

# Arzneimittel in Oberflächengewässern

## Modellierung von $17\alpha$ -Ethinylestradiol und jodhaltigen Röntgenkontrastmitteln in den Einzugsgebieten Ruhr und Main

Institut für Umweltsystemforschung  
Fachbereich Mathematik/Informatik  
Universität Osnabrück



Dissertation  
zur Erlangung des Grades eines  
Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

**Nils Kehrein**  
Diplom-Systemwissenschaftler

Dezember 2014



# Zusammenfassung

Die Europäische Wasserrahmenrichtlinie schuf einen rechtlichen Rahmen, der die Mitgliedsstaaten zum Schutz der Wasserressourcen verpflichtete. Das Ziel ist das Erreichen eines guten ökologischen und chemischen Zustandes der europäischen Gewässer. Ein besonderes Augenmerk fiel in jüngerer Zeit auf die Rolle von Arzneimitteln als unerwünschte Chemikalien in der Umwelt. Arzneimittelwirkstoffe und ihre Rückstände konnten in vielen europäischen Gewässern nachgewiesen werden. Über die Auswirkung einer chronischen Exposition von Wasserorganismen auf Arzneimittelwirkstoffen ist nur wenig bekannt.

Das künstliche Östrogen  $17\alpha$ -Ethinylestradiol (EE2) sorgt für Kontroversen, da es zur Aufnahme in die Liste der prioritären Stoffe der Wasserrahmenrichtlinie vorgeschlagen wurde. Der dazugehörige vorgeschlagene Grenzwert für Oberflächengewässer beträgt  $35 \text{ pg L}^{-1}$  als Jahresdurchschnitts-Umweltqualitätsnorm (JD-UQN). Einerseits gibt es Zweifel, ob der Grenzwert eingehalten werden kann und andererseits ist die Analytik bisher nicht in der Lage, EE2-Konzentrationen in dieser Größenordnung verlässlich messen zu können. Da keine Messwerte zur Gewässerbelastung durch EE2 existieren, hatte meine Arbeit das Ziel, den Einfluss der Abflussvarianz auf die EE2-Konzentration im Wasser zu untersuchen und zu prüfen, ob die Einhaltung des Grenzwerts möglich ist. Der Eintrag und Verbleib von EE2 wurde mittels des räumlich expliziten Modellsystems GREAT-ER in den deutschen Einzugsgebieten Ruhr und Main modelliert. Die damit berechneten EE2-Frachten im Gewässer wurden benutzt, um an ausgewählten Messstellen eine Simulation der Variabilität der EE2-Konzentrationen zu ermöglichen. Dazu wurde die Abflussvariabilität an den Messstellen anhand von langjährigen Pegel Datenreihen geschätzt. Die Ergebnisse zeigen, dass insbesondere in den Hauptläufen der Flüsse mit deutlichen Überschreitungen der JD-UQN in den Monaten von Mai bis Oktober zu rechnen ist. Mittels Monte Carlo-Simulation wurde das Risiko quantifiziert, wie häufig die JD-UQN im Jahresmittel überschritten würde. Für die Messstellen im Hauptlauf des Mains und im Unterlauf der Ruhr wurde ermittelt, dass dort mit hoher Sicherheit die JD-UQN nicht eingehalten werden kann. Auch an Messstellen, die im Jahresmittel den Grenzwert nicht überschritten, konnten häufige Überschreitungen des Grenzwerts in den Sommermonaten beobachtet werden. Die Zeiträume waren dabei lang genug, um relevant für chronische Effekte auf Wasserorganismen zu sein. Die durch

die Oberflächengewässerverordnung vorgegebene Überwachung der JD-UQN erscheint daher für EE2 nicht sinnvoll.

In Deutschland werden große Mengen von jodhaltigen Röntgenkontrastmitteln (JRKM) verbraucht (rund 370 Tonnen in 2009), die unverändert und in gesamter Menge über das kommunale Abwasser in Oberflächengewässer gelangten. JRKM sind nach Stand der Forschung toxikologisch unbedenklich, stellen aber aufgrund der teilweise hohen Konzentrationen im Bereich von  $\mu\text{g L}^{-1}$  eine Gefahr für die Trinkwasserversorgung dar. Trotz der hohen Verbrauchsmenge war bisher wenig über Emissionsmuster und Verbrauch von JRKM bekannt. Ziel der Arbeit war es daher, Informationen über den Verbrauch in medizinischen Einrichtungen zu sammeln und ein geeignetes Modell zu identifizieren, mit dem der Eintrag von JRKM in die Umwelt modelliert werden kann. Zu diesem Zweck wurden Modellansätze aus der Literatur als auch ein selbstentwickelter Ansatz im Modellsystem GREAT-ER implementiert und in den Einzugsgebieten Main und Ruhr simuliert. Die Ergebnisse zeigen, dass die Anzahl der Computertomographen als Proxygrößen zur räumlichen Aufteilung von JRKM-Emissionen verwendet werden kann. Rund zwei Drittel der jährlichen in Deutschland verbrauchten JRKM entfallen dabei nach eigenen Abschätzungen auf Krankenhäuser. Außerdem wurde gezeigt, dass der Nachweis von JRKM mittels Stichprobenmessungen in Gewässern und Kläranlagen in vielen Fällen keine belastbaren Aussagen liefert, da der Eintrag von wenig genutzten JRKM stark ereignisgetrieben ist. Darüber hinaus konnten regionale Unterschiede in den Verbrauchsmengen identifiziert werden, die vermutlich auf lokal vorherrschende Präferenzen für einzelne JRKM zurück zu führen sind.

# Abstract

The European Water Framework Directive committed its member states to protect the common water resources. The goal of the framework is the achievement of a good ecological and chemical status of European water bodies. Recently, the impact of pharmaceuticals came into focus, as these chemicals are considered environmental pollutants. Active pharmaceutical ingredients and their metabolites are frequently detected in many European surface waters and little is known about their effects on aquatic organism due to chronic exposure.

The artificial estrogen 17 $\alpha$ -ethinyl estradiol (EE2) sparked a controversy when it was proposed as an addition to the list of priority substances of the Water Framework Directive. As a priority substance, the member states would be required to monitor the compliance of measured surface water concentrations with the proposed target value of 35  $pg L^{-1}$  as an annual average environmental quality standard (AA-EQS). It appears to be doubtful that the proposed target value can be met and furthermore, current analytical procedures are not capable of detecting EE2 at concentrations below 0,1  $ng L^{-1}$ . Since there are virtually no measured values of EE2 available, my thesis analyzed the influence of discharge variability on environmental concentrations. In addition, I tried to answer the question if compliance with the proposed AA-EQS is possible in German surface waters. Emission and fate of EE2 in the German watersheds Ruhr and Main were modeled with the spatially explicit model system GREAT-ER. The model provided mass flow rates of EE2 in the surface waters which were used to simulate concentration variability at selected monitoring points. This required the estimation of discharge variance with the help of time series of daily discharge values collected by gauging station. The results show that large exceedances of the proposed AA-EQS are highly likely between May and October, especially in the main streams. Monte Carlo simulations allowed the risk assessment on how often the AA-EQS would be exceeded in an annual average. It was determined that monitoring points in the Main and the lower reaches of the Ruhr have a high likelihood of failure to comply with the AA-EQS. In addition, monitoring points that do comply with the AA-EQS often show an exceedance of the target value during the summer months. The periods of exceedance are long enough to be relevant for chronic effects on aquatic organisms. It can be concluded that the established method to measure compliance with an AA-

EQS by averaging monthly measured concentrations, as defined by German regulation (Oberflächengewässerverordnung), does not suffice for EE2.

In Germany, iodinated X-ray contrast media (ICM) are consumed and emitted in large quantities with a yearly consumption of about 370 tons in 2009. ICM are emitted unaltered and without loss into surface waters by (treated) communal wastewater. As to current knowledge, the substances are toxicologically safe but may pose a risk to the drinking water supply because of sometimes large concentrations in the range of  $1 \mu\text{g L}^{-1}$  in tap water. Despite the large consumption rates, little is known about emission patterns and environmental fate of ICM. Therefore, the goal of my analysis was to collect information about the use of ICM in medical facilities and to identify a suitable model to simulate emissions and fate of the substances in the environment. For that purpose, different model approaches were compared in the German watersheds of Ruhr and Main with the help of the model system GREAT-ER. The results show that the spatial distribution of emissions correlates well with the number of available computer tomography scanners. Furthermore, my estimations reveal that about two thirds of the yearly consumption of ICM is used within hospitals. In addition, it was shown that ICM emissions cannot adequately be monitored in surface waters or sewage treatment plants by using random grab samples. Finally, regional divergences in consumption rates of ICM were identified which were attributed to local preferences in the use of selected contrast media.

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Zeitliche Dynamik von Ethinylestradiol-Konzentrationen</b>	<b>3</b>
2.1	Einleitung . . . . .	3
2.2	Daten und Methoden . . . . .	5
2.2.1	Georeferenzierte Simulationsmethodik . . . . .	5
2.2.2	Substanzeigenschaften und –verbrauch . . . . .	8
2.2.3	Messwerte und Messstellen . . . . .	9
2.2.4	Simulation . . . . .	11
2.2.5	Schätzung der Abflussvarianz . . . . .	12
2.2.6	Monte Carlo-Simulation . . . . .	14
2.3	Ergebnisse und Diskussion . . . . .	16
2.3.1	Schätzung der Abflussvarianz . . . . .	16
2.3.2	Simulationsergebnisse . . . . .	18
2.3.3	Konzentrationsvarianz . . . . .	19
2.3.4	Monte Carlo-Simulation . . . . .	24
2.4	Schlussfolgerungen . . . . .	28
<b>3</b>	<b>Modellierung von jodhaltigen Röntgenkontrastmitteln</b>	<b>31</b>
3.1	Einleitung . . . . .	31
3.2	Daten und Methoden . . . . .	33
3.2.1	Georeferenzierter Simulationsmethodik . . . . .	33
3.2.2	Substanzeigenschaften . . . . .	33
3.2.3	Vorkommen in der Umwelt . . . . .	36
3.2.4	Verbrauch und Emissionsmuster . . . . .	39
3.2.5	Modellierungsansatz . . . . .	43
3.2.6	Standorte und Anzahl von Computertomographen . . . . .	45
3.2.7	Simulation und Szenarien . . . . .	48
3.2.8	Vergleichsmetriken . . . . .	51
3.2.9	Häufigkeit der Anwendung . . . . .	54
3.3	Ergebnisse und Diskussion . . . . .	56

3.3.1	Häufigkeit der Anwendung . . . . .	56
3.3.2	Iomeprol . . . . .	58
3.3.3	Amidotrizoesäure . . . . .	62
3.3.4	Iopromid . . . . .	69
3.3.5	Iohexol . . . . .	73
3.3.6	Iopamidol . . . . .	75
3.3.7	Diskussion der Emissionsannahmen . . . . .	79
3.4	Schlussfolgerungen . . . . .	81
<b>4</b>	<b>Fazit</b>	<b>83</b>
	<b>Literatur</b>	<b>84</b>
	<b>Anhang</b>	<b>95</b>
A1	Pegeleigenschaften . . . . .	95
A2	Lage der Messstellen . . . . .	96
A3	Verbrauch von jodhaltigen Röntgenkontrastmitteln in Deutschland . . . . .	98
A4	Grundlagen der JRKM-Massenbilanz . . . . .	99
A5	Anzahl der Computertomographen in Deutschland . . . . .	102
A6	Anzahl der Computertomographen in deutschen Krankenhäusern . . . . .	103
A7	Simulationsparameter für Röntgenkontrastmittel . . . . .	104
	<b>Erklärung</b>	<b>105</b>

# Abbildungsverzeichnis

Abb. 2.1	Simulation von Eintragspfaden und Verlustprozessen im Gewässer durch den Modellkerns des Modellsystems GREAT-ER. . . . .	6
Abb. 2.2	Geografische Lage der modellierten Einzugsgebiete Main und Ruhr.	7
Abb. 2.3	Strukturformel von $17\alpha$ -Ethinylestradiol. . . . .	8
Abb. 2.4	Überblicksmessstellen und zugeordnete Pegel im Einzugsgebiet Main; die Liniendicke der Gewässersegmente stellt den Abfluss dar. . . .	10
Abb. 2.5	Überblicksmessstellen und zugeordnete Pegel im Einzugsgebiet Ruhr; die Liniendicke der Gewässersegmente stellt den Abfluss dar. . . .	10
Abb. 2.6	Gegenüberstellung der Verteilungsfunktionen der beobachteten Abflüsse und einer aus den Tageswerten abgeleiteten Lognormal-Verteilung für den Pegel Frankfurt am Main (Osthafen) im Monat Juli (basierend auf Messwerten von 1970 bis 2006). . . . .	16
Abb. 2.7	Gegenüberstellung von langjährigen gemessenen Abflussdaten des Pegels Frankfurt am Main (Osthafen) mit dem abgeleiteten Konfidenzintervall zum Konfidenzniveau 90% (grauer Bereich). Dargestellt werden Niedrigwasser (NQ), mittleres Niedrigwasser (MNQ), Mittelwasser (MQ), mittleres Hochwasser (MHQ) und Hochwasser (HQ) aus dem Messzeitraum 1966 bis 2005. Ableitung des Konfidenzintervalls aus Messwerten von 1970 bis 2006. . . . .	17
Abb. 2.8	Konzentrationsverlauf der simulierten EE2-Konzentrationen im Einzugsgebiet Main von der Quelle der Fränkischen Rezat, über Rednitz/Regnitz zur Mündung des Mains in den Rhein im Vergleich zur vorgeschlagenen Jahresdurchschnitts-Umweltqualitätsnorm (JD-UQN) von $35 \text{ pg } L^{-1}$ . . . . .	19
Abb. 2.9	Simulierte durchschnittliche EE2-Konzentration (PEC) relativ zur vorgeschlagenen Jahresdurchschnitts-Umweltqualitätsnorm (JD-UQN) von $35 \text{ pg } L^{-1}$ im Einzugsgebiet Main. . . . .	20
Abb. 2.10	Simulierte durchschnittliche EE2-Konzentration (PEC) relativ zur vorgeschlagenen Jahresdurchschnitts-Umweltqualitätsnorm (JD-UQN) von $35 \text{ pg } L^{-1}$ im Einzugsgebiet Ruhr. . . . .	20

Abb. 2.11	Verlauf der simulierten EE2-Konzentrationen (PEC) an ausgewählten Pegeln im Einzugsgebiet Main über das Jahr; Antennen geben das Konfidenzintervall zum Konfidenzniveau 90% wieder; Darstellung der vorgeschlagenen Jahresdurchschnitts-Umweltqualitätsnorm (JD-UQN) von $35 \text{ pg L}^{-1}$ . . . . .	22
Abb. 2.12	Verlauf der simulierten EE2-Konzentrationen (PEC) an ausgewählten Pegeln im Einzugsgebiet Ruhr über das Jahr; Antennen geben das Konfidenzintervall zum Konfidenzniveau 90% wieder; Darstellung der vorgeschlagenen Jahresdurchschnitts-Umweltqualitätsnorm (JD-UQN) von $35 \text{ pg L}^{-1}$ . . . . .	23
Abb. 2.13	Box-Whisker-Plot der durch Monte Carlo-Simulation ermittelten Jahresdurchschnitts-Belastung (JD-PEC) an ausgewählten Pegel in den Einzugsgebieten Ruhr und Main, abhängig vom Korrelationskoeffizienten der Abflüsse von aufeinanderfolgenden Monaten; Antennen geben Minimum und Maximum, die Boxen die Lage vom zweiten und dritten Quartil an; die vorgeschlagene Jahresdurchschnitts-Umweltqualitätsnorm von $35 \text{ pg L}^{-1}$ ist rot gekennzeichnet. . . . .	25
Abb. 2.14	Durch Monte Carlo-Simulation ermittelte Häufigkeit des Ereignisses, dass die Jahresdurchschnitts-Belastung (JD-PEC) größer ausfällt als die vorgeschlagene Jahresdurchschnitts-Umweltqualitätsnorm (JD-UQN) von $35 \text{ pg L}^{-1}$ abhängig vom Korrelationskoeffizienten der Abflüsse von aufeinanderfolgenden Monaten. . . . .	26
Abb. 3.1	Grundstruktur ionischer und nicht-ionischer jodhaltiger Röntgenkontrastmittel (nach Sprehe & Geißen (2000)). . . . .	34
Abb. 3.2	Standort von Krankenhäusern und Messstellen ausgesuchter Röntgenkontrastmittel in den Einzugsgebieten Main und Ruhr; die Liniendicke der Gewässersegmente stellt den Abfluss dar. . . . .	38
Abb. 3.3	Massenbilanz der in Deutschland verwendeten JRKM nach Verbrauchs- und Emissionsort. . . . .	42
Abb. 3.4	Durch Behördenabfrage ermittelte Standorte von Computertomographen im Einzugsgebiet des Mains. . . . .	46
Abb. 3.5	Abhängigkeit der lokalen CT-Ausstattung von der Versorgung mit stationären Krankenhausbetten im Einzugsgebiet Main im Vergleich zum Bundesdurchschnitt (Daten in Anhang A6). . . . .	48
Abb. 3.6	Zwei qualitativ gleichwertige Datenreihen von fiktiven Modellen, die von der Nash-Sutcliffe-Efficiency abgelehnt bzw. akzeptiert werden. . . . .	52

Abb. 3.7	Vergleich von simulierten Konzentrationen (PEC) und Messwerten (MEC) für ausgewählte Iomeprol-Szenarien im Einzugsgebiet der Ruhr. . . . .	61
Abb. 3.8	Vorzeichenbehaftete Fehlerfaktoren an ausgewählten Messpunkten zur Validierung des externen Iomeprol-Eintrags im Einzugsgebiet der Ruhr. . . . .	61
Abb. 3.9	Vergleich von simulierten Konzentrationen (PEC) und Messwerten (MEC) für ausgewählte Amidotrizoesäure-Szenarien im Einzugsgebiet der Ruhr. . . . .	64
Abb. 3.10	Vorzeichenbehaftete Fehlerfaktoren an ausgewählten Messpunkten zur Validierung des externen Iomeprol-Eintrags im Einzugsgebiet der Ruhr. . . . .	64
Abb. 3.11	Vergleich von simulierten Konzentrationen (PEC) und Messwerten (MEC) für ausgewählte Amidotrizoesäure-Szenarien im Einzugsgebiet des Mains. . . . .	67
Abb. 3.12	Vergleich von simulierten Konzentrationen (PEC) und Messwerten (MEC) für ausgewählte Iopromid-Szenarien im Einzugsgebiet der Ruhr. . . . .	71
Abb. 3.13	Vergleich von simulierten Konzentrationen (PEC) und Messwerten (MEC) für ausgewählte Iohexol-Szenarien im Einzugsgebiet der Ruhr. . . . .	74
Abb. 3.14	Vergleich von simulierten Konzentrationen (PEC) und Messwerten (MEC) für ausgewählte Iopamidol-Szenarien im Einzugsgebiet der Ruhr. . . . .	77
Abb. A1	Lage und Bezeichnung der Röntgenkontrastmittel-Messstellen im Einzugsgebiet Ruhr. . . . .	96
Abb. A2	Lage und Bezeichnung der Röntgenkontrastmittel-Messstellen im Einzugsgebiet Main. . . . .	97
Abb. A3	Aufteilung der in Krankenhäusern und Praxen verbrauchten Röntgenkontrastmittel und zugehörige Parameter. . . . .	100

# Tabellenverzeichnis

Tab. 2.1	Substanzeigenschaften von $17\alpha$ -Ethinylestradiol . . . . .	8
Tab. 2.2	Zuordnung der Überblicksmessstellen zu Pegeln im Einzugsgebiet Main mit Distanz zwischen den ermittelten Punkten. . . . .	11
Tab. 2.3	Zuordnung der Überblicksmessstellen zu Pegeln im Einzugsgebiet Ruhr mit Distanz zwischen den ermittelten Punkten. . . . .	11
Tab. 2.4	Parameterwerte zur Simulation des Eintrags von Ethinylestradiol in GREAT-ER. . . . .	12
Tab. 3.1	Liste der meist-verwendeten JRKM in Deutschland im Jahr 2009; angegeben sind zudem die zugehörigen CAS-Nummern, ob es sich um eine ionische oder nicht-ionische Verbindung handelt und eine Auswahl der gängigen Handelsnamen. . . . .	35
Tab. 3.2	Anzahl Computertomographie-Untersuchungen in Deutschland im Jahr 2009 in ambulanter und stationärer Behandlung (BARMER, 2011). . . . .	39
Tab. 3.3	Anzahl der ambulanten und stationären Untersuchungen nach Röntgenverfahren, die zum Teil RKM verwenden, Angaben für Deutschland im Jahr 2003 (EC, 2008). . . . .	41
Tab. 3.4	Durchschnittliche Wartezeit in Tagen zwischen Eintragsereignissen abhängig von Kontrastmittel und Kläranlagengröße, sortiert nach jährlicher Verbrauchsmenge der Kontrastmittel. . . . .	57
Tab. 3.5	Messstelle ohne Einfluss von Krankenhaus-Emissionen mit aggregierter Anzahl angeschlossener Einwohner (EW) oberhalb der Messstelle. . . . .	57
Tab. 3.6	Übereinstimmung von simulierten Konzentrationen und Messwerten anhand von Vergleichsmetriken für Iomeprol im Einzugsgebiet der Ruhr; die jeweils drei besten Szenarien laut NSE und KFF sind farblich markiert. . . . .	59

Tab. 3.7	Übereinstimmung von simulierten Konzentrationen und Messwerten anhand von Vergleichsmetriken für Iomeprol im Einzugsgebiet der Ruhr; die jeweils drei besten Szenarien laut NSE und KFF sind farblich markiert. . . . .	62
Tab. 3.8	Übereinstimmung von simulierten Konzentrationen und Messwerten anhand von Vergleichsmetriken für Amidotrizoesäure im Einzugsgebiet des Mains; die jeweils drei besten Szenarien laut NSE und KFF sind farblich markiert. . . . .	66
Tab. 3.9	Übereinstimmung von simulierten Konzentrationen und Messwerten anhand von Vergleichsmetriken für Iopromid im Einzugsgebiet der Ruhr ohne die Messpunkte R238, R240, R252 und Nachrodt; die jeweils drei besten Szenarien laut NSE und KFF sind farblich markiert. . . . .	70
Tab. 3.10	Übereinstimmung von simulierten Konzentrationen und Messwerten anhand von Vergleichsmetriken für Iohexol im Einzugsgebiet der Ruhr; die jeweils besten Szenarien laut NSE und KFF sind farblich markiert. . . . .	74
Tab. 3.11	Übereinstimmung von simulierten Konzentrationen und Messwerten anhand von Vergleichsmetriken für Iopamidol im Einzugsgebiet der Ruhr; die jeweils drei besten Szenarien laut NSE und KFF sind farblich markiert. . . . .	76
Tab. 3.12	Verbräuche, Messwerte und Stichprobenumfang der fünf meistverbrauchten JRKM in Deutschland, jeweils absolut und in Relation zu Iomeprol. Messwerte in der Ruhr am Messpunkt Mühlheim-Kahlenberg. . . . .	80
Tab. A1	Übersicht der Pegeleigenschaften, Länge der verfügbaren Tageswertzeitreihen und Distanz zur nächstgelegenen Überblicksmessstelle. . . . .	95
Tab. A2	Historische Entwicklung der Verbräuche von jodhaltigen Röntgenkontrastmitteln in Deutschland. . . . .	98
Tab. A3	Anzahl der Röntgenuntersuchungen in Deutschland im Jahr 2003 (EC, 2008). . . . .	99
Tab. A4	Anteil der Untersuchungen mit Einsatz von Röntgenkontrastmitteln nach Untersuchungsverfahren. . . . .	99
Tab. A5	Parameter zur Aufteilung von JRKM-Einträgen in Krankenhäusern (KH) und Praxen (PR) auf den Ausscheidungsort. . . . .	101

Tab. A6	Historische Entwicklung der Anzahl der Computertomographen in Deutschland. . . . .	102
Tab. A7	Ausstattung bzw. Versorgung mit Computertomographen im Bundesdurchschnitt und im Einzugsgebiet Main in Abhängigkeit von der Anzahl der stationären Krankenhausbetten; der Stichprobenumfang ( $n$ ) gibt Anzahl Krankenhäuser pro Größenklasse an; die Stichprobe im Einzugsgebiet Main wurde pro Kläranlage aggregiert.	103

# Glossar

Abkürzung	Bedeutung
ArcGIS	Name des professionellen GIS der Firma ESRI
CT	Computertomograph(en)
E2	Estradiol
EE2	Ethinylestradiol
EW	Einwohner
GIS	Geoinformationssystem
HQ	(Höchstes gemessenes) Hochwasser
JRKM	Jodhaltige(s) Röntgenkontrastmittel
JD-PEC	Jahresdurchschnitts-Predicted Environmental Concentration
JD-UQN	Jahresdurchschnitts-Umweltqualitätsnorm
KFF	Kumulierter Fehlerfaktor
KH	Krankenhaus
MEC	Measured Environmental Concentration
MHQ	Mittleres Hochwasser
MNQ	Mittleres Niedrigwasser
MQ	Mittelwasser
NQ	(Kleinstes gemessenes) Niedrigwasser
NSE	Nash-Sutcliffe-Efficiency
OGewV	Oberflächengewässerverordnung
PBIAS	Percent Bias
PEC	Predicted Environmental Concentration
PR	Praxis (eines niedergelassenen Arztes)
RKM	Röntgenkontrastmittel
TrinkwV	Trinkwasserverordnung
WRRL	(Europäische) Wasserrahmenrichtlinie



# 1 Einleitung

Wasser ist von essentieller Bedeutung für den Menschen und seine Umwelt. Ohne Zugang zu Wasser ist keine Landwirtschaft, Tierhaltung, Fischfang, industrielle Tätigkeit oder dauerhafte Besiedlung möglich. Nur ein geringer Teil von circa drei Prozent des auf der Erde verfügbaren Wassers liegt als Süßwasser vor. Und nur ein kleiner Teil davon ist dem Menschen als Trinkwasser zugänglich. Der Zugang zu sauberem Wasser wird als so wichtig erachtet, dass er 2010 von der Vollversammlung der Vereinten Nationen als Menschenrecht anerkannt wurde (UN, 2010). Trotz deutlicher Fortschritte in der Verbesserung der Lebensumstände in Entwicklungsländern besitzen rund elf Prozent der Weltbevölkerung noch immer keinen Zugang zu einer ausreichenden Trinkwasserquelle (UN, 2012). Die Bedeutung von Wasser als Ressource wurde auch in Europa erkannt und ist in der Europäischen Wasserrahmenrichtlinie (EC, 2000) festgeschrieben:

„Wasser ist keine übliche Handelsware, sondern ein ererbtes Gut, das geschützt, verteidigt und entsprechend behandelt werden muss.“ (Vorwort Abs. 1)

Die Wasserrahmenrichtlinie schuf einen rechtlichen Rahmen, der die europäischen Staaten den Schutz der gemeinsamen Wasserressourcen auferlegte. Das Ziel der Richtlinie ist es, einen guten ökologischen und chemischen Zustand der europäischen Gewässer zu erreichen. Zu diesem Zweck werden die Mitgliedsstaaten unter anderem zur Überwachung der Gewässergüte verpflichtet. Sie bekamen die Aufgabe, eine Verschlechterung des Gewässerzustands zu verhindern und die gesetzten Qualitätsziele einzuhalten. Zur Erreichung eines guten chemischen Zustands darf laut Richtlinie „kein Schadstoff in einer höheren Konzentration als den Umweltqualitätsnormen vorkommen“ (Artikel 2 Abs. 24). Die betreffenden Qualitätsnormen sind in der Liste der prioritären Schadstoffe der Wasserrahmenrichtlinie definiert, die eine Reihe von Substanzen wie zum Beispiel Schwermetalle, Industriechemikalien und Pestizide enthält.

Die Überwachung des chemischen Gewässerzustands erfordert eine sorgfältige Planung des zugehörigen Monitoringprogramms. So kann z.B. eine unzureichende zeitliche Auflösung der Probenahme unter Umständen die Schwankung der Gewässerbelastung nicht erfassen und zu einer fehlerhaften Beurteilung des Zustands führen (Ort *et al.*, 2010). Aufgrund der mit Monitoring verbundenen Kosten ist außerdem eine dauerhafte

und flächendeckende Erfassung des Gewässerzustands in europäischen Oberflächengewässern ausgeschlossen. Die Risikobewertung und Analyse der Gewässerbelastung kann aber durch den Einsatz von räumlich expliziten Expositionsmodellen unterstützt werden, die eine Vorhersage der zu erwartenden Gewässerbelastung erlauben (Keller, 2006; Feijtel *et al.*, 1998; Anderson *et al.*, 2004).

In den letzten 15 Jahren ist das Augenmerk verstärkt auf human- und veterinärmedizinische Arzneimittelwirkstoffe als sogenannte *emerging pollutants* gefallen, da viele Wirkstoffe in Gewässern und Grundwasser nachgewiesen werden konnten (Loos *et al.*, 2009; Kolpin *et al.*, 2002; Hughes *et al.*, 2012) und dort ungewünschte Effekte hervorrufen können. Neben den Wirkstoffen selbst können auch die im Körper oder durch die Abwasserbehandlung gebildeten Wirkstoffmetaboliten ein Problem darstellen, da ihre toxikologische Relevanz zumeist unbekannt ist (la Farré *et al.*, 2008; Celiz *et al.*, 2009). Es ist außerdem wenig bekannt über chronische Effekte auf Wasserorganismen durch Arzneimittelexposition oder die kombinierte Wirkung von Wirkstoffmischungen, wie sie in Oberflächengewässern anzutreffen sind (la Farré *et al.*, 2008). Der wichtigste Emissionspfad von humanmedizinischen Arzneimittelwirkstoffen und ihrer Metaboliten in die Gewässer stellt dabei das kommunale Abwasser dar.

Meine Arbeit besteht aus zwei Teilen, die sich beide dem Eintrag von Arzneimitteln in die Umwelt widmen und diesen analysieren. Im ersten Teil untersuche ich das künstliche Östrogen  $17\alpha$ -Ethinylestradiol und leite Aussagen über die mögliche Einhaltung einer vorgeschlagenen Umweltqualitätsnorm ab. Der zweite Teil betrachtet die Gruppe der jodhaltigen Röntgenkontrastmittel, die in großen Mengen in deutsche Oberflächengewässer eingetragen werden. Zu diesem Zweck vergleiche ich unterschiedliche Modelle zur räumlichen Darstellung von Röntgenkontrastmittel-Emissionen und ziehe Schlussfolgerungen zum Verbleib der Substanzen in Kläranlagen und Gewässern.

# 2 Zeitliche Dynamik von Ethinylestradiol-Konzentrationen

## 2.1 Einleitung

Das künstliche Östrogen 17 $\alpha$ -Ethinylestradiol (EE2) wird ausschließlich in der Humanmedizin eingesetzt und dort hauptsächlich in der Empfängnisverhütung als Bestandteil der sogenannten Antibabypille verwendet. In Organismen wird eine östrogene Wirkung durch Aktivierung der Östrogenrezeptoren hervorgerufen. Dies kann sowohl durch natürliche Östrogene wie z.B. Estron und Estradiol geschehen als auch durch künstliche Östrogene wie z.B. Ethinylestradiol. Neben den Östrogenen besitzen auch verschiedene Industriechemikalien, z.B. Bisphenol A, eine östrogene Wirkung. Endokrin wirkende Substanzen können sich in ihrer Wirkung und Wirksamkeit auf die Rezeptoren unterscheiden. So zeichnet sich EE2 insbesondere durch seine deutlich höhere östrogene Wirksamkeit im Vergleich zu natürlichen Östrogenen aus (Anderson *et al.*, 2012). EE2 gelangt mit den menschlichen Ausscheidungen über das geklärte Abwasser in die Oberflächengewässer, wo es nur sehr langsam abgebaut wird und negative Effekte auf die Entwicklung und Reproduktion von Wasserorganismen, insbesondere Fischen, auslösen kann. In ökotoxikologischen Studien lag die Wirkungsschwelle (No Observed Effect Concentration) für chronische Effekte bei Fischen zum Teil unterhalb einer Konzentration von 1 EE2 ng L<sup>-1</sup> (Parrott & Blunt, 2005; Wenzel *et al.*, 2001). Akute Effekte waren allerdings erst bei sehr hohen Konzentrationen zu beobachten, die im Normalfall in der Umwelt nicht vorkommen.

Für eine kontroverse Diskussion hat die geplante Aufnahme von EE2 in die Liste der prioritären Stoffe der Europäischen Wasserrahmenrichtlinie gesorgt, da der Vorschlag eine Jahresdurchschnitts-Umweltqualitätsnorm (JD-UQN) für Süßwasser von 35 pg L<sup>-1</sup> vorsieht (EC, 2011a). Der vorgeschlagene Grenzwert stellt eine Herausforderung dar, da die Analytik bisher nicht in der Lage ist, die Wasserbelastung durch EE2 in der erforderlichen Größenordnung zu quantifizieren. Aktuelle Verfahren haben Nachweisgrenzen von 0,1 ng L<sup>-1</sup> (EPA, 2007; Tomsikova *et al.*, 2012), die aber zur Überwachung der vorgeschlagenen Grenzwerte nicht ausreichen; ein Absenken der Bestimmungsgrenze der

gegenwärtigen Methoden auf wenige  $pg L^{-1}$  wird als extrem schwierig bis unmöglich beschrieben (EC, 2012). Niedrigere Nachweisgrenzen sind zurzeit nur mit Hilfe von so genannten Bioassays erreichbar (Buchinger *et al.*, 2013). Diese können eine östrogen- Gesamtwirkung quantifizieren, ermöglichen aber keine Aufschlüsselung auf einzelne Substanzen. An einzelnen Messpunkten in deutschen Oberflächengewässern wurden EE2-Konzentrationen von bis zu  $38 ng L^{-1}$  nachgewiesen (UBA, 2011), was den vorgeschlagenen Grenzwert um Faktor 1.000 überschreitet. Darüber hinaus wurde in einer Studie Deutschland neben den Niederlanden, Tschechien und Rumänien als eines der europäischen Länder identifiziert, in dessen Fließgewässern mit einer EE2-Belastung deutlich oberhalb des vorgeschlagenen Grenzwerts zu rechnen ist (Johnson *et al.*, 2013).

Die Aufnahme von EE2 in die Liste der prioritären Stoffe der Wasserrahmenrichtlinie würde die Mitgliedsstaaten verpflichten, die Einhaltung der Jahresdurchschnitts-Umweltqualitätsnorm anhand von Messkampagnen zu überprüfen. Die deutsche Oberflächengewässerverordnung definiert in Anlagen 8 und 9, wie viele Messwerte pro Jahr erhoben und wie diese mit dem JD-UQN verglichen werden müssen, um eine Einhaltung des Grenzwerts prüfen zu können. Für prioritäre Stoffe sind 12 Proben pro Messpunkt vorgeschrieben, die im monatlichen Abstand gesammelt und zu einem Jahresmittelwert aggregiert werden. Liegt die ermittelte durchschnittliche Belastung unterhalb des JD-UQN, so gilt der Grenzwert als eingehalten. Diese Vorgehensweise ist problematisch, da eine Überschreitung des JD-UQN in einem Zeitraum von mehreren Monaten unter Umständen nicht vom Mittelwert wiedergegeben wird, aber für chronische Effekte bei Wasserorganismen bereits von Relevanz sein kann (Parrott & Blunt, 2005; Wenzel *et al.*, 2001; Soares *et al.*, 2009). Durch den geringen Abbau von EE2 im Gewässer ist die Verdünnung der Einträge ein wichtiger Faktor bei der Ermittlung der Gewässerbelastung. In den Sommermonaten sind im Allgemeinen in deutschen Gewässern deutlich niedrigere Abflüsse anzutreffen, was zu einer schlechteren Verdünnung und zu höheren Konzentrationen führt.

In meiner Arbeit modelliere ich daher den Eintrag von EE2 in ausgewählte deutsche Oberflächengewässer, um eine Aussage über die Belastungssituation treffen zu können. Im Speziellen untersuche ich den Einfluss von jahreszeitlichen Schwankungen der Abflüsse auf die Konzentration und prüfe, ob die Vorgaben zur Überwachung des JD-UQN ausreichen, um chronische Effekte auf Wasserorganismen ausschließen zu können.

## 2.2 Daten und Methoden

### 2.2.1 Georeferenzierte Simulationsmethodik

#### GREAT-ER

Das Modellsystem Geo-referenced Exposure Assessment Tool for European Rivers, kurz GREAT-ER, wurde zur Abschätzung und Risikobewertung von Umweltkonzentrationen von Chemikalien entwickelt. Den Kern des Systems bildet ein Emissions- und Gewässermodell, welches die Eintragspfade und den Verbleib von Chemikalien in Oberflächengewässern abbildet (Feijtel *et al.*, 1998; Matthies *et al.*, 2001; Kehrein *et al.*, 2014). Das Modell wurde von mir benutzt, um die zu erwartenden Substanzfrachten an ausgewählten Messstellen zu berechnen.

Das Modellsystem verwendet einen räumlich expliziten Ansatz, um die Belastung durch Chemikalien in Oberflächengewässern zu simulieren. Ein Gewässernetz wird dazu mittels zweidimensionaler Geometrien dargestellt, die in Teilstücke von maximal zwei Kilometern Länge unterteilt werden. Die Teilstücke sind mit einer Reihe von Kenngrößen wie z.B. Länge, Fließgeschwindigkeit und Abfluss ausgestattet, die zur Modellierung benötigt werden. Das Modell erlaubt es, den Eintrag von Substanzen in das Gewässer durch Punkt- und Nicht-Punktquellen zu simulieren. Typische Punktquellen für Emissionen sind z.B. Kläranlagen, die ungereinigtes Abwasser von Haushalten und Industrie erhalten. Emissionsquellen sind im Modellsystem ebenfalls mit ihrer geografischen Lage und benötigten Kenngrößen ausgestattet. Die Immissionen werden im Gewässernetz flussabwärts transportiert und können unterwegs durch Abbau- oder Verlustprozesse und Verdünnung in ihrer Menge und Konzentration verändert werden. Das Modell berechnet für jeden Gewässerabschnitt sowohl eine Substanzfracht als auch eine Substanzkonzentration. Der allgemeine Aufbau des Modellkerns ist in Abbildung 2.1 dargestellt.

Die Modellgleichungen von GREAT-ER berechnen die Emission und Gewässerbelastung unter Annahme von Fließgleichgewicht und Massenerhaltung. Dieser Ansatz geht von einem über die Zeit praktisch konstanten Eintrag der zu simulierenden Substanzen aus. Die berechneten Frachten und Konzentrationen geben daher jeweils eine mittlere Belastung im Jahresdurchschnitt wieder. Des Weiteren bleibt die Masse im System während des Transports konstant, sofern sie nicht explizit durch Emissionen oder Verlustprozesse verändert wird. Eine Berücksichtigung von zeitlich variablen Eintragereignissen oder die dynamische Veränderung von Eingangsparametern ist ohne weiteres nicht möglich. Das Modell rechnet deterministisch bei gegebenen Eingangsparametern, kann aber durch Variation der Parameter zur Abschätzung der Belastungsvariabilität verwendet werden. Zu diesem Zweck können in einer Monte Carlo-Simulation die Eingangsparameter als stochastische Größen definiert werden, um z.B. die natürliche

Variabilität des Abflusses oder Unsicherheit des Eintrags von Chemikalien darzustellen. Die Monte Carlo-Simulation iteriert das deterministische Modell mit wechselnden Eingangsparametern, um eine Näherung für die unbekannte Verteilung der berechneten Konzentrationen zu erhalten. Zur Modellierung von Eintragspfaden und Verlustprozessen im Gewässer können spezialisierte Teilmodelle verwendet werden, die z.B. die Eliminierung der Substanzmenge während der Abwasserbehandlung in Kläranlagen beschreiben. Der Verbleib im Gewässer wird durch eine aggregierte Abbaurate erster Ordnung dargestellt, die nach Bedarf verschiedene Verlustprozesse in unterschiedlicher Komplexität berücksichtigt.

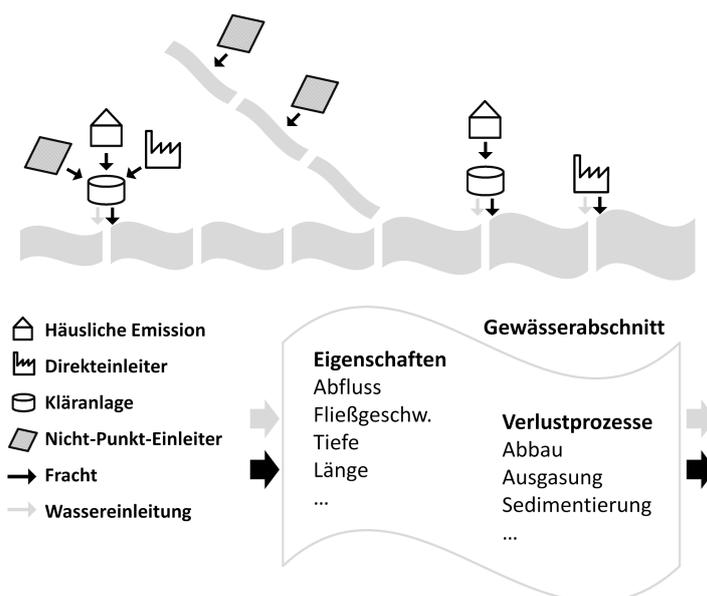


Abbildung 2.1: Simulation von Eintragspfaden und Verlustprozessen im Gewässer durch den Modellkern des Modellsystems GREAT-ER.

Die verwendete Version 4 des Modellsystems ist als eine Erweiterung des professionellen Geoinformationssystem ESRI ArcGIS<sup>1</sup> implementiert. Im Laufe dieser Arbeit wurde das Modell von mir um benötigte Modellgleichungen und Analysemöglichkeiten ergänzt, um die untersuchten Substanzen simulieren zu können.

## Einzugsgebiete

Für die Untersuchungen mittels GREAT-ER wurden die in Deutschland gelegenen Einzugsgebiete Main und Ruhr verwendet, da sie sehr unterschiedliche Charakteristika in Bezug auf z.B. Bevölkerungsdichte und Verdünnungsverhältnisse besitzen. Für das Modell wird das Gewässernetz des zu untersuchenden Einzugsgebiets anhand zweidimensionaler Geometrien dargestellt, die aus dem Digitalen Landschaftsmodell 1:250.000

<sup>1</sup>ESRI ArcGIS, <http://www.esri.com/software/arcgis>

(BKG, 2014) abgeleitet wurden. Neben den Oberflächengewässern enthalten die für GREAT-ER aufbereiteten Einzugsgebiete auch Informationen über Emissionsquellen und lokale Abwasserbehandlung durch Kläranlagen.



Abbildung 2.2: Geografische Lage der modellierten Einzugsgebiete Main und Ruhr.

Das Einzugsgebiet der Ruhr liegt in Nordrhein-Westfalen, umfasst  $4.500 \text{ km}^2$  und hat etwa 2,3 Millionen Einwohner. Die Ruhr besitzt an ihrer Mündung in den Rhein einen mittleren Durchfluss von circa  $79 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ . Der Unterlauf der Ruhr ist geprägt durch eine hohe Bevölkerungsdichte und hohe industrielle Aktivität. Die Gewässerqualität wurde seit den 1970ern durch regulatorische Maßnahmen stetig verbessert, so dass die Ruhr heute nur noch als mäßig belastet gilt. Trotz ihres urbanen Charakters stellt die Ruhr eine wichtige Trinkwasserquelle für den Ballungsraum Ruhrgebiet dar. Der Flusslauf wird durch eine Reihe von Stauseen künstlich reguliert.

Der Main ist mit einem mittleren Durchfluss von  $255 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$  an seiner Mündung bei Mainz einer der größten Nebenflüsse des Rheins. Sein Einzugsgebiet umfasst etwa  $27.300 \text{ km}^2$  und liegt zu großen Teilen in den Bundesländern Bayern und Hessen, grenzt aber auch an Baden-Württemberg und Thüringen an. Im Einzugsgebiet leben rund 7 Millionen Einwohner. Neben Ballungszentren, wie z.B. Frankfurt am Main und Nürnberg, hat das Einzugsgebiet des Mains eher einen ländlichen Charakter. Der Main besitzt im Hauptlauf einen hohen Abwasseranteil und ein eher schlechtes Verdünnungsverhältnis. Der Fluss befindet sich in einem mäßigen bis unbefriedigenden ökologischen Zustand und wird die Qualitätsziele laut Europäischer Wasserrahmenrichtlinie wahrscheinlich auch bis 2021 nicht erreichen (LfU, 2007, 2013).

Beide Einzugsgebiete besitzen einen sehr hohen Anschlussgrad der Bevölkerung an

kommunale Kläranlagen bzw. privat betriebene Kleinkläranlagen. Es kann daher ausgeschlossen werden, dass ein signifikanter Eintrag der modellierten Substanzen außerhalb der simulierten Kläranlagen stattfindet.

## 2.2.2 Substanzeigenschaften und –verbrauch

Das Östrogen 17 $\alpha$ -Ethinylestradiol (Tabelle 2.1, Abbildung 2.3) gelangt mit menschlichen Ausscheidungen über das Abwasser in die Oberflächengewässer. Die Substanz wird in Kläranlagen mit Belebtschlamm- oder Biofilmbehandlung im Allgemeinen gut eliminiert. Die beobachteten Eliminierungseffizienzen liegen dabei zumeist zwischen 60 und 100% (Onesios *et al.*, 2009). Bei oraler Einnahme wird EE2 im Körper nur unvollständig metabolisiert; im Durchschnitt werden 23% einer verabreichten Dosis als unveränderte Ausgangssubstanz und 17% als Glucuronide ausgeschieden (Johnson & Williams, 2004). Glucuronide werden zumeist noch in der Abwasserbehandlung in ihre Ausgangssubstanz transformiert, so dass circa 40% einer verabreichten EE2-Dosis unverändert in das Abwasser gelangen. Im Gewässer wird EE2 nur sehr langsam abgebaut und besitzt Halbwertszeiten von 10 bis 150 Tagen für relevante Abbauprozesse wie Hydrolyse, Photolyse oder Bioabbau (van Vlaardingen *et al.*, 2008; Young *et al.*, 2004; Williams *et al.*, 2001).

Tabelle 2.1: Substanzeigenschaften von 17 $\alpha$ -Ethinylestradiol

Eigenschaft	Wert	Referenz
CAS-Nummer	57-63-6	
Molekulargewicht [g mol <sup>-1</sup> ]	296,4	
Wasserlöslichkeit [mg l <sup>-1</sup> ]	19	Young <i>et al.</i> (2004)
log $K_{ow}$	3,67	Hansch <i>et al.</i> (1995)
Dampfdruck bei 20°C [Pa]	$1,5 \cdot 10^{-7}$	EPA (2008)

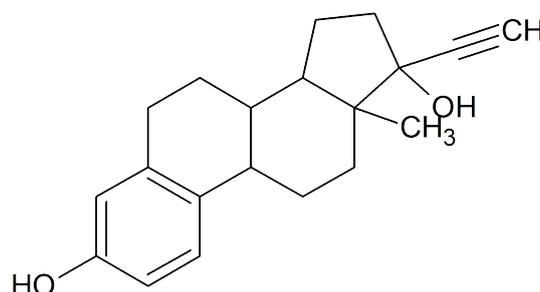


Abbildung 2.3: Strukturformel von 17 $\alpha$ -Ethinylestradiol.

Im Jahr 2009 wurden in Europa 262 kg EE2 verbraucht, wovon 51 kg auf Deutschland entfielen (EC, 2011a; Hannah *et al.*, 2009). Dies entspricht einer durchschnittlichen Ver-

brauchsrate in Deutschland von 1.700  $ng$  pro Einwohner und Tag (bei 82 Mio. Einwohnern) welche sich im europäischen Durchschnitt von 1.000 bis 2.000  $ng$  pro Einwohner und Tag bewegt (Hannah *et al.*, 2009). Messungen im Zulauf von europäischen Kläranlagen haben EE2-Konzentrationen und -frachten ermittelt, welche die Größenordnung der durchschnittlichen Verbrauchsrate bestätigen (Andersen *et al.*, 2003; Cargouët *et al.*, 2004; Baronti *et al.*, 2000).

EE2 wirkt in Organismen auf denselben Hormon-Rezeptor wie natürliche Östrogene, besitzt aber im Vergleich zu Estron und Estradiol eine um den Faktor 33 bis 66 bzw. 11 bis 27 erhöhte östrogene Wirkung in Fischen (Thorpe *et al.*, 2003). Akute Effekte auf Wasserorganismen werden in der Literatur erst bei EE2-Konzentrationen in der Größenordnung von 1  $mg L^{-1}$  beobachtet. Dagegen werden chronische Effekte bereits für Konzentrationen zwischen 160 bis 320  $pg L^{-1}$  beschrieben (Wenzel *et al.*, 2001; Parrott & Blunt, 2005; Soares *et al.*, 2009). Zum Nachweis von chronischen Effekten im  $ng L^{-1}$ -Bereich beträgt der Untersuchungszeitraum zumeist ein bis sechs Monate (Caldwell *et al.*, 2008). Negative Effekte auf die embryonale Entwicklung von Fischen können aber bereits innerhalb weniger Tage auftreten (Soares *et al.*, 2009).

### 2.2.3 Messwerte und Messstellen

Die Bestimmungsgrenzen der analytischen Methoden reichen bisher nicht aus, um die Ethinylestradiol-Konzentration in Fließgewässern außerhalb von Belastungsschwerpunkten quantifizieren zu können (EC, 2012). Es lagen daher keine Messwerte der Gewässerbelastung in den Einzugsgebieten Ruhr und Main vor. Durch die Aufnahme von Ethinylestradiol in die Liste der prioritären Stoffe der europäischen Wasserrahmenrichtlinie wären die deutschen Behörden verpflichtet, die Einhaltung der zugehörigen Umweltqualitätsnormen zu prüfen. Nach Anhang 5 der Wasserrahmenrichtlinie sind dazu an Messstellen der überblicksweisen Überwachung monatliche Stichproben vorgeschrieben. Im Einzugsgebiet des Mains existieren fünf und im Einzugsgebiet der Ruhr drei solcher Messstellen der überblicksweisen Überwachung für prioritäre Stoffe (Abbildung 2.4 und 2.5), die sehr wahrscheinlich auch für die Überwachung der Ethinylestradiol-Belastung verwendet werden würden.

Die jahreszeitliche Schwankung der Abflüsse hat einen starken Einfluss auf die im Gewässer anzutreffenden Substanzkonzentrationen. Um den Einfluss der Abflussvarianz analysieren zu können (vgl. Kapitel 2.2.5) sind langjährige Zeitreihen von täglichen Abflussmengen notwendig, die im Allgemeinen von Gewässerpegeln erfasst werden. Ich habe mich entschieden, die Konzentrationsvarianz an Pegeln mit möglichst geringem Abstand zu Überblicksmessstellen zu analysieren, um die Ergebnisse eines EE2-Monitorings nach Wasserrahmenrichtlinie simulieren zu können. Aus diesem Grund war

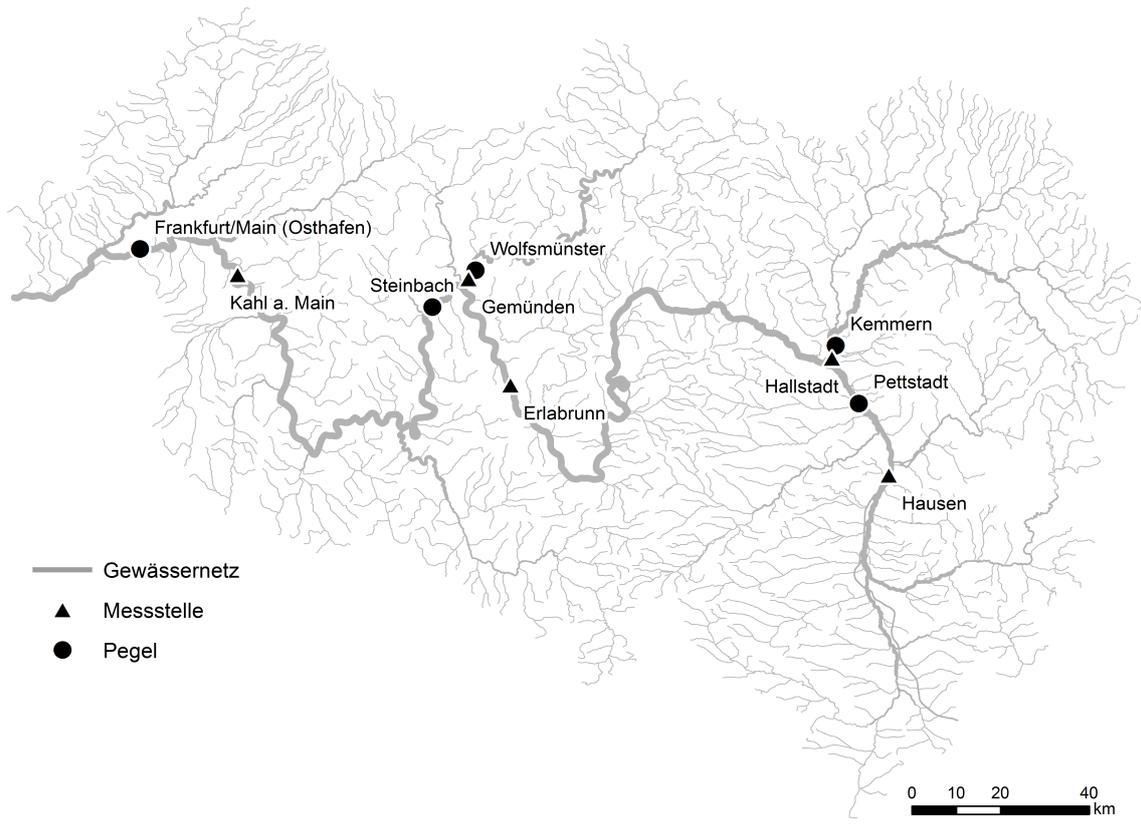


Abbildung 2.4: Überblicksmessstellen und zugeordnete Pegel im Einzugsgebiet Main; die Liniendicke der Gewässersegmente stellt den Abfluss dar.

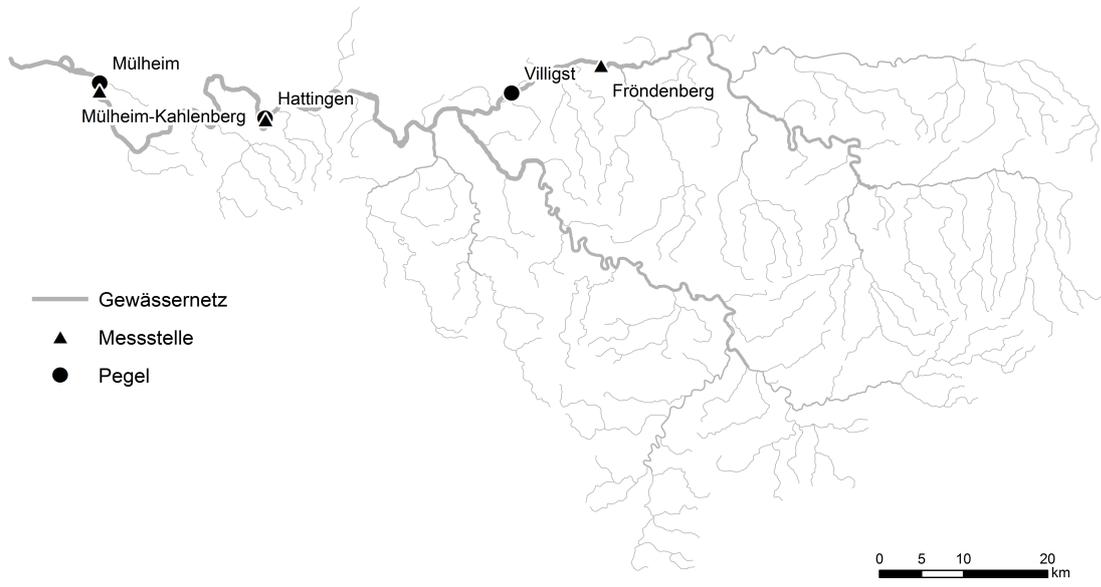


Abbildung 2.5: Überblicksmessstellen und zugeordnete Pegel im Einzugsgebiet Ruhr; die Liniendicke der Gewässersegmente stellt den Abfluss dar.

Tabelle 2.2: Zuordnung der Überblicksmessstellen zu Pegeln im Einzugsgebiet Main mit Distanz zwischen den ermittelten Punkten.

Messstelle	Gewässer	Pegel	Distanz [km]
Gemünden	Fränkische Saale	Wolfsmünster	4
Erlabrunn	Main	Steinbach	41
Hallstadt	Main	Kemmern	3
Kahl a. Main	Main	Frankfurt Osthafen	32
Hausen	Regnitz	Pettstadt	21

Tabelle 2.3: Zuordnung der Überblicksmessstellen zu Pegeln im Einzugsgebiet Ruhr mit Distanz zwischen den ermittelten Punkten.

Messstelle	Gewässer	Pegel	Distanz [km]
Frönenberg	Ruhr	Villigst	12
Hattingen	Ruhr	Hattingen	0
Mühlheim-Kahlenberg	Ruhr	Mühlheim	1

eine Zuordnung der Messstellen zu nahegelegenen Pegeln notwendig, die Daten für den überwachten Gewässerabschnitt zur Verfügung stellen (Tabelle 2.2 und 2.3). Tabelle A1 enthält eine Übersicht weiterer Pegeleigenschaften.

## 2.2.4 Simulation

Um die Gewässerbelastung in den ausgewählten Einzugsgebieten analysieren zu können, waren Informationen über den Eintrag von Ethinylestradiol in das Gewässer erforderlich. Da im Speziellen die Auswirkung der Abflussvarianz untersucht werden sollte, waren Daten zu den Substanzfrachten für jeden Gewässerabschnitt notwendig, um die Substanzkonzentrationen im Wasser berechnen zu können. Das räumlich explizite Expositionsmodell GREAT-ER wurde verwendet, um den Eintrag und Verbleib von Ethinylestradiol in den Untersuchungsgebieten modellieren zu können. Das Modell berechnet zwar auch selbst Substanzkonzentrationen im Gewässer, allerdings erlaubt der Modellansatz von GREAT-ER keine explizite Aufschlüsselung der Frachten und Konzentrationen auf einzelne Monate. Daher wurde das Modell nur zur Berechnung von Substanzfrachten verwendet, die anschließend in meiner Analyse weiterverwendet wurden. Die Frachten wurden mit dem deterministischen Modellmodus ohne Varianz der Eingangsparameter berechnet, da von einem gleichmäßigen Eintrag über das gesamte Jahr ausgegangen werden kann.

Die Simulation verwendete einen mittleren Pro-Kopf-Verbrauch von 1.700 *ng* EE2 pro Tag und Einwohner als bevölkerungsabhängige Eintragsmenge (vgl. Kapitel 2.2.2). Die Annahme eines mittleren Verbrauchs ist plausibel, da rund 17% der weiblichen

Bevölkerung Ethinylestradiol in Form von Verhütungsmitteln zu sich nehmen (Johnson & Williams, 2004) und daher von einem flächendeckenden Eintrag ausgegangen werden kann. Die eingenommene Substanzmenge wird zu circa 40% unverändert ausgeschieden und gelangt über das Abwasser in Kläranlagen und Oberflächengewässer. Die für die Simulation verwendeten Parameterwerte sind in Tabelle 2.4 dargestellt.

Trotz existierender Unsicherheiten und natürlicher Varianz wurden für die Eingangsparameter des GREAT-ER-Modells keine Verteilungen sondern feste Werte gewählt (Tabelle 2.4). GREAT-ER bietet mit seinem probabilistischen Modellmodus zwar auch die Möglichkeit die Abflussvarianz zu berücksichtigen, allerdings ist dabei keine Aufschlüsselung der Belastung auf einzelne Monate möglich. Des Weiteren ist keine Quantifizierung der Unsicherheiten der Eingangsparameter möglich. Die im deterministischen Modellmodus berechneten Frachten sind demnach als Jahresdurchschnittswerte zu interpretieren, da keine saisonalen Effekten oder anderen Unsicherheiten und Varianzen, sofern sie existieren, berücksichtigt wurden.

Die simulierten Konzentrationen können zur Bewertung relativ zu Zielwerten, wie z.B. der vorgeschlagenen JD-UQN, dargestellt werden. Der Quotient aus berechneter Konzentration und Zielwert wird gemeinhin als Risikokoeffizient bezeichnet. Nimmt der Koeffizient einen Wert größer eins an, so überschreiten die simulierten Konzentrationen den verwendeten Zielwert.

Tabelle 2.4: Parameterwerte zur Simulation des Eintrags von Ethinylestradiol in GREAT-ER.

Parameter	Wert	Referenz
Pro-Kopf-Verbrauch [ $kg/(a \cdot EW)$ ]	$6,2 \cdot 10^{-7}$	Hannah <i>et al.</i> (2009)
Exkretionsrate [%]	40	Johnson & Williams (2004)
Eliminierung in Kläranlagen [%]		
- Belebtschlamm/Biofilm	85	Johnson & Williams (2004)
- Andere	50	Onesios <i>et al.</i> (2009)
Abbau im Gewässer [1/h]	$1,7 \cdot 10^{-3}$	Jürgens <i>et al.</i> (2002)

## 2.2.5 Schätzung der Abflussvarianz

Der Abfluss in Oberflächengewässern ist eine stark variable Größe, die einen großen Einfluss auf die Konzentration von Chemikalien hat. Im hydrologischen Winter sind in Deutschland zumeist deutlich höhere Abflüsse als im Sommer zu beobachten, was zu einer besseren Verdünnung der Chemikalien im Gewässer und damit zu niedrigeren Konzentrationen führt. Umgekehrt können die vergleichsweise geringen Abflüsse im hydrologischen Sommer zu hohen Chemikalienkonzentrationen führen. Um die Veränderung des Abflusses an einem ausgewählten Standort im Laufe eines Jahres darstellen

und analysieren zu können, bedurfte es einer Formalisierung der Abflussdynamik. Es hat sich bewährt, die jährliche und monatliche Abflussdynamik mit Hilfe von Log-Normalverteilungen darzustellen, die Aussagen über mögliche Abflusssituationen und die Wahrscheinlichkeit ihres Auftretens erlauben (Ritzema, 1994; Bowers *et al.*, 2012).

Für jeden der ausgewählten Pegel wurden von mir zwölf Abfluss-Verteilungen ermittelt, welche die Abflussvarianz für jeden Monat des Kalenderjahres darstellten. Die Verteilungen wurden anhand von langjährigen täglichen Pegelzeitreihen parametrisiert, die dem Deutschen Gewässerkundlichen Jahrbuch (DGJ Rhein2, 2014; DGJ Rhein3, 2014) entnommen wurden. Für die Pegel im Einzugsgebiet des Mains lagen Zeitreihen von 1970 bis 2006 vor. Für einzelne Pegel lagen auch längere Zeitreihen vor, teilweise bis zum Jahr 2011, die aber von mir nicht verwendet wurden, um eine möglichst homogene Datengrundlage zu gewährleisten. Für die Pegel im Einzugsgebiet Ruhr lagen Zeitreihen unterschiedlicher Länge und Zeiträume vor. Eine Beschränkung auf eine gemeinsame Teilmenge erschien nicht sinnvoll, da dies die Datenbasis stark eingeschränkt hätte. Durch Kenntnis von Substanzfracht und Abfluss ließen sich aus diesen Informationen die zu erwartende Konzentration und ihre Varianz am ausgewählten Standort berechnen. Die Betrachtung von Abflüssen und Konzentrationen auf Monatsbasis erschien sinnvoll, da die Einhaltung der vorgeschlagenen Jahresdurchschnitts-Umweltqualitätsnorm von Ethinylestradiol nach Anlagen 8 und 9 der Oberflächengewässerverordnung (OGewV) anhand des Mittelwerts von zwölf monatlichen Stichproben überprüft wird. Mit Hilfe der ermittelten Verteilungen war es möglich, die Zusammensetzung der aggregierten Jahresdurchschnitts-Belastung nach OGewV nachzubilden.

Um die Dynamik und Varianz der Abflüsse an einem Gewässerpegel mathematisch modellieren zu können, wurden die Verteilungsparameter mittels langjähriger Zeitreihen geschätzt. Sei  $X$  eine Zufallsvariable, die den Abfluss an einem ausgewählten Pegel und Monat beschreiben soll und angenähert der logarithmischen Normalverteilung  $\mathcal{LN}(\mu; \sigma^2)$  unterliegt. Durch den Zusammenhang zwischen Normal- und logarithmischer Normalverteilungen gilt, dass eine Zufallsvariable  $Y$  normalverteilt ist, wenn sie definiert wird als  $Y = \ln X \sim N(\mu; \sigma^2)$ . Zur Schätzung der Lageparameter von  $X$  und  $Y$  wurden der empirische Mittelwert  $\hat{\mu}$  und die Stichprobenabweichung  $\hat{\sigma}$  der transformierten Abflüsse im Monat  $i$  verwendet (Thomopoulos, 2013):

$$\hat{\mu} = \frac{1}{n} \sum \ln Q \quad \text{und} \quad \hat{\sigma} = \sqrt{\frac{\sum (\ln Q - \hat{\mu})^2}{n - 1}}$$

mit den täglichen Abflusswerten  $Q$  und dem Stichprobenumfang  $n$ . Durch Logarithmieren wurde die Zeitreihe der Abflüsse in Ausprägungen der normalverteilten Zufallsvariable  $Y$  überführt, die der logarithmischen Normalverteilung  $X$  zugrunde liegt. Die Werte

$\hat{\mu}$  und  $\hat{\sigma}$  stellen den Erwartungswert und die Standardabweichung der Normalverteilung  $Y$  dar.

Aus Kenntnis der Lageparameter der  $X$  zugrunde liegenden Normalverteilung ließ sich das Konfidenzintervall der zugrunde liegenden logarithmischen Normalverteilungen bestimmen. Für Normalverteilungen gilt, dass 90% aller aus der Verteilung gezogenen Werte um maximal  $p = 1,645\sigma$  vom Erwartungswert  $\mu$  abweichen. Die Grenzen des Konfidenzintervalls  $X^5$ ,  $X^{95}$  zum Konfidenzniveau 90% der logarithmischen Normalverteilungen ließ sich demnach bestimmen mittels

$$X^5 = \exp(\mu - p) \quad \text{und} \quad X^{95} = \exp(\mu + p)$$

## 2.2.6 Monte Carlo-Simulation

Die angenäherten Verteilungen zur Darstellung der monatlichen Abflüsse können verwendet werden, um die Jahresdurchschnittsbelastung am Untersuchungsort nach OGe-wV zu simulieren. Sei  $PEC_i$  [ $kg/m^3$ ] die simulierte Konzentration (Predicted Environmental Concentration, PEC) und  $Q_i$  [ $m^3/s$ ] der Abfluss im Monat  $i$  an einem ausgewählten Standort, dann berechnet sich die gesuchte Jahresdurchschnitts-Belastung JD-PEC aus:

$$JD-PEC = \frac{1}{12} \sum_{i=1}^{12} PEC_i = \frac{m}{12} \sum_{i=1}^{12} \frac{1}{Q_i}$$

mit  $m$  [ $kg/s$ ] als der über das Jahr konstanten, simulierten Ethinylestradiol-Fracht im Gewässer. Für JD-PEC gibt es keinen geschlossenen Ausdruck, der eine weitere Analyse, wie z.B. die Ermittlung eines Konfidenzintervalls, ermöglichen würde. Aus diesem Grund wird das numerische Hilfsmittel der Monte Carlo-Simulation verwendet, um Aussagen über die resultierende Verteilung der Jahresdurchschnitts-Belastung tätigen zu können. Dazu werden JD-PEC und die  $Q_i$  als Zufallsvariablen aufgefasst und die Berechnung von JD-PEC unabhängig voneinander  $k$  mal iteriert. Die Ausprägungen von  $Q_i$  werden nur aus dem jeweiligen Konfidenzintervall zum Konfidenzniveau 90% gewählt; die logarithmischen Normalverteilungen werden demnach auf das entsprechende Konfidenzintervall gefaltet. Die Gesamtheit der Ausprägungen der Zufallsvariable JD-PEC stellen eine Näherung an die unbekannte Verteilung von JD-PEC dar (Fishman, 1996). Um belastbare Aussagen treffen zu können, muss die Anzahl der Iterationen  $k$  ausreichend groß gewählt werden. In dieser Analyse wurden alle Monte Carlo-Simulationen mit einem Wert von  $k = 10^6$  durchgeführt.

Durch die Einführung des Korrelationskoeffizienten  $\gamma \in [0; 1[$  mit  $Corr(Q_i; Q_{i+1}) = \gamma$  kann der Einfluss von längerfristig vorherrschenden hydrologischen Umständen dar-

gestellt werden. Bei einem Korrelationskoeffizienten von  $\gamma = 0$  werden die Abflüsse von aufeinander folgenden Monaten stochastisch unabhängig voneinander gewählt. Dies kann dazu führen, dass die pro Monat ermittelten Abflüsse über das Jahr unrealistisch stark schwanken. Bei einer Korrelation von  $\gamma > 0$  folgen die Abflüsse von aufeinander folgenden Monaten dem Trend des Vormonats. Dieser Mechanismus erscheint sinnvoll, um z.B. niederschlagsreiche oder niederschlagsarme Jahre darzustellen. Da dies einen stark vereinfachten Ansatz zur Berücksichtigung der hydrologischen Dynamik darstellt, werden die Monte Carlo-Simulationen mit unterschiedlichen Werten von  $\gamma \in [0; 1[$  wiederholt, um den Einfluss des Parameters auf die Ergebnisse abschätzen zu können.

Die mit Hilfe der Monte Carlo-Simulation ermittelten Jahres-Durchschnittsbelastungen JD-PEC können mit vorgeschlagenen Grenzwerten verglichen werden, um die zu erwartende Häufigkeit von Grenzwert-Überschreitungen abzuschätzen.

## 2.3 Ergebnisse und Diskussion

### 2.3.1 Schätzung der Abflussvarianz

Abbildung 2.6 stellt exemplarisch die aus einer langjährigen Datenreihe abgeleitete Verteilungsfunktion der Abflüsse für den Monat Juli am Pegel Frankfurt/Main (Osthafen) dar. Die aus der Zeitreihe parametrisierte logarithmische Normalverteilung weist eine gute Übereinstimmung mit der empirischen Verteilungsfunktion auf. Problematisch ist die Näherung bei extremen Niedrig- bzw. Hochwasser, da diese Werte nicht ausreichend durch die logarithmische Normalverteilung wiedergegeben werden können. Sehr kleine Abflüsse werden deutlich überschätzt und sehr hohe Abflüsse unterschätzt. Dies stellt aber für die weitergehende Analyse kein Problem dar, da diese Abflusssituationen für die betrachteten Pegel unterhalb des 5-Perzentils bzw. oberhalb des 95-Perzentils liegen und damit nicht vom Konfidenzintervall zum Konfidenzniveau 90% abgedeckt werden. Die restlichen Werte weichen zumeist um maximal 10% vom empirischen Wert ab.

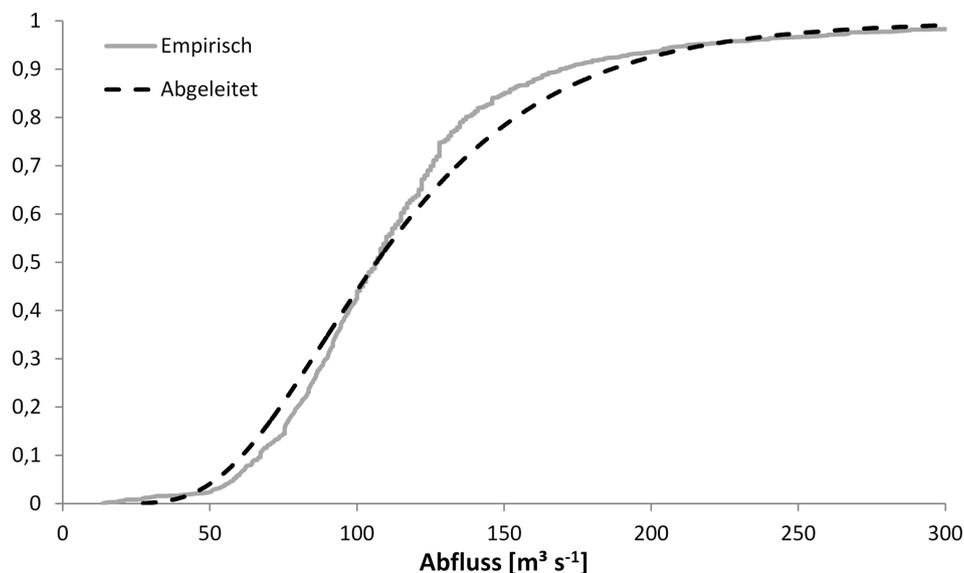


Abbildung 2.6: Gegenüberstellung der Verteilungsfunktionen der beobachteten Abflüsse und einer aus den Tageswerten abgeleiteten Lognormal-Verteilung für den Pegel Frankfurt am Main (Osthafen) im Monat Juli (basierend auf Messwerten von 1970 bis 2006).

Abbildung 2.7 stellt die langjährigen monatlichen Hauptwerte und die aus Zeitreihen abgeleiteten logarithmischen Normalverteilungen für jeden Monat am Pegel Frankfurt/Main (Osthafen) dar. Das für die Monte Carlo-Simulation benötigte Konfidenzintervall zum Konfidenzniveau 90% liefert für die ausgewählten Pegel (vgl. Kapitel 2.2.3) robuste Ergebnisse und bleibt zumeist in einem Wertebereich der durch mittleres Niedrigwasser (MNQ) bzw. mittleres Hochwasser (MHQ) aufgespannt wird. Die obere

Grenze des Konfidenzintervalls  $X^{95}$  überschreitet dabei im Allgemeinen nur für wenige Monate geringfügig die Werte für MHQ. Dagegen unterschreitet die untere Grenze  $X^5$  deutlich öfter den MNQ, bleibt aber in vielen Fällen für das gewählte Konfidenzniveau und die ausgewählten Pegel oberhalb des kleinsten gemessenen Niedrigwassers (NQ). Eine geringfügige Unterschreitung des NQ ist nur für die Pegel in der Ruhr zu beobachten, und auch dort nur für wenige Monate zwischen August und November. Dies ist auf die große Varianz der Abflüsse in der Zeitreihe für die betreffenden Pegel und Monate zurück zu führen, die durch Ereignisse mit sehr hohen Abflüssen zustande kommt. Aufgrund der Darstellung der Abflussverteilungen mittels logarithmischer Normalverteilungen führt eine höhere Varianz zu einer breiteren Verteilung und damit zum Auftreten von größeren, aber auch von deutlich kleineren Werten. Das Problem der zu großen Konfidenzintervalle ließe sich vermutlich zum einen durch Verwendung von längeren Zeitreihen als auch durch Verwendung anderer Verteilungen zur Annäherung beheben.

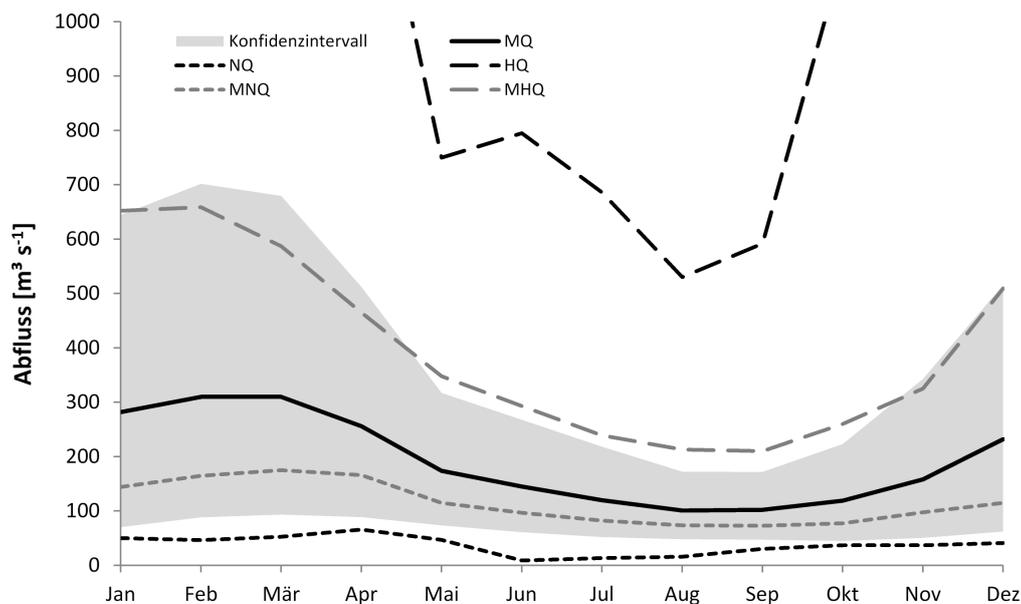


Abbildung 2.7: Gegenüberstellung von langjährigen gemessenen Abflussdaten des Pegels Frankfurt am Main (Osthafen) mit dem abgeleiteten Konfidenzintervall zum Konfidenzniveau 90% (grauer Bereich). Dargestellt werden Niedrigwasser (NQ), mittleres Niedrigwasser (MNQ), Mittelwasser (MQ), mittleres Hochwasser (MHQ) und Hochwasser (HQ) aus dem Messzeitraum 1966 bis 2005. Ableitung des Konfidenzintervalls aus Messwerten von 1970 bis 2006.

### 2.3.2 Simulationsergebnisse

Durch die Simulationsergebnisse von GREAT-ER können Gewässerabschnitte identifiziert werden, die im Durchschnitt eine hohe EE2-Konzentration aufweisen. Die deterministische Simulation berücksichtigt keine Varianz der Belastung aufgrund veränderter hydrologischer Bedingungen, sondern berechnet die Substanzkonzentration im Gewässer bei Mittelwasser (MQ) und stellt daher eine durchschnittliche Belastung über das Jahr dar. Für die Gewässerabschnitte mit einem Risikokoeffizienten (relativ zur JD-UQN) größer eins ist es wahrscheinlich, dass diese auch bei Berücksichtigung der Abflussvarianz die vorgeschlagene JD-UQN überschreiten.

Das Ergebnis der deterministischen Simulation beschreibt für den überwiegenden Teil des Einzugsgebiets Main eine Belastung unterhalb der JD-UQN von  $35 \text{ pg L}^{-1}$  (Abbildung 2.9). Starke Belastungen mit Überschreitung der JD-UQN sind im Jahresdurchschnitt in der Regnitz, der Nidda und im Unterlauf des Mains zu erwarten. Vereinzelt treten auch örtlich begrenzte Überschreitungen in kleinen Nebenläufen des Mains auf, die auf einem schlechten Verdünnungsverhältnis der eingeleiteten, gereinigten Abwässer beruhen. Bei dieser Art von Überschreitung kann nicht mit Sicherheit entschieden werden, ob diese wirklich existieren oder nur ein Artefakt der von GREAT-ER verwendeten Hydrologie-Parametrisierung darstellen. Großflächige Überschreitungen der JD-UQN auf langen Abschnitten des Gewässers sind dagegen unter den getroffenen Annahmen als sicher anzusehen.

Abbildung 2.8 stellt den Konzentrationsverlauf entlang der Fließstrecke von der Quelle der Fränkischen Rezat, über Rednitz/Regnitz bis zur Mündung des Mains dar. Die Konzentration wird während der Fließstrecke durch Abbau im Gewässer, Emissionen von Kläranlagen und Zusammenfluss mit anderen Fließgewässern verändert. Das Profil lässt erkennen, dass die Fränkische Rezat und die Regnitz Belastungen von bis zu  $50 \text{ pg L}^{-1}$  aufweisen (Abbildung 2.8). Der Hauptlauf des Mains liegt mit circa  $30 \text{ pg L}^{-1}$  unterhalb der JD-UQN. Die Konzentrationsspitzen im Profil werden durch Einleitungen von Kläranlagen und in wenigen Fällen durch die Mündung eines stark belasteten Fließgewässers in das dargestellte Gewässer ausgelöst.

Das Simulationsergebnis für das Einzugsgebiet Ruhr beschreibt nur für wenige, kurze Abschnitte – vorwiegend in kleineren Zuflüssen – eine Überschreitung der JD-UQN (Abbildung 2.10). Der größte Teil der Fließgewässerstrecke liegt bei Mittelwasser mindestens Faktor zwei unter der JD-UQN oder weist gar keine Belastung auf. Die vergleichsweise niedrigen EE2-Konzentrationen sind auf das gute Verdünnungsverhältnis der eingeleiteten Abwässer in der Ruhr und ihrer Nebenflüsse zurück zu führen. Im Gegensatz zum Main sind in der Ruhr daher kaum Belastungsschwerpunkte zu erkennen.

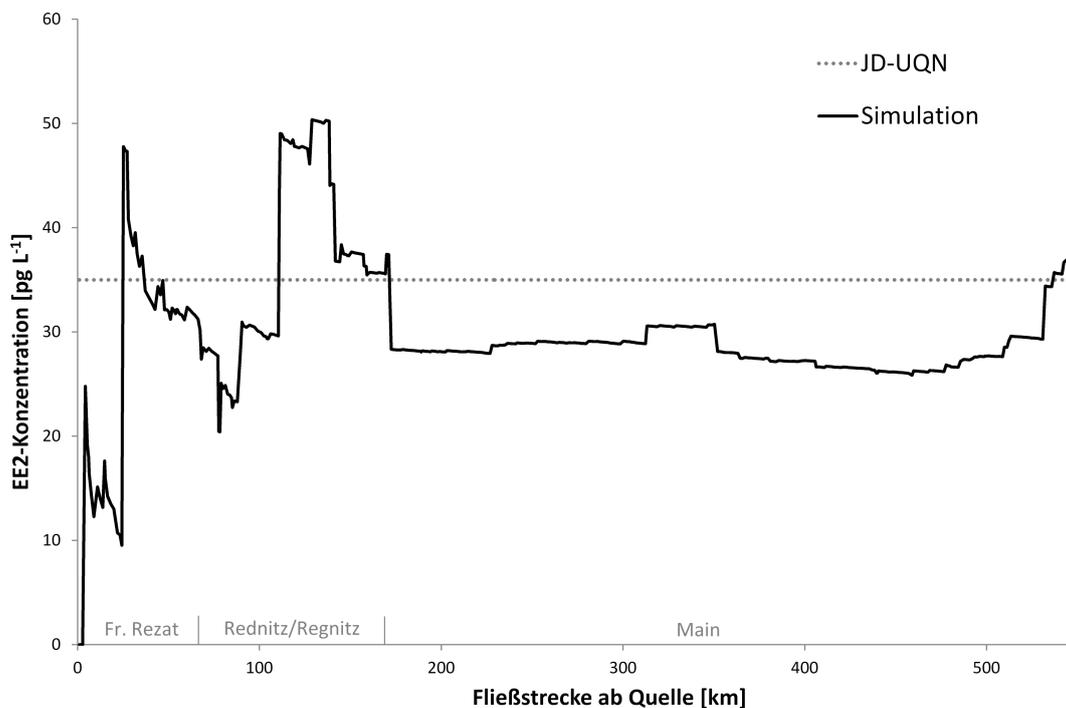


Abbildung 2.8: Konzentrationsverlauf der simulierten EE2-Konzentrationen im Einzugsgebiet Main von der Quelle der Fränkischen Rezat, über Rednitz/Regnitz zur Mündung des Mains in den Rhein im Vergleich zur vorgeschlagenen Jahresdurchschnitts-Umweltqualitätsnorm (JD-UQN) von  $35 \text{ pg L}^{-1}$ .

### 2.3.3 Konzentrationsvarianz

Die aus Abflussvarianzen und simulierten Substanzfrachten berechneten EE2-Konzentrationen sind für die Einzugsgebiete Main und Ruhr in Abbildung 2.11 und 2.12 dargestellt. Sie geben die Konzentration bei Mittelwasser (MQ) und die zugehörigen Konfidenzintervalle zum Konfidenzniveau 90% wieder. Das untere Antennenende steht für das 5- und das obere Ende für das 95-Quantil. Die Konfidenzintervalle definieren jeweils ein Intervall von Konzentrationen, die bei einer Probenahme an einem beliebigen Tag des jeweiligen Monats sehr wahrscheinlich beobachtet werden würden. Die Konzentration bei Mittelwasser ist nicht identisch mit dem Erwartungswert bzw. Mittelwert der simulierten Konzentration. Diese liegt, bedingt durch die Schiefe der Verteilungen, zumeist signifikant über der berechneten Konzentration bei Mittelwasser.

Die Ergebnisse für die ausgewählten Pegel im Einzugsgebiet Main lassen sich in zwei Kategorien einteilen: Die Pegel Kemmern und Wolfsmünster zeigen im Vergleich zu den restlichen Pegeln während der Sommermonate geringere EE2-Konzentrationen, die den vorgeschlagenen JD-UQN von  $35 \text{ pg L}^{-1}$  für Kemmern gar nicht und für Wolfsmünster nur knapp bei MQ überschreiten (Abbildung 2.11). Der Pegel Kemmern liegt im Oberlauf des Mains, der vor dem Zusammenfluss mit der Regnitz eine deutlich gerin-

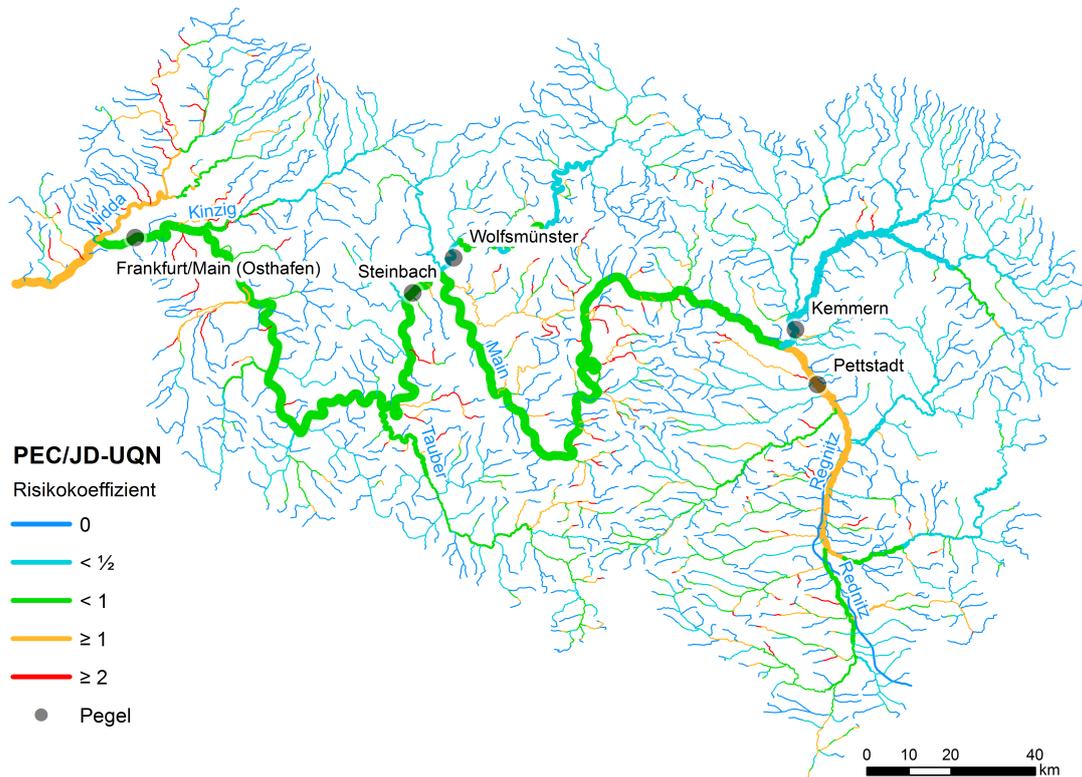


Abbildung 2.9: Simulierte durchschnittliche EE2-Konzentration (PEC) relativ zur vorgeschlagenen Jahresdurchschnitts-Umweltqualitätsnorm (JD-UQN) von  $35 \mu\text{g L}^{-1}$  im Einzugsgebiet Main.

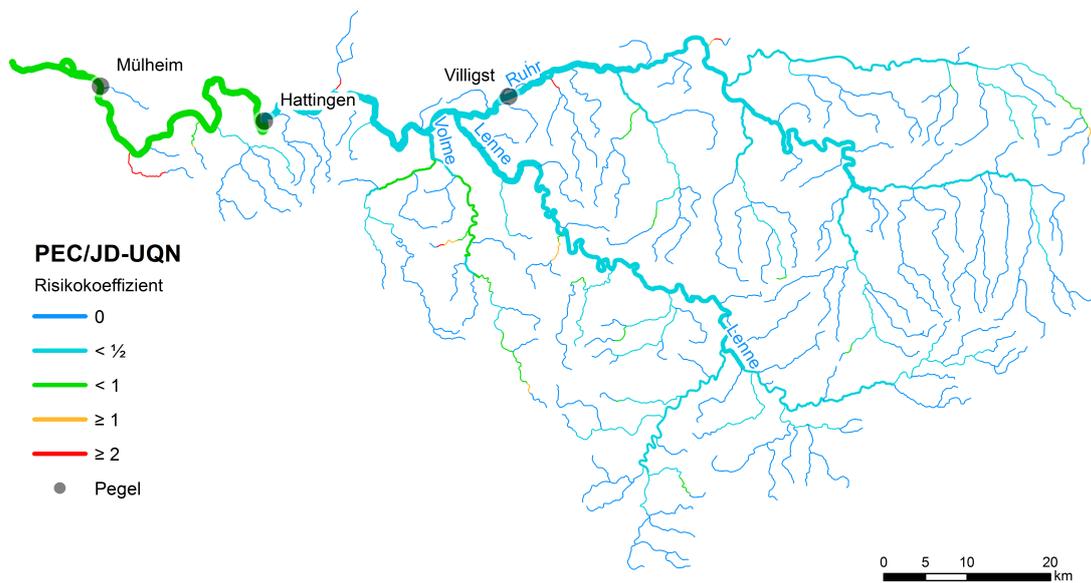


Abbildung 2.10: Simulierte durchschnittliche EE2-Konzentration (PEC) relativ zur vorgeschlagenen Jahresdurchschnitts-Umweltqualitätsnorm (JD-UQN) von  $35 \mu\text{g L}^{-1}$  im Einzugsgebiet Ruhr.

gere Konzentration und Substanzfracht aufweist als die stark belastete Regnitz. Der Pegel Wolfsmünster in der Fränkischen Saale liegt in einem Teileinzugsgebiet, das eine geringere Einwohnerdichte aufweist als das restliche Einzugsgebiet und somit auch eine geringere EE2-Konzentration besitzt. In die zweite Kategorie fallen die Pegel Pettstadt, Steinbach und Frankfurt, die sich im Hauptlauf des Mains bzw. der Regnitz befinden und zwischen Juni und November im Mittel durchgängig über der vorgeschlagenen JD-UQN liegen. Zwischen August und September liegen die zugehörigen Konfidenzintervalle vollständig über dem Zielwert, so dass an diesen Punkten sehr wahrscheinlich nur Konzentrationen oberhalb der JD-UQN zu beobachten wären. Die ermittelten Konfidenzintervalle legen für alle Pegel eine breite Streuung der auftretenden Konzentrationen nahe, die eine ad-hoc Bewertung der Ergebnisse schwierig macht. Es ist aber davon auszugehen, dass in den Monaten August und September an den Pegeln im Hauptlauf des Mains und der Regnitz Konzentrationen oberhalb der vorgeschlagenen JD-UQN anzutreffen sind. Allerdings bleiben die Maxima der Konzentrationen in den meisten Fällen unterhalb der möglichen Nachweisgrenze von  $100 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ , so dass eine Bewertung der Gewässerqualität aufgrund von Messwerten im Main nicht möglich ist.

Das obere Ende des Konfidenzintervall erreicht für fast alle Pegel die höchsten Konzentrationen im Oktober. Dieses Ergebnis ist unerwartet, da alle Hauptwerte, insbesondere das Minimum der Niedrigwasser (NQ) und das mittlere Niedrigwasser (MNQ), für fast alle Pegel im Oktober höher ausfallen als im September. Die Konzentrationsspitze des Konfidenzintervalls wäre demnach im September und nicht im Oktober zu erwarten. Das beobachtete Verhalten ist daher als ein Artefakt der verwendeten Methodik zu sehen und vermutlich auf die hohe Varianz der Abflüsse im Oktober zurück zu führen. Das vereinzelte Auftreten von sehr hohen Abflüssen hat eine Verbreiterung der Konfidenzintervalls um die Konzentration bei MQ zur Folge, was zu den genannten Konzentrationsspitzen im Oktober führt.

Die Ergebnisse für die Ruhr (Abbildung 2.12) weisen im Hauptlauf des Gewässers zumeist deutlich geringere EE2-Konzentrationen auf als im Main. Die Konzentrationen in den Sommermonaten werden dabei umso größer je weiter man sich der Mündung der Ruhr in den Rhein nähert. Bleibt die Konzentration bei Mittelwasser am Standort Villigst noch ganzjährig unter der vorgeschlagenen JD-UQN, so bewegt sie sich am etwa 40 km flussabwärts gelegenen Pegel Hattingen von Juni bis September durchgängig im Bereich der JD-UQN. Der weitere 40 km flussabwärts gelegene Pegel Mühlheim weist von Mai bis Oktober bereits eine durchgängige Überschreitung des JD-UQN bei Mittelwasser auf. Allerdings können auch am Pegel Villigst in den Sommermonaten Konzentrationen von bis zu  $80 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$  beobachtet werden. In Hattingen und Mühlheim bewegen sich die Maxima der Konzentrationen sogar zwischen 100 und  $140 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ . Trotz der deutlichen Überschreitungen der JD-UQN in den einzelnen Monaten wäre

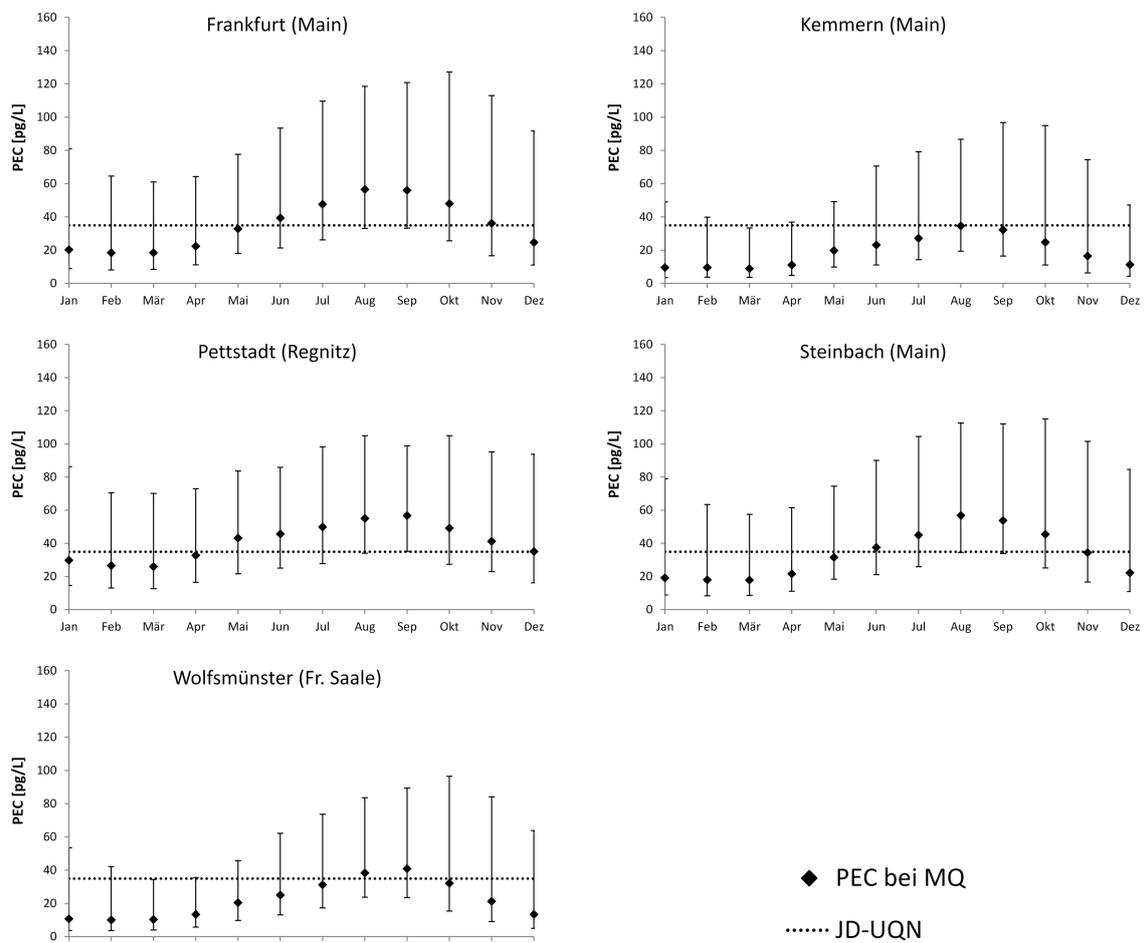


Abbildung 2.11: Verlauf der simulierten EE2-Konzentrationen (PEC) an ausgewählten Pegeln im Einzugsgebiet Main über das Jahr; Antennen geben das Konfidenzintervall zum Konfidenzniveau 90% wieder; Darstellung der vorgeschlagenen Jahresdurchschnitts-Umweltqualitätsnorm (JD-UQN) von  $35 \text{ pg L}^{-1}$ .

auch in der Ruhr keine Überwachung der Gewässerqualität mittels Analytik möglich.

Die Konfidenzintervalle der simulierten Konzentrationen zeigen in der Ruhr zum Teil starke Schwankungen, die in den Ergebnissen für das Einzugsgebiet Main in dieser Form nicht zu erkennen sind. Dies könnte einerseits auf die Regulierung des Abflusses durch die im Einzugsgebiet vorhandenen Stauseen erklärt werden. Andererseits könnte der Grund auch in den vergleichsweise kurzen Zeitreihen liegen, deren Umfang womöglich nicht für die verwendete Methodik ausreicht.

Die Analyse liefert plausible Ergebnisse für die untersuchten Pegelstandorte und erlaubt einen Einblick in die sich über das Jahr verändernde EE2-Konzentration. Die Ergebnisse zeigen, dass sowohl im Hauptlauf des Mains als auch im Unterlauf der Ruhr mit Überschreitungen des JD-UQN über mehrere Monate in Sommer und Herbst zu rechnen ist. Der Zeitraum der Überschreitung ist im Durchschnitt mit über sechs Mo-

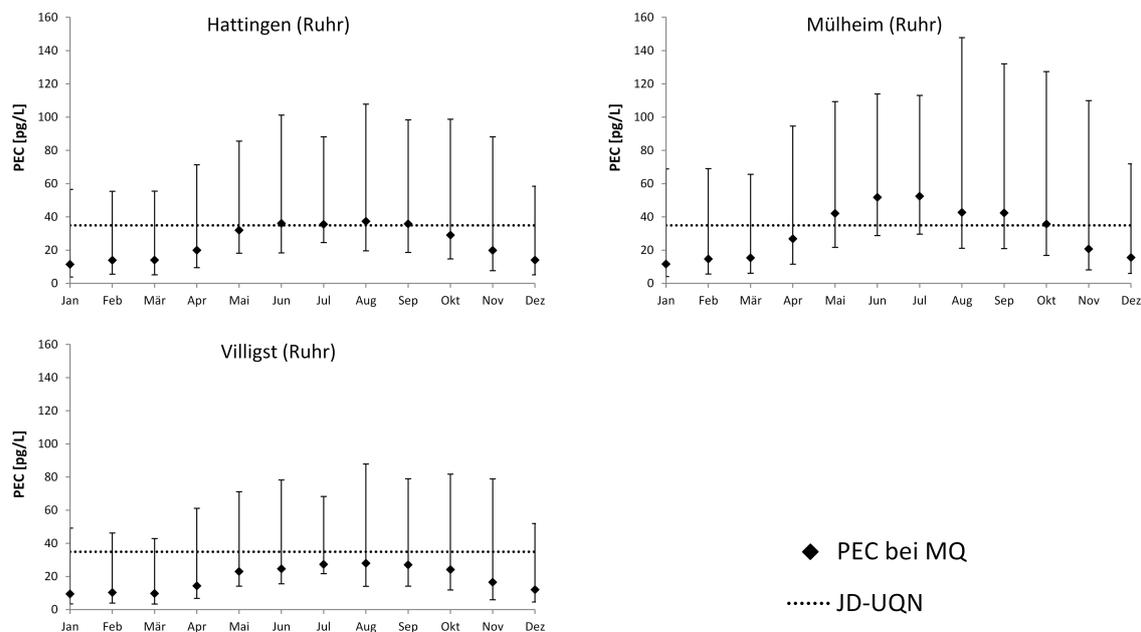


Abbildung 2.12: Verlauf der simulierten EE2-Konzentrationen (PEC) an ausgewählten Pegeln im Einzugsgebiet Ruhr über das Jahr; Antennen geben das Konfidenzintervall zum Konfidenzniveau 90% wieder; Darstellung der vorgeschlagenen Jahresdurchschnitts-Umweltqualitätsnorm (JD-UQN) von  $35 \text{ pg L}^{-1}$ .

naten lang genug, um für chronische Effekte auf Wasserorganismen relevant zu sein. Die Wahrscheinlichkeit, dass zufällige Stichproben in den Monaten Mai bis November über dem Zielwert liegen, ist relativ hoch. Es ist allerdings nicht klar, ob sich eine solche anhaltende Überschreitung auch in der Jahresdurchschnitts-Belastung niederschlägt, wie sie nach OGeWV zur Überwachung des chemischen Zustands vorgeschrieben wird. Da das obere Ende der Konfidenzintervalle an vielen Pegeln ganzjährig die vorgeschlagene JD-UQN überschreitet, ist es allerdings wahrscheinlich, dass eine aus den modellierten Konzentrationen ermittelte Jahresdurchschnitts-Belastung höher als der Zielwert ausfällt. Es ist ohne weiteres nicht möglich, die Wahrscheinlichkeit dieses Ereignisses mit analytischen Methoden zu ermitteln, weswegen man auf den Einsatz von numerischen Methoden, wie der Monte Carlo-Simulation, zurückgreifen muss.

Die ermittelten Konfidenzintervalle der EE2-Konzentrationen bewegen sich für alle betrachteten Gewässerabschnitte zumeist im Intervall zwischen  $10$  und  $100 \text{ pg L}^{-1}$ . Die Nachweisgrenze von  $100 \text{ pg L}^{-1}$ , die von aktuellen Verfahren der Analytik erreichbar ist, reicht daher nicht aus, um die Gewässerqualität in diesen Gewässern überwachen zu können. Die Einhaltung der vorgeschlagenen JD-UQN kann demnach noch nicht durch Messprogramme überprüft werden, sondern erfordert den Einsatz von Modellen, die eine Abschätzung der Konzentrationen erlauben. Darüber hinaus stellen die Ergebnisse die Aussagekraft von Messprogrammen in Frage, die zur Bewertung der Gewässerqualität

nur einzelne Stichproben oder wiederholte Stichproben unter gleichen hydrologischen Bedingungen verwenden. So würden am Pegel Kemmern zwischen Februar und April sehr wahrscheinlich nur Konzentrationen beobachtet werden können, die unter der vorgeschlagenen JD-UQN von  $35 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$  liegen, während zwischen August und Oktober auch Konzentrationen von über  $80 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$  anzutreffen sind. Sofern die Analytik eine ausreichende Nachweisgrenze erreichen würde, wäre das Ergebnis der Bewertung demnach vom quasi zufällig gewählten Datum der Probennahme abhängig. Um eine belastbare Einschätzung der Gewässerqualität zu erhalten, sind daher wiederholte Messungen in unterschiedlichen hydrologischen Situationen notwendig.

### 2.3.4 Monte Carlo-Simulation

Die in Kapitel 2.3.1 beschriebenen monatlichen Abflussverteilungen wurden für jeden untersuchten Standort verwendet, um die Häufigkeit der Überschreitung des vorgeschlagenen JD-UQN zu ermitteln. Da die Abflüsse von aufeinanderfolgenden Monaten nur in wenigen Fällen als stochastisch unabhängig voneinander angenommen werden können, wurde der Korrelationskoeffizient  $\gamma$  verwendet, um den Einfluss einer vereinfachten Hydrologie auf die Jahresdurchschnitts-Belastung (JD-PEC) zu untersuchen (vgl. Kapitel 2.2.6).

Die Ergebnisse der Monte Carlo-Simulation sind in Abbildung 2.13 dargestellt, welche die Quartile der Ergebnisverteilungen wiedergeben. Für viele der untersuchten Standorte lässt sich eine häufige Überschreitung der vorgeschlagenen JD-UQN von  $35 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$  durch die JD-PEC erkennen. Sowohl für die Standorte Frankfurt, Pettstadt und Steinbach im Einzugsgebiet Main als auch für Mülheim im Einzugsgebiet Ruhr liegen die oberen drei Quartile, also 75% der Ergebnisse, über dem JD-UQN, was eine hohe Wahrscheinlichkeit der Überschreitung des vorgeschlagenen Grenzwerts bedeutet. Aber auch für die Standorte Kemmern, Wolfsmünster und Villigst, für die in Kapitel 2.3.3 vergleichsweise niedrige Konzentrationen berechnet wurden, bewegt sich der Median der berechneten JD-PEC im Bereich von  $30 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ . Insgesamt lässt sich beobachten, dass das zweite und dritte Quartil nicht weit vom Median streuen und der Korrelationskoeffizient  $\gamma$  nur einen geringen Einfluss auf die Verteilung der Ergebnisse hat. Eine Vergrößerung des Korrelationskoeffizienten hat eine geringfügige Erhöhung der Varianz und einen minimalen Anstieg des Median zur Folge. Der Mittelwert der JD-PEC befindet sich in allen Situationen sehr nahe am jeweiligen Median, so dass der Median in den Grafiken zum Vergleich mit der JD-UQN verwendet werden kann.

Die Häufigkeit einer Überschreitung der JD-UQN im berechneten Jahresmittel (JD-PEC) ist in Abbildung 2.14 dargestellt. Auch hier weist der Korrelationskoeffizient  $\gamma$  nur einen geringen Einfluss auf die Überschreitungshäufigkeit auf. Für die Pegel Frankfurt,

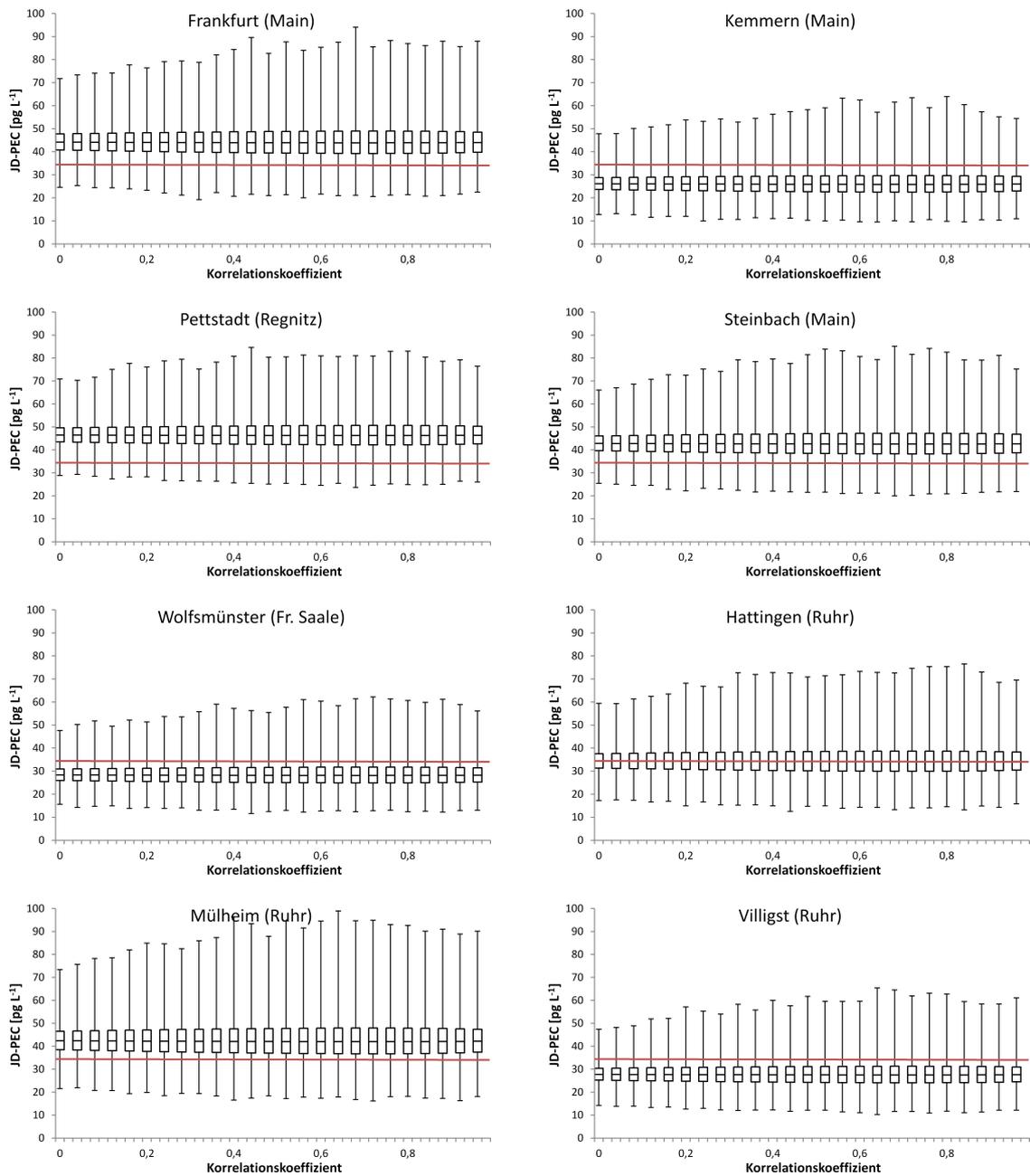


Abbildung 2.13: Box-Whisker-Plot der durch Monte Carlo-Simulation ermittelten Jahresdurchschnitts-Belastung (JD-PEC) an ausgewählten Pegel in den Einzugsgebieten Ruhr und Main, abhängig vom Korrelationskoeffizienten der Abflüsse von aufeinanderfolgenden Monaten; Antennen geben Minimum und Maximum, die Boxen die Lage vom zweiten und dritten Quartil an; die vorgeschlagene Jahresdurchschnitts-Umweltqualitätsnorm von  $35 \text{ pg L}^{-1}$  ist rot gekennzeichnet.

Pettstadt, Steinbach und Mülheim ist zu erkennen, dass in etwa 90% der Fälle die JD-UQN durch das arithmetische Mittel der monatlich berechneten Konzentration überschritten wird. Dieses Ergebnis ist konsistent mit der Analyse der JD-PEC-Verteilungen (Abbildung 2.13). Am Standort Hattingen liegt die Wahrscheinlichkeit bei circa 50%, so dass im Schnitt in jedem zweiten Jahr eine Überschreitung der JD-UQN durch das Jahresmittel zu erwarten ist. Die weiteren analysierten Standorte Kemmern, Wolfsmünster und Villigst weisen mit circa fünf bis zehn Prozent nur geringe Wahrscheinlichkeiten für die Überschreitung der JD-UQN auf. Trotzdem kann eine zeitweise Überschreitung der JD-PEC an den letztgenannten Standorten nicht ausgeschlossen werden. Eine weitergehende Analyse der Monte Carlo-Ergebnisse auf Basis der monatlich berechneten Konzentrationen kommt zu dem Ergebnis, dass es am Standort Kemmern in 35 bis 77% der Fälle zu einer Überschreitung der JD-UQN in einem Zeitraum von mindestens drei Monaten Länge kommt. Für Wolfsmünster trifft dies in 54 bis 64% und für Villigst in 36 bis 50% der Fälle zu.

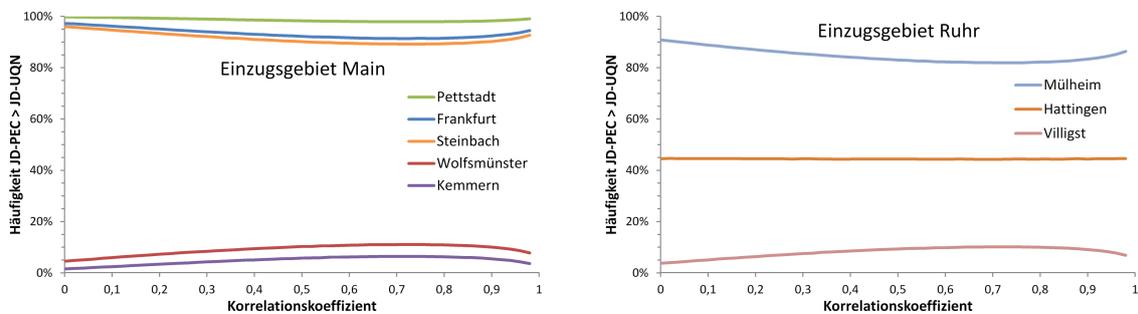


Abbildung 2.14: Durch Monte Carlo-Simulation ermittelte Häufigkeit des Ereignisses, dass die Jahresdurchschnitts-Belastung (JD-PEC) größer ausfällt als die vorgeschlagene Jahresdurchschnitts-Umweltqualitätsnorm (JD-UQN) von  $35 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$  abhängig vom Korrelationskoeffizienten der Abflüsse von aufeinanderfolgenden Monaten.

Aus den Ergebnissen kann gefolgert werden, dass es fast ausgeschlossen ist, dass die vorgeschlagene JD-UQN in den großen Flussläufen des Einzugsgebiet Mains eingehalten werden kann. Auch die Ruhr lässt hohe Konzentrationen im Unterlauf erkennen, die eine Einhaltung der JD-UQN unwahrscheinlich macht. Aber auch die weniger belasteten Ober- und Nebenläufe des Mains und der Ruhr sind gefährdet. So treten sehr häufig Situationen auf, in denen über lange Zeiträume die JD-UQN innerhalb eines Jahres überschritten wird, was sich aber nur in wenigen Fällen in der simulierten Jahresdurchschnittskonzentration (JD-PEC) durch eine Grenzwertüberschreitung niederschlägt. Unter der Annahme, dass eine mindestens drei Monate andauernde Überschreitung der JD-UQN chronische toxikologische Effekte in Wasserorganismen auslösen kann, ist es fraglich, ob die Bewertung der Gewässerbelastung mittels eines Jahresdurch-

schnittswerts von monatlich gemessenen Konzentrationen, wie sie durch die OGewV vorgeschrieben wird, ausreichend ist.

## 2.4 Schlussfolgerungen

Die entwickelte Methode ermöglicht einen tieferen Einblick in die zeitliche Dynamik der Gewässerbelastung durch Ethinylestradiol, in dem die jahreszeitliche Veränderung der Abflüsse berücksichtigt wird. Einen ähnlichen Ansatz verfolgt auch das Modellsystem GREAT-ER, das in seinen probabilistischen Simulationen allerdings keine Aufschlüsselung der zeitlichen Konzentrationsdynamik erlaubt. Die verwendete Methode stellt die Abflussverteilungen pauschal als logarithmische Normalverteilungen dar, was teilweise zu Artefakten in den daraus abgeleiteten Konfidenzintervallen führte. Es ist zu prüfen, ob eine bessere Anpassung durch Verwendung anderer Verteilungsformen möglich wäre. Des Weiteren wurden mit Ausnahme des Abflusses keine Unsicherheit oder (natürliche) Varianz der Eingangsparameter berücksichtigt. An dieser Stelle kann aber davon ausgegangen werden, dass die Aussage meiner Analyse bestehen bleibt, wenn bei Verwendung von unsicheren Eingangsparametern die Werte bzw. Verteilungen so gewählt werden, dass sie denselben Erwartungswert besitzen wie die von mir gewählten konstanten Parameter.

Die Ergebnisse der Monte Carlo-Simulation haben gezeigt, dass die untersuchten Einzugsgebiete eine Belastung der Oberflächengewässer mit Ethinylestradiol aufweisen, welche die vorgeschlagene JD-UQN von  $35 \text{ pg L}^{-1}$  teilweise deutlich überschreiten. Dies bestätigt Simulationsergebnisse aus der Literatur, die eine weitreichende Überschreitung des vorgeschlagenen Grenzwerts in deutschen Gewässern vorhersagen (Johnson *et al.*, 2013). Es muss dabei unterschieden werden zwischen Gewässern, die langfristig und vor allem auch im Jahresdurchschnitt über der Umweltqualitätsnorm liegen und Gewässern, die eine zeitweise Überschreitung über mehrere Monate aufweisen, aber im Jahresdurchschnitt unterhalb der JD-UQN bleiben. Im letzteren Fall ist das arithmetische Mittel von monatlichen Messwerten nicht in der Lage, eine mögliche Gefährdung von Wasserorganismen wiederzugeben. Die Analyse wirft daher die Frage auf, ob die in der OGewV festgelegte Methode zur Beurteilung des chemischen Zustands von Fließgewässern ausreicht oder ob eine genauere Betrachtung des Risikos einer Fehlklassifizierung notwendig ist (EC, 2003). Es bleibt außerdem fraglich, ob die Einführung einer JD-UQN sinnvoll ist, die einerseits wahrscheinlich in vielen deutschen Gewässern überschritten wird und andererseits mangels analytischer Methoden nicht mit ausreichender Genauigkeit überprüft werden kann.

Neben Ethinylestradiol sieht der Vorschlag zur Erweiterung der Liste der prioritären Stoffe der Europäischen Wasserrahmenrichtlinie auch die Aufnahme von Estradiol (E2) mit einer JD-UQN von  $400 \text{ pg L}^{-1}$  vor (EC, 2011b). Da E2 und EE2 in Organismen auf dieselben Rezeptoren und Endpunkte wirken, können die vorgeschlagenen Umweltqualitätsnormen jeweils als Grenzwerte für die zulässige Gesamtöstrogenität in Ober-

flächengewässern gesehen werden, da die Definition von einzelnen Grenzwerten aus toxiologischer Sicht nicht sinnvoll erscheint. Durch Kenntnis der unterschiedlich starken östrogenen Wirkung können EE2-Konzentrationen in äquivalente E2-Konzentrationen umgerechnet werden und umgekehrt. Dies würde für die in dieser Arbeit untersuchten Oberflächengewässer bedeuten, dass die zulässige Östrogenität nach Estradiol-JD-UQN teilweise bereits durch die vorhergesagte EE2-Belastung überschritten wird. Da EE2 nur für etwa 35 bis 50% der Östrogenität in Oberflächengewässern verantwortlich ist (Cargouët *et al.*, 2004), kann weiterhin gefolgert werden, dass sehr viele deutsche Oberflächengewässer eine entsprechende JD-UQN nicht einhalten würden. Auch die Einhaltung eines alternativ diskutierten Grenzwerts zur Gesamtöstrogenität von  $1 \text{ ng L}^{-1}$  in E2-Äquivalenten (Williams *et al.*, 2009) dürfte sich schwierig bis unmöglich gestalten.

Die Ergebnisse haben demonstriert, dass der Einsatz von Modellen notwendig ist, wenn keine Messwerte zur Bewertung der Gewässerqualität zur Verfügung stehen. Darüber hinaus war es anhand der Modellergebnisse möglich, Voraussetzungen für Messprogramme zu formulieren, um belastbare Aussage aus den Messwerten ableiten zu können. Es konnte gezeigt werden, dass sogenannte Sondermessprogramme, die zum Teil nur einzelne Messwerte pro Messpunkt erheben, unter diesen Bedingungen praktisch keine Bewertung der Gewässerqualität erlauben.



# 3 Modellierung von jodhaltigen Röntgenkontrastmitteln

## 3.1 Einleitung

Als Röntgenkontrastmittel werden in der Röntgendiagnostik solche Substanzen bezeichnet, welche die Sichtbarkeit von Weichteilen und Körperhöhlen verbessern. Zu den am häufigsten verwendeten Kontrastmitteln gehören die gut wasserlöslichen, jodhaltigen Röntgenkontrastmittel (JRKM), die sowohl bei konventionellen Röntgenaufnahmen als auch in der Computertomographie, Urographie und Angiographie eingesetzt werden. Der Verbrauch an JRKM in Deutschland ist zwischen 1999 und 2009 um mehr als 31 Prozent gestiegen und lag 2009 bei etwa 366 Tonnen pro Jahr (Tabelle A3). Die hohen Verbrauchsmengen stellen ein Problem dar, da es sich bei JRKM um stabile Moleküle handelt, die nicht im Körper des Patienten metabolisiert und nur im begrenzten Umfang in Kläranlagen oder der Umwelt abgebaut werden (Ternes & Hirsch, 2000; Onesios *et al.*, 2009; C. *et al.*, 2009). Aufgrund ihrer Persistenz gelangen JRKM mit den menschlichen Ausscheidungen über das gereinigte Abwasser in die Oberflächengewässer und wurden dort vereinzelt in Konzentrationen von bis zu  $100 \mu\text{g L}^{-1}$  gemessen (Ternes & Hirsch, 2000; MKULNV, 2014). Auch die Belastung von Grund- und Trinkwasser durch JRKM wurde bereits nachgewiesen (Ternes & Hirsch, 2000; Putschew *et al.*, 2000; UBA, 2011; Kormos *et al.*, 2010, 2011).

Nach aktuellem Kenntnisstand sind JRKM für den Menschen toxikologisch unbedenklich. Auch wurden bisher keine negativen Effekte von JRKM auf die Umwelt nachgewiesen (Ternes & Hirsch, 2000). Da die Konzentrationen in Oberflächengewässern aber vergleichsweise hoch sind und persistente, anthropogene Fremdstoffe im Trinkwasser als kritisch angesehen werden, sollte nach dem in §6 der Trinkwasserverordnung (TrinkwV) festgeschriebenen Minimierungsgebot eine Reduzierung der Belastung durch JRKM angestrebt werden. Darüber hinaus hat das Umweltbundesamt einen allgemeinen Vorsorgewert von  $0,1 \mu\text{g L}^{-1}$  als Konzentrationsobergrenze für schwach bis nicht genotoxische Stoffe im Trinkwasser empfohlen (UBA, 2003). Um Maßnahmen zur Verringerung der Emissionen planen und bewerten zu können, sind Informationen über

Verbrauchsmengen und Emissionsmuster von JRKM notwendig. Leider existieren bisher weder Frachtbilanzen noch öffentlich zugängliche Datenbanken über den Einsatz von JRKM, so dass ihr Verbrauch und Verbleib in Krankenhäusern und Praxen von niedergelassenen Ärzten in weiten Teilen unklar ist.

Das Ziel meiner Arbeit ist es, Informationen über Verbrauch und Verwendung von JRKM in Krankenhäusern und Praxen zu sammeln, Modellansätze zur räumlich expliziten Simulation von JRKM-Emissionen zu vergleichen und zu bewerten und wenn möglich Aussagen über den Verbleib von JRKM in Kläranlagen und Umwelt abzuleiten. Existierende Modelle haben zur räumlichen Aufteilung der Kontrastmittelverbräuche verschiedene Regressionsgrößen wie Patientenzahlen oder Krankenhausgrößen als Proxy verwendet (Knodel *et al.*, 2011; Klasmeier *et al.*, 2011). Ich werde als neuen Ansatz von der Annahme ausgehen, dass die JRKM-Verbräuche mit der Anzahl und räumlichen Verteilung von Computertomographen korreliert sind. Diese Herangehensweise erscheint sinnvoll, da circa jede vierte Computertomographie unter Zuhilfenahme von JRKM durchgeführt wird (BARMER, 2011) und dies einen Großteil der Röntgenuntersuchungen unter JRKM-Einsatz darstellt (EC, 2008). Zur Beurteilung von Güte und Validität der Modellansätze werden die Modellergebnisse anhand von Konzentrationsmesswerten in Ruhr und Main bewertet. Die Bewertung soll die Auswahl eines Modellansatzes ermöglichen, der die gemessene Gewässerbelastung mit JRKM möglichst getreu wiedergibt. Die Emissionsmodelle werden im bestehenden georeferenzierten Modellsystem GREAT-ER 4 (Kehrein *et al.*, 2014) simuliert.

## 3.2 Daten und Methoden

Röntgenkontrastmittel (RKM) werden sowohl anhand ihres Verhaltens bei Röntgenaufnahmen als auch mittels ihrer allgemeinen Substanzeigenschaften unterschieden. Jodhaltige RKM absorbieren Röntgenstrahlen stärker als die Weichteile eines Patienten. Ein Großteil der im Handel befindlichen JRKM unterscheidet sich nur geringfügig in ihrer Molekülstruktur.

### 3.2.1 Georeferenzierter Simulationsmethodik

Das Modellsystem Geo-referenced Exposure Assessment Tool for European Rivers (GREAT-ER) wird verwendet, um die Belastung der untersuchten Gewässer Ruhr und Main mit JRKM zu simulieren. Die Methodik und betrachteten Einzugsgebiete entsprechen dem in Kapitel 2.2.1 für Ethinylestradiol beschriebenen Ansatz. Mit Hilfe von GREAT-ER wurden die zu erwartenden Umweltkonzentrationen der betrachteten JRKM berechnet und anschließend mit Messwerten verglichen. Für die Modellierung der Röntgenkontrastmittel-Emissionen wurden die Einzugsgebiete zusätzlich um die notwendigen Daten zu Standort und Anzahl von Krankenhäusern, Krankenhausbetten, stationären Patienten und Computertomographen erweitert (vgl. Kapitel 3.2.7).

### 3.2.2 Substanzeigenschaften

Jodhaltige RKM basieren auf der Struktur von 2,4,6-Triiodbenzoesäure und ähneln sich in Molekülstruktur und chemischen Eigenschaften. Abbildung 3.1 zeigt die Grundstruktur von ionischen und nicht-ionischen JRKM. Die Jodatome am Benzolring des Moleküls führen zu einer stärkeren Absorption von Röntgenstrahlen als das umliegende Weichteilgewebe des Patienten, wodurch die mit JRKM behandelten Körperteile in der Röntgenaufnahme einen höheren Kontrast aufweisen. Die Carboxylgruppe ist bei ionischen JRKM nicht substituiert und reagiert daher sauer, was bei den nicht-ionischen JRKM durch die Substitution nicht der Fall ist. Die Moleküle sind stabil und weisen im Allgemeinen eine sehr hohe Wasserlöslichkeit und geringe Toxizität auf. Nicht-ionische Verbindungen wurden entwickelt, da sie für den Patienten besser verträglich sind als ionische JRKM (Christiansen, 2005). Nicht-ionische Verbindungen stellen den Großteil der eingesetzten JRKM in Deutschland dar (vgl. Tabelle 3.1 und A3).

JRKM werden im Körper des Patienten nicht metabolisiert und im vollen Umfang und unveränderter Molekülstruktur wieder ausgeschieden. Die überwiegende Mehrheit der JRKM wird intravenös, zum Teil aber auch intrakavitär, verabreicht und danach fast vollständig über die Nieren mit dem Urin eliminiert. Eine Ausnahme bilden die Kontrastmittel Amidotrizesäure und Ioxitalaminsäure. Amidotrizesäure wird oral oder

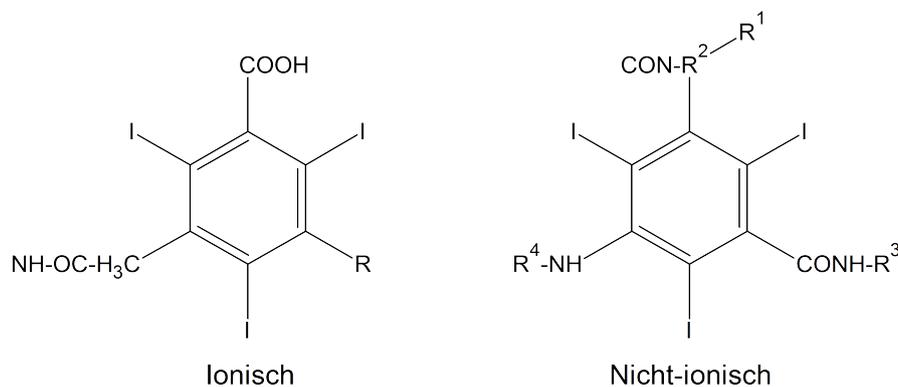


Abbildung 3.1: Grundstruktur ionischer und nicht-ionischer jodhaltiger Röntgenkontrastmittel (nach Sprehe & Geißen (2000)).

rektal verabreicht und nur zu 3% im Magen-Darm-Trakt resorbiert (Bayer, 2008). Ioxitalaminsäure, das sowohl oral, rektal als auch intrakavitär verwendet werden kann, wird bei oraler bzw. rektaler Verabreichung nur zu 1% resorbiert (Guerbet, 2012a,b). Die resorbierten Anteile werden bei diesen beiden Kontrastmitteln mit dem Urin ausgeschieden, der Rest mit den Fäzes. Bei Ausscheidung über den Urin besitzen JRKM zumeist eine Eliminationshalbwertszeit von etwa zwei Stunden, so dass das verabreichte Kontrastmittel nach zwei Stunden zu 50%, nach vier Stunden zu 75% und nach 24 Stunden praktisch vollständig aus dem Körper eliminiert ist (Bracco, 2011; Agfa, 2011; KZW, 2005). Über die durchschnittliche Aufenthaltszeit von Amidotrizoesäure im Körper des Patienten sind nur wenige Informationen verfügbar. Bei oraler Einnahme werden dem Patienten bis zu 1,5 Liter einer Wasser-Kontrastmittel-Mischung verabreicht, die bereits nach zwei bis drei Stunden das Rektum erreicht (Bayer, 2008). Bei rektaler Verabreichung kann davon ausgegangen werden, dass aufgrund der großen Flüssigkeitsmenge von circa 500 bis 800 ml pro Untersuchung (Bayer, 2008; Guerbet, 2012a) und der vermutlich vorhergegangenen Einnahme von Abführmitteln das Kontrastmittel rasch mit dem nächsten Toilettengang ausgeschieden wird. Die nach Verbrauchsmengen gebräuchlichsten JRKM in Deutschland sind in Tabelle 3.1 aufgelistet.

### Umweltverhalten

Die verabreichten Kontrastmittel gelangen unverändert mit den Ausscheidungen der Patienten über das Abwasser in die Kläranlagen. Die verfügbare Literatur ergibt ein heterogenes Bild der gemessenen Eliminierungseffizienzen, da die Werte zwischen -860% und 99% Effizienz variieren (Onesios *et al.*, 2009). Negative Eliminierungseffizienzen können dabei als nicht plausibel ausgeschlossen werden, da sowohl eine spontane Erzeugung von JRKM als auch eine potentielle Rücktransformation von JRKM-Metaboliten während der Abwasserbehandlung ausgeschlossen werden können, da im Körper keine

Tabelle 3.1: Liste der meist-verwendeten JRKM in Deutschland im Jahr 2009; angegeben sind zudem die zugehörigen CAS-Nummern, ob es sich um eine ionische oder nicht-ionische Verbindung handelt und eine Auswahl der gängigen Handelsnamen.

Substanzname	CAS-Nr.	Ionisch	Handelsname(n)
Amidotrizoesäure	117-96-4, 131-49-7	X	Gastrografin, Gastrolux, Peritrast, Urolux Retro
Iobitridol	136949-58-1		Xenetix
Iodixanol	92339-11-2		Visipaque
Iohexol	66108-95-0		Accupaque, Iohexigita, Omnipaque
Iomeprol	78649-41-9		Imeron
Iopamidol	60166-93-0, 62883-00-5		Iopamigita, Iopathek, Scanlux, Solutrast, Unilux
Iopromid	73334-07-3		Ultravist
Ioversol	87771-40-2		Optiray
Ioxitalaminsäure	28179-44-4	X	Telebrix

Metaboliten erzeugt werden. Die hohen, positiven Eliminierungseffizienzen werden in der Literatur zum Teil auf ein erhöhtes Schlammalter und größere Aufenthaltszeiten des Abwassers in den untersuchten Kläranlagen zurückgeführt. Insbesondere ein Schlammalter<sup>2</sup> von über zwölf Tagen lässt die Abbaurate von JRKM stark ansteigen (Kormos *et al.*, 2011). Für kommunale Kläranlagen, die zumeist geringe Aufenthaltszeiten des Abwassers aufweisen, wird meistens keine oder nur eine sehr geringe Eliminierung von JRKM gemessen (Ternes & Hirsch, 2000; Onesios *et al.*, 2009; C. *et al.*, 2009). Die Stabilität, hohe Wasserlöslichkeit und Polarität von JRKM-Molekülen unterstützen die These, dass JRKM in Kläranlagen praktisch kaum eliminiert werden.

Das Abbauverhalten von JRKM in Wasser wurde bisher nur für wenige Substanzen untersucht. In Oberflächengewässern konnte kein signifikanter Abbau der Kontrastmittel Amidotrizoesäure, Iomeprol, Iopamidol und Iopromid nachgewiesen werden (Ternes & Hirsch, 2000). Für Amidotrizoesäure war in einem Wasser-Sediment-System erst nach einer Verzögerung von drei Wochen eine Reduzierung der Konzentration im Wasser nachweisbar. Die dabei gebildeten Metaboliten wiesen nur geringe Strukturveränderungen, z.B. durch Deacetylierung, auf (Kalsch, 1999; Haiß & Kümmerer, 2006). Für Iopromid konnte in Experimenten ein Abbau in der Wasserphase in einem Wasser-Sediment-Systemen nachgewiesen werden. Die Halbwertszeit lag dabei zwischen 8 und 69 Tagen, abhängig von der Konzentration im Wasser (Kalsch, 1999). Für Iohexol, Iomeprol und Iopamidol lag in Experimenten die Halbwertszeit in der Wasserphase zwischen 9 und 64 Tagen (Kormos *et al.*, 2010). In Laborversuchen zum Bioabbau konnten keine Deiodierung oder ein Aufbruch des Benzolrings für JRKM beobachtet werden (Kalsch,

<sup>2</sup>Mittlere Aufenthaltszeit der Bakterienmasse in der biologischen Abwasserreinigung

1999). Zur Photolyse von JRKM stehen nur wenige Informationen zur Verfügung. In Laborversuchen wurden Halbwertszeiten zwischen 0,02 und 11 Stunden für Iomeprol und Iopromid ermittelt (Steger-Hartmann *et al.*, 2002; Pérez & Barceló, 2007), was eine gute Abbaubarkeit im Gewässer bedeuten würde, aber dem beobachteten Umweltverhalten widerspricht. Aufgrund der lückenhaften und widersprüchlichen Informationslage wird der Photoabbau von JRKM in meiner Analyse nicht berücksichtigt.

Die aus der Literatur ermittelten Substanzeigenschaften lassen erkennen, dass es sich bei JRKM um sehr stabile Moleküle handelt, die selbst mit tertiären Abwasserbehandlungsverfahren nur bedingt eliminiert bzw. umgewandelt werden können. Genauere Betrachtungen der Metaboliten von JRKM legen den Schluss nahe, dass die Substanzen im Gewässer durch Bioabbau nur geringfügig in der Struktur verändert werden (Kormos *et al.*, 2011; Rode & Müller, 1998). Durch die teilweise hohen Halbwertszeiten von über 40 Tagen in Oberflächengewässern müssen einige der betrachteten JRKM als persistent nach REACH-Verordnung (EC, 2006) bezeichnet werden.

## **Toxizität**

Chronische Reproduktionsstudien konnten für *Daphnia magna* keine negativen Effekte von Iopromid für Wasserkonzentrationen bis  $1 \text{ g L}^{-1}$  nachweisen. Es konnten ebenfalls keine negativen Effekte auf Wasserorganismen in akuten ökotoxikologischen Tests mit Konzentrationen von bis zu  $10 \text{ g L}^{-1}$  nachgewiesen werden (Ternes & Hirsch, 2000). Ähnliche Ergebnisse wurden auch für die JRKM Iopentol, Iohexol und Iodixanol nachgewiesen (KZW, 2005). Das toxikologische Risiko von JRKM ist daher als gering einzustufen. Es ist allerdings bisher nur sehr wenig über die Effekte von JRKM-Metaboliten bekannt, die z.B. durch Bioabbau, Ozonierung oder Chlorierung entstehen können.

### **3.2.3 Vorkommen in der Umwelt**

JRKM werden regelmäßig im Zu- und Ablauf von Kläranlagen nachgewiesen. Die Konzentrationen bewegen sich dabei in der Größenordnung von etwa  $1 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$  mit Konzentrationsspitzen im geklärten Abwasser von über  $10 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$  für Iopamidol und Iopromid (Carballa *et al.*, 2004; Ternes & Hirsch, 2000). International stehen nur wenige Messwerte zur Belastung von Oberflächengewässern durch JRKM zur Verfügung. Im europäischen Ausland bewegen sich die gemessenen Konzentrationen im Bereich von 0,1 bis  $0,5 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$  für Oberflächengewässer und zum Teil auch für Grundwasser (ter Laak *et al.*, 2010; Teijon *et al.*, 2010). In deutschen Oberflächengewässern werden regelmäßig Konzentrationen in der Größenordnung von  $0,5 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$  mit Konzentrationsspitzen bis  $100 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$  gemessen (Ternes & Hirsch, 2000; UBA, 2011; RIWA, 2013). Durch diese relativ hohen Konzentrationen von JRKM kann eine Kontamination des Grund- und

Trinkwassers erfolgen. Der Median der gemessenen Konzentrationen von Iopamidol im Grundwasser lag bei  $0,16 \mu\text{g L}^{-1}$  mit Konzentrationsspitzen von bis zu  $2,4 \mu\text{g L}^{-1}$ . Für Amidotrizoesäure wurde eine Median-Konzentration von  $0,03 \mu\text{g L}^{-1}$  im Grundwasser ermittelt (Ternes & Hirsch, 2000). Die höchsten gemessenen Belastungen im Trinkwasser lagen bei etwa  $0,46 \mu\text{g L}^{-1}$  für Amidotrizoesäure,  $0,16 \mu\text{g L}^{-1}$  für Iopamidol und  $0,09 \mu\text{g L}^{-1}$  für Iomeprol und Iopromid (UBA, 2011). Es ist zu beachten, dass viele Studien die Wasserproben nur auf die unveränderten Ausgangssubstanzen hin untersuchen. Bei Berücksichtigung von Transformationsprodukten, die sich strukturell nur wenig von den ursprünglichen Molekülen unterscheiden, kann die Gesamtbelastung durch JRKM deutlich höher ausfallen. So wurde in einem deutschen Wasserwerk zwar nur eine vergleichsweise geringe Konzentration von  $0,01 \mu\text{g L}^{-1}$  Iomeprol im Trinkwasser nachgewiesen. Für die Summe der bekannten Transformationsprodukte wurde aber ein Wert von über  $1,65 \mu\text{g L}^{-1}$  ermittelt (Kormos *et al.*, 2011).

Im Einzugsgebiet des Mains wurde im Rahmen eines Forschungsauftrags des Bayerischen Landesamts für Umwelt im Jahr 2010 im Ablauf von drei Kläranlagen, sowie an dreizehn Standorten in Oberflächengewässern die Konzentration von Amidotrizoesäure im Wasser gemessen (Klasmeier *et al.*, 2011). An den Messpunkten wurden jeweils zwei Wasserproben per Stichprobe entnommen. Die Gewässerbelastung durch Amidotrizoesäure schwankte im Main und seinen Nebenflüssen zwischen weniger als  $0,05$  und  $1,7 \mu\text{g L}^{-1}$ . Für das Einzugsgebiet der Ruhr standen Messergebnisse verschiedener Messkampagnen im Zeitraum zwischen 2010 und 2014 zur Verfügung (MKULNV, 2014). Messwerte liegen u.a. für die Kontrastmittel Amidotrizoesäure, Iohexol, Iomeprol, Iopamidol und Iopromid an bis zu 35 Messpunkten in der Ruhr vor (Abbildung 3.2). Die Beprobung erfolgte zumeist an vier bis acht Zeitpunkten innerhalb eines Jahres. Für einzelne Messpunkte lagen bis zu 55 einzelne Messwerte vor. Die verfügbaren Messwerte wurden pro Messpunkt zu einem Mittelwert aggregiert und dieser für die Validierung der Modelle verwendet. Die Messkampagnen in Main und Ruhr besitzen jeweils eine Bestimmungsgrenze von  $50 \text{ ng L}^{-1}$ . Für Messwerte unterhalb der Bestimmungsgrenze wurde stellvertretend die Hälfte der Bestimmungsgrenze als Substanzkonzentration verwendet. Eine detaillierte Darstellung der Messpunkte mit ihren Bezeichnungen ist in Anhang A2 zu finden.

Zur Modellierung des JRKM-Eintrags ist eine Abschätzung der Bedeutung von Krankenhäusern und Praxen als Emissionsschwerpunkte notwendig. Dafür sind jene Emissionen von besonderem Interesse, die nicht am Ort der Röntgenuntersuchung ausgeschieden werden, also kein Abwasser von Krankenhäusern oder radiologischen Praxen enthalten. Im Einzugsgebiet Ruhr konnten fünf solcher Messpunkte identifiziert werden; für das Einzugsgebiet Main lag nur ein entsprechender Messpunkt in einem Kläranlagenablauf vor (Tabelle 3.5).

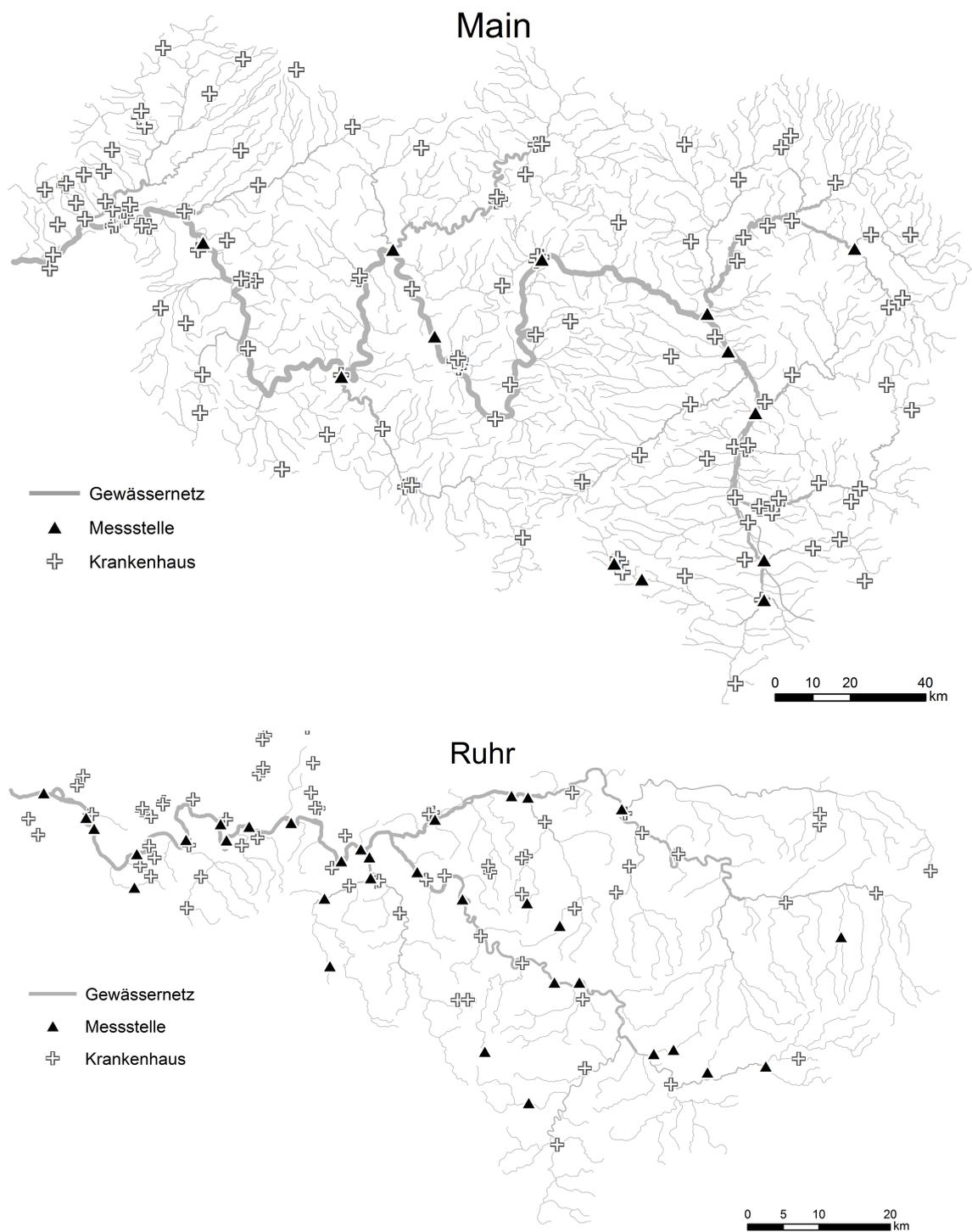


Abbildung 3.2: Standort von Krankenhäusern und Messstellen ausgesuchter Röntgenkontrastmittel in den Einzugsgebieten Main und Ruhr; die Liniendicke der Gewässersegmente stellt den Abfluss dar.

### 3.2.4 Verbrauch und Emissionsmuster

Der Verbrauch von JRKM in Deutschland hat sich zwischen 1996 und 2009 von circa 172 auf etwa 364 Tonnen pro Jahr verdoppelt (Tabelle A3). Der Aufwärtstrend dauerte bis ungefähr 2006 und wurde danach von stagnierenden Absätzen abgelöst, wodurch die Verbräuche zwischen 2006 und 2009 relativ konstant bei rund 370 Tonnen pro Jahr lagen. Die gestiegenen Verbräuche seit 1996 können zu einem Teil mit einer verbesserten Ausstattung deutscher Krankenhäuser und niedergelassener Ärzte mit Computertomographen (CT) in Verbindung gebracht werden. So hat sich die Anzahl der CT in deutschen Krankenhäusern zwischen 1996 und 2009 und dadurch auch die Anzahl der durchgeführten CT-Aufnahmen pro Jahr mehr als verdoppelt (destatis, 1997, 2011; BMUB, 2014). Im Jahr 2009 wurde im Schnitt jede vierte Computertomographie unter Einsatz von Kontrastmitteln durchgeführt (Tabelle 3.2). Zu den meistgenutzten Untersuchungsmethoden, die unter Einsatz von JRKM erfolgen, gehören neben CT-Untersuchungen auch die Angiographie, Angioplastie und Urographie (Tabelle 3.3, Ziegler *et al.* (1997)).

Tabelle 3.2: Anzahl Computertomographie-Untersuchungen in Deutschland im Jahr 2009 in ambulanter und stationärer Behandlung (BARMER, 2011).

	Untersuchungen	Anteil [%]
Ambulant ohne RKM	4.836.376	51,6
Ambulant mit RKM	743.600	7,9
Stationär ohne RKM	2.093.876	22,3
Stationär mit RKM	1.696.506	18,1
Gesamt	9.370.358	

JRKM werden sowohl von niedergelassenen Ärzten als auch in Krankenhäusern eingesetzt. Die in Krankenhäusern verbrauchten Kontrastmittel verteilen sich auf ambulant und stationär behandelte Patienten. Sowohl bei ambulanten Behandlungen im Krankenhaus als auch bei Behandlungen durch niedergelassene Ärzte kann angenommen werden, dass der Patient in der Regel innerhalb kurzer Zeit nach der Untersuchung das Krankenhaus bzw. die Praxis verlässt, um an seinen Arbeitsplatz oder Wohnort zurückzukehren. Aufgrund der relativ kurzen Eliminationshalbwertszeiten der Kontrastmittel von circa zwei Stunden kann des Weiteren davon ausgegangen werden, dass bei ambulanten Behandlungen die verabreichten JRKM zu einem großen Anteil mit dem ersten Toilettengang ausgeschieden werden.

## Krankenhäuser

In zwei Berliner Krankenhäusern wurde ein Anteil von 13 bis 16% des Gesamtverbrauchs an JRKM ermittelt, der außerhalb des Krankenhauses von gehfähigen Patienten ausgeschieden wurde (Ziegler *et al.*, 1997). Die Menge an gehfähigen Patienten umfasste dabei sowohl ambulant als auch stationär behandelte Patienten. Der Anteil von ambulanten Patienten an den gehfähigen Patienten wurde in der Studie nicht ermittelt bzw. angegeben. Für Schweizer Krankenhäuser wurde ein Anteil ambulanter Behandlungen bei Verwendung von RKM mit 50 bis 80% genannt (Weissbrodt *et al.*, 2009; BA-FU, 2009). Eine weitere Studie für Berliner Krankenhäuser ermittelte einen Anteil von 5 bis 15% an ambulanten Behandlungen bei CT-Untersuchungen mit JRKM-Einsatz (KZW, 2005). Es ist eine Diskrepanz zwischen den Anteilen ambulanter Behandlungen mit RKM-Einsatz in Schweizer und deutschen Krankenhäusern zu erkennen. An dieser Stelle kann ich nur spekulieren, dass Schweizer Krankenhäusern eine größere Bedeutung in der ambulanten Behandlung von Patienten zukommt als dies in deutschen Krankenhäusern der Fall zu sein scheint.

Bei stationären Patienten, die mindestens eine Nacht im Krankenhaus verbringen, kann angenommen werden, dass die verabreichten RKM während des Stationsaufenthaltes fast vollständig ausgeschieden und in der Regel über das Abwasser des Krankenhauses emittiert werden. Es ist zu beachten, dass ambulante Patienten zwar nicht über Nacht im Krankenhaus bleiben, aber die Möglichkeit besteht, dass sie sich dort lang genug aufhalten, um den Großteil der verabreichten JRKM vor Ort wieder auszuscheiden. Solche Patienten sind vom Emissionsmuster den stationären Patienten zuzurechnen. Es waren mir allerdings keine Daten über die Aufenthaltszeit von ambulanten Patienten verfügbar. In der Literatur wurde ein Anteil von 47 bis 60% des Gesamtverbrauchs an JRKM den stationären Patienten in deutschen Krankenhäusern zugeschrieben (Ziegler *et al.*, 1997).

Inkontinente Patienten, sowohl ambulant als auch stationär, die mit Windeln o.ä. versorgt werden, emittieren die verabreichten Kontrastmittel nicht über das Abwasser sondern über den Krankenhausabfall bzw. den Restmüll. Im Jahr 2009 wurden 60% aller CT-Untersuchungen in Deutschland bei Personen der Altersgruppe 60 und älter vorgenommen (BARMER, 2011). Auf die Altersgruppe 70 und älter entfielen immerhin noch für 39% aller CT-Untersuchungen. Im europäischen Durchschnitt entfallen auf die Altersgruppe 60 und älter rund 50% aller CT-Aufnahmen, 60% aller Angioplastie- und Angiographie-Untersuchungen, sowie circa 40% aller Urographien (EC, 2008). Rund 11% dieser Altersgruppe leiden in Deutschland unter einer behandlungs- oder versorgungsbedürftigen Harninkontinenz (Weltz-Barth, 2007). Unter der Annahme, dass 20 bis 50% der an diese Patientengruppe verabreichten JRKM in Windeln o.ä. landen,

werden circa 1 bis 3% des Gesamtverbrauchs an Kontrastmitteln über den Abfall entsorgt.

Es sind nur wenige Informationen verfügbar, wie mit etwaigen Restmengen von JRKM verfahren wird, die bei Röntgenuntersuchungen anfallen. Der Anteil der Restmengen am Gesamtverbrauch wird mit 1 bis 8% (KZW, 2005) bzw. 5% (Ziegler *et al.*, 1997) für Berliner Krankenhäuser beziffert. Die Restmengen werden zum Teil über den Krankenhausabfall und teilweise über das Abwasser entsorgt (KZW, 2005; Ziegler *et al.*, 1997). Die Entsorgungsmethode scheint dabei von den Gewohnheiten des Personals vor Ort abzuhängen. Bei einer Entsorgung von JRKM über den Abfall gelangen die Restmengen nicht in das Abwasser und verlassen das betrachtete System. Die Entsorgung über das Abwasser führt die Restmengen dagegen direkt den Kläranlagen zu. Ich treffe daher die Annahme, dass 5% der verbrauchten JRKM in Krankenhäusern als Restmenge anfallen und zur einen Hälfte über den Abfall und zur anderen Hälfte über das Abwasser entsorgt werden.

### Niedergelassene Ärzte

Niedergelassenen Ärzten wird ein Anteil von 45 bis 50% am Gesamtverbrauch von JRKM in Deutschland zugeschrieben (Kümmerer, 2008; Ziegler *et al.*, 1997). Beide Quellen beziehen sich auf einen mündlichen Diskussionsbeitrag, der nicht näher erläutert wird. Aus diesem Grund kann die Verlässlichkeit der Zahlenangabe nicht eingeschätzt werden und ist mit Vorsicht zu verwenden. Im Folgenden habe ich deshalb eine eigene Analyse der Verbrauchsaufteilung vorgenommen. Eine Abschätzung anhand der Häufigkeit des Kontrastmitteleinsatzes nach Untersuchungsart ergibt, dass circa 41% der JRKM in Deutschland in ambulanten Behandlungen verbraucht werden (vgl. Anhang A4). Etwa 10% der Röntgenuntersuchungen mit JRKM-Einsatz in Krankenhäusern wird ambulant durchgeführt (KZW, 2005), so dass sich eine Aufteilung des Gesamtverbrauchs zu circa 66% auf Krankenhäuser und zu circa 34% auf niedergelassene Ärzte ergibt.

Es waren keine Informationen über die Aufenthaltszeit ambulanter Patienten, Ver-

Tabelle 3.3: Anzahl der ambulanten und stationären Untersuchungen nach Röntgenverfahren, die zum Teil RKM verwenden, Angaben für Deutschland im Jahr 2003 (EC, 2008).

Röntgenverfahren	Ambulant	Stationär	Gesamt
Angiographie	416.314	886.313	1.302.627
Angioplastie	16.580	114.824	131.404
Computertomographie	4.023.007	3.346.784	7.369.791
Urographie	1.001.799	231.337	1.233.136

brauchsmengen von JRKM oder über Umgang mit Kontrastmittel-Restmengen in Praxen verfügbar. Als Abschätzung zog ich die verfügbaren Zahlen aus Krankenhäusern heran. Als Abschätzung treffe ich die Annahme, dass die von gefährigten Patienten im Krankenhaus ausgeschiedene Menge JRKM dem Anteil entspricht, der von ambulanten Patienten noch während des Praxisaufenthaltes ausgeschieden wird. Dies entspricht rund 25% des Verbrauchs, der in Praxen noch vor Ort emittiert wird (Ziegler *et al.*, 1997). Aufgrund des Mangels an Informationen über Restmengen in Praxen treffe ich die Annahme, dass auch in Praxen ein Anteil von 5% des Verbrauchs als Restmenge zu gleichen Teilen über das Abwasser und den Restmüll entsorgt wird.

Die verfügbaren Informationen wurden von mir verwendet um eine Massenbilanz der in Deutschland verbrauchten JRKM zu erstellen (Abbildung 3.3). Der überwiegende Teil der JRKM wird demnach in Krankenhäusern verbraucht und auch vor Ort ausgeschieden, während Patienten von niedergelassenen Ärzten die Kontrastmittel eher vom Behandlungsort mitnehmen. Ein geringer Anteil von etwa 4% gelangt nicht ins Abwasser, sondern wird mit Windeln und Restmengen über den Abfall entsorgt. Es ist zu beachten, dass es sich bei der Massenbilanz um eine aggregierte Betrachtung für alle JRKM in Deutschland handelt. Für einzelne Substanzen kann die Aufteilung nach Ausscheidungsort von den Werten in Abbildung 3.3 abweichen, wenn diese z.B. bevorzugt in Krankenhäusern bzw. Praxen eingesetzt werden oder die vorherrschende Untersuchungsart ein anderes Ausscheidungsverhalten der Patienten nahelegt.

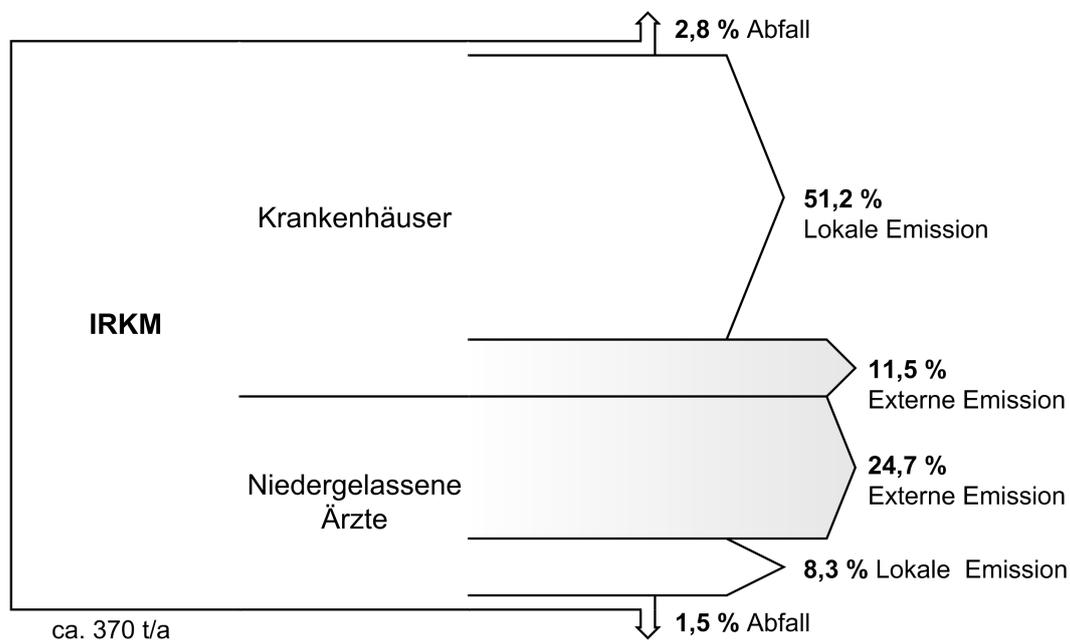


Abbildung 3.3: Massenbilanz der in Deutschland verwendeten JRKM nach Verbrauchs- und Emissionsort.

### 3.2.5 Modellierungsansatz

In meinem Modellansatz übertrage ich die Informationen zum Verbrauchsmuster von JRKM in Krankenhäusern und Praxen (Kapitel 3.2.3) auf Modellgleichungen, um räumlich explizite Emissionsraten berechnen zu können. Die zugrundeliegende Annahme dabei ist, dass die lokal verbrauchten und emittierten JRKM-Mengen mit der Anzahl der vorhandenen CT korreliert. Für diese vereinfachende Annahme spricht, dass die Computertomographie das Röntgenverfahren mit den größten JRKM-Verbräuchen in Deutschland darstellt und eine entsprechend weite Verbreitung besitzen. Im ersten Schritt der Modellierung wird die Gesamtmenge der jeweiligen JRKM-Substanz bestimmt, die im Untersuchungsgebiet jährlich verbraucht wird. Im zweiten Schritt wird anhand der Anzahl der CT in Krankenhäusern und Praxen eine Aufteilung der Verbrauchsmenge auf lokale und externe Emissionen vorgenommen. Externe Emissionen beschreiben dabei den Eintrag von JRKM durch die Ausscheidung von ambulant behandelten Patienten, die einen Teil der verabreichten JRKM vom Untersuchungsort mitnehmen und an anderem Ort, z.B. am Wohnort oder an der Arbeitsstätte, ausscheiden. Die benötigten Parameterwerte werden in Anhang A4 hergeleitet.

Für die Ermittlung der Substanzmenge  $m$  [kg/a], die im Untersuchungsgebiet verbraucht wird, nehme ich an, dass der Verbrauch mit der Anzahl der Einwohner korreliert. Durch die Bevölkerung entsteht ein Bedarf nach medizinischer Versorgungsleistung, die auch den Bedarf nach Röntgenuntersuchungen mit einschließt. Ich treffe die Annahme, dass im Allgemeinen der Verbrauch im Untersuchungsgebiet dem Bundesmittel entspricht und somit der Anteil am Gesamtverbrauch der Substanz anhand des Verhältnisses der lokalen Bevölkerung zur Gesamtbevölkerung Deutschlands geschätzt werden kann. Sei  $EZ$  die Anzahl der Bewohner im modellierten Gebiet,  $EZ_{total} = 82 \cdot 10^6$  die Gesamtbevölkerung von Deutschland und  $m_{total}$  [kg/a] der Gesamtverbrauch der Substanz pro Jahr, dann gilt unter den getroffenen Annahmen für die im Untersuchungsgebiet verbrauchte Menge  $m$ :

$$m = m_{total} \frac{EZ}{EZ_{total}}.$$

Im Schnitt werden in Praxen mehr Röntgenuntersuchungen durchgeführt (Tabelle 3.2), der Anteil von Untersuchungen unter Einsatz von JRKM ist jedoch in Krankenhäusern deutlich größer. Es werden demnach in Krankenhäusern mehr Röntgenuntersuchungen mit JRKM durchgeführt als in Praxen, allerdings sind auch mehr CT in Krankenhäusern vorzufinden. Um den Verbrauch an JRKM pro CT eines niedergelassenen Arztes mit dem eines Gerätes in einem Krankenhaus in Verbindung zu setzen,

wird die Proportionalitätskonstante  $r$  definiert als:

$$r = \frac{m_{PR}}{n_{PR}} \cdot \frac{n_{KH}}{m_{KH}} = \frac{1 - f_m}{1 - f_n} \cdot \frac{f_n}{f_m}$$

mit den jährlichen JRKM-Verbrauchsmengen  $m_{KH}, m_{PR}$  [kg/a] und den CT-Gerätezahlen  $n_{KH}, n_{PR}$  jeweils in Krankenhäusern und Praxen in Deutschland, sowie dem Anteil  $f_n$  der CT in Krankenhäusern an der Gesamtanzahl und dem Anteil  $f_m$  der verbrauchten JRKM in Krankenhäusern am Gesamtverbrauch. Aus den in Kapitel 3.2.6 und A4 abgeleiteten Werten ergibt sich für Deutschland ein Wert von  $r = 0,728$ .

Durch die Verwendung der Proportionalitätskonstante  $r$  treffe ich die Annahme, dass JRKM in Krankenhäusern und Praxen unterschiedlich häufig eingesetzt werden, aber sonst keine strukturellen Unterschiede im JRKM-Verbrauch existieren oder sich diese im Durchschnitt nivellieren. Die Gesamtanzahl der CT im untersuchten Gebiet  $n$  wird als Anzahl in Krankenhaus-CT-Äquivalenten berechnet:

$$n = \sum n_{KH}^i + r \cdot \sum n_{PR}^i,$$

mit der im Einzugsgebiet von Kläranlage  $i$  befindlichen Anzahl an CT in Krankenhäusern und Praxen  $n_{KH}^i, n_{PR}^i$ . Daraus ergibt sich die jährliche Emission pro CT(-Äquivalent)  $E_{pCT}$  als

$$E_{pCT} = \frac{m}{n}.$$

Der JRKM-Eintrag  $E^i$  in eine Kläranlage  $i$  setzt sich zusammen aus den Emissionen von örtlichen Praxen und Krankenhäusern und dem diffusen, externen Eintrag:

$$E^i = E_{lokal}^i + E_{extern}^i.$$

Die lokale Emission  $E_{lokal}^i$  berechnet sich aus den vor Ort ausgeschiedenen Anteilen am Verbrauch  $f_{KH,lokal}$  und  $f_{PR,lokal}$  von Krankenhäusern bzw. Praxen:

$$E_{lokal}^i = E_{pCT} \cdot (f_{KH,lokal} \cdot n_{KH}^i + f_{PR,lokal} \cdot r \cdot n_{PR}^i).$$

Für die externe Emission  $E_{extern}^i$  nehme ich an, dass die Emissionsmenge mit der Bevölkerungsdichte korreliert und entsprechend als ein durchschnittlicher Pro-Kopf-Verbrauch dargestellt werden kann. Sei  $EZ^i$  die Anzahl Einwohner, die an Kläranlage

$i$  angeschlossen ist, dann gilt:

$$E_{extern}^i = E_{proKopf} \cdot EZ^i \quad \text{mit}$$

$$E_{proKopf} = E_{pCT} \cdot (f_{KH,extern} \cdot n_{KH} + f_{PR,extern} \cdot r \cdot n_{PR}) \cdot \frac{1}{EZ}$$

wobei  $f_{KH,extern}$  und  $f_{PR,extern}$  den jeweils extern ausgedehnten Anteil des JRKM-Verbrauchs von Krankenhäusern bzw. Praxen darstellen.

### 3.2.6 Standorte und Anzahl von Computertomographen

Für den in Kapitel 3.2.5 beschriebenen Modellansatz ist es notwendig, die Anzahl und den Standort der im Betrieb befindlichen CT im Untersuchungsgebiet möglichst genau zu kennen. Für den Standort muss neben der geografischen Lage zusätzlich bekannt sein, ob die Geräte in einem Krankenhaus oder in einer Praxis betrieben werden. Bis Ende 1997 existierte in Deutschland eine Berichtspflicht für medizinisch-technische Großgeräte, zu denen auch Computertomographen gehören, so dass bis dahin genaue Zahlen zur Geräteausstattung in Krankenhäusern und Praxen zur Verfügung standen. Seit 1998 stehen allerdings nur noch Zahlen zur Geräteausstattung von Krankenhäusern zur Verfügung, die unter anderem im jährlich erscheinenden Bericht *Grunddaten der Krankenhäuser* (destatis, 2013) des Statistischen Bundesamtes enthalten sind.

Der Betrieb von Röntgengeräten jeder Art ist nach §4 der Röntgenverordnung anzeigepflichtig, so dass es prinzipiell möglich ist, Standort und Anzahl von im Betrieb befindlichen CT durch die lokalen Gewerbeaufsichtsbehörden in Erfahrung zu bringen. Zu diesem Zweck habe ich zwischen Mai und Juli 2012 die zuständigen Gewerbeaufsichtsämter im Einzugsgebiet des Mains angeschrieben, um die genannten Informationen zu erhalten. Für das Bundesland Bayern wurden die Regierungen von Unterfranken, Mittelfranken, Oberfranken und Oberpfalz, für Baden-Württemberg die Regierungen von Karlsruhe und Stuttgart, und für Hessen die Regierungsbezirke Darmstadt und Gießen, sowie das hessische Sozialministerium angeschrieben. Die angeforderten Informationen wurden von allen Behörden mit Ausnahme der Regierung Darmstadt und der Landesregierung Hessen zur Verfügung gestellt. Informationen aus dem Bundesland Thüringen wurden aufgrund des geringen Einflusses auf das Einzugsgebiet nicht angefordert, sondern durch eigene Recherche ergänzt.

Die von den Behörden zur Verfügung gestellten Daten decken das Einzugsgebiet des Main bis zur bayerisch-hessischen Grenze ab, was einem Großteil des Einzugsgebiets entspricht (Abbildung 3.4). Die Daten wurden von einigen Behörden in hohem Detailgrad zur Verfügung gestellt, so dass eine genaue Zuordnung auf einen Standort als auch Rückschlüsse auf den Betrieb in Krankenhaus oder Praxis möglich war. Dagegen wurde

ein anderer Teil der Datensätze nach zugehöriger Postleitzahl aggregiert und enthielt teilweise keine Unterscheidung nach Einsatzort. Die anonymisierten und aggregierten Zahlen konnten von mir durch Recherche mit hoher Sicherheit korrekt auf Krankenhäuser und Praxen aufgeteilt werden.

Der vollständige Datensatz umfasst den Standort von 212 CT in Krankenhäusern und 153 CT in Praxen von niedergelassenen Ärzten. Dies bedeutet, dass circa 58% aller CT in Krankenhäusern betrieben werden oder diesen zugerechnet werden können. Die Stichprobe deckt circa 15% aller in Deutschland befindlichen CT in Krankenhäusern ab (destatis, 2013) und zeigt, dass sich das Verhältnis zwischen in Krankenhaus und Praxen betriebenen CT seit Ende der 1990er Jahre kaum verändert hat (vgl. Tabelle A5). Dies kann als Hinweis gewertet werden, dass die Gerätezahlen während der letzten 20 Jahre in Krankenhäusern und Praxen gleichmäßig gewachsen sind.

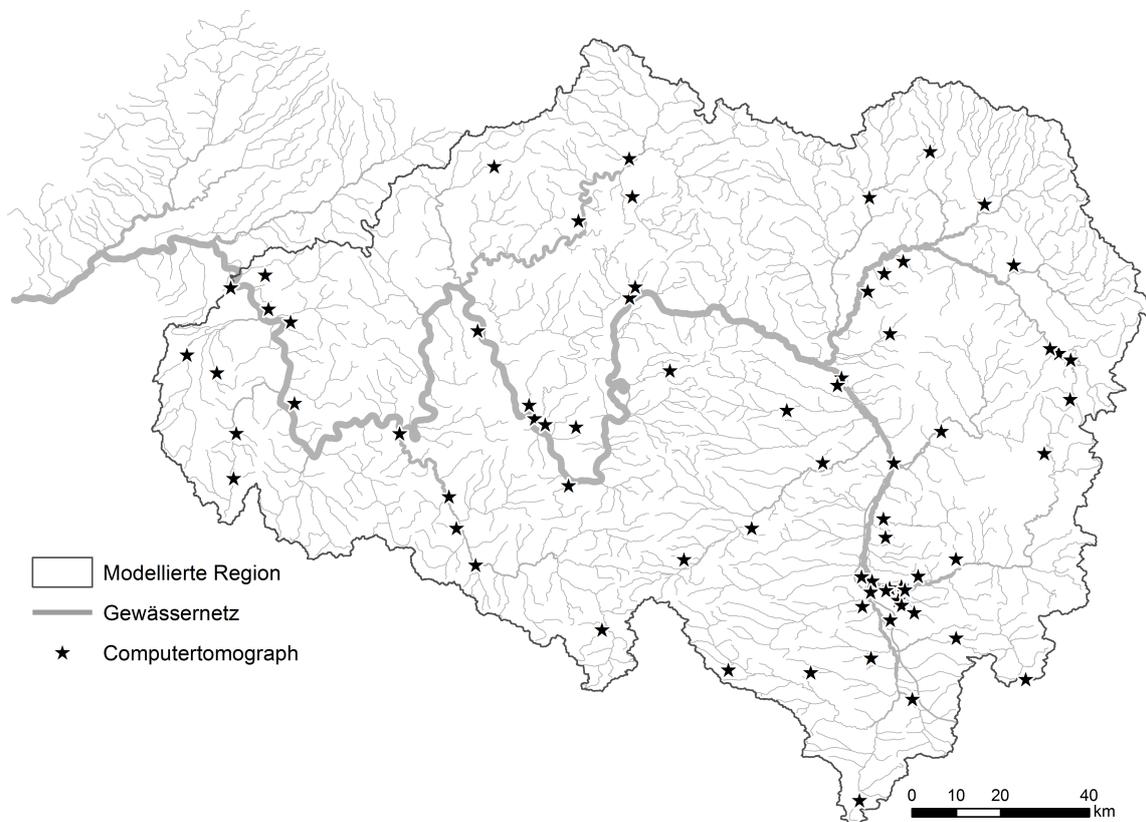


Abbildung 3.4: Durch Behördenabfrage ermittelte Standorte von Computertomographen im Einzugsgebiet des Mains.

Bei der Interpretation des Datensatzes ist zu beachten, dass nicht immer eine eindeutige Zuweisung eines Geräts zu einer der Kategorien Krankenhaus oder Praxis möglich ist. So sind die von niedergelassenen Ärzten betriebene CT teilweise in medizinischen Versorgungszentren oder Praxen angesiedelt, die einem Krankenhaus angeschlossen sind

oder sich in deren Räumlichkeiten befinden. In solchen Fällen habe ich die Annahme getroffen, dass auch stationäre Patienten in den Praxen behandelt werden. Zu Modellierungszwecken wurden daher solche CT der Kategorie Krankenhaus zugerechnet.

## Abschätzung der Gerätezahlen

Für das Einzugsgebiet der Ruhr standen weder Standorte noch Gerätezahlen von CT zur Verfügung. Um trotzdem den Modellansatz aus Kapitel 3.2.5 benutzen zu können, habe ich eine Regression der Gerätezahlen für das Einzugsgebiet des Mains vorgenommen. Der Regressionsansatz geht davon aus, dass die medizinische Versorgungsleistung, die durch die Anzahl stationärer Krankenhausbetten dargestellt wird, ergänzende Dienstleistungen wie z.B. den Einsatz von Computertomographen erfordert und funktional davon abhängt.

Mit Hilfe der Statistik zur Ausstattung deutscher Krankenhäuser mit medizinischen Großgeräten (destatis, 2013) ließ sich die durchschnittliche Ausstattung eines deutschen Krankenhauses mit Computertomographen anhand seiner Bettenanzahl abschätzen. Die Gerätezahlen in Krankenhäusern stellen aber laut Untersuchungsergebnis lediglich 58% des Gesamtbestandes dar. Bei Berücksichtigung der CT in Praxen (Tabelle A7) ließ sich somit ein Gesamtbedarf an CT berechnen, der durch die medizinische Versorgungsleistung der Krankenhäuser bestimmt wird. Mittels linearer Regression durch den Ursprung ergab sich für den Bundesdurchschnitt eine Abhängigkeit der Geräteanzahl  $n(x)$  von der Anzahl der lokal vorhandenen stationären Krankenhausbetten  $x$  als  $n(x) = 0,004 \cdot x$  mit dem Bestimmtheitsmaß  $R^2 = 0,996$  (Abbildung 3.5). Die Regressionsgleichung beschreibt die Gesamtausstattung mit CT unabhängig vom Standort.

Eine lineare Regression anhand der erhobenen Daten des Einzugsgebiets Main (Tabelle A7) ergab einen funktionalen Zusammenhang der Form  $m(x) = 0,0042 \cdot x$  mit dem Bestimmtheitsmaß  $R^2 = 0,931$ . Dazu wurden die Krankenhausbetten und CT pro Kläranlage aufsummiert, in Größenklassen aggregiert und jeweils die durchschnittliche Ausstattung mit CT berechnet. Die Größenklassen wurden entsprechend zum bundesweiten Datensatz (destatis, 2013) gewählt. Es ist zu erkennen, dass sich die Abdeckung der Bevölkerung mit CT im Einzugsgebiet des Mains hinreichend gut mit dem Bundesdurchschnitt deckt (Abbildung 3.5).

Für Werte  $n(x) < 1$  kann für ein einzelnes Krankenhaus nicht mit Sicherheit beantwortet werden, ob ein CT-Gerät vor Ort verfügbar ist. Dies ist nur unter Berücksichtigung weiterer Faktoren, wie z.B. Nähe zu Ballungszentren und anderen Krankenhäusern oder der Existenz besonderen medizinischen Versorgungszentren, zu klären. Im Bundesdurchschnitt sind bei einer lokalen Versorgung mit mindestens 150 stationären Krankenhausbetten im Durchschnitt 0,8 CT vor Ort vorzufinden. Ab 200 Betten steigt

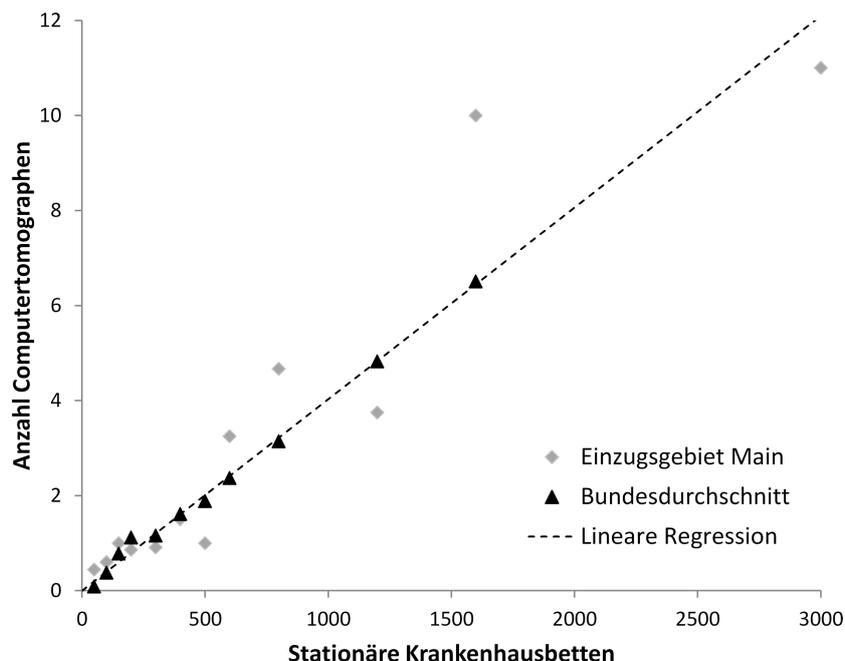


Abbildung 3.5: Abhängigkeit der lokalen CT-Ausstattung von der Versorgung mit stationären Krankenhausbetten im Einzugsgebiet Main im Vergleich zum Bundesdurchschnitt (Daten in Anhang A6).

die Zahl bereits auf 1,12 Geräte, so dass mit hoher Sicherheit auf das Vorhandensein eines lokalen CT geschlossen werden kann. Für das Einzugsgebiet des Mains wird diese Grenze bereits bei einer Versorgung mit etwa 100 stationären Krankenhausbetten überschritten, was vermutlich auf den überwiegend ländlichen Charakter des Gebietes zurückzuführen ist. Für die Regressionsgleichung gilt  $n(x) \geq 1$  für  $x \geq 250$ , so dass diese den Bedarf an CT von kleinen Krankenhäusern bzw. Siedlungsgebieten eher unterschätzt.

Der Standort und die Ausstattung der Krankenhäuser in den Untersuchungsgebieten wurden dem Deutschen Krankenhaus Verzeichnis (DKV, 2014) entnommen, das die Informationen der strukturierten Qualitätsberichte deutscher Krankenhäuser wiedergibt.

### 3.2.7 Simulation und Szenarien

Der Modellansatz aus Kapitel 3.2.5 wurde in GREAT-ER implementiert und auf die beiden ausgewählten Einzugsgebiete für ausgesuchte JRKM angewendet. Das Einzugsgebiet Main wurde nur auf dem Gebiet der Bundesländer Bayern und Baden-Württemberg modelliert, da für Hessen keine CT-Standorte aus Behördendaten zur Verfügung standen. Für das Einzugsgebiet Ruhr wurde die Abschätzung aus Kapitel 3.2.6 anhand von Krankenhausbetten verwendet. Um die Güte des Ansatzes mit anderen Modellen vergleichen zu können, wurden darüber hinaus vier alternative Eintragsmodelle in

GREAT-ER umgesetzt und simuliert. Die Modelle aus der Literatur verwenden dabei unterschiedliche Größen als Proxy, um diese mit dem JRKM-Verbrauch zu korrelieren und auf einzelne Orte, Stadtteile oder Kläranlagen aufzuteilen. Bewährt haben sich dabei Kenngrößen wie z.B. Einwohnerzahl, Anzahl stationärer Patienten pro Jahr, Anzahl Krankenhausbetten oder Anzahl praktizierender Radiologen (Klasmeier *et al.*, 2011; Knodel *et al.*, 2011). Daten zu Standort, sowie Betten- und Patientenanzahl von Krankenhäusern wurden dem Deutschen Krankenhaus Verzeichnis (DKV, 2014) entnommen.

Die Szenarien wurden im deterministischen Modus von GREAT-ER simuliert, der keine Variabilität der Modellparameter berücksichtigt. Die simulierten Konzentrationen stellen daher mittlere Jahreskonzentrationen dar, da sie unter Annahme von Mittelwasser (MQ) berechnet wurden. Die gemessenen Konzentrationen enthalten dagegen unter anderem die natürliche Variabilität des Abflusses an der jeweiligen Messstelle, da die Messwerte unter verschiedenen, unbekanntem Abflussbedingungen erhoben wurden.

Die Informationen zum Abbau der Substanzen in Kläranlagen und Gewässern weisen eine hohe Unsicherheit auf und sind teilweise widersprüchlich (vgl. Kapitel 3.2.2). Um die Plausibilität der berichteten Verhaltensweisen von JRKM überprüfen zu können, wurden Szenarien für jedes Eintragsmodell erstellt, die jeweils von geringer, mittlerer oder hoher Abbaubarkeit in Kläranlagen ausgehen. Des Weiteren wurde innerhalb der beschriebenen Szenarien das Verhalten der modellierten Substanzen im Gewässer zwischen vollständiger Persistenz und Abbaubarkeit variiert. Alle Szenarien wurden jeweils mit den verfügbaren Messwerten verglichen.

Die Bezeichnung eines Szenarios setzt sich jeweils aus dem verwendeten Modellansatz, dem angenommenen Abbau in Kläranlagen und dem angenommenen Abbau im Gewässer zusammen. Als regulärer Ausdruck kann dies dargestellt werden als:

Name:=(A|B|C|D|E)(1|2|3)(-|+)

Ein Szenario mit der Bezeichnung *B1+* benutzt entsprechend den Modellansatz B, der die Emissionen zu jeweils 50% auf Krankenhausbetten und Bevölkerung aufteilt, und geht von geringer Eliminierung in Kläranlagen und guter Eliminierung im Gewässer aus.

## Verwendete Modellansätze

### A Pro-Kopf-Verbrauch

Das Modell geht von einem pauschalen Pro-Kopf-Verbrauch der Kontrastmittel aus, so dass die Emissionen ausschließlich mit der Bevölkerungsdichte korrelieren. Dieser Ansatz stellt eine naive Modellierung der Einträge dar, für den im Allgemeinen keine gute Übereinstimmung mit Messwerten zu erwarten ist. Der Ansatz dient hier als Vergleichs-

wert für komplexere Modelle.

#### B Krankenhausbetten 50%

Ein Modellansatz für Berlin ergab eine besonders gute Übereinstimmung mit gemessenen Konzentrationen bei der Kombination der Kenngrößen Bevölkerung und Krankenhausbetten (Knodel *et al.*, 2011). Dabei wird 50% des regionalen JRKM-Verbrauchs anhand der Anzahl an stationären Krankenhausbetten auf die Krankenhäuser verteilt. Die restliche Menge JRKM wird mittels der Bevölkerungsdichte den jeweiligen Kläranlagen zugeordnet.

#### C Krankenhausbetten 100%

In Anlehnung an den Modellansatz B wird für dieses Modell die Gesamtmenge des JRKM-Verbrauchs anhand der stationären Krankenhausbetten auf die Krankenhäuser verteilt. Ein Eintrag außerhalb von Krankenhäusern kommt in diesem Modell nicht vor.

#### D Stationäre Patienten in Krankenhäusern

Dieser Ansatz wurde zur Modellierung der Amidotrizoesäure-Einträge in bayerische Oberflächengewässer entwickelt (Klasmeier *et al.*, 2011). Dabei werden 90% des JRKM-Verbrauchs anhand der Anzahl stationärer Krankenhauspatienten auf die Krankenhäuser verteilt. Die Restmenge von 10% wird mit der Bevölkerungsdichte korreliert und aufgeteilt.

#### E Computertomographen

Diese Szenariengruppe stellt den in Kapitel 3.2.5 beschriebenen Ansatz zur Aufteilung des JRKM-Verbrauchs anhand der Anzahl von CT-Geräten dar. Dabei werden im Bundesdurchschnitt etwa 60% des Verbrauchs auf die CT-Standorte und circa 36% bezogen auf die Bevölkerungsdichte verteilt. Die restliche Menge gelangt nicht in das Abwasser, sondern wird über den Abfall entsorgt, und verlässt damit die Grenzen des Modells.

### **Abbau in Kläranlagen**

#### 1 Geringe Eliminierung

Die Substanz wird in Kläranlagen nahezu nicht abgebaut oder zurückgehalten. Die Eliminierungsrate der Abwasserbehandlung liegt bei 5%.

#### 2 Mittlere Eliminierung

Die Substanz wird zu einem Teil in den Kläranlagen zurück gehalten. Die Eliminierungsrate liegt für Belebtschlamm- und Biofilmanlagen bei 40%, für alle anderen Behandlungsarten bei 20%.

#### 3 Hohe Eliminierung

Die Substanz wird sehr gut in Kläranlagen eliminiert (Kormos *et al.*, 2011). Es wer-

den Eliminierungsraten von 90% für Belebtschlamm- und Biofilmanlagen und 45% bei anderen Behandlungsarten erreicht.

### Abbau im Gewässer

- Geringe Eliminierung / Persistenz

Es erfolgt praktisch kein Abbau der Substanz im Fließgewässer in einem relevanten Zeitraum. Die Substanz wird als persistent angesehen.

+ Gute Eliminierung

Es wird von idealen Bedingungen zum Abbau von JRKM ausgegangen. Verwendung von Abbauraten aus Laborexperimenten.

### Substanzen

Die Kontrastmittel Iomeprol, Amidotrizoesäure, Iopromid, Iohexol und Iopamidol wurden zur Simulation ausgewählt, da sie die fünf meistverbrauchten JRKM in Deutschland darstellen. Die für die Modellierung verwendeten Parametersätze befinden sich in Anhang A7.

## 3.2.8 Vergleichsmetriken

Um eine Bewertung der Modellergebnisse anhand von Messwerten vornehmen zu können, wurden entsprechend gängiger Empfehlung (Moriassi *et al.*, 2007) die *Nash-Sutcliffe efficiency*, der *Percent Bias*, der selbstentwickelte *kumulierte Fehlerfaktor* und verschiedene graphische Darstellungen verwendet. Durch die Kombination der verschiedenen Bewertungsmethoden sollte sichergestellt werden, dass die Schwächen der einzelnen Methoden die Aussage der Analyse nicht negativ beeinflussen.

### Nash-Sutcliffe Efficiency

Die Nash-Sutcliffe-Efficiency (NSE) ist eine dimensionslose Metrik, die darstellt wie gut ein Modell die zugehörigen gemessenen Werte wiedergeben kann (Nash & Sutcliffe, 1970). Sie berücksichtigt die Varianz der Messwerte und kann einen Wert zwischen  $-\infty$  und 1 annehmen, wobei 1 einer perfekten Wiedergabe der Messwerte durch das Modell entspricht. Werte aus dem Intervall zwischen 0 und 1 stellen ein akzeptables Ergebnis des Modells dar und für Werte kleiner Null ist der Mittelwert der Messwerte ein besserer Schätzer als das Modellergebnis. Der NSE ist definiert als

$$NSE = 1 - \frac{\sum_i (MEC_i - PEC_i)^2}{\sum_i (MEC_i - \overline{MEC})^2}$$

mit dem  $i$ -ten Modellergebnis  $PEC_i$ , dem  $i$ -ten Messwert  $MEC_i$  und dem Mittelwert der Messwerte  $\overline{MEC}$ .

Schwachpunkt des NSE ist, dass er stark auf Datenpunkte mit großem Betrag reagiert. Die Position eines einzelnen großen Datenpunkts auf der Skala der Messwerte kann beim NSE den Unterschied zwischen Annahme und Ablehnung des Modells ausmachen. Abbildung 3.6 zeigt zwei Datensätze, die jeweils einen Datenpunkt besitzen, der um Faktor zwei vom zugehörigen Messwert abweicht. Das fiktive Modell der ersten Datenreihe besitzt eine Abweichung am oberen Ende der Messwerteskala; es wird mit einem NSE von Null abgelehnt. Die zweite Datenreihe ergibt dagegen einen Wert von 0,7, was einer Bestätigung des fiktiven Modells entspricht, obwohl sie ein qualitativ gleichwertiges Modellergebnis wie die abgelehnte Datenreihe darstellt. Da die in meiner Analyse verwendeten Datenpaare unabhängig voneinander sind und die Werte innerhalb eines Datensatzes um mehrere Größenordnungen variieren können, ist die inhärent stärkere Gewichtung von betragsmäßig großen Abweichungen zwischen Modell- und Messwerten problematisch

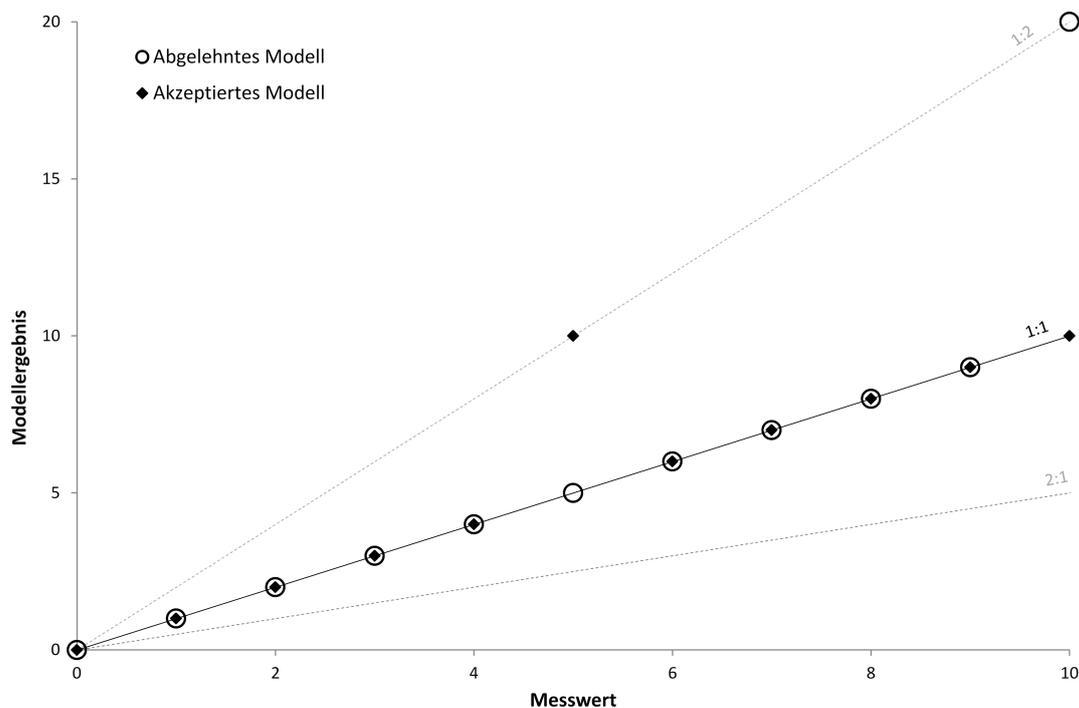


Abbildung 3.6: Zwei qualitativ gleichwertige Datenreihen von fiktiven Modellen, die von der Nash-Sutcliffe-Efficiency abgelehnt bzw. akzeptiert werden.

## Percent Bias

Der Percent Bias (PBIAS) stellt einen Fehlerindex dar, der angibt, ob die Modellergebnisse eine Tendenz haben, die Messwerte zu über- oder zu unterschätzen (Gupta *et al.*, 1999). Negative Werte stehen für eine Überschätzung und positive Werte des PBIAS für eine Unterschätzung der Messwerte. Der PBIAS besitzt wie der NSE die problematische Eigenschaft, dass er stark auf Ausreißer mit hohem Betrag reagiert. Der PBIAS ist definiert als

$$PBIAS = \frac{100 \cdot \sum_i (MEC_i - PEC_i)}{\sum_i MEC_i} = 100 \cdot \left(1 - \frac{\sum_i PEC_i}{\sum_i MEC_i}\right).$$

## Kumulierter Fehlerfaktor

Zur Bewertung und Validierung von Modellergebnissen wird häufig der Faktor der Abweichung zwischen Modell- und Messwert betrachtet. Ein Wert von zwei wird dabei in der Regel noch als gute Übereinstimmung des Modells mit den gemessenen Werten angesehen. Der Faktor der Abweichung  $f$  ist mit dem relativen Fehler verwandt und wird berechnet als

$$f = \exp(\text{abs}[\ln PEC - \ln MEC]) = \begin{cases} PEC/MEC, & \text{falls } PEC \geq MEC \\ MEC/PEC, & \text{sonst} \end{cases}$$

mit  $PEC$  und  $MEC$  als Modellergebnis bzw. Messwert. Der Faktor kann nur für Situationen berechnet werden, in denen sowohl  $MEC$  als auch  $PEC$  größer Null sind.

Um die Güte eines Modells anhand einer Reihe von Messpunkten bewerten zu können, bietet es sich an, die Faktoren für jeden Messpunkt zu berechnen und die Faktoren aufzusummieren. Der kumulierte Faktor bietet die Möglichkeit, verschiedene Szenarien oder Modellansätze untereinander zu vergleichen, sofern jeweils dieselben Messpunkte und Messwerte als Referenz verwendet wurden. Da die Summe der Faktoren linear mit der Anzahl der verwendeten Messpunkte wächst, kann der Faktor  $f$  erweitert werden zum Fehlerfaktor  $F$ , der bei exakter Übereinstimmung von Modellergebnis und Messwert den Wert Null liefert:

$$F = f - 1$$

Ein Fehlerfaktor aus dem Intervall von null bis eins würde nach dem oben genannten Qualitätskriterium damit noch eine gute Übereinstimmung von Modellergebnis und Messwert bedeuten. Der kumulierte Fehlerfaktor (KFF)  $F_{sum}$  über eine Menge von

Messpunkten  $i$  ist definiert als

$$F_{sum} = \sum_i F_i \quad .$$

Bei perfekter Übereinstimmung von Modell- und Messwerten sind alle Fehlerfaktoren und damit auch deren Summe gleich Null. Mit steigender Abweichung der Modellergebnisse von den Messwerten erhöht sich der Wert des KFF. Werte bzw. Ausprägungen des KFF können untereinander allerdings nur verglichen werden, sofern sie sich auf dieselbe Anzahl von Messwerten beziehen. Um die Richtung der Abweichung an einer einzelnen Messtelle darstellen zu können, wird zusätzlich der vorzeichenbehaftete Fehlerfaktor  $F_{sign}$  definiert als

$$F_{sign} = \text{sign}(PEC - MEC) \cdot F \quad .$$

Der KFF hat gegenüber alternativen Metriken wie z.B. der Summe der absoluten Fehler, Summe der quadrierten absoluten Fehler, der Nash-Sutcliffe efficiency, dem Korrelationskoeffizienten oder dem Bestimmtheitsmaß der linearen Regression den Vorteil, dass er keinen Skaleneffekt besitzt und seine Aussage nicht durch einzelne große Werte bzw. Ausreißer bestimmt wird. Alle für die Metrik verwendeten Wertepaare haben den gleichen relativen Einfluss auf die Metrik, so dass keine Gewichtung anhand des Betrags vorgenommen wird. Die in Abbildung 3.6 dargestellten Datenreihen würden vom KFF jeweils denselben Wert zugeordnet bekommen, was einer gleichwertigen Wiedergabe der Messwerte entspräche.

### 3.2.9 Häufigkeit der Anwendung

Die verwendete Modellierung der JRKM-Einträge geht von einem kontinuierlichen Eintrag der Substanzen in das Abwasser und in die Kläranlagen aus. Durch diese Annahme werden Konzentrationen berechnet, die einem Jahresmittelwert entsprechen und nur bedingt mit einzelnen Gewässerproben verglichen werden können. Die reale Gewässerbelastung hängt unter anderem von einer Reihe von stochastischen Ereignissen und der Variabilität von Umweltparametern ab. Um die Annahme eines kontinuierlichen Eintrags zu prüfen und die Variabilität der Einträge einschätzen zu können, kann die mittlere Wartezeit zwischen zwei Eintragsereignissen herangezogen werden.

Die in Deutschland verwendeten Röntgenkontrastmittel weisen sehr starke Unterschiede in ihren Verbrauchsmengen auf, so dass mit entsprechend unterschiedlichen Anwendungszahlen gerechnet werden musste. Um die Häufigkeit eines JRKM-Eintrags in das Abwasser einer Kläranlage abzuschätzen, ging ich wie in Kapitel 3.2.5 von ei-

ner homogenen räumlichen und zeitlichen Verteilung der Röntgenuntersuchungen unter JRKM-Einsatz aus. In 2003 wurden in Deutschland rund 10 Mio. Röntgenuntersuchungen durchgeführt (EC, 2008) von denen circa 4,4 Mio. unter Einsatz von JRKM stattfanden (vgl. Kapitel 3.2.4). Im Zeitraum zwischen 2003 und 2009 ist die Anzahl der CT-Untersuchungen von circa 7,5 auf 10,7 Mio. pro Jahr gestiegen (BMUB, 2014), was einem Anstieg von 42% entspricht. Unter der Annahme, dass dieser Zuwachs auch auf die anderen Röntgenuntersuchungsmethoden übertragbar ist, ergibt dies rund 6,2 Mio. Röntgenuntersuchungen unter JRKM-Einsatz im Jahr 2009 in Deutschland. Daraus ergibt sich rein rechnerisch ein durchschnittlicher Verbrauch von 58 Gramm JRKM pro Röntgenuntersuchung mit JRKM-Einsatz. Diese Angabe deckt sich mit den verfügbaren Informationen zur Dosierung von JRKM (Bayer, 2008; Bracco, 2011; Agfa, 2011). Die Anzahl der Röntgenuntersuchungen  $n^j$  unter Einsatz von JRKM  $j$  konnte demnach geschätzt werden als:

$$n^j = \frac{m_{total}^j}{0,058kg}.$$

Die Wahrscheinlichkeit  $p^j$ , dass sich ein Bundesbürger an einem beliebigen Tag einer Untersuchung mit Kontrastmittel  $j$  unterzieht, ist:

$$p^j = \frac{n^j}{EZ_{total} \cdot 365,25}.$$

Daraus lässt sich nun die durchschnittliche Wartezeit  $t_i^j$  für eine Kläranlage  $i$  in Tagen berechnen, die zwischen zwei Einträgen des Kontrastmittels  $j$  vergeht:

$$t_i^j = (p^j \cdot EZ_i)^{-1}$$

wobei  $EZ_i$  die Anzahl angeschlossener Einwohner an Kläranlage  $i$  darstellt. Diese Abschätzung berücksichtigt nicht das veränderte Eintragsmuster durch die Präsenz von Krankenhäusern oder radiologischen Praxen. Für Kläranlagen ohne die genannten Emissionsquellen wird die Wartezeit vermutlich höher ausfallen, da der diffuse Eintrag von JRKM nur etwa ein Drittel des Gesamtverbrauchs darstellt.

## 3.3 Ergebnisse und Diskussion

Die in Kapitel 3.2.7 beschriebenen Szenarien wurden für die ausgewählten Kontrastmittel mit dem Modell GREAT-ER simuliert und mit Messwerten verglichen. Die Modellansätze unterscheiden sich stark in den Emissionsmengen von JRKM, die über das häusliche Abwasser eingeleitet werden. Der sogenannte externe Eintrag korreliert in den betrachteten Ansätzen immer mit der Bevölkerungsdichte und wird mit einer durchschnittlichen Pro-Kopf-Emissionsrate modelliert. Zur Validierung der Emissionsrate sind Messwerte notwendig, die Rückschlüsse auf die durchschnittliche Pro-Kopf-Emission erlauben. Dazu werden Messwerte aus Kläranlagenabläufen bzw. aus Gewässern benötigt, die JRKM ausschließlich über häusliches Abwasser erhalten. Im Einzugsgebiet des Mains lagen Messwerte für die Ablaufkonzentrationen von drei Kläranlagen vor; im Einzugsgebiet der Ruhr wurden sechs Gewässer-Messpunkte identifiziert, die ausschließlich Abwasser aus entsprechenden Kläranlagen erhalten. Eine Übersicht der Messpunkte mit der aggregierten Einwohnerzahl findet sich in Tabelle 3.5. Für Modellansatz C konnten keine Fehlerfaktoren an den Messpunkten zur Validierung der externen Einträge berechnet werden, da dort per Definition nur Konzentrationen von Null vorhersagt werden. Der Modellansatz wurde daher bei der Analyse der externen Einträge nicht berücksichtigt.

Mit Ausnahme von Amidotrizoesäure wurden die Szenarien ausschließlich für das Einzugsgebiet der Ruhr simuliert, da nur dort Messwerte zur Validierung der Modellergebnisse zur Verfügung standen.

### 3.3.1 Häufigkeit der Anwendung

In Tabelle 3.4 ist zu erkennen, dass sich der Nachweis von JRKM in Kläranlagen mit weniger als 5.000 angeschlossenen Einwohnern schwierig gestaltet. Für das meistgenutzte Kontrastmittel Iomeprol vergehen durchschnittlich mindestens zwei Tage zwischen zwei Einträgen der Substanz in das Abwasser. Für die anderen JRKM nimmt die Wartezeit mit sinkenden Jahresverbräuchen rapide zu. Für die drei meistgenutzten JRKM (Iomeprol, Amidotrizoesäure und Iopromid) scheint ein Nachweis der Substanzen mittels Stichproben im Abwasser möglich zu sein, aber eine korrekte Bewertung der Emissionen durch Stichproben allein scheint eher unwahrscheinlich. Für die restlichen JRKM ist bei Kläranlagen dieser Größenordnung bereits der Nachweis der Substanzen mittels Stichprobe sehr unwahrscheinlich bzw. vom Zufall abhängig. Die Aussagekraft von Stichprobenmessungen erscheint daher für JRKM in vielen Situationen sehr begrenzt zu sein. Messprogramme zur Überwachung von JRKM in Kläranlagen sollten die potentiell starke Variabilität der Emissionen berücksichtigen (Ort *et al.*, 2010).

Tabelle 3.4: Durchschnittliche Wartezeit in Tagen zwischen Eintragsereignissen abhängig von Kontrastmittel und Kläranlagengröße, sortiert nach jährlicher Verbrauchsmenge der Kontrastmittel.

Substanz	Einwohnerzahl der Kläranlage				
	1.000	5.000	10.000	20.000	50.000
Iomeprol	9,8	2,0	1,0	0,5	0,2
Amidotrizoesäure	27,1	5,4	2,7	1,4	0,5
Iopromid	37,1	7,4	3,7	1,9	0,7
Iohexol	83,0	16,6	8,3	4,1	1,7
Iopamidol	86,2	17,2	8,6	4,3	1,7
Ioversol	132,8	26,6	13,3	6,6	2,7
Iobitridol	201,5	40,3	20,2	10,1	4,0
Ioxitalaminsäure	233,4	46,7	23,3	11,7	4,7
Iodixanol	253,9	50,8	25,4	12,7	5,1

Da die JRKM im Gewässer nur langsam oder gar nicht abgebaut werden, sind die Ergebnisse aus Tabelle 3.4 mit Einschränkungen auch auf Messpunkte in Fließgewässern anwendbar. In diesem Fall wird die aggregierte Einwohnerzahl aller Kläranlagen betrachtet, die in das Fließgewässer oberhalb des Messpunktes einleiten. Für die Messpunkte zur Validierung des externen Eintrags (Tabelle 3.5) bedeutet dies, dass die Messpunkte R332 und R340 die belastbarste Datengrundlage darstellen. Allerdings kann insbesondere für R332 durch die Nähe zu Krankenhäusern ein Einfluss von radiologischen Praxen nicht vollständig ausgeschlossen werden, da die entsprechenden Daten nicht vorlagen. Für die restlichen Messpunkte sind große Wartezeiten zwischen den Eintragsereignissen zu erwarten, so dass die Ergebnisse an diesen Punkten mit Vorsicht zu interpretieren sind. Durch die Kombination von seltenen Eintragsereignissen und seltener Probennahme ist mit einer starken Fehleinschätzung der durchschnittlichen Belastung zu rechnen (Ort & Gujer, 2006).

Tabelle 3.5: Messstelle ohne Einfluss von Krankenhaus-Emissionen mit aggregierter Anzahl angeschlossener Einwohner (EW) oberhalb der Messstelle.

Messstelle	Einzugsgebiet	Summe EW
R203	Ruhr	10.200
R315	Ruhr	907
R332	Ruhr	152.077
R337	Ruhr	3.118
R340	Ruhr	70.142
KA Zapfendorf	Main	5.150

### 3.3.2 Iomeprol

Durch die Modelle wird die Gewässerbelastung von Iomeprol am Messpunkt R63 (vgl. Abbildung A1), unterhalb der Kläranlage Abtsküche, stark überschätzt. Von den drei Szenarien mit der insgesamt besten Übereinstimmung (s.u.) schneidet E1+ mit einem lokalen Fehlerfaktor von +116 am Messpunkt R63 am besten ab. Die Szenarien C1+ und D1+ weisen lokale Fehlerfaktoren von +300 bis +500 auf, was einer starken Überschätzung des Eintrags durch die Kläranlage entspricht. Durch diesen Umstand werden die Metriken in ihrer Aussage zur Güte der Modelle stark verzerrt, weswegen Messpunkt R63 bei der weiteren Analyse nicht berücksichtigt wird. Der Abfluss am Messpunkt wird fast ausschließlich durch den Ablauf der Kläranlage Abtsküche gespeist, so dass eine Verdünnung der gereinigten Abwässer kaum stattfindet. An die Kläranlage ist das Klinikum Niederberg mit seinen 500 stationären Betten angeschlossen.

Die beste Übereinstimmung mit der Gesamtheit der Messwerte wird laut Metriken für die drei Modellansätze C, D und E unter Annahme von geringem Abbau in Kläranlagen (1) und einem Abbau im Gewässer (+) erreicht (Tabelle 3.6). Die erhöhten Eliminierungseffizienzen in Kläranlagen aus Szenariengruppe 2 und 3 führen in den meisten Simulationen zu einer schlechteren Wiedergabe der Messwerte und tendenziell zu einer deutlichen Unterschätzung der berechneten Konzentrationen ( $PBIAS \gg 0$ ). Modellansatz A neigt unter denselben Annahmen zu einer starken Überschätzung der Konzentrationen, insbesondere für betragsmäßig kleine Messwerte. Ansatz B weist ein ähnliches Verhalten auf, wenn auch weniger ausgeprägt.

Abbildung 3.7 stellt eine graphische Gegenüberstellung von Modell- und Messwerten für die drei besten Szenarien pro Metrik dar. Der Großteil der dargestellten Modellergebnisse gibt mit einer maximalen Abweichung von Faktor zwei die Messwerte gut wieder. Auffällig ist ein Ausreißer am linken Rand der Grafik, bei dem das Szenario E1+ eine deutlich höhere Konzentration vorhersagt als gemessen wurde. Bei dem Ausreißer handelt es sich um einen Messpunkt, der zur Validierung der externen Einträge verwendet wird, aber vermutlich nur begrenzte Aussagekraft besitzt (s.u.). Am Achsenursprung ist eine Häufung von Datenpunkten mit niedrigen Konzentrationen zu erkennen. Die Modellergebnisse und Messwerte liegen jeweils unterhalb der Bestimmungsgrenze von  $50 \text{ ng L}^{-1}$  und stimmen somit im Rahmen der möglichen Beurteilung überein, da aufgrund der fehlenden Messgenauigkeit in diesem Bereich keine Quantifizierung möglich ist. Die Modellansätze C, D und E liefern qualitativ nahezu gleichwertige Näherungen an die Messwerte, allerdings ist Ansatz C nicht in der Lage die Konzentrationen durch externe Einträge wiederzugeben.

Die Messpunkte zur Validierung der externen Einträge zeigen für die ausgewählten Szenarien ein heterogenes Bild (Abbildung 3.8). Da in Modellansatz C davon ausge-

Tabelle 3.6: Übereinstimmung von simulierten Konzentrationen und Messwerten anhand von Vergleichsmetriken für Iomeprol im Einzugsgebiet der Ruhr; die jeweils drei besten Szenarien laut NSE und KFF sind farblich markiert.

Szenario	NSE		KFF		PBIAS	
	-	+	-	+	-	+
A1	-0,07	0,20	47	9	-58	-36
A2	0,49	0,45	29	9	0	14
A3	-0,54	-0,60	115	140	83	85
B1	0,49	0,70	45	7	-37	-16
B2	0,65	0,59	29	9	13	26
B3	-0,56	-0,61	125	150	85	88
C1	0,67	0,83	44	5	-16	3
C2	0,66	0,59	31	11	27	39
C3	-0,58	-0,64	141	165	88	90
D1	0,64	0,76	30	6	-16	0
D2	0,62	0,55	22	12	27	37
D3	-0,59	-0,64	143	172	88	89
E1	0,62	0,76	42	6	-25	-5
E2	0,63	0,56	30	11	21	33
E3	-0,59	-0,64	137	164	87	89

gangen wird, dass über Haushaltsabwässer kein Eintrag stattfindet, wird vom Modell immer eine Konzentration von Null berechnet und es können keine Fehlerfaktoren ermittelt werden. Die gemessenen Konzentrationen von bis zu  $243 \text{ ng L}^{-1}$  zeigen aber deutlich, dass diese Annahme unrealistisch ist. Für die nicht dargestellten Messpunkte R315 und R337 sind sowohl die Modellergebnisse als auch die Messwerte unter der Bestimmungsgrenze von  $50 \text{ ng L}^{-1}$  und ergeben somit eine qualitative Übereinstimmung. Modellansatz D neigt zu einer Unterschätzung der externen Einträge, kann aber die gemessenen Konzentrationen hinreichend gut wiedergeben. Dagegen zeigt Ansatz E fast durchgehend eine Überschätzung der Konzentrationen. Die Messwerte von Punkt R203, der sich nur wenige hundert Meter flussabwärts der Kläranlage Neuenrade befindet, sind nur bedingt zur Überprüfung nutzbar, da durch die relativ kurze Fließstrecke eine homogene Durchmischung des Wasserkörpers nicht sichergestellt ist.

Die Auswertung der Szenarien liefert keine Hinweise auf die in einzelnen Studien beschriebene hohe Eliminierung von Iomeprol in Kläranlagen. Die beste Übereinstimmung der Modellergebnisse mit Messwerten lässt sich fast durchgehend unter Annahme von geringer Eliminierung in Kläranlagen erreichen. Einzige Ausnahme bildet der naive Modellansatz A, der insgesamt aber nur geringe Übereinstimmung mit den Messwerten aufweist. Es ist zwar nicht auszuschließen, dass der Verbrauch von Iomeprol im Untersuchungsgebiet genau in dem Maße über dem Bundesdurchschnitt liegt, so dass dieser Mehrverbrauch durch einen angenommen hohen Abbau in Kläranlagen ausgeglichen

wird, allerdings gibt es keine Belege für diese Hypothese. Die einfachere und plausiblere Erklärung ist daher, dass – sofern hohe Eliminierungseffizienzen auftreten – dies nur wenige ausgewählte Kläranlagen betrifft und nicht auf den Großteil der Kläranlagen im Untersuchungsgebiet übertragen werden kann. Darüber hinaus werden die Szenarien mit guter Messwertwiedergabe unter Annahme von Abbau im Gewässer noch weiter verbessert, trotz einer anzunehmenden Überschätzung der Abbaurate durch Verwendung des DT50.

Die Modellansätze A und B überschätzen offensichtlich die Bedeutung des externen Eintrags und liefern keine befriedigenden Ergebnisse. Modellansatz C gibt mit Szenario C1+ laut Metriken (Tabelle 3.6) die Messwerte am besten wieder. Allerdings belegen die gemessenen Werte, dass der externe Eintrag von Iomeprol stattfindet, was die Annahmen von Modellansatz C widerlegt. Die Verwendung des Modells ist daher im untersuchten Gebiet nicht sinnvoll. Dennoch kann der Modellansatz in kleinen und stark urbanisierten Gebieten mit einer homogenen Verteilung der Krankenhäuser durchaus eine gute Näherung der tatsächlichen Belastung darstellen (Knodel *et al.*, 2011). Die Szenarien D1+ und E1+ schneiden laut Metriken nur unwesentlich schlechter als C1+ ab und erlauben eine gute Wiedergabe der Messwerte. Für beide Szenarien lässt sich nicht abschließend klären, welcher der verwendeten Modellansätze eine realistischere Modellierung erlaubt. Da die Gerätezahlen im Einzugsgebiet der Ruhr für Modellansatz E aus der Anzahl der Krankenhausbetten abgeleitet wurden, verwenden Modell D und E eine ähnliche Datengrundlage. Sie unterscheiden sich demnach vor allem in den Anteilen, die den lokalen bzw. externen Emissionen zugeordnet werden. Für eine abschließende Beurteilung von Modellansatz E wären daher Informationen über Computertomographen im Einzugsgebiet Ruhr notwendig, um die Datengrundlage des Modellansatzes zu verbessern. Die niedrigen gemessenen Konzentrationen am Messpunkt R63 vermag keiner der Modellansätze mit den restlichen Messwerten in Einklang zu bringen. Sie liegen in einer Größenordnung, die vermuten lässt, dass die Substanz nur durch externen Eintrag in die flussaufwärts von R63 gelegene Kläranlage gelangt. Dies würde bedeuten, dass Iomeprol im angeschlossenen Klinikum Niederberg nicht oder nur selten verwendet wird und der Verbrauch mit keiner der modellierten Proxy-Größen korreliert. Die Gründe für diesen Umstand können mit den verfügbaren Informationen nicht ermittelt werden.

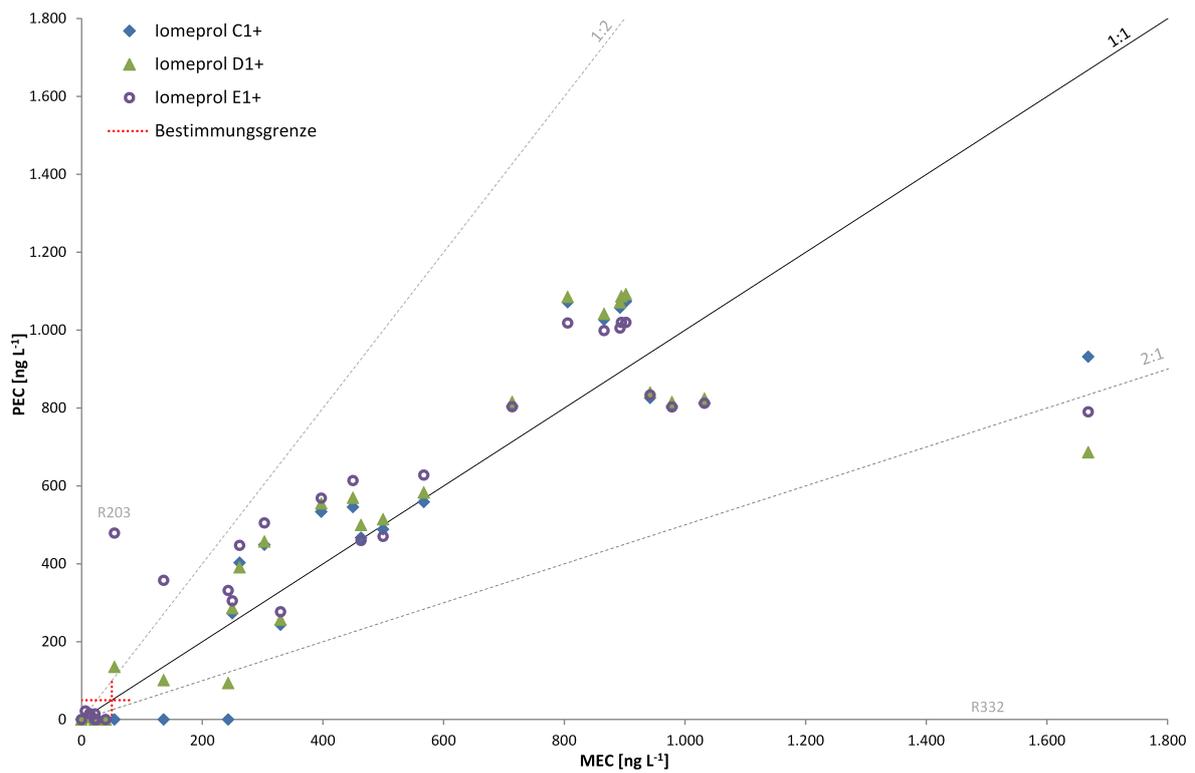


Abbildung 3.7: Vergleich von simulierten Konzentrationen (PEC) und Messwerten (MEC) für ausgewählte Iomeprol-Szenarien im Einzugsgebiet der Ruhr.

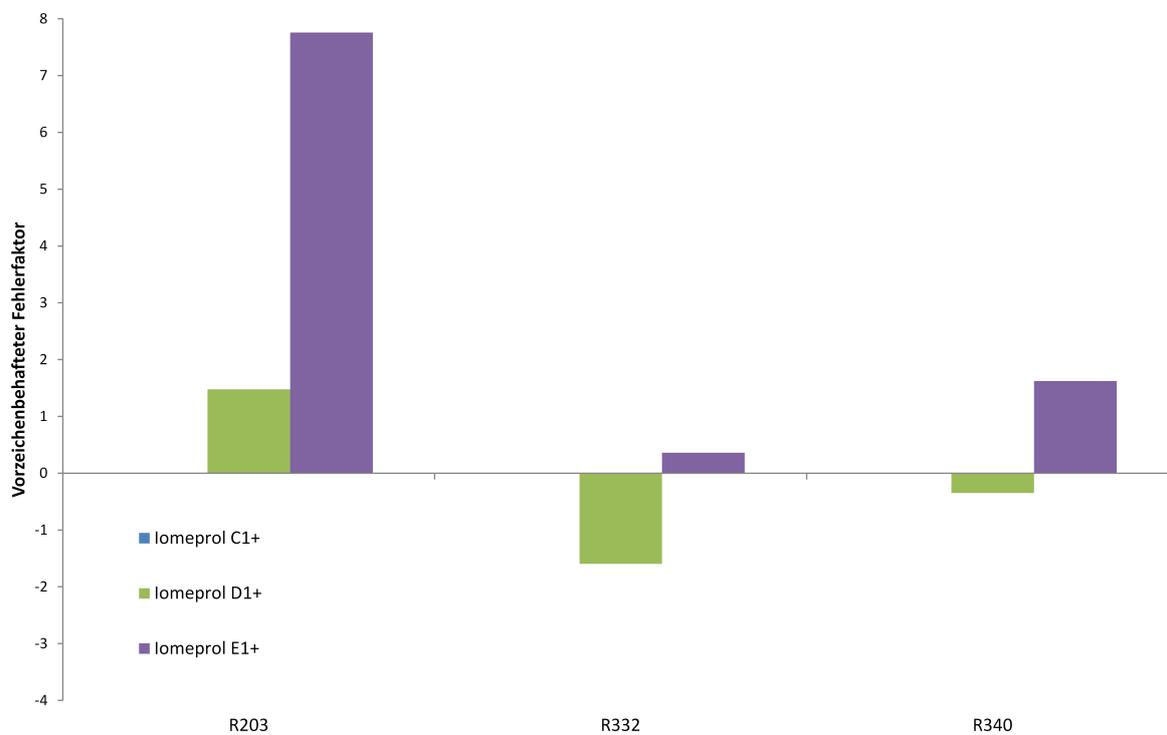


Abbildung 3.8: Vorzeichenbehaftete Fehlerfaktoren an ausgewählten Messpunkten zur Validierung des externen Iomeprol-Eintrags im Einzugsgebiet der Ruhr.

### 3.3.3 Amidotrizoesäure

#### Einzugsgebiet Ruhr

Für Amidotrizoesäure ist, ähnlich wie für Iomeprol, am Messpunkt R63 (vgl. Abbildung A1) eine starke Differenz zwischen berechneten und gemessenen Konzentrationen zu erkennen. Das Gewässer am Messpunkt wird fast ausschließlich vom gereinigten Abwasser der Kläranlage Abtsküche gespeist, an die das Krankenhaus Niederberg angeschlossen ist. Die mittlere gemessene Konzentration beträgt dort  $6,2 \mu\text{g L}^{-1}$  und ist mindestens eine Größenordnung höher als alle anderen zur Verfügung stehenden Messwerte im Untersuchungsgebiet. Da dieser Ausreißer die Aussagekraft der Metriken verzerrt und die Interpretation der graphischen Darstellung schwierig macht, wurden die Ergebnisse zu Messpunkt R63 nicht in dieser Analyse berücksichtigt.

Die Szenarien ohne Verlustprozess im Gewässer (-) weisen durchgehend bessere Metrikerwerte auf als solche mit Abbau im Gewässer (+) (Tabelle 3.7). Außerdem zeigen die Szenarien mit geringem Abbau in Kläranlagen (1) eine deutlich bessere Übereinstimmung mit den Messwerten als die Szenarien mit erhöhten Abbauraten (2 & 3). Alle Modellansätze der Szenariengruppe 1- unterscheiden sich nur gering in ihren Metrikerwerten. Auffällig ist, dass fast alle Szenarien laut PBIAS zu einer generellen Unterschätzung der Konzentrationen neigen, die wahrscheinlich auf eine Unterschätzung der Verbrauchsmengen im Untersuchungsgebiet zurückgeführt werden kann.

Tabelle 3.7: Übereinstimmung von simulierten Konzentrationen und Messwerten anhand von Vergleichsmetriken für Iomeprol im Einzugsgebiet der Ruhr; die jeweils drei besten Szenarien laut NSE und KFF sind farblich markiert.

Szenario	NSE		KFF		PBIAS	
	-	+	-	+	-	+
A1	0,81	0,62	9	86	-1	14
A2	0,66	0,40	17	147	20	29
A3	-0,17	-0,25	179	971	50	51
B1	0,90	0,68	10	87	6	21
B2	0,66	0,40	20	149	24	34
B3	-0,19	-0,26	200	985	50	52
C1	0,86	0,63	13	89	14	27
C2	0,59	0,34	25	152	29	38
C3	-0,21	-0,27	233	1010	51	53
D1	0,89	0,66	10	137	14	26
D2	0,61	0,36	24	229	29	37
D3	-0,20	-0,27	231	1472	51	53
E1	0,88	0,65	11	91	11	24
E2	0,61	0,35	23	156	27	36
E3	-0,20	-0,27	220	1029	51	52

Eine Gegenüberstellung der Ergebnisse für vier der fünf besten Szenarien (Abbildung 3.9) lässt für den Großteil der Messpunkte eine gute Übereinstimmung der Modellergebnisse mit den Messwerten erkennen. Der Modellansatz C wird in der Grafik nicht berücksichtigt, da er die Belastung durch externe Einträge nicht wiedergeben kann. Modellansatz A neigt bei niedrigen gemessenen Konzentrationen zu einer deutlichen Überschätzung der Konzentrationen und Modell D eher zu einer Unterschätzung. Die Unterschiede zwischen den Modellergebnissen werden umso geringer, je höher der zugehörige Messwert ausfällt. Alle dargestellten Szenarien geben zwar mittlere und hohe Konzentrationen hinreichend gut wieder, jedoch besitzen sie eine Neigung, hohe Belastungen leicht zu unterschätzen.

Die Messpunkte zur Validierung der externen Einträge zeigen eine gute Übereinstimmung für die Modellansätze B und E (Abbildung 3.10). Modell A berechnet eine Überschätzung der externen Einträge und Modell D eine starke Unterschätzung. Am Messpunkt R337 sind sowohl die Modellergebnisse als auch die Messwerte unter der Bestimmungsgrenze von  $50 \text{ ng L}^{-1}$  und ergeben somit eine qualitative Übereinstimmung.

Wie bei Iomeprol geben die Modellergebnisse für Amidotrizoesäure keine Hinweise zur Unterstützung der Hypothese, dass die Substanz in Kläranlagen eliminiert wird. Insbesondere das Auftreten von hohen Eliminierungseffizienzen kann sehr wahrscheinlich ausgeschlossen werden. Alle Modellansätze zeigen des Weiteren die Tendenz, hohe Belastungen zu unterschätzen. Dies lässt sich durch eine Erhöhung der Verbrauchsmenge im untersuchten Einzugsgebiet um circa 20% vermeiden, was außerdem zu einer weiteren Verbesserung der Metrikergebnisse führt. Es ist daher anzunehmen, dass der Verbrauch im Untersuchungsgebiet vom Bundesdurchschnitt abweicht und entsprechend angepasst werden müsste. Daraus kann geschlossen werden, dass in Deutschland regionale Unterschiede in den Verbrauchsmengen von Amidotrizoesäure existieren.

Die Szenarien mit Annahme von Abbau im Gewässer führen generell zu einer Unterschätzung der gemessenen Konzentrationen. Dies ist vermutlich auf die unterschätzte Verbrauchsmenge im Untersuchungsgebiet zurück zu führen, so dass keine abschließende Aussage zur Abbaubarkeit im Gewässer getroffen werden kann. Der Modellansatz A überschätzt die Emissionen durch externe Einträge stark, so dass der Ansatz zu einer Überschätzung der Belastung an Messpunkten mit kleinen Messwerten neigt. Dagegen werden die betragsmäßig kleinen Messwerte von Modell D eher unterschätzt, was auf den geringen Anteil der externen Einträge an den Emissionen zurückgeführt werden kann. Ansatz C kann als unzureichend ausgeschlossen werden, da er die Emissionen durch externe Einträge nicht reproduzieren kann. Die Modellansätze B und E schneiden mit Bezug auf den externen Eintrag am besten ab, was darauf zurück zu führen ist, dass sie einen Mittelweg zwischen Modell A und D wählen. Da sich die Ergebnisse für die restlichen Messpunkte für die einzelnen Modelle nur wenig unterscheiden, geben

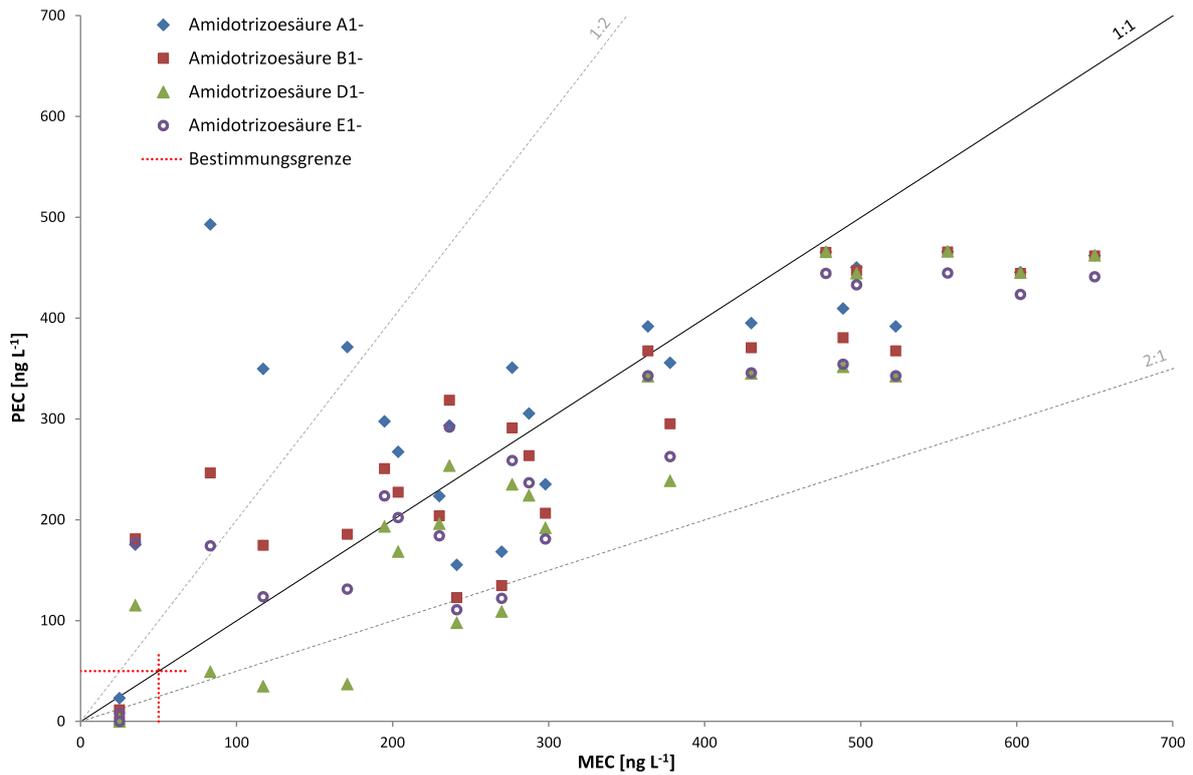


Abbildung 3.9: Vergleich von simulierten Konzentrationen (PEC) und Messwerten (MEC) für ausgewählte Amidotrizoesäure-Szenarien im Einzugsgebiet der Ruhr.

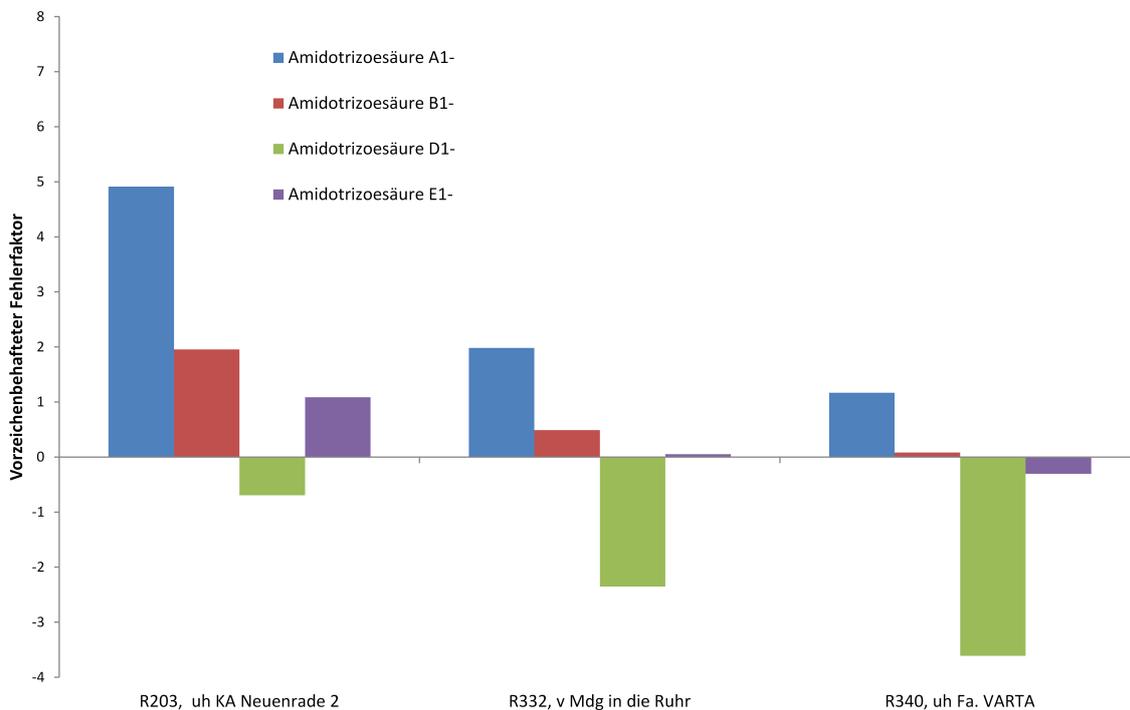


Abbildung 3.10: Vorzeichenbehaftete Fehlerfaktoren an ausgewählten Messpunkten zur Validierung des externen Iomeprol-Eintrags im Einzugsgebiet der Ruhr.

die Szenarien B1- und E1- auch insgesamt die Messwerte am besten wieder. Das relativ gute Abschneiden von Modellansatz A lässt vermuten, dass eine ausreichende Differenzierung der Simulationsergebnisse durch die räumliche Verteilung der verfügbaren Messwerte erschwert wird. Die extrem hohen gemessenen Konzentrationen am Messpunkt R63 lassen sich nicht anhand der verfügbaren Informationen klären oder durch die verwendeten Proxy-Größen darstellen. Es kann lediglich spekuliert werden, dass das in der Nähe des Messpunkts gelegene Krankenhaus besonders häufig Röntgenuntersuchungen des Gastrointestinaltrakts durchführt oder entsprechende Spezialisten vor Ort vorzufinden sind.

### **Einzugsgebiet Main**

Nur wenige Szenarien vermögen es im Untersuchungsgebiet des Mains einen positiven NSE zu erreichen, was auf eine schlechte Wiedergabe der Messwerte deutet (Tabelle 3.8). Die Szenariengruppe D2 erreicht die besten Metrikwerte, gefolgt von Szenariengruppe E2. Für alle Szenarien ist die Tendenz zu erkennen, dass höhere Abbauraten in Kläranlagen (2 & 3) verbesserte Metrikwerte nach sich ziehen. Die beste Übereinstimmung wird dabei für mittlere Abbaubarkeit (2) erreicht. Außerdem erreichen die Szenarien ohne Abbau im Gewässer (-) eine etwas bessere Übereinstimmung mit den Messwerten als jene mit Abbau (+). Die PBIAS-Werte für Unter- oder Überschätzung sind leider nur bedingt aussagekräftig, da sie stark durch den vergleichsweise hohen Messwert am Messpunkt Alberndorf beeinflusst werden (vgl. Abbildung 3.11). Es fällt auf, dass Modellansatz B, der im Einzugsgebiet Ruhr gute Ergebnisse lieferte, im Main schlecht abschneidet. Die Szenariengruppe B3 besitzt den höchsten NSE-Wert des Modellansatzes, hat aber gleichzeitig einen sehr hohen KFF was auf eine hohe Streuung der modellierten Konzentrationen schließen lässt. Außerdem deuten die zugehörigen PBIAS-Werte eine starke Unterschätzungen der Konzentrationen an ( $PBIAS \gg 0$ ).

Abbildung 3.11 zeigt, dass ein Großteil der berechneten Konzentrationen maximal um Faktor zwei von den gemessenen Werten abweichen. Alle Szenarien unterschätzen allerdings deutlich die Belastung am Messpunkt Gemünden in der Fränkischen Saale um Faktor fünf bis sechs. Im Allgemeinen unterscheiden sich die vorhergesagten Konzentrationen zumeist nur geringfügig zwischen den Modellansätzen A, D und E. Nur an den Messpunkten Melkendorf und Alberndorf ist ein größerer Unterschied zu erkennen, der Faktor zwei aber nur knapp überschreitet. Szenario B2- neigt eher zu einer Überschätzung der Konzentrationen, die u.a. am Messpunkt Alberndorf mit einem Fehlerfaktor von +1,9 relativ groß ausfällt (Punkt aus Darstellungsgründen nicht abgebildet). Nur ein einzelner Messpunkt besitzt einen Messwert unterhalb der Bestimmungsgrenze von  $50 \text{ ng L}^{-1}$ . Modell D und E erreichen mit berechneten Konzentrationen unterhalb der

Tabelle 3.8: Übereinstimmung von simulierten Konzentrationen und Messwerten anhand von Vergleichsmetriken für Amidotrizoesäure im Einzugsgebiet des Mains; die jeweils drei besten Szenarien laut NSE und KFF sind farblich markiert.

Szenario	NSE		KFF		PBIAS	
	-	+	-	+	-	+
A1	-0,05	0,11	7	5	-26	-4
A2	0,09	0,04	4	5	19	33
A3	-0,78	-0,84	48	62	84	87
B1	-14,81	-13,52	16	12	-155	-124
B2	-3,66	-3,33	7	7	-62	-42
B3	-0,11	-0,18	30	44	72	75
C1	-65,80	-61,67	26	21	-283	-245
C2	-21,85	-20,45	13	12	-142	-118
C3	0,17	0,11	29	44	60	64
D1	-0,30	0,02	9	6	-57	-33
D2	0,44	0,44	3	4	0	16
D3	-0,64	-0,70	42	57	83	86
E1	-0,09	0,15	8	6	-42	-19
E2	0,27	0,24	4	5	10	25
E3	-0,74	-0,79	46	61	84	87

Bestimmungsgrenze eine qualitative Übereinstimmung mit den Messwerten, während A eine deutliche und B eine leichte Überschätzung berechnet.

Für das Einzugsgebiet Main stehen keine Messwerte zur Verfügung, die zur Validierung des externen Eintrags im Einzugsgebiet Main verwendet werden können. Für die Kläranlage Zapfendorf liegen Messwerte der Belastung im Kläranlagenablauf für zwei verschiedene Zeitpunkte vor. Allerdings unterscheiden sich die Messwerte zwischen den Messungen um Faktor 10, so dass die Messwerte von mir nicht für die Analyse verwendet wurden, da sie in ihrer Aussagekraft nicht belastbar genug erscheinen. Die Schwankung der Belastung kann mit dem stark ereignisgetriebenen Charakter der Einträge erklärt werden, vgl. Kapitel 3.3.1.

Die Ergebnisse lassen für Modellansatz A, genauso wie in der Ruhr, eine mangelnde Wiedergabe der Messwerte erkennen. Da aus den Ergebnissen in der Ruhr geschlossen werden kann, dass Modellansatz C auch im Main nicht in der Lage wäre die Emissionen durch externe Einträge wiederzugeben, kann der Ansatz als unzureichend ausgeschlossen werden. Ansatz B liefert brauchbare Ergebnisse, bleibt in der Güte aber hinter den Modellen D und E zurück, die sich in den Ergebnissen nur wenig unterscheiden. Zwar liegen die Ergebnisse der Modellansätze B und E in der Ruhr dicht beieinander, aber der Einsatz von Modell B kann für das Untersuchungsgebiet Main eher nicht empfohlen werden. Es ist anzunehmen, dass das unterschiedliche Abschnei-

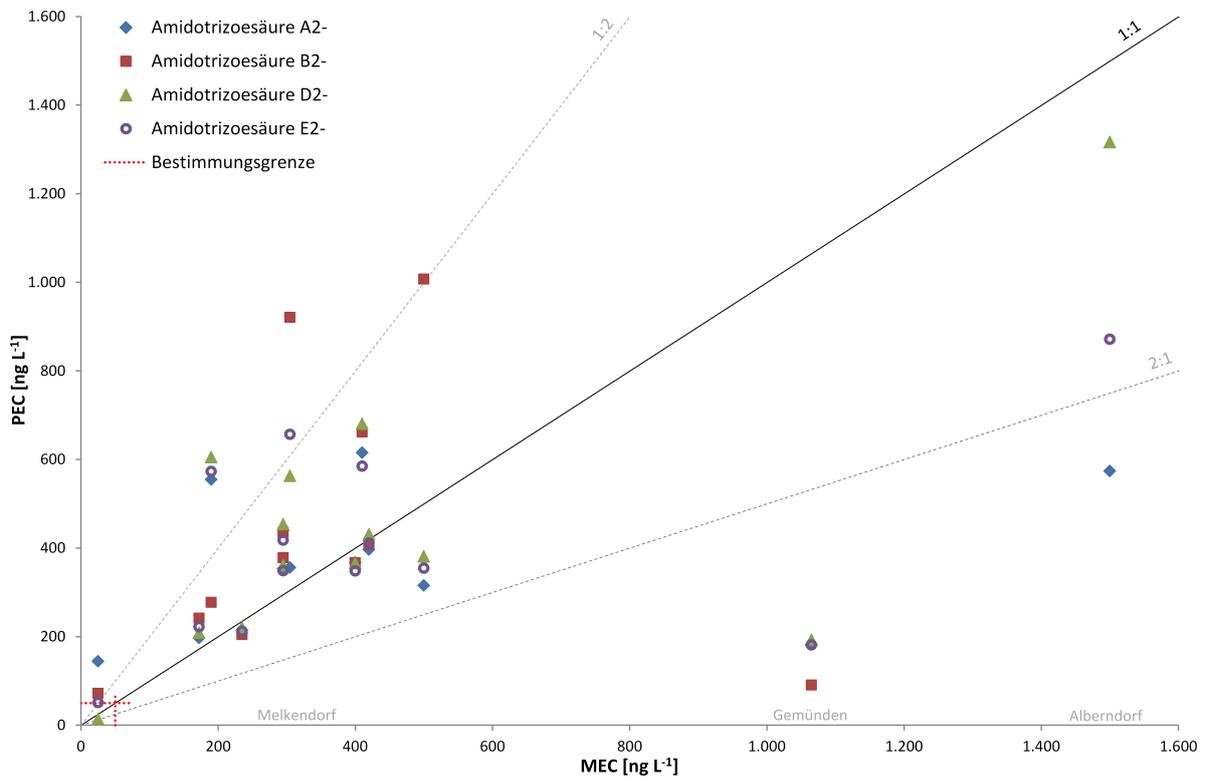


Abbildung 3.11: Vergleich von simulierten Konzentrationen (PEC) und Messwerten (MEC) für ausgewählte Amidotrizoesäure-Szenarien im Einzugsgebiet des Mains.

den von Modell B und E im Main auf die veränderte Datengrundlage zurückgeführt werden kann, da im Einzugsgebiet Main die für Modell E benötigten Informationen über Computertomographen-Standorte zur Verfügung standen. Da es nur Modellansatz E vermag in beiden Einzugsgebieten gute Ergebnisse zu liefern, kann der Ansatz auch insgesamt für Amidotrizoesäure empfohlen werden. In einer weiteren Analyse wäre zu prüfen, ob das Modell die Ergebnisgüte beibehalten kann, wenn zur Schätzung der Computertomographen-Ausstattung eine Regression anhand von Krankenhausbetten verwendet wird (vgl. Kapitel 3.2.6).

Ebenso wie in der Ruhr, führt auch im Main die Berücksichtigung von Abbau im Gewässer zu einer Verschlechterung der Ergebnisse. Auffälliger Unterschied in der Analyse der Einzugsgebiete Ruhr und Main ist, dass für den Main jene Szenarien besser abschneiden, die eine erhöhte Eliminierung in Kläranlagen verwenden. Dies kann dadurch erklärt werden, dass entweder die Kläranlagen im bayerischen Raum eine allgemein höhere Eliminierung von Amidotrizoesäure erreichen, oder dass die Verbräuche in Bayern unterhalb des Bundesdurchschnitts liegen. Da es bisher keine Hinweise darauf gibt, dass sich die bayerischen Kläranlagen strukturell von denen in Nordrhein-Westfalen unterscheiden, kann die Möglichkeit der erhöhten Eliminierung nach jetzigem Kenntnisstand

ausgeschlossen werden. Demgegenüber scheinen die Verbräuche in Nordrhein-Westfalen über denen des Bundesdurchschnitts zu liegen, so dass die Möglichkeit eines geringeren Verbrauchs in Bayern plausibel erscheint. Es kann daher angenommen werden, dass die fehlende Substanzmenge nicht bei der Abwasserbehandlungen verloren geht, sondern im Untersuchungsgebiet gar nicht emittiert wird, da die wirkliche Verbrauchsmenge entsprechend niedriger ausfällt. Dieses Ergebnis wird auch durch eine andere Studie bestätigt (Klasmeier *et al.*, 2011). Es ist unwahrscheinlich, dass Patienten in Bayern deutlich seltener einer radiologischen Untersuchung des Gastrointestinaltrakts unterzogen werden, als z.B. Patienten in Nordrhein-Westfalen. Daher kann die Differenz der Amidotrizoesäure-Verbrauchsrate in Bayern vermutlich durch die Verwendung anderer, potentiell nicht-jodhaltiger Kontrastmittel erklärt werden.

### 3.3.4 Iopromid

Die Auswertung der Metriken ergibt für Iopromid bei Berücksichtigung aller Messpunkte ein durchwachsenes Bild. Eine schlechte Wiedergabe der Messwerte ist an den Messpunkten R238, R240, R252 und Nachrodt zu beobachten (Abbildung 3.12). Diese Messpunkte befinden sich im Hauptlauf der Lenne (vgl. Abbildung A1), dem größten Nebenfluss der Ruhr, der eine hohe Iopromid-Konzentration aufweist. Die beobachteten Konzentrationen werden von allen Modellansätzen deutlich unterschätzt. Da diese Messpunkte die Aussagekraft der Metriken stark beeinträchtigen, werden die vier genannten Messpunkte im Folgenden für Iopromid nicht bei der Berechnung der Metriken berücksichtigt.

Lediglich Modellansatz E erreicht mit den Szenariengruppen E1 und E2 eine gute Übereinstimmung mit den Messwerten laut NSE (Tabelle 3.9). Dagegen erreichen alle Szenarien mit mittlerer Eliminierung in Kläranlagen (2) eine vergleichbar gute Bewertung anhand des KFF. Die unterschiedliche Bewertung durch NSE und KFF ist auf den Messpunkt R63 zurück zu führen, der den betragsmäßig größten Messwert des Datensatzes aufweist und damit die Aussagen des NSE stark beeinflusst (vgl. Kapitel 3.2.8). Wird der Messpunkt bei der Berechnung des NSE nicht berücksichtigt, so erreichen alle Szenarien mit mittlerem Abbau in Kläranlagen die mit Abstand beste Übereinstimmung mit den Messwerten laut NSE. Die zugehörigen PBIAS-Werte geben eine Überschätzung der Messwerte durch die genannten Szenarien wieder, die sich in der grafischen Analyse allerdings nicht erkennen lässt. Die Berücksichtigung von Abbau im Gewässer hat nur einen geringen Einfluss auf die Metrikergebnisse.

Die Gegenüberstellung von simulierten und gemessenen Konzentrationen lässt eine hinreichend gute Übereinstimmung für die ausgewählten Szenarien erkennen (Abbildung 3.12). Am Achsenursprung ist eine Reihe von Messpunkten zu erkennen, deren Messwerte unterhalb der Bestimmungsgrenze liegen, für die aber Konzentrationen berechnet werden, die deutlich die Bestimmungsgrenze überschreiten. Mit Ausnahme der letztgenannten Messpunkte und R63, berechnen die ausgewählten Szenarien sehr ähnliche Konzentrationen. Es lässt sich erkennen, dass vor allem die Modellansätze A, B und E zur Überschätzung der geringen Messwerte neigen. Die Messpunkte R238, R240, R252 und Nachrodt in der Lenne sind allerdings Ausreißer, an denen die Gewässerbelastung von allen Modellen deutlich unterschätzt wird. Die Emissionen der Kläranlage Abtsküche am Messpunkt R63 werden, im Gegensatz zu den Szenarien für Iomeprol und Amidotrizoesäure, relativ gut wiedergegeben.

Von den Messpunkten zur Validierung des externen Eintrags erreicht nur R315 einen Messwert knapp oberhalb der Bestimmungsgrenze. Nahezu alle Szenarien berechnen Konzentrationen, die um mindestens eine Größenordnung geringer ausfallen als der

Tabelle 3.9: Übereinstimmung von simulierten Konzentrationen und Messwerten anhand von Vergleichsmetriken für Iopromid im Einzugsgebiet der Ruhr ohne die Messpunkte R238, R240, R252 und Nachrodt; die jeweils drei besten Szenarien laut NSE und KFF sind farblich markiert.

Szenario	NSE		KFF		PBIAS	
	-	+	-	+	-	+
A1	-2,69	-2,43	25	20	-77	-69
A2	0,22	0,27	13	11	-25	-19
A3	0,04	0,02	58	70	50	51
B1	-5,01	-4,66	26	20	-73	-65
B2	-0,46	-0,38	14	12	-22	-17
B3	0,12	0,10	63	75	51	51
C1	-8,50	-8,04	26	20	-70	-62
C2	-1,60	-1,48	15	13	-20	-15
C3	0,18	0,16	71	84	51	52
D1	-9,80	-9,32	22	19	-73	-67
D2	-2,03	-1,89	13	13	-22	-18
D3	0,20	0,19	72	88	51	51
E1	0,55	0,64	21	16	-28	-21
E2	0,70	0,70	13	11	6	11
E3	-0,25	-0,26	76	90	55	56

gemessene Wert. Allerdings stehen für den Messpunkt nur vier Messwerte zur Verfügung, von denen zwei unterhalb der Bestimmungsgrenze von  $50 \text{ ng L}^{-1}$  liegen. Für die restlichen Messpunkte sollten die Szenarien ebenfalls Konzentrationen unterhalb der Bestimmungsgrenze berechnen, um eine qualitative Übereinstimmung mit den Messwerten zu erreichen. Allerdings wird von den in Abbildung 3.12 dargestellten Szenarien für die Messpunkte R203, R332, R337 und R340 eine Konzentration berechnet, die zum Teil deutlich oberhalb der Bestimmungsgrenze liegt. Insbesondere der Modellansatz A fällt durch seine hohen Überschätzungen der Konzentrationen auf. Das Gewässer an Messpunkt R315 empfängt das gereinigte Abwasser von etwa 1000 Einwohnern, aber keine direkten Emissionen von Krankenhäusern oder radiologischen Praxen. Durch die geringe Einwohnerzahl am Messpunkt (Tabelle 3.5) kann davon ausgegangen werden, dass im Durchschnitt nur circa alle 37 Tage eine Emission durch externen Eintrag in die Kläranlagen oberhalb von Messpunkt R315 stattfindet. Die zwei Stichproben oberhalb der Bestimmungsgrenze repräsentieren wahrscheinlich einen solchen Eintragspuls, so dass die Messwerte nicht ausreichen, um Aussagen über die mittlere Belastung zu treffen. Der starke Ereignischarakter der Iopromid-Emissionen kann auch daran festgemacht werden, dass an den Messpunkten R332 und R340 der Mittelwert der Messwerte unterhalb der Bestimmungsgrenze liegt, obwohl dort sehr viel häufiger mit Einträgen zu rechnen sein müsste (vgl. Kapitel 3.3.1). Eine Validierung der externen Einträge

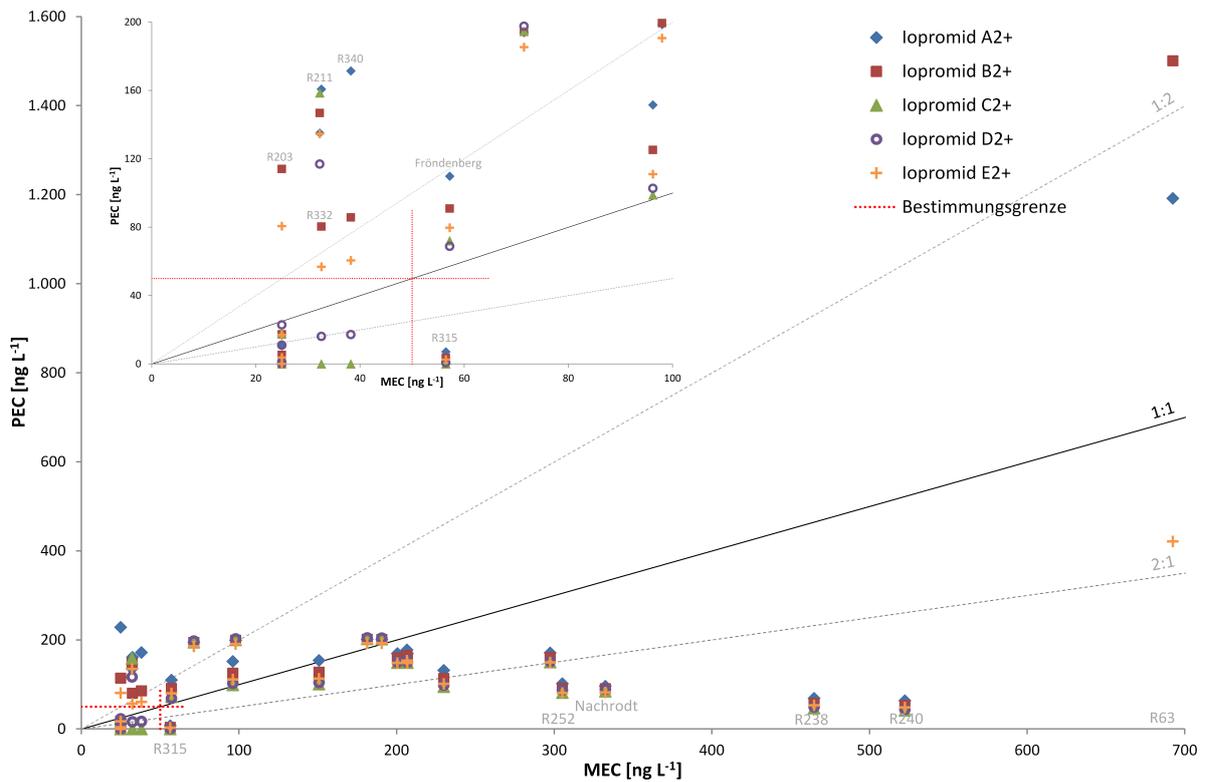


Abbildung 3.12: Vergleich von simulierten Konzentrationen (PEC) und Messwerten (MEC) für ausgewählte Iopromid-Szenarien im Einzugsgebiet der Ruhr.

ist daher mit den vorliegenden Messwerten quantitativ nicht möglich. Jedoch scheint insbesondere Modellansatz A dazu zu neigen, die Bedeutung des externen Eintrags zu überschätzen.

Die gute Messwertwiedergabe durch Szenarien mit mittlerem Abbau in Kläranlagen kann sowohl durch die Abbaubarkeit der Substanz während der Abwasserbehandlung erklärt werden als auch aufgrund von zu hohen Verbrauchsannahmen im Untersuchungsgebiet. Das in der Literatur beschriebene Verhalten von Iopromid während der Abwasserbehandlung (Onesios *et al.*, 2009) legt die Interpretation nahe, dass die Substanz in Kläranlagen zu einem signifikanten Anteil abgebaut bzw. zurückgehalten werden kann. Es scheint daher plausibel für Iopromid von einem mittleren Eliminationsgrad auszugehen. Da sich Iopromid nur geringfügig in seinen Eigenschaften von den anderen untersuchten JRKM unterscheidet, kann mit hoher Wahrscheinlichkeit angenommen werden, dass in Kläranlagen auch für Iopromid praktisch kein Abbau oder eine Adsorption an Biomasse stattfindet. Die beobachtete Eliminierung kann vermutlich zu einem großen Teil auf die Bildung von Transformationsprodukten während der Abwasserbehandlung zurückgeführt werden, die sich nur geringfügig in ihrer Struktur unterscheiden (Kormos *et al.*, 2010, 2011). Diese Transformationsprodukte werden in

den Messwerten der Ausgangssubstanz nicht berücksichtigt. Auch ist in Abbildung 3.12 eine Unterschätzung der hohen Konzentrationen zu erkennen. Wie und ob dies aus dem Zusammenspiel eines veränderten Verbrauchs und dem Abbau in Kläranlagen zustande kommt, kann anhand der vorliegenden Daten nicht abschließend geklärt werden. Die Szenarien zeigen eine minimal bessere Wiedergabe der Messwerte bei Berücksichtigung von Abbau im Gewässer. Anhand der verfügbaren Messwerte ist allerdings keine Überprüfung oder Bestätigung der gewählten Halbwertszeit von Iopromid im Gewässer möglich. Die Messwerte unterhalb der Möhnetalsperre (Messpunkt M75) bleiben zwar dauerhaft unter der Bestimmungsgrenze, was als Indiz eines Abbaus im Gewässer gewertet werden kann, aber es stehen keine Messwerte zur Verfügung, die oberhalb der Talsperre eine Konzentration über der Bestimmungsgrenze belegen.

Wie auch bei anderen JRKM neigt Modellansatz A zu einer Überbewertung der externen Einträge, was sich in einer Überschätzung von niedrigen Messwerten niederschlägt. Ein ähnliches Verhalten lässt sich auch für Ansatz B beobachten, auch wenn die Überschätzungen geringer ausfallen. Modellansatz C berücksichtigt keine externen Einträge, was dazu führt, dass an den betreffenden Messpunkten Nullwerte berechnet werden. Bis auf den Messpunkt R315 liegen die zugehörigen Messwerte unter Bestimmungsgrenze, was eine qualitative Übereinstimmung der Simulationsergebnisse mit den Messungen bedeutet. Allerdings kann aus den Messwerten von R315 geschlossen werden, dass auch für Iopromid externer Eintrag stattfindet und dies nicht vom Modell dargestellt werden kann, weswegen der Ansatz als unzureichend ausgeschlossen wird. Die Modellansätze D und E berechnen sehr ähnliche Ergebnisse und sind besser als die restlichen Modelle geeignet, die Belastung durch Iopromid zu simulieren.

Der große Unterschied zwischen Messwerten und berechneten Konzentrationen kann in der Lenne nach jetzigem Kenntnisstand nicht erklärt werden. Für das betreffende Gebiet können keine außergewöhnlichen Emissionsquellen wie z.B. große Universitätskliniken oder besondere radiologische Behandlungszentren identifiziert werden. Die Schwierigkeiten bei der Modellierung von sowohl besonders geringen als auch hohen Belastungen kann als Hinweis gewertet werden, dass für Iopromid vermutlich kein räumlich homogenes Verbrauchs- bzw. Emissionsmuster zugrunde gelegt werden kann. Die Modellierung der Emissionen mittels allgemeiner Proxygrößen stößt in diesem Fall vermutlich an seine Grenzen.

### 3.3.5 Iohexol

Für Iohexol wurden lediglich an fünf Messpunkte in der Ruhr je vier Messwerte erhoben. Die Messpunkte befinden sich alle im Unterlauf der Ruhr und liegen jeweils nur einige Kilometer voneinander entfernt. Außerdem wurden die Messstellen jeweils zu denselben Terminen im Laufe des Jahres 2012 beprobt. Trotz der räumlichen und zeitlichen Nähe der Probenahme weisen die Messwerte eine erhebliche Schwankungsbreite auf. An ein und demselben Tag gemessene Konzentrationen unterscheiden sich an den Messpunkten um bis zu Faktor fünf.

Es ist deshalb nicht überraschend, dass die Metriken für Iohexol kein zufriedenstellendes Bild ergeben (Tabelle 3.10). Die grafische Analyse (Abbildung 3.13) lässt praktisch keinen Unterschied in den Ergebnissen der verschiedenen Szenarien erkennen. Dies ist darauf zurück zu führen, dass sich die Messpunkte im Unterlauf der Ruhr befinden und sich dort Unterschiede in der räumlichen Aufteilung der Emissionen kaum bemerkbar machen. Auffällig ist der Anstieg der Belastung nach dem Messpunkt Brücke Dalhausen bei den restlichen, flussabwärts gelegenen Messpunkten. Dies könnte durch die Emissionen mehrerer großer Kläranlagen erklärt werden, die unterhalb Dalhausens das gereinigte Abwasser des Großraums Essen sowie von Teilen Bochums und Hattingen in die Ruhr einleiten. Allerdings vermag keines der Szenarien den beobachteten Anstieg der Konzentrationen wiederzugeben, sondern sie unterschätzen die hohen Konzentrationen tendenziell.

Die gute Übereinstimmung der Modelle am Messpunkt Dalhausen kann als Hinweis gedeutet werden, dass sich die Emissionen von Iohexol in weiten Teilen des Einzugsgebiets im Bundesdurchschnitt bewegen. Sowohl die räumliche Variabilität der Messwerte als auch die erkennbare Zunahme der Wasserbelastung entlang der Fließstrecke legen den Schluss nahe, dass die Abwässer des Großraums Essen eine signifikante Emissionsquelle von Iohexol darstellen. Die Verbräuche scheinen dort stark vom Bundesdurchschnitt abzuweichen. Im Stadtgebiet von Essen befinden sich Krankenhäuser mit einer Gesamtkapazität von 3.500 stationären Betten, bei denen davon auszugehen ist, dass sie eine große Nachfrage nach radiologischen Dienstleistungen erzeugen. Das Universitätsklinikum Essen könnte einen möglichen Anwendungsschwerpunkt darstellen, durch den die lokale Verbrauchssteigerung erklärt werden könnte. Allerdings stehen keine Informationen zu den Ursachen einer räumlich heterogenen Verbrauchsrate von Iohexol zu Verfügung, so dass diese weder quantifiziert noch auf ihre Plausibilität hin überprüft werden können. Für die übrigen Teile des Einzugsgebiets sind aufgrund fehlender Messwerte keine Aussagen über die Validität oder die Güte der Modelle möglich. Außerdem war keine Validierung der externen Einträge möglich. Es kann daher für Iohexol keine Empfehlung für einen der betrachteten Modellansätze ausgesprochen werden.

Tabelle 3.10: Übereinstimmung von simulierten Konzentrationen und Messwerten anhand von Vergleichsmetriken für Iohexol im Einzugsgebiet der Ruhr; die jeweils besten Szenarien laut NSE und KFF sind farblich markiert.

Szenario	NSE		KFF		PBIAS	
	-	+	-	+	-	+
A1	-3,89	-5,34	7	11	59	68
A2	-6,25	-7,35	14	20	74	80
A3	-10,53	-10,76	109	143	96	97
B1	-3,92	-5,32	7	11	60	69
B2	-6,28	-7,34	14	20	74	80
B3	-10,54	-10,77	110	144	96	97
C1	-3,95	-5,31	7	11	60	69
C2	-6,31	-7,34	14	20	75	80
C3	-10,56	-10,77	112	145	96	97
D1	-3,94	-5,24	7	11	60	68
D2	-6,30	-7,28	14	20	75	80
D3	-10,55	-10,76	112	143	96	97
E1	-4,17	-5,53	8	11	61	70
E2	-6,48	-7,50	15	21	76	81
E3	-10,59	-10,80	116	151	96	97

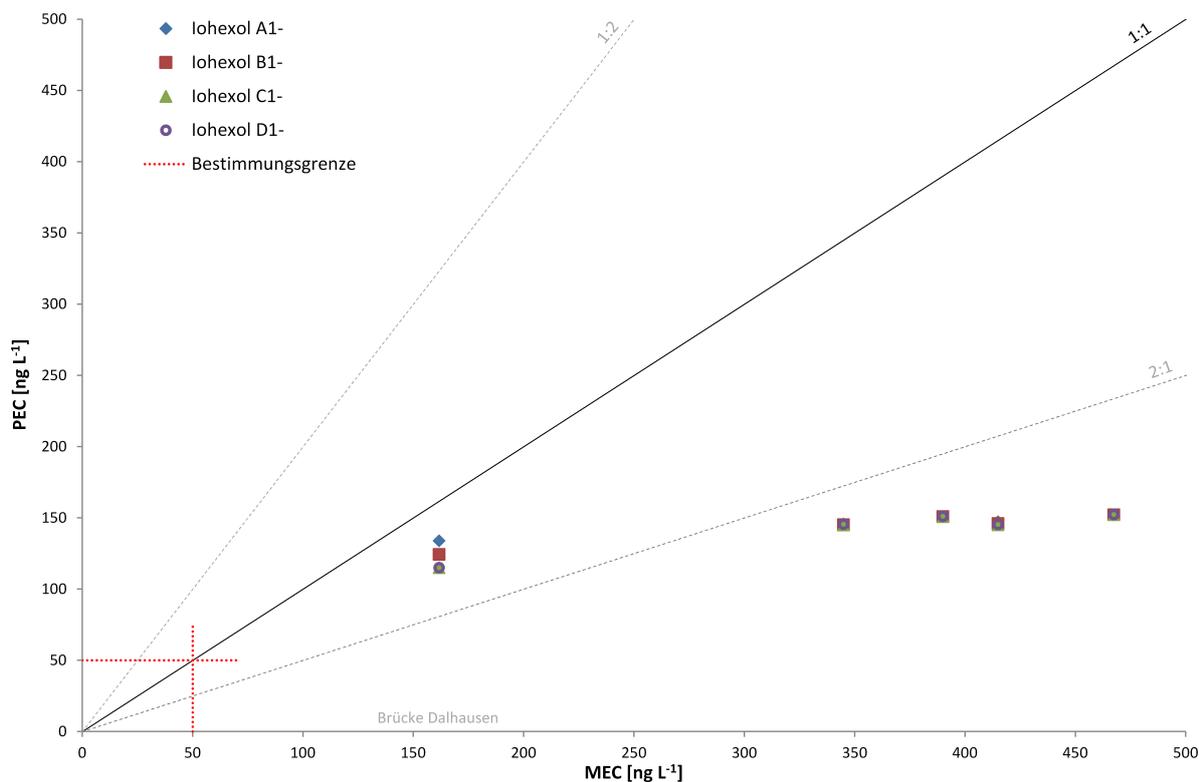


Abbildung 3.13: Vergleich von simulierten Konzentrationen (PEC) und Messwerten (MEC) für ausgewählte Iohexol-Szenarien im Einzugsgebiet der Ruhr.

### 3.3.6 Iopamidol

Auch für Iopamidol weist der Messpunkt R63 unterhalb der Kläranlage Abtsküche einen großen Unterschied zwischen gemessenen und berechneten Konzentrationen auf (vgl. Kapitel 3.3.2 und 3.3.3). Die Messwerte geben dort eine sehr hohe mittlere Konzentration von  $36 \mu\text{g L}^{-1}$  wieder, die zwei Größenordnungen größer ausfällt als alle anderen Messwerte von Iopamidol und durch keines der simulierten Szenarien wiedergegeben werden kann. Um eine Verzerrung der Metrikwerte durch diesen Ausreißer zu vermeiden, wird der Messpunkt R63 in der weiteren Analyse nicht berücksichtigt.

Die simulierten Konzentrationen fallen auf Grundlage des angenommenen Bundesdurchschnitts deutlich zu niedrig aus. Aufgrund der systematischen Abweichung von den Messwerten kann von einer nicht realistischen Verbrauchsannahme im Untersuchungsgebiet ausgegangen werden. Die simulierten Konzentrationen liegen im Durchschnitt um Faktor vier unter den Messwerten, weswegen eine pauschale Erhöhung der im Einzugsgebiet verbrauchten Menge an Iopamidol um Faktor vier vorgenommen wurde. Zu beachten ist, dass durch die Verbrauchsänderung keine Aussage mehr zum Abbauverhalten der Substanz in Kläranlagen möglich ist.

Nach der Erhöhung der Verbrauchsmengen erreichen alle Modellansätze bei Annahme von geringer Eliminierung in Kläranlagen (1) vergleichbar gute Metrikwerte (Tabelle 3.11). Die Szenarien mit Abbau im Gewässer (+) erreichen allerdings eine geringfügig schlechtere Wiedergabe der Messwerte als jene ohne. Die Aussage des KFF deckt sich nicht vollständig mit dem NSE; so zeigen die Szenarien mit Abbau im Gewässer laut KFF eine geringere Abweichung von den Messwerten als die Szenarien mit Annahme von vollständiger Persistenz (-). Die PBIAS-Werte lassen auf eine allgemeine Unterschätzung der Emissionen durch die Simulationen schließen, so dass die Verbrauchserhöhung um Faktor vier für das Einzugsgebiet eher zu niedrig ausgefallen ist.

Die grafische Analyse lässt für die dargestellten Szenarien bei hohen Konzentrationen nur geringe Unterschiede in den Ergebnissen erkennen (Abbildung 3.14). Bei Messwerten in der Nähe der Bestimmungsgrenze gibt es zum Teil sehr starke Überschätzungen der Konzentrationen durch die Szenarien. Die Überschätzung an Messpunkt M75 unterhalb der Möhnetalsperre kommt durch Szenarien ohne Abbau im Gewässer zustande. Die Möhnetalsperre bewirkt durch das große Volumen von etwa 116 Mio.  $\text{m}^3$  eine hohe Aufenthaltszeit, was einen signifikanten Einfluss auf die Wasserbelastung in der unteren Möhne hat. Für Messpunkt R211 ist eine allgemeine starke Überschätzung der Konzentration um Faktor 10 bis 13 zu erkennen. R211 liegt in der Hönne, einem Nebenfluss der Ruhr, der bei Menden in die Ruhr mündet. Die Belastung in der Hönne wird durch alle Szenarien gleichermaßen deutlich überschätzt. Ein Grund für diese Abweichung ist nicht ersichtlich, zumal die Belastung in der Ruhr einige Kilometer flussabwärts am Mess-

Tabelle 3.11: Übereinstimmung von simulierten Konzentrationen und Messwerten anhand von Vergleichsmetriken für Iopamidol im Einzugsgebiet der Ruhr; die jeweils drei besten Szenarien laut NSE und KFF sind farblich markiert.

Szenario	NSE		KFF		PBIAS	
	-	+	-	+	-	+
A1	0,46	0,47	22	15	-16	-7
A2	0,41	0,31	21	19	25	31
A3	-1,18	-1,22	133	153	83	84
B1	0,71	0,70	24	17	-2	7
B2	0,41	0,31	24	22	34	39
B3	-1,22	-1,26	146	167	85	86
C1	0,63	0,61	26	19	12	21
C2	0,28	0,19	28	26	43	48
C3	-1,26	-1,29	165	187	86	87
D1	0,73	0,70	19	15	13	19
D2	0,33	0,25	23	23	43	47
D3	-1,26	-1,28	164	187	86	87
E1	0,71	0,68	24	17	7	15
E2	0,33	0,23	26	24	39	45
E3	-1,25	-1,29	161	183	86	87

punkt Fröndenberg durch die meisten Szenarien um Faktor zwei unterschätzt wird. Die Datenpunkte in der Nähe des Ursprungs der Grafiken erreichen für viele Messpunkte eine qualitative Übereinstimmung mit den Messwerten.

Die Messwerte zur Validierung der externen Einträge liegen an den Messpunkten R337 und R340 im Mittel unter der Bestimmungsgrenze von  $50 \text{ ng L}^{-1}$  und für R203 und R332 darüber. Am Messpunkt R337 geben alle in Abbildung 3.14 dargestellten Szenarien die Messwerte qualitativ wieder. Mit Ausnahme von Modellansatz D werden für R340 Konzentrationen berechnet, die deutlich über der Bestimmungsgrenze liegen. Am Messpunkt R203 besitzen die Modellansätze D und E berechnete Konzentrationen, die sich maximal um Faktor zwei vom Messwert unterscheiden. Dagegen schneiden an Messpunkt R332 die Modellansätze B und E am besten ab und Modell D berechnet eine starke Unterschätzung der Konzentration. Modellansatz A weist starke Überschätzungen der externen Einträge auf, während Ansatz D eher zu einer Unterschätzung neigt. Die Die Ansätze B und E erreichen eine hinreichend gute Wiedergabe der Messwerte. Modellansatz C kann die Emissionen durch externe Einträge nicht darstellen und ist kann daher als nicht sinnvoll ausgeschlossen werden. Es fällt auf, dass Iopamidol an Messpunkt R203 in Konzentrationen über der Bestimmungsgrenze nachgewiesen wird, während die mittlere gemessene Konzentration am Messpunkt R340 darunter bleibt. Dies ist ein unerwartetes Ergebnis, da R340 die Emissionen von deutlich mehr Einwohnern erfasst und daher ein Nachweis über der Bestimmungsgrenze möglich sein sollte.

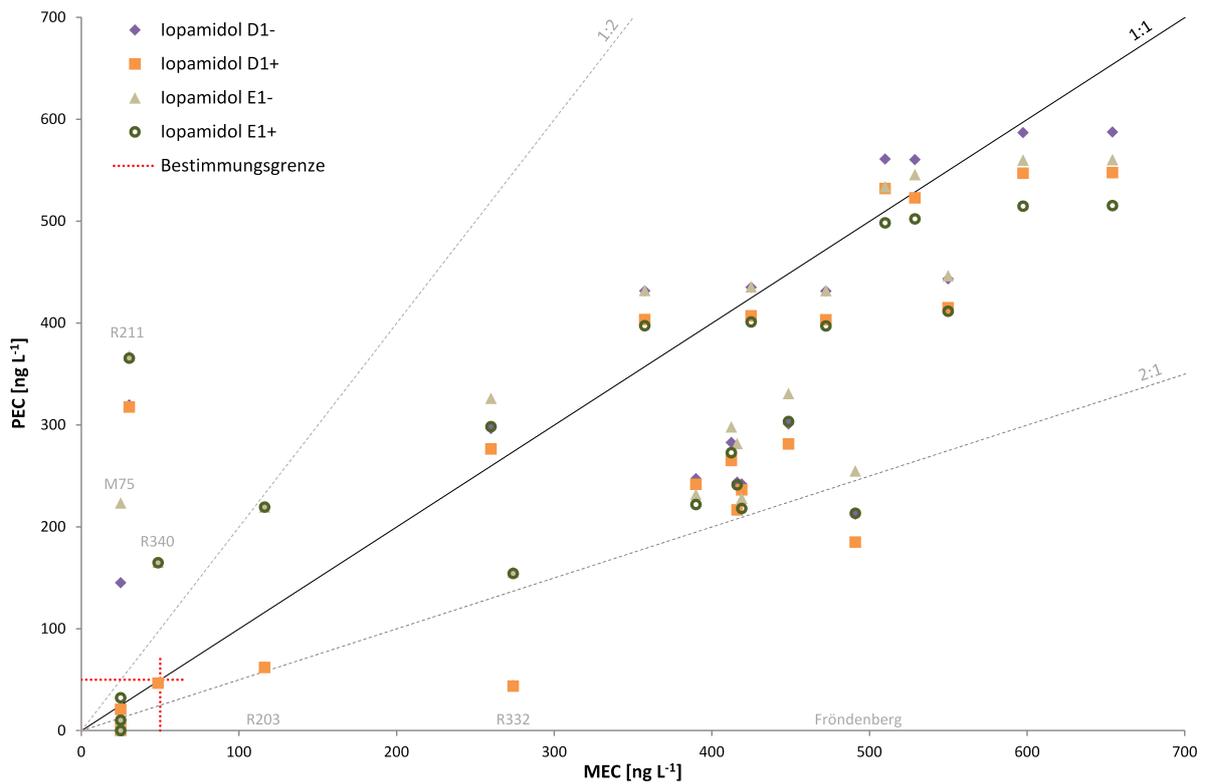
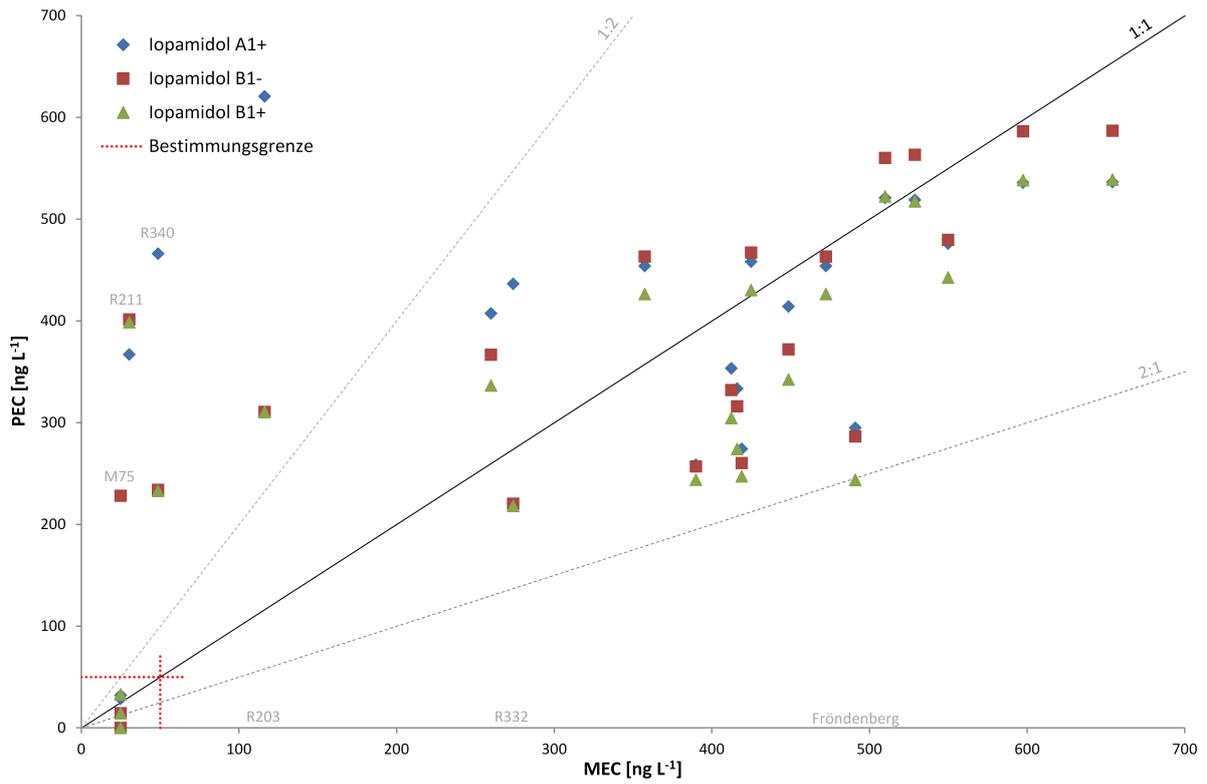


Abbildung 3.14: Vergleich von simulierten Konzentrationen (PEC) und Messwerten (MEC) für ausgewählte Iopamidol-Szenarien im Einzugsgebiet der Ruhr.

Dies kann als Hinweis für den stark ereignisgetriebenen Charakter der Emissionen bzw. die lange Wartezeit zwischen Eintragsimpulsen gewertet werden (vgl. 3.3.1).

Sowohl Modellansatz A als auch C können durch die Analyse als unzureichend ausgeschlossen werden. Die Modellansätze B, D und E liefern robuste Ergebnisse, die bei Berücksichtigung von Abbau im Gewässer im Mittel bessere Übereinstimmung mit den Messungen liefern. Trotz der hohen Halbwertszeit von Iopamidol von 44 Tagen sollte daher der Abbau im Wasser berücksichtigt werden, insbesondere wenn große Seen im Untersuchungsgebiet vorzufinden sind. Bei den vorliegenden Szenarien wurde der Verbrauch von Iopamidol im Untersuchungsgebiet um Faktor vier nach oben korrigiert, um die Messwerte wiedergeben zu können. Es ist daher davon auszugehen, dass der Verbrauch von Iopamidol starken regionalen Schwankungen unterliegt und der Bundesdurchschnitt nicht als Grundlage der Emissionsschätzung verwendet werden kann. Es ist folglich notwendig, vor einer räumlichen Modellierung den regionalen Verbrauch anhand von Messwerten zu kalibrieren. Durch die stark abweichende Verbrauchsmenge können die Angaben zur geringen Abbaubarkeit von Iopamidol in Kläranlagen durch die Szenarien nicht überprüft werden. Eine genauere Prüfung der Modellannahmen zum externen Eintrag ist mit den verfügbaren Daten nicht möglich. Außerdem bleibt unklar, warum die gemessenen Konzentrationen am Messpunkt R211 unerwartet niedrig ausfallen.

### 3.3.7 Diskussion der Emissionsannahmen

Die simulierten Konzentrationen fallen für Amidotrizoesäure, Iohexol und Iopamidol zu niedrig aus, wenn für das Einzugsgebiet der Ruhr ein aus dem Bundesdurchschnitt ermittelter Verbrauch zu Grunde gelegt wird (siehe Kapitel 5.3.3 bis 5.3.6). Dagegen scheint die lokale Verbrauchsrate von Iomeprol dem Bundesdurchschnitt zu entsprechen. Dies ist vermutlich darauf zurück zu führen, dass Iomeprol das meistverwendete JRKM in Deutschland ist und durch die Häufigkeit der Anwendung keine räumliche Inhomogenität des Verbrauchsmusters zu Tage tritt.

Um die Abweichung einer Substanz von den Modellannahmen darzustellen, wird Iomeprol als Vergleichssubstanz festgelegt und die Verbräuche und Messwerte der anderen JRKM relativ dazu betrachtet (Tabelle 3.12). Da aus Literaturquellen und Simulationsergebnissen abgeleitet werden kann, dass Iomeprol in Kläranlagen nur zu einem geringen Teil eliminiert wird und alle JRKM einem Abbau im Gewässer mit relativ hohen Halbwertszeiten unterworfen sind, kann durch eine vergleichende Analyse auf regionale Unterschiede im Verbrauch und Verbleib der Substanzen geschlossen werden.

Tabelle 3.12 stellt die Konzentration in der Ruhr bei Mühlheim an der Ruhr in der Nähe der Mündung in den Rhein dar. Bis auf die Emissionen der Kläranlage Duisburg-Kasselerfeld haben an diesem Messpunkt bereits alle Einleitungen von geklärtem Abwasser stattgefunden. Für Amidotrizoesäure, Iohexol und Iopamidol sind deutlich höhere Konzentrationen zu erkennen, als das Verhältnis der Verbrauchsmengen nahelegen würde. So beträgt zum Beispiel der Jahresverbrauch von Iopamidol nur etwa ein Zehntel des Jahresverbrauchs von Iomeprol, die Konzentration erreicht aber ein Niveau von 74% im Vergleich zu Iomeprol. Die erhöhten Anteile an der Belastung können mit einem regional erhöhten Verbrauch der Substanzen erklärt werden, der für Iopamidol besonders stark ausfällt. Das Belastungsniveau von Iopromid scheint zunächst gut mit dem Verbrauch zu korrelieren, allerdings ergaben die Simulationsergebnisse für Iopromid, dass wahrscheinlich ein signifikanter Abbau der Substanz in Kläranlagen stattfindet. Unter Berücksichtigung des Verlusts durch Abwasserbehandlung sollte das Belastungsniveau in der Ruhr deutlich unter 27% liegen.

Laut Tabelle 3.12 ist demnach ein allgemeiner Mehrverbrauch von Amidotrizoesäure, Iopromid, Iohexol und Iopamidol im Untersuchungsgebiet der Ruhr zu beobachten, der einen etwaigen Mehrverbrauch von Iomeprol übersteigt. Für Iopromid war dies nicht aus der Analyse der Modellergebnisse ersichtlich. Ein alternativer Erklärungsansatz ist, dass für Iomeprol ein Mehrverbrauch im Untersuchungsgebiet vorliegt, der praktisch vollständig durch eine Eliminierung während der Abwasserbehandlung ausgeglichen wird. Die Eliminierungseffizienz von Iomeprol müsste in diesem Fall der von Iopromid ähneln. Die in Tabelle 3.12 erkennbaren Mehrverbräuche von Iohexol und

Iopamidol werden qualitativ auch in den Simulationsergebnissen sichtbar, unterscheiden sich aber deutlich in ihrem Ausmaß. Bei dieser Art der Analyse ist zu beachten, dass die regionalen Verbrauchsdaten nicht ausschließlich anhand von Messwerten der jeweiligen Ausgangssubstanz kalibriert werden sollten. Die betrachteten JRKM besitzen unterschiedliche Affinitäten zur Bildung von Transformationsprodukten, so dass diese bei einer Kalibrierung berücksichtigt werden sollten, um ein vollständiges Bild der emittierten Substanzmengen zu erhalten.

Tabelle 3.12: Verbräuche, Messwerte und Stichprobenumfang der fünf meistverbrauchten JRKM in Deutschland, jeweils absolut und in Relation zu Iomeprol. Messwerte in der Ruhr am Messpunkt Mühlheim-Kahlenberg.

	Verbrauch 2009 <sup>a</sup>		Messwert <sup>b</sup>		
	[kg a <sup>-1</sup> ]	relativ	n	[ng L <sup>-1</sup> ]	relativ
Iomeprol	176.389		53	806	
Amidotrizoesäure	63.998	36%	55	478	59%
Iopromid	46.863	27%	55	210	26%
Iohexol	20.932	12%	4	*390	48%
Iopamidol	20.149	11%	55	598	74%

a) IMS AG, vgl. Kapitel A3    b) MKULNV (2014)    \*) Messstelle *Ruhr km 5,0*

Die simulierten Modellansätze unterscheiden sich unter anderem in den Verbrauchsmengen, die dem externen Eintrag zugeordnet werden. Die Spanne der möglichen Anteile reicht von 0% bei Modellansatz C bis zu 100% bei Modellansatz A. Die Vernachlässigung des externen Eintrags durch Modellansatz C konnte durch die Messwerte als unzureichend identifiziert werden. Dazu stellt Modellansatz A das gegenteilige Extremum dar, dessen Annahmen ebenfalls praktisch als widerlegt gelten können. Die verbleibenden Modelle verwenden unterschiedliche Anteile, von denen allerdings keiner durchgängig von den Messwerten gestützt wurde. Es konnte nicht abschließend geklärt werden, wodurch die beobachteten Unterschiede in den externen Einträgen zustande kommen. Es ist möglich, dass die Unterschiede durch unterschiedliche Präferenzen bei der ambulanten bzw. stationären Behandlung zustande kommen. Andererseits ist es auch denkbar, dass einzelne JRKM nur für bestimmte Untersuchungszwecke eingesetzt werden und daher ein spezielles Emissionsmuster besitzen, weil sie z.B. nach der Untersuchung überdurchschnittlich schnell ausgeschieden werden. Die verfügbaren Messwerte erlauben leider keine weiterführende Analyse dieser Möglichkeiten.

## 3.4 Schlussfolgerungen

Die gemessenen Gewässerbelastungen durch JRKM ließen sich im Allgemeinen gut durch die verwendeten Modelle wiedergeben. Mit Ausnahme von Iohexol konnte für jede Substanz mindestens ein Modellansatz identifiziert werden, dessen Simulationsergebnisse im Durchschnitt um weniger als Faktor zwei von den Messwerten abweichen. Der externe Eintrag (die Emissionen, die nicht am Untersuchungsort ausgeschieden werden) hatte sich dabei als wichtige Unterscheidungsgröße der Modellansätze herausgestellt. Eine Bestimmung des Anteils der externen Einträge war mit den verfügbaren Messwerten nicht möglich. Eine Variation dieser Größe würde bei den verschiedenen Modellansätzen außerdem ohne zusätzliche Messwerte die Gefahr des Overfittings in sich bergen.

Modellansatz A lieferte mit seinem pauschalen Pro-Kopf-Verbrauch nur für wenige JRKM ein befriedigendes Ergebnis und kann demnach als ungeeignetes Modell des JRKM-Eintrags ausgeschlossen werden. Ansatz B stach, außer bei Amidotrizoesäure in der Ruhr, für keine Substanz heraus. Das gute Abschneiden von Ansatz B für den Siedlungsraum Berlin (Knodel *et al.*, 2011) kann für die größeren und heterogeneren Untersuchungsgebiete Main und Ruhr nicht wiedergegeben werden. Für Iomeprol lieferte Ansatz C zwar das beste Ergebnis anhand der Metriken, aber das Modell muss aufgrund seiner Annahmen als problematisch bewertet werden. Der Ansatz nimmt an, dass keine Emission durch externen Eintrag stattfindet, was allerdings durch die Messwerte widerlegt wurde. Ansatz D lieferte, mit Ausnahme von Iopromid, durchgängig brauchbare bis gute Ergebnisse, die aber zu einer Unterschätzung der externen Einträge neigten. Allein Modellansatz E liefert durchgehend befriedigende bis gute Ergebnisse. Da sich Modellansatz B und E in der Aufteilung der externen Einträge ähneln, scheinen daher Computertomographen eine bessere Proxy-Größe als Krankenhausbetten darzustellen.

Für eine bessere Differenzierung der Modellansätze sind CT-Gerätezahlen für das Einzugsgebiet der Ruhr notwendig, da Modellansatz E für die vorliegende Analyse eine Regression anhand der Bettenanzahl verwendete. Darüber hinaus wären Messwerte der betrachteten JRKM im Einzugsgebiet des Mains oder einer anderen ländlich geprägten Region sinnvoll, um die Modellansätze in Gebieten ohne starken urbanen Charakter vergleichen zu können. Für ein ländliches Untersuchungsgebiet ist zu erwarten, dass die Parametrisierung des externen Eintrags an Bedeutung gewinnt. Weiterhin könnte untersucht werden, inwiefern sich die Ergebnisse der Modellansätze angleichen bzw. verändern, wenn die Anteile des externen Eintrags variiert werden. Zu einer besseren Abschätzung der Eintragsmuster und des externen Eintrags sind außerdem weitere Informationen zur Verwendung von JRKM und der Behandlung von Röntgen-Patienten in Krankenhäusern und Praxen wichtig.

Die Ergebnisse haben die Existenz von Unterschieden in der regionalen Einsatzhäufigkeit der JRKM belegt. So scheinen Präferenzen z.B. in Nordrhein-Westfalen beim Einsatz von Amidotrizoesäure zu bestehen, während in Bayern stattdessen eher auf nicht-jodhaltige Kontrastmittel bei gastrointestinalen Untersuchungen gesetzt wird. Die Annahme, dass sich eine regionale Verbrauchsrate aus dem Bundesdurchschnitt ableiten lässt, scheint allenfalls für die drei meistgebrauchten JRKM sinnvolle Ergebnisse zu liefern. Je geringer der Gesamtverbrauch einer Substanz ausfiel, desto stärker traten regionale Unterschiede und lokale Abweichungen vom Verbrauchsmuster auf. Viele der beobachteten Anomalien ließen sich dabei durch keine der verwendeten Proxy-Größen erklären oder erfassen. Außerdem konnte gezeigt werden, dass Seen mit großen Aufenthaltszeiten einen relevanten Einfluss auf die Substanzkonzentration besitzen und als natürliche Kläranlagen fungieren können.

Durch die im Vergleich zu Arzneimittelwirkstoffen hohen verabreichten Dosen besitzt der Eintrag von JRKM in das Abwasser von kleinen bis mittelgroßen Kläranlagen einen stark ereignisgetriebenen Charakter. Der Nachweis von JRKM im (gereinigten) Abwasser stellt sich besonders schwierig für selten verwendete Kontrastmittel dar, da bei Kläranlagen mit Einwohnerzahlen unter 10.000 durchschnittlich mindestens eine Woche zwischen zwei Eintragsereignissen vergeht. Diese Schlussfolgerung lässt sich auch auf Gewässer übertragen, die das gereinigte Abwasser von nur wenigen Tausend Einwohnern empfangen. Die Überwachung der Gewässerbelastung durch JRKM ist daher bei Verwendung von Punktmessungen nur in größeren Gewässern sinnvoll, da ein positiver Nachweis von wenig benutzten JRKM ansonsten unwahrscheinlich ist. Auch die Schätzung von Kläranlagen-Emissionen durch Einzelmessungen ergibt nur für häufig verwendete JRKM in Kläranlagen ab einer Größe von 20.000 Einwohnern einen Sinn, da sonst eine Fehlbewertung der Emissionen und der Belastung droht. Messkampagnen zur Überwachung der JRKM-Belastung sollten daher idealerweise auf Zeitreihen von mehrtägigen volumenproportionalen Mischproben basieren (Ort *et al.*, 2010). Die Aussagekraft von einfachen Stichprobenmessungen ist in kleineren Gewässern und Nebenflüssen, mit Bezug auf JRKM, sehr begrenzt bis nicht vorhanden.

## 4 Fazit

Als Fazit meiner Analyse möchte ich einige Empfehlungen zur Überwachung der Gewässerqualität aus den Ergebnissen zusammenfassen:

1. Zur Bewertung der Gewässerqualität sind eine Reihe von Messungen erforderlich, welche die Substanzkonzentration unter verschiedenen hydrologischen Bedingungen ermitteln. Eine belastbare Bewertung ist anhand von einzelnen Stichproben nicht möglich.
2. Die Beprobung eines Gewässers sollte im ausreichenden Abstand zu relevanten (Kläranlagen-)Einleitungen stattfinden, um eine homogene Durchmischung des Wasserkörpers sicherzustellen. Ansonsten droht eine Fehlbewertung durch die Messung von nicht repräsentativen Konzentrationen.
3. Der Mittelwert von monatlichen Stichprobenmessungen eignet sich nicht als alleiniges Qualitätsmerkmal zur Bewertung des toxikologischen Risikos. Chronische Effekte können durch endokrin wirkende Substanzen bereits in kurzen Zeiträumen hervorgerufen werden, auf die der Mittelwert aber nicht sensitiv reagiert.
4. Für die Bewertung des Umweltverhaltens einer Substanz ist es förderlich, wenn Messwerte vor und nach dem Durchfließen eines großen Sees zur Verfügung stehen. Durch eine hohe Aufenthaltszeit im See kann unter Umständen ein Abbau nachgewiesen werden, der aufgrund einer hohen Halbwertszeit in einem fließenden Gewässer nicht beobachtet werden könnte.
5. Eine Überwachung von  $17\alpha$ -Ethinylestradiol ist in Oberflächengewässern nur mit der Unterstützung von Modellen möglich, da die verfügbaren analytischen Methoden keine ausreichende Nachweisgrenze aufweisen. Eine Überwachung der vorgeschlagenen JD-UQN ist mit Messwerten nicht erreichbar.
6. Der Eintrag von jodhaltigen Röntgenkontrastmitteln hängt stark von der lokal vorhandenen Anzahl medizinischer Großgeräte ab und besitzt außerdem einen stark ereignisgetriebenen Charakter. In Kläranlagen bis 10.000 angeschlossene Einwohner ohne medizinische Einrichtungen ist mit großen Wartezeiten zwischen Eintragsereignissen zu rechnen, so dass keine Bewertung anhand von einzelnen Stichprobenmessungen im Abwasser möglich ist. Auch Gewässerproben sind nur sinnvoll, sofern das Gewässer das (gereinigte) Abwasser von einer ausreichenden Anzahl von Einwohnern enthält.

# Literaturverzeichnis

- Agfa, Agfa HealthCare Imaging Agents GmbH. 2011. *Fachinformation Iopamigita 300, Wirkstoff Iopamidol.*
- Andersen, Henrik; Siegrist, Hansruedi; Halling-Sørensen, Bent & Ternes, Thomas A. 2003. Fate of Estrogens in a Municipal Sewage Treatment Plant. *Environ. Sci. Technol.*, **37**(18), 4021–4026.
- Anderson, Paul D.; D'Aco, Vincent J.; Shanahan, Peter; Chapra, Steven C.; Buzby, Mary E.; Cunningham, Virginia L.; Duplessie, Beth M.; Hayes, Eileen P.; Mastrocco, Frank J.; Parke, Neil J.; Rader, John C.; Samuelian, John H. & Schwab, Bradley W. 2004. Screening Analysis of Human Pharmaceutical Compounds in U.S. Surface Waters. *Environ. Sci. Technol.*, **38**(3), 838–849.
- Anderson, Paul D.; Johnson, Andrew C.; Pfeiffer, Danielle; Caldwell, Daniel J.; Hannah, Robert; Mastrocco, Frank; Sumpter, John P. & Williams, Richard J. 2012. Endocrine Disruption Due to Estrogens Derived from Humans Predicted to be Low in the Majority of U.S. Surface Waters. *Environ. Toxicol. Chem.*, **31**(6), 1407–1415.
- BAFU, Schweizer Bundesamt für Umwelt. 2009. *Kantonsspital Liestal – Abwasserkonzept bezüglich organischer Spurenstoffe, Schlussbericht. Objekt Nr. 1429.62.*
- BARMER, BARMER GEK. 2011. *BARMER GEK Arztreport 2011 – Schwerpunkt: Bildgebende Diagnostik.*
- Baronti, C.; Curini, R.; D'Ascenzo, G.; Di Corcia, A.; Gentili, A. & Samperi, R. 2000. Monitoring Natural and Synthetic Estrogens at Activated Sludge Sewage Treatment Plants and in a Receiving River Water. *Environ. Sci. Technol.*, **34**(20), 5059–5066.
- Bayer, Bayer Vital GmbH. 2008. *Fachinformation Gastrografin, Wirkstoff Amidotri-zoesäure.*
- Bergmann, A. 2011. *Organische Spurenstoffe im Wasserkreislauf.* acatech Materialien 12. IWW Rheinisch-Westfälisches Institut für Wasser.

- BKG, Bundesamt für Geodäsie und Kartographie. 2014. *Digitales Landschaftsmodell 1:250.000 (DLM250)*. [http://www.bkg.bund.de/nm\\_170890/DE/Bundesamt/Produkte/Geodaten/Landschaftsmodelle/DLM-Deutschland/DLMdeutschland\\_node.html](http://www.bkg.bund.de/nm_170890/DE/Bundesamt/Produkte/Geodaten/Landschaftsmodelle/DLM-Deutschland/DLMdeutschland_node.html). Zugriff am 9. Oktober 2014.
- BLAC, Bund/Länderausschuss für Chemikaliensicherheit. 2004. *Arzneimittel in der Umwelt – Auswertung der Untersuchungsergebnisse*.
- BMUB, Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz, Bau und Reaktorsicherheit. 2014. *Unterrichtung durch die Bundesregierung – Umweltradioaktivität und Strahlenbelastung im Jahr 2012*.
- Bowers, M.C.; Tung, W.W. & Gao, J.B. 2012. On the distributions of seasonal river flows: Lognormal or power law? *Water Resour. Res.*, **48**(5), W05536.
- Bracco, Bracco Imaging Deutschland GmbH. 2011. *Fachinformation Imeron 300, Wirkstoff Iomeprol*.
- Bruckenberger, Ernst. 2006. *Situation der medizinisch technischen Großgeräte in Deutschland - Gesundheitsberichterstattung des Bundes*. <https://www.gbe-bund.de>. Zugriff am 18. Juni 2014.
- Buchinger, Sebastian; Spira, Denise; Bröder, Kahtrin; Schlüsener, Michael; Ternes, Thomas & Reifferscheid, Georg. 2013. Direct Coupling of Thin-Layer Chromatography with a Bioassay for the Detection of Estrogenic Compounds: Applications for Effect-Directed Analysis. *Anal. Chem.*, **85**(15), 7248–7256.
- C., Miège; Choubert, J.M.; Ribeiro, L.; Eusèbe, M & Coquery, M. 2009. Fate of pharmaceuticals and personal care products in wastewater treatment plants – Conception of a database and first results. *Environ. Poll.*, **157**, 1721–1726.
- Caldwell, D.J.; Mastrocco, F.; Hutchinson, T.H.; Länge, R.; Heijerick, D.; Janssen, C.; Anderson, P.D. & Sumper, J.P. 2008. Derivation of an Aquatic Predicted No-Effect Concentration for the Synthetic Hormone, 17 $\alpha$ -Ethinyl Estradiol. *Environ. Sci. Technol.*, **42**(19), 7046–7054.
- Carballa, M.; Omil, F.; Lema, J.M.; Llombart, M.; García-Jares, C.; Rodríguez, I.; Gómez, M. & Ternes, T. 2004. Behavior of pharmaceuticals, cosmetics and hormones in a sewage treatment plant. *Water Research*, **38**, 2918–2926.
- Cargouët, Maëlle; Perdiz, Daniel; Mouatassim-Souali, Asmaa; Tamisier-Karolak, Sara & Levi, Yves. 2004. Assessment of river contamination by estrogenic compounds in Paris area (France). *Sci. Tot. Environ.*, **324**, 55–66.

- Celiz, Mary D.; Tso, Jerry & Aga, Diana S. 2009. Pharmaceutical Metabolites in the Environment: Analytical Challenges and Ecological Risks. *Environ. Toxicol. Chem.*, **28**(12), 2473–2484.
- Christiansen, Cathrine. 2005. X-ray contrast media — an overview. *Toxicology*, **2009**, 185–187.
- destatis, Statistisches Bundesamt. 1992. *Fachserie 12.6.1, Gesundheitswesen, Grunddaten der Krankenhäuser und Vorsorge- oder Rehabilitationseinrichtungen 1990*. Wiesbaden.
- destatis, Statistisches Bundesamt. 1997. *Fachserie 12.6.1, Gesundheitswesen, Grunddaten der Krankenhäuser und Vorsorge- oder Rehabilitationseinrichtungen 1996*. Wiesbaden.
- destatis, Statistisches Bundesamt. 2011. *Fachserie 12.6.1.1, Gesundheit, Grunddaten der Krankenhäuser 2009*. Wiesbaden.
- destatis, Statistisches Bundesamt. 2013. *Fachserie 12.6.1.1, Gesundheit, Grunddaten der Krankenhäuser 2012*. Wiesbaden.
- DGJ Rhein2, Deutsches Gewässerkundliches Jahrbuch. 2014. *Rheingebiet Teil II*. Bayerischen Landesamt für Wasserwirtschaft, München. ISSN 0173-7260.
- DGJ Rhein3, Deutsches Gewässerkundliches Jahrbuch. 2014. *Rheingebiet Teil III*. Landesamt für Wasser und Abfall Nordrhein-Westfalen, Düsseldorf. ISSN 0170-9976.
- DKV, Deutsches Krankenhaus Verzeichnis. 2014. <http://www.deutsches-krankenhaus-verzeichnis.de>. Zugriff am 20. August 2014.
- EC, European Commission. 2000. *EU Water Framework Directive: Directive 2000/60/EC of the European Parliament and of the Council establishing a framework for the Community action in the field of water policy. Official Journal of the European Union (OJ L 327, 22 December 2000)*.
- EC, European Commission. 2003. *Common Implementation Strategy for the Water Framework Directive (2000/60/EC), Guidance Document No 7, Monitoring under the Water Framework Directive; Working Group 2.7 – Monitoring*. Luxembourg.
- EC, European Commission. 2006. *Regulation (EC) No 1907/2006 of the European Parliament and of the Council of 18 December 2006 concerning the Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals (REACH), establishing a European Chemicals Agency*.

- EC, European Commission. 2008. *Radiation Protection No 154 – European Guidance on Estimating Population Doses from Medical X-Ray Procedures, Final Report of Contract REN/04/NUCL/S07.39241.*
- EC, European Commission. 2011a. *Alpha-ethinylestradiol EQS dossier 2011.* [https://circabc.europa.eu/webdav/CircaBC/env/wfd/Library/framework\\_directive/thematic\\_documents/priority\\_substances/supporting\\_substances/eqs\\_dossiers/EE2%20EQS%20dossier%202011.pdf](https://circabc.europa.eu/webdav/CircaBC/env/wfd/Library/framework_directive/thematic_documents/priority_substances/supporting_substances/eqs_dossiers/EE2%20EQS%20dossier%202011.pdf). Zugriff am 01. November 2014.
- EC, European Commission. 2011b. *Proposal for a Directive of the European Parliament and of the Council amending Directives 2000/60/EC and 2008/105/EC as regards priority substances in the field of water policy; COM/2011/0876 final.*
- EC, European Commission. 2012. *Joint Research Centre: Analytical methods relevant to the European Commission's 2012 proposal on Priority Substances under the Water Framework Directive.* Publications Office of the European Union. ISBN 978-92-79-26642-3.
- EPA, U.S. Environmental Protection Agency. 2007. *Method 1698: Steroids and Hormones in Water, Soil, Sediment, and Biosolids by HRGC/HRMS; EPA-821-R-08-003.* Office of Water, Office of Science and Technology; Washington D.C.
- EPA, U.S. Environmental Protection Agency. 2008. *EPI Suite, v.4.* EPA's office of pollution prevention toxics and Syracuse Research Corporation.
- Feijtel, T.; Boeijs, G.; Matthies, M.; Young, A.; Morris, G.; Gandolfi, C.; Hansen, B.; Fox, K.; Matthijs, E.; Koch, V.; Schroder, R.; Cassani, G.; Schowanek, D.; Rosenblom, J. & Holt, M. 1998. Development of a geography-referenced regional exposure assessment tool for European rivers — GREAT-ER. *J. Hazard. Mater.*, **81**, 59–65.
- Fishman, G.S. 1996. *Monte Carlo - Concepts, Algorithms, and Applications; Springer Series in Operations Research.* New York: Springer. ISBN 0-387-94527-X.
- Guerbet, Guerbet GmbH. 2012a. *Fachinformation Telebrix Gastro, Wirkstoff Ioxitalamat-Meglumin.*
- Guerbet, Guerbet GmbH. 2012b. *Fachinformation Telebrix N300, Wirkstoff Ioxitalamat-Meglumin.*
- Gupta, T.Y.; Sorooshian, S. & Yapo, P.O. 1999. Status of automatic calibration for hydrologic models – Comparison with multilevel expert calibration. *J. Hydrologic Eng.*, **4**(2), 135–143.

- Haiß, Anette & Kümmerer, Klaus. 2006. Biodegradability of the X-ray contrast compound diatrizoic acid, identification of aerobic degradation products and effects against sewage sludge micro-organisms. *Chemosphere*, **62**, 294–302.
- Hannah, R.; D’Aco, V.J.; Anderson, P.D.; Buzby, M.E.; Caldwell, D.J.; Cunningham, V.L.; Ericson, J.F.; Johnson, A.C.; Parke, N.J.; Samuelian, J.H. & Sumpter, J.P. 2009. Exposure Assessment of 17 $\alpha$ -Ethinylestradiol in Surface Waters of the United States and Europe. *Environ. Toxicol. Chem.*, **28**(12), 2725–2732.
- Hansch, C.; Leo, A. & Hoekman, D. 1995. *Exploring QSAR - Hydrophobic, Electronic, and Steric Constants*. Washington, D.C.: American Chemical Society. ISBN 978-0841229914.
- Hughes, Stephen R.; Kay, Paul & Brown, Lee E. 2012. Global Synthesis and Critical Evaluation of Pharmaceutical Data Sets Collected from River Systems. *Environ. Sci. Technol.*, **47**(2), 661–677.
- Johnson, Andrew C. & Williams, Richard J. 2004. A Model to Estimate Influent and Effluent Concentrations of Estradiol, Estrone, and Ethinylestradiol at Sewage Treatment Works. *Environ. Sci. Technol.*, **38**(13), 3649–3658.
- Johnson, Andrew C.; Dumont, Egon; Williams, Richard J.; Oldenkamp, Rik; Cisowska, Iwona & Sumpter, John P. 2013. Do Concentrations of Ethinylestradiol, Estradiol, and Diclofenac in European Rivers Exceed Proposed EU Environmental Quality Standards? *Environ. Sci. Technol.*, **47**(21), 12297–12304.
- Jürgens, Monika D.; Holthaus, Karlijn I.E.; Johnson, Andrew C.; Smith, Jennifer J.L.; Hetheridge, Malcom & Williams, Richard J. 2002. The Potential for Estradiol and Ethinylestradiol Degradation in English Rivers. *Environ. Toxicol. Chem.*, **21**(3), 480–488.
- Kalsch, Wolfgang. 1999. Biodegradation of the iodinated X-ray contrast media diatrizoate and iopromide. *Science Tot. Environ.*, **225**(1-2), 143–153.
- Kehrein, Nils; Berlekamp, Jürgen & Klasmeier, Jörg. 2014. Modelling the fate of down-the-drain chemicals in whole watersheds: New version of the GREAT-ER software. *Environ. Modell. Softw.*, **64**, 1–8.
- Keller, V. 2006. Risk assessment of “down-the-drain” chemicals: Search for a suitable model. *Sci. Tot. Environ.*, **360**, 305–318.

- Klasmeier, Jörg; Kehrein, Nils; Berlekamp, Jürgen & Matthies, Michael. 2011. *Mikroverunreinigungen in oberirdischen Gewässern – Ermittlung des Handlungsbedarfs bei kommunalen Kläranlagen; Abschlussbericht.*
- Kümmerer, Klaus (ed). 2008. *Pharmaceuticals in the Environment.* Berlin Heidelberg: Springer-Verlag. ISBN 9783540746638.
- Knodel, J.; Geißen, S.-U.; Broll, J. & Dünnbier, U. 2011. Simulation and source identification of X-ray contrast media in the water cycle of Berlin. *J. Environ. Manage.*, **92**, 2913–2923.
- 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. *Environ. Sci. Technol.*, **36**(6), 1202–1211.
- Kormos, Jennifer Lynne; Schulz, Manoj; Kohler, Hans-Peter E. & Ternes, Thomas A. 2010. Biotransformation of Selected Iodinated X-ray Contrast Media and Characterization of Microbial Transformation Pathways. *Environ. Sci. Technol.*, **44**(13), 4998–5007.
- Kormos, Jennifer Lynne; Schulz, Manoj & Ternes, Thomas A. 2011. Occurrence of Iodinated X-ray Contrast Media and Their Biotransformation Products in the Urban Water Cycle. *Environ. Sci. Technol.*, **45**(20), 8723–8732.
- KZW, Kompetenzzentrum Wasser. 2005. *Getrennte Erfassung von iodorganischen Röntgenkontrastmitteln in Krankenhäusern – Abschlussbericht.*
- la Farré, Marinel; Pérez, Sandra; Kantiani, Lina & Barceló, Damià. 2008. Fate and toxicity of emerging pollutants, their metabolites and transformation products in the aquatic environment. *Trends Anal. Chem.*, **27**(11), 991–1007.
- LfU, Bayerisches Landesamt für Umwelt. 2007. *Die Europäische Wasserrahmenrichtlinie und ihre Umsetzung in Bayern: Bestandsaufnahme und Überwachung der Gewässer im Planungsraum, Regnitz.*
- LfU, Bayerisches Landesamt für Umwelt. 2013. *Die Umsetzung der Europäischen Wasserrahmenrichtlinie in Bayern – Aktualisierung der Bestandsaufnahme – Ergebnisse.*
- Loos, R.; Gawlik, B.M.; Locoro, G.; Rimaviciute, E.; Contini, S. & Bidoglio, G. 2009. EU-wide survey of polar organic persistent pollutants in European river waters. *Environ. Poll.*, **157**(2), 561–568.

- Matthies, M.; Berlekamp, J.; Koormann, F. & Wagner, J.-O. 2001. Georeferenced regional simulation and aquatic exposure assessment. *Water. Sci. Technol.*, **43**(7), 231–238.
- MKULNV, Ministerium für Klimaschutz, Umwelt, Landwirtschaft, Natur-und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen. 2014. Elektronisches wasserwirtschaftliches Verbundsystem der Wasserwirtschaftsverwaltung Nordrhein-Westfalen, <http://www.elwasweb.nrw.de>. Zugriff am 20. August 2014.
- Moriasi, D.N.; Arnold, J.G.; Van Liew, M.W.; R.L., Bingner;; Harmel, R.D. & Veith, T.L. 2007. Model Evaluation Guidelines for Systematic Quantification of Accuracy in Watershed Simulations. *Transactions of the ASABE*, **50**(3), 885–900.
- Nash, J.E. & Sutcliffe, J.V. 1970. River flow forecasting through conceptual models – Part 1. A discussion of principles. *J. Hydrology*, **10**(3), 282–290.
- Onesios, Kathryn M.; Yu, Jim T. & Bouwer, Edward J. 2009. Biodegradation and removal of pharmaceuticals and personal care products in treatment systems: a review. *Biodegradation*, **20**, 441–466.
- Ort, C. & Gujer, W. 2006. Sampling for representative micropollutant loads in sewer systems. *Water Sci. Technol.*, **54**(6-7), 169–176.
- Ort, Christoph; Lawrence, Michael G.; Rieckermann, Jörg & Joss, Adriano. 2010. Sampling for Pharmaceuticals and Personal Care Products (PPCPs) and Illicit Drugs in Wastewater Systems: Are Your Conclusions Valid? A Critical Review. *Environ. Sci. Technol.*, **44**(16), 6024–6035.
- Parrott, J.L. & Blunt, B.R. 2005. Life cycle exposure of fathead minnows (*Pimephales promelas*) to an ethinylestradiol concentration below 1ng/l reduces egg fertilisation success and demasculinises malees. *Environ. Toxicol.*, **20**, 131–141.
- Pérez, Sandra & Barceló, Damià. 2007. Fate and occurrence of X-ray contrast media in the environment. *Anal. Bioanal. Chem.*, **387**(4), 1235–1246.
- Putschew, Anke; Wischnack, Sabine & Jekel, Martin. 2000. Occurrence of triiodinated X-ray contrast agents in the aquatic environment. *Sci. Tot. Environ.*, **255**, 129–134.
- Ritzema, H.P. 1994. *Drainage Principles and Applications*. Wageningen, The Netherlands: ILRI Publication 16. ISBN 90-70754-33-9.
- RIWA, Rhine Water Works. 2013. *Jahresbericht 2012 – Der Rhein*. [http://www.riwa-rijn.org/uploads/tx\\_derriwa/RIWA0041\\_jaarrapport\\_2012-Internet\\_2012.pdf](http://www.riwa-rijn.org/uploads/tx_derriwa/RIWA0041_jaarrapport_2012-Internet_2012.pdf). Zugriff am 01. November 2014.

- Rode, Ulrike & Müller, Rudolf. 1998. Transformation of the Ionic X-Ray Contrast Agent Diatrizoate and Related Triiodinated Benzoates by *Trametes versicolor*. *Applied Environ. Microbiology*, **64**(8), 3114–3117.
- Soares, J.; Coimbra, A.M.; Reis-Henrique, M.A.; Monteiro, N.M.; Vieira, M.N.; Oliveira, J.M.A.; Guedes-Dias, P.; Fontainhas-Fernandes, A.; Silva Parra, S.; Carvalho, A.P.; Castro, L.F.C. & Sanots, M.M. 2009. Disruption of zebrafish (*Danio rerio*) embryonic development after full life-cycle parental exposure to low levels of Ethinylestradiol. *Aquat. Toxicol.*, **95**(4), 330–338.
- Sprehe, Matthias & Geißen, Sven-Uwe. 2000. Verfahrensauswahl zur AOX-Elimination im Krankenhausbereich; Halogenorganische Verbindungen. *ATV-DVWK-Schriftenreihe Band*, **18**, 257–268.
- Steger-Hartmann, Thomas; Länge, Reinhard; Schweinfurth, Hermann; Tschampel, Matthias & Rehman, Irmgard. 2002. Investigations into the environmental fate and effects of iopromide (ultravist), a widely used iodinated X-ray contrast medium. *Water Res.*, **36**(1), 266–274.
- Teijon, G.; Candela, L.; Tamoh, K.; Molina-Díaz, A. & Fernández-Alba, A.R. 2010. Occurrence of emerging contaminants, priority substances (2008/105/CE) and heavy metals in treated wastewater and groundwater at Depurbaix facility (Barcelona, Spain). *Sci. Tot. Environ.*, **408**(17), 3584–3595.
- ter Laak, Thomas L.; van der Aa, Monique; Houtman, Corine J.; Stoks, Peter G. & van Wenzel, Annemarie P. 2010. Relating environmental concentrations of pharmaceuticals to consumption: A mass balance approach for the river Rhine. *Environ. International*, **36**, 403–409.
- Ternes, Thomas A. & Hirsch, Roman. 2000. Occurrence and Behavior of X-ray Contrast Media in Sewage Facilities and the Aquatic Environment. *Environ. Sci. Technol.*, **34**(13), 2741–2748.
- Thomopoulos, Nick T. 2013. *Essentials of Monte Carlo Simulation - Statistical Methods for Building Simulation Models*. New York: Springer. ISBN 978-1-4614-6021-3.
- Thorpe, Karen L.; Cumming, Rob I.; Hutchinson, Thomas H.; Scholze, Martin; Brighty, Geoff; Sumpter, John P. & Tyler, Charles R. 2003. Relative Potencies and Combination Effects of Steroidal Estrogens in Fish. *Environ. Sci. Technol.*, **37**(6), 1142–1149.
- Tomsikova, Helena; Aufartova, Jana; Solich, Petr; Sosa-Ferrera, Zoraida; Santana-Rodriguez, Jose J. & Novakova, Lucie. 2012. High-sensitivity analysis of female-steroid hormones in environmental samples. *Trends in Anal. Chem.*, **34**, 35–58.

- UBA, Umweltbundesamt. 2003. Bewertung der Anwesenheit teil- oder nicht bewertbarer Stoffe im Trinkwasser. Empfehlung des Umweltbundesamtes nach Anhörung der Trinkwasserkommission beim Bundesminister für Gesundheit und Soziale Sicherheit. *Bundesgesundheitsblatt*, **46**(3), 249–251.
- UBA, Umweltbundesamt. 2011. *Zusammenstellung von Monitoringdaten zu Umweltkonzentrationen von Arzneimitteln; Forschungskennzahl 360 14 013*.
- UN, United Nations. 2010. *General Assembly resolution 64/292, The human right to water and sanitation; A/RES/64/292 (28. July 2010)*. [http://www.un.org/ga/search/view\\_doc.asp?symbol=A/RES/64/292](http://www.un.org/ga/search/view_doc.asp?symbol=A/RES/64/292). Zugriff am 1. November 2014.
- UN, United Nations. 2012. *The Millennium Development Goals Report 2012*. New York.
- van Vlaardingen, P.L.A.; de Poorter, L.R.M.; Fleuren, R.H.L.J.; Janssen, P.J.C.M.; Posthuma-Doodeman, C.J.A.M.; Verbruggen, E.M.J. & Vos, J.H. 2008. *Environmental risk limits for twelve substances, prioritised on the basis of indicative risk limits; RIVM report 601782003/2007*. Bilthoven, The Netherlands: National Institute for Public Health and the Environment (RIVM).
- Weissbrodt, David; Kovalova, Lubomira; Ort, Christoph; Pazhepurackel, Vinitha; Moser, Ruedi; Hollender, Juliane; Siegrist, Hansruedi & Mcardell, Christa S. 2009. Mass Flows of X-ray Contrast Media and Cytostatics in Hospital Wastewater. *Environ. Sci. Technol.*, **43**(13), 4810–4817.
- Weltz-Barth, A. 2007. Inkontinenz im Alter – Ein soziales und ökonomisches Problem. *Der Urologe*, **2007**(4), 363–367.
- Wenzel, A.; Schäfers, C.; Vollmer, G.; Michna, Horst & Diel, P. 2001. *Research efforts towards the development and validation of a test method for the identification of endocrine disrupting chemicals. Final report for EU contract B6-7920/98/000015*.
- Williams, R.J.; Johnson, A.C.; Smith, J.J.L.; Jürgens, M.D. & Holthaus, K. 2001. *Fate and Behaviour of Steroid Oestrogens in Aquatic Systems; R&D Technical Report P2-162/TR*. Bristol BS32 4UD, Environmental Agency UK.
- Williams, R.J.; Keller, V.D.J.; Johnson, A.C.; Young, A.R.; Holmes, M.G.R.; Wells, C.; Gross-Sorokin, M. & Benstead, R. 2009. A national risk assessment for intersex in fish arising from steroid estrogens. *Environ. Tox. Chem.*, **28**(1), 220–230.

- Young, W.F.; Whitehouse, P.; Johnson, I. & Sorokin, N. 2004. *Proposed Predicted-No-Effect-Concentrations for Natural and Synthetic Steroid Oestrogens in Surface Waters, R&D Technical Report P2-T04/1*. WRc-NSF for UK-Environment Agency.
- Ziegler, Michael; Schulze-Karal, Christian; Steiof, Martin & Rüden, Henning. 1997. Reduzierung der AOX-Fracht von Krankenhäusern durch Minimierung des Eintrags iodorganischer Röntgenkontrastmittel. *Korrespondenz Abwasser*, **44**(8), 1404–1408.



# Anhang

## A1 Pegeleigenschaften

Tabelle A1: Übersicht der Pegeleigenschaften, Länge der verfügbaren Tageswertzeitreihen und Distanz zur nächstgelegenen Überblicksmessstelle.

Pegelname	Gewässer	Pegelnummer	Zeitreihe von/bis	Distanz [km]
Wolfsmünster	Fr. Saale	24409003	01.01.1970 31.12.2006	4
Steinbach	Main	24050009	01.01.1970 31.12.2006	41
Kemmern	Main	24010004	01.01.1970 31.12.2006	3
Frankfurt Osthafen	Main	24088001	01.01.1970 31.12.2006	32
Pettstadt	Regnitz	24208806	01.01.1970 31.12.2006	21
Mühlheim	Ruhr	2769990000100	01.01.1991 31.12.2013	1
Villigst	Ruhr	2765590000100	01.01.1987 31.12.2011	12
Hattingen	Ruhr	2769510000100	01.01.1985 31.12.2013	0

# A2 Lage der Messstellen

Abbildung A1: Lage und Bezeichnung der Röntgenkontrastmittel-Messstellen im Einzugsgebiet Ruhr.

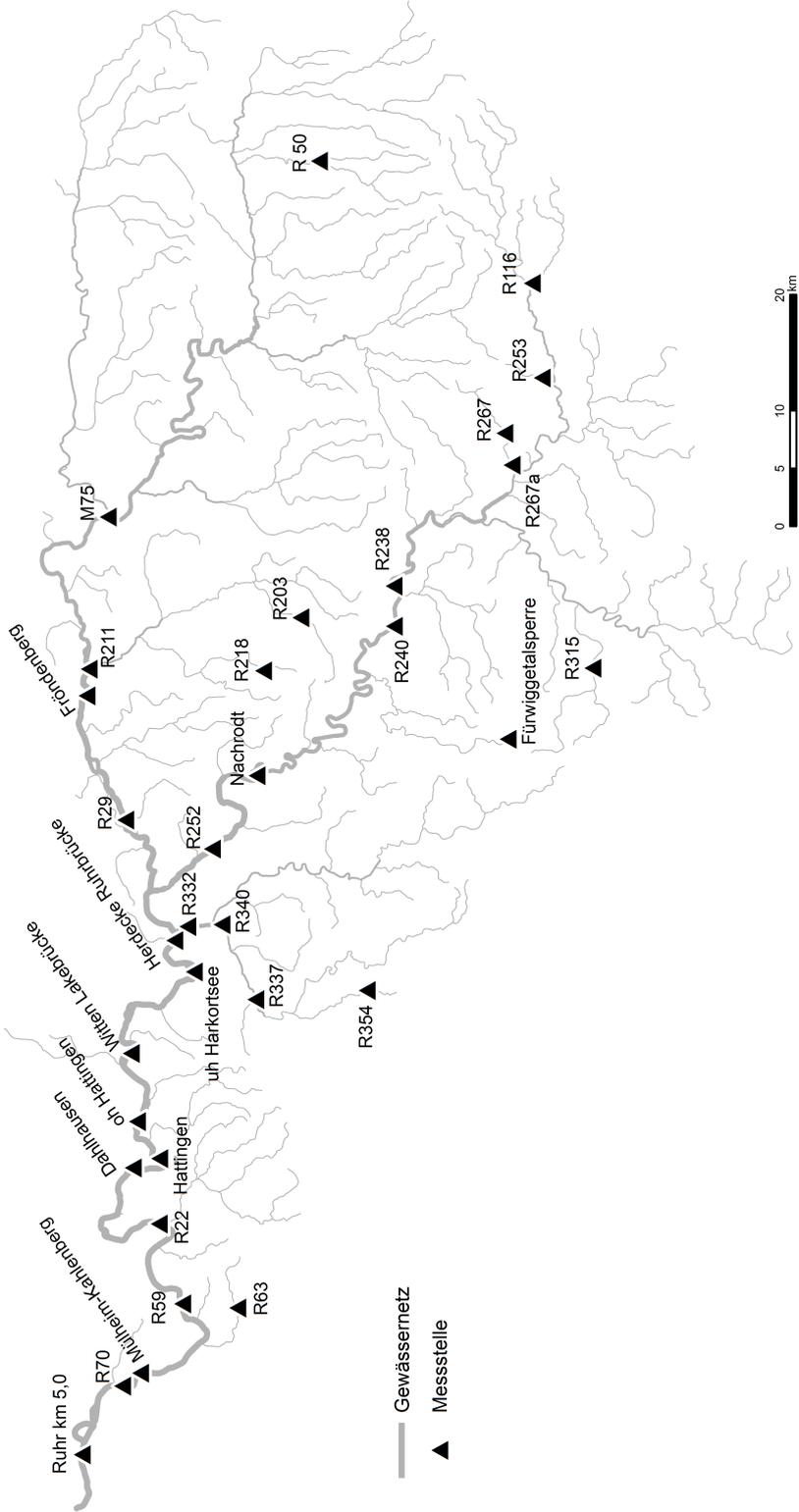
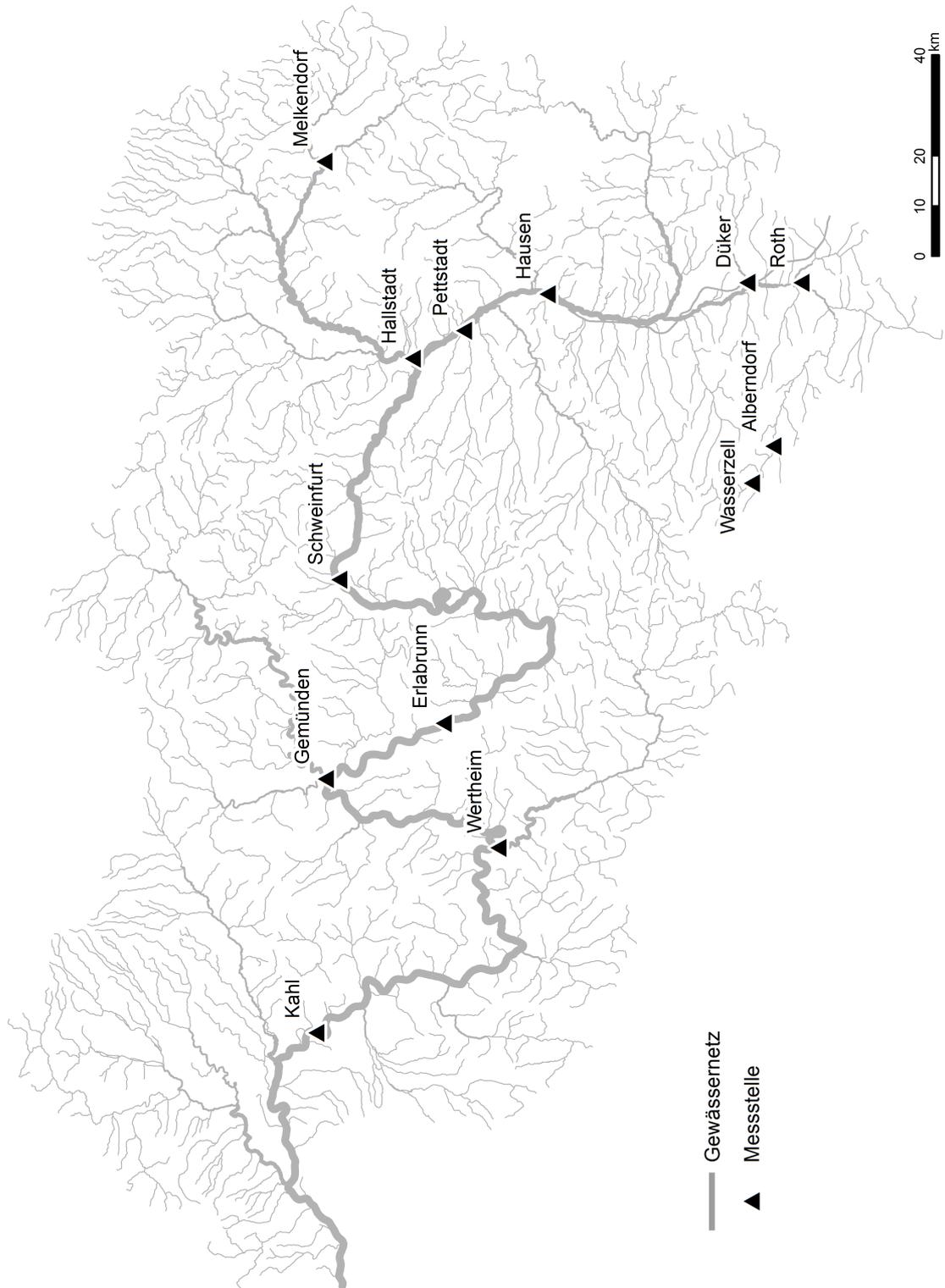


Abbildung A2: Lage und Bezeichnung der Röntgenkontrastmittel-Messstellen im Einzugsgebiet Main.



## A3 Verbrauch von jodhaltigen Röntgenkontrastmitteln in Deutschland

Tabelle A2: Historische Entwicklung der Verbräuche von jodhaltigen Röntgenkontrastmitteln in Deutschland.

Substanz	Verbrauch [kg/a]									
	<sup>a</sup> 1996	<sup>a</sup> 1998	<sup>a</sup> 1999	<sup>a</sup> 2001	<sup>b</sup> 2002	2006	<sup>c</sup> 2007	<sup>c</sup> 2008	<sup>b</sup> 2009	
Iomeprol	18.449	32.335	33.123	83.377	99.445				176.389	
Amidotrizoesäure	41.520	48.470	54.285	60.687	73.105		66.776	66.827	63.998	
Iopromid	67.314	65.533	64.934	64.056	65.215				46.863	
Iohexol			8.053	<sup>d</sup> 17.219	13.771				20.932	
Iopamidol	44.973	26.530	28.709	42.994	47.605				20.149	
Ioversol			43.581	<sup>d</sup> 19.344	17.440				13.080	
Iobitridol			<5.000		2.354				8.619	
Ioxitalaminsäure			8.895	<sup>d</sup> 17.219	10.944				7.442	
Iodixanol			<5.000		4.958				6.842	
Iopentol			6.239	<sup>d</sup> 6.028						
Ioxaglinsäure			<5.000							
Iotrolan			<5.000							
Iosarcol			<5.000							
Alle JRKMs	172.255	172.888	247.841	310.924	334.838	<sup>b</sup> 376.925	<sup>b</sup> 364.072	<sup>b</sup> 359.098	<sup>b</sup> 367.677	

Primärquelle für alle Daten: IMS AG

a) BLAC (2004)

b) UBA (2011)

c) Klasmeier *et al.* (2011)

d) Bergmann (2011)

## A4 Grundlagen der JRKM-Massenbilanz

### Aufteilung nach Verbrauchsort

Ich treffe die vereinfachende Annahme, dass im Durchschnitt für jedes Röntgenverfahren dieselben Mengen JRKM verwendet werden. Darüber hinaus nehme ich an, dass es im Durchschnitt keinen Unterschied in der verbrauchten JRKM-Menge zwischen ambulanten und stationären Patienten existiert. Tabelle A3 stellt die Anzahl der Röntgenuntersuchungen in Deutschland im Jahr 2003 dar, die zum Teil unter Kontrastmitteleinsatz stattfanden. Um die Anzahl der Untersuchungen mit RKM-Einsatz zu ermitteln, lege ich die Anteile aus Tabelle A4 zugrunde. Es standen keine Zahlen zum Kontrastmitteleinsatz bei Röntgenuntersuchungen zur Verfügung, die keine CT-Untersuchung darstellen. Ich habe für diese Verfahren daher eine RKM-Anwendungshäufigkeit von 90% als konservative Schätzung zugrunde gelegt. Es ergibt sich, dass von den circa 4,5 Millionen Röntgenuntersuchungen mit RKM-Einsatz im Jahr 2003 etwa 41% in ambulanter und 59% in stationärer Behandlung durchgeführt wurden.

Tabelle A3: Anzahl der Röntgenuntersuchungen in Deutschland im Jahr 2003 (EC, 2008).

	Ambulant	Stationär
CT-Untersuchungen	4.023.007	3.346.784
Nicht-CT-Untersuchungen	1.434.693	1.232.474

Tabelle A4: Anteil der Untersuchungen mit Einsatz von Röntgenkontrastmitteln nach Untersuchungsverfahren.

	Ambulant [%]	Stationär [%]	Referenz
CT-Untersuchungen	13,3	44,8	BARMER (2011)
Nicht-CT-Untersuchungen	90	90	Eigene Schätzung

### Aufteilung nach Ausscheidungsort

Krankenhäuser und Praxen unterscheiden sich in der Behandlung der Patienten, denen JRKM verabreicht wurden. Dadurch besitzen Krankenhäuser und niedergelassene Ärzte unterschiedliche JRKM-Emissionsmuster. Die in Deutschland verbrauchte Gesamtmenge an JRKM kann in medizinischen Einrichtungen jeweils auf den an Patienten verabreichten Anteil  $f_{pat}$  und die nicht-verabreichte Restmengenanteil  $f_{rest}$  aufgeteilt werden (Abbildung A3). Die Restmenge wird zu gleichen Teilen über Abwasser und

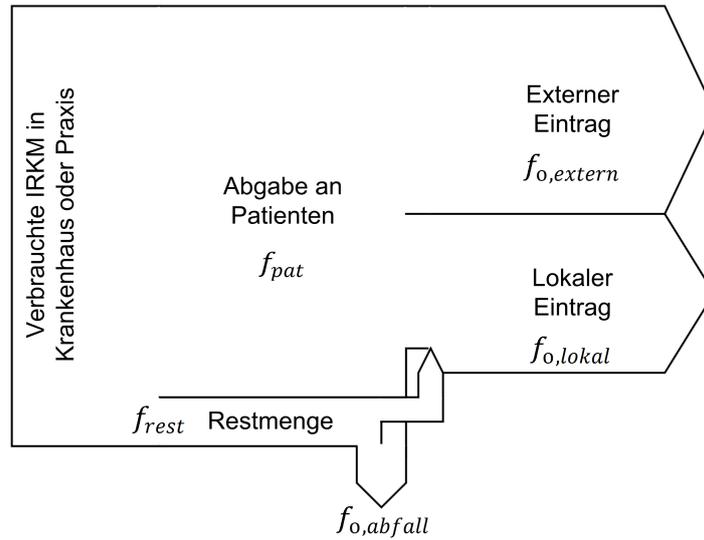


Abbildung A3: Aufteilung der in Krankenhäusern und Praxen verbrauchten Röntgenkontrastmittel und zugehörige Parameter.

Abfall entsorgt:

$$\begin{aligned}
 f_{rest} &= p_{rest} \\
 f_{pat} &= 1 - f_{rest} \\
 f_{rest,abwasser} &= f_{rest,abfall} = 0,5 \cdot f_{rest}.
 \end{aligned}$$

Die an Patienten verabreichten JRKM werden anteilig vor Ort in das Abwasser ( $f_{abw,lokal}$ ), außerhalb der Einrichtung in das Abwasser ( $f_{abw,extern}$ ) oder in Windeln ( $f_{windel}$ ) ausgeschieden. Die Art der medizinischen Behandlung (ambulant oder stationär) hat dabei großen Einfluss auf den vor Ort ausgeschiedenen Anteil:

$$\begin{aligned}
 f_{windel} &= p_{windel} \\
 f_{abw,lokal} &= p_{lokal} - f_{windel} \\
 f_{abw,extern} &= 1 - f_{abw,lokal} - f_{windel}.
 \end{aligned}$$

Die Gesamtmenge der JRKM verlässt den Untersuchungsort  $o \in \{KH, PR\}$  demnach über den Abfall ( $f_{o,abfall}$ ), das lokale Abwasser ( $f_{o,lokal}$ ) oder das externe Abwasser ( $f_{o,extern}$ ):

$$\begin{aligned}
 f_{o,abfall} &= f_{rest,abfall} + f_{pat} \cdot f_{windel} \\
 f_{o,lokal} &= f_{rest,abwasser} + f_{pat} \cdot f_{abw,lokal} \\
 f_{o,extern} &= f_{pat} \cdot f_{abw,extern}.
 \end{aligned}$$

Die Parameter  $p_{rest}$ ,  $p_{windel}$  und  $p_{lokal}$  definieren die Aufteilung des Gesamtverbrauchs auf den Ausscheidungsort und werden mit den Simulationsparametern in Tabelle A5 wiedergegeben.

Tabelle A5: Parameter zur Aufteilung von JRKM-Einträgen in Krankenhäusern (KH) und Praxen (PR) auf den Ausscheidungsort.

Parameter	Wert [%]	Referenz
$p_{rest}$	4,9	Ziegler <i>et al.</i> (1997)
$p_{windel}$	1,9	EC (2008); Weltz-Barth (2007)
$p_{lokal}$ (in Krankenhäusern)	81,5	Ziegler <i>et al.</i> (1997)
$p_{lokal}$ (in Praxen)	24,7	Ziegler <i>et al.</i> (1997)
$f_{KH,lokal}$	78,7	Berechnet
$f_{KH,extern}$	17,6	“
$f_{PR,lokal}$	24,1	“
$f_{PR,extern}$	71,6	“

## A5 Anzahl der Computertomographen in Deutschland

Tabelle A6: Historische Entwicklung der Anzahl der Computertomographen in Deutschland.

Computertomographen	1990	1991	1992	1993	1994	1995	1996	1997	1998	1999
In Krankenhäusern <sup>a</sup>	360	465	544	622	648	692	732	774	848	904
In Praxen <sup>b</sup>	-	375	501	573	629	652	673	-	-	-
Gesamt <sup>c</sup>	744	840	1045	1195	1277	1344	1405	-	-	-
	2000	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009
In Krankenhäusern <sup>a</sup>	984	1031	1101	1137	1179	1241	1273	1308	1344	1385
In Praxen	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Gesamt	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	2010	2011	2012							
In Krankenhäusern <sup>a</sup>	1422	1456	1463							
In Praxen	-	-	-							
Gesamt	-	-	-							

a) destatis (1992 – 2013)

b) Ermittelt aus Differenz zwischen c) und a)

c) Bruckenberg (2006)

## A6 Anzahl der Computertomographen in deutschen Krankenhäusern

Die Krankenhäuser mit mehr als 800 stationären Betten zeigen im Einzugsgebiet Main große Unterschiede in der Ausstattung mit Betten und Computertomographen. Die Klassifizierung der Krankenhäuser nach Größenklassen nach *Grunddaten der Krankenhäuser* (destatis, 2013) wurde daher von mir um eine weitere Größenklasse erweitert. Die ursprüngliche Klasse *800 und mehr* wurde in die Größenklassen *800 bis 1199* und *1200 und mehr* aufgeteilt.

Tabelle A7: Ausstattung bzw. Versorgung mit Computertomographen im Bundesdurchschnitt und im Einzugsgebiet Main in Abhängigkeit von der Anzahl der stationären Krankenhausbetten; der Stichprobenumfang ( $n$ ) gibt Anzahl Krankenhäuser pro Größenklasse an; die Stichprobe im Einzugsgebiet Main wurde pro Kläranlage aggregiert.

Stationäre Betten	CT in Deutschland			CT im EZG Main	
	Pro KH <sup>a</sup>	Insgesamt <sup>b</sup>	$n$	Insgesamt <sup>c</sup>	$n$
0 bis 49	0,05	0,09	435	0,4	9
50 bis 99	0,22	0,38	269	0,6	10
100 bis 149	0,45	0,78	264	1,0	7
150 bis 199	0,65	1,12	197	0,9	7
200 bis 299	0,67	1,16	287	0,9	11
300 bis 399	0,94	1,61	205	1,5	4
400 bis 499	1,09	1,88	138	1,0	4
500 bis 599	1,38	2,37	90	3,3	4
600 bis 799	1,83	3,14	69	4,7	3
800 bis 1199	<sup>d</sup> 2,80	4,83	91	3,8	4
1200 und mehr	<sup>e</sup> 3,78	6,51	-	10	1

a) destatis (2013)

b) Berücksichtigung von CT in Praxen,  $f(x) = x \cdot \frac{100}{58}$

c) Eigene Daten, vgl. Kapitel 3.2.6

d) Mittelwert der Größenklassen *600 bis 799* und *800 und mehr*

e) Wert der Größenklasse *800 und mehr*

## A7 Simulationsparameter für Röntgenkontrastmittel

### Amidotrizoesäure

Verbrauch in Deutschland	<sup>a</sup> 63.998	kg/a
Pro-Kopf-Verbrauch	$7,80 \cdot 10^{-4}$	$kg/(EW \cdot a)$
Exkretion	100	%
Halbwertszeit im Gewässer	<sup>b</sup> 4,55	d
≅ Abbaurate	0,0063	1/h

### Iohexol

Verbrauch in Deutschland	<sup>a</sup> 20.932	kg/a
Pro-Kopf-Verbrauch	$2,55 \cdot 10^{-5}$	$kg/(EW \cdot a)$
Exkretion	100	%
Halbwertszeit im Gewässer	<sup>c</sup> 9,3	d
≅ Abbaurate	0,0031	1/h

### Iomeprol

Verbrauch in Deutschland	<sup>a</sup> 173.389	kg/a
Pro-Kopf-Verbrauch	$2,15 \cdot 10^{-3}$	$kg/(EW \cdot a)$
Exkretion	100	%
Halbwertszeit im Gewässer	<sup>c</sup> 15,4	d
≅ Abbaurate	0,0019	1/h

### Iopamidol

Verbrauch in Deutschland	<sup>a</sup> 20.149	kg/a
Pro-Kopf-Verbrauch	<sup>d</sup> $9,83 \cdot 10^{-4}$	$kg/(EW \cdot a)$
Exkretion	100	%
Halbwertszeit im Gewässer	<sup>c</sup> 44,0	d
≅ Abbaurate	0,00066	1/h

### Iopromid

Verbrauch in Deutschland	<sup>a</sup> 46.863	kg/a
Pro-Kopf-Verbrauch	$5,72 \cdot 10^{-4}$	$kg/(EW \cdot a)$
Exkretion	100	%
Halbwertszeit im Gewässer	17,3	d
≅ Abbaurate	<sup>b</sup> 0,00167	1/h

a) UBA (2011), Verbrauch in 2009

b) Kalsch (1999)

c) Kormos *et al.* (2010), Verwendung des DT50

d) Verbrauch um Faktor vier erhöht aufgrund von Messwertanalyse

# Erklärung über die Eigenständigkeit der erbrachten wissenschaftlichen Leistung

Ich erkläre hiermit, dass ich die vorliegende Arbeit ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe. Die aus anderen Quellen direkt oder indirekt übernommenen Daten und Konzepte sind unter Angabe der Quelle gekennzeichnet.

Weitere Personen waren an der inhaltlichen materiellen Erstellung der vorliegenden Arbeit nicht beteiligt. Insbesondere habe ich hierfür nicht die entgeltliche Hilfe von Vermittlungs- bzw. Beratungsdiensten (Promotionsberater oder andere Personen) in Anspruch genommen. Niemand hat von mir unmittelbar oder mittelbar geldwerte Leistungen für Arbeiten erhalten, die im Zusammenhang mit dem Inhalt der vorgelegten Dissertation stehen.

Die Arbeit wurde bisher weder im In- noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt.

---

Ort, Datum

---

Name