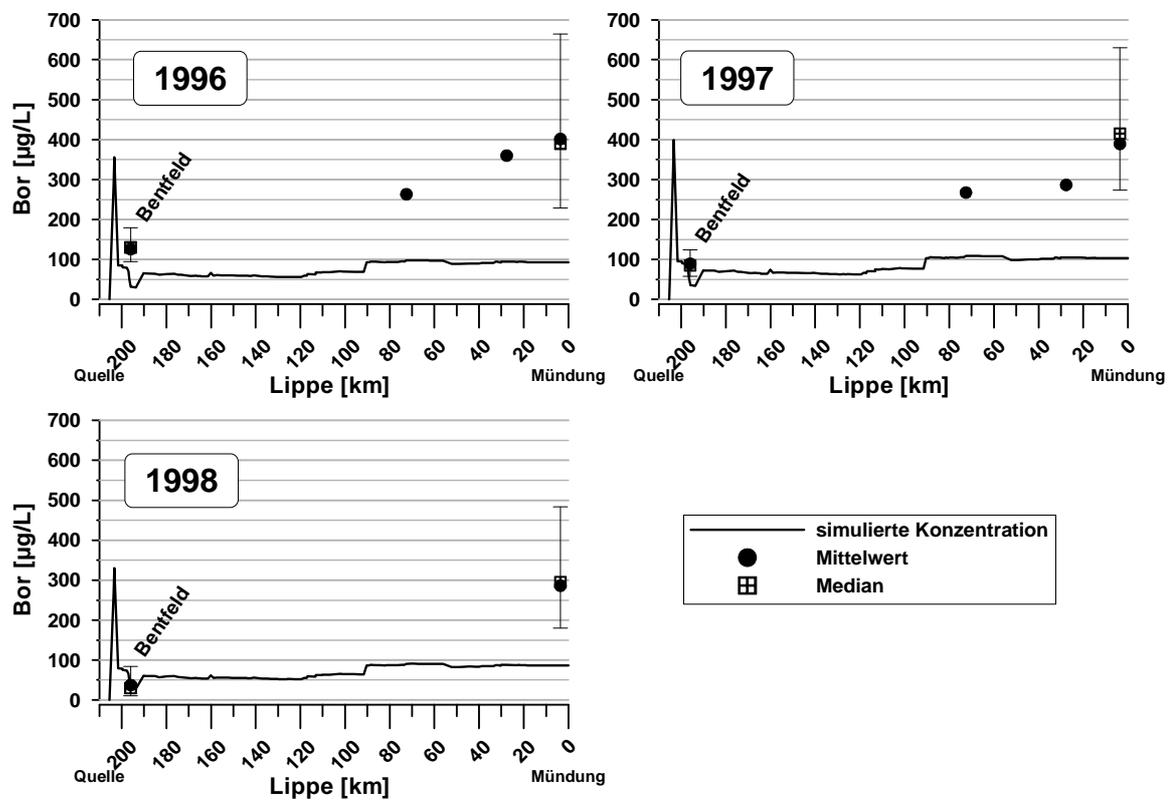


Abbildung 14: Konzentrationsprofile für Bor in der Lippe in 1996, 1997 und 1998

Im Oberlauf der Lippe (Station „Bentfeld“, ca. km 195) zeigt sich allerdings eine gute Übereinstimmung von Simulations- und Messwert. Soweit die vorhandenen Daten diesen Schluss zulassen, gibt es auch für Bor, ähnlich wie beim Ammonium (siehe Abschnitt 4.6), einen Zusammenhang zwischen der Lage von Verdichtungsräumen und dem Abweichen der im Fluss gemessenen Konzentrationen von den simulierten Konzentrationen. Dies deutet auf signifikante zusätzliche Boreinträge aus dem nicht-häuslichen Bereich hin.

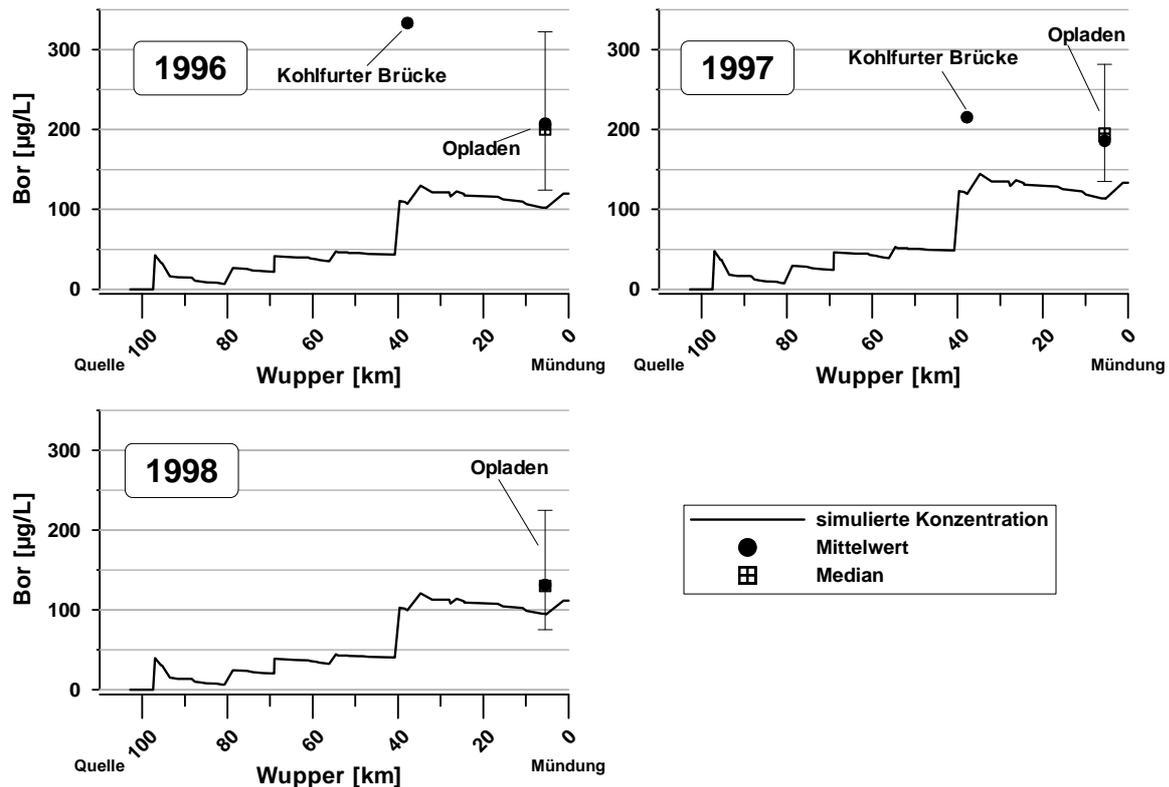


Abbildung 15: Konzentrationsprofile für Bor in der Wupper in 1996, 1997 und 1998

Für die Wupper liegen nur wenige Messwerte für Bor vor. Im Mündungsbereich an der Messstelle „Opladen“ werden die Unterschätzungen der gemessenen Konzentrationen von 1996 bis 1998 insgesamt geringer, 1998 wird die gemessene Konzentration vom Modell relativ gut wiedergegeben. Besonders im Profil für 1996 fällt die Messstelle „Kohlfurter Brücke“ durch einen verhältnismäßig hohen Mittelwert auf, der 1997 nicht mehr so stark ausgeprägt ist. Die hohen Messwerte an der „Kohlfurter Brücke“ können auch einen ungünstigen Messpunkt, z.B. bei schlechter Durchmischung der Abwässer, entstehen. Auch in der Wupper tritt demzufolge ein leichtes Defizit zwischen der Modellannahme, dass Bor ausschließlich aus Wasch- und Reinigungsmitteln in die Gewässer gelangt, und den realen, als Konzentration erfassten Frachten auf. Ebenso wie

in der nachfolgend vorgestellten Sieg ist das Defizit in der Wupper besonders im Vergleich zu Ruhr und Lippe insgesamt gering.

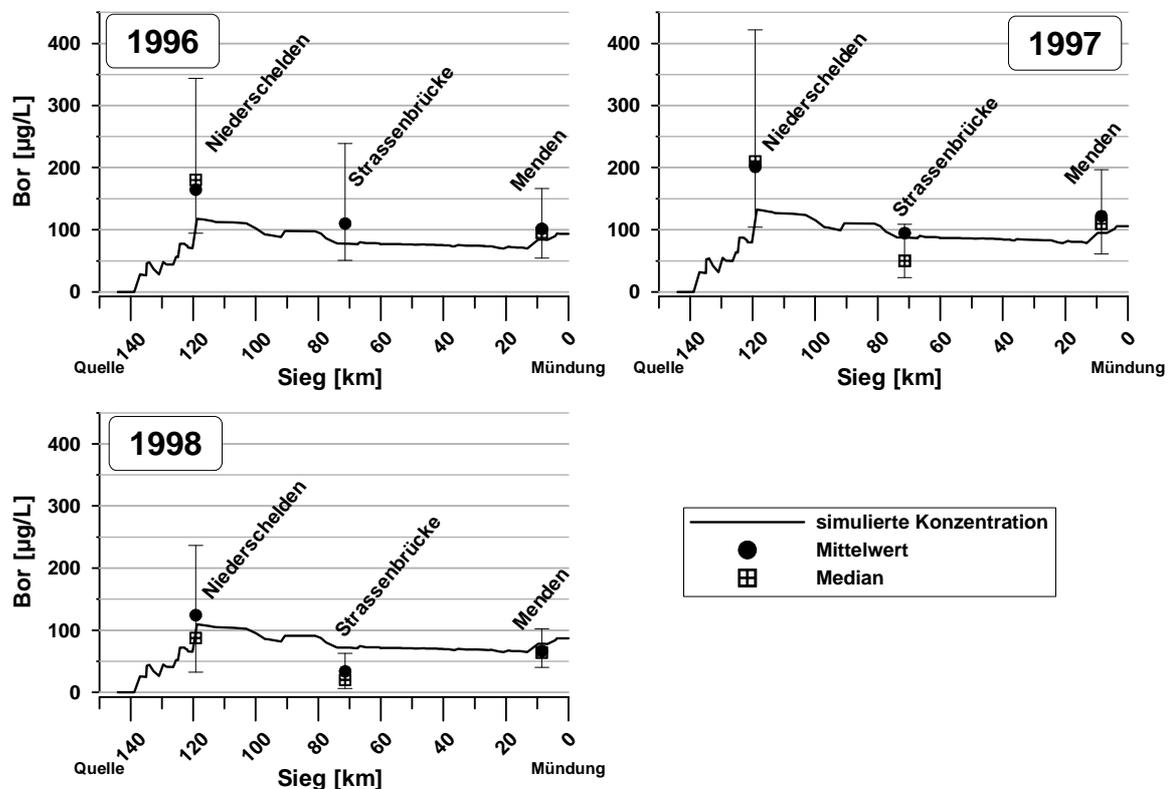


Abbildung 16: Konzentrationsprofile für Bor in der Sieg in 1996, 1997 und 1998

Von den simulierten Konzentrationsprofilen der Flüsse Ruhr, Lippe aber auch Wupper unterscheidet sich die Sieg zunächst durch eine relativ gute Übereinstimmung der simulierten und gemessenen Werte.

Die Simulationsergebnisse für 1998 liegen an der Station „Niederschelden“ (ca. km 120) gut im mittleren Messbereich; 1996 und 1997 wird eher eine Unterschätzung deutlich. An der Station „Niederschelden“ liegen die mittleren Jahreskonzentrationen mit abnehmender Tendenz relativ eng zusammen. Die Einzelwerte der Messungen variieren jedoch über eine sehr große Spannweite. Flussabwärts an der Messstelle „Straßenbrücke“ (ca. km 70) deuten die vorhandenen Messwerte eher auf eine Überschätzung durch die Modellannahmen hin. Unterhalb dieser Station steigen die Messwerte wieder an, so dass an der Station „Menden“ entsprechend höhere Borkonzentrationen gemessen werden.

An der Station „Straßenbrücke“ sind die gemessenen Borkonzentrationen tendenziell niedriger als in „Menden“. Da die Abflussmenge zwischen den Stationen zunimmt müssen die für diesen Bereich vorhandenen realen Boremissionen die Modellannahmen

übertreffen. Unter Berücksichtigung der Ergebnisse in den anderen Einzugsgebieten erscheint diese Einschätzung realistisch. Die gute Abbildung der Konzentrationen an der flussaufwärts liegenden Station „Niederschelden“ für 1998 kann jedoch auch auf eine Fehleinschätzung der Abflussmengen und damit der Verdünnungsraten hinweisen. Die berechneten Konzentrationen gehen auf der Fließstrecke zwischen „Niederschelden“ und „Straßenbrücke“ nicht in dem Maße zurück wie die Messwerte.

Die gemessenen Konzentrationen steigen zwischen den Stationen „Straßenbrücke“ und „Menden“ an. Die Überschätzung der Konzentrationen an der Station „Straßenbrücke“ deutet auf einen höheren Boreintrag im Einzugsgebiet zwischen „Straßenbrücke“ und „Menden“ hin als im Modell angenommen.

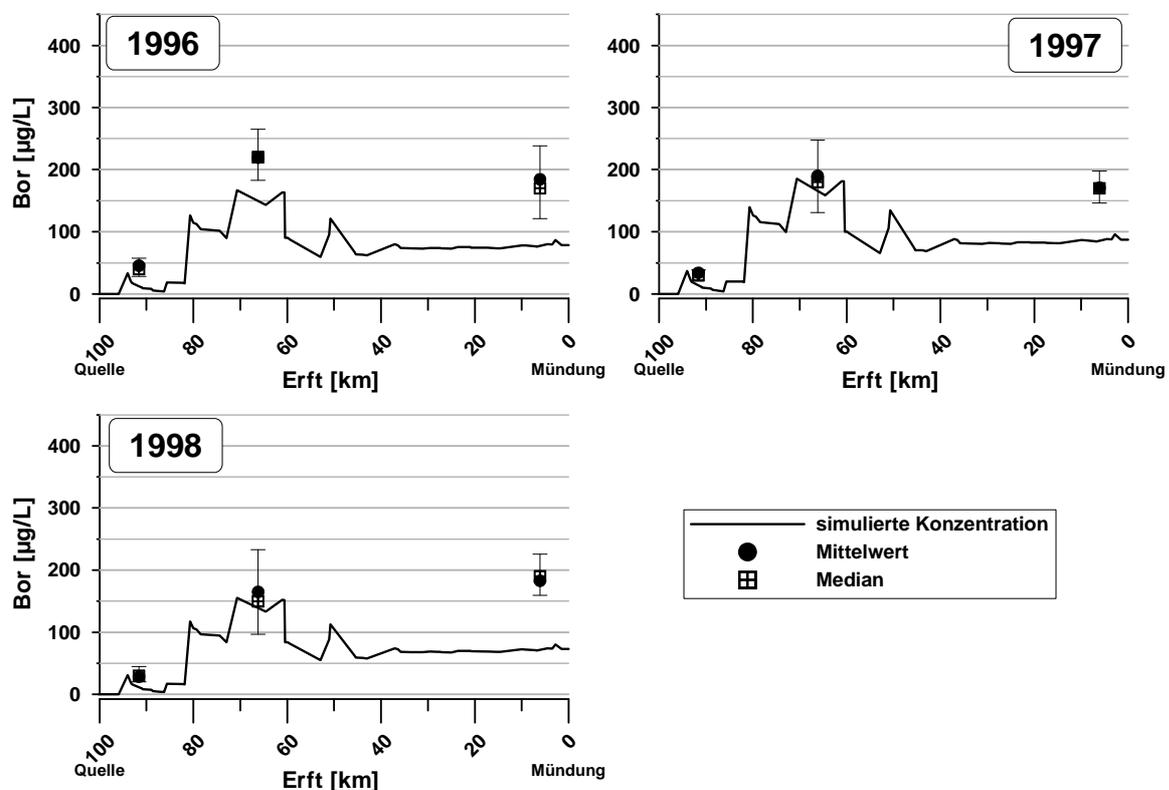


Abbildung 17: Konzentrationsprofile für Bor in der Erft in 1996, 1997 und 1998

Die Konzentrationen im Oberlauf der Erft werden mit den Ergebnissen der GREAT-ER Simulationen gut wiedergegeben. Im Mündungsbereich wird das bereits in Abbildung 12 sichtbare Defizit zwischen den Waschmittelemissionen und der feststellbaren Borfracht im Gewässer deutlich. Im ländlichen Bereich wird eine gute Übereinstimmung zwischen gemessenen und simulierten Konzentrationen erreicht.

Die verschiedenen in Abschnitt 3.2 dargestellten Verwendungen für Bor zeigen, dass es unwahrscheinlich ist, die in den Gewässern messbaren Konzentrationen ausschließlich mit einer Freisetzung aus Wasch- und Reinigungsmitteln erklären zu können. Die aus Abbildung 12 bis Abbildung 17 erkennbaren Unterschätzungen der Borkonzentrationen durch GREAT-ER im Mündungsbereich verschiedener Rhein-Nebenflüsse (besonders von Ruhr und Lippe) bestätigen dies. Die Simulationsergebnisse für die entsprechenden Gewässer geben diese Unterschätzung für einige Messstellen anschaulich wieder. Dieses Ergebnis widerspricht den Annahmen einiger in Abschnitt 3.2 zitierter Autoren.

Auffallend ist, dass die Unterschätzung der Borkonzentrationen in Gewässern des Rheineinzugsgebiets bei ausschließlicher Berücksichtigung der Emissionen aus den Wasch- und Reinigungsmitteln für die verschiedenen Messstationen voneinander abweicht. Es lassen sich Gebiete identifizieren, in denen anscheinend hohe zusätzliche Substanzmengen im Gewässer transportiert werden, und solche in denen das „Waschmittel - Bor“ tatsächlich den größten Teil der Gesamtfrachten liefert.

4.1.1 Vertiefte Belastungsanalyse im Ruhreinzugsgebiet

Im Folgenden wird eine vertiefte Analyse der Belastung des Ruhreinzugsgebiets mit Bor aus anthropogenen Quellen dargestellt. Dabei wird versucht zusätzliche Emittenten und deren Immissionsfrachten zu ermitteln.

Um die oben genannten, regional unterschiedlich großen Defizite zwischen gemessenen und simulierten Konzentrationen erklären zu können, müssen potentielle zusätzliche Emissionsquellen für Bor identifiziert werden. Ausgeschlossen werden kann eine signifikant erhöhte natürliche Hintergrundkonzentration, da verschiedene Untersuchungen belegen, dass die Borkonzentrationen im Grundwasser des Ruhreinzugsgebiets an der unteren Grenze der allgemein angenommenen Werte liegen (HABERER 1996; MUNLV-NRW 2001; DIETZ 1975). Als zusätzliche Emissionsquellen kommen die bereits in Abschnitt 3.2 angeführten Verwendungen im industriell / gewerblichen Bereich in Frage.

Auf anthropogene Einträge deutet eine Häufung der Standorte metallverarbeitender Gewerbe- und Industriebetriebe in den tributären Einzugsgebieten von Lenne, Volme und Hönne hin. Im Gegensatz zu den Pro-Kopf-Verbräuchen für Bor können diese Einträge jedoch nicht nach einem statistischen Schlüssel auf alle Kläranlagen umgelegt werden. Die Struktur der Industrie deutet darauf hin, dass ein Grossteil der Borfrachten aus Industrie und Gewerbe regionalspezifisch in den Teileinzugsgebieten der oben genannten Nebenflüsse in die Kläranlagen oder direkt in die Gewässer emittiert wird.

Als für die Region spezifische zusätzliche Quelle konnte im Einzugsgebiet der Ruhr die Einleitung von borhaltigen Grubenwässern identifiziert werden. Die Immissionen durch Grubenwässer finden in der Ruhr in der Hauptsache an drei Einleitstellen statt. Die Summe der Borfrachten dieser drei Grubenwassereinleitungen liegt in den 90er Jahren im Mittel bei rund 24 t Bor/a (RUHRVERBAND 2002). Der Anteil der Borfrachten aus Grubenwässern in der Ruhr beträgt somit rund 8 bis 10 % der Gesamtfrachten im Mündungsbereich. Auf Nachfrage beim RUHRVERBAND konnten diese Frachten den drei Einleitstellen spezifisch zugeordnet (siehe Tabelle 10) und in der Simulation mit GREAT-ER berücksichtigt werden. Die Ergebnisse in Abbildung 18 verdeutlichen, dass die Defizite an den Messstellen im Unterlauf der Ruhr durch die Berücksichtigung dieser zusätzlichen Immissionen zwar geringer, jedoch nicht vollständig ausgeglichen werden. Es müssen also weitere Emissionsquellen für Bor existieren.

Tabelle 10: Borfrachten der drei Grubenwassereinleitungen (Quelle: Ruhrverband 2002)

[t/a]	1996	1997	1998
Heinrich	6,4	7,8	8,8
Robert Müser	9,9	8,0	8,0
Friedlicher	4,3	5,0	6,1

Aus dem Vergleich von simulierten mit gemessenen Borkonzentrationen im Mündungsbereich der bereits oben genannten Nebenflüsse Lenne, Volme und Hönne ergab sich jeweils eine Unterschätzung der tatsächlichen Werte. Um die Defizite in den über diese Flüsse zusätzlich der Ruhr zufließenden Bormengen zu bestimmen, wurden Frachtabschätzungen auf Basis der Konzentrationsmesswerte durchgeführt. Diese sind in Tabelle 11 den durch Wasch- und Reinigungsmitteln emittierten Borfrachten gegenübergestellt.

Tabelle 11: Borfrachten an verschiedenen Punkten im Ruhreinzugsgebiet

[t/a]	Fracht 1996	Defizit 1996	Fracht 1997	Defizit 1997	Fracht 1998	Defizit 1998
Ruhr-Mündung	202	122	233	92	236	113
Hattingen	182	120	181	61	194	89
Hönne-Mündung	10	3	11	3	14	6
Volme-Mündung	17	14	25	15	31	22
Lenne-Mündung	43	51	38	25	65	54

Oftmals können aus der Fracht an einem Punkt im Gewässer Rückschlüsse auf die oberhalb gelegenen Emissionsquellen gezogen werden, die unter Umständen aussagekräftiger sind als gelegentliche Probenahmen direkt an den Einleitungen (KLOPP 1986). Durch nicht kontinuierliche Messungen der Konzentrationen, hier meist 12 Werte pro

Jahr, steht als Grundlage für die Frachtberechnung nur eine kleine Stichprobe zur Verfügung, deren Aussagekraft für den gesamten Zeitraum nicht überprüft werden kann (siehe Abschnitt 5.1). Im speziellen Fall kann jedoch von einer gleichmäßigen Verteilung der Immissionen über die Zeit ausgegangen werden (zumindest was die Abwässer aus dem häuslichen Bereich angeht).

Die in Tabelle 11 dargestellten Defizite in Hönne, Volme und Lenne wurden in einer erneuten Simulation in diesen Flüssen zusätzlich als Emissionen berücksichtigt. Das Ergebnis dieser Simulation ist in Abbildung 18 dargestellt.

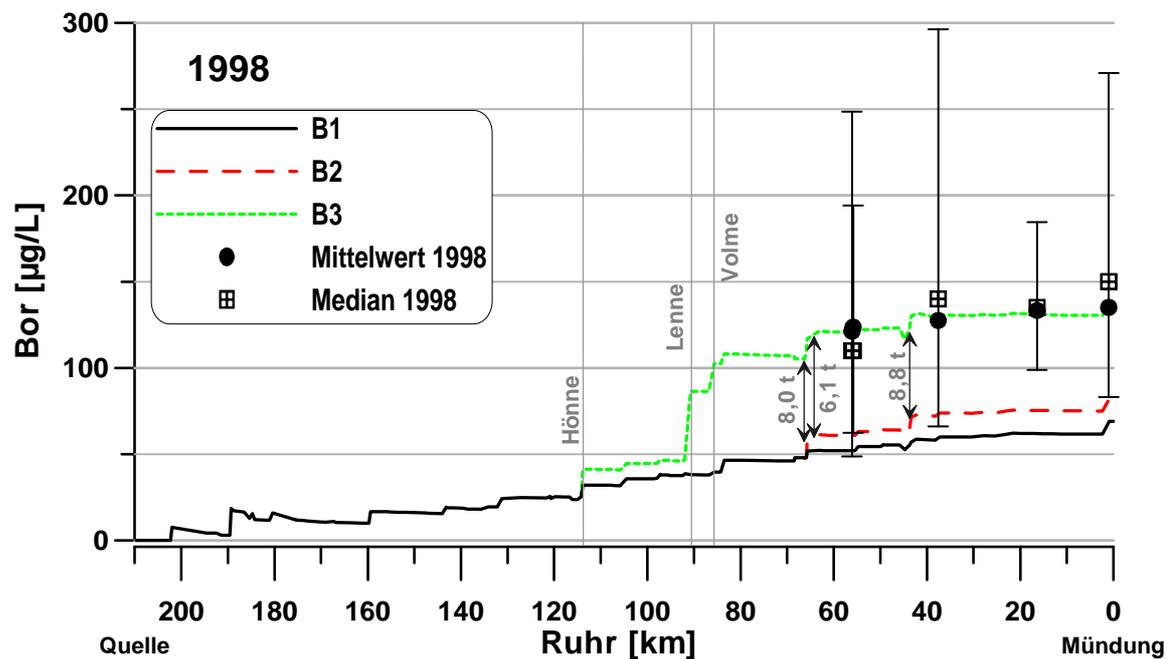


Abbildung 18: Simulationsergebnisse mit und ohne zusätzliche Emissionsquellen, (die Szenarien werden im Text beschrieben)

Die verschiedenen Konzentrationsprofile in Abbildung 18 zeigen die Auswirkungen der zusätzlich berücksichtigten Boremissionen durch die Grubenentwässerung und die gewerblich / industriellen Frachten der Nebenflüsse auf den Konzentrationsverlauf in der Ruhr. **B 1** zeigt das ursprüngliche Ergebnis nur mit den Emissionen aus Wasch- und Reinigungsmitteln, **B 2** berücksichtigt auch die Borfrachten aus Grubenwässern und **B 3** enthält zusätzlich die geschätzten Frachten aus Industrie und Gewerbe, aufgeteilt auf die drei eingezeichneten Nebenflüsse Hönne, Lenne und Volme.

Werden alle bekannten Frachten dem Modell zugeführt, ergibt sich eine sehr gute Abbildung der im Unterlauf der Ruhr gemessenen Konzentrationen. In der folgenden Abbildung 19 werden die Ergebnisse für verschiedene Messstationen aus dem Ruhreinzugsgebiet gegenübergestellt.

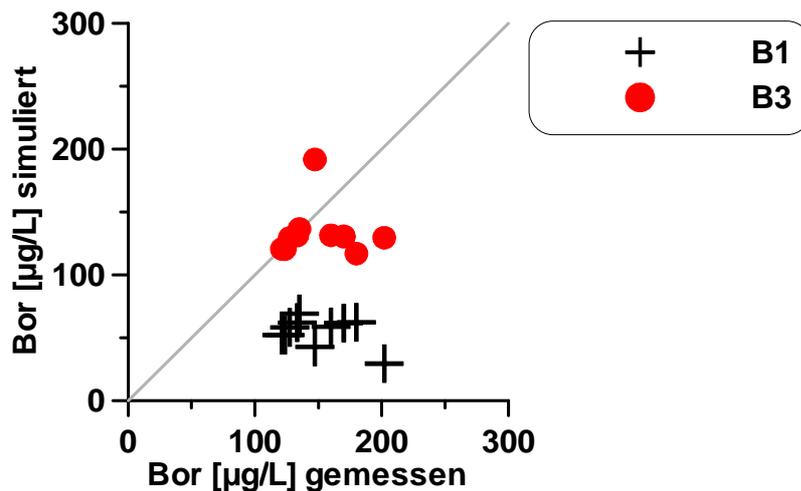


Abbildung 19: Vergleich der Ergebnisse mit und ohne Berücksichtigung zusätzlicher Boreinträge durch Grubenentwässerung und Gewerbe / Industrie

In Abbildung 19 sind die mittleren 1998 gemessenen Borkonzentrationen an verschiedenen Messstellen im Ruhreinzugsgebiet den an den entsprechenden Punkten mit und ohne Berücksichtigung der zusätzlichen Einträge simulierten Konzentrationen (Mittelwerte) gegenübergestellt. Deutlich zu erkennen ist die verbesserte Wiedergabe der Konzentrationen an den Messstellen im Unterlauf der Ruhr, die nach **B 3** auf der 1 : 1 Achse abgebildet werden (vgl. Abbildung 18).

Im Mündungsbereich der Nebenflüsse Lenne, Volme und Hönne, in Abbildung 19 die gemessenen Konzentrationen oberhalb von ca. 145 µg/L, verbessern sich die Simulationsergebnisse unter Berücksichtigung zusätzlicher Einträge ebenfalls stark. Jedoch bestehen hier immer noch Diskrepanzen zu den gemessenen Werten. Dies ist eine Folge des im GREAT-ER Modellsystem genutzten probabilistischen Ansatzes. Durch die Abweichung der in 1998 herrschenden Abflussmengen von den langfristigen statistischen Kennwerten ergibt sich im Modell eine leicht unterschiedliche Konzentrations-Fracht Beziehung.

Die durchgeführte Belastungsanalyse der Gewässer mit Bor im Ruhreinzugsgebiet zeigt, dass die entstehenden Defizite zwischen den messbaren Konzentrationen und den rechnerisch, also mit dem Modell ermittelbaren, aus dem häuslichen Gebrauch des Bors entstehenden Gewässerbelastungen schlüssig und erklärbar ist. GREAT-ER konnte als Tool für die Analyse und regionale Eingrenzung (Lokalisierung) zusätzlicher Emissionen verwendet werden. Eine genauere Überprüfung der hier dargestellten Ergebnisse erfordert genauere Daten zu den zusätzlichen Emissionsmengen, insbesondere der industriellen / gewerblichen Einleiter.

4.2 EDTA

Grundlage für die in den GREAT-ER-Szenarien verwendeten Verbrauchsangaben ist die Markterhebung der UMWELTBUNDESAMTES (UBA 2001a) für das Jahr 1999, mit einer Verbrauchsannahme von 6,3 g EDTA pro Einwohner und Jahr. Da EDTA überwiegend als im Gewässer sehr stabil angesehen wird, wird ein konservatives Szenario ohne Berücksichtigung von Abbau in Kläranlagen und mit einer Halbwertszeit im Gewässer von 24 Tagen berechnet (vgl. Abschnitt 3.3).

Aus der amtlichen Gewässergüteüberwachung liegen für EDTA vergleichsweise umfangreiche Messdaten zu Konzentrationen in Oberflächengewässern vor. Zu beachten ist, dass in stark belasteten Wasserproben, beispielsweise Fließgewässer mit hohem Schmutzwasseranteil oder hohem Salzgehalt und Kläranlagenabläufe, bei EDTA-Bestimmungen jedoch ohne weiteres Fehler in Größenordnungen von über 100 % auftreten können (HLFU 1997).

Bemerkenswert sind hohe gemessene EDTA-Konzentrationen an der Siegquelle, also oberhalb direkter Abwassereinleitungen. 1993 wurde ein Jahresmittel von 17 µg/L (Maximalwert 41 µg/L), 1994 sogar ein Jahresmittel von 28 µg/L (Maximalwert 105 µg/L) festgestellt. Die Mediane der Messwerte liegen bei 14 bzw. 17 µg/L. Diese Messwerte in einem Bereich ohne „nennenswerte anthropogene Beeinflussung“ (LUA-NRW 2002) weisen darauf hin, dass EDTA auch diffus in die Gewässer eingetragen werden kann. Die Emissionsquelle der Belastungen ist unklar, allerdings wird das Einzugsgebiet der Siegquelle nicht landwirtschaftlich genutzt.

Zu den Konzentrationen von EDTA liegen für das hier betrachtete (Teil-) Einzugsgebiet des Rheins 2168 einzelne Messwerte an verschiedenen Messstellen vor. In Abbildung 20 sind die jährlichen arithmetischen Mittelwerte und die Mediane der EDTA-Konzentrationen im Mündungsbereich der größeren Nebenflüsse in einem Diagramm aufgetragen. Die in Abbildung 20 aufgeführten Messstellen „bilanzieren“ aufgrund der sehr niedrig angenommenen Abbaurate in den Gewässern ($0,0012 \text{ h}^{-1}$) quasi die Immissionsmengen der jeweiligen Einzugsgebiete. Da, anders als bei Bor (siehe Abschnitt 4.1), aufgrund der Eliminationsverluste während des Flusstransports keine Massenerhaltung besteht, kann jedoch keine exakte Frachtbilanz der Gesamtemissionen aus den Konzentrationen errechnet werden.

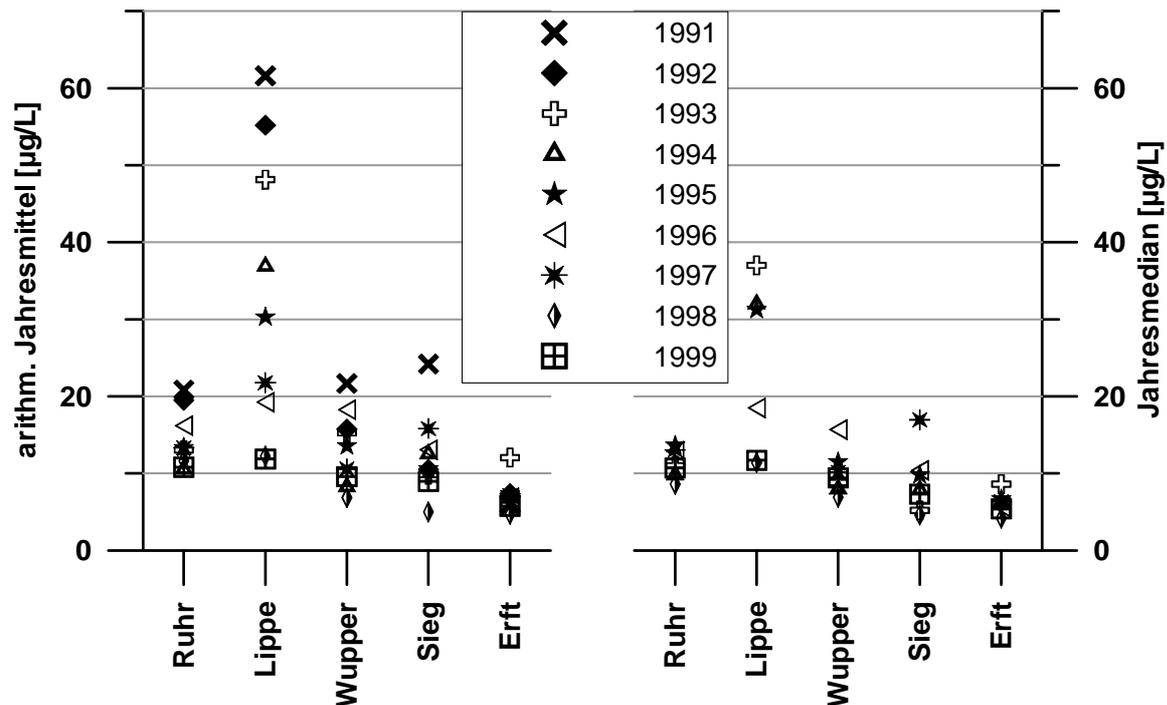


Abbildung 20: Mittelwerte und Mediane der EDTA-Konzentrationen im Mündungsbereich der größeren Nebenflüsse (Daten LUA-NRW)

Auf den ersten Blick fallen in Abbildung 20 die Veränderungen der Mittelwerte und Mediane der EDTA-Konzentrationen an der Lippemündung auf. Beide Werte, der Mittelwert stärker als der Median, gehen über den betrachteten Zeitraum stark zurück. An den Mündungen der anderen Nebenflüsse zeigen die Mittelwerte ebenfalls einen Rückgang, die Mediane bleiben aber, bis auf einige Ausreißer, stabil. Die Veränderungen der Jahresmittelwerte der EDTA-Konzentrationen scheinen durch die jeweiligen Abflussmengen zu den Messzeitpunkten beeinflusst zu sein. An der Lippe sind die Rückgänge sowohl der Mittelwerte als auch der Mediane signifikant, so dass von einem sukzessiven Rückgang von EDTA-Emissionen in diesem Einzugsgebiet ausgegangen werden kann. Aus den stabilen Medianen kann insgesamt auf in den 90er Jahren gleichbleibende Emissionsfrachten in den jeweiligen Einzugsgebieten geschlossen werden.

Zu den Standorten wichtiger potentieller gewerblicher / industrieller EDTA-Einleiter liegen im Rheingebiet keine Informationen vor.

Für EDTA ist aus den vorliegenden Messwerten kein Zusammenhang der Messstellen bzw. der Messwerten, zur Raumstruktur (ländlich oder verdichtet) des Einzugsgebiets erkennbar. So fehlt z.B. im Verlauf der Ruhr der, beim Ammonium am Eintritt in das verdichtete „Ruhrgebiet“ feststellbare deutliche Sprung im Konzentrationsniveau (vgl. Abschnitt 4.6). Es werden sowohl an der Ruhr als auch an der Lippe an allen Messstationen, also auch in den ländlich geprägten Bereichen, große Schwankungen der

gemessenen Konzentrationen registriert. Dieses Belastungsbild deutet auf eine in kurzen Zeitabschnitten variierende Emissionsmenge hin, und bestätigt, dass die Emissionsquellen für EDTA gegenüber dem Ammonium gleichmäßiger in Raum verteilt sind. Als zusätzliche (gewerblichen) Emittenten kommen hier viele Kleinbetriebe (z.B. Wäschereien) in Betracht, die in der Eintragsbilanz (gewerbliche Wasch- und Reinigungsmittel) berücksichtigt sind. Bei der Lippe fällt die Station „Bentfeld“ (km 196) auf. Hier wurden extrem hohe EDTA Belastungen registriert. Als Emissionsquelle kommt die Kläranlage „Paderborn“ als einzige größere Anlage in Frage; dies kann jedoch hier nicht bewiesen werden.

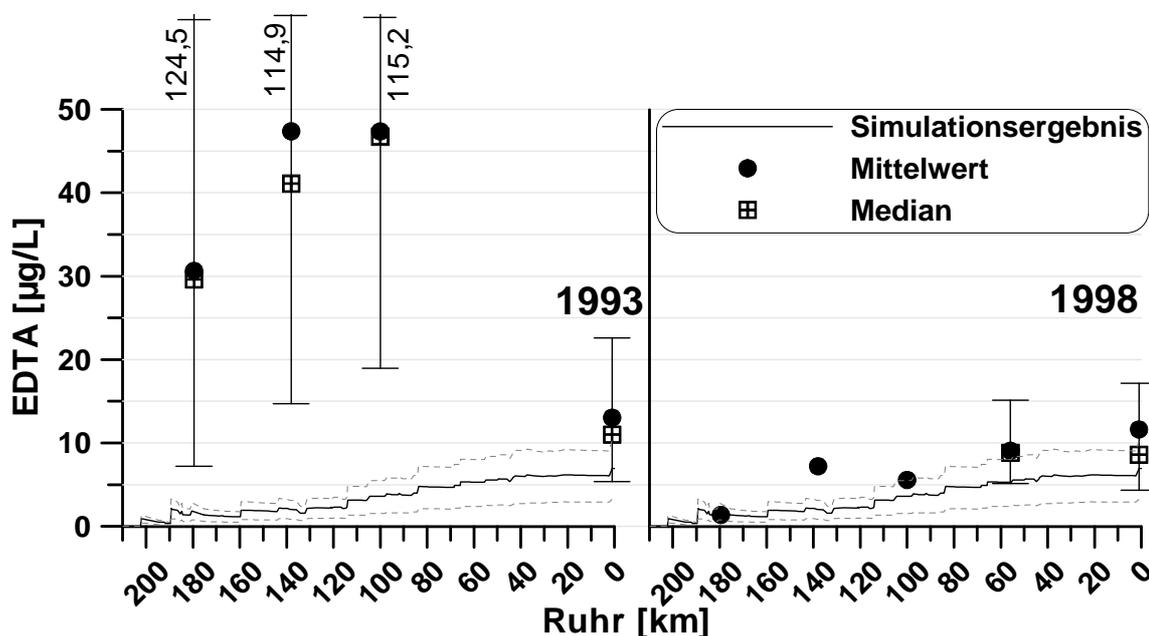


Abbildung 21: Simulationsergebnis und Messwerte (1993 und 1998) für EDTA in der Ruhr

Die meisten Daten zu EDTA-Konzentrationen in Gewässern liegen für das Einzugsgebiet der Ruhr vor. Im Längsprofil der gemessenen Konzentrationen fällt hier auf, dass die höchsten Variationen der Einzelmesswerte an den Messstellen im Oberlauf festgestellt wurden. Im Unterlauf liegen die Messwerte an den jeweiligen Stationen dagegen relativ dicht zusammen. Dementsprechend sind dort auch die Jahresmittelwerte der Messungen enger gruppiert.

Die Messwerte 1993 und 1998 unterscheiden sich an der Ruhrmündung in Mittelwert, Median und Variationsbreite nur geringfügig voneinander. Die drei bekannten Messpunkte im Oberlauf zeigen dagegen 1993 sehr hohe Mittelwerte bei einer gleichzeitig sehr großen Variationsbreite. 1998 liegen die Mittelwerte an diesen Stationen alle unterhalb des entsprechenden Werts an der Mündung. Da die meisten potentiellen

Einleiter für EDTA im Unterlauf in die Ruhr einleiten, lassen sich die 1993 im Oberlauf gemessenen Werte nicht in Beziehung zu den gleichzeitig an der Mündung gemessenen Konzentrationen setzen. Das bestätigen die Messdaten des Jahres 1998 und das simulierte Konzentrationsprofil. Daraus erschließt sich, dass die 1993 gemessenen Konzentrationen im Oberlauf der Ruhr nicht für den mittleren Belastungszustand repräsentativ sind. Als Grund für diese Abweichungen kommen sowohl besondere Emissionen als auch Messungen in Abwasserfahnen in Frage.

Im Unterlauf der Ruhr heben sich die im Oberlauf festgestellten, auf besonderen Einflüssen beruhenden Variationen durch Mischung und Verdünnung auf. Diese Messstelle gibt also eher ein mittleres Bild der Belastungen wieder. Das bedeutet, dass sich die Gesamtemissionen im Ruhreinzugsgebiet von 1993 bis 1998 nur geringfügig geändert haben (vgl. Abbildung 20). Der scheinbare Rückgang der Konzentrationen im Oberlauf beruht darauf, dass Extremereignisse nicht mehr vorkamen oder nicht mehr erfasst wurden. Ansatzweise ist dies auch an der Sieg (Abbildung 22) zu beobachten. Am Ende der 90er Jahre ist bei allen Längsprofilen eine Verkleinerung der Variationsbreiten an den Messstellen zu beobachten, die vorher beschriebene Extrema finden sich in diesem Ausmaß nicht mehr.

Ein Grund für den Wegfall der hohen Variationsbreiten und gleichzeitigen Absenkung der mittleren EDTA-Konzentrationen ist die Reduzierung von Emissionen als Folge des EDTA-Verbotes nach der Rahmen-AbwasserVwV für die Metallbe- und -verarbeitende Industrie und Fotographische Prozesse (RUHRVERBAND 1996). Das bedeutet, dass in den Emissionsannahmen nicht berücksichtigte Quellen an Bedeutung verloren haben. Dies könnte die bessere Übereinstimmung zwischen simulierten und gemessenen Konzentrationen für 1998 in den dargestellten Profilen erklären.

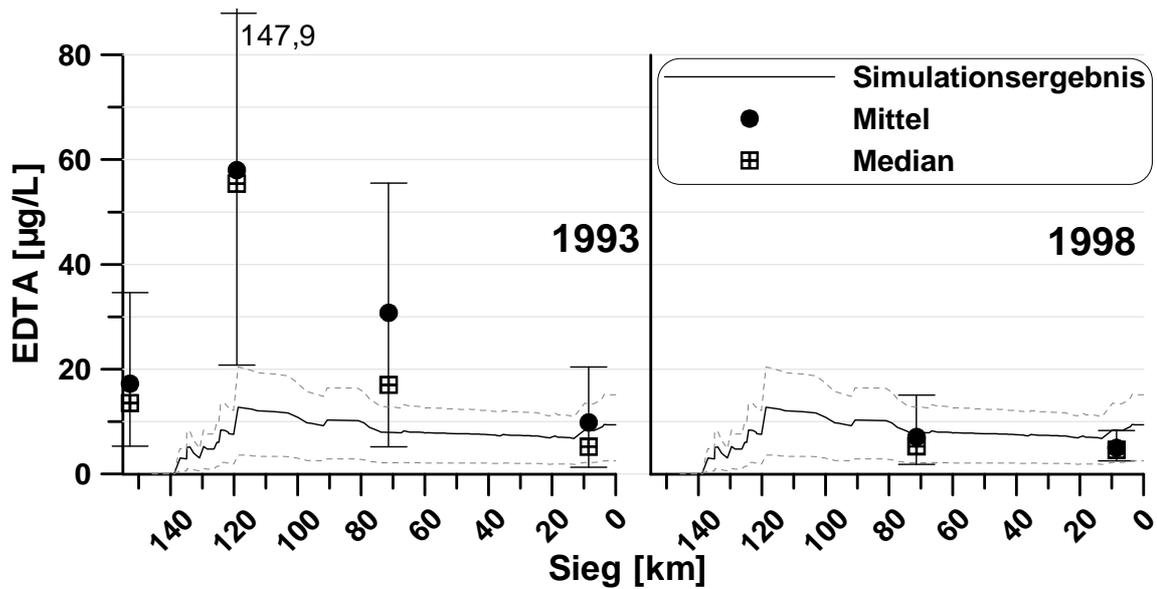


Abbildung 22: Simulationsergebnis und Messwerte (1993 und 1998) für EDTA in der Sieg

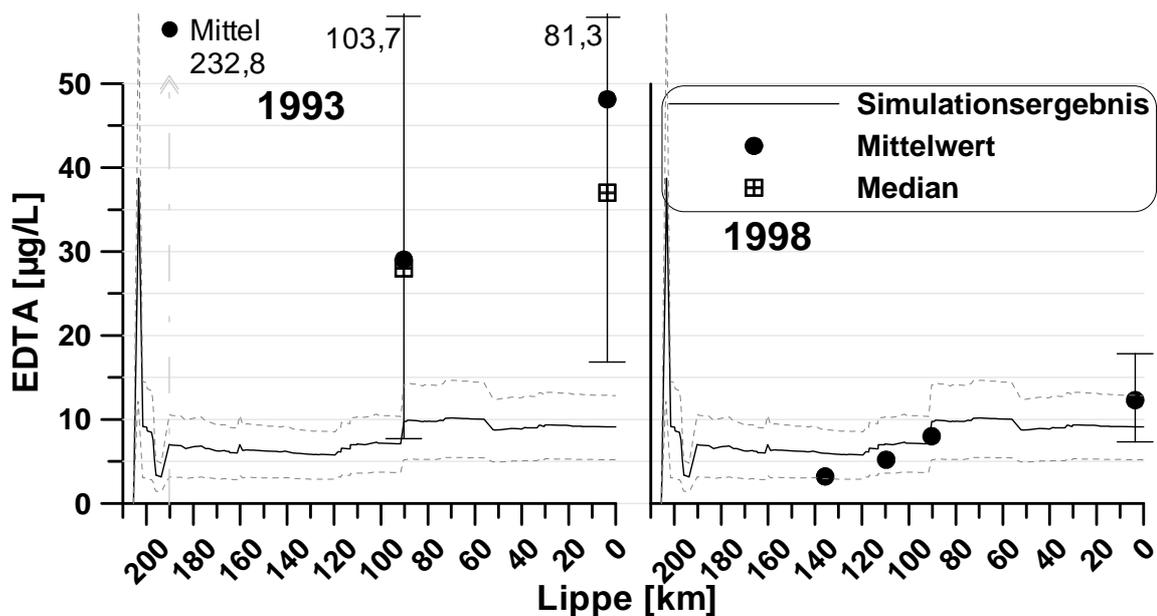


Abbildung 23: Simulationsergebnis und Messwerte (1993 und 1998) für EDTA in der Lippe

Wie bereits in Abbildung 20 gut erkennbar ist, zeigt die Lippe als einziger der Rheinzufüsse eine signifikanten Rückgang der EDTA-Konzentrationen. In Abbildung 23 wird dieser Rückgang im Vergleich von Messwerten und Simulationsergebnis anschaulich wiedergegeben.

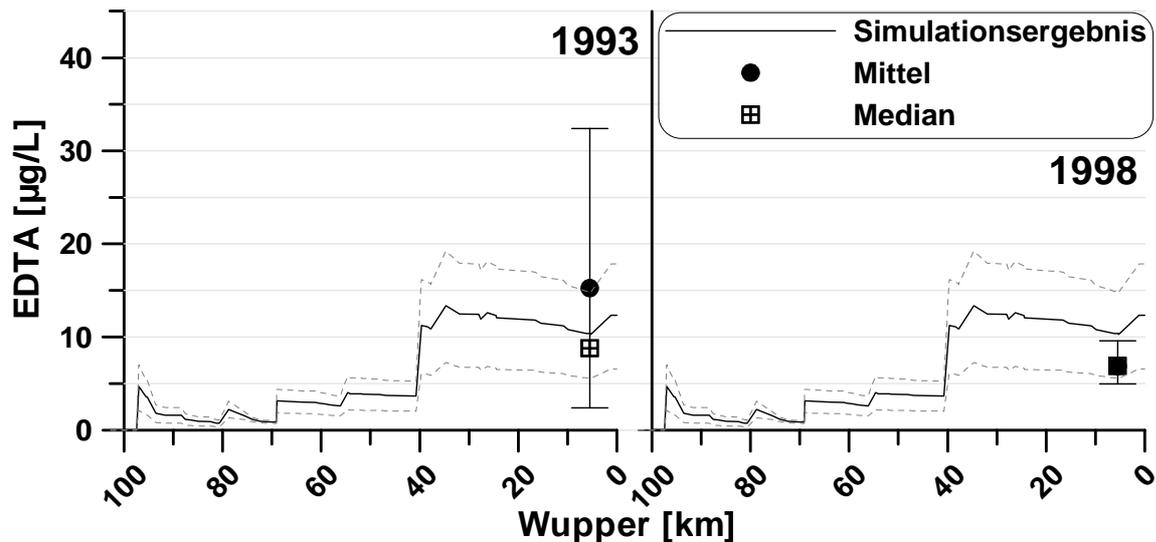


Abbildung 24: Simulationsergebnis und Messwerte (1993 und 1998) für EDTA in der Wupper

Da für die Wupper nur Daten einer Messstelle vorliegen, ist eine Bewertung des aus der Simulation resultierenden Konzentrationsprofils schwierig. Ein Vergleich mit dem gemessenen Konzentrationsprofil für Ammonium legt die Vermutung nahe, dass auch für EDTA in der Wupper prinzipiell eine richtige Dynamik des Konzentrationsverlaufs wiedergegeben wird. Die Kläranlage „Buchenhofen“ dominiert den Konzentrationsverlauf, und prägt diesen ebenso wie beim Ammonium auf der restlichen Fließstrecke.

Die Simulationsergebnisse zeigen, dass es mit GREAT-ER möglich ist, nicht repräsentative Messwerte oder Messstellen im Vergleich zum Gesamtbild aus simuliertem Konzentrationsprofil und vorhandenen Messstellen herauszustellen. Die nicht plausibel aus dem Gesamtbild erkläraren hohen Konzentrationen, besonders im Oberlauf der Ruhr, konnten so identifiziert werden.

Die Ergebnisse der Simulationen mit EDTA bestätigen unter den gegebenen Annahmen, keine Elimination in der Kläranlage und sehr geringe Eliminationsrate im Gewässer, die Angaben des UMWELTBUNDESAMTS (UBA 2001a) zu den Emissionsfrachten in die Gewässer. Die Verbrauchsangaben aus CEFIC (2000) führen bei gleichen Eliminationsraten zu Überschätzungen der Gewässerkonzentrationen. Die minimale Elimination aus dem Gewässer (siehe Abschnitt 3.3) kann anhand der Längsprofile der gemessenen und simulierten Konzentrationen nachvollzogen werden.

Die chemische Phosphorelimination in den Kläranlagen ist weit verbreitet. Wie in Abschnitt 3.3 dargestellt, kann durch die Bildung von Fe(III)-EDTA-Komplexen als der Folge von Eisenzugaben bei der Phosphatfällung in Kläranlagen photolytische

Elimination stattfinden. Die damit mögliche photolytische Elimination des EDTA legt die Vermutung nahe, dass, entsprechend der CEFIC-Angaben, die Verbrauchsdaten der Substanz höher sind. Die verbrauchte EDTA-Menge und damit die Konzentration im Zulauf der Kläranlagen kann also durchaus höher sein. In der Zusammenstellung des UBA (2001a) werden jedoch explizit Verbrauchsmengen und der davon abwassergängige Teil aufgeführt. Diese Quantifizierung liegt also oberhalb der Kläranlage, womit ausgeschlossen ist, dass hier bereits eine Elimination mit einbezogen ist. Durch eine Annahme einer Photolyse von rund 50 % der Substanz in Kläranlagen, führen die Angaben der CEFIC zu ähnlichen Ergebnissen wie hier dargestellt. Es bleibt also eine Diskrepanz zwischen den verschiedenen angegebenen Verbrauchsdaten. Die Konzentrationen in den Flüssen am Ende der 90er Jahre lassen sich durch die Modellierung mit GREAT-ER auf eine effektive Emissionsfracht in einer Größenordnung von rund $6,3 \text{ g}/(E^*a)$ zurückführen.

4.3 HHCB

Im Untersuchungsgebiet liegen zwei Messreihen, je eine für Ruhr und Lippe, im Längsprofil vor. Die Werte aus der Ruhr gehen auf ESCHKE ET AL. (1995) zurück, in der Lippe wurde von DSIKOWITZKY ET AL. (2002) gemessen.

Durch Multipunkteinleitungen wird, wie die Interpolation zwischen den Messwerten zeigt, in den Flüssen streckenweise ein Belastungsniveau erreicht, in dem sich Einträge auf der einen Seite sowie Elimination und Verdünnung auf der anderen Seite die Waage halten. Im Unterlauf der Lippe verschiebt sich dieses Gleichgewicht zugunsten von Elimination und / oder Verdünnung. Die Konzentrationen gehen dann entsprechend zurück. In der Ruhr (unterhalb km 120) liegt dieses Belastungsniveau bei 400 bis 500 ng HHCB/L (ESCHKE ET AL. 1995), in der Lippe (zwischen km 100 und 45) deutlich darunter bei rund 100 bis 200 ng HHCB/L (DSIKOWITZKY ET AL. 2002).

Auffällig ist die deutlich höhere Belastung der Ruhr, obwohl die Einwohnerzahl beider Gebiete ähnlich hoch ist. Die Wasserführung der Ruhr ist insgesamt höher, so dass dort eigentlich niedrigere Konzentrationen zu erwarten wären als in der Lippe. Diese Annahme wird auch durch die Simulationsergebnisse (siehe Abbildung 25 und Abbildung 27) bestätigt. Das Abweichen der Messwerte von dieser Eingangshypothese kann an den verschiedenen Zeitpunkten der Probennahmen liegen, Ruhr im Februar 1994, Lippe im August 1999, jedoch auch messtechnische Gründe haben. Die Messzeitpunkte sind nicht direkt miteinander vergleichbar. Es ist anzunehmen, dass bei gleichmäßiger Eintragsrate die Konzentration im Gewässer während des Winterhalbjahres durch die geringere Volatilisierung höher ist (siehe auch Abschnitt 5.1 zur Problematik von Messwerten allgemein).

Es wurden drei verschiedene Simulationsannahmen berechnet:

- (A) Mode 1; Eliminationsrate im Fluss Mittelwert $0,0045 \text{ h}^{-1}$ – Standardabweichung $0,0005 \text{ h}^{-1}$, normalverteilt
- (B) Mode 1; Eliminationsrate im Fluss $0,0025 \text{ h}^{-1}$
- (C) Mode 3; Volatilisierungsrate Mittelwert $0,0027 \text{ h}^{-1}$ – Standardabweichung $0,0003 \text{ h}^{-1}$, normalverteilt

Die Annahmen (A) und (B) berücksichtigen eine ausschließlich von der Verweilzeit abhängige Eliminationsrate, standortbezogene Eigenheiten, in diesem Fall besonders die Wassertiefe, der Betrachtungspunkte bleiben unberücksichtigt.

Annahme (C) führt, da die Gewässertiefe direkt in die Berechnung eingeht, zu einer regional differenzierten Berechnung der Substanzelemination. In tiefen Gewässerabschnitten wird, die mit zunehmender Wassertiefe abgeschwächte Volatilisierungsrate nicht auf den gesamten Substanzgehalt des Wasserkörpers angewendet. Daraus ergibt sich in Abschnitten größerer Tiefe eine, relativ zur Substanzmenge, geringere Eliminationsrate. In den flacheren Gewässerabschnitten, z.B. den Oberläufen der Vorfluter, kann die Volatilisierung auf den gesamten Substanzgehalt des Wasserkörpers wirken. Daraus resultieren relativ höhere Eliminationsraten.

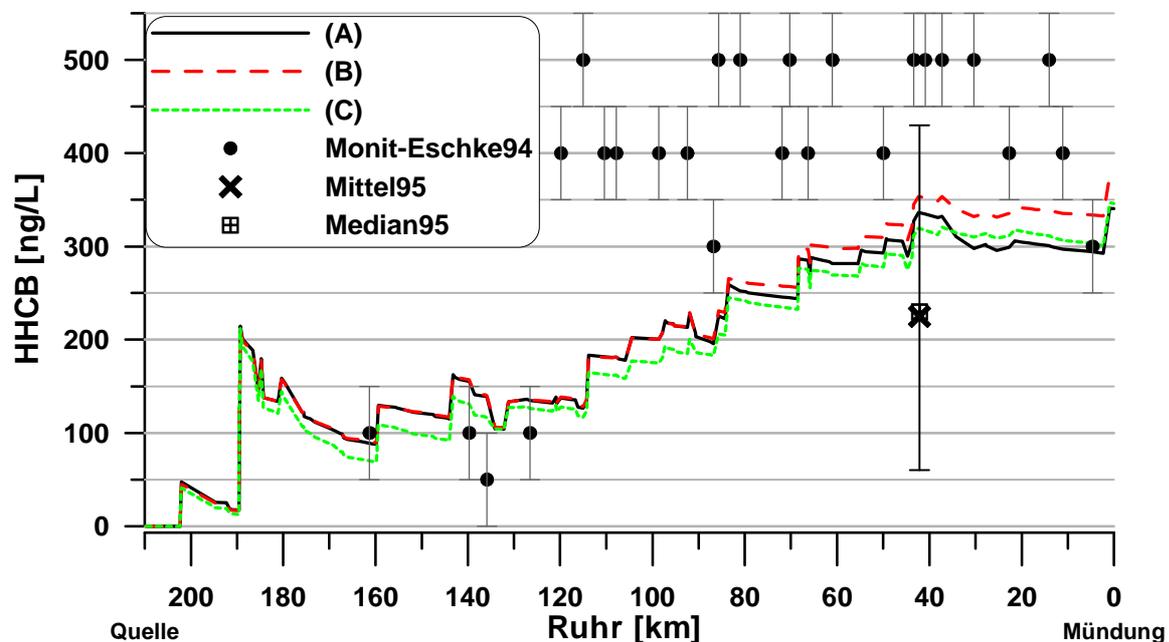


Abbildung 25: HHCb Konzentrationsprofil der Ruhr

In Abbildung 25 sind die Ergebnisse der drei Simulationen, und die Messwerte der Ruhr Längsbeprobung aus dem Februar 1994 (ESCHKE ET AL. 1995) dargestellt. Zusätzlich

sind auch der Mittelwert und Median, sowie die Max / Min Abweichungen der 1995 an der Station Essen (km 42) gemessenen HHCB-Konzentrationen (35 Werte von März bis Dezember, vgl. Abbildung 26) (mdl. Mitteilung SCHWARTZ) im Diagramm eingezeichnet. Während die Messwerte aus 1994 auf eine Unterschätzung der Substanzkonzentrationen durch GREAT-ER im Unterlauf hindeuten, spiegeln die im Jahre 1995 gemessenen Werte die hohe Schwankungsbreite der vorkommenden Gewässerkonzentrationen von HHCB wieder. Hier überschätzt das Modell den Mittel- und Medianwert.

Hier ist anzumerken, dass die 1994er Messwerte in der Ruhr anscheinend alle auf volle 100 µg/L gerundet sind. Im Vergleich zu den Daten der Lippe kann dadurch der Verlauf des realen Konzentrationsprofils nicht genau interpoliert werden. Bei der Ruhr wurden deshalb zusätzlich Fehlerbalken mit +/- 50 µg/L eingefügt. Die Messungen aus dem Jahresverlauf 1995 an der Station Essen scheinen zudem einer Repräsentativität der 1994er Werte für den gesamten Jahresverlauf zu widersprechen.

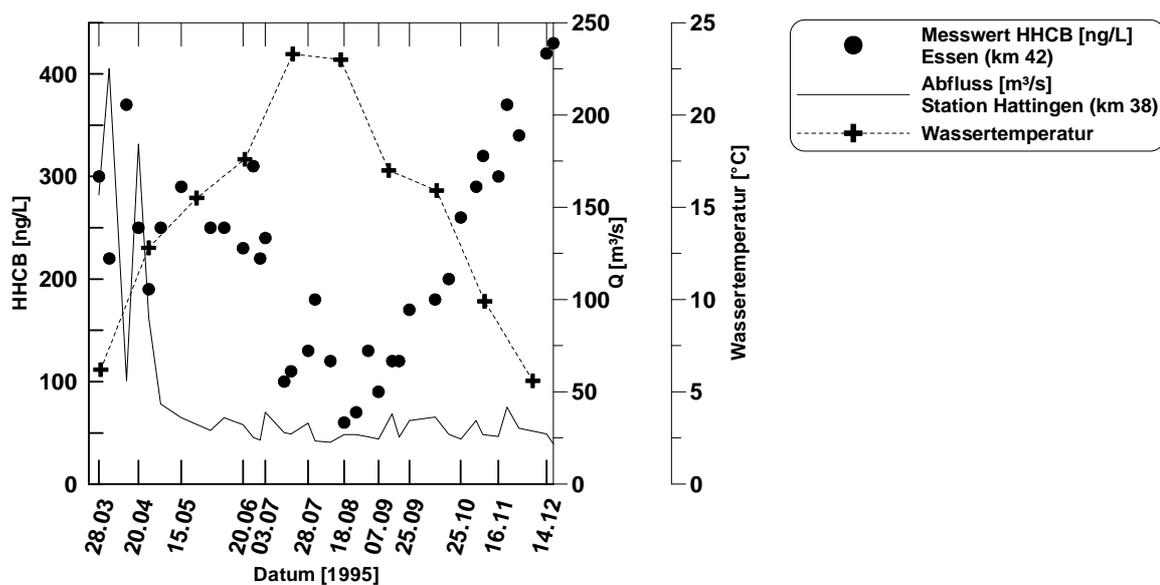


Abbildung 26: Jahresgang der HHCB-Konzentrationen an der Station Essen in 1995 (Quelle: mdl. Mitteilung SCHWARTZ)

Abbildung 26 zeigt den Jahresgang der gemessenen HHCB Konzentration für 1995 in der Ruhr bei Essen (Daten mdl. Mitteilung SCHWARTZ). Zusätzlich sind die Wasserführung in der Ruhr für die Messzeitpunkte und einige Daten zu den Wassertemperaturen der Ruhr im Diagramm aufgetragen. Es ist ein ausgeprägter Jahresgang für den HHCB-Gehalt im Ruhrwasser mit Konzentrationsspitzen im Frühling und Herbst / Winter zu erkennen. Der Verlauf der Abflussmengen zeigt, dass die Variabilität der HHCB-Konzentrationen an dieser Messstelle nicht entscheidend durch Verdünnungseffekte beeinflusst wird. Während des Frühjahrshochwassers werden höhere

Konzentrationen gemessen, als in der trockeneren Sommerperiode. Ab Herbst steigen die HHCB-Konzentrationen wieder an, dagegen bleibt die Wasserführung auf niedrigem Niveau. Sicher übt die Umgebungstemperatur einen Einfluss auf die Gewässerkonzentrationen einer volatilen Substanz aus. Dadurch ließe sich dieser Jahresgang erklären. Als Anhaltspunkt hierfür sind in Abbildung 26 die vorhandenen Daten zu Wassertemperaturen der Ruhr oberhalb der Mündung in den Rhein für die Messperiode aufgetragen. Anscheinend steht der Konzentrationsverlauf in einem Verhältnis zur Wassertemperatur.

Ein weiterer Erklärungsansatz für die hohen Konzentrationen im Frühjahr ist die Möglichkeit von Mischwasserentlastungen der Kläranlagen und dadurch im Mittel stark zurückgehender Eliminationsraten während der Abwasserbehandlung. Die hohen Konzentrationen am Jahresende lassen sich auf diese Weise nicht erklären, da die Abflussmengen in dieser Zeit auf niedrigem Niveau liegen.

Für den Vergleich der Modellergebnisse mit HHCB-Messdaten bleibt festzuhalten, dass eine Variabilität der realen Gewässerkonzentrationen vorliegt, die sich aus den wenigen vorhandenen Daten nicht systematisch erklären lässt. Gründe für diese Variabilität können sowohl in den Umgebungsbedingungen (Temperatur) als auch in den in Abschnitt 3.4 angeführten unsicheren Verbrauchs- und Emissionsmengen liegen.

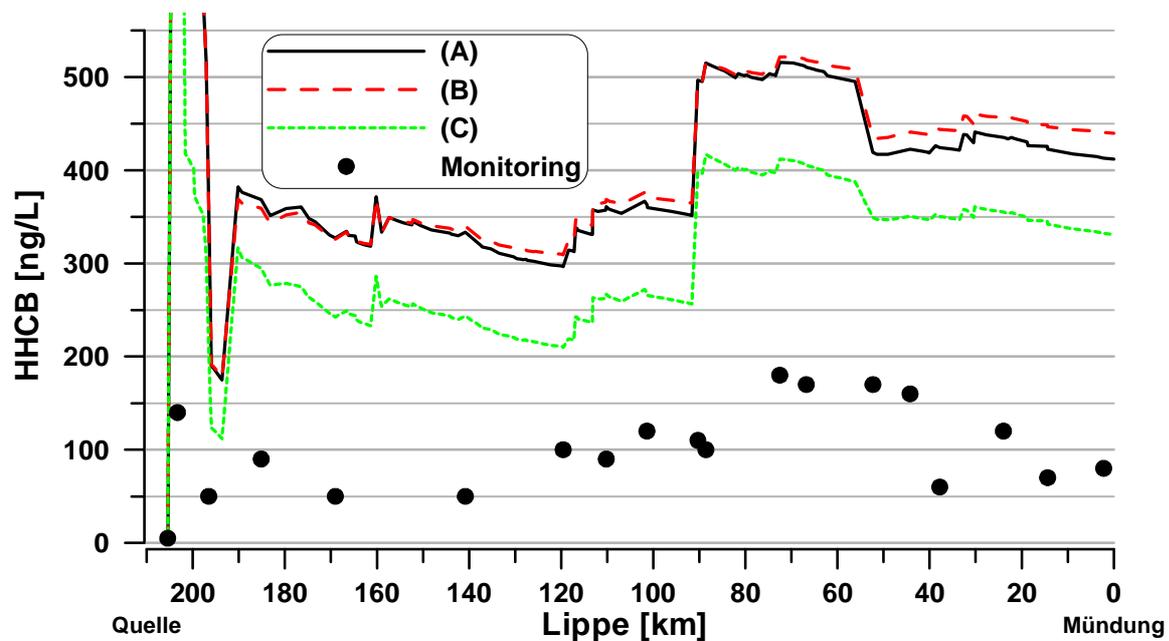


Abbildung 27: HHCB Konzentrationsprofil der Lippe

Ein völlig anderes Bild ergibt sich aus den Simulationsergebnissen für die Lippe. Während in der Ruhr (Abbildung 25) die Messwerte unterschätzt wurden, ergeben sich für die Lippe (Abbildung 27) unterhalb km 190 durchweg erhebliche Überschätzungen der gemessenen HHCb-Konzentrationen.

Die Besiedlungsdichte und die daraus resultierenden Emissionsmengen in Flussabschnitte haben einen großen Einfluss auf die Verläufe der Konzentrationsprofile. Der auch für andere Substanzen berechnete Peak oberhalb km 200 durch die Emissionen der Kläranlage Lippstadt wird durch die Messungen von DSIKOWITZKY ET AL. (2002), wenn auch nicht in der für hier berechneten Größenordnung, bestätigt, und von den Autoren genauso erklärt. Auffallend in der Ruhr ist die gute Annäherung der simulierten an die gemessenen Konzentrationen zwischen km 125 und km 160. Erst unterhalb bei km 120 mit dem Eintritt in das dicht besiedelte Ruhrgebiet springt das gemessene Konzentrationsniveau in der Ruhr auf Werte um 400 bis 500 μg HHCb/L.

Die Modellergebnisse mit den Emissionsraten nach VAN DE PLASSCHE & BALK (1997) (Abbildung 27) ergibt in der Lippe Überschätzungen der gemessenen Konzentrationen um rund Faktor drei. Aus diesem Ergebnis wurde eine neue Simulationsannahme mit einem auf 1/3 reduzierten Pro-Kopf-Verbrauch erschlossen. Die Ergebnisse für die Berechnung nach (C) mit einem Verbrauch von 1,34 g HHCb/(E*a) sind in Abbildung 28 dargestellt.

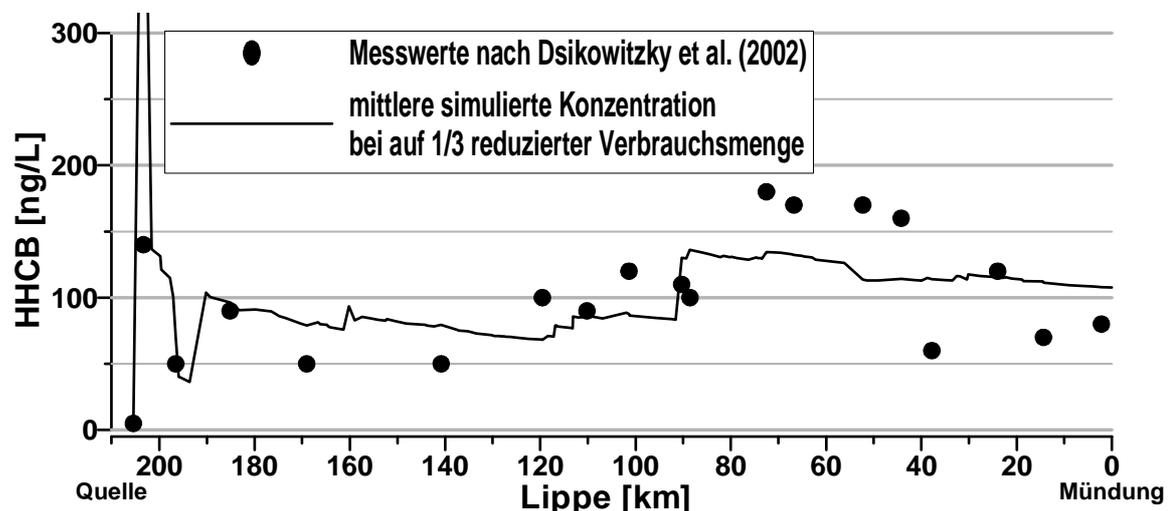


Abbildung 28: Vergleich des nach Annahme (A) berechneten und eines unter Reduzierung der Verbrauchsmengen auf 1/3 simulierten Konzentrationsprofils mit den vorhandenen Messdaten

Die Simulation mit der auf 1/3 reduzierten Verbrauchsmenge führt zu einer sehr guten Übereinstimmung der Simulationsergebnisse mit den Messwerten. Trotz der für die ein-

zelen Messpunkte noch vorhandenen Abweichungen wird das Konzentrationsprofil insgesamt gut durch die Modellergebnisse abgebildet. Die Messwerte der HHCB-Konzentrationen in der Lippe stammen aus dem August. Bereits Abbildung 26 hat gezeigt, dass in diesem Monat anscheinend im Jahresvergleich niedrige HHCB-Konzentrationen in den Oberflächengewässern auftreten. Somit erscheint die Beobachtung in der Lippe plausibel. Allerdings können die Gründe für die niedrigen Konzentrationen sowohl auf der Emissionsseite als auch in einer verstärkten Elimination im Gewässer liegen. Aus den Gewässerkonzentrationen kann nicht zweifelsfrei auf veränderte Emissionsmengen geschlossen werden.

Wie Abbildung 28 zeigt ist diese Abweichung zumindest im Fall der Lippe anscheinend systematisch. Fraglich ist, warum in der Lippe die Konzentrationen durch das Modell in diesem Maße überschätzt werden. Zumal die angenommenen Eliminationsraten in den Kläranlagen im oberen Bereich der gegebenen Werte (vgl. Abschnitt 3.4) liegen. Zu beachten ist, dass nach Angaben von BALK & FORD (1999) nicht 100 % des verbrauchten HHCB auch die Kläranlagen erreicht. Der Überschätzung in der Lippe steht die starke Unterschätzung der Konzentrationen in der Ruhr gegenüber. Beide Messreihen werden durch die in Abbildung 26 dargestellte und diskutierte Variabilität der HHCB Konzentrationen im Jahresverlauf relativiert. Der Vergleich deutet darauf hin, dass beide Messprofile jeweils nur einen engen zeitlichen Ausschnitt der langfristigen Konzentrationsverteilung abbilden und eine jährliche Variabilität der Gewässerkonzentrationen auftritt. Die in Abbildung 28 dargestellten Ergebnisse unterstützen diese Annahme für die Emissionsseite, jedoch sind für eine weitergehende Analyse der Einflüsse der verschiedenen Systemgrößen (Verbrauch, Kläranlageneffizienz und Elimination aus dem Gewässer) mehr Messdaten notwendig, um deren Variationen zueinander in Beziehungen setzen zu können.

Die aus begründeten hypothetischen Zusammenhängen mit GREAT-ER berechnete Konzentrationsverteilung als Ausdruck eines ‚steady state‘ bietet insofern eine gute Abbildungen der gemessenen Konzentrationen, als einerseits die Dynamik der Konzentrationsverläufe gut wiedergegeben wird (Abbildung 27 und Abbildung 28) und andererseits das Konzentrationsprofil eine langfristige Messreihe im mittleren Bereich schneidet (Abbildung 25). Die gute Abbildung der Dynamik der in dichter Abfolge im Längsprofil der Lippe gemessenen HHCB-Konzentrationen bestätigt grundsätzlich die im Modell berücksichtigten Zusammenhänge für Topologie und Substanzverhalten.

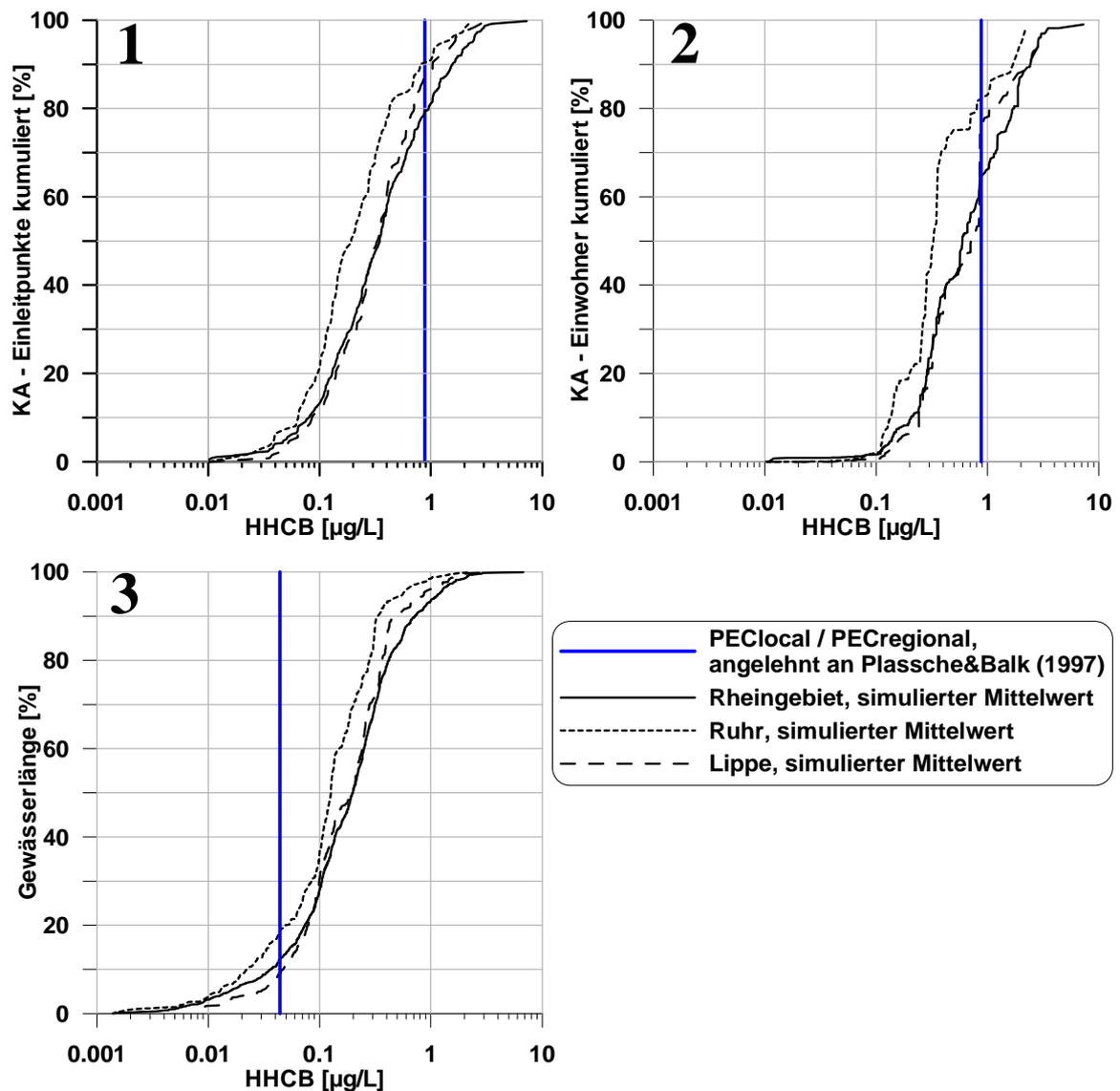


Abbildung 29: Ergebnisse der HHCB-Simulation in aggregierter Form

In Abbildung 29 sind die Ergebnisse der Simulation von HHCB nach (C) im Rheingebiet den in Anlehnung an VAN DE PLASSCHE & BALK (1997) ermittelten Konzentrationen für $\text{PEC}_{\text{local}}$ und $\text{PEC}_{\text{regional}}$ gegenübergestellt. Hierbei wurde nicht die ‚realistic worst case‘ Abschätzung der Autoren mit einer um Faktor 3 höheren Verbrauchsrate benutzt, sondern entsprechend jeweils 1/3 der von VAN DE PLASSCHE & BALK angegebenen Werte aufgetragen, und diese noch um 10 % entsprechend des von den Autoren als sorbiert angenommenen Anteils erhöht. In Teil (1) der Abbildung 29 ist erkennbar, dass im gesamten Rheingebiet das Modell an rund 80 % der Einleitstellen von kommunalen Kläranlagen eine Konzentration unterhalb des generisch ermittelten $\text{PEC}_{\text{local}}$ berechnet. Für die Einzugsgebiete Ruhr und Lippe liegt dieser Wert mit rund 90 bzw. 85 % noch etwas günstiger. Ein anderes Bild wird in Teil (2) der Abbildung ersichtlich. Hier wurde anstatt der Anzahl der Kläranlagen die tatsächlich angeschlossene Bevölkerungszahl an

den Einleitstellen berücksichtigt. Im Unterschied zu Teil (1), wo aus der reinen Zahl der Kläranlagen keine Information zu den absoluten Größe der Anlagen gewonnen werden kann, wird in (2) deutlich, welcher Teil der Bevölkerung an den Anlagen mit Überschreitung des berechneten PEC_{local} angeschlossen ist. Dabei zeigt sich, dass im Rheingebiet und im Teileinzugsgebiet Lippe für rund 40 % der Bevölkerung an den Einleitstellen der Kläranlagen der generisch ermittelte PEC_{local} überschritten wird. Für das Ruhreinzugsgebiet sieht dieses Verhältnis aufgrund der höheren Wasserführung etwas günstiger aus, hier werden für rund 20 % der gegebene PEC_{local} überschritten. Dieses Ergebnis steht in enger Beziehung zu den in Abschnitt 2.7 diskutierten Verdünnungsraten der eingeleiteten Abwässer.

Der in Teil (3) der Abbildung 29 durchgeführte Vergleich von $PEC_{regional}$ und der nach Länge gewichteten Konzentrationsverteilung in den Einzugsgebieten zeigt, dass rund 90 % der mit Abwasser belasteten Fließstrecke im Rheingebiet und des Teileinzugsgebiet Lippe eine Konzentration oberhalb des $PEC_{regional}$ aufweisen. Auch in diesem Vergleich liegt das Ruhreinzugsgebiet etwas günstiger.

Dieses Ergebnis zeigt deutlich, dass die generische Berechnung des $PEC_{regional}$ für HHCB zu einem vergleichsweise niedrigen Ergebnis gegenüber der georeferenzierten Modellierung mit GREAT-ER führt. Auch wenn der von VAN DE PLASSCHE & BALK (1997) berücksichtigte Sicherheitsfaktor 3 auf die Verbrauchsmengen aufgeschlagen wird, deckt der $PEC_{regional}$ die belasteten Gewässerabschnitte nur zu 40 % ab. Dagegen deckt der von den Autoren gegebene PEC_{local} und der mit Faktor 3 berechnete Wert einen Großteil der Belastungen an den Einleitstellen ab. Jedoch liegen hier, besonders bei Berücksichtigung der tatsächlich angeschlossenen Einwohner (Teil (2)) nur bei Annahme des 3-fachen Verbrauchs die weitaus meisten Einwohnergebundenen Emissionen unterhalb des berechneten PEC_{local} .

Diese Ergebnisse belegen die höhere Aussagekraft der georeferenzierten Modellierung gegenüber den rein generisch ermittelten Konzentrationswerten, da auch in der aggregierten Betrachtung ein besseres Bild der zu erwartenden Konzentrationen innerhalb eines Einzugsgebiets möglich ist.

4.4 Diclofenac und Paracetamol

Wie bereits erwähnt liegen für das hier betrachtete Einzugsgebiet des Rheins keine systematisch verwertbaren Messdaten zu Arzneimittelkonzentrationen in Gewässern vor. Eine Stichprobe des RUHRVERBAND ergab am 14.11.1995 bei Essen (ca. Ruhr-km 42) eine Konzentration von 90 ng Diclofenac/L, am selben Tag wurde im Ablauf der Kläranlage Essen-Rellinghausen eine Diclofenac-Konzentration von 1000 ng/L

gemessen (RUHRVERBAND 1996). Von Anfang Juli bis Anfang Dezember 1998 wurden im Mittellauf der Ruhr stichprobenartige Untersuchungen durchgeführt. Bei diesen konnte in 7 von 35 Proben (die Bestimmungsgrenze lag bei 20 – 50 ng/L) Diclofenac im Oberflächenwasser mit 50 bis 60 ng/L nachgewiesen werden (RUHRVERBAND 2001). Im Jahre 2000 hat der RUHRVERBAND ebenfalls an der Messstelle Essen-Rellinghausen aus 49 Proben im Median eine Konzentration von 34 ng Diclofenac/L im Ruhrwasser bestimmt (Min.: <10 und Max.: 230 ng/L) (RUHRVERBAND 2001).

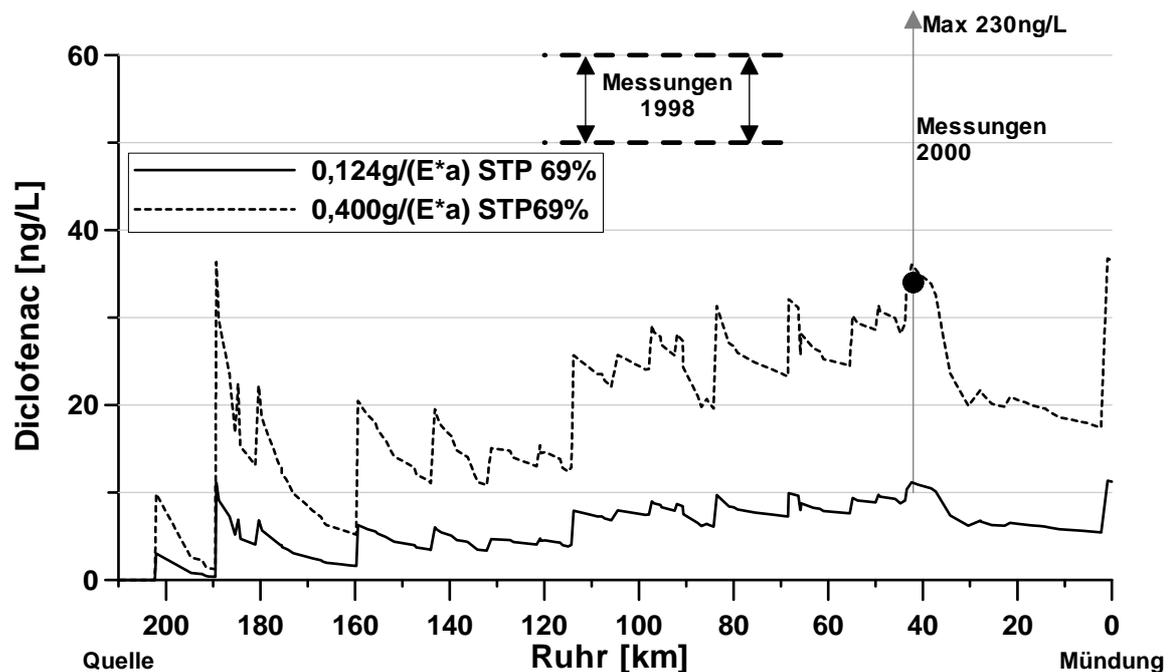


Abbildung 30: Simulierte und gemessene Konzentration für Diclofenac in der Ruhr.

Da unterschiedliche Annahmen für den Pro-Kopf-Verbrauch von Diclofenac vorliegen (siehe Tabelle 8), wurden zwei Szenarien mit verschiedenen Verbrauchsraten berechnet. Entsprechend dieser veränderten Eingangsparameter ändert sich auch die nach Gleichung 15 berechnete Konzentration von Diclofenac in den Gewässern. In **Tabelle 12** sind die so ermittelten Konzentrationen in Oberflächengewässern bei einem für Nordrhein-Westfalen typischen Wasserverbrauch von 140 L/(E*Tag) aufgeführt. Die Überprüfung der Modellergebnisse beschränkt sich neben der Profildarstellung in Abbildung 30 auf einen Vergleich mit den aus dem EMEA-Ansatz bestimmten generischen Konzentrationswerten.

Tabelle 12: Berechnete generische Gewässerkonzentrationen für Diclofenac

Wasserverbrauch 140 L/(E*Tag)		Elimination in Kläranlage
		69 [%]
zufließende Substanzmenge [mg/(E*a)]	124	75 [ng/L]
	400	243 [ng/L]

Die in Tabelle 12 dargestellten Werte liegen für beide Szenarien über den in Abbildung 30 dargestellten Mittelwert der Monitoringkampagne 2000 in der Ruhr. Auf den ersten Blick scheint der EMEA-Ansatz also ausreichend zu sein, um die Belastung der Fließgewässer mit Diclofenac einzuschätzen.

Für den folgenden Vergleich zwischen Simulationsergebnissen und den in Tabelle 12 aufgeführten generischen Gewässerkonzentrationen für Diclofenac, wurden die von GREAT-ER berechneten Werte der mittleren Anfangskonzentrationen (*CsimStartMean*) in allen Flussabschnitten, in welche eine kommunale Kläranlage einleitet, ausgewertet. Der *CsimStartMean* berücksichtigt für den jeweiligen Flussabschnitt keinen Abbau, enthält jedoch die Vorbelastung (entsprechend Hintergrundkonzentration) durch flussaufwärts liegende Kläranlagen. Deren Emissionen unterliegen auf der Fließstrecke einer Elimination. Der *CsimStartMean* ist lokalspezifisch / georeferenziert einer Anlage zugeordnet. In ihrer Variabilität untereinander geben diese Werte Auskunft über die unterschiedlichen Verdünnungen und Vorbelastungen an den Einleitstellen im gesamten Einzugsgebiet. Ein wichtiger Faktor ist in diesem Zusammenhang die in Abschnitt 2.7 dargestellte angenäherte reale Verdünnung der Abwässer. Hier zeigte sich, dass eine Verdünnung der Haushaltsabwässer, bei einem Verbrauch von 140 L/(E*Tag), für rund 30 % der Einwohner unter dem Faktor 10 liegt.

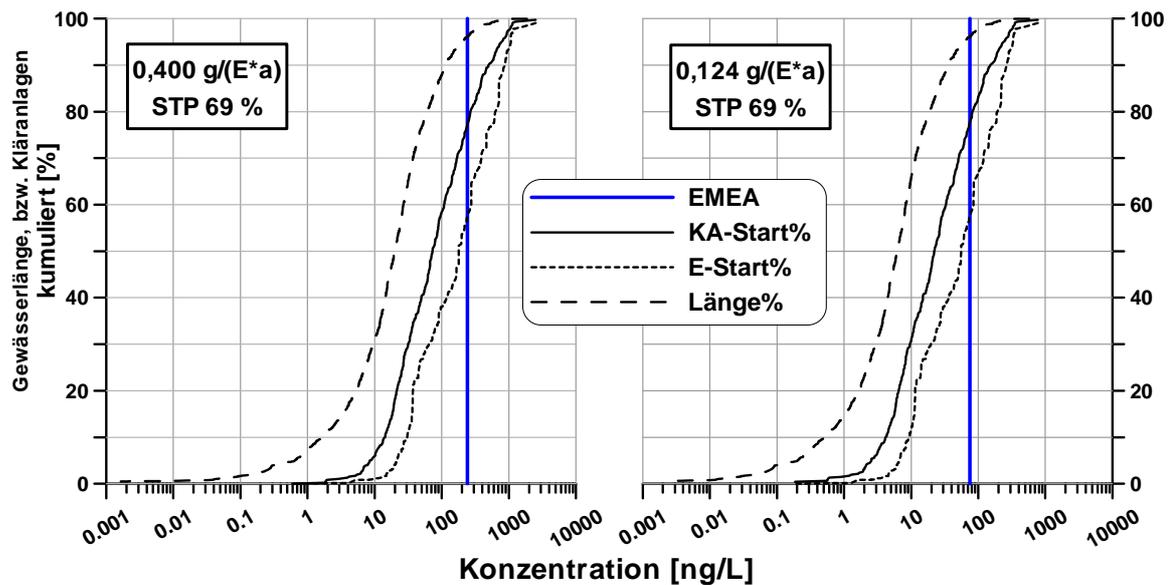


Abbildung 31: Ergebnisse der Simulationen für Diclofenac im Rheingebiet (siehe Text)

In Abbildung 31 sind kumulierte Häufigkeitsverteilungen für die zwei in **Tabelle 12** definierten Szenarien im gesamten Rheingebiet dargestellt. *KA-Start%* ist jeweils die kumulierte Häufigkeit der *C_{simStartMean}* (s.o.) für 465 Kläranlagen, unabhängig von der Anlagengröße. *E-Start%* berechnet sich aus der akkumulierten Zahl der an die Anlagen mit dem jeweiligen *C_{simStartMean}* angeschlossenen Einwohner (*E*). Die Kurve *Länge%* beschreibt das Verhältnis von akkumulierter Länge aller belasteten Flussabschnitte zur Höhe der jeweiligen mittleren Diclofenac-Konzentrationen. Der senkrechte Strich kennzeichnet den nach Gleichung 15 berechneten EMEA-Wert (vgl. Tabelle 12).

Die in Abbildung 31 dargestellten Ergebnisse ähneln sich in der Häufigkeitsverteilung für beide Szenarien stark. Lediglich das Konzentrationsniveau verschiebt sich in Abhängigkeit von den Eingangsparametern. Die Darstellungen zeigen, dass jeweils auf rund 4 % der belasteten Fließstrecke (*Länge%*) der entsprechende EMEA-Wert überschritten wird.

Bei ausschließlicher Betrachtung der Emissionspunkte der Kläranlagen ergibt sich ein anderes Bild. Insgesamt übertrifft die Konzentration an den Einleitstellen von rund 22 % aller Kläranlagen (*KA-Start%*) den berechneten EMEA-Wert, wobei für rund 42 % der angeschlossenen Einwohner (*E-Start%*) der Vergleichswert an der Einleitstelle ihrer Abwässer überschritten wird. Diese Werte stehen in enger Verbindung zu den Verdünnungsraten der gereinigten Abwässer (siehe Abschnitt 2.7.1). In die EMEA-

Berechnungen ist als Verdünnungsfaktor der Wert 10 eingegangen. Dieser wird bei rund 30 % aller Kläranlagen unterschritten (siehe Abbildung 6).

Da die Häufigkeitsverteilung der realen Abflussmengen in Oberflächengewässern links-schief (angenähert logarithmisch) ist, können die Verdünnungsraten nicht 1 zu 1 in die Betrachtung / Abschätzung der Konzentrationen an den Einleitstellen übernommen werden. Im Median ist die Verdünnung der Abwässer höher als in den Mittelwertbetrachtungen in Abbildung 6 dargestellt.

Durch die in der EMEA-Formel nicht berücksichtigte Hintergrundkonzentration an den Einleitstellen durch flussaufwärts liegende Emittenten, wird eine manuelle Bestimmung der Substanzkonzentration auch bei genauer Berücksichtigung der Verdünnung quasi unmöglich. Auch der Einbau von Sicherheitsfaktoren kann zu einer falschen Annahme führen, wobei die Abweichung von der Wirklichkeit nicht Hier liegt ein entscheidender Vorteil der georeferenzierten Simulation.

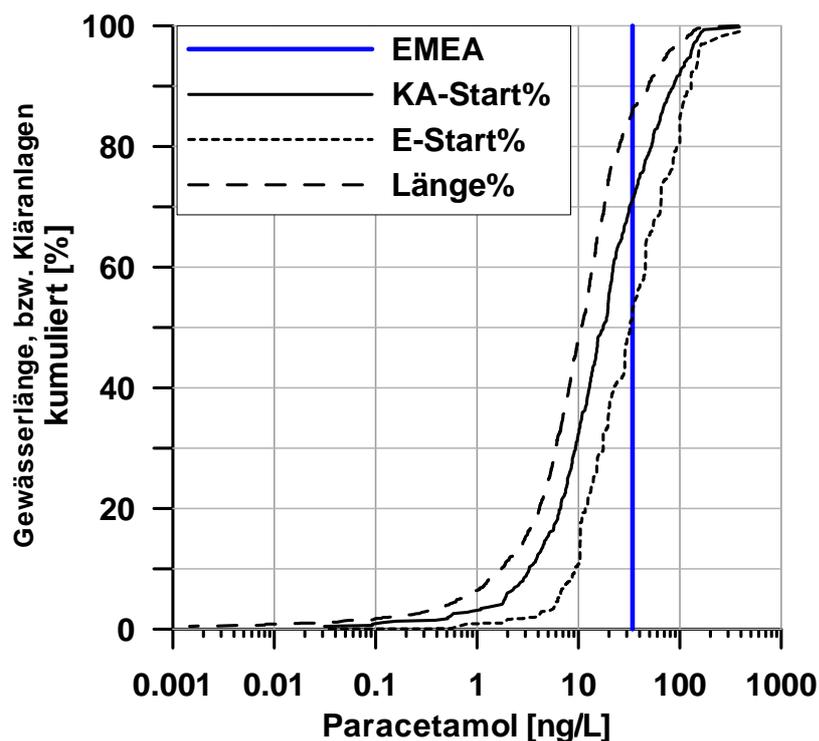


Abbildung 32: Ergebnisse der Simulation für Paracetamol im Rheingebiet

Abbildung 32 entspricht im Aufbau Abbildung 31 (S. 87), zu den dargestellten Größen siehe dortige Beschreibung.

Die Ergebnisse der Modellierung von Paracetamol zeigen, dass an der Einleitstelle von rund 29 % der betrachteten Kläranlagen (*KA-Start%*) der nach *EMEA* ermittelte Wert

von 34 ng/L (bei einem Wasserverbrauch von 140 L/($E \cdot \text{Tag}$)) überschritten wird. Bezieht man diesen Vergleich auf die absolute Zahl der angeschlossenen Einwohner ($E\text{-Start}\%$), ergibt sich für rund 47 % der im Untersuchungsgebiet lebenden Menschen an den Einleitstellen ihrer Abwässer eine Konzentration von über 34 ng Paracetamol/L.

Weiterhin ist auch in Abbildung 32 die Häufigkeitsverteilung der mittleren Konzentrationen in allen belasteten Flussabschnitten auf Basis der akkumulierten Gewässerlänge dargestellt. Hierbei zeigt sich, dass auch rund 14 % der gesamten mit Abwasser belasteten Fließstrecke im Mittel eine Konzentration größer als 34 ng Paracetamol/L aufweist.

Die von der EMEA vorgeschlagene Berechnungsformel (Gleichung 15) soll einen konservativen Wert für die mittlere Substanzkonzentration im Oberflächenwasser bzw. am Einleitpunkt der Kläranlage liefern. Die georeferenzierte Betrachtung zeigt, dass der durch die EMEA-Formel errechnete Konzentrationswert im Rheingebiet an den Einleitstellen von 22 % (Diclofenac) bzw. 29 % (Paracetamol) der Kläranlagen überschritten wird. Gründe sind die oft unterhalb 10 liegenden Verdünnungsfaktoren und die vielfach bestehende Vorbelastung durch flussaufwärts liegende Kläranlagen. Diese Vorbelastung der Gewässer führt zu einer weiteren Verschlechterung der effektiven Verdünnungsverhältnisse (vgl. Gleichung 14 Abschnitt 2.7), die in der EMEA-Formel nicht berücksichtigt wird. Die Kläranlagen an denen der EMEA-Kennwert überschritten wird reinigen zudem das Abwasser von insgesamt über 40 % der Gebietsbevölkerung.

Für die Beurteilung der verschiedenen Ansätze ist in erster Linie wichtig, welches Ziel mit der Untersuchung verfolgt werden soll. Es zeigt sich, dass anscheinend mit dem EMEA-Ansatz für die beiden hier untersuchten Substanzen eine Aussage zu den mittleren Konzentrationen im Gesamtgebiet möglich ist. Die Mittelwerte der Konzentrationen an den Einleitstellen der Kläranlagen ($KA\text{-Start}\%$) und für alle belasteten Flussabschnitte ($Länge\%$) liegen jeweils unterhalb der nach der EMEA-Formel berechneten Konzentrationen. Gewichtet man die Konzentrationsverteilung anhand der tatsächlichen Einwohnerzahlen ($E\text{-Start}\%$) deckt der EMEA-Ansatz für beide Substanzen jeweils einen Wert ab, der an den Einleitstellen der Abwässer der halben Gebietsbevölkerung auftritt.

Zielt die Untersuchung auf eine Bestimmung möglicher Extremwerte und damit riskanter Parameterkonstellationen, kann der generische Ansatz nicht genutzt werden. Die Ergebnisse zeigen, dass schon die betrachteten Mittelwerte der Konzentrationen an den Emissionspunkten von rund 30 % der Anlagen unterschätzt werden. Maximalwerte sind hierbei ungefähr Faktor zehn größer als der nach EMEA errechnete Wert. Das 90-

Perzentil der simulierten Konzentrationen, als Ausdruck einer „worst case“ Annahme, liegt an den Einleitstellen um Faktor 1,75 über den dargestellten Werten. In diesem Fall erhöht sich die Häufigkeit der Konzentrationsunterschätzung durch EMEA auf 35 % bei (*KA-Start%*) und 57 % bei (*E-Start%*).

Die Elimination einer Substanz aus dem Gewässer führt auch bei Betrachtungen ausschließlich an den Einleitpunkten der Kläranlagen zu Fehlern. Dieser Ansatz kann nur bei Substanzen durchgeführt werden, die oberhalb weiterer Emissionen vollständig aus dem Wasser eliminiert werden. Dies ist in der Realität sehr unwahrscheinlich. Die Ergebnisse für Diclofenac und Paracetamol zeigen wie schon bei HHCB, dass eine generische Berechnung der Gewässerkonzentrationen unsichere Ergebnisse liefert. Diese Fehleinschätzung / Unsicherheit lässt sich nur durch die Auswertung der Ergebnisse georeferenzierter Simulationen quantifizieren. Auch die Anwendung von Sicherheitsfaktoren in der generischen Expositionsabschätzung bietet keine praktikable Lösung, da diese ebenfalls nur durch eine standortbezogene Analyse in der richtigen Größenordnung bestimmt werden können.

4.5 Diuron

Wie in Abschnitt 3.6 bereits dargelegt, unterscheidet sich die Simulation von Diuron von denen der anderen vorgestellten Stoffe, deren Emissionen sich ursächlich auf die mit den spezifischen Emissionspunkten (Kläranlagen) verknüpfte Bevölkerungszahl beziehen. Als Parameter für eine lokale Zuordnung der Emissionsfrachten wurde ein Teil („Strassen, Wege, Plätze“, siehe Abschnitt 3.6) der versiegelten Flächen im „Einzugsgebiet“ der jeweiligen Kläranlagen verwendet. Dieser Flächenanteil ergibt, multipliziert mit der ausgebrachten Menge pro Flächeneinheit, die in Abschnitt 3.6 hergeleitete punktspezifische Emissionsfracht von $4,3 \text{ g}/(\text{ha} \cdot \text{a})$ für jeweilige Kläranlage.

Es muss betont werden, dass diese Herangehensweise mit Unsicherheiten behaftet ist. Eine Vielzahl von Faktoren, räumliche und soziale / personenbezogene, führen in der Realität zu im Raum variierenden flächenbezogenen Aufwandmengen für Diuron innerhalb des betrachteten Einzugsgebiets. Diese können, auch mangels spezifischer Informationen, hier nicht berücksichtigt werden. Einzig die Flächennutzung bietet, wie in Abschnitt 3.6 dargelegt, eine rationelle und handhabbare Methode Emissionsmengen für Diuron räumlich zu diskretisieren.

Allerdings muss auch angemerkt werden, dass die Umlage der Gebietsbilanz (gemessene Frachten an der Mündung) auf eine Kenngröße (versiegelte Fläche) nicht auf einer gesicherten statistischen Basis beruht.

Ziel der georeferenzierten Modellierung ist es, für jeden Punkt innerhalb des Einzugsgebiets eine Angabe zu den Gewässerkonzentrationen der Substanz zu berechnen. Der hier vorgestellte Ansatz erlaubt einen ersten Überblick über die realistisch zu erwartende Konzentrationsverteilung in den Gewässern. Dies ist möglich, da für die räumliche Diskretisierung der Immissionsmengen ein standortspezifischer Parameter (Flächennutzung und -größe) benutzt wurde. Ähnlich wie bei einer Umlage von gemessenen Gesamtfrachten auf die Einwohnerzahl eines Einzugsgebiets bildet hier eine georeferenzierte Größe die Berechnungsgrundlage für Punktemissionen. Die Modellergebnisse können somit als ein Indiz für die zu erwartende Gewässerbelastung durch Diuron dienen.

In ersten Berechnungen wurden die für Diuron ermittelte Emissionsmenge von 4,3 g/(ha*a) als Eingangswert für die Simulation mit dem nach der jährlichen Abflussverteilung kalibrierten Modell verwendet. Dabei wurde eine Simulation (**Jahr**) unter Berücksichtigung der Elimination durch Photolyse ($k_{\text{photo}} = 0,0192\text{h}^{-1}$) und eine Simulation ohne Elimination (**Jahr ohne Photo.**) durchgerechnet. Die Ergebnisse sind in Abbildung 33 dargestellt.

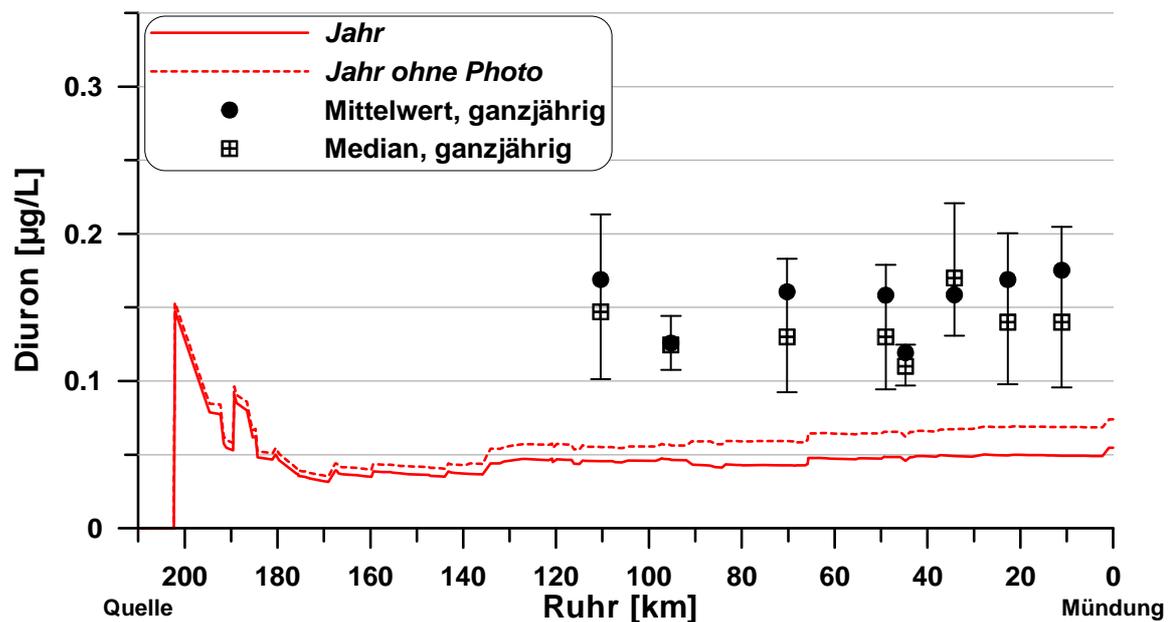


Abbildung 33: Konzentrationsprofil für Diuron in der Ruhr bei kontinuierlichen jährlichen Emissionen.

Abbildung 33 zeigt simulierte Profile der mittleren Diuronkonzentrationen, wie sie sich bei einem kontinuierlichen Eintrag von 0,43 mg/(m²*a), bezogen auf die Flächengröße von „Strassen, Wegen und Plätzen“, über den gesamten Jahresverlauf in der Ruhr ergeben. Daneben sind die statistischen Kennwerte (Mittelwert, Median und

logarithmische Standardabweichung) der an den Messstellen im Längsverlauf der Ruhr gemessenen Konzentrationen dargestellt.

Mit den getroffenen Annahmen werden an allen Messstationen die statistisch ausgewerteten gemessenen Konzentrationen unterschätzt, wie Abbildung 33 anschaulich zeigt. Die Unterschätzung vergrößert sich bei Berücksichtigung einer Elimination durch Photolyse. Die Emissionsmengen für Diuron müssen also höher sein als hier angenommen.

Bereits in Abschnitt 3.6 wurde beschrieben, dass sich die Anwendungszeit und damit auch der Zeitraum der Freisetzung der Substanz sich auf einen Teil des Jahres, besonders Mai bis August, konzentrieren (vgl. Abbildung 8). Die Folge ist, dass die Emissionsmengen und resultierenden Gewässerkonzentrationen in diesem Zeitraum deutlich höher liegen als während der anderen Monate. Zusätzlich unterscheiden sich die Kennwerte der Häufigkeitsverteilungen der Abflussmengen in diesem Zeitraum von denen über den gesamten Jahreszyklus. Daraus folgend konnten Rahmenbedingungen für ein weiteres Modellszenario entwickelt werden.

Zunächst mussten die Abflussmengen mit dem in Abschnitt 2.4.1 vorgestellten Ansatz neu kalibriert werden. Dazu wurden ausschließlich die vorhandenen Messwerte der Monate Mai bis August herangezogen. Während der *Q5* weitgehend gleich blieb (im Mittel Faktor 1,1 gegenüber der jährlichen Statistik) liegen die Werte für den *MQ* mit Faktor 0,6 gegenüber der jährlichen Statistik in diesem Zeitraum bedeutend niedriger.

Bei der Anpassung der Verbrauchsmengen wurde davon ausgegangen, dass in den betrachteten vier Monaten 74 % der jährlichen Verbrauchsmenge ausgebracht werden. Da GREAT-ER als Eingangsparameter eine Verbrauchsrate, bezogen auf die Basis eines ganzen Jahres benötigt, musste die in Abschnitt 3.6 berechnete Anwendungsmenge entsprechend umgerechnet werden.

Gleichung 17

$$Anw_{eff} = Anw_{12} * K_{AZ} * \left(\frac{12}{AZ} \right)$$

Anw_{eff} = effektive Anwendungsmenge [Masse pro Jahr]

Anw_{12} = Anwendungsmenge in einem Jahr [Masse pro Jahr] (hier 4,3 g/(ha*a))

K_{AZ} = Anteil der jährlichen Anwendungsmenge die auf den betrachteten Anwendungszeitraum entfällt [%] (hier 74 %)

AZ = Anwendungszeitraum [Monate] (hier 4 Monate)

Nach Gleichung 17 ergibt sich eine hypothetische Verbrauchsmenge von 9,55 g/(ha*a), die in einer weiteren Simulation (*Sommer*) berücksichtigt wurde.

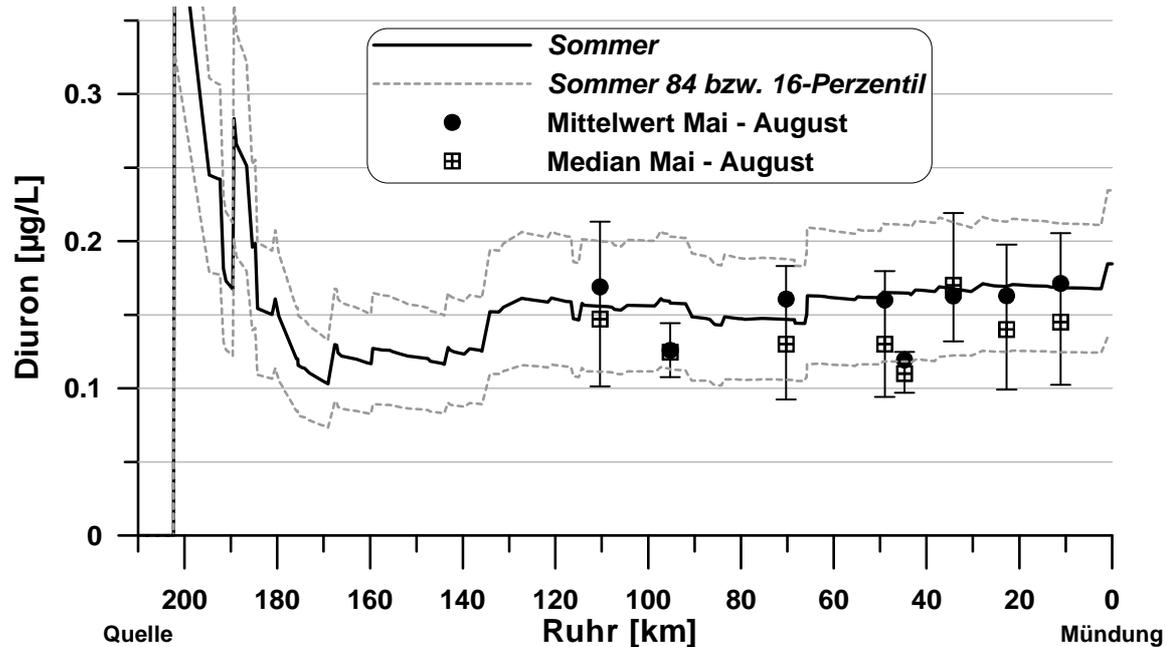


Abbildung 34: Konzentrationsprofil für Diuron in der Ruhr, berechnet mit angepassten Abfluss und Verbrauchsmengen (siehe Text).

In Abbildung 34 ist der mit den neu kalibrierten Abflussmengen und angepassten Emissionsmengen der einzelnen Einleiter (*Sommer*) simulierte Konzentrationsverlauf für Diuron, unter Berücksichtigung einer Elimination durch Photolyse ($k = 0,0192 \text{ h}^{-1}$), in der Ruhr dargestellt. Zusätzlich sind hier das 84 und 16-Perzentil, also \pm einfache Standardabweichung, der Ergebnisverteilung aufgetragen. Für die statistische Auswertung der abgebildeten Messwerte wurden ebenfalls ausschließlich die Daten der Monate Mai bis August verwendet. Dadurch ergeben sich leichte Veränderungen gegenüber der Darstellung in Abbildung 33.

Das Ergebnis dieses Szenarios *Sommer* zeigt eine sehr gute Übereinstimmung zwischen den berechneten und den gemessenen Mittelwerten. Zusätzlich weisen auch die für die Simulationsergebnisse und die Messwerte aufgetragenen Standardabweichungen eine gute Übereinstimmung auf.

Eine Simulation ohne Berücksichtigung von photolytischen Abbau führt für das Sommerszenario im Mittelwert zu, mit der Fließstrecke größer werdenden Überschätzungen der Messdaten. Dieses Ergebnis weist darauf hin, dass Abbau während des Flusstransports eine Rolle spielt. Ist dies der Fall, können die von KLOPP (1993) bestimmten Frachten (siehe Abschnitt 3.6) nicht die gesamte Eintragsmenge in die Gewässer berücksichtigen. Daraus ergibt sich ein Bilanzfehler, der sich in den Simulationsergebnissen anscheinend nicht niederschlägt. Es ist davon auszugehen, dass dieser Bilanzfehler im Zuge der Umrechnung auf das Sommerszenario herausgerechnet wurde.

Für eine abschließende Beurteilung sind zusätzliche Messdaten aus dem Einzugsgebiet, besonders auch von Nebenflüssen, notwendig.

Soweit die vorhandenen Messdaten diese Interpretation zulassen, führt die Modellierung für Diuron mit GREAT-ER, unter Berücksichtigung der räumlich spezifischen Emissionsfrachten und einer jahreszeitlichen Anpassung der Abflussmengen, zu sehr guten Ergebnissen. Durch eine Anpassung der Modellparameter an saisonale Bedingungen, hier den Sommer, ist eine enorme Verbesserung der Simulationsgüte möglich.

Beide Simulationen (*Sommer* und *Jahr*) führen im Oberlauf der Ruhr zu Konzentrationspitzen, die aufgrund fehlender Daten nicht durch Messergebnisse bestätigt werden können. In diesem Teil des Ruhreinzugsgebiets weisen die Siedlungen, bezogen auf die Einwohnerzahl, relativ große Anteile der für die Emissionsabschätzung von Diuron benutzten versiegelten Flächen auf. Dementsprechend würden bei einer Umlage der angenommenen Emissionsfrachten der Kläranlagen auf die Einwohnerzahl in diesem Bereich im Verhältnis zum dicht besiedelten Unterlauf der Ruhr sehr hohe Pro-Kopf-Verbräuche resultieren. Daraus erklärt sich der unterschiedliche Verlauf der für Diuron berechneten Konzentrationsprofile gegenüber den anderen, anhand eines einheitlichen Pro-Kopf-Verbrauchs simulierten Substanzen (vgl. z.B. Bor, Abschnitt 4.1). Um diese Ergebnisse zu verifizieren müssen Messungen im Oberlauf der Ruhr durchgeführt werden.

Die Zielvorgabe der LAWA zum Schutz der aquatischen Lebensgemeinschaften sieht für das 90-Perzentil der Diuronkonzentrationen in Oberflächengewässern einen Wert von 0,05 µg/L vor. Die Zielvorgabe der IKSR zum Schutz der aquatischen Lebensgemeinschaften liegt beinahe Faktor 10 niedriger bei 0,006 µg Diuron/L (UBA 2002).

Abbildung 35 stellt die über die belastete Fließstrecke kumulierten Häufigkeiten der berechneten Diuronkonzentrationen für alle Flussabschnitte im Ruhreinzugsgebiet (Mittelwert und 90-Perzentil) der Szenarien *Jahr* (siehe Abbildung 33) und *Sommer* (siehe Abbildung 34) dar.

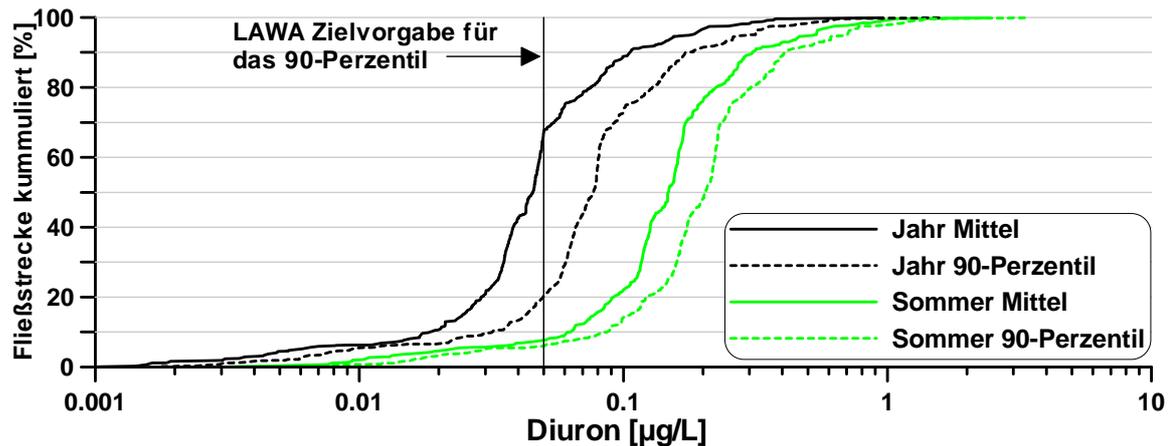


Abbildung 35: Kumulierte Darstellung der berechneten Diuronkonzentrationen im Ruhreinzugsgebiet (Mittelwert und 90-Perzentil) im Vergleich zur Zielvorgabe der LAWA für Diuron zum Schutz der aquatischen Lebensgemeinschaften.

Die Häufigkeitsverteilungen der berechneten Diuronkonzentrationen im Ruhreinzugsgebiet zeigen im Vergleich zum Median und Mittelwert aller vorhandenen Werte der Gewässerkonzentrationen aus dem Zeitraum Mai bis August, dass der berechnete Mittelwert bei 4,3 g/(ha*a) auf rund 10 % der Fließstrecke den Median überschreitet.

Auch für Diuron kann festgestellt werden, dass die Modellergebnisse in der Lage sind, die realen Konzentrationsverhältnisse in ihrer Dynamik und unter Berücksichtigung von wichtigen Umgebungsparametern in richtigen Größenordnungen wiederzugeben. Die Ergebnisse belegen die Anwendbarkeit der Methode diffuse Substanzeinträge auf Basis kleiner geographischer Einheiten (Siedlungsflächen) zusammenzufassen und in das Modell zu integrieren.

4.6 Ammonium

Grundannahme bei den Simulationen mit Ammonium sind die in Abschnitt 3.7 beschriebene Emissionsmenge von 2,4 kg NH₄-N/(E*a) und die effektive Abbaueffizienz von 95 % in Belebtschlammanlagen und 10 % in Tropfkörperanlagen. Für die Massenbilanz im Gewässer wird die beschriebene aggregierte Eliminationsrate von 0,00361 h⁻¹ (= Halbwertszeit 8 Tage) verwendet.

Für das Bearbeitungsgebiet liegen für Ammonium rund 11.400 gemessene Konzentrationswerte aus dem Zeitraum 1990 – 2000 vor. Die Werte zeigen, dass die Gewässerkonzentrationen von Ammonium über diesen Zeitraum im Mittel sinken, hohe Belastungen, auch die Extrema der Einzelwerte, wurden vorwiegend am Beginn des letzten Jahrzehnts festgestellt (s.a. LUA-NRW 2002). Ein Grund dafür ist die fortschreitende Ertüchtigung der kommunalen Kläranlagen zur Nitrifikation (und Denitrifikation). Die durchschnittlichen Emissionsraten von Ammonium-Stickstoff aus kommunalen

Kläranlagen in NRW ist um 80 % von 6,5 g/(EW*Tag) in 1987 auf 1,3 g/(EW*Tag) in 1998 zurückgegangen. Die NH₄-N - Frachten aus industriellen Direkteinleitungen in NRW sind im Verlauf der 90er Jahre ebenso, von 8566 t NH₄-N in 1990 auf 1672 t NH₄-N in 1998, um rund 80 % zurückgegangen (MINISTERIUM FÜR UMWELT, RAUMORDNUNG UND LANDWIRTSCHAFT des Landes Nordrhein-Westfalen (MURL) 1999).

Dies erschwert eine Verifizierung der Simulationsergebnisse. Die Parametrisierung der Kläranlagen für die Eliminationsleistung beruht auf statistischen Durchschnittswerten, für die Einwohnerzahl dagegen auf spezifischen Werten von 1998. Für die hier vorgestellten Simulationen wurden als Basis die unter Abschnitt 3.7 dargestellten Annahmen zu den Eliminationsraten benutzt. Die Pro-Kopf gebundene Ammoniumfracht im Kläranlagenzulauf wurde ebenfalls in Abschnitt 3.7 durch Auswertung verschiedener Angaben aus der vorhandenen Literatur ermittelt.

Die folgenden Darstellungen und Interpretationen der Simulationsergebnisse beziehen sich jeweils auf die folgenden drei Modellannahmen für NH₄-N Emissionen der Kläranlagen:

- (A) Pro-Kopf Zulauf in die Kläranlagen 2,4 kg/(E*a), 95 % Elimination in Belebtschlamm- und 10 % in Tropfkörperanlagen
- (B) Emissionsraten im Ablauf der Kläranlage bezogen auf die angeschlossenen Einwohnerwerte (EW), mit 475 g/(EW*a)
- (C) Pro-Kopf Zulauf in die Kläranlage 2,4 kg/(E*a) und Elimination in der Kläranlage 90 % Standardabweichung 5 % normalverteilt + zusätzliche Emissionsfracht von 475 g/(EGW*a).

Neben der bereits in Abschnitt 3.7 hergeleiteten Grundannahme (A) wurden weitere Berechnungen auf Basis der statistisch gemittelten Emissionsmenge pro Einwohnerwert und Jahr, bezogen auf die angeschlossenen Einwohnerwerte der Kläranlagen, durchgeführt (B). Die durchschnittliche NH₄-N - Fracht im Kläranlagenablauf pro Einwohnerwert (EW) wird für Nordrhein-Westfalen im Jahr 1998 mit 1,3 g/Tag angegeben (MURL 1999). Der entsprechende Jahreswert von ca. 475 g NH₄-N/(EW*a) wurde in GREAT-ER als „additional Input“ (technische Details siehe WAGNER & KOORMANN 1999) den Kläranlagen entsprechend der Anschlusswerte als Ablauffracht, also effektive Immissionsmenge in die Vorfluter, zugeordnet.

Annahme (C) ergibt sich aus den beiden anderen Annahmen, indem für die angeschlossenen Einwohner (E) der gemittelte tatsächliche Anfall an NH₄-N berücksichtigt wird. Aufgrund der in Abschnitt 3.7 angeführten Hinweise auf einen besseren Wirkungsgrad der Kläranlagen, wird die effektive Elimination in allen Kläranlagen im Mittel mit 90 %

(Standardabweichung 5 %, gleichverteilt) angenommen. Zusätzlich werden hier die Ammoniumemissionen der Indirekteinleiter mit $475 \text{ g NH}_4\text{-N}/(\text{EGW}^*\text{a})$ als „additional Input“ (s.o.) berücksichtigt.

In Abbildung 36 bis Abbildung 40 sind für Nebenflüsse des Rheins die resultierenden Konzentrationsprofile der Simulationen mit den Annahmen (A), (B) und (C) dargestellt. Dazu sind jeweils statistische Kenndaten der 1998 gemessenen Konzentrationen an den Messstationen in den Diagrammen aufgetragen. Im Einzelnen sind dies die Mittelwerte, Mediane und die unter Abschnitt 2.6 beschriebenen Verteilungsbreite über die Standardabweichungen der logarithmierten Messwerte für das Kalenderjahr.

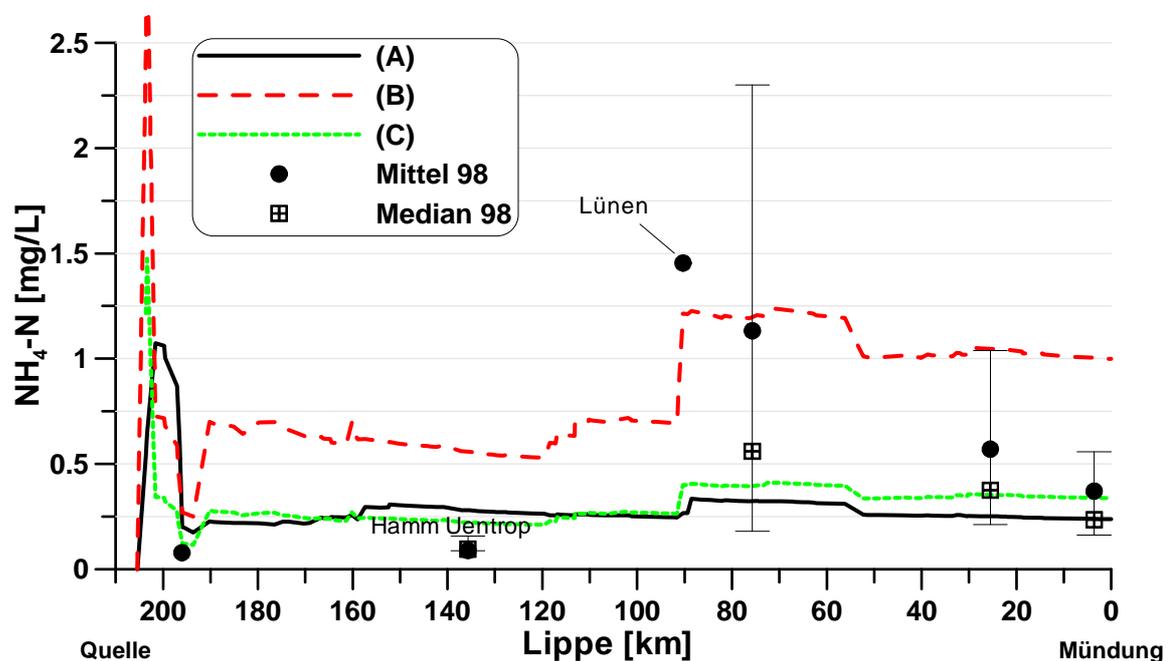


Abbildung 36: $\text{NH}_4\text{-N}$ Konzentrationsprofil der Lippe

Besonders an der Lippe (Abbildung 36) und in der Wupper (Abbildung 37) ist zu beobachten, dass sobald die Flüsse durch Verdichtungsräume mit höherer Besiedlungsdichte und höherem Anteil an Industrie und Gewerbe fließen und Abwasser der Betriebe aufnehmen, sich die messbare Ammoniumbelastung der Gewässer signifikant erhöht. Der Oberlauf der Lippe ist bis zur Station „Hamm Uentrop“ noch relativ gering belastet. Oberhalb Flusskilometer 200 zeigen die berechneten Konzentrationsprofile eine sehr hohe Konzentrationsspitze. Diese resultiert aus einem relativ hohen Anteil an gereinigtem Abwasser (mit entsprechendem Substanzgehalt) durch Einleitung der Kläranlage „Bad Lippspringe“ mit rund 15.000 angeschlossenen Einwohnern. Dieser Peak zeigt sich auch in den Konzentrationsprofilen der anderen Substanzen und baut sich bis zur Messstelle „Hamm Uentrop“ in erster Linie durch Verdünnung wieder ab.

Mit dem Zufluss der Seseke (km 90) nimmt die Lippe die Abwässer der Kläranlage „Lünen-Sesekemündung“ (angeschlossen: rund 400.000 *E* und 500.000 *EGW*, MURL 1999, mit Hinweis auf geringe Elimination für Gesamt-N) auf. Dadurch steigt die $\text{NH}_4\text{-N}$ Konzentration in der Lippe ab Lünen stark an. Dieser Anstieg wird im Ergebnis nur durch Szenario (B) wiedergegeben. Nach (C) werden die Emissionen der Kläranlage „Lünen Sesekemündung“ unterschätzt, ebenso mit der Annahme (A). Ein vergleichbarer Effekt zeigt sich in der folgend dargestellten Wupper.

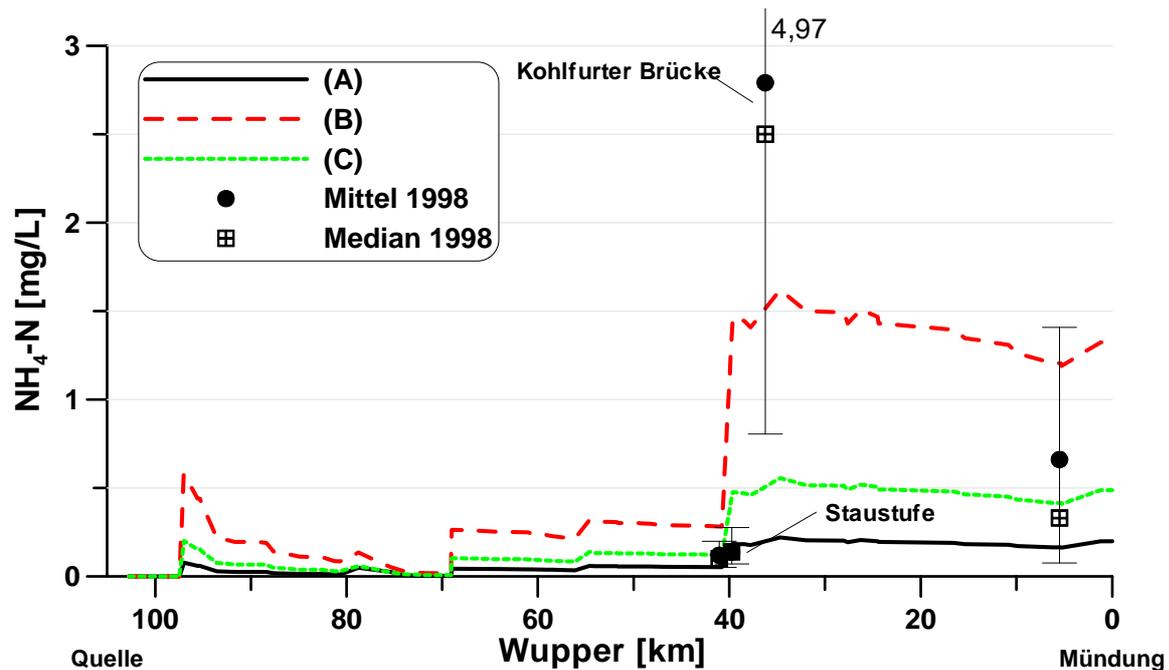


Abbildung 37: $\text{NH}_4\text{-N}$ Konzentrationsprofil der Wupper

An der Wupper liegt die flussabwärts gesehen erste, stark belastete Messstelle „Kohlfurter Brücke“ wenige km unterhalb der Einleitung der Kläranlagen „Buchenhofen“ (km 39,6; ca. 635.000 *EW*, davon 323.000 *E*). Auffällig ist, dass an der Station „Staustufe“, diese liegt wenige 100 m flussaufwärts der Kläranlage „Buchenhofen“, noch vielfach niedrigere Konzentrationen gemessen werden. Die nächste Station flussaufwärts „Rutenberger Brücke“ an der hauptsächlich der Einfluss der Abwässer der Kläranlage „Elberfeld“ (Firma Bayer) überwacht wird, zeigt über den gesamten Zeitraum noch niedrigere Konzentrationen. Die starke Erhöhung der Ammoniumkonzentrationen durch die Kläranlage „Buchenhofen“ (s.a. LUA-NRW 2002, in MURL 1999 wird auf eine geringe Minderung von N-Gesamt hingewiesen) wird an der Station „Kohlfurter Brücke“ gut sichtbar.

Die Emissionen der sehr großen Kläranlagen „Buchenhofen“ in der Wupper und „Lünen-Sesekemündung“ in der Lippe bestimmen das $\text{NH}_4\text{-N}$ Konzentrationsniveau der beiden

Flüsse bis zur Mündung in den Rhein. Die Simulationsergebnisse nach **(B)** geben diesen Konzentrationssprung in beiden Flüssen besser wieder, weil die durch Indirekteinleiter verursachten Ammoniumfrachten berücksichtigt werden und die $\text{NH}_4\text{-N}$ Fracht pro Einwohner ebenfalls höher liegt als in beiden anderen Annahmen. In beiden Flüssen führt **(B)** an den Mündungen jedoch tendenziell zu Überschätzungen der gemessenen Konzentrationen.

Es scheint wahrscheinlich, dass in diesen beiden Flüssen bzw. den betroffenen Abschnitten die angenommene aggregierte Abbaurate (siehe Abschnitt 3.7) zu niedrig ist. Eine Simulation von **(B)** mit einer Eliminationsrate aus dem Fluss von $0,0289 \text{ h}^{-1}$ (Halbwertszeit 1 Tag) führte in den Unterläufen von Lippe und Wupper zu einer verbesserten Abbildung der schnell sinkenden Konzentrationen zwischen „Lünen“ bzw. „Kohlfurter Brücke“ und der jeweiligen Mündung. Es ist vorstellbar, dass in diesen Bereichen aufgrund der stark erhöhten Konzentrationen die Abbauprozesse aus dem Wasser schneller ablaufen. Auf der anderen Seite zeigen die Konzentrationswerte an den Messstellen in den Unterläufen beider Flüsse eine sehr hohe Variabilität. Mögliche Gründe für die Abweichungen können Beeinflussungen der Messstellen durch Abwasserfahnen oder pulsformige Ammoniumeinträge sein.

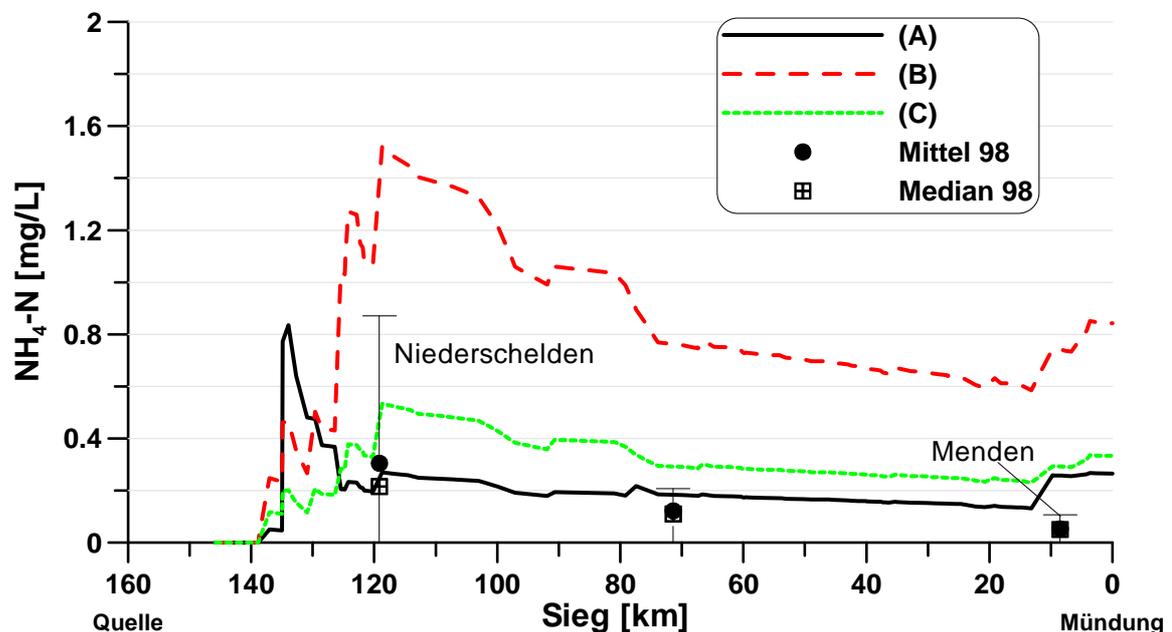


Abbildung 38: $\text{NH}_4\text{-N}$ Konzentrationsprofil der Sieg

Das Modellergebnis nach Annahme **(A)**, aber auch **(C)**, bilden für die Sieg (Abbildung 38) den Verlauf der gemessenen Konzentrationen in seiner Dynamik gut ab. Auch hier kommt es ähnlich wie an der Lippe im Oberlauf zu einem starken Anstieg der Konzentrationen durch geringe Verdünnung des eingeleiteten Abwassers mehrerer

kleiner Kläranlagen. Wie in Lippe und Wupper führt in der Sieg die Annahme (B) insgesamt zu Überschätzungen der Messwerte.

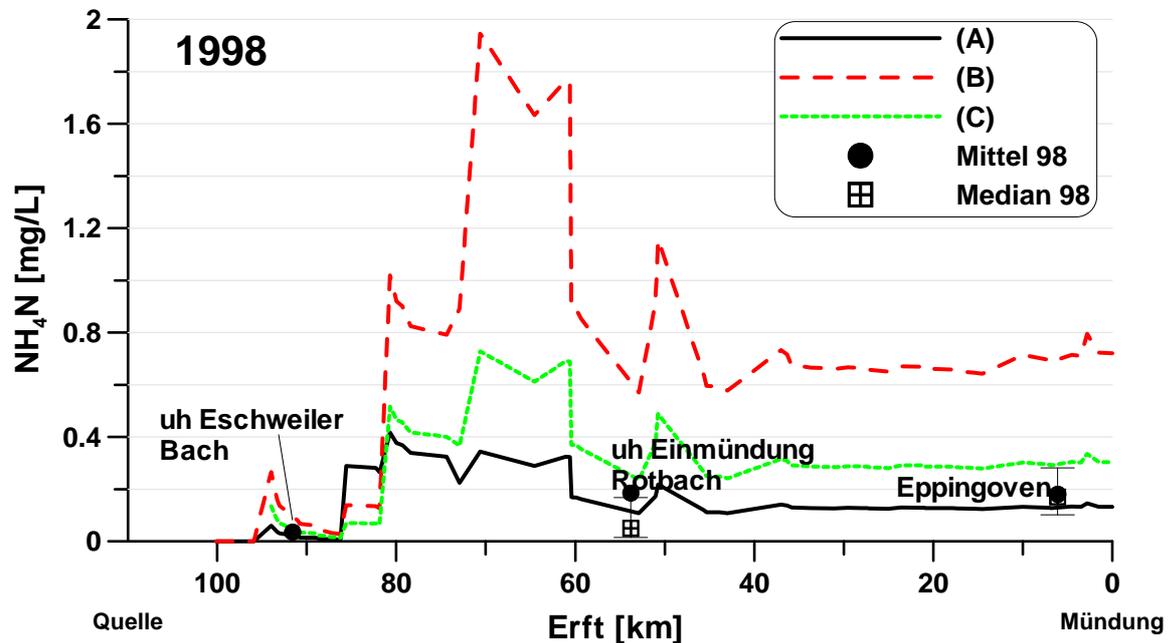


Abbildung 39: $\text{NH}_4\text{-N}$ Konzentrationsprofil der Erft mit Messwerten aus 1998

Ein ähnliches Bild bieten auch die Ergebnisse für die Erft (Abbildung 39). Auch hier scheint die Annahme (A) die realen Konzentrationsverhältnisse am besten wiederzugeben. Allerdings muss hier darauf hingewiesen werden, dass die Kläranlagen des Erftverbands in den letzten Jahren hinsichtlich der Stickstoffelimination stark ertüchtigt wurden (pers. Mitteilung ERFTVERBAND 2002). Die Annahmen (B) und (C) geben den Konzentrationsverlauf in den frühen 90er Jahren gut wieder. Das Konzentrationsniveau an der Messstelle „uh Eschweiler Bach“ ist über die gesamten 90er Jahre relativ gleichbleibend und repräsentiert wie im Oberlauf der Lippe (Abbildung 36) einen ländlichen Raum ohne starke industriell/gewerbliche Beeinflussung.

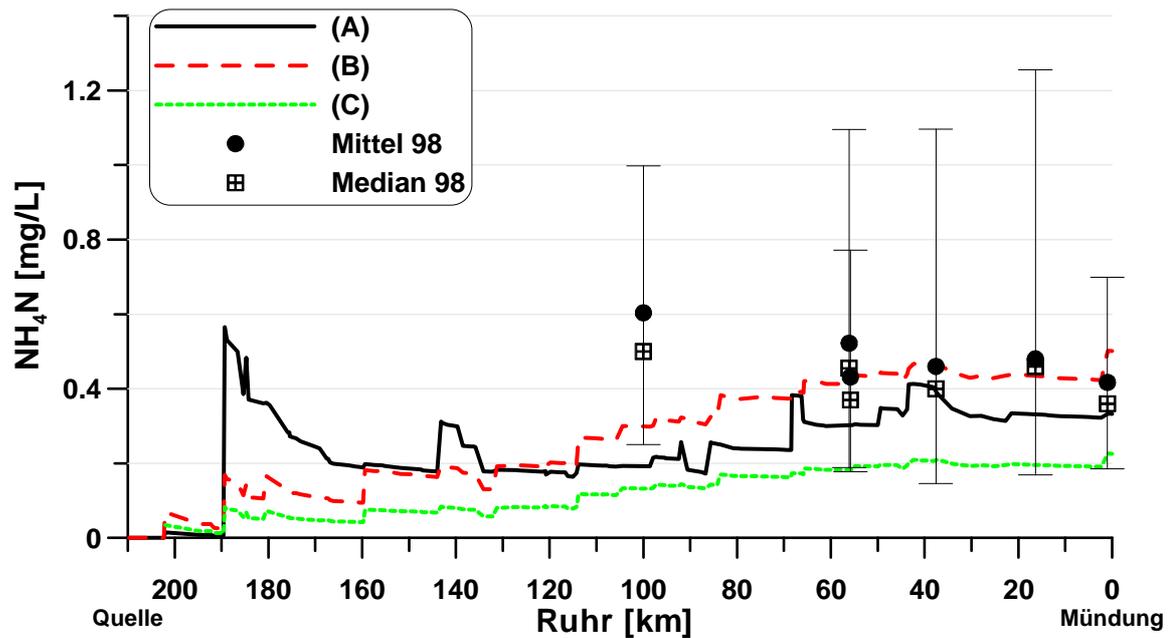


Abbildung 40: $\text{NH}_4\text{-N}$ Konzentrationsprofil der Ruhr

Im Unterlauf der Ruhr stellt sich ein quasi stabiles Konzentrationsniveau für Ammonium ein, welches durch die Ergebnisse aller drei Simulationsannahmen wiedergegeben wird. Bestätigt wird das auch im Gewässergütebericht 2001 (LUA-NRW 2002). In diesem Abschnitt halten sich folglich die jeweiligen Eintrags-, Eliminations- und Verdünnungsraten die Waage (vgl. Lippe Abbildung 36). Auffällig sind die großen Variationsbreiten der $\text{NH}_4\text{-N}$ Konzentrationen an allen Messstellen, die auch in anderen Jahren auftreten (vgl. Abbildung 41).

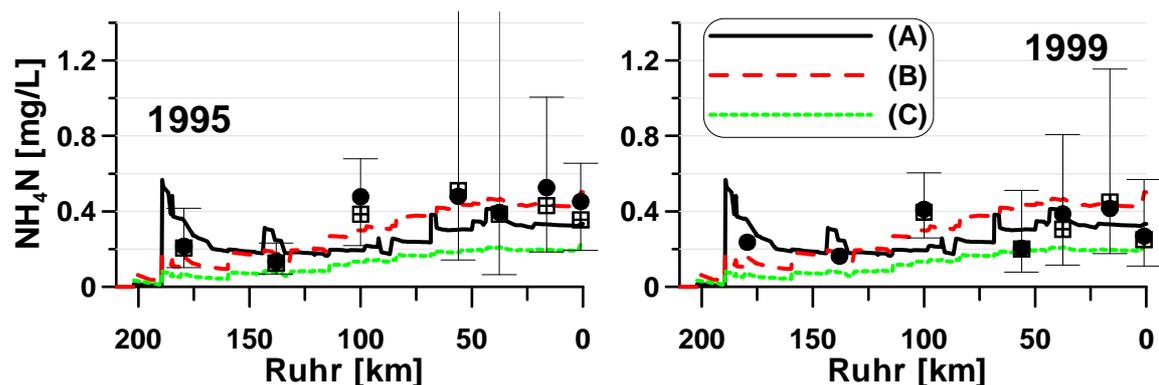


Abbildung 41: $\text{NH}_4\text{-N}$ Messwerte 1995 und 1999 in der Ruhr

Die auffallend enge Übereinstimmung der Ergebnisse nach (A) und (B) entsteht durch eine Zahl von Tropfkörperanlagen im oberen Einzugsgebiet der Ruhr, deren effektive Eliminationseffizienz in (A) mit nur 10 % wahrscheinlich unterschätzt wird.

Alle Annahmen unterschätzen die bei km 100 gemessenen Konzentrationen. Diese Messstelle befindet sich unterhalb der Einmündung des Baarbachs (ca. km 105) in den die Kläranlagen Iserlohn und Iserlohn-Baarbachtal mit auffallend geringen Minderungsraten für Gesamt-N (LUA-NRW 1999) entwässern. Der Baarbach ist stark verschmutzt und wies noch 2001 $\text{NH}_4\text{-N}$ -Gehalte von bis zu 10 mg/L auf (LUA-NRW 2002). Hier kann ein signifikanter zusätzlicher Ammoniumeintrag in die Ruhr erwartet werden. Die Wasserführung des Baarbachs ist jedoch im Vergleich zur Ruhr an seiner Einmündung gering, so dass, nicht zuletzt weil die genaue Lage der Messstelle unbekannt ist, eine Messung der Konzentrationen in der Fahne in Frage kommt. Es scheint nicht möglich, dass die Frachten des Baarbachs ausreichen, um alleine für diese durch Messungen 1995 und 1999 bestätigte Konzentrationserhöhung (vgl. Abbildung 41) verantwortlich zu sein.

Unterhalb von Flusskilometer 100 liegen die Jahresmittelwerte der gemessenen Konzentrationen bis 1998 auf einem gegenüber dem Oberlauf erhöhten Niveau. In diesem Bereich liegt das eigentliche Ruhrgebiet. Allerdings wird ab 1999 ein starker Rückgang der Ammoniumkonzentrationen in der Ruhr sichtbar, was wohl in erster Linie auf Ertüchtigung der Kläranlagen zurückzuführen ist.

Die Ergebnisse für die Ruhr zeigen, dass im Gegensatz zu den anderen besprochenen Flüssen nach (B) die Emissionen und damit Konzentrationen nicht überschätzt werden. Dagegen führt (C) tendenziell an allen Messstellen zu Unterschätzungen. Dieses Verhalten weicht völlig von den anderen Gebieten ab. Eine Simulation mit einer angenommenen Halbwertszeit von einem Tag für die aggregierte Elimination des Ammoniums aus dem Wasser führt in der Ruhr folglich zu Unterschätzungen.

Mit zunehmender Verdichtung und Industrialisierung der Einzugsgebiete steigen die gemessenen Ammoniumkonzentrationen stark an. Die Steigerungen der Konzentrationen über ein Niveau hinaus, welches mit den einwohnerspezifischen Ammoniumfrachten erklärbar wäre, kann aus den dargestellten Ergebnissen als Folge zusätzlicher Einträge aus dem gewerblich / industriellen Bereich interpretiert werden. Dieses Ergebnis entspricht den Angaben von KOPPE & STOZEK (1999), die ebenfalls feststellen, dass mit den einwohnerspezifischen Ammoniumfrachten die realen Konzentrationen in den Abwässern nicht zu erklären sind. Die Autoren führen weiter aus, dass die Konzentrationserhöhungen bei Ammonium aus den Klein- und Mittelgewerbsbetrieben, und besonders aus dem industriellen Bereich stammen. Es gibt in den Gewässern eine Grundlast durch Emissionen mit gereinigtem häuslichem Abwasser, diese reicht aber bei weitem nicht aus die tatsächlich messbaren Konzentrationen in Gewässern unterhalb von direkt oder indirekt einleitenden Industriebetrieben zu erklären.

Auffällig ist auch die hohe Amplitude der gemessenen Ammoniumkonzentrationen an den Stationen in den Verdichtungsräumen (z.B. die Messstellen „Lünen“/Lippe, „Kohlfurter Brücke“/Wupper oder in der Ruhr). Als Erklärung kommen hier stark veränderliche, pulsartige Einträge in Betracht, die beispielsweise aus Chargenproduktion stammen können.

Besonders unterhalb von Flussabschnitten mit wahrscheinlich aus Gewerbe und Industrie stammenden hohen zusätzlichen Einträgen, konnten mit der Grundannahme einer effektiven Eliminationsrate von $0,00361 \text{ h}^{-1}$ (Halbwertszeit 8 Tage) die gemessenen Konzentrationsverläufe nicht gut wiedergegeben werden. Erste Versuche mit einer stark erhöhten effektiven Eliminationsrate im Gewässer von $0,0289 \text{ h}^{-1}$ ergaben für diese Bereiche in Lippe und Wupper eine Verbesserung der Ergebnisse. Dagegen führte diese Annahme in der Ruhr zu einem starken Absinken der Konzentrationen während die Messwerte ein stabiles Konzentrationsniveau im Unterlauf widerspiegeln. Die Ergebnisse zeigen, dass für eine Modellierung von Ammonium weitere, vor allem räumlich genauer differenzierte Informationen zu den Emissionsmengen und dem Verhalten der Substanz im Fluss benötigt werden. Für weiterführende Betrachtung über die gegebenen Erklärungsversuche hinaus sind zusätzliche Messungen im Bereich der durch die Simulationen identifizierten kritischen Punkte notwendig.

GREAT-ER konnte für diese Substanz dazu genutzt werden, verschiedene Annahmen zu Verhalten und Emissionsmengen von Ammonium den gemessenen Konzentrationen in Gewässern gegenüberzustellen. Die Ergebnisse haben jedoch gezeigt, dass es mit dem derzeitigen lückenhaften Wissen zu Emissionsmengen und Verhalten im Gewässer nicht möglich ist, großräumig gute Simulationsergebnisse zu erzielen. Das Modellsystem benötigt für eine Verbesserung der Simulationsergebnisse eine lokale Anpassung durch eine feinere Diskretisierung der Einflussgrößen. Diese Anpassung kann basierend auf den hier festgestellten Abweichungen erfolgen.

5 Zusammenfassende Diskussion

In diesem Abschnitt erfolgt eine zusammenfassende Diskussion der in Abschnitt 4 vorgestellten Ergebnisse. Die Aussagekraft eines Modells bzw. der Modellergebnisse wird durch einen Vergleich mit gemessenen Daten, wie er auch in den Fallszenarien in Abschnitt 4 durchgeführt wurde, beurteilt. Da jedoch auch Messwerte verschiedenen Einflüssen unterliegen und so mit Fehlern behaftet sein können, wird der zusammenfassenden Diskussion eine kurze Betrachtung zu Aussagekraft von Messwerten vorangestellt.

5.1 Aussagekraft der Messwerte

Für ein Gewässergütemanagement sind Monitoringdaten oft nicht ausreichend, weil die Messnetze räumliche und zeitliche Lücken haben und in Abhängigkeit von der Messgrenze sichere Informationen (Messwerte) in niedrigen Konzentrationsbereichen fehlen (PORTER ET AL. 1988). Viele der in der Expositionsanalyse betrachteten Substanzen kommen in den Oberflächengewässern nur in sehr geringen Konzentrationen vor, wobei oft die Bestimmungsgrenze oder die Nachweisgrenze unterschritten wird. Werte unterhalb der Bestimmungsgrenze gehen in der allgemeinen Praxis mit dem halben Messwert ein. Dies führt unter Umständen zu einer Überschätzung der tatsächlichen Konzentration. PORTER ET AL. (1988) sprechen in diesem Zusammenhang von zensierten Daten. Daneben können einige wenige hohe Messwerte bei Mittelwertbetrachtungen einen starken Einfluss auf die Statistik ausüben. Besonders wenn Daten nur in Form von statistischen Kennwerten vorhanden sind, müssen diese Einflüsse immer bei einer Einordnung der Daten, z.B. im Vergleich zu Simulationsergebnissen, mit berücksichtigt werden. Das sich aus den Messwerten ergebende Bild zu raumzeitlichen Konzentrationsverteilungen von Substanzen in Gewässereinzugsgebieten ist also mit Lücken und Fehlern behaftet.

Diese Lücken sollen mit der georeferenzierten Expositionsanalyse geschlossen werden. Durch eine Expositionsanalyse mit einem gültigen Modell ist es gleichzeitig möglich, die Aussagekraft bzw. den Vertrauensbereich der vorhandenen Messwerte zu bestimmen. Jedoch beruht der Nachweis der Modellgültigkeit für ein Einzugsgebiet wiederum auf einem Vergleich mit Messdaten. Eine Validierung ist also auf die Verfügbarkeit von sicheren Daten zu den realen Gewässerkonzentrationen angewiesen. In diesem Projekt konnte mit Bor und EDTA auf zwei konservative Substanzen zurückgegriffen werden und durch eine schrittweise Optimierung der Eingangsdaten, jedoch nicht der zugrundeliegenden Modellgleichungen, eine gute Kalibrierung erreicht werden.

Ein Problem für die Vergleichbarkeit von Mess- und Simulationsergebnissen kann auch durch die Auswahl der Messstellen entstehen. Messstellen werden oft zur Überwachung von bestimmten Einleitern oder der auftretenden Maximalkonzentrationen eingerichtet.

GREAT-ER dagegen berechnet eine durchschnittliche Konzentration unter Annahme vollständiger Durchmischung des Wasserkörpers. Ein Vergleich zu ereignisorientierten Messungen, z.B. bei pulsformigen Emissionen durch Chargenproduktion oder einleiterbezogenen Messungen in Abwasserfahnen kann nicht direkt erfolgen. In diesem Falle müssen die Ergebnisse zunächst hinsichtlich der Sonderbedingungen interpretiert werden. Ein solcher Einfluss konnte offenbar für EDTA (Abschnitt 4.2) in den frühen 90er Jahren in der Ruhr erfasst werden und durch den Vergleich der Modellergebnisse mit weiteren Messungen als nicht repräsentativ für die durchschnittliche Belastung herausgestellt werden.

Unter variablen Zuständen der Umgebungsparameter (Emissionsmenge, Abfluss) gewonnene Messergebnisse müssen vor ihrer weiteren Interpretation im Hinblick auf diese äußeren Einflüsse geprüft werden. Wenige analytisch fundierte und „hydrologisch eingebundene“ Daten sind dabei einem großen, aber mit Unsicherheiten behafteten Datensatz vorzuziehen (HELLMANN 1986). Repräsentative Daten müssen zudem zeit- und volumenproportional sein und dabei auch die verschiedenen möglichen hydraulischen Zustände abdecken (vgl. RIMKUS 1999).

Einzelne Messwerte stellen für sich alleinstehende, diskrete Ausschnitte einer stetig veränderlichen Realität dar. Die Aussagekraft eines Messwertes ist für den Zustand während der Messung am höchsten. Vor oder nach dem Messzeitpunkt, sowie oberhalb und unterhalb der Messstelle ist alleine aus dem Messwert keine genaue Aussage zum betreffenden Parameter möglich. Liegen mehrere Messwerte zu einer Größe vor, behilft man sich mit einer Interpolation zwischen den Werten um Aussagen zum nicht beobachteten Bereich treffen zu können. Ab einer gewissen Wertemenge kann eine Regression über die vorhandenen Werte durchgeführt werden. Dies gilt sowohl für räumliche als auch zeitliche Bezüge zwischen den Messungen. Lokale Einzelwerte, auch wenn sie in einem räumlichen Zusammenhang stehen (Profilmessungen), haben immer nur eine zeitlich eng begrenzte Aussagekraft über den Systemzustand in einem engen Bereich um den Messzeitpunkt. Beispiele sind hier die beiden Messreihen zu HHCB in Ruhr und Lippe (Abschnitt 4.3). Obwohl keine grundsätzliche Veränderung in den Verbrauchsmengen stattgefunden hat und auch keine signifikanten, nicht an die Bevölkerungszahl gebundenen Emissionsquellen vorhanden sind, verlaufen die Konzentrationskurven in stark unterschiedlichen Niveaus.

Die Interpretation von Messwerten geschieht zudem auch immer unter Benutzung eines „Hintergrundwissens“. Bekannte Zusammenhänge zum ursächlichen Wirkungsgefüge, welche zur gemessenen Situation führen, werden in die Beurteilung mit einbezogen. Eine Möglichkeit die „Qualität“ (Aussagekraft) von Monitoringdaten zu bestimmen ist, diese

systematisch in das Beziehungsgeflecht der kennzeichnenden Umweltparameter einordnen zu können.

Zu den oben genannten Messreihen für HHCB ist hervorzuheben, dass eine Messreihe im Winter, die andere jedoch im Sommer aufgenommen wurde. Es ist zu Vermuten, dass bei einer Substanz, deren Elimination aus dem Gewässer stark auf Volatilisierung beruht, die Umgebungstemperaturen (Wasser und Luft) einen wichtigen Einfluss auf die Eliminationsrate aus dem Gewässer ausüben. Der ausgeprägte Jahresgang der HHCB-Konzentrationen wird in Abbildung 26 belegt. Daneben üben auch andere Parameter, mit ihren zufälligen Konstellationen zum Messzeitpunkt (Bsp. Abfluss und zugrundeliegende Prozesse), einen starken Einfluss auf die Messergebnisse aus. Um die Werte beider HHCB-Profilmessungen direkt miteinander vergleichen zu können, müssten diese zunächst um die Variabilität externer Einflüsse bereinigt werden. Dasselbe gilt dann auch für einen Vergleich von Messergebnissen mit Modellresultaten, denn auch das Modell beruht auf einer bestimmten Konstellation der signifikanten Umgebungsparameter.

Im Modell werden die Umgebungsparameter dagegen standardmäßig in „mittleren Ausprägungen“ berücksichtigt, um auf diesem Wege quasi einen „Normalzustand“ des Beziehungsgefüges den Modellergebnissen zugrunde zu legen. Weichen die Umgebungsparameter zum Messzeitpunkt weit von diesem Normalzustand ab, kann das Modell den gemessenen Zustand nicht als Mittelwert abbilden. In diesem Fall müsste ein Vergleich mit dem entsprechenden Perzentil der Ergebnisverteilung erfolgen.

5.2 Kalibrierung

Mit Bor (Abschnitt 4.1) und EDTA (Abschnitt 4.2) wurden zunächst zwei konservative, also keiner oder sehr geringer Elimination aus dem Gewässer unterliegende Substanzen modelliert, um das Modellsystem für das nordrhein-westfälische Rheineinzugsgebiet zu kalibrieren.

Die Simulationsergebnisse für Bor in Gebieten ohne weitreichende industrielle Beeinflussung zeigen eine gute Übereinstimmung mit den vorhandenen Messwerten. Damit wird gezeigt, dass das Einzugsgebiet richtig kalibriert ist. Dagegen werden in stark industriell (z.B. Metall- und Glasindustrie) geprägten Gebieten die gemessenen Konzentrationen in Gewässerabschnitten, die nicht ausschließlich häusliches Abwasser aufnehmen, durchweg unterschätzt. Die Ergebnisse der Modellierung weisen besonders für Stationen mit einem hohen Anteil gewerblich / industrieller Einleiter starke Unterschätzungen der realen Konzentrationen auf.

Für Bor konnten Fehlerquellen in den Immissionsannahmen durch den Vergleich von Simulationsergebnissen und Messwerten identifiziert, räumlich eingegrenzt und letztlich

schlüssig aufgeklärt werden. Die anfangs auftretenden Abweichungen zwischen Messwerten und Simulationsergebnissen, konnten im dargestellten Beispiel über den Umweg von Frachtberechnungen und -analysen (Abschnitt 4.1.1) nachvollziehbar geschlossen werden. Dieses Ergebnis stellt die Tauglichkeit des Modellsystems als Werkzeug zur Identifikation von zunächst unbekanntem Emissionsquellen unter Beweis.

Zu EDTA lagen stark voneinander abweichende Emissionsdaten aus zwei verschiedenen Quellen (UMWELTBUNDESAMT, CEFIC, siehe Abschnitt 3.3) vor. Daneben besteht eine gewisse Unsicherheit bezüglich einer möglichen Elimination in der Kläranlage und aus dem Gewässer. Die Substanz ist nicht zwangsläufig konservativ.

Die Güte der Simulationsergebnisse für EDTA ist stark abhängig von den Vergleichsjahren. Die sinkende Tendenz der gemessenen Gewässerkonzentrationen für EDTA ist nicht an allen Messstellen ein Beleg für sich ändernde Immissionsmengen (Abschnitt 4.2). Vielmehr konnte nachgewiesen werden, dass die gemessenen Konzentrationen an verschiedenen Messstellen gesunken sind, obwohl sich gleichzeitig die Gebietsbilanz, erfasst durch die Konzentrationen an der Mündung, nicht wesentlich verändert hat. Dies spricht für eine zeitliche oder räumliche Verlagerung der Emissionen bei insgesamt gleichbleibenden Eintragsmengen. Die Datenlage zu den verschiedenen Emissionsquellen ist für EDTA schlechter als für Bor, so dass keine entsprechend genaue Analyse und Klärung der Fehlerquellen in der Emissionsbilanzierung vorgenommen werden konnte.

Für EDTA und Bor konnte mit den Ergebnissen der GREAT-ER Modellierung nachgewiesen werden, dass die Angaben zu den Pro-Kopf-Verbräuchen nicht in „allgemeingültiger“ Form die in den Gewässern messbaren Konzentrationen erklären können. Dies steht im Widerspruch zur Ansicht verschiedener Autoren, die über einzugsgebietsbezogene Massenbilanzen (basierend auf Konzentrations-Abfluss Verhältnissen) einen Pro-Kopf-Verbrauch berechnen. Dieser Ansatz kann für georeferenzierte Modellierungen nicht genutzt werden, da den Massenbilanzen eine Generalisierung der Immissionsquellen zugrunde liegt, wodurch zusätzliche Emissionsquellen in ihrer lokalspezifischen Bedeutung weder erkannt noch berücksichtigt werden können. Die gleichmäßige Verteilung der entsprechenden Emissionen auf alle Verbraucher würde an den meisten Messstellen, mit Ausnahme der Bilanzmessstelle, zu Abweichungen, und damit einem systematischen Fehler, führen. Anhand der Simulation von Bor in der Ruhr wurde dieser systematische Fehler in der Emissionsannahme ausgehend von einer Gebietsbilanz bewiesen. Der Vergleich von Modellergebnissen und

Messwerten ermöglichte die Identifikation und lokale Zuordnung potentieller zusätzlicher Einleiter.

Die Simulationsergebnisse für Bor und EDTA belegen im Vergleich zu den Messwerten die richtige Kalibrierung und Integrität der georeferenzierten Parametrisierung für die Einzugsgebiete. Die Zustandsgröße Abfluss (Q) und die räumliche Zuordnung der Immissionspunkte als ursächliche Steuerungsfaktoren für die Gewässerkonzentrationen wurden korrekt erfasst und integriert. Der Parameter (Aufenthalts-) Zeit, im Modellsystem berücksichtigt über die Elimination aus dem Wasser als Produkt einer Rate mit der Aufenthaltszeit, spielt für Bor keine und für EDTA nur eine untergeordnete Rolle. Die korrekte Parametrisierung der Fließgeschwindigkeit (v) kann mit diesen beiden Substanzen nicht überprüft werden.

5.3 Anwendung auf ‚down the drain‘ Chemikalien

Mit HHCB (Abschnitt 4.3) und Diclofenac / Paracetamol (Abschnitt 4.4) wurden drei Substanzen untersucht, für die aufgrund ihrer Anwendungsgebiete nahezu ausschließlich eine pro-Kopf gebundene Emission in die Oberflächengewässer zu erwarten ist. Die Konzentrationen dieser Stoffe im Gewässer werden durch lokalspezifische Eliminationsraten beeinflusst. Die Höhe der Eliminationsrate am Betrachtungspunkt ist u.a. von lokalen Zuständen der Gewässer (Tiefe, Temperatur) und der Umgebung (Solarstrahlung) abhängig. Zusammen mit der Fließgeschwindigkeit (v) bestimmen diese Parameter die absolute Elimination der Substanzen im Verlauf der Fließstrecke. Diese im Raum variablen Eliminationsraten lassen keinen direkten Zusammenhang zwischen Substanzfrachten und -konzentrationen auf der einen, und der Gesamtbevölkerung in einem größeren Einzugsgebiet auf der anderen Seite erwarten. Für solche Substanzen bietet eine Gebiets- und Emissionsbilanz also keine ausreichende Grundlage für eine genaue Belastungsabschätzung der Gewässer. Die Substanzflüsse müssen für eine korrekte Expositionsanalyse immer mit lokal gewichteten (angepassten) Eliminationsraten verknüpft werden.

Kritische Punkte für die Simulationen von HHCB sind die auf der Formel nach SOUTHWORTH (1979) basierende Volatilisierungsrate bei Mode III Simulationen und die angeführten sehr unterschiedlichen Angaben zu den Eliminationsleistungen der Kläranlagen, die alle auf Untersuchungen in relativ wenigen Kläranlagen beruhen.

Bei Diclofenac ist die Quantifizierung des Fotoabbaus mit Unsicherheiten behaftet. Hier sind sowohl die Rate für die oberflächennahe Photolyse wie auch die Umgebungsparameter Strahlungsintensität und -absorption im Wasserkörper problematisch.

Die GREAT-ER Simulationen für diese Substanzen führen zu durchaus befriedigenden Ergebnissen. Obwohl die Messwerte nicht genau mit den Simulationsergebnissen übereinstimmen, konnte in Ruhr und Lippe gezeigt werden, dass die Prozessdynamik, als Summe von Ein- und Austrägen durch die berechneten Konzentrationsprofile gut abgebildet wird. Die jeweiligen berechneten Konzentrationsprofile verlaufen z.T. jedoch auf einem anderen Niveau als die Messwerte. Die Gründe hierfür können z.B. Variabilität der Gewässerkonzentrationen, Fehleinschätzung der Immissionsmengen und Jahresgänge der Konzentrationen sein.

5.4 Ausweitung / Anwendung auf Diuron

Während die bisher genannten Substanzen jeweils größtenteils über einen gleichmäßigen Pro-Kopf-Verbrauch freigesetzt werden, kann dieser Ansatz für Diuron nicht verwendet werden. Die Emissionen dieser Substanz sind nicht linear abhängig von der Einwohnerzahl. Stattdessen gibt es eine umgekehrt proportionale Abhängigkeit zwischen Emissionsmenge und Bevölkerungsdichte (Abschnitt 3.6). Zur Ermittlung der Emissionsfrachten für die Einleitstellen konnte bei Diuron auf einen flächenbezogenen Ansatz zurückgegriffen werden.

Bei Annahme zeitkonstanter Verbrauchsmengen und Kläranlagendurchflüssen spielen Zwischenspeicher keine, oder nur eine untergeordnete Rolle. Der Eintrag in die Gewässer erfolgt quasi zeitnah zur Anwendung, wodurch sich der in GREAT-ER berechnete ‚steady state‘ gut abbilden lässt. Für Diuron erscheint dies zunächst nicht möglich, da, wie beschrieben, die Emissionen einer starken saisonalen Variation unterliegen und im Weiteren die Anwendung und der Eintrag in die Gewässer nicht zeitkonstant, sondern in Einzelereignissen erfolgt. Es konnte jedoch nachgewiesen werden, dass sich diese Einzelereignisse über die Anzahl der Emissionspunkte und Zwischenspeicher mitteln, so dass aus der Vielzahl von Einzelereignissen eine stetige Emission entsteht. Der saisonale Einsatz des Diurons schließlich konnte durch eine Anpassung der Eingangsparameter Q und Emissionsmenge berücksichtigt werden. Die Simulationsergebnisse repräsentieren einen ‚steady state‘ für den Hauptanwendungszeitraum.

Auch die Modellierung dieser Substanz führte zu Ergebnissen, die sich in den bekannten Systemzusammenhang einordnen lassen. Obwohl das verwendete Modellsystem im Ansatz nicht für unetstetige Emissionen geeignet ist, können die Ergebnisse, unter Anwendung zusätzlichen Hintergrundwissens, genutzt werden, um die aus der im Siedlungsbereich flächenhaften Anwendung einer Substanz resultierenden Gewässerkonzentrationen eines Einzugsgebiets zu bestimmen.

Das Beispiel Diuron zeigt deutlich, dass mit GREAT-ER auch die Gewässerkonzentrationen flächenhaft in die Umwelt emittierter Substanzen mit aussagekräftigen Ergebnissen berechnet werden können. Bedingung hierfür sind eine angenäherte Diskretisierung der Immissionspunkte und Quantifizierung der entsprechend eingetragenen Frachten. Auch für solche Substanzen überwiegen meist räumlich eng gruppierte punktuelle Emissionen, die sich als einzelner Eintragungspunkt zusammenfassen lassen. Dieses Beispiel zeigt, dass die diffusen Einträge zwischen den Siedlungen in ihren Auswirkungen auf die Gewässerkonzentrationen deutlich von den Emissionen in den Siedlungsgebieten überlagert werden können.

5.5 Ausweitung auf den Güteparameter NH_4^+

Für Ammoniumstickstoff ($\text{NH}_4\text{-N}$) wurde bisher angenommen, dass die Immissionen in die Gewässer durch diffuse Quellen bestimmt werden. Die Ergebnisse der Simulationen mit Ammoniumstickstoff weisen dagegen eine Dominanz der Punktquellen für die Gesamtbelastung nach. Es existiert in den Gewässern eine Grundbelastung, die sich durch die in Abschnitt 3.7 hergeleiteten Pro-Kopf-Emissionen in die Kläranlagen erklären lässt. Wie die Ergebnisse in Abschnitt 4.6 zeigen, muss es für diese Substanz signifikante zusätzliche Punkteinträge geben, welche in den Verdichtungsräumen die durch einwohnergebundene Ammoniumemissionen bedingte Gewässerbelastung überprägen.

Diese zusätzlichen Emissionsmengen lassen sich mit den vorhandenen Informationen nicht georeferenziert parametrisieren. Einen ersten Anhaltspunkt liefert die durchgeführte Berechnung mit den statistisch ermittelten Emissionsfrachten bezogen auf die angeschlossenen Einwohnerwerte (*EW*). Da die Emissionsfracht aus Gewerbe und Industrie von der jeweiligen Branche abhängig ist, ist ein Bezug auf die über den BSB ermittelten Abwasseremissionen nicht korrekt.

Da die Punktmissionen die vorhanden diffusen Ammoniumeinträge in die Gewässer überwiegen, hat sich die Annahme einer aggregierten Prozessrate für die effektive Bilanz aus Substanzaus- und -einträgen als praktikabel herausgestellt. Die Ergebnisse zeigen jedoch, dass diese Rate nicht über das gesamte Einzugsgebiet gleich ist, sondern regionale Unterschiede in der bilanzierten Abbaugeschwindigkeit des Ammoniums aus den Flüssen bestehen. Die aggregierte Prozessrate muss für genauere Simulationen an die standorttypischen Verhältnisse angepasst werden. Dies ist technisch über eine Definition unterschiedlicher „Flussklassen“ möglich; näheres wird in BOEIJE (1999), WAGNER & KOORMANN (1999) erläutert. Dazu ist eine georeferenzierte Auswertung der prägenden Einflussgrößen notwendig.

Momentan werden die Kläranlagen in GREAT-ER anhand des angewandten Verfahrenstyps unterschieden und für die betrachteten Substanzen zu jedem Typ die Eliminationsleistungen festgelegt. Die Elimination von Ammonium aus dem Abwasser geschieht in den Kläranlagen über eine mikrobielle Oxidation durch Nitrifikanten, welche in jeder biologischen Kläranlage abläuft. Limitierend für den Eliminationsprozess wirken in den Kläranlagen der Besatz an Mikroorganismen, das Sauerstoffangebot, die Temperatur und der Ammoniumgehalt des Abwassers. Diese Größen beeinflussen sich auch gegenseitig. Die Effizienz der Kläranlagen für eine Elimination des Ammoniums hängt nicht primär vom Verfahrenstyp (*AS* oder *TF*, vgl. Abschnitt 3.7) ab, sondern wird als Prozess von den genannten Einflussgrößen gesteuert. Wie angeführt existieren bisher jedoch keine genauen Untersuchungen zur Effizienz der Kläranlagen für Ammonium, da Grenzwerte auf Basis der Konzentrationen im Abfluss der Anlagen festgelegt sind. Eine Berücksichtigung anlagenspezifischer Effizienzen für die bilanzierte Ammoniumelimination ist mit GREAT-ER möglich.

6 Schlussfolgerungen und Ausblick

6.1 GREAT-ER als Analyseinstrument

Durch den mit GREAT-ER verwirklichten Modellansatz kann für jeden Punkt innerhalb eines Gewässersystems die unter den definierten Rahmenbedingungen zu erwartende Konzentration einer in die Gewässer emittierten Substanz berechnet und direkt mit entsprechenden Messdaten verglichen werden (siehe Abschnitt 4). Das Modellsystem braucht dafür Informationen, welche Substanzmengen wo angewendet und in die Gewässer eingeleitet werden (siehe Abschnitte 2.5 und 3). Je besser / vollständiger diese Informationen sind, desto besser ist naturgemäß das Simulationsergebnis. Das Flussmodell berechnet den Gesamtverlust der Substanz während des Transportes flussabwärts. Dies ist möglich durch eine stoffspezifische pauschale Eliminationsrate über die Strecke und Fließgeschwindigkeit (=Aufenthaltszeit) oder durch differenzierte Berücksichtigung aller Faktoren die auf Eliminationsprozesse für die Substanz aus dem aquatischen Kompartiment Einfluss nehmen.

An jedem Punkt zwischen zwei Emittenten ist damit bekannt, welcher Anteil der Immissionen flussaufwärts noch vorhanden ist bzw. welchen Einfluss die vorgelagerten Immissionen auf das Konzentrationsniveau an einem Flussabschnitt ausüben.

Auf Grundlage der punktspezifisch parametrisierten bestimmenden Größen für Stofftransport und -verhalten kann GREAT-ER plausible und überprüfbare Hypothesen für lokale Konzentrationen von Substanzen in Fließgewässern liefern. Im Gegensatz zu Messwerten oder generisch berechneten Konzentrationen ordnen sich die georeferenziert berechneten Substanzgehalte in einen offenliegenden, nachvollziehbaren Systemzusammenhang ein.

Überprüfbar sind die Modellergebnisse, weil für jeden Gewässerabschnitt die zu erwartende Konzentration berechnet wird. Somit können die Modellergebnisse direkt mit standortspezifischen Monitoringdaten verglichen werden. Eine statistische Auswertung der Modellergebnisse erlaubt zusätzlich einen Vergleich zu generisch ermittelten Belastungswerten. In den dargestellten Anwendungsstudien (Abschnitt 4) wird beides mit verschiedenen Methoden, unabhängig oder in Bezug zur Lage im Raum, durchgeführt.

Nachvollziehbare Simulationsergebnisse in Abhängigkeit zur Lage im Raum erlauben im Umkehrschluss auch die Analyse der punktspezifischen Messwerte und des gesamten Immissionsszenarios für ganze Einzugsgebiete. Bereits in Abschnitt 5.1 wurde dargestellt, dass Messwerte als zeit- und raumdiskrete Zustände nur eine begrenzte

Aussagekraft zu den möglichen Zuständen eines hochdynamischen Systems (hier Gewässersysteme) haben. Modelle haben durch die regelhafte Abbildung der Realität allgemein eine erklärende Funktion für Wirkungszusammenhänge. Das in Abschnitt 4.1.1 dargestellte Beispiel der Identifikation zusätzlicher Emissionsquellen für Bor zeigt, dass GREAT-ER als Instrument im Bereich der Systemanalyse einsetzbar ist.

Bei einmaligen Messungen, z.B. Messkampagnen entlang von Flussläufen, sind Ausreißer alleine aus den Messwerten naturgemäß nicht zu identifizieren, da der „Normalzustand“ als statistischer Kennwert einer Wertemenge nicht bekannt ist. Diese Ausreißer können durch den Einsatz von GREAT-ER eindeutig als nicht in den bekannten und dem Modell zugrundeliegenden Systemzusammenhang passend identifiziert werden.

Liegen über einen Zeitraum eine Vielzahl von Werten an einem Standort vor, werden einzelne Ausreißer deutlich. Sind die Messwerte an einem Standort über die Zeit variabel, können mit dem Modell die Zusammenhänge, die zu diesen Schwankungen führen, aufgezeigt werden. Durch Variation der Eingangsparameter können mögliche Ausgangskonstellationen identifiziert werden.

Grundlegend ist auch die Analysefunktion von GREAT-ER bei der Beurteilung langfristiger, stabiler Messreihen. Kommt es in den Ergebnissen des gültig parametrisierten Modells zu globalen Über- oder Unterschätzungen der Konzentrationen für eine Substanz, deutet dies auf eine Fehlannahme der Emissionsmengen hin. Werden die Messergebnisse einzelner Stationen von den Modellergebnissen nicht korrekt wiedergegeben während sich an anderen Stationen eine Übereinstimmung mit den Messdaten ergibt, können die Modellergebnisse als Ausgangspunkt einer Ursachenanalyse für die Abweichungen genutzt werden. Liegen ausreichend viele Messwerte an einer ausreichenden Zahl an Messstationen vor, kann das Modell genutzt werden, um fehlende bzw. über- oder unterschätzte Emissionsquellen zu identifizieren. Beispielhaft wird dies für Bor in Abschnitt 4.1.1 und EDTA in Abschnitt 4.2 durchgeführt

Die statistische Auswertung der GREAT-ER Resultate ermöglicht auch einen direkten Vergleich zu den nach den Grundlagen des TGD (EC 2003) ermittelten PEC_{local} und $PEC_{regional}$ Werten.

Mit der in GREAT-ER eingebauten Funktion $PEC_{initial}$ kann entsprechend dem PEC_{local} direkt ein einzugsgebietsbezogener Kennwert für die auftretenden Konzentrationen direkt unterhalb der Einleitstellen berechnet werden. Der $PEC_{initial}$ resultiert aus einer Mittelwertbildung über die mittlere Konzentration am Beginn aller Flussabschnitte in die eine Abwassereinleitung erfolgt. Der aus georeferenzierten Konzentrationswerten berechnete

PEC_{initial} gibt die tatsächlichen Verhältnisse in einem Einzugsgebiet besser wieder als der generische PEC_{local} , weil die generische regionale Hintergrundkonzentration (PEC_{regional}) durch einen standortspezifischen Wert ersetzt wird.

Mit der Funktion $PEC_{\text{catchment}}$ wird der Mittelwert über die mittleren Konzentrationen in allen belasteten Flussabschnitten gebildet. Dieser Wert entspricht sinngemäß dem generischen PEC_{regional} , verbessert den Informationsgehalt jedoch durch eine Berücksichtigung der tatsächlichen Verhältnisse in allen Flussabschnitten des Einzugsgebiets. Hoch- und niedrigbelastete Gewässerstrecken gehen anhand ihrer tatsächlichen Häufigkeit in die Berechnungen mit ein.

In verschiedenen der in Abschnitt 4 dargestellten Anwendungsstudien wurden die Rohdaten des Modellsystems manuell verarbeitet sowie Häufigkeitsverteilung der Konzentration an den Emissionspunkten und im gesamten Gewässernetz ermittelt. Diese Häufigkeitsverteilungen werden mit den Ergebnissen generischer Konzentrationsabschätzungen (siehe Abbildung 29, Abbildung 31 und Abbildung 32) oder einer Zielvorgabe für Gewässerkonzentrationen (siehe Abbildung 35) verglichen. Aus diesem Vergleich können Rückschlüsse auf die Aussagekraft der generisch berechneten Konzentrationswerte gezogen werden.

In den genannten Grafiken ist gut sichtbar, dass generisch berechnete Konzentrationen einen Wert liefern, der durch eine angepasste Definition der bestimmenden Eingangsgrößen, z.B. Berücksichtigung von Sicherheitsfaktoren und ‚worst case‘ Annahmen, durchaus alle realistisch möglichen Konzentrationen in der Umwelt einschließt bzw. übertrifft. Die generische Abschätzung kann jedoch keine Aussagen zur Variabilität der zu erwartenden Umweltkonzentrationen liefern. Die georeferenzierte Berechnung mit GREAT-ER ermöglicht es, einen Bezug zwischen den aus den Immissionen resultierenden Konzentrationen und deren auf Standorte (Gewässerabschnitte, Einleitstellen) bezogenen Häufigkeit im jeweiligen Einzugsgebiet herzustellen.

Die Konzentration unterhalb eines Emissionspunkts kann somit ohne weitere Analysen einleiterspezifisch betrachtet werden. Dadurch eröffnet sich die Möglichkeit, anhand der Ergebnisse regulierende Handlungsanweisungen im Bereich eines Immissionsmanagements zu entwickeln.

6.2 GREAT-ER als Werkzeug für ein Immissions- und Belastungsmanagement

Als Methoden, eine gewünschte Umweltqualität durch regulierende Steuerung des anthropogen veränderten Stoffhaushalts in Gewässern zu erreichen, stehen sich zwei verschiedene Prinzipien gegenüber; das Emissions- und das Immissionsprinzip.

In diesen beiden Prinzipien stehen die Nutzungsansprüche der Gesellschaft den Ansprüchen der Umwelt gegenüber. Bereits in Abschnitt 1.3 wurden Forderungen nach einer Abschätzung und Regulierung von Substanzexpositionen in Abhängigkeit von der wirklichen Verwendung und den inhärenten Eigenschaften in der realen Welt zitiert (FRIMMEL 2000, KOMMISSION DER EUROPÄISCHEN GEMEINSCHAFTEN 2001). Auf diesem Wege kann die Nutzung an die lokal tatsächlich bestehende Belastbarkeit angepasst werden.

Das Emissionsprinzip basiert auf technischen Grundlagen, die in Form von einheitlichen, auf dem „Stand der Technik“ basierenden Grenzwerten für Abwassereinleitungen umgesetzt werden. Nach dem Emissionsprinzip werden Einleiter (Emittenten) reglementiert, um Umweltbelastungen an der Quelle ihres Entstehens (Einleitstelle) zu begrenzen. Dies gilt letztlich auch für den Verbrauch und das in den Verkehr bringen von Substanzen, welche in die Gewässer gelangen. Das Emissionsprinzip geht dagegen von den Ansprüchen der Emittenten aus, Umweltqualitätsstandards und (Nutzungs-) Konflikte werden im Gesamteinzugsgebiet nicht lokalspezifisch berücksichtigt.

Das Immissionsprinzip verfolgt einen auf das gesamte (Gewässer-) System bezogenen Ansatz. Alle Einzelemissionen in die Gewässer werden zu einem Gesamtbild integriert. Dabei wird explizit die Belastbarkeit der Gewässer standortbezogen an allen Gewässerabschnitten berücksichtigt. Die lokal effektiv auftretenden Substanzkonzentrationen innerhalb des Wasserkörpers resultieren aus der Gesamtheit aller Emissionen in den betrachteten Punkt und dem die Konzentration beeinflussenden Prozessgefüge. Deshalb müssen für eine genaue Betrachtung der Immissionssituation die Emissionsmengen und die räumliche Verteilung der Emissionspunkte bekannt sein.

Grundlage der Anwendung des Immissionsprinzips für den Zweck eines Gewässergütemanagements ist eine Betrachtung der aus Multipunkteinleitungen unter in Zeit und Raum variierenden Umweltbedingungen gebildeten effektiven und potentiellen Substanzkonzentrationen im Gesamtsystem. Dies setzt eine Berücksichtigung der Fern-, Wechsel- und Folgewirkungen der einzelnen Emissionen voraus. Gelingt dies, ist eine ausgleichende Steuerung (Management) der Belastungen unter Beachtung der verschiedenen Ansprüche (Nutzungen) und festgelegter Umweltqualitätsziele möglich.

Für dieses in das Nutzungssystem integrierte Schutz- und Managementprinzip werden effizient einsetzbare Modelle benötigt, die basierend auf dem vorhandenen Wissen begründete Hypothesen zu Substanzkonzentrationen in Gewässern liefern und dabei auch die Variabilität der Umgebungsbedingungen berücksichtigen können. Dies gilt für gegenwärtige und zukünftige Zustände der Gewässer. Auf diesem Weg kann eine

systematische Analyse der Belastungssituation durchgeführt werden, die sich im Gegensatz zu Messkampagnen nicht nur auf wenige Messpunkte bezieht, sondern eine im Gewässernetz stetige Darstellung liefert. Schwerpunkte sind hier die Zustandsüberwachung insgesamt und die Identifikation von kritischen Punkten mit gegenüber den Zielwerten erhöhten Konzentrationen. Notwendig ist eine gegenseitige Ergänzung von Messung und Simulation, d.h. gegenseitige Kontrolle und Weiterentwicklung (siehe Abschnitt 5.1).

Die dargestellten Beispiele in Abschnitt 4 dieser Arbeit zeigen für verschiedene Substanzen Ergebnisse, die dem Anspruch einer Immissionsbetrachtung entsprechen. GREAT-ER berechnet die Konzentration von Stoffen in räumlich definierten Gewässerabschnitten in Abhängigkeit von Einleitstelle, Einleitmenge und Verhalten der Substanz im Gewässer. Damit erfüllt GREAT-ER die Bedingungen für eine Immissionsbetrachtung durch den verwendeten georeferenzierten Ansatz (vgl. Abschnitt 6.1) und kann als ein Instrument zur Analyse von konzentrationsbezogenen Umweltqualitätszielen in Fließgewässern eingesetzt werden.

Die mit der Einleitung von Chemikalien in Fließgewässer verbundene Belastung, aus der sich Risiken und Gefahren entwickeln können, kann durch Vermeidungs-, Verminderungs- und Begrenzungsstrategien gesteuert werden. Die Vermeidung oder Begrenzung von Einträgen, durch Reglementierung oder Konsens, wirkt präventiv und trifft so den Kern des (Risiko-) Vorsorgegedankens. Die Kontrolle durch Messung und anschließende Verminderung ist dagegen ein nachsorgendes Prinzip, kann also nur anhand der Folgen einer Emission zu einer Reglementierung in der Zukunft führen. Hier wird versucht, bereits bestehende Gefahren oder Risiken abzuwenden.

Die Argumentationsbasis für die Entwicklung von Strategien zur Risikovorsorge bilden Daten zu den bestehenden oder hypothetisch möglichen Umweltkonzentrationen der Substanzen. Tatsächliche Konzentrationen lassen sich durch Messungen feststellen. Die Wirksamkeit dieses Überwachungsmittels ist neben seinem nachsorgenden Charakter aus wirtschaftlichen und technischen Gründen durch Menge sowie Auswahl der Messstellen und -zeitpunkte eingeschränkt. Also sind die existierenden Messnetze niemals lückenlos. Es besteht die Möglichkeit, dass „Brennpunkte“ durch Auslassung aus der Betrachtung herausfallen. Dies belegen auch in Abschnitt 4 vorgestellte Untersuchungsergebnisse. Für noch nicht in der Umwelt vorkommende Substanzen kann die Überwachung durch Messung naturgemäß überhaupt nicht angewendet werden.

Modellsimulationen der als Folge von Substanzemissionen in den Gewässern entstehenden Konzentrationen liefern dagegen Daten für alle genannten Strategien. Sie

ermöglichen es, sowohl das Vorsorgeprinzip im Rahmen des Risikomanagements für (noch) nicht in der Umwelt vorkommende Substanzen anzuwenden als auch Datenlücken in den vorhandenen Messreihen zu schließen.

Überschreitungen definierter Ziel- und Grenzwerte erfordern zudem eine Aufklärung der Ursachen. Zunächst muss die Prozesskette, welche zu dieser Überschreitung führt, aufgeklärt werden. Aus dem Ergebnis dieser Analyse kann eine Strategie zur Reduzierung der Belastung ausgearbeitet werden. Im einfachsten Fall ist eine einzelne Emission, evtl. in räumlicher Nähe, als Überschreitungsgrund leicht zu identifizieren. Liegen eine Vielzahl von Emissionen oberhalb des Betrachtungspunkts vor („Multipunkteinleitungen“), besteht die Aufgabe in einem ausgleichenden Management dieser, aus den verschiedensten Nutzungsansprüchen entstehenden Emissionen. Die Option eines an die realen Zustände gebundenen Managements von Substanzimmissionen auf Basis von Flusseinzugsgebieten stellt eine Weiterentwicklung der derzeit angewandten „konservativen“ Beurteilungskonzepte in Richtung der Eingangs wiedergegebenen Forderungen nach einer an die realen Bedingungen angepassten Belastungsanalyse dar.

Eine Stärke von GREAT-ER ist die Möglichkeit Fallszenarien zu simulieren. Ausgehend von Zielwerten können auf räumlich diskreter Basis die Folgen von Veränderungen der Immissionsmengen und maximal zulässige Emissionsmengen für spezifische Einleiter ermittelt werden. GREAT-ER kann mit seinen Fähigkeiten Emissionen, Substanzverhalten und effektive Konzentrationen in ein Verhältnis zueinander zu stellen, als leistungsstarkes Simulationswerkzeug die Ausarbeitung von Immissionsverordnungen für Gewässer bis in kleine räumliche Einheiten unterstützen. Die Möglichkeit, Belastungsschwerpunkte durch „Multipunkteinleitungen“ in den Gewässern zu lokalisieren, verbindet sich so in GREAT-ER mit der Option, Minderungsstrategien durch Veränderungen der punktspezifischen Emissionsmengen zu entwickeln und auch zu überprüfen. Durch die hohe räumliche Auflösung können lokale Besonderheiten berücksichtigt werden. Die räumliche Auflösung der im Rahmen dieses Projekts vorgelegten Einzugsgebiete beinhaltet aus Gründen der Datenverfügbarkeit und des Arbeitsaufwands teilweise noch Generalisierungen. Alle GREAT-ER Einzugsgebiete können aber problemlos nachkalibriert und steigenden Ansprüchen angepasst werden.

Aus der zulässigen systembezogenen Immissionsmenge, definiert durch gegebene Ziel- und Grenzwerte, können also auf Mengen- und zeitlicher Basis regulierende Vorgaben für die lokalen Emissionen definiert werden.

6.3 Bildung von Substanzklassen

Die Verläufe der Konzentrationslängsprofile der in dieser Arbeit simulierten Substanzen beruhen alle auf den gleichen Rahmenbedingungen. Die Einleitpunkte und die Abflussmengen sind in den verschiedenen Szenarien gleich. Eine Ausnahme gilt für das Diuron, für welches die Abflussmengen an den Hauptanwendungszeitraum angepasst werden mussten (siehe Abschnitt 4.5). Die Entsprechung der äußeren Einflüsse auf die Konzentrationsprofile bedeutet, dass die auftretenden Unterschiede zwischen den Verläufen von den Verwendungen und Eigenschaften der Substanzen abhängig sind. Diese Abhängigkeit erlaubt folglich eine grobe Klassifizierung der Substanzen in Hinblick auf die als Folge von Eigenschaften und Verwendungsmustern entstehenden Konzentrationsprofile in den Gewässern. Bestimmend für die Konzentrationsverläufe sind die lokalen Emissionsmengen, das Verhalten im Gewässer und die Verdünnung.

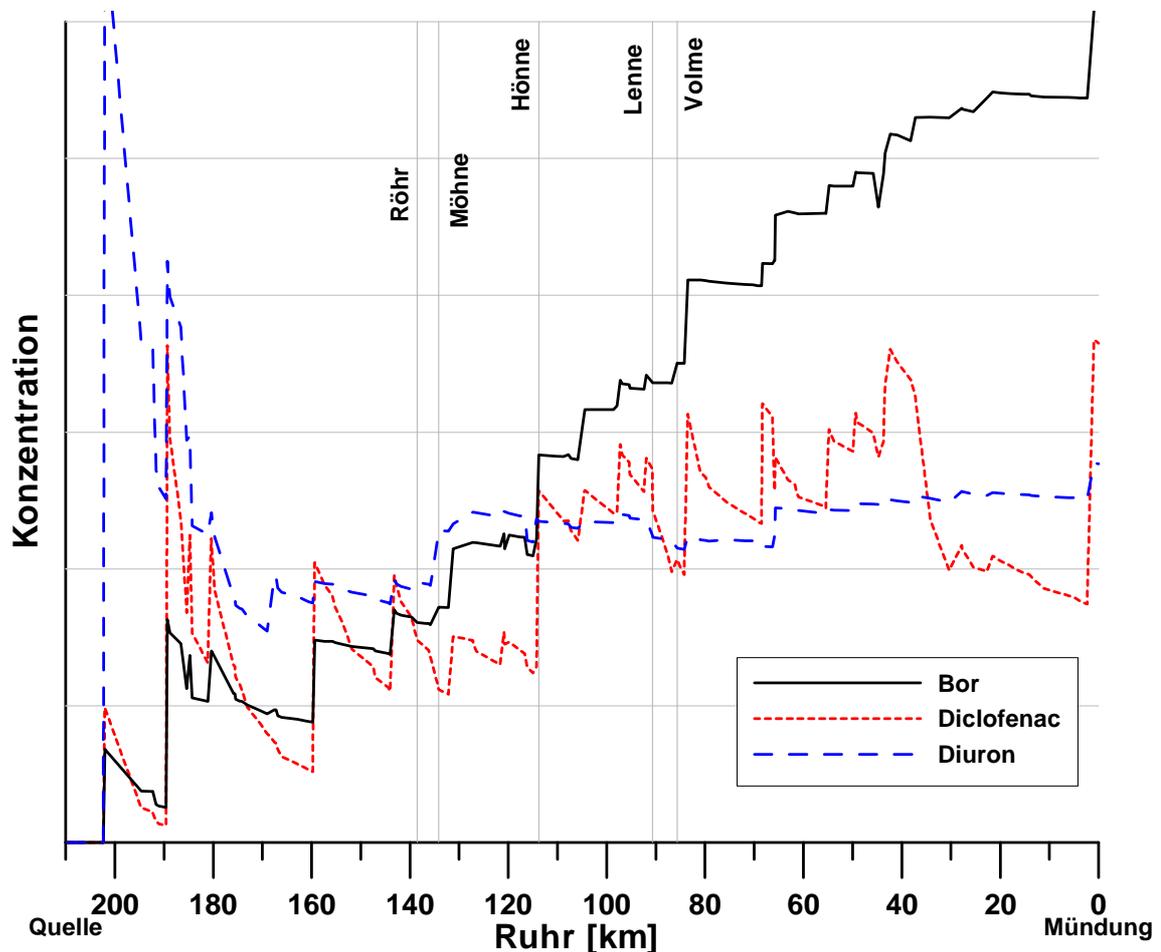


Abbildung 42: Vergleich verschiedener Konzentrationsprofile für Bor, Diclofenac und Diuron in der Ruhr. Die Einmündungen wichtiger Nebenflüsse sind durch Senkrechte gekennzeichnet.

In Abbildung 42 sind zur Veranschaulichung der unterschiedlichen Dynamik die simulierten Konzentrationsprofile der Substanzen Bor, Diclofenac und Diuron im Längsverlauf der Ruhr in einem Diagramm dargestellt. Die absoluten Konzentrationen sind zum besseren Vergleich skaliert dargestellt, woraus bei Diclofenac eine starke Überhöhung der Konzentrationsprofile resultiert. Die Schnittpunkte der Markierungen für Nebenflüsse mit den Konzentrationsprofilen stellen jeweils die Konzentrationen unterhalb der Einmündungen bei vollständiger Durchmischung dar. Abbildung 43 zeigt die entsprechenden Profile der Substanzen in Volme und Lenne.

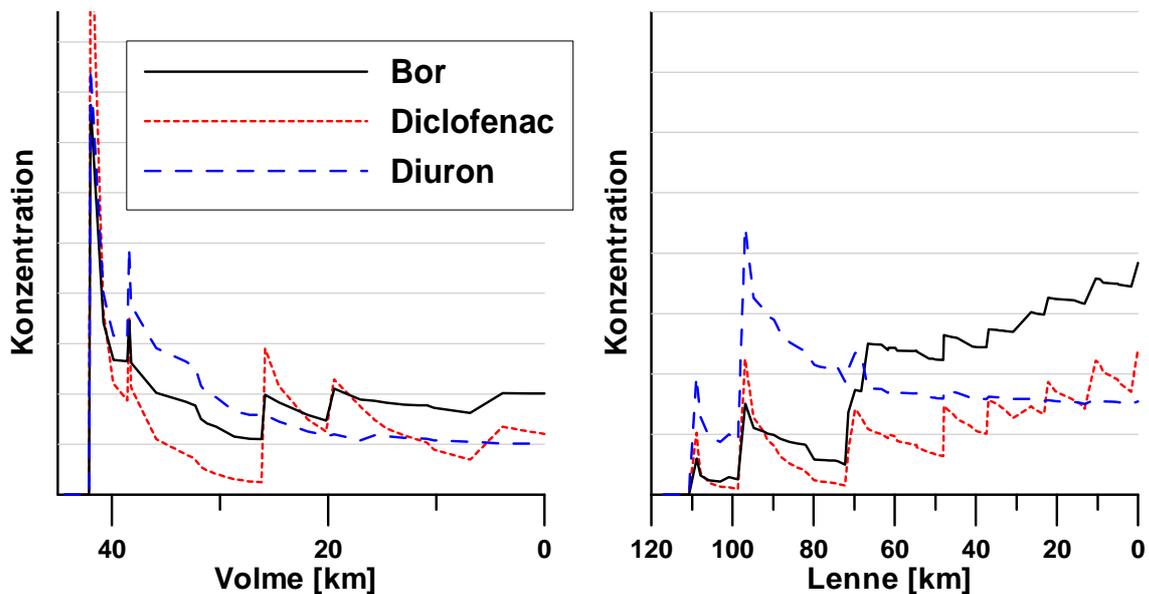


Abbildung 43: Vergleich verschiedener der Konzentrationsprofile für Bor, Diclofenac und Diuron in Nebenflüssen der Ruhr (vgl. Abbildung 42)

Da in Abbildung 42 und Abbildung 43 die unterschiedlichen Immissionsmengen durch Skalierung der absoluten Konzentrationen quasi „herausgekürzt“ sind, wird ein Vergleich der Einflüsse der effektiven Eliminationsrate aus dem Gewässer und der Verdünnung auf die Konzentrationsverläufe möglich.

Für Bor als konservativen Tracer gilt das Prinzip der Massenerhaltung. Das Profil dieser Substanz zeigt dementsprechend durch sinkende Konzentrationen die Auswirkungen und Lage der Zuflüsse geringer belasteten Wassers im Verlauf der Ruhr (Verdünnung). Da der Substanzinput die Verdünnung entlang der Fließstrecke überwiegt, steigt die Borkonzentration von der Quelle zur Mündung an. Alle Immissionen werden zu einer Gesamtfracht im Gewässer akkumuliert. Ähnlich verläuft das hier nicht dargestellte Konzentrationsprofil des nur sehr langsam aus dem Gewässer eliminierbaren EDTA (vgl. Abbildung 21). Diese beiden Substanzen lassen sich in einer Klasse zusammenfassen, die

sich durch die Akkumulation der Immissionsfrachten und eine dadurch primär von der Verdünnung abhängigen Gewässerkonzentration auszeichnet.

Diclofenac wird aus dem Gewässer relativ schnell durch Fotoabbau eliminiert. Unterhalb von Immissionen wird die Substanzkonzentration deshalb bereits auf kurzen Streckenabschnitten wieder merklich reduziert. Dadurch entsteht ein charakteristisches „Sägezahnprofil“ mit steilen Konzentrationsanstiegen an Einleitstellen, die unterhalb schnell wieder abgebaut werden. Der Vergleich zum Verlauf des Borprofils zeigt, dass dieser Abbau der Konzentrationen nur zu einem sehr geringen Teil auf Verdünnung beruht. Diclofenac steht stellvertretend für eine Substanzklasse, die aus dem Gewässer gut eliminiert wird. Durch Multipunkteinleitungen entlang der Fließgewässer wird die Konzentration jedoch an vielen Punkten stark erhöht. Es stellt sich ein „mittleres“ Belastungsniveau ein, um welches die Konzentrationen im Längsverlauf durch räumlich aufeinanderfolgende Emissionen oszillieren. Für Substanzen mit vergleichbarem Verhalten besteht eine starke Abhängigkeit der Gewässerkonzentrationen von der räumlichen Anordnung der Emissionspunkte. In Abhängigkeit von der räumlichen Anordnung der Einleitungen, Höhe der Emissionsfrachten und der Verdünnung steigt, fällt oder stagniert das „mittlere“ Niveau.

Diuron unterscheidet sich von den anderen Substanzen durch das auf Flächen bezogene Verbrauchs- und Emissionsszenario (siehe Abschnitt 3.6 und 4.5). Die Immissionen der Substanz sind relativ zur Bevölkerungszahl in den ländlichen Regionen im Oberlauf der Ruhr höher als im dicht besiedelten Bereich des Unterlaufs. Die hohen Konzentrationswerte im Oberlauf sind eine Folge der relativ hohen Emissionsmengen gegenüber schlechter Verdünnung im Gewässer. Der Vergleich zum Konzentrationsprofil des Bors zeigt, dass der Rückgang der Konzentrationen oberhalb km 160 stark durch Verdünnung dominiert wird. Jedoch wird die Substanz zusätzlich in geringem Maße aus dem Wasser eliminiert. Der Vergleich der Profile von Bor und Diuron wird allerdings durch die unterschiedlichen Emissionsfrachten der jeweiligen Emittenten erschwert. Unterhalb von km 160 werden die Emissionsmengen für Diuron im Verhältnis zur Zahl der angeschlossenen Einwohner zunehmend geringer. Die Emissionsfrachten gleichen in diesem Bereich die geringe Elimination und Verdünnung aus, so dass sich ein stabiles Konzentrationsniveau ausbildet. Diese Substanz repräsentiert eine Klasse, welche sich nicht durch den in GREAT-ER verwendeten Ansatz eines Pro-Kopf-Verbrauchs abbilden lässt.

Dieses Ergebnis verdeutlicht den signifikanten Unterschied zwischen verschiedenen Substanzen aufgrund der Topologie von Emissionspunkten in Verbindung mit den einflussnehmenden Umweltparametern in ihrer einzugsgebietspezifischen Raumstruktur. Mit dem Werkzeug der georeferenzierten Modellierung können die sich ändernden

Konzentrationsverhältnisse für verschiedenartige Substanzen im Längsschnitt der Gewässer erfasst werden. Für alle Substanzen zeigt sich, dass an den Einleitstellen die höchsten Substanzkonzentrationen vorkommen, die dann flussabwärts durch Verdünnung und Elimination verringert werden können.

Die signifikante Abhängigkeit der Gewässerkonzentrationen von räumlichen Einflüssen und Zusammenhängen zeigt, dass nur unter Berücksichtigung dieser Parameter ein der Realität angenähertes Bild von Konzentrationsverteilungen in Gewässersystemen modelliert werden kann. Sind die Umgebungsgrößen für ein Einzugsgebiet einmal erfasst, können die Ergebnisse zwischen Substanzen mit vergleichbaren Eigenschaften übertragen werden.

In Abhängigkeit von den Ergebnissen des Modellsystems GREAT-ER lassen sich Substanzen hinsichtlich der Kennwerte

- Verbrauchsmuster
- Quellen und lokale Eintragsbilanz in die Gewässer
- Reichweite der Wirkkonzentration im Fließgewässer

kategorisieren.

Das Verbrauchsmuster beschreibt den Verwendungszweck einer Substanz, „Wer“ setzt „Wie viel“ der Substanz „Wann“ und „Wo“ ein. Welche Einträge sind in die Abwassersysteme bzw. direkt in die Gewässer aus dem Verbrauch zu erwarten. In dieser Arbeit wurden drei verschiedene Verbrauchsmuster dargestellt, nahezu ausschließlicher Pro-Kopf-Verbrauch (HHCb, Diclofenac), Pro-Kopf-Verbrauch und lokal signifikante zusätzliche Emissionen (Bor, NH_4N) und ein flächenbezogener Ansatz (Diuron). Der Kennwert „Verbrauchsmuster“ ist ein Eingangsparameter der Modellierung und in seiner Bestimmung dem Modell vorgeschaltet, um aus bekannten Verbrauchsmengen für große Raumeinheiten (Einzugsgebiete, BRD, Europa) lokale Verbrauchsmengen zu berechnen. Die eigentlichen Quellen und deren spezifische Eintragsbilanz in die Gewässer ergeben sich aus dem Verbrauchsmuster in Verbindung mit den lokalen Gegebenheiten eines Raumausschnitts – hier jeweils einer Siedlung bzw. des Einzugsbereichs einer Kläranlage den Eigenschaften des Abwassersystems (insbesondere der Reinigungseffizienz) und den inhärenten Eigenschaften der betrachteten Substanz.

Die Reichweite einer Wirkkonzentration einer Substanz im Fließgewässersystem ergibt sich aus den effektiven Immissionsmengen in die Gewässer an den Einleitstellen und den Substanzeigenschaften in Verbindung mit den raumdiskreten, die Elimination aus dem Wasser steuernden Umweltparametern (also der Substanzaustrag aus dem Wasser pro

Strecke) sowie der Abflussmenge. Ausdruck der Reichweite ist die mit GREAT-ER aus definierten Immissionen berechnete Substanzkonzentration an jedem Punkt im Gewässersystem unterhalb der Einleitpunkte, in Verbindung mit einer Bewertung aufgrund eines Schwellenwertes, unter dem die Konzentration als vernachlässigbar angesehen werden kann. Diese Betrachtungsweise bezieht sich explizit auf Wirkkonzentrationen vor Ort, also nicht auf Substanzfrachten im Zusammenhang von Ferntransport und Akkumulierung in Stoffsenken, z.B. von persistenten organischen Schadstoffen. Die Bewertung und Definition des Schwellenwertes kann an unterschiedliche Kriterien gebunden sein. Ein Beispiel für Schwellenwerte ist das PEC Konzept nach EC (1996a). Die Reichweite einer Substanz bzw. der zugrundeliegenden Quelle kann mit generischen Modellen nicht innerhalb der jeweils generalisierten Region berechnet werden.

Existieren in einem Einzugsgebiet nur vereinzelte Einleitungen, kann das bedeuten, dass die Reichweite der Substanz, bezogen auf den Schwellenwert, für die jeweiligen Emittenten durch Elimination und / oder Verdünnung eng begrenzt ist. In einem bestimmten Abstand unterhalb des Emissionspunkts ist die Konzentration der Substanz unter den definierten Schwellenwert gesunken, und kann dort als vernachlässigbar gewertet werden. Damit ist die Reichweite dieser Emission / Substanz im betrachteten System per Definition eingegrenzt. Bei Multipunkteinleitungen von Substanzen kann es je nach Eigenschaften der Verbindung entweder zu vielen auf die Emittenten bezogenen begrenzten Reichweiten kommen oder eine stetige Belastung oberhalb des Schwellenwerts entstehen.

6.4 Schlussbetrachtung

Aufbauend auf den aus vorhergehenden GREAT-ER Projekten vorhandenen Erfahrungen und Lösungsansätzen konnte das Modellsystem für das nordrhein-westfälische Rheineinzugsgebiet kalibriert und eingesetzt werden. Dabei wurde unter anderem ein verbesserter Ansatz für die Abflusskalibrierung genutzt.

In der Arbeit wird gezeigt, dass aus dem durch lange Messreihen bereits existierenden Datenpool die zu einer modellhaften Abbildung der Umwelt notwendigen Informationen vorliegen, um ein georeferenziertes Expositionsmodell zu kalibrieren und realistische Simulationen durchzurechnen. Die technischen Voraussetzungen sind soweit entwickelt, dass mit vertretbarem Zeitaufwand die Auswirkungen komplexer Zusammenhänge berechnet werden können.

Das heute bereits vorhandene Wissen wurde so zusammengeführt, dass die hypothetischen „Messwerte“ aus Simulationen unter Berücksichtigung aller Unsicherheiten als

ein Argument zu einer begründeten Reglementierung von Substanzen und Emissionen genutzt werden können.

Die Ergebnisse zeigen, dass GREAT-ER durch den georeferenzierten Modellansatz aus Sicht der Gewässerüberwachung eine flächendeckende Kontrolle der Konzentrationen xenobiotischer Substanzen in Gewässernetzen erlaubt. Da die Modellergebnisse auf einer Integration des Systemzusammenhangs, gebildet aus Emissionen, Verdünnung und Elimination, beruhen, ist es auch möglich, Fehler in den Grundannahmen (Emissionsmengen, Umweltparameter, Substanzverhalten) durch die Ergebnisanalyse zu identifizieren. Dies gilt besonders für zusätzliche lokale Emissionen, jedoch auch für lokal variierendes Verhalten der Substanzen in der Umwelt. Im Umkehrschluss ist es durch die theoretisch untermauerte Modellierung auch möglich, Messwerte zu überprüfen und verbesserte Messkampagnen und -netze zu planen.

Damit steht mit GREAT-ER ein Modellsystem zur Verfügung, welches innerhalb eines Belastungsmanagements für Gewässer sowohl für eine Kontrolle von bestehenden oder voraussichtlichen Konzentrationen eingesetzt werden kann. Weiter kann das Modellsystem als ein Planungswerkzeug für ein an Zielwerte angepasstes Management von lokal akzeptablen Substanzemissionen und –immissionen eingesetzt werden. GREAT-ER entspricht in seiner Konzeption den in jüngerer Zeit von verschiedenen Seiten aufgestellten Forderungen (EG 2001; HAHN ET AL. 2001; EG 2000) die Zustandsbetrachtung von Gewässern von den bisher üblichen einzugsgebietsbezogenen Bilanzierungsansätzen hin zu den quell- und punktbezogenen Ansätzen weiterzuentwickeln.

Zusammengenommen zeigen die Ergebnisse der Arbeit, dass GREAT-ER in Bezug auf Informationsdichte und Aussagekraft der Ergebnisse den in der Einleitung genannten Ansätzen Messung und generische Modellierung überlegen ist. Jedoch ist immer eine Abgleichung zwischen Messung und Modell notwendig, um einerseits die Modellergebnisse in die tatsächlichen Bedingungen einordnen zu können und andererseits das Modell an veränderte Umgebungsparameter anpassen zu können. Generische Ergebnisse geben für die hier betrachteten Einzugsgebiete insgesamt die mittleren Verhältnisse wieder, allerdings sind alleine aus diesen Werten keine Rückschlüsse auf mögliche Überschreitungen von Ziel- und Grenzwerten zu ziehen. Für eine erste Abschätzung der resultierenden Gewässerkonzentrationen einer Substanz mit bekannten Eigenschaften, kann durch die vorgestellte Klassifizierung, nach der vergleichbare Substanzen im selben Einzugsgebiet zu ähnlichen Konzentrationsverteilungen führen, zurückgegriffen werden. Daraus ergibt sich eine Übertragbarkeit durch Messwerte verifizierter Modellergebnisse auf Substanzen, die noch nicht oder nur unterhalb von Messgrenzen in den Gewässern vorkommen.

Die eingangs aufgeworfene Frage nach Möglichkeiten und Vorteilen der georeferenzierten Expositionsanalyse und wie sich GREAT-ER in die vorhandenen Ansätze, Messung und generische Expositionsanalyse, einordnet, kann damit beantwortet werden, dass zunächst ein starker Informationsgewinn zu erwarten ist. Besonders die durch die beiden anderen Methoden nicht erfasste zeitliche und räumliche Variationsbreite der möglichen Gewässerkonzentrationen kann durch die georeferenzierte Analyse mit dem probabilistischen Ansatz klar eingegrenzt werden. Zusätzlich wird eine systematische Verknüpfung der gemessenen Daten mit den zugrundeliegenden Parametern ermöglicht, wodurch sich auch eine Verbesserung des Systemverständnisses ergibt. Dieses Systemverständnis kann für eine Entwicklung hin zu gewünschten Konzentrationsverteilungen planerisch genutzt werden.

Die zur Verfügung stehende Datenbasis war in diesem Projekt allerdings teilweise sehr eingeschränkt. Die Ergebnisse stehen deshalb teilweise noch nicht auf einem so sicheren Fundament wie dies wünschenswert wäre. Deshalb müssen noch weitere Untersuchungen durchgeführt werden, die eine Bestätigung der gezogenen Schlussfolgerungen zulassen. Der sinnvolle Einsatz von GREAT-ER als Analyseinstrument kann durch gezielte Messkampagnen an durch das Modellsystem identifizierten Brennpunkten im Gewässersystem bestätigt werden. Auch die Bildung von Substanzklassen muss durch Simulation und Messung weiterer Substanzen mit ähnlichem Verhalten bestätigt werden. Ebenso kann der wirkliche Beweis für die Einsatzmöglichkeit im Immissions- und Belastungsmanagement nur durch die Verwendung des Modellsystems in diesen Bereichen erbracht werden.

7 Literatur

- ABKE, W.; ENGEL, M. & POST, B. (1997): Bor-Belastung von Grund- und Oberflächenwasser in Deutschland. *Vom Wasser* 88, 257-271.
- AHLERS, BEULSHAUSEN, BIGALKE (2002): Nachhaltigkeit und Vorsorge bei der Risikobewertung und beim Risikomanagement von Chemikalien. Teil 1: Neue Strategien zur ökologischen Risikobewertung und zum Risikomanagement von Stoffen. <http://www.umweltdaten.de/down-d/chempoll1.pdf> (21.01.03)
- AHRENS, A. & PIRNTKE, U. (1999): Anforderungen an Stoffeinträge in Gewässer. Hinweise für Stoffanwender. Hamburg.
- ALDER, A.; SIEGRIST, H.; FENT, K.; EGLI, T.; MOLNAR, E.; POIGER, T.; SCHAFFNER, C., & GIGER, W. (1997): The fate of organic pollutants in wastewater and sludge treatment: Significant processes and impact of compound properties. *Chimia* 5, 12, 922 - 928.
- ARGE ELBE (2000): Synthetische Moschus-Duftstoffe in der Elbe. <http://www.arge-elbe.de/wge/Download/Berichte/Moschus.pdf>.
- ARGE ELBE (2001): Sude, Aland und Havel - Fischbestandskundliche Untersuchungen sowie Schadstoffbelastung von Brassen, Aal und Zander in den Unterläufen der Elbenebenflüsse. <http://www.arge-elbe.de/wge/Download/Berichte/BefischSAH.pdf>.
- ARGE WESER (2000): Wesergütebericht 1999. Hildesheim.
- ARGE WESER (2001): Wesergütebericht 2000. Hildesheim.
- ARNOLD, Heinrich (1997): Chemisch-dynamische Prozesse in der Umwelt. Eine stoff- und populationsökologische Einführung. Stuttgart, Leipzig (Teubner). (= Teubner-Reihe Umwelt)
- ASCHWANDEN, H. (1995): Zur Abschätzung der Abflüsse in ungemessenen schweizerischen Einzugsgebieten. Bern, Diss. Als Manuskript gedruckt.
- AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY (2002): Toxicological Profile for Boron. <http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp26.html> (13.06.2002).
- ATV-DVWK (Hrsg.) (2001): ATV-Handbuch Industrieabwasser, Dienstleistungs- und Veredelungsindustrie. 4. Auflage Hennef (Ernst & Sohn).
- ATV-NORDOST (1996): Kläranlagen Nachbarschaften. Fortbildung des Betriebspersonals. München.
- AUST, E. (2002): Skript zur Vorlesung "Verfahren der Wasseraufbereitung" am Fachbereich Techn. Chemie, FH Nürnberg. http://www.fh-nuernberg.de/tc/lab-aust/nh_water_info_down.htm (05.03.02).
- BACCINI, PETER & BADER, HANS-PETER (1996): Regionaler Stoffhaushalt. Erfassung, Bewertung und Steuerung. Heidelberg, Berlin, Oxford (Spektrum).
- BACH, Martin (1999): Einträge aus Punktquellen und Gewässerfrachten. Aus: Umweltbundesamt (Hrsg.): Pestizideinträge in Gewässer - Modellierung und Messung. Beiträge der Tagung des Umweltbundesamtes am 12. und 13. Januar 1999 in Berlin. (=UBA Texte 85/99) S. 19 - 20.

- BACH, M.; HUBER, A.; FREDE, H.G.; MOHAUPT, V.; ZULLEI-SEIBERT, N. (2000): Schätzung der Einträge von Pflanzenschutzmitteln aus der Landwirtschaft in die Oberflächengewässer Deutschlands. UBA Berichte 3/00.
- BALK, F. & FORD, R.A. (1999): Environmental risk assessment for the polycyclic musks AHTN and HHCB in the EU. I. Fate and exposure assessment. Toxicology Letters, 111, 57 - 79.
- BAUMANN, Werner (1994): Fotochemikalien. Daten und Fakten zum Umweltschutz. Berlin; Heidelberg; New York (Springer).
- BAUMANN, W.; HESSE, K.; POLLKLÄSNER, D. (2000): Gathering and Review of Environmental Emission Scenarios for Biocides. UBA -FB 360 04 007.
- BAUMANN, WERNER & ROTHARDT, THOMAS (1999): Druckereichemikalien. Daten und Fakten zum Umweltschutz. Berlin, Heidelberg, New York (Springer).
- BAYERISCHES LANDESAMT FÜR WASSERWIRTSCHAFT (Hrsg.) (1997): Stoffe mit endokriner Wirkung im Wasser. München (Oldenbourg). (= Münchener Beiträge zur Abwasser-, Fischerei-, und Flussbiologie 50)
- BAYERISCHE LANDESANSTALT FÜR WASSERFORSCHUNG (Hrsg.) (1986): Bewertung der Gewässerqualität und Gewässergüteanforderungen. München (Oldenbourg). (= Münchener Beiträge zur Abwasser-, Fischerei- und Flußbiologie. 40)
- BEHRENDT, H., FAIT, M., GELBRECHT, J., HUBER, P., KORNMILCH, M., UEBE, R. (1999): Geogen bedingte Grundbelastung der Fließgewässer Spree und Schwarze Elster und ihrer Einzugsgebiete.
- BEHRENDT, Horst (1999): Nährstoffbilanzierung der Flußgebiete Deutschlands. UBA Texte 75/99 Berlin.
- BERDING, V. (2000): Validation of a Regional Distribution Model in Environmental Risk Assessment of Substances. Osnabrück, Diss. http://elib.ub.uni-osnabrueck.de/publications/diss/E-Diss60_diss.pdf
- BERDING, V.; SCHWARTZ, S.; MATTHIES, M. (2000): Scenario Analysis of a Level III Multimedia Model Using Generic and Regional Data. Environmental Science and Pollution Research, 7, 3, 147-158.
- BERDING, V.; SCHWARTZ, S.; TRAPP, S.; MATTHIES, M. (2000): Validierung von Umweltexpositionsmodellen und in Modellen verwendeten Parametern. UBA F+E Projekt FKZ 296 67 075.
- BERGMANN, W.; BRUCHLOS, P.; MARKS, G. (1995): Zum toxischen Grenzwert für Bor. Ein Beitrag zur Fragestellung des toxischen Bor-Grenzwertes in Gewässern für Phragmites australis-Schilfrohr. Tenside, Surfactans & Detergents, 32, 3, 229-237.
- BEULSHAUSEN, T. (2003): Die Umsetzung des Weißbuchs - Wo ist das Problem? UWSF-Z Umweltchem Ökotox , 15, 1, 45 - 47.
- BUND/LÄNDERAUSSCHUß FÜR CHEMIKALIENSICHERHEIT (BLAC) (1999): Arzneimittel in der Umwelt. Konzept für ein Untersuchungsprogramm. Hamburg.
- BUNDESMINISTERIUM FÜR UMWELT, Naturschutz und Reaktorsicherheit / Umweltbundesamt (2001): Der Wassersektor in Deutschland. Methoden und Erfahrungen. Berlin.

- BOEIJE, G.; VANROLLEGHEM, P. & MATTHIES, M. (1997): A Geo-Referenced Aquatic Exposure Prediction Methodology for "Down-The-Drain" Chemicals. In: *Wat. Sci. Tech.*, 36, 5, 251 - 258.
- BOEIJE, G. (1999): GREAT-ER Technical Documentation - Chemical Fate Models. http://www.great-er.org/files/techdoc_model.pdf.
- BÖHM, E.; HILLENBRAND, T.; MARSCHIEDER-WEIDEMANN, F.; SCHEMPP, C.; FUCHS, S.; SCHERER, U.; LÜTTGERT, M. (2000): Emissionsinventar Wasser für die Bundesrepublik Deutschland. Berlin. (= UBA Texte 53/00)
- BÖHM, E.; HILLENBRAND, T.; LANDWEHR, M. & MARSCHIEDER-WEIDEMANN, F. (1997): Untersuchungen zur Abwassereinleitung: Statistik wichtiger industrieller und gewerblicher Branchen zur Bewertung der Umweltgefährlichkeit von Stoffen. Forschungsbericht 206 04 144/01, UFOPlan.
- BORCHARDT, D. (2000): Abwassereinträge aus der Siedlungsentwässerung. Aus: Guderian, R. & Gunkel, G. (Hrsg.): *Handbuch der Umweltveränderungen und Ökotoxikologie*, Bd. 3. Aquatische Systeme B Biogene Belastungsfaktoren - Organische Stoffeinträge - Verhalten von Xenobiotika Berlin, Heidelberg, New York (Springer). 93-116.
- BROOKE, D.; CROOKES, M.; QUARTERMAN, P. (2000): Review of Industry and Use Categories and Emission Estimation Methods in the EU Technical Guidance Document - Draft for Comment.
- BRÜGGEMANN, R. (1994): Der Main im Computer. In: *Mensch und Umwelt*, 9, 61 - 64.
- BERATERGREMIIUM FÜR UMWELTRELEVANTE ALTSTOFFE (BUA) (1996): Stoffbericht 168: Ethylendiamintetraessigsäure. Stuttgart (S. Hirzel).
- BUITKAMP, U. (2000): Die Lippe im Rückblick der Güteüberwachung. Aus: MURL und LUA NRW (Hrsg.): *Gewässergütebericht 2000. 30 Jahre biologische Gewässerüberwachung in Nordrhein-Westfalen*. Essen. 163 - 176.
- BUNDESANSTALT F. ARBEITSSCHUTZ UND ARBEITSMEDIZIN (1999): Chemikalienmanagement in Deutschland. <http://ecbntlib.ei.jrc.it/deutschland/Default.htm> (04.02.02).
- BUNDESANSTALT F. ARBEITSSCHUTZ UND ARBEITSMEDIZIN (2000): Risk Assessment, Tetrasodium ethylenediaminetetraacetate (Na₄EDTA), Draft of 04.05.2000 Dortmund.
- BUNKE, D. (1999): Hintergrundinformationen zu Moschusverbindungen. Ökoinstitut Freiburg.
- BUSER, H.-R.; POIGER, T. & MÜLLER, M.D. (1998): Occurrence and fate of the pharmaceutical drug Diclofenac in surface waters. Rapid photodegradation in a lake. *Environmental Science & Technology*, 32., 22, 3449 - 3456.
- BUTTERWICK, L.; DE OUDE, N.; RAYMOND, K. (1989): Safety Assessment of Boron in Aquatic and Terrestrial Environments. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 17, 339 - 371.
- CHRISTOFFELS, E. (2001): Ein Instrument zur Unterstützung wasserwirtschaftlicher Planungsaufgaben am Beispiel der Erft. *KA - Wasserwirtschaft, Abwasser, Abfall*, 48, 7, 968 - 972.

- CSTEE: Opinion on Draft CPMP Discussion Paper on Environmental Risk Assessment of Medicinal Products for Human Use.
http://europa.eu.int/comm/food/fs/sc/sct/out111_en.pdf.
- DAUGHTON, C.G. & JONES-LEPP, T.L. (Hrsg.) (2001): Pharmaceuticals and personal care products in the environment. Scientific and regulatory issues. Washington (American Chemicals Society). (= ACS Symposium Series. 791).
- DE GREEF, J. & DE NIJS, A.C.M. (1990): Risk assessment of new chemical substances. Dilution of effluents in the Netherlands. RIVM report Nr. 670208001.
- DE OUDE, N.-T. (Hrsg.) (1992): The Handbook of Environmental Chemistry. Vol. 3 F: Detergents. Berlin, Heidelberg (Springer).
- DGJ (1998): Deutsches Gewässerkundliches Jahrbuch 1995, Elbegebiet, Teil II, Havel mit deutschem Odergebiet. Potsdam.
- DGJ (1999): Deutsches Gewässerkundliches Jahrbuch 1997, Elbegebiet, Teil III, Untere Elbe ab der Havelmündung. Hamburg.
- DGJ (2000): Deutsches Gewässerkundliches Jahrbuch 1998, Elbegebiet, Teil I, Von der Grenze zur CR bis zur Havelmündung. Halle.
- DI GUARDO, A; CALAMARI, D.; BENFENATI, E.; HALLING-SORENSEN, B.; ZUCCATO, E. & FANELLI, R. (2001): Pharmaceuticals as Environmental Contaminants: Modelling Distribution and Fate. Aus: Kümmerer, Klaus (Hrsg.): Pharmaceuticals in the Environment. Sources, Fate, Effects and Risks. Berlin, Heidelberg (Springer) 92 - 102.
- DIETZ, F. (1975): Die Borkonzentration in Wässern als ein Indikator der Gewässerbelastung. Das Gas- und Wasserfach: gwf. Wasser, Abwasser, 116., 7, 301-308.
- DOCHAIN, D.; VANROLLEGHEM, P. & HENZE, M. (Hrsg.) (2000): Integrated wastewater management, European concerted action project, Report 1995 - 98. COST Action 682. Brussels.
- DORGELOH, E. (1994): Gewässerbelastungen durch Wasch- und Reinigungsmittel. Aachen .
- DSIKOWITZKY, L.; SCHWARZBAUER, J. & LITKE, R. (2002): Distribution of polycyclic musks in water and particulate matter of the Lippe River /Germany). Organic Geochemistry, 33, 1747 - 1758.
- DYCK, S. (1980): Angewandte Hydrologie. 2. Auflage Berlin, München (Ernst).
- DYCK, S. & PESCHKE, G. (1989): Grundlagen der Hydrologie. Berlin (Verlag für Bauwesen).
- EBEL, M.; LUDWIG, K.; RICHTER, K.-G. (2000): Mesoskalige Modellierung des Wasserhaushaltes im Rheineinzugsgebiet mit LARSIM. Hydrologie und Wasserbewirtschaftung, 44, 6, 308-312.
- EC (2003): Technical Guidance Documents (TGD) in Support of the Commission Directive 93/67/EC on Risk Assessment for New Notified Substances and the Commission Regulation (EC) 1488/94 on Risk Assessment for Existing Substances, Parts I-IV. <http://ecb.jrc.it/cgi-bin/reframer.pl?A=ECB&B=/Technical-Guidance-Document>. Luxembourg.

- ECETOC (1999): GREAT-ER User Manual. Special Report No. 16. <http://www.great-er.org/files/usermanual.pdf>. Brüssel (= Special Report No. 16).
- ECETOC (2002): GREAT-ER Homepage. <http://www.great-er.org>. Brüssel.
- EUROPEAN ENVIRONMENT AGENCY (1998): A European Inventory of Emissions to Inland Waters. A first proposal. Copenhagen.
- EUROPEAN ENVIRONMENT AGENCY (2000): Die Umwelt in Europa: der zweite Lagebericht.
- EUROPÄISCHE GEMEINSCHAFT (EG) (2000): Richtlinie 2000/60/EG des europäischen Parlaments und des Rates vom 23. Oktober 2000 zur Schaffung eines Ordnungsrahmens für Maßnahmen der Gemeinschaft im Bereich der Wasserpolitik. Amtsblatt der Europäischen Gemeinschaften, H. L327, 1 - 72.
- EUROPÄISCHE GEMEINSCHAFTEN (EG) (2001): Weissbuch. Strategie für eine zukünftige Chemikalienpolitik. Brüssel.
- EMEA (2001): Discussion Paper on Environmental Risk Assessment of Non-Genetically Modified Organisms (Non-GMO) Containing Medicinal Products for Human Use. Rapport no. CPMP/SWP/4447/00 draft. London.
- EMSCHERGENOSSENSCHAFT (1998): Jahresbericht 1997.
- ENIUS AG (2003): Informationsportal im Internet - Schadstoffinformationssystem. <http://www.enius.de> (29.01.03).
- ERLMANN, W., FOERY, M. JANTSCHKE, H. (1990): Technologien zur Rückgewinnung, Separierung und Eliminierung von EDTA. Galvanotechnik, 81, 1249 - 1258.
- ESCHKE, H.-D.; DIBOWSKI, H.-J. & TRAUD, J. (1995): Untersuchungen zum Vorkommen polycyclischer Moschus-Duftstoffe in verschiedenen Umweltkompartimenten. 2. Mitteilung: Befunde in Oberflächen-, Abwässern und Fischen sowie Waschmitteln und Kosmetika. Umweltwissenschaften und Schadstoff-Forschung, 7, 3, 131-138.
- ESCHKE, H.-D. (2000): Gewässerbelastung durch synthetische Moschusduftstoffe. Aus: Guderian, R. & Gunkel, G. (Hrsg.): Handbuch der Umweltveränderungen und Ökotoxikologie, Bd. 3. Aquatische Systeme B Biogene Belastungsfaktoren - Organische Stoffeinträge - Verhalten von Xenobiotika Berlin, Heidelberg, New York (Springer). 145-157.
- ESCHKE, H.-D.; TRAUD, J. & DIBOWSKI, H.-J. (1994): Untersuchungen zum Vorkommen polycyclischer Moschus-Duftstoffe in verschiedenen Umweltkompartimenten. Nachweis und Analytik mit GC/MS in Oberflächen-, Abwässern und Fischen (1. Mitteilung) Umweltwissenschaften und Schadstoff-Forschung, 6., 4, 183-189.
- EWG (1991): Richtlinie des Rates vom 21. Mai 1991 über die Behandlung von kommunalen Abwasser. (91/271/EWG).
- FARRUGIA, F.; GUIVARC'H, H. & MOUCHEL, J.M. (1999): Pesticide uses and transfers in urbanised catchments. 8th ICUSD zitiert in Thornton et al. 2001 Sydney.
- FELDMANN, D.; NIEDERLAND, N.; REDDERSEN, K. & HEBERER, TH. (2002): Modulare Darstellung des Verhaltens und Verbleibs von Arzneimittelrückständen in Krankenhausabwasser. Zwischenbericht (Oktober 2002). Berlin.
- FIEDLER, K. (1996): Effizientes Gewässergütemanagement. Eine theoretische Analyse mit Praxisbezug. Berlin, Heidelberg, New York (Springer).

- FISCHER, P.; BACH, M.; BURHENNE, J.; SPITELLER, M.; FREDE, H.-G. (1996): Pflanzenschutzmittel in Fließgewässern, Teil 3: Anteil diffuser und punktueller Einträge in einen kleinen Vorfluter. Deutsche Gewässerkundliche Mitteilungen, 40, 4, 168 - 173.
- FOOKEN, C.; GIHR, R.; HÄCKL, M. & SEEL, P. (1997): Orientierende Messungen gefährlicher Stoffe. Landesweite Untersuchungen auf organische Spurenverunreinigungen in hessischen Fließgewässern, Abwässern und Klärschlämmen. Wiesbaden.
- FOX, K.K.; CASSANI, G.; FACCHI, A.; SCHRÖDER, F.R.; POELLOTH, C.; HOLT, M.S. (2002): Measured variation in boron loads reaching European sewage treatment works. Chemosphere, 47, 499 - 505.
- FRIEDRICH, G. & SEUTER, S. (2000): Spezifische Gewässerbelastung und deren Bewertung. Aus: MURL und LUA NRW (Hrsg.): Gewässergütebericht 2000. 30 Jahre biologische Gewässerüberwachung in Nordrhein-Westfalen. Essen.. 15 - 25.
- FRIMMEL, F. H. (Hrsg.) (1999a): Wasser und Gewässer. Ein Handbuch. Heidelberg, Berlin (Spektrum). (= Spektrum Umwelt)
- FRIMMEL, F. H. (1999b): Trinkwasserversorgung. Aus: Frimmel, Fritz H. (Hrsg.): Wasser und Gewässer. Ein Handbuch. Heidelberg, Berlin (Spektrum). (=Spektrum Umwelt) 323-366.
- FRIMMEL, F. H. (2000): Wasserprobleme in Deutschland. Aus: Weigert, B.; Steinberg, Chr. & Brüggemann, R. (Hrsg.): Chemische Stressfaktoren in aquatischen Systemen. Symposium am 13. und 14 April 2000 in Berlin. (=Schriftenreihe Wasserforschung 6) 3-11.
- GARTISER, S. & BRINKER, L. (1995): Abwasserbelastende Stoffe und Abwassersituation in Kliniken. UBA -FB 95-075 Berlin.
- GARTISER, S. (1999): Abschätzung des Beitrages kommunaler Kläranlagen an Schadstoffkonzentrationen in Oberflächengewässern. Umweltwissenschaften und Schadstoff-Forschung, 11, 3, 157 - 162.
- GÄRTNER, S. (1998): Rechtliche Regelungen zu den Umweltauswirkungen von Arzneimitteln. Aus: Hessische Landesanstalt für Umwelt (Hrsg.): Arzneimittel in Gewässern. Risiko für Mensch, Tier und Umwelt? Wiesbaden. (=Umweltplanung, Arbeits- und Umweltschutz 254/98) 59-64.
- GERECKE, A.C.; SCHÄRER, M.; SINGER, H.P.; MÜLLER, S.R.; SCHWARZENBACH, R.P.; SÄGESSER, M.; OCHSENBEIN, U.; POPOW, G. (2002): Sources of pesticides in surface waters in Switzerland: pesticide load through waste water treatment plants. current situation and reduction potential. Chemosphere, 48, 307 - 315.
- GERECKE, A. C.; CANONICA, S.; MÜLLER, S. R. (2001): Quantification of Dissolved Natural Organic Matter (DOM) Mediated Phototransformation of Phenylurea Herbicides in Lakes. Environmental Science & Technology, 35, 19, 3915 - 3923.
- GLADTKE, D.; HEYER, P.; WERNER, P. (1997): Pflanzenbehandlungsmittel in der Niers. Vorkommen und Herkunft. Korrespondenz Abwasser, 44, 4, 687 - 694.
- GÖRNER, K. & HÜBNER, K. (Hrsg.) (1999): Hütte; Umweltschutztechnik. Berlin, Heidelberg, New York (Springer).
- GÖRNER, K.; HÜBNER, K. (Hrsg.) (2002): Gewässerschutz und Abwasserbehandlung. Berlin, Heidelberg, New-York (Springer).

- GRABEMANN, H.-J.; GRABEMANN, I.; HERBERS, D.; LOEBEL, P.; MÜLLER, A. (1999): Hydrographisch-ökologische Simulation des Systems Unterweser für verschiedene Klimaszenarien. Statusquo-Bericht zum Teilprojekt Unterweser-Simulation. <http://www.klimu.uni-bremen.de/Seiten/Seiten1/RGUnterweser/squwgewa.html>.
- GRÄFEN, Melanie; POLLKLÄSNER, D. & BAUMANN, W. (2001): Emission Scenario Document Photographic Industrie (IC10) Draft. Berlin.
- GRISCHECK, T.; NEITZEL, P.; ANDRUSCH, T.; LAGOIS, U.; NESTLER, W. (1997): Verhalten von EDTA bei der Untergrundpassage und Ausweisung von Infiltrationszonen an der Elbe. *Vom Wasser*, 89, 283 - 296.
- GRÜNEWALD, U. (2001): Leitthema 4: Wasser in der Landschaft <http://www.tu-dresden.de/dfg-wasserkommission/Landschaft.pdf> (06.12.01) Dresden.
- GUDERIAN, R. & GUNKEL, G. (Hrsg.) (2000): Handbuch der Umweltveränderungen und Ökotoxikologie, Bd. 3. Aquatische Systeme B Biogene Belastungsfaktoren - Organische Stoffeinträge - Verhalten von Xenobiotika. Berlin, Heidelberg, New York (Springer).
- GUHR, H.; BABOROWSKI, M.; BORMKI, G.; KARRASCH, B.; SPOTT, D. (1999): Die Auswirkungen der Nährstoffe (Stickstoff und Phosphor) auf die Gewässerbeschaffenheit der Stromeelbe unter sich verändernden Belastungsbedingungen. Abschlussbericht BMBF FKZ 02WT9622/8. Magdeburg.
- HABERER, K. (1996): Bor und die Trinkwasserversorgung in Deutschland. *Das Gas- und Wasserfach: gwf. Wasser, Abwasser*, 137, 7, 364-370.
- HAHN, H.H.; FUCHS, S.; BECHTEL, A. & BUTZ, J. (2001): Stoffstromanalysen für kleine bis mittlere Flussgebiete als Grundlage für die Planung und Umsetzung von Gewässerschutzmaßnahmen (Vorprojekt). Zwischenbericht anlässlich des Statusseminars des BWPLUS am 28.2. und 1.3.2001 im Forschungszentrum Karlsruhe.
- HANSESTADT HAMBURG (2002): Digitaler Umweltatlas der Hansestadt Hamburg: Betriebsergebnisse der kommunalen Kläranlagen in Hamburg. http://www.hamburg.de/Behoerden/Umweltbehoerde/duawww/dea8/26ce_75e6.htm. Hamburg.
- HEBERER, T. (2002): Tracking persistent pharmaceutical residues from municipal sewage to drinking water. *Journal of Hydrology*, 266, 175 - 189.
- HEBERER, T.; FUHRMANN, B.; SCHMIDT-BAUMLER, K.; TSIPI, D.; KOUTSOUBA, V. & HISKIA, A. (2001): Occurrence of Pharmaceutical Residues in Sewage, Ground, and Drinking Water in Greece and Berlin (Germany). Aus: Daughton, C.G. & Jones-Lepp, T.L. (Hrsg.): *Pharmaceuticals and personal care products in the environment. Scientific and regulatory issues*. Washington (American Chemicals Society). (=ACS Symposium Series. 791) 70 - 83.
- HEBERER, T.; THESE, A. & GROSCH, U.A. (2001): Occurrence and Fate of Synthetic Musks in the Aquatic System of Urban Areas. Aus: Daughton, C.G. & Jones-Lepp, T.L. (Hrsg.): *Pharmaceuticals and personal care products in the environment. Scientific and regulatory issues*. Washington (American Chemicals Society). (=ACS Symposium Series. 791) 142 - 155.

- HEGEMANN, W. & BUSCH, K. (2000): Untersuchungen zum Abbau endokrin wirksamer Substanzen in Kläranlagen. Aus: Weigert, B.; Steinberg, Chr. & Brüggemann, R. (Hrsg.): Chemische Stressfaktoren in aquatischen Systemen. Symposium am 13. und 14 April 2000 in Berlin. (=Schriftenreihe Wasserforschung 6) 199-208.
- HEINTZ, A. & REINHARDT, G. A. (1996): Chemie und Umwelt. ein Studienbuch für Chemiker, Biologen und Geologen. Braunschweig, Wiesbaden (Vieweg).
- HELLMANN, H. (1986): Analytik von Oberflächengewässern. Stuttgart, New York (Thieme).
- HENNEKEN, L. (1995): Biologischer Abbau des Komplexbildners EDTA. Reaktionskinetik und Verfahrensentwicklung. Düsseldorf (VDI-Verlag). (= Fortschritt Berichte Reihe 15 146).
- HENSCHEL, K.P., WENZEL, A., DIDERICK, M. AND FLIEDNER, A. (1997): Environmental hazard assessment of pharmaceuticals. Regulatory Toxicology & Pharmacology, 25, 220 - 225.
- HERGET, J. (1997): Die Flußentwicklung des Lippetals. Bochum, Diss., Bochumer Geographische Arbeiten; Heft 62. Als Manuskript gedruckt.
- HESSISCHE LANDESANSTALT FÜR UMWELT (1995): Staatliche Einleiterkontrolle in Hessen Abwasseruntersuchungen bei kommunalen Kläranlagen. Auswertungen der Untersuchungen aus den Jahren 1985 bis 1994. Wiesbaden.
- HESSISCHE LANDESANSTALT FÜR UMWELT (Hrsg.) (1998): Arzneimittel in Gewässern. Risiko für Mensch, Tier und Umwelt? Wiesbaden. (= Umweltplanung, Arbeits- und Umweltschutz 254/98)
- HOLLER, S.; SCHÄFERS, C. & SONNERBERG, J. (1996): Umweltanalytik und Ökotoxikologie. Berlin (Springer).
- HUBER, A.; BACH, M. & FREDE, H.G. (1998): Modeling pesticide losses with surface runoff in Germany. Sci Tot Environ, 223, 177 - 191.
- HUBER, L. (1986): Über das Verhalten von Bor in Abwasser und Oberflächenwasser. Aus: Bayerische Landesanstalt für Wasserforschung (Hrsg.): Bewertung der Gewässerqualität und Gewässergüteanforderungen. München (Oldenbourg). (=Münchener Beiträge zur Abwasser-, Fischerei- und Flußbiologie. 40) 400 - 416.
- INTERNATIONALE KOMMISSION ZUM SCHUTZE DES RHEINS (IKSR) (Hrsg.) (1993): Statusbericht Rhein. Chemisch-physikalische und biologische Untersuchungen bis 1991, Vergleich Istzustand 1990 - Zielvorgaben. Koblenz.
- INTERNATIONALE KOMMISSION ZUM SCHUTZ DES RHEINS (IKSR) (2001a): Zahlentafeln der physikalisch-chemischen Untersuchungen des Rheinwassers und des Schwebstoffs 1997. Koblenz.
- INTERNATIONALE KOMMISSION ZUM SCHUTZ DES RHEINS (IKSR) (2001b): Rhein-Ministerkonferenz, 29. Januar 2001 in Strassburg. Zustand des Rheins gestern - heute - morgen.
- ILIC, P. (1993): Einleitung von nichthäuslichen Abwasser in eine öffentliche Abwasseranlage aus Sicht der kommunalen Praxis. IWD Forum, 2, 5-15.
- JOKIEL, C. (1995): Gewässergütesimulation natürlicher Fließgewässer. Aachen, Diss. Als Manuskript gedruckt.

- KIRCHESCH, V.; SCHÖL, A. (1999): Das Gewässergütemodell QSIM - Ein Instrument zur Simulation und Prognose des Stoffhaushalts und der Planktodynamik von Fließgewässern. *Hydrologie und Wasserbewirtschaftung*, 43, 6, 302-309.
- KLASNIK, A.; MÄHLHOP, R. & STEFFENS, G. (1997): Braucht der Mais noch Stickstoff und Bor? *Landwirtschaftsblatt Weser-Ems*, 24, 25-27.
- KLAUS, G. (2002): Problemstoffe in Gewässern. *Neue Züricher Zeitung*, Nr. 12 vom 16.01.2002.
- KLEEBERG, H.-B. (2001): Datenverfügbarkeit für hydrologische und wasserwirtschaftliche Forschung, Entwicklung und Anwendung. *Hydrobrief*, 12, 1 - 3.
- KLOAS, W. (2000): Endokrin wirksame Substanzen: Eine Gefahr für aquatische Systeme? Aus: Weigert, B.; Steinberg, Chr. & Brüggemann, R. (Hrsg.): *Chemische Stressfaktoren in aquatischen Systemen. Symposium am 13. und 14 April 2000 in Berlin*. Berlin. (=Schriftenreihe Wasserforschung 6) S. 35-45.
- KLÖPFER, W. (2001): Expositionsanalyse und Stoffauswahl. *Mitteilungen der GDCh-Fachgruppe Umweltchemie und Ökotoxikologie*, 7, 1, 10-13.
- KLÖPFER, W. & SCHMIDT, E. (2001): A multi media load model for the baltic sea. *Environmental Science and Pollution Research*, 8, 3, 180 - 188.
- KLÖPFER, W. (1996): Verhalten und Abbau von Umweltchemikalien. *Physikalisch - chemische Grundlagen Landsberg/Lech (ecomod)*. (= Angewandter Umweltschutz)
- KLOPP, R. & PÄTSCH, B. (1994): Organische Komplexbildner in Abwasser, Oberflächenwasser und Trinkwasser, dargestellt am Beispiel der Ruhr. zitiert in *HLfU 1997. Wasser und Boden*, 46, 8, 32 - 37.
- KLOPP, R. (1986): Über die Ermittlung von Frachten in Fließgewässern. *Vom Wasser*, 66, 149 - 158.
- KLOPP, R. (1993): Vorkommen und Herkunft des Totalherbizids Diuron im Ruhrwasser. *Forum Städte-Hygiene*, 44, 71 - 74.
- KNEPPER, P. T. & EICHHORN, P. (2000): Metabolismus von Tensiden: Modell und Realität. Aus: Weigert, B.; Steinberg, Chr. & Brüggemann, R. (Hrsg.): *Chemische Stressfaktoren in aquatischen Systemen. Symposium am 13. und 14 April 2000 in Berlin*. (=Schriftenreihe Wasserforschung 6) 53-60.
- KOLPIN, D.W.; FURLONG, E.T.; MEYER, M.T.; THURMAN E.M.; ZAUGG, S.D.; BARBER, L.B. & BUXTON, H.T. (2002): Pharmaceuticals, Hormones, and Other Organic Wastewater Contaminants in U.S. Streams, 1999 - 2000: A National Reconnaissance. *Environmental Science & Technology*, 36, 6, 1202 - 1211.
- KLOPP, R. (1999): Kommunales Abwasser und seine Behandlung. Aus: Frimmel, Fritz H. (Hrsg.): *Wasser und Gewässer. Ein Handbuch*. Heidelberg, Berlin (Spektrum). (=Spektrum Umwelt) 367-444.
- KOPPE, P. & STOZEK, A. (1999): Kommunales Abwasser. Seine Inhaltsstoffe nach Herkunft, Zusammensetzung und Reaktionen im Reinigungsprozeß einschließlich Klärschlämme. 4. Aufl. Essen (Vulkan-Verlag.).
- KORTE, F. (Hrsg.) (1992): *Lehrbuch der ökologischen Chemie. Grundlagen und Konzepte für die ökologische Beurteilung von Chemikalien*. Stuttgart, New York (Thieme).

- KRAAIJ, R.; VERSTAPPEN, G.V.C. & WAGEMAKER, F.H. (1996): PESCO Beschrijving van een screeningsmodel voor emissies van bestrijdingsmiddelen naar oppervlaktewater. zitiert in Verstappen 1999. Leylstad.
- KREBS, P. (2001): Leitthema 3: Wasser im urbanen Raum <http://www.tu-dresden.de/dfg-wasserkommission/urbanerRaum.pdf> (06.12.01). Dresden.
- KRÖBER, B. & HÄCKL, M. (1989): Bericht über orientierende Messungen auf gefährliche, organische Stoffe in Abwassereinleitungen, Abwasserbehandlungsanlagen und Gewässern in Hessen. Untersuchungszeitraum 1985 bis 1988. Wiesbaden.
- KUHLMANN, I. (1999): Entwicklung eines Anreicherungsverfahrens zur quantitativen Bestimmung von Bor in Oberflächenwasser mit der Flammen-Atomemissions-spektrometrie. <http://ubdata.uni-paderborn.de/ediss/13/1999/kuhlmann/disserta.pdf> (25.06.2002) Paderborn, Diss. Als Manuskript gedruckt.
- KÜHNE, C.; STRIEGEL, G. (2001): Leitfaden zur Umsetzung des Europäischen Schadstoffemissionsregisters (EPER) in Deutschland. http://www.eper.de/EPER_Leitfaden.pdf (03.12.01) Karlsruhe.
- KÜMMERER, K. (2000): Abbau von Arzneimitteln in Testsystemen und Möglichkeit zur Emissionsreduktion. Aus: Weigert, B.; Steinberg, Chr. & Brüggemann, R. (Hrsg.): Chemische Stressfaktoren in aquatischen Systemen. Symposium am 13. und 14 April 2000 in Berlin. (=Schriftenreihe Wasserforschung 6) 165-177.
- KÜMMERER, K. (Hrsg.) (2001a): Pharmaceuticals in the Environment. Sources, Fate, Effects and Risks. Berlin, Heidelberg (Springer).
- KÜMMERER, K. (2001b): Arzneimittel, Diagnostika und Desinfektionsmittel in der Umwelt. Beurteilung und Risikomanagement. Umweltwissenschaften und Schadstoff-Forschung, 13, 5, 269 - 276.
- KUMMERT, R. & STUMM, W. (1992): Gewässer als Ökosysteme. Grundlagen des Gewässerschutzes. Stuttgart (Teubner).
- KUNZ, P. & FRIETSCH, G. (1986): Mikrobizide Stoffe in biologischen Kläranlagen. Immissionen und Prozeßstabilität. Berlin (Springer).
- KURZ, J.; GOSOLITS, B. & TAGGE, J. (2001): Kapitel 13 Gewerbliche Wäschereie und Textilreinigung. Aus: ATV-DVWK (Hrsg.): ATV-Handbuch Industrieabwasser, Dienstleistungs- und Veredelungsindustrie. 4. Auflage Hennef (Ernst & Sohn). 317 - 346.
- LAHL, U. & BURBAUM, H. (1988): Einzelstoffanalysen im Zu- und Ablauf einer kommunalen Kläranlage. zitiert in HLFU 1997 Korrespondenz Abwasser, 35, 360 - 364.
- LAWA (1999): Fließgewässer der Bundesrepublik Deutschland. Schwebstoffuntersuchungen Bestandsaufnahme Stand 1996 Empfehlungen. (Kulturbuch-Verlag).
- LDS-NRW (2001): Statistisches Jahrbuch Nordrhein-Westfalen 2001. Düsseldorf.
- LEEUWEN, C.J. & HERMENS, J.L.M. (Hrsg.) (1995): Risk Assessment of Chemicals: An Introduction. Dordrecht (NL) (Kluwer Academic Publishers).
- LANDESUMWELTAMT NORDRHEIN-WESTFALEN (LUA-NRW) (1998): Gewässerstrukturgüte in Nordrhein-Westfalen, Kartieranleitung. Essen.

- MURL UND LUA NRW (Hrsg.) (2000): Gewässergütebericht 2000. 30 Jahre biologische Gewässerüberwachung in Nordrhein-Westfalen. Essen.
- LANDESUMWELTAMT NORDRHEIN-WESTFALEN (LUA-NRW) (2000): Umwelt NRW. Daten und Fakten. Essen.
- LANDESUMWELTAMT NORDRHEIN-WESTFALEN (LUA NRW) (2002): Gewässergütebericht 2001 <http://www.lua.nrw.de/veroeffentlichungen/gewgue01/gewgue01.pdf>. Essen.
- LANDESUMWELTAMT NORDRHEIN-WESTFALEN (LUA NRW) (1996): Gewässergütebericht '93/'94 Essen.
- LANDESUMWELTAMT NORDRHEIN-WESTFALEN (LUA NRW) (1999): Gewässergütebericht '97 Pflanzenbehandlungs- und Schädlingsbekämpfungsmittel in Oberflächengewässern - Berichtszeitraum 1987-1997 Essen.
- MATTHIES, M. & SCHRÖDER, A. (2002): Verdünnung von kommunalen Abwässern im Einzugsgebiet der Elbe. *Wasser und Boden*, 54, 6, (im Druck).
- MATTHIES, M.; BERLEKAMP, J.; KOORMANN, F.; WAGNER, J.-O. (2001): Georeferenced simulation and aquatic exposure assessment. *Wat. Sci. Tech.*, 43, 7, 231 - 238.
- MERKEL, B.J. (1999): Qualität von Grundwasser und seine Beeinflussung. Aus: Frimmel, Fritz H. (Hrsg.): *Wasser und Gewässer. Ein Handbuch*. Heidelberg, Berlin (Spektrum). 281-322.
- METZNER, G.; LIND, G. & NITSCHKE, L. (1999): Survey of boron levels in aquatic environments in Germany. *Tenside, Surfactants & Detergents*, 36., 6, 364-378.
- MINISTERIUM FÜR UMWELT UND FORSTEN RHEINLAND-PFALZ (MUF-RLP) (2002): Kläranlagen-GIS http://www.wasser.rlp.de/gis/wasser_ka_gis.htm (2002).
- MÜLLER, K.; BACH, M.; HARTMANN, H.; SPITELLER, M.; FREDE, H.-G. (2002): Point- and Nonpoint-Source Pesticide Contamination in the Zwester Ohm Catchment, Germany. *J. Environ. Qual.*, 31, 309 - 318.
- MÜLLER, K. (2000): Diffuse und punktuelle Pflanzenschutzmittel-Einträge in ein Fließgewässer: Messungen und Modellierung. Gießen, Diss. Als Manuskript gedruckt.
- MINISTERIUM FÜR UMWELT UND NATURSCHUTZ, LANDWIRTSCHAFT UND VERBRAUCHERSCHUTZ DES LANDES NORDRHEIN-WESTFALEN (MUNLV) (2002): Grundwasserbericht 2000 Nordrhein-Westfalen. Düsseldorf.
- MINISTERIUM FÜR UMWELT, RAUMORDNUNG UND LANDWIRTSCHAFT DES LANDES NORDRHEIN-WESTFALEN (Hrsg.) (1998): Entwicklung und Stand der Abwasserbeseitigung in Nordrhein-Westfalen. 7. Auflage Düsseldorf 1998.
- MINISTERIUM FÜR UMWELT, RAUMORDNUNG UND LANDWIRTSCHAFT DES LANDES NORDRHEIN-WESTFALEN (Hrsg.) (1999): Entwicklung und Stand der Abwasserbeseitigung in Nordrhein-Westfalen. 8. Auflage. Düsseldorf.
- NESTMANN, F.; BÜCHELE, B. (2002): Morphodynamik der Elbe. Schlussbericht des BMBF-Verbundprojektes mit Einzelbeiträgen der Partner und Anlagen-CD. Karlsruhe.
- NEUMANN, M.; SCHULZ, R.; SCHÄFER, K. (2002): The significance of entry routes as point and non-point sources of pesticides in small streams. *Water Research*, 36, 835 - 842.

- NIEDERSÄCHSISCHES LANDESAMT FÜR STATISTIK (Hrsg.) (2001): Kreiszahlen, Ausgabe 2000. Ausgewählte Regionaldaten für Deutschland. Hannover.
- NOWACK, B. & BAUMANN, U. (1998): Biologischer Abbau der Photolyseprodukte von FeIII-EDTA. *Acta hydrochim. hydrobiol.*, 26, 2, 104 - 108.
- PANT, R. (2000): Ökobilanzen bei der umweltgerechten Produktentwicklung unter besonderer Berücksichtigung toxisch wirkender Stoffströme. Darmstadt, Diss. Als Manuskript gedruckt.
- PECHER, R.: Kanalisation Aus: Görner, K.; Hübner, K. (Hrsg.) (2002): Gewässerschutz und Abwasserbehandlung. Berlin, Heidelberg, New-York (Springer) G36 - G54.
- PFLUGER, P. & Dietrich D.R. (2001): Effects on Pharmaceuticals in the Environment - an Overview and Principle Considerations. Aus: Kümmerer, Klaus (Hrsg.): *Pharmaceuticals in the Environment. Sources, Fate, Effects and Risks.* Berlin, Heidelberg (Springer) 11 - 17.
- POIGER, T.; BUSSE, H.-R.; MÜLLER, M.D. (2001): Photodegradation of the pharmaceutical drug Diclofenac in a lake. Pathway, field measurements and mathematical modelling. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 20, 2, 256 - 262.
- POLLARD, S.J.; YEARSLEY, R.; REYNARD, N. (2002): Current Directions in the Practice of Environmental Risk Assessment in the United Kingdom. *Environmental Science & Technology*, 36, 4, 530 - 538.
- POPPE, A. (1993): Erfahrungen bei der Indirekteinleiterkontrolle auf Grund der Abwassersatzung in Köln. *IWD Forum*, 2, 17-34.
- PORTER, P.S.; WARD, R.C. & BELL, H.F. (1988): The detection limit. *Environmental Science & Technology*, 22, 8, 856 - 861.
- RAACH, C.; WIGGERING, H. & BRINGEZU, S. (1999): Stoffflussanalyse Abwasser - eine Abschätzung der Substanzflüsse deutscher Kläranlagen. *Vom Wasser*, 92, 11-35.
- RADVANSZKY, A.; RÉMY, C.; RIMML, B. & WIESMANN, M. (2000): Nonylphenol in der Schweiz. Eine Abschätzung der Belastungssituation und der ökologischen Wirkungen. Bern.
- RANKE, J. & JASTORF, B. (2000): Multidimensional Risk Analysis of Antifouling Biocides. *Environmental Science and Pollution Research*, 7, 2, 105 - 114.
- REICHERT, J.K. (1993): Organische Belastung von Galvanikbetrieben und Leiterplattenherstellern. Schriftenreihe UBA -FB 94-048. Roetgen/Berlin.
- REIMANN, K. (1973): Untersuchungen zur Nitrifikation und Nitrifikationsgeschwindigkeit. zitiert in Koppe & Stozek 1999. *Wasser und Abwasserforschung*, 2, 49 -62.
- RENTZ, O.; NUNGE, S.; KARL, U.; HOLTMANN, T.; ZUNDEL, T. (1999): Machbarkeitsstudie zur Entwicklung eines Emissionsprojektionsmodells auf der Grundlage des CORINAIR-Ansatzes. http://www-iip.wiwi.uni-karlsruhe.de/~voc/Projekte/Projektionen/deutsch/hauptteil_de.pdf (03.12.01) Karlsruhe.
- RICHARDSON, M.L. & BOWRON, J. (1985): The fate of pharmaceuticals in the aquatic environment. *J Pharm Pharmacol*, 37, 1 -12.

- RIED, A. (1992): Analytik von Schwermetallen und EDTA im Abwasser und deren Verhalten während der kommunalen Abwasserreinigung. Marburg/ Lahn, Diss. Als Manuskript gedruckt.
- RIMKUS, G. (1999): Polycyclic musk fragrances in the aquatic environment. *Toxicology Letters*, 111, 37 - 56.
- RIWA (Verein der Flusswasserwerke) (2000): Fluss Nachrichten Der RIWA auf dem Weg ins neue Millenium Amsterdam.
- ROBAKOWSKI, H. (2000): Arzneimittelrückstände und endokrin wirkende Stoffe in der aquatischen Umwelt. *Literaturrecherche*. Karlsruhe.
- RÖMBKE, J.; KNACKER, TH. & STAHLSCMITT-ALLNER, P. (1996): Umweltprobleme durch Arzneimittel -Literaturstudie. UBA -FB 96-060 Berlin.
- RÖNNEFAHRT, I.; KOSCHORRECK, J.; KOLOSSA-GEHRING, M. (2002): Arzneimittel in der Umwelt. Teil 2: Rechtliche Aspekte und Bewertungskonzepte. *Mitteilungen der GDCh-Fachgruppe Umweltchemie und Ökotoxikologie*, 8, 4, 6 - 9.
- ROSENWINKEL, K.-H. & HIPPEN, A. (1997): Branchenbezogene Inventare zu Stickstoff- und Phosphoremissionen in die Gewässer. *Forschungsbericht 202 06 235*, Umweltforschungsplan BMU Berlin.
- ROTE LISTE: Arzneimittelverzeichnis des Bundesverbandes der pharmazeutischen Industrie (BPI).
- ROTT, U. & HAUG, P. (1999): Gewässergüte und Selbstreinigung der Gewässer. Aus: Görner, K. & Hübner, K. (Hrsg.): *Hütte; Umweltschutztechnik*. Berlin, Heidelberg, New York (Springer) G1 - G36.
- RUHRVERBAND, Arbeitsgemeinschaft der Wasserwerke an der Ruhr (Hrsg.) (AWWR) (1996): *Ruhrwassergüte 1995*. Essen.
- RUHRVERBAND, Arbeitsgemeinschaft der Wasserwerke an der Ruhr (Hrsg.) (AWWR) (1997): *Ruhrwassergüte 1996*. Essen.
- RUHRVERBAND, Arbeitsgemeinschaft der Wasserwerke an der Ruhr (Hrsg.) (AWWR) (1998): *Ruhrwassergüte 1997*. Essen.
- RUHRVERBAND, Arbeitsgemeinschaft der Wasserwerke an der Ruhr (Hrsg.) (AWWR) (1999): *Ruhrwassergüte 1998*. Essen.
- RUHRVERBAND, Arbeitsgemeinschaft der Wasserwerke an der Ruhr (Hrsg.) (AWWR) (2000): *Ruhrwassergüte 1999*. Essen.
- RUHRVERBAND, Arbeitsgemeinschaft der Wasserwerke an der Ruhr (Hrsg.) (AWWR) (2001): *Ruhrwassergüte 2000*. Essen.
- SACHER, F.; LOCHOW, E.; BETHMANN, D. & BRAUCH, H.-J. (1998): Vorkommen von Arzneimittelwirkstoffen in Oberflächengewässern. *Vom Wasser*, 90, 233 - 243.
- SACHS, L. (1984): *Angewandte Statistik. Anwendung statistischer Methoden*. Berlin, Heidelberg, New York (Springer).
- SATTELBERGER, R. (2001): *Einsatz von Pflanzenschutzmitteln und Biozid-Produkten im Nicht - Land- und Forstwirtschaftlichen Bereich*. Wien.

- SCHÄFER, M. (1999): Regionalisierte Stoffstrombilanzen in städtischen Einzugsgebieten. Möglichkeiten, Probleme und Schlußfolgerungen. Karlsruhe. Diss. Als Manuskript gedruckt.
- SCHARF, S.; GANS, O. & SATTELBERGER, R. (2002): Arzneimittelwirkstoffe im Zu- und Ablauf von Kläranlagen. Wien.
- SCHERINGER, M.; MATHES, K.; WEIDEMANN, G.; WINTER, G. (1998): Für einen Paradigmenwechsel bei der Bewertung ökologischer Risiken durch Chemikalien im Rahmen der staatlichen Chemikalienregulierung. *Z. angew. Umweltforschung*, 11, 227 - 233.
- SCHEYTT, T.; HEBERER, T. & STAN, H.-J. (2000): Vorkommen und Verhalten von Arzneimittelwirkstoffen im Grundwasser. Aus: Weigert, B.; Steinberg, Chr. & Brüggemann, R. (Hrsg.): *Chemische Stressfaktoren in aquatischen Systemen*. Symposium am 13. und 14 April 2000 in Berlin. (=Schriftenreihe Wasserforschung 6) 13-21.
- SCHILLING, W.; BAUWENS, W.; BORGHARDT, D.; KREBS, P.; RAUCH, W. & VANROLLEGEHM, P. (2000): Relation Between Urban Wastewater Management Needs and Receiving Water Objectives. Aus: Dochain, D.; Vanrolleghem, P. & Henze, M. (Hrsg.): *Integrated wastewater management, European concerted action project, Reprot 1995 - 98. COST Action 682*. Brussels. 36 - 41.
- SCHINDELIN, A. J. (1998): Photochemischer Abbau anthropogener organischer Substanzen im Wasser mittels simulierter und natürlicher solarer Strahlung. Karlsruhe, Diss. Als Manuskript gedruckt.
- SCHMOLL, O.: Nährstoffeinträge aus kommunalen Kläranlagen in die Flussgebiete Deutschlands: Notwendigkeiten und Möglichkeiten ihrer weiteren Verminderung. Diplomarbeit, Technische Universität Berlin, Institut für technischen Umweltschutz. Als Manuskript gedruckt.
- SCHNOOR, J. L. (Hrsg.) (1992): *Fate of pesticides and chemicals in the environment*. (Wiley).
- SCHNOOR, J. L. (1996): *Environmental modelling. Fate and transport of pollutants in water, air and soil*. New York (John Wiley & Sons).
- SCHOWANEK, D; WEBB, S. (2001): Examples of exposure assessment simulation for pharmaceuticals in river basins with the GREAT-ER 1.0 system. *Proceedings KVIV Seminar 'Pharmaceuticals in the Environment' March 9, 2000, Brussels*.
http://www.great-er.org/files/Schowaneck_pharma_paper2000.PDF. Brüssel.
- SCHRÖDER, A. & MATTHIES, M. (2002): Ammonium in Fließgewässern des Saale-Einzugsgebietes - Vergleich von Messwerten und Modellrechnungen in GREAT-ER. *UWSF-Z Umweltchem Ökotox*, 14, 1, 37 - 44.
- SCHRÖDER, F.R.; SCHULZE, C. & MATTHIES, M. (2002): Concentration of LAS and Boron in the Itter. Comparison of measured data with results obtained by simulation with the GREAT-ER software. *Environmental Science and Pollution Research*, 9, 2, 130 - 135.
- SCHRÖDER, H. F. (1997): Biochemisch schwer abbaubare organische Stoffe in Abwässern und Oberflächenwässern. - Vorkommen, Bedeutung und Elimination - Aachen, Habil.-Schr. Als Manuskript gedruckt.

- SCHUHKRAFT, S. (1996): Zustandserfassung und ökologische Bewertung von Fließgewässern mit Hilfe eines Geoinformationssystems am Beispiel der Hache (Niedersachsen). Bremen, Diss. Bremer Beiträge zur Geographie und Raumplanung 33. Als Manuskript gedruckt.
- SCHULZE, C. (2001): Modelling and Evaluating the Aquatic Fate of Detergents. Osnabrück, Diss, auch Beiträge des Institutes für Umweltsystemforschung Nr.21. http://elib.ub.uni-osnabrueck.de/publications/diss/E-Diss124_thesis.pdf.
- SCHULZE, C.; MATTHIES, M.; TRAPP, S. & SCHRÖDER, R. (1999): Georeferenced fate modelling of LAS in the Itter stream. Chemosphere, 39, 11, 1833 - 1852.
- SCHULZE, C. & MATTHIES, M. (2001): Georeferenced aquatic fate simulation of cleaning agent and detergent ingredients in the river Rur catchment (Germany). Sci Tot Environ, 280, 1-3, 55 - 77.
- SCHWABE, U. & PAFFRATH, D. (1994): Arzneimittelverordnungsreport '94. Stuttgart/Jena (Gustav Fischer).
- SCHWARTZ, S. (2000): Quality Assurance of Exposure Models for Environmental Risk Assessment of Substances. Osnabrück, Diss. http://elib.ub.uni-osnabrueck.de/publications/diss/E-Diss46_finaldiss.pdf
- SCHWARTZ, S.; BERDING, V.; MATTHIES, M. (1999): Umweltexpositionsabschätzung des polycyclischen Moschus-Duftstoffes HHCB. Umweltmed Forsch Prax, 4, 1, 7 - 11.
- SCHWARZENBACH, R. P., GSCHWEND, P. M. & IMBODEN, D. M. (2003): Environmental Organic Chemistry. Second Edition. Hoboken (John Wiley & Sons).
- SEEL, P. (1998): Arzneimittel in Gewässern - neue Umweltchemikalien. Aus: Hessische Landesanstalt für Umwelt (Hrsg.): Arzneimittel in Gewässern. Risiko für Mensch, Tier und Umwelt? Wiesbaden. (=Umweltplanung, Arbeits- und Umweltschutz 254/98) 1-9.
- SEEL, P.; KNEPPER, T. P.; GABRIEL, S.; WEBER, A.; HABERER, K. (1996): Kläranlagen als Haupteintragspfad für Pflanzenschutzmittel in ein Fließgewässer - Bilanzierung der Einträge. Vom Wasser, 86, 247-262.
- SIMONICH S. L., BEGLEY W. M., DEBAERE G., ECKHOFF, S. M. (2000): Trace Analysis of Fragrance Materials in Wastewater and Treated Wastewater. Environmental Science & Technology, 34, 6, 959 - 965.
- SIMONICH, S.L.; FEDERLE, T.W.; ECKHOFF, W.S.; ROTTIERS, A.; WEBB, S.; SABALIUNAS, D. & DE WOLF, W. (2002): Removal of Fragrance Materials during U.S. and European Wastewater Treatment. Environmental Science & Technology, 36., 13, 2839 - 2847.
- SIMONS, D.B. & ALBERTSON, N.L. (1960): Uniform water conveyance channels in alluvial materials. ASCE, 86.
- SKARK, C. (1999): Nichtlandwirtschaftlicher Pflanzenschutzmittel-Einsatz und Gewässerbelastungen. Aus: Umweltbundesamt (Hrsg.): Pestizideinträge in Gewässer - Modellierung und Messung. Beiträge der Tagung des Umweltbundesamtes am 12. und 13. Januar 1999 in Berlin. (=UBA Texte 85/99) 47 - 60.

- SONTHEIMER, H. & VÖLKER, E. (1987): Charakterisierung von Abwassereinleitungen aus Sicht der Trinkwasserversorgung. Abschlußbericht zum Forschungsvorhaben 02-WT 101 Karlsruhe (ZfGW-Verlag GmbH). (= Veröffentlichungen des Bereichs und des Lehrstuhls für Wasserchemie und der DVGW-Forschungsstelle am Engler-Bunte-Institut der Universität Karlsruhe.)
- SOUTHWORTH, G.R. (1979): The Role of Volatilization in Removing Polycyclic Aromatic Hydrocarbons from Aquatic Environments. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 21, 507 - 514.
- STANNERS, D. & BOURDEAU, P. (Editors) (2001): Europe's environment: The Dobris Assessment - An overview. <http://reports.eea.eu.int/92-826-5409-5/en/page001new.html>.
- STEBER, J. (2000): Umweltverträglichkeit der Tenside in Wasch-, Spül- und Reinigungsmitteln. Düsseldorf.
- STEBER, J. (2000): Gewässerbelastungen durch waschaktive Substanzen. Aus: Guderian, R. & Gunkel, G. (Hrsg.): *Handbuch der Umweltveränderungen und Ökotoxikologie*, Bd. 3. Aquatische Systeme B Biogene Belastungsfaktoren - Organische Stoffeinträge - Verhalten von Xenobiotika Berlin, Heidelberg, New York (Springer)
- STUA LIPPSTADT (2001): Gewässergüterbericht 2000 des StUA Lippstadt. mit den Ergebnissen von 1996 bis 1999. Lippstadt.
- STAATLICHES UMWELTAMT MÜNSTER (Hrsg.) (1999): Pflanzenschutzmittel in Kläranlagen und Fließgewässern des zentralen Münsterlandes. Diuronmeßprogramm 1997 / 1998. Münster.
- STAATLICHES UMWELTAMT MÜNSTER (Hrsg.) (2000): Pflanzenschutzmittel in Kläranlagen und Fließgewässern des zentralen Münsterlandes. Diuronmeßprogramm 1999 Münster.
- STAATLICHES UMWELTAMT MÜNSTER (Hrsg.) (1997): Gewässerschutz im Münsterland, Pflanzenschutzmittel in Gewässern - Istzustand und Lösungsansätze-. Band 2. Münster.
- STUMPF, M.; TERNES, T.A.; HABERER, K.; SEEL, P. & BAUMANN, W. (1996): Nachweis von Arzneimittelrückständen in Kläranlagen und Fließgewässern. *Vom Wasser*, 86, 291 - 303.
- SVENSON, A.; LENNART, K. & BJORNDAL, H. (1989): Aqueous photolysis of the iron(III) complexes of NTA, EDTA and DTPA. zitiert in WHO 2002. *Chemosphere*, 18, 9/10, 1805 - 1808.
- TER SCHURE, A.: Describing the Flows of Synthetic Musks and Brominated Flame Retardants in the Environment: A New Ecotoxicological Problem?
- TERNES, T. (2001): Pharmaceuticals and Metabolites as Contaminants of the Aquatic Environment. Aus: Daughton, C.G. & Jones-Lepp, T.L. (Hrsg.): *Pharmaceuticals and personal care products in the environment. Scientific and regulatory issues*. Washington (American Chemicals Society). (=ACS Symposium Series. 791) 39 - 54.
- TERNES, T. (1998): Arzneimittelrückstände in Gewässern und Kläranlagen. Aus: Hessische Landesanstalt für Umwelt (Hrsg.): *Arzneimittel in Gewässern. Risiko für Mensch, Tier und Umwelt? Wiesbaden*. (=Umweltplanung, Arbeits- und Umweltschutz 254/98) 21-27.

- TERNES, T. (2000): Abbau und Verhalten von Pharmaka in aquatischen Systemen. Aus: Weigert, B.; Steinberg, Chr. & Brüggemann, R. (Hrsg.): Chemische Stressfaktoren in aquatischen Systemen. Symposium am 13. und 14. April 2000 in Berlin. (=Schriftenreihe Wasserforschung 6) 23-33.
- THIEL, A.; BUDERUS, J. & BROGGIATO, H. G. (2000): Die untere Ruhr. Ein staureguliertes Fließgewässer auf dem Weg zur ökologischen Durchgängigkeit. Aus: MURL und LUA NRW (Hrsg.): Gewässergütebericht 2000. 30 Jahre biologische Gewässerüberwachung in Nordrhein-Westfalen. Essen. 107 - 115.
- THORNTON, I. (2001): Pollutants in Urban Waste Water and Sewage Sludge. Final Report http://europa.eu.int/comm/environment/sludge/sludge_pollutants.pdf (12.02.02) Luxembourg.
- TITTIZER, T. & KREBS, F. (Hrsg.) (1996): Ökosystemforschung, Der Rhein und seine Auen - eine Bilanz. Berlin Heidelberg (Springer).
- TRAPP, S. & MATTHIES, M. (1997): Chemodynamics and Environmental Modelling. An Introduction. Berlin, Heidelberg, New York (Springer).
- UMWELTBUNDESAMT (UBA) (2001): Daten zur Umwelt. Der Zustand der Umwelt in Deutschland 2000. Berlin.
- UMWELTBUNDESAMT (UBA) (2000): Ergebnisprotokoll zum 14. EDTA-Fachgespräch "Verringerung der Gewässerbelastung durch EDTA" am 23. November 2000. Berlin.
- INSTITUT FÜR UMWELTTECHNIK UND MANAGEMENT AN DER UNIVERSITÄT WITTEN/HERDECKE GMBH (2001): German Notes on BAT for the production of Large Volume Solid Inorganic Chemicals, Natriumperborat. Endbericht. Berlin.
- UMWELTBUNDESAMT (UBA) (2002): Daten und Fakten, Wasser - Schutz und Vorsorge. [http://www.umweltbundesamt.de/wasser/themen/oberflächengewässer](http://www.umweltbundesamt.de/wasser/themen/oberflaechengewasser) (25.02.03) Berlin.
- UMWELTBUNDESAMT (UBA) (Hrsg.) (1999): Pestizideinträge in Gewässer - Modellierung und Messung. Beiträge der Tagung des Umweltbundesamtes am 12. und 13. Januar 1999 in Berlin. (= UBA Texte 85/99)
- USDHHS (1998): Guidance for Industry -Environmental Assessment of Human Drug and Biologics Applications. <http://www.fda.gov/cder/guidance/1730fnl.pdf>.
- USF (2002): GREAT-ER Homepage am Institut für Umweltsystemforschung der Universität Osnabrück. <http://www.usf.uni-osnabrueck.de/projects/GREAT-ER>.
- VAN DE PLASSCHE, E.J. & BALK, F. (1997): Environmental risk assessment of the polycyclic musks AHTN and HHCB according to the EU-TGD. RIVM Report no. 601 503 008.
- VERDONCK, F.; BOEIJE, G.; SCHOWANEK, G.; VANROELLEGHEM, P. (1999): Geo-referenced regional exposure assessment tool for European rivers (GREAT-ER): a case study for the Rupel basin. Proceedings of the 13th Forum for Applied Biotechnology, 225-228, Gent, Belgien.
- VERRO, R.; CALLIERA, M.; MAFFIOLI, G. (2002): GIS-Based System for Surface Water Risk Assessment of Agricultural Chemicals. 1. Methodological Approach. Environmental Science & Technology, 36, 7, 1532 - 1538.

- VERSTAPPEN, G.G.C. (1999): Sources, inputs and concentrations of diuron in the Maas. Aus: Umweltbundesamt (Hrsg.): Pestizideinträge in Gewässer - Modellierung und Messung. Beiträge der Tagung des Umweltbundesamtes am 12. und 13. Januar 1999 in Berlin. (=UBA Texte 85/99) 39 - 40.
- VETSNER, R. (1997): Dokumentation des Betriebes des Schreiber-Klärwerkes des Marktes Babenhausen. (Bearbeitungszeit Februar 1997 bis November 1997). http://www.bauv.unibw-muenchen.de/institute/inst6.3/inst6_3.htm (05.03.03).
- WAGNER, J.-O. (2001): Spatial Aspects of Chemical Exposure Assessment: A Tool for River Networks http://elib.ub.uni-osnabrueck.de/publications/diss/E-Diss154_thesis.pdf (10.12.01) Osnabrück, Diss. Als Manuskript gedruckt.
- WAGNER, J.-O. & KOORMANN, F. (1999): GREAT-ER 1.0 Technical Manual. <http://www.great-er.org/files/techmanual.pdf>. Brüssel.
- WEIGERT, B.; STEINBERG, CHR. & BRÜGGEMANN, R. (Hrsg.) (2000): Chemische Stressfaktoren in aquatischen Systemen. Symposium am 13. und 14 April 2000 in Berlin. (= Schriftenreihe Wasserforschung 6)
- WORLD HEALTH ORGANIZATION (WHO) (2002): Guidelines for drinking water quality. http://www.who.int/water_sanitation_health/GDWQ/Chemicals/chemaspects.html (18.12.2002).
- WINKLER, M.; KOPF, G.; HAUPTVOGEL, C. & NEU, T. (1998): Fate of artificial musk fragrances associated with suspended particulate matter (SPM) from the River Elbe (Germany) in comparison to other contaminants. zitiert in Balk & Ford (1999) Chemosphere, 1998, 37, 1139 - 1156.
- WOLF, K. & GILBERT, P. (1992): EDTA - Ethylenediaminetetraacetic acid. Aus: De Oude, N.-T. (Hrsg.): The Handbook of Environmental Chemistry. Vol. 3 F: Detergents. Berlin, Heidelberg (Springer).
- ZELLNER, A. & KALBFUS, W. (1997): Belastung bayerischer Gewässer durch Nonylphe-nole. Aus: Bayerisches Landesamt für Wasserwirtschaft (Hrsg.): Stoffe mit endokriner Wirkung im Wasser. München (Oldenbourg). (=Münchener Beiträge zur Abwasser-, Fischerei-, und Flussbiologie 50) 55 - 64.
- ZIEGLER, D. H. (2001): Untersuchungen zur nachhaltigen Wirkung der Uferfiltration im Wasserkreislauf Berlins. http://edocs.tu-berlin.de/diss/2001/ziegler_doerte.pdf (19.06.02) Berlin, Diss. Als Manuskript gedruckt.
- ZOK, S. (1998): Stellen Arzneimittel in Gewässern ein Problem für Mensch und Umwelt dar? Aus: Hessische Landesanstalt für Umwelt (Hrsg.): Arzneimittel in Gewässern. Risiko für Mensch, Tier und Umwelt? Wiesbaden. (=Umweltplanung, Arbeits- und Umweltschutz 254/98) 17-19.
- ZWIENER, C.; GREMM, T.J. & FRIMMEL, F.H. (2001): Pharmaceutical Residues in the Aquatic Environment and their Significance for Drinking Water Production. Aus: Kümmerer, Klaus (Hrsg.): Pharmaceuticals in the Environment. Sources, Fate, Effects and Risks. Berlin, Heidelberg (Springer). 81 - 89.

